



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

---

---

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA  
QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

*Síntesis y caracterización de nanopartículas tipo  
Core - Shell, Cobalto – Platino como catalizador  
para la reacción de reducción de oxígeno*

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO INDUSTRIAL

**P R E S E N T A**

**JOSE LUIS REYES RODRIGUEZ**

**DIRECTOR DE TESIS. DR. OMAR SOLORZA FERIA**



**MEXICO; D.F.**

**ABRIL, 2013**

---

---



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-023-12

México, D. F., 11 de marzo del 2013.

Al C. Pasante:  
**JOSÉ LUIS REYES RODRÍGUEZ**  
Martínez Calderón Manzana 40 Lote 49  
Emiliano Zapata  
Chalco  
Estado de México.  
C.P. 56608


Boleta: 2007320550 Carrera: IQI Generación: 2007-2011

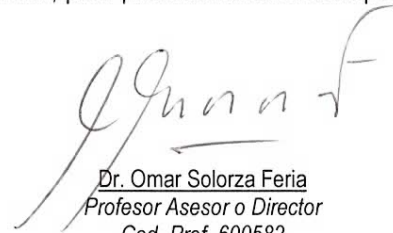
Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el C. **Dr. Omar Solorza Feria** sea orientador en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:


***“Síntesis y caracterización de nanopartículas tipo Core – Shell, cobalto – platino como catalizador para la reacción de reducción de oxígeno”.***

Resumen.  
Introducción.  
I.- Generalidades.  
II.- Electrocatalizadores.  
III.- Caracterización física y electroquímica.  
IV.- Desarrollo experimental  
V.- Análisis de resultados.  
Conclusiones y perspectivas.  
Referencias bibliográficas.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

  
Dr. Arturo Manzo Robledo  
Presidente de la Academia de  
Ingeniería de Procesos.

  
Dr. Omar Solorza Feria  
Profesor Asesor o Director  
Ced. Prof. 600582

  
Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga  
Jefe del Departamento de Evaluación y  
Seguimiento Académico

  
Dra. Guadalupe Silva Oliver  
Subdirectora Académica



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-023-13

México, D. F., 09 de abril del 2013.

Al C. Pasante:  
**JOSÉ LUIS REYES RODRÍGUEZ**  
**P R E S E N T E**

Boleta:  
**2007320550**

Carrera:  
**IQI**

Generación:  
**2007-2011**

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado:

**“Síntesis y caracterización de nanopartículas tipo Core – Shell, cobalto – platino como catalizador para la reacción de reducción de oxígeno”.**

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

**JURADO**

Ing. Claudia Escamilla Montufar  
**Presidente**

Dr. Omar Solorza Feria  
**Vocal**

Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta  
**Secretario**

c.c.p.- Expediente  
GATA/rcr

# *Agradecimientos*

---

---

Deseo manifestar mi más profundo agradecimiento a todas aquellas personas que me brindaron su ayuda, consejos, conocimientos y experiencias en la realización de este proyecto de tesis.

Mi reconocimiento y gratitud entera al Dr. Omar Solorza Feria por abrirme las puertas de su laboratorio y permitirme realizar este proyecto experimental, contando en todo momento con su valioso apoyo, conocimientos y consejos.

Al Dr. José Fernando Godínez Salomón por compartirme sus conocimientos y experiencias durante el desarrollo experimental, siempre con entera dedicación, comprensión, paciencia, deseos de ayudar y por su apoyo en todo momento.

A la Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta por permitirnos amablemente la realización de las pruebas de EDAR en el laboratorio de electroquímica de la ESIQIE.

A Marco A. Leyva del Departamento de Química del CINVESTAV por asistirnos amablemente en la caracterización de Rayos X de los materiales en estudio.

A los laboratorios de microscopia del Instituto Mexicano del Petróleo y al Dr. Jaime Santoyo del Departamento de Física del CINVESTAV en la obtención de las micrografías de los electrocatalizadores.

También extendo mi gratitud a todos los compañeros y asistentes de laboratorio del Dr. Solorza por proveerme de sus enseñanzas y de las herramientas necesarias durante la realización de este trabajo, así como por los gratos momentos de convivencia.

***¡A todos muchas gracias!***

## ***A mis padres y hermano***

*Por brindarme todo su amor y enseñarme que la sencillez hace al hombre más humano y lo acerca al conocimiento.*

## ***Al Instituto Politécnico Nacional***

*Por enseñarme la bella filosofía de alcanzar las conquistas universales y ofrecerlas a mí pueblo.*

## ***A la ESIQIE***

*Por enseñarme que la verdadera sabiduría consiste en expresar lo que realmente se sabe y reconocer lo que en verdad se ignora.*

*“Ni el elogio me enaltece,  
ni el insulto me deprime.*

*Por mis logros no me vanaglorio  
y por mis fracasos no decaigo.*

*Camino por la vida de forma sencilla,  
con la mirada en cielo  
y con los pies sobre la tierra”*

*José Luis Reyes Rodríguez*

*“Sí, amigos míos, creo que algún día se  
empleará el agua como combustible,  
que el hidrógeno y el oxígeno de los que  
está formada, usados por separado o de  
forma conjunta, proporcionarán una  
fuente inagotable de luz y calor, de  
una intensidad de la que el carbón no  
es capaz [...]  
El agua será el carbón del futuro”.*

*Julio Verne, “La isla misteriosa” (1874)*

# Contenido

---

---

<b>Resumen</b> -----	<b>1</b>
<b>Abstract</b> -----	<b>2</b>
<b>Publicaciones</b> -----	<b>3</b>
<b>Introducción</b> -----	<b>4</b>
Objetivo general del proyecto-----	7
Objetivos particulares del proyecto-----	7
<b>CAPÍTULO I Estado del arte</b> -----	<b>8</b>
1.1 El sector energético y su repercusión en la sociedad-----	8
1.2 Celdas de combustible: la nueva era energética.-----	12
1.3 Electrocatalizadores a base de nanopartículas de platino-----	18
1.4 Reacciones de oxidación-reducción en una celda de combustible-----	21
1.4.1 Reacción de oxidación de hidrógeno-----	21
1.4.2 Reacción de reducción de oxígeno-----	22
1.5 Factores que intervienen en el incremento de la actividad catalítica-----	23
1.6 Electrocatalizadores a base de aleaciones metálicas-----	29
1.7 Electrocatalizadores tipo núcleo - coraza (Core - Shell)-----	31
<b>CAPÍTULO II Desarrollo experimental</b> -----	<b>36</b>
2.1 Motivación y alcances del proyecto-----	36
2.2 Metodologías de síntesis-----	38
2.2.1 Síntesis de nanopartículas de cobalto-----	38
2.2.2 Funcionalización del material soporte (Carbón Vulcan XC-72)-----	40
2.2.3 Soporte de nanopartículas de cobalto sobre carbón-----	42
2.2.4 Preparación del catalizador Co@Pt/C-----	43
2.3 Caracterización física-----	45
2.3.1 Difracción de Rayos X en polvos-----	45
2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión-----	46
2.4 Caracterización electroquímica-----	46
2.4.1 Celda Electroquímica-----	46
2.4.2 Preparación de electrodos de trabajo-----	49
2.4.3 Metodologías de evaluación electroquímica-----	52



<b>CAPÍTULO III Análisis de resultados</b>	<b>58</b>
<b>3.1 Caracterización física</b>	<b>58</b>
3.1.1 Microscopía electrónica de transmisión	58
3.1.2 Difracción de rayos X en polvos	61
<b>3.2 Caracterización electroquímica</b>	<b>64</b>
3.2.1 Voltamperometría cíclica	64
3.2.2 Electro-oxidación de monóxido de carbono	67
3.2.3 Determinación del factor de colección	72
3.2.4 Reducción de oxígeno	73
3.2.5 Parámetros cinéticos y análisis Koutecky-Levich	77
<b>Conclusiones y perspectivas</b>	<b>83</b>
<b>Conclusiones del proyecto</b>	<b>83</b>
<b>Perspectivas futuras del proyecto</b>	<b>85</b>
<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>86</b>
<b>Anexo A</b>	<b>92</b>
<b>A-1 Soportes y matrices porosas</b>	<b>92</b>
<b>Anexo B</b>	<b>96</b>
<b>Metodologías de síntesis de nanomateriales catalíticos</b>	<b>96</b>
B-1 Vía pirolisis	96
B-2 Vía aleado mecánico	97
B-3 Vía microondas	98
B-4 Vía ultrasonido	100
B-5 Vía reducción química	103
<b>Anexo C</b>	<b>104</b>
<b>C-1 Técnicas de caracterización física</b>	<b>104</b>
C-1.1 Microscopía electrónica de transmisión	104
C-1.2 Difracción de rayos X en polvos	106
<b>C-2 Técnicas de caracterización electroquímica</b>	<b>108</b>
C-2.1 Voltamperometría cíclica	108
C-2.2 Electro-oxidación de monóxido de carbono	112
C-2.3 Reducción de oxígeno	113
C-2.4 Monitoreo de la formación de peróxido de hidrógeno	117

# Índice de figuras

---

---

## CAPÍTULO I

Figura 1. 1 Proceso de generación de electricidad a partir de combustibles fósiles. <sup>[1]</sup> .....	9
Figura 1. 2 Consumo de energía en el mundo por tipo de generación, año 2004. <sup>[2]</sup> .....	9
Figura 1. 3 Fotografía aérea de la Ciudad de México en un día contaminado. <sup>[4]</sup> .....	10
Figura 1.4 Diferentes alternativas de fuentes de energía limpias. <sup>[5/R]</sup> .....	11
Figura 1.5 William Grove Físico Gales descubridor del principio de las celdas de combustible de gases. <sup>[7]</sup> .....	13
Figura 1.6 Francis T. Bacon ingeniero desarrollador de una celda de combustible de 6 kW. <sup>[8]</sup> .....	14
Figura 1.7 Celda de combustible de 12 kW empleada por la NASA. <sup>[9]</sup> .....	14
Figura 1.8 Esquema general de una celda de combustible tipo PEM. <sup>[9]</sup> .....	15
Figura 1.9 Ensamble de monoceldas en una celda de combustible tipo PEM. <sup>[5/R]</sup> .....	17
Figura 1.10 Membrana polimérica de Nafion con material catalítico impregnado. <sup>[1]</sup> .....	19
Figura 1.11 Mecanismo de reducción de oxígeno modificado por Wroblowa. <sup>[13]</sup> .....	22
Figura 1.12 Modelo de la estructura cubo-octaédrica de las partículas de platino <sup>[18]</sup> .....	26
Figura 1.13 Microscopía de alta resolución de nanopartículas cubo octaédricas de platino soportado en carbón. <sup>[13]</sup> .....	26
Figura 1.14 Efecto del tamaño de partícula en las actividades catalíticas de nanopartículas de Pt soportadas en carbón. <sup>[19]</sup> .....	27
Figura 1.15 Importancia de la obtención de nanopartículas con tamaños de partícula pequeños .....	28
Figura 1.16 Modelo ilustrativo de una aleación bimetálica a nivel nanométrico. <sup>[24]</sup> .....	29
Figura 1.17 Diferentes tipos de ordenamientos atómicos en aleaciones. <sup>[24]</sup> .....	32
Figura 1.18 Modelo de síntesis de una monocapa de Pt sobre un núcleo de metal no noble. <sup>[27]</sup> .....	34

## CAPÍTULO II

Figura 2. 1 Des-gasificado del Etanol. ....	38
Figura 2. 2 Disolución de la sal precursora de Co y el TBAB. ....	38
Figura 2. 3 Estructura del TBAB. [Fuente: Wikipedia] .....	39
Figura 2.4 Representación coloidal de la estabilización de partículas metálicas de Pt. [31] .....	39
Figura 2. 5 Montaje usado para la síntesis de nanopartículas de Co. ....	39
Figura 2. 6 Polvo de nanopartículas metálicas de cobalto. Se aprecian sus propiedades magnéticas. ....	40
Figura 2. 7 Horno cerámico para tratamientos térmicos. ....	41
Figura 2. 8 Montaje para la funcionalización del Carbón Vulcan con HNO <sub>3</sub> . ....	41
Figura 2. 9 Filtrado y lavados del Carbón Vulcan. ....	42

Figura 2. 10 Carbón Vulcan después del secado. -----	42
Figura 2. 11 Almacenamiento del Carbón Vulcan XC-72-----	42
Figura 2.13. 12 Proceso de separación del solvente mediante destilación. -----	43
Figura 2.12 13 Dispersión de los polvos de Co y Carbón Vulcan en 2-Propanol mediante baño de ultrasonido. -----	43
Figura 2. 14 Modelo representativo de la formación de nanopartículas Core - Shell Co@Pt mediante desplazamiento galvánico. -----	44
Figura 2. 15 Producto final: nanopartículas de Co@Pt/C.-----	45
Figura 2. 16 Representación de la celda electroquímica y los elementos que la conforman. -----	46
Figura 2. 17 Malla de Pt utilizada como contraelectrodo. -----	47
Figura 2. 18 Electrodo SCE preparado en laboratorio. -----	48
Figura 2. 19 Electrodo de trabajo. -----	49
F Figura 2. 20 Electrodo de trabajo disco-anillo. <sup>[35]</sup> -----	49
Figura 2. 21 Colocación de la tinta catalítica sobre el electrodo de trabajo. -----	50
Figura 2. 22 Equipo de electrodo rotatorio usado en las mediciones potenciométricas. <sup>[79]</sup> -----	51
Figura 2. 23 Potenciostato PARSTAT 2273. -----	52
Figura 2. 24 Bipotenciostato Autolab PGSTAT302N. <sup>[37]</sup> -----	52

## CAPÍTULO III

Figura 3. 1 (a, b, c) Micrografías obtenidas mediante MET para el material Pt/C Etek. ....	59
Figura 3. 2 Histograma de tamaños de partículas para el material comercial Pt/C Etek.....	59
Figura 3. 3 Micrografías obtenidas mediante MET para el catalizador Co@Pt/C. ....	60
Figura 3. 4 Histograma de tamaños de partículas para el material Co@Pt/C. ....	61
Figura 3. 5 Patrón de difracción para el Pt/C Etek.....	62
Figura 3. 6 Patrón de difracción para el Co@Pt/C. ....	62
Figura 3. 7 Voltamperometrías Cíclicas de los electrocatalizadores.....	65
Figura 3. 8 Comparación de estabilidad del material Core - Shell. ....	66
Figura 3. 9 Voltamograma para la electro-oxidación de CO en el Pt/C Etek. ....	67
Figura 3. 10 Voltamograma para la electro-oxidación de CO en el Co@Pt/C. ....	68
Figura 3. 11 Comparación de áreas activas de Pt entre los catalizadores. ....	70
Figura 3. 12 Curvas corriente - potencial para el Pt/C Etek a diferentes rpm para la determinación del factor de colección. ....	72
Figura 3. 13 Curvas corriente - potencial para el Co@Pt/C a diferentes rpm para la determinación del factor de colección. ....	73
Figura 3. 14 Curvas corriente - potencial para el Co@Pt/C a diferentes velocidades de rotación mediante EDR. ....	74
Figura 3. 15 Curvas corriente - potencial de los catalizadores para la RRO y la oxidación de peróxido mediante EDAR. ....	74
Figura 3. 16 Monitoreo del porcentaje de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> formado durante el análisis EDAR. ....	76
Figura 3. 17 Pendientes de Tafel para los catalizadores en estudio. ....	79
Figura 3. 18 Gráfico Koutecky - Levich para los catalizadores en estudio. ....	81

## Anexo A

Figura A- 1 Imagen microscópica SEM de nanoalambres de óxidos de tungsteno. <sup>[53]</sup> .....	93
Figura A- 2 Imagen TEM de un nanotubo de carbón. <sup>[33]</sup> .....	93
Figura A- 3 Imagen TEM de un soporte a base de grafenos. <sup>[54]</sup> .....	93
Figura A- 4 Imagen TEM del carbón Ketjen Black EC 300J. <sup>[55]</sup> .....	93
Figura A- 5 Diferentes grupos oxidativos presentes en un soporte carbonoso al tratar con agentes oxidantes. <sup>[50]</sup> .....	95

## Anexo B

Figura B- 1 Estructura del carbonilo de Rutenio. ....	97
Figura B- 2 Sistema de molienda Spex 8000. <sup>[61]</sup> .....	97
Figura B- 3 Contenedor y bolas de molienda de acero. <sup>[61]</sup> .....	97
Figura B- 4 Proceso de molienda mecánica: (a) al comienzo de la molienda; (b) material después de un tiempo. <sup>[61]</sup> .....	97
Figura B- 5 Esquema representativo del montaje de una síntesis vía microondas para la aleación de Pd-Cu. ....	100
Figura B- 6 Burbujas de cavitación en un líquido causadas por una sonda ultrasónica. ....	101
Figura B- 7 Montaje de una síntesis vía sonoquímica. <sup>[66]</sup> .....	102
Figura B- 8 Equipo utilizado en síntesis ultrasónicas. <sup>[68]</sup> .....	102

## Anexo C

Figura C- 1 Microscopio Electrónico de Transmisión. <sup>[77]</sup> .....	105
Figura C- 2 Partes que integran un Microscopio Electrónico de Transmisión. <sup>[76]</sup> .....	105
Figura C- 3 Imagen de nanopartículas metálicas obtenida mediante Microscopía Electrónica de Transmisión. <sup>[78]</sup> .....	105
Figura C- 4 Obtención del diagrama de difracción de electrones en un MET. <sup>[62]</sup> .....	106
Figura C- 5 Equipo de difracción de rayos X. <sup>[80]</sup> .....	106
Figura C- 6 Esquema representativo que muestra el fenómeno de difracción de rayos X. <sup>[81]</sup> .....	107
Figura C- 7 Patrón de difracción de rayos X para un material policristalino <sup>[Fuente desconocida]</sup> .....	107
Figura C- 8 Voltamperometría Cíclica para la oxido-reducción de Ferricianuro de Potasio. <sup>[82]</sup> .....	109
Figura C- 9 Voltamperograma típico para un electrodo másico de Pt en medio de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . <sup>[84]</sup> .....	110
Figura C- 10 Voltamperograma observado en la técnica de electro - oxidación de CO. <sup>[36]</sup> .....	112
Figura C- 11 Voltamperometría lineal característica para un electrodo rotatorio. <sup>[62]</sup> .....	114
Figura C- 12 Esquema representativo de los patrones de flujo en un electrodo rotatorio. <sup>[62]</sup> .....	115
Figura C- 13 Electrodo de Disco Anillo Rotatorio. a) Vista del disco y anillo. b) Patrones de flujo. ....	117
Figura C- 14 Curvas corriente-potencial para el par redox Fe <sup>3+</sup> (CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> / Fe <sup>2+</sup> (CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> en la determinación del factor N. <sup>[39]</sup> .....	118
Figura C- 15 Curvas corriente-potencial en medio ácido para la RRO en el disco y oxidación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en el anillo. <sup>[39]</sup> .....	119

# Índice de tablas

---

---

<i>Tabla 2. 1 Composiciones teóricas estimadas para el electrocatalizador Core - Shell Co@Pt.</i> -----	43
<i>Tabla 2. 2 Datos experimentales para la preparación de electrodos de trabajo.</i> -----	51
<i>Tabla 3. 1 Tamaños de partícula y parámetros de red determinados de análisis MET y DRX.</i> .....	63
<i>Tabla 3. 2 Resultados del cálculo de ECSA a partir de las regiones de CO y H<sub>2</sub></i> .....	70
<i>Tabla 3. 3 Resultados de actividad específica de los materiales de estudio</i> .....	79
<i>Tabla 3. 4 Resultados de actividad másica de los materiales de estudio</i> .....	80
<i>Tabla 3. 5 Resumen de datos experimentales y parámetros cinéticos.</i> .....	82

# Abreviaturas

Abreviatura en Inglés	Nombre en Inglés	Nombre en Español	Abreviatura en Español
AFC	Alkaline Fuel Cell	Celda de Combustible Alcalina	---
CV	Cyclic Voltammetry	Voltamperometría Cíclica	VC
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell	Celda de Combustible de Metanol Directo	---
ECSA	Electrochemical Surface Area	Área Superficial Electroquímicamente Activa	---
HOR	Hydrogen Oxidation Reaction	Reacción de Oxidación de Hidrógeno	ROH
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell	Celdas de Combustible de Carbonato Fundido	---
MEA	Membrane Electrode Assembly	Ensamble Membrana Electrodo	EME
NHE	Normal Hydrogen Electrode	Electrodo Normal de Hidrógeno	---
OCP	Open Circuit Potential	Potencial de Circuito Abierto	---
ORR	Oxygen Reduction Reaction	Reacción de Reducción de Oxígeno	RRO
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell	Celda de Combustible de Ácido Fosfórico	---
PEMFC	Protonic Exchange Membrane Fuel Cell	Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico	----
RDE	Rotating Disk Electrode	Electrodo de Disco Rotatorio	EDR
RHE	Reference Hydrogen Electrode	Electrodo de Referencia de Hidrógeno	---
RRDE	Rotating Ring-Disk Electrode	Electrodo de Disco Anillo Rotatorio	EDAR
---	---	Sin referencia bibliográfica	S/R
SCE	Saturated Calomel Electrode	Electrodo Saturado de Calomelanos	---
SEM	Scanning Electron Microscopy	Microscopio Electrónico de Barrido	MEB
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell	Celda de Combustible de Óxido Sólido	---
TEM	Transmission Electron Microscopy	Microscopio Electrónico de Transmisión	MET
XRD	X-Ray Diffraction	Difracción de Rayos X	DRX



El presente trabajo revela los resultados de la investigación realizada en la síntesis y caracterización de un material nanoparticulado tipo Core - Shell (núcleo - coraza) a base de cobalto y platino como electrocatalizador para la reacción de reducción de oxígeno con la finalidad de conocer las propiedades activas del material y compararlas con las de un material comercial a base de platino soportado en carbón. El núcleo de cobalto se sintetizó mediante la formación de coloides por reducción química, mientras que la coraza de platino se depositó mediante desplazamiento galvánico de los átomos de cobalto superficiales. El soporte empleado para el catalizador fue Carbón Vulcan XC - 72 al cual se le dio un previo tratamiento físico-químico.

Los electrocatalizadores fueron caracterizados físicamente mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión y de difracción de rayos X para conocer la morfología del material, su composición química y el tamaño de partícula. La determinación del área electroquímicamente activa del catalizador se llevó a cabo por medio de la técnica de electro-oxidación de una monocapa de CO previamente adsorbida en la superficie de las nanopartículas. La determinación del porcentaje de peróxido de hidrógeno producido durante la reacción de reducción de oxígeno se llevó a cabo mediante la técnica de electrodo de disco anillo rotatorio.

Los resultados revelan que el material núcleo - coraza mantiene una densidad de corriente específica dos veces mayor a la actividad obtenida por el catalizador comercial Pt/C a los mismos potenciales. El aumento en la cinética de reducción de oxígeno estuvo asociado a modificaciones en la estructura cristalina del Pt derivado de la tensión creada por la interacción con el Co. Estos cambios en las longitudes de enlace Pt-Pt a su vez pueden modificar la estructura electrónica, desplazando el centro de banda d, como ha sido documentado en la literatura. La mejora en la actividad catalítica se comprueba con el desplazamiento positivo que mantiene la pendiente de Tafel del material sintetizado respecto al material Pt/C. La técnica EDAR reveló que la cantidad de peróxido formado durante el proceso de reducción en ambos catalizadores es prácticamente nula a potenciales superiores de 0.85 V y que a bajos potenciales la máxima cantidad generada es inferior al 4%. Con base a esto se infiere que ambos materiales llevan a cabo un proceso de reducción de oxígeno con una transferencia de cuatro electrones para la formación directa a agua. Esto también se comprueba con los resultados obtenidos del gráfico de Koutecky - Levich cuya pendiente se aproxima al valor teórico calculado para la transferencia de 4 electrones.

Los resultados obtenidos de esta investigación permiten establecer que el material Core - Shell, Co@Pt sintetizado mantiene una significativa actividad catalítica hacia la reducción de oxígeno y puede ser contemplado para futuras investigaciones como cátodo para celdas de combustible poliméricas.



# Abstract

---

---

In this work, the catalyst preparation, structural and electrochemical characterization is used as a basis for the determination of the intrinsic properties of Co@Pt core-shell electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in acid media. The electrocatalytic properties were compared to that of the benchmark carbon supported Pt nanoparticles. The Core - Shell electrocatalyst was synthesized in a two-step way. First, the Co-core nanoparticles were prepared by the borohydride reduction method using tetrabutylammonium bromide as capping agent while the Pt-shell was formed by a galvanic displacement of Co from the nanoparticle surface. The support used for the catalyst was Vulcan Carbon XC - 72 with a previous physical-chemical treatment.

Particle size, morphology and distribution of the nanoparticles were carried out by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Qualitative crystal structure identification as well as quantitative phase distribution was performed by X-ray diffraction technique. The electrocatalytic properties, such as the CO stripping potential, specific and mass activity as well as peroxide production were carried out by electrochemical studies using thin film rotating ring-disk electrode configuration.

The results reveal that Core - Shell catalyst maintains a higher density of specific current, around twice to that of the commercial Pt/C catalyst under the same conditions. The increase in the kinetics of oxygen reduction was associated with changes in the crystal parameters of the Pt derivative owing to the lattice strain created by the interaction with Co. These changes in bond lengths Pt-Pt in turn can modify the electronic structure, moving the d-band center, as has been documented in numerous studies. The improvement in the catalytic activity for Core - Shell is observed through the positive displacement for Tafel's slope respect to that observed on Pt/C catalyst. The RRDE revealed that the quantity of peroxide formed during the reduction process in both catalysts is practically zero to potentials above 0.85 V and at lower potentials (e.i. 0.3 V/NHE) the maximum production remained below 4%. This allows that both materials carry out by a four electrons transfer process for the oxygen reduction with a direct water formation. This result is in agreement with the Koutecky - Levich's slope value which approaches to the theoretical value calculated for the transfer of four electrons.

The results of this investigation allow to conclude that the Core - Shell material maintains a high specific catalytic activity toward the oxygen reduction and therefore it can be contemplated for future investigations like cathode for PEM Fuel Cells.

# Publicaciones

---

---

El trabajo desarrollado en esta tesis ha sido presentado en la siguiente publicación:

***“RRDE study on Co@Pt/C core–shell nanocatalysts for the oxygen reduction reaction”***,

J.L. Reyes-Rodríguez, F. Godínez-Salomón, M.A. Leyva, O. Solorza-Feria,

International Journal of Hydrogen Energy, In Press, Corrected Proof, Available online 17 January 2013.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.031>.

# *Introducción*

---

---

La tecnología de las celdas de combustible se ha convertido con el paso de los años en una opción energética viable a corto plazo; la cual responde a la necesidad de contar con fuentes de generación de energías amigables con el medio ambiente y que permitan disminuir las emisiones de gases contaminantes debido a la combustión de materiales fósiles.

Las celdas de combustible son dispositivos que permiten la conversión directa de la energía química de un combustible en energía eléctrica mediante procesos óxido - reductivos similares a los efectuados en una pila galvánica. Si se emplea hidrógeno como combustible los productos residuales son agua y liberación de calor; por lo que esta tecnología es altamente atractiva debido a que existen bajas o nulas emisiones contaminantes a la atmósfera; además de que son dispositivos con una alta eficiencia energética, son compactos y portátiles, idóneos para su aplicación, por ejemplo, en la industria automotriz.

Existen diferentes tipos de celdas de combustible entre las cuales destaca la celda polimérica tipo PEM que está conformada por una membrana polimérica con un material catalítico impregnado. El corazón de una celda de combustible es el electrocatalizador, un material nanoparticulado a base de metales de transición de entre los que destaca el platino como mejor material catalítico para efectuar los procesos de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno en el ánodo y en el cátodo respectivamente. La reacción de mayor interés, desde el punto de vista electroquímico, es la reducción de oxígeno dado que es el proceso que limita la eficiencia global de la celda por su lenta cinética y en la que se requiere de una importante energía de activación para lograr la disociación de las moléculas de oxígeno y su posterior reducción a agua. El platino cumple adecuadamente con ese propósito al igual que otros elementos nobles en menor medida; sin embargo el alto costo y escasez de estos materiales imposibilita la comercialización a gran escala de las celdas de combustible que funcionan a base de estos metales.

Se tiene conocimiento, gracias a numerosas investigaciones en todo el mundo, que el uso de materiales bimetálicos en los que se propicia la interacción de un metal no precioso con el platino mejora la actividad catalítica, incluso por encima de la del Pt puro. El uso de metales aleantes promueve cambios en las distancias interatómicas y modifica las condiciones electrónicas de los mismos. Esto último, muchas veces favorece los procesos de reducción de O<sub>2</sub>. Sin embargo, en muchos casos la baja estabilidad de estos materiales en condiciones de operación limita su aplicación comercial. En la actualidad una metodología novedosa en la preparación de electrocatalizadores consiste en formar estructuras denominadas Core – Shell (núcleo - coraza) en las que un metal no precioso es el núcleo sobre el que se forma una coraza de Pt, logrando con esto mejorar la actividad catalítica, la estabilidad y una reducción notable de la cantidad de Pt utilizado.

El presente trabajo de tesis es una investigación de carácter experimental desarrollada en el laboratorio de Electroquímica del Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) bajo la dirección del Dr. Omar Solorza Feria y la supervisión del Dr. José Fernando Godínez Salomón, así como del apoyo de la Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta del laboratorio de electroquímica de la ESQIE en el desarrollo de las pruebas de electrodo de disco anillo rotatorio. La investigación aborda la síntesis y caracterización física y electroquímica de un electrocatalizador tipo Core - Shell a base de cobalto y platino sintetizado en el laboratorio y estudiado con la finalidad de conocer sus propiedades catalíticas hacia la reacción de reducción de oxígeno. Las propiedades electrocatalíticas fueron comparadas con las de un material comercial a base de platino soportado en carbón.

La tesis consta de tres capítulos. En el Capítulo I se abordan los conceptos básicos sobre la problemática ambiental, la generación de energía, las celdas de combustible, los tipos y características de las celdas, las partes que las conforman, su principio de funcionamiento y las ventajas y desventajas de estos dispositivos. También se hace referencia a conceptos sobre electrocatalizadores con base en una recopilación de material bibliográfico donde se abordan las reacciones anódicas y catódicas de la celda y los factores que intervienen en la actividad catalítica de los materiales hacia la reducción de oxígeno: i) efectos electrónicos, ii) factores geométricos, iii) el uso de elementos no-nobles para la formación de aleaciones y iv) los materiales núcleo-coraza y sus propiedades electroquímicas.

En el Capítulo II se detalla la metodología experimental utilizada para la síntesis del material Core-Shell, desde las motivaciones que dieron origen a la presente investigación, la preparación del soporte carbonoso y las técnicas de caracterización tanto física como electroquímica que permitirán revelar las características estructurales y propiedades electrocatalíticas del material. En cada sección de este

capítulo se describen los equipos y materiales empleados así como la importancia de cada técnica de caracterización.

El Capítulo III presenta los resultados experimentales y la determinación de los parámetros cinéticos del material Core-Shell para su comparación con el catalizador comercial Pt/C Etek. Se analiza cada electrocatalizador mediante las imágenes de microscopía electrónica y difracción de rayos X que constituyeron las técnicas de caracterización física, así como las curvas potenciométricas derivadas de los estudios electroquímicos. Al término del capítulo se tiene un apartado que aborda las conclusiones de la investigación, así como las perspectivas futuras para este tipo de materiales como posibles candidatos para ser utilizados en una celda de combustible comercial.

Finalmente se tiene un apartado de anexos que incluyen temas referentes a los materiales de soporte, metodologías de síntesis de nanomateriales catalíticos y un breve marco teórico que aborda conceptos sobre la caracterización física y electroquímica de los materiales de estudio, describiendo brevemente conceptos sobre las técnicas de análisis utilizadas como fueron: la Microscopía Electrónica de Transmisión, Difracción de Rayos X, Voltamperometría cíclica y lineal para la reducción de oxígeno, así como el monitoreo de formación de peróxido de hidrógeno empleando la técnica de Electrodo de Disco-Anillo Rotatorio.

El presente trabajo engloba varios de los conceptos más importantes y avances en la investigación mundial sobre celdas de combustible y electrocatalizadores, partiendo siempre de un enfoque global hasta uno particular y tratando de llevar, en la medida de lo posible, de la mano al lector.

La finalidad de esta tesis, además de presentar los resultados de una investigación experimental, es que pueda ser usada como una fuente más de consulta para las futuras generaciones que deseen acercarse al mundo de la electroquímica y se interesen en las celdas de combustible, así como el desarrollo de nuevos materiales catalíticos. El autor espera haber contribuido con esto al conocimiento y al acervo bibliográfico de la ESIQIE y del CINVESTAV como una manera de corresponder a todo el apoyo brindado por estas instituciones durante su formación académica.

## Objetivo general del proyecto

*Sintetizar y caracterizar nanopartículas tipo Core - Shell a base de Co - Pt como electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno.*

## Objetivos particulares del proyecto

- ❖ Sintetizar nanopartículas con estructura Core - Shell a partir de un procedimiento de dos etapas, las cuales consisten en la formación del núcleo metálico mediante la formación de coloides y la deposición sucesiva de platino en la superficie mediante un proceso de desplazamiento galvánico.
- ❖ Soportar las nanopartículas Co@Pt sobre Carbón Vulcan XC-72 químicamente tratado.
- ❖ Realizar estudios de caracterización física al catalizador Co@Pt/C sintetizado y al catalizador comercial Pt/C Etek, mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Difracción de Rayos X en polvos (DRX).
- ❖ Caracterizar electroquímicamente al catalizador Co@Pt/C sintetizado y al catalizador comercial Pt/C Etek, mediante Voltamperometría Cíclica (VC), electro-oxidación de CO, determinación de parámetros cinéticos utilizando la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) y monitoreo de formación de peróxido de hidrógeno por medio de la técnica de Electro de Disco - Anillo Rotatorio (EDAR).
- ❖ Comparar los parámetros cinéticos entre los catalizadores Co@Pt /C y Pt/C Etek.

# *CAPÍTULO I*

## *Estado del arte*

---

---

### 1.1 El sector energético y su repercusión en la sociedad

El ser humano siempre ha requerido de fuentes de energía que le permitan transformar el entorno que le rodea con la finalidad de mejorar su forma de vida, siendo este hecho el que ha perpetuado su existencia misma. Fue así como el hombre en su etapa primitiva utilizaba la combustión de la madera para obtener energía calorífica y luminosa o el poder del agua y del viento para generar movimiento en las naves marítimas del Renacimiento. Pero sin duda uno de los avances más significativos en materia energética se logró cuando se descubrió la electricidad y el gran potencial que ésta fuente representaba. Con el paso de los años el reto sería idear y crear mecanismos que permitieran su generación.

La energía eléctrica puede tener diversas fuentes de origen que mucho dependen del lugar y de las condiciones para su generación; por ejemplo, la fuerza del agua ayudada por la gravedad permite el movimiento de turbinas en las centrales hidroeléctricas; la fuerza del viento permite el movimiento de grandes aerogeneradores en las centrales eólicas; la energía radiante del sol puede emplearse para “excitar” elementos como el silicio en los paneles solares y generar una corriente eléctrica. Sin embargo, estas tres formas de generación de “energía renovable” están supeditadas a la presencia de recursos naturales como son el agua, el viento o el sol y se convierten en fuentes de generación intermitentes o de temporal que deben de diseñarse y de ubicarse en zonas adecuadas para mantener las mejores eficiencias posibles. Otra situación en contra de las energías renovables es el alto costo que mantienen, tanto el que implica la construcción de las centrales de generación como el costo de su mantenimiento; además funcionan primordialmente como auxiliares de las centrales termoeléctricas; en las cuales,

reside en su mayoría todo el peso de la generación de electricidad debido a que se trata de la forma más explotada en todo el mundo y relativamente la más económica. El proceso de generación termoeléctrica consiste en llevar a combustión materiales fósiles como el petróleo, el gas natural o el carbón mineral para calentar agua y obtener vapor. El vapor generado impulsa sistemas de turbinas y éstas a su vez a los generadores de electricidad. De esta manera se garantiza el suministro eléctrico no importando las condiciones climáticas. (Fig. 1.1)

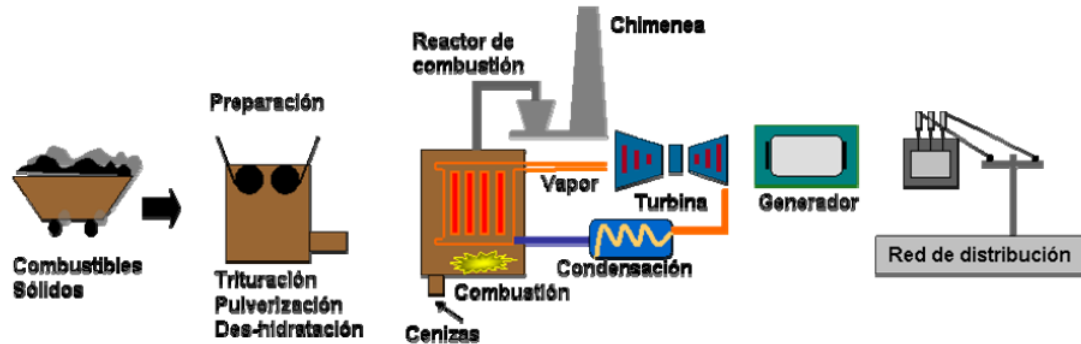


Figura 1. 1 Proceso de generación de electricidad a partir de combustibles fósiles. <sup>[1]</sup>

En la Fig. 1.2 se ilustra como la generación de electricidad a partir de la quema de combustibles fósiles mantiene los mayores porcentajes mundiales en relación con las fuentes de energía renovable que son mucho más amigables con el medio ambiente. <sup>[2]</sup>

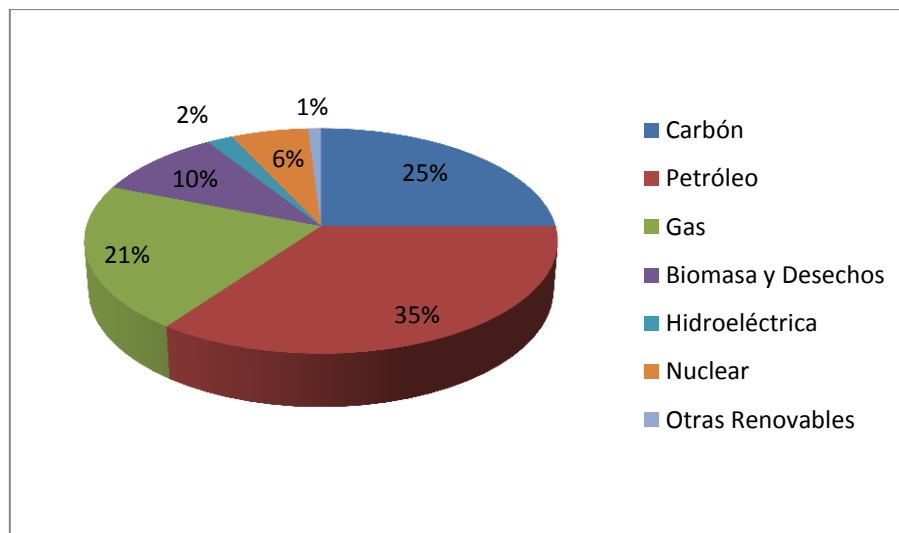
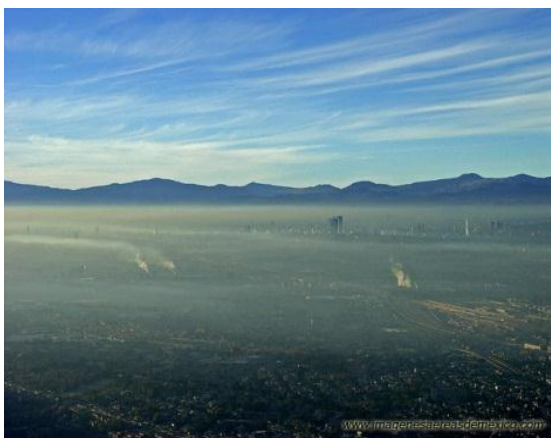


Figura 1. 2 Consumo de energía en el mundo por tipo de generación, año 2004. <sup>[2]</sup>



El problema con la generación termoeléctrica es que implica muchas etapas durante el proceso; lo que deriva en una baja eficiencia que en el mejor de los casos oscila entre el 25 - 35% y que se debe a la existencia de pérdidas energéticas que se disipan en forma de calor y subproductos que no se aprovechan. En sistemas de co-generación en los que se aprovecha la energía calorífica generada se logra mejorar la eficiencia a valores de entre 70 - 85%.<sup>[3]</sup> Aun así no se pueden evitar las cuantiosas cantidades producidas de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono u óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) tóxicos que se disipan a la atmósfera (Fig. 1.3) y que son responsables de la contaminación ambiental con todas las repercusiones que esta trae consigo: calentamiento global, derretimiento de los casquetes polares, disminución de la capa de ozono, inundaciones, sequias, radiación ultravioleta, afecciones respiratorias, mutaciones en el ADN, enfermedades cancerosas, desequilibrio de la flora y fauna de los ecosistemas, extinción de especies, entre otros.



**Figura 1. 3 Fotografía aérea de la Ciudad de México en un día contaminado.**<sup>[4]</sup>

Por otra parte, según algunas predicciones de expertos en la materia, es muy probable que los yacimientos petrolíferos se agoten en este siglo pero no así los yacimientos de carbón. Con lo que al requerir de una mayor demanda energética, debido al crecimiento desmedido de la población mundial que hoy se calcula en 7 mil millones de personas, cifra que va cada vez más en aumento y que por tanto será necesario usar ese carbón para lograr satisfacer las necesidades de los habitantes que actualmente se calculan en consumos anuales de energía de alrededor de  $500 \times 10^{15}$  Joules y que se estima para el 2050 se triplicará.<sup>[1]</sup>

Otra alternativa ha sido el empleo de materiales radiactivos tales como los elementos uranio y plutonio que tienen la propiedad de liberar energía calorífica al descomponerse y que al calentar agua de un circuito externo generan vapor para impulsar turbinas en lo que se conoce como energía nuclear; sin embargo, aún no se cuenta con un control adecuado y total que permita tener este tipo de centrales

nucleares seguras al 100% ya que siempre se tienen riesgos que pueden resultar en desastres como los ocurridos en Chernóbil, Ucrania en 1986 o más recientemente en Fukushima, Japón en 2011. La energía nuclear tiene una gran eficiencia y no genera emisiones de dióxido de carbono pero si desechos radiactivos que tardan cientos, miles e incluso millones de años en degradarse y con la gran desventaja de que al ser expuestos a la atmósfera, como ocurre en los accidentes nucleares, los vapores radiactivos contaminan rápidamente el entorno, afectando la flora y fauna circundante causando afecciones carcinógenas y mutaciones.

Si bien es cierto que la energía a partir de combustibles fósiles continuará muy probablemente hasta el día en que ya no existan yacimientos de petróleo, resulta favorable ver como cada vez existe una mayor conciencia de cuidado y de protección al planeta. La energía a partir del agua, del viento o del sol, es cada vez más recurrente como alternativas de apoyo que van ganando mayor terreno y en las que vale la pena apostar e invertir. Caso contrario con la energía nuclear la cual va decayendo e incluso en países como Alemania se busca la clausura definitiva de las centrales nucleares. <sup>[5]</sup>

Cada vez se exploran nuevas opciones como la energía geotérmica que aprovecha las condiciones termales del interior de la tierra para conducir el vapor a presión en sistemas de turbinas. Y qué decir de la energía mareomotriz, análoga a la hidroeléctrica solo que aprovechando la fuerza del mar. O la producción y el empleo del biodiesel y biomasa como alternativas para evitar el uso de los combustibles fósiles y que aunque continuarían existiendo combustiones y emisiones a la atmósfera, éstas no repercutirían de igual forma que las fuentes convencionales, pues el dióxido de carbono liberado puede ser consumido por el reino vegetal para llevar a cabo la fotosíntesis, manteniendo así el equilibrio natural. (Fig. 1.4)

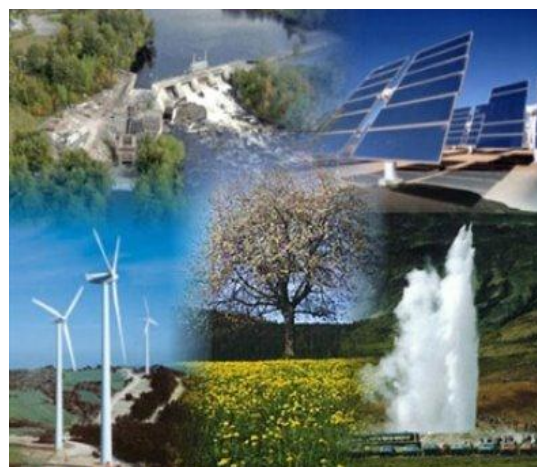


Figura 1.4 Diferentes alternativas de fuentes de energía limpias. <sup>[S/R]</sup>

## 1.2 Celdas de combustible: la nueva era energética.

*“Sí, amigos míos, creo que algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada, usados por separado o de forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor, de una intensidad de la que el carbón no es capaz [...] El agua será el carbón del futuro”.*

**Julio Verne, “La isla misteriosa” (1874)**

Una **celda de combustible** o pila de combustible, también llamada FC por sus siglas en inglés (Fuel Cell), es un dispositivo que permite la generación de energía eléctrica a partir de la reacción electroquímica llevada a cabo entre un combustible (ej. hidrógeno, metanol, ácido fórmico entre muchos otros) y el oxígeno del aire mediante procesos de oxidación-reducción. Debido a que este tipo de celda es un generador electroquímico de energía mantiene el principio de funcionamiento de las celdas galvánicas, con la diferencia de que las celdas de combustible funcionarán mientras le sea suministrado combustible; en cambio las celdas galvánicas funcionan hasta que alguno de los electrodos metálicos se consume.

A diferencia de los motores de combustión interna que llevan a cabo una reacción de combustión para poder transformar la energía química del combustible (derivado del petróleo) en energía mecánica u otras formas de energía y cuyos productos de reacción son calor, vapor de agua, dióxido de carbono u otros óxidos y sustancias volátiles altamente contaminantes; las celdas de combustible por su parte se valen de los procesos oxidativos y reductivos para transformar el combustible y obtener un flujo de electrones que permite la generación de energía eléctrica de forma directa, sin etapas de generación como en las formas convencionales y con eficiencias termodinámicas teóricas que superan el 80%.

Los subproductos de las reacciones dependen del combustible empleado; por ejemplo, si se usan alcoholes líquidos se generan emisiones únicamente de dióxido de carbono, pero en cantidades relativamente más bajas lo cual disminuiría de manera significativa el deterioro ambiental; en cambio, si se usa hidrógeno como combustible obtenido de una fuente no contaminante los subproductos son: agua que se puede electrolizar para volver a formar los gases elementales y reincorporarlos al sistema, así como calor que puede ser aprovechado en otros procesos, lo que incrementa la eficiencia global.

Las celdas de combustible básicamente están integradas por tres elementos fundamentales<sup>[6]</sup>:

- El ánodo, que es la región donde se efectúa el proceso de **oxidación del combustible** que conlleva la generación de electrones y protones (especies iónicas con carga positiva). El combustible puede ser gas como hidrógeno, que tiene un gran potencial energético o pueden ser líquidos, como metanol, etanol, etilenglicol, entre otros.
- El medio electrolítico, que sirve de separador entre los reactantes anódico y catódico y que a su vez es la zona donde se difunden los protones, provenientes del ánodo, hacia la región del cátodo.
- El cátodo, que es la región donde se lleva a cabo el proceso de la **reducción del oxígeno** y donde se combinan los electrones, provenientes del circuito eléctrico (después de efectuar un trabajo) y los protones transportados desde el ánodo, a través del medio electrolítico. <sup>[6]</sup>

El principio de operación de las celdas de combustible se le atribuye a William Grove (Fig. 1.5) quien en 1839 desarrolló una celda electroquímica mediante la interacción de hidrógeno como combustible y oxígeno en la generación de electricidad y cuyo producto final era agua, mostrando también la disociación de la misma en un proceso inverso (electrólisis del agua). <sup>[7]</sup>



Figura 1.5 William Grove Físico Gales descubridor del principio de las celdas de combustible de gases. <sup>[7]</sup>

Si bien el principio químico quedó reportado entre la comunidad científica, no fue sino hasta 1937, que Francis T. Bacon comenzó a trabajar en el desarrollo de celdas de combustible con aplicación práctica (Fig. 1.6). En 1950 desarrolló una celda con una potencia de 6 kW (kilowatts). <sup>[6]</sup>

Los subsecuentes trabajos y desarrollos en la materia se dieron en los programas espaciales Apolo de Estados Unidos durante la década de 1960, en los que se construyeron celdas de combustible más pequeñas y de mayor capacidad de potencia eléctrica entregada. (Fig. 1.7) Las razones principales de su uso por la NASA fueron: su alta eficiencia energética, limpieza y su capacidad modular para satisfacer las necesidades requeridas.



Figura 1.6 Francis T. Bacon ingeniero desarrollador de una celda de combustible de 6 kW. [8]

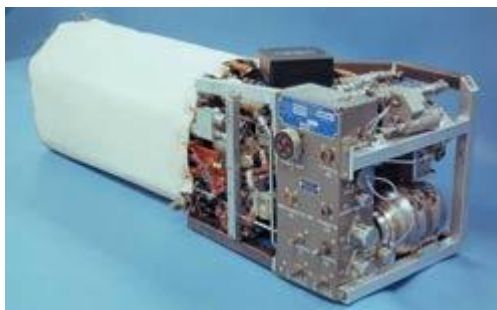


Figura 1.7 Celda de combustible de 12 kW empleada por la NASA. [9]

Existen diferentes tipos de celdas de combustible que por su avance tecnológico han sido utilizadas con fines prácticos. Varían entre sí por el combustible utilizado, por su rango de temperatura de operación y por la aplicación a la que se destinan. De esta manera se tienen celdas de combustible de oxidación de metanol o etanol, celdas de combustible alcalinas, de ácido fosfórico, de óxidos sólidos, celdas microbianas que son de reciente investigación, entre otras. Para efectos de este proyecto de tesis se hará mención únicamente de las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC por sus siglas en inglés), pero se invita al lector consultar las referencias [1], [2], [6], [9] y [10] con el fin de profundizar la información respecto a las características de los otros tipos de celdas de combustible.

La característica principal de las celdas PEMFC o simplemente PEM es que poseen una membrana polimérica como electrolito conductor, la cual permite la transferencia de las especies protónicas generadas durante la oxidación del combustible desde el ánodo hacia el cátodo. Con el uso de hidrógeno como combustible se genera agua como residuo; por lo que este elemento ha recibido gran atención en los últimos años, aunado a otras características favorables que lo postulan como el combustible del futuro.

Las celdas PEM constan de ensambles de varias monoceldas; las cuales, entregan una diferencia de potencial total producto de la sumatoria de los potenciales individuales de cada monocelda si están

conectadas en serie. La figura 1.8 muestra las partes que constituyen a una monocelda de combustible tipo PEM. Se tienen en primera instancia dos placas colectoras de corriente y distribuidoras de gases fabricadas generalmente a base de grafito o de aleaciones metálicas especiales y las cuales constan en su interior de una “canalización”, maquinada por control numérico, siendo la de serpiente la forma más utilizada por donde circulan los gases hidrógeno en un lado de la celda (ánodo) y oxígeno en el lado opuesto (cátodo). Estas placas además de prensar a los demás componentes permiten la conductividad electrónica.

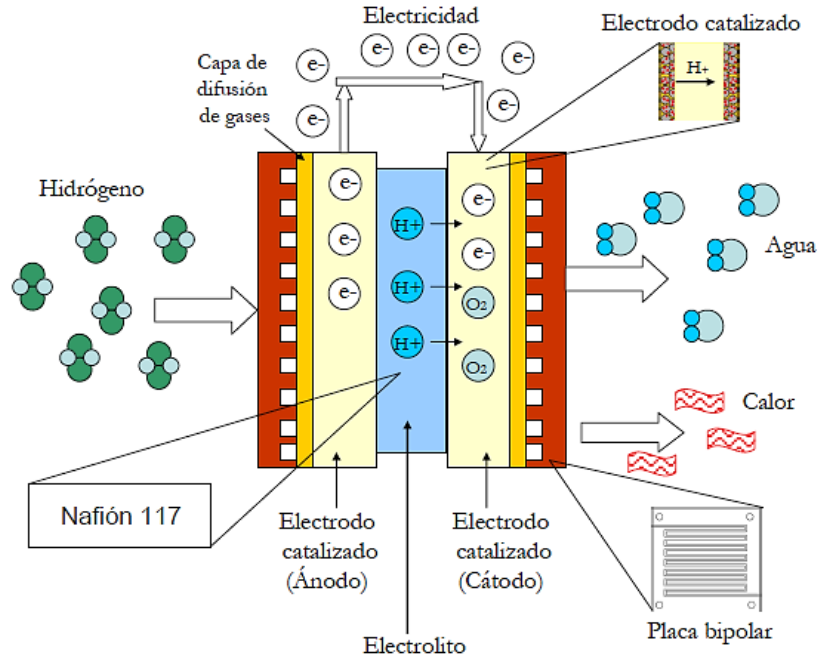


Figura 1.8 Esquema general de una celda de combustible tipo PEM. <sup>[9]</sup>

Para evitar que existan fugas de los gases y éstos se mantengan confinados en el área reactiva de la membrana se colocan sellos de silicón. Posteriormente se colocan mallas conocidas como difusores de gases, fabricadas a base de tela o papel de carbón; las cuales permiten una buena distribución de los gases con el ensamble membrana-electrodos que es la parte más importante de la celda; a su vez, los difusores permiten la conducción de los electrones que se producen al oxidar el combustible.

El ensamble membrana-electrodos (EME) es el corazón de la celda, pues consta de una membrana polimérica (las más utilizadas son las Nafion® de DuPont) que contiene impregnados, de ambos lados, un material catalítico que es el responsable de efectuar y acelerar los procesos de óxido-reducción.

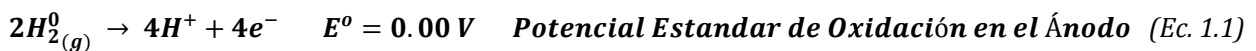
De manera breve se describe funcionamiento de la monocelda: el hidrógeno en forma gaseosa se alimenta a la celda a través del ánodo, recorriendo la canalización de las placas de grafito y los poros del

difusor de gases, para después entrar en contacto con la cara anódica de la membrana de intercambio protónico que contiene una determinada carga de material catalítico. Este material está constituido generalmente por nanopartículas de platino soportados en un medio poroso, que es por excelencia el mejor catalizador para llevar a cabo los procesos de oxidación del hidrógeno.

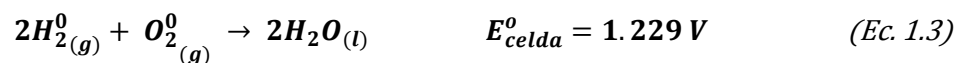
El platino oxida el hidrógeno para generar dos electrones los cuales se conducen a través del difusor a una terminal o electrodo que, conectado a un circuito eléctrico, permite establecer un flujo electrónico (corriente eléctrica) que alimenta a un dispositivo externo conocido como electrónica de potencia, el cual se encarga de ajustar el voltaje y la intensidad de la corriente directa que se obtiene de la celda a un voltaje adecuado de acuerdo a las necesidades requeridas para una determinada aplicación.

Al mismo tiempo que ocurre el proceso anterior los átomos de hidrógeno que han perdido un electrón adquieren una carga positiva  $H^+$  (protón); los cuales, se difunden a través de la membrana polimérica hacia la región del cátodo, donde esas especies  $H^+$  entran en contacto con el material catalítico de la otra cara de la membrana y junto con los electrones provenientes del circuito eléctrico (que ya realizaron un trabajo) reaccionan con el oxígeno alimentado para que ocurra un proceso de reducción. El proceso da origen a la formación de agua; tanto en forma de vapor como en forma líquida, la cual sale de la celda aunado a la generación de energía calorífica que puede aprovecharse en otros procesos.

Los potenciales estándar de las reacciones involucradas en una monocelda de combustible son <sup>[11]</sup>:



La reacción global del proceso es:



Este potencial redondeado en 1.23 volts es el potencial teórico esperado que entregaría una monocelda de combustible tipo PEM. En condiciones de operación real, aun cuando se utilizan catalizadores a base de Pt los cuales han mostrado tener las actividades más elevadas, existe una pérdida considerable con respecto al potencial teórico calculado. Generalmente, el **Potencial de Circuito Abierto** (OCP - Open Circuit Potential por sus siglas en inglés) para los catalizadores comúnmente encontrados en el mercado, se encuentra en valores alrededor de 1.0 V; lo cual significa una pérdida considerable en cuanto al rendimiento energético se refiere. El valor de OCP depende principalmente del material y su actividad catalítica. Un buen catalizador presentará un OCP alto, por el contrario uno malo tendrá un OCP bajo.

Cuando varias monoceldas se “apilan” en serie para funcionar como una sola celda, entonces se obtiene un potencial total producto de la contribución de cada una de las monoceldas; por lo que su número está en función de la aplicación deseada. (Fig. 1.9)

En términos generales de desempeño se tiene que las eficiencias teóricas termodinámicas conseguidas con este tipo de celdas superan el 80%.<sup>[6]</sup> Sin embargo en la práctica esto no se logra, principalmente debido a circunstancias como son la desactivación del catalizador, una presión no adecuada de los gases de alimentación, la degradación de la membrana polimérica y del catalizador, entre otros. Aun así el proceso desarrollado en una celda de combustible es mucho más eficiente que el de cualquier otra forma convencional de generación de energía eléctrica que se valen de la quema de combustibles fósiles.

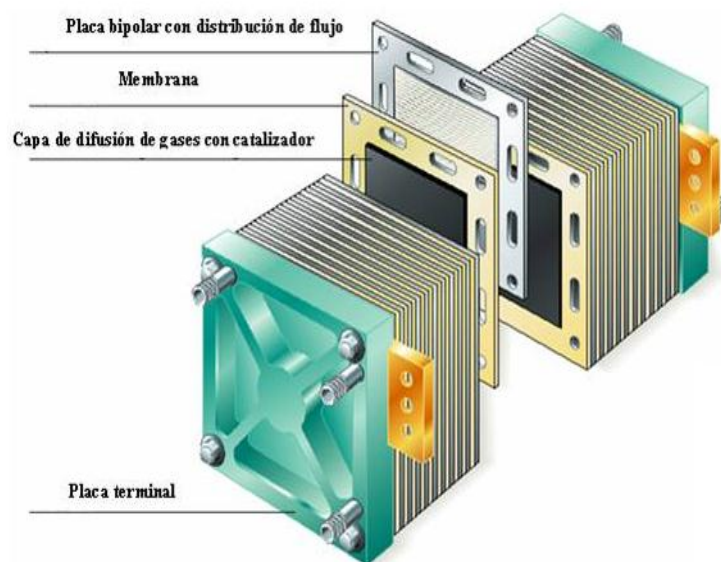


Figura 1.9 Ensamble de monoceldas en una celda de combustible tipo PEM. <sup>[S/R]</sup>

En resumen el uso de la tecnología de celdas PEM tiene algunas ventajas significativas:

- ✓ No existe combustión del combustible pues mantienen una conversión directa de energía química por medio de procesos de oxidación - reducción.
- ✓ Son silenciosas.
- ✓ No tienen partes móviles que impliquen desgaste por fricción.
- ✓ No hay emisiones al medio ambiente toda vez que se mantenga una alta pureza del hidrógeno.
- ✓ Resistentes a condiciones de baja temperatura.
- ✓ Modulares, flexibles y de gran movilidad.



- ✓ Temperatura de operación baja entre 60° y 100°C.
- ✓ Sencillas de construir comparadas con otros tipos de celdas.
- ✓ Entregan un alto desempeño electroquímico. Revisar referencia [6] pág. 37, donde se comparan las eficiencias termodinámicas de las celdas de combustible de hidrógeno, metanol y etanol directo. En todas se mantienen eficiencias teóricas por encima del 80%.
- ✓ Se alcanzan eficiencias reales del orden del 75%, comparada con el 40% de los sistemas de generación de energía por combustión.<sup>[1]</sup>

Sin embargo también existen desventajas:

- × Costos de fabricación, producción de las celdas y reformación de gases elevados.
- × Uso de materiales catalíticos de alto costo.
- × Envenenamiento de los catalizadores por trazas de monóxido o dióxido de carbono en los gases de alimentación.
- × Durabilidad insuficiente y limitada estabilidad operacional al momento de su aplicación; lo cual, está íntimamente ligado al tipo de material catalítico utilizado.
- × Prototipos en fase experimental que aún no convencen a los industriales por su alto costo.
- × Riesgos por el almacenamiento aún no controlado al 100% del hidrógeno gaseoso.

Las celdas de combustible han tenido un avance tecnológico muy importante en años recientes y algunos tipos de éstas ya se encuentran en proceso de comercialización. Si bien es cierto que en la actualidad los costos para producirlas son elevados, la gran tarea consiste en buscar nuevos materiales catalíticos más económicos y más eficientes que mejoren los rendimientos y permitan su escalamiento comercial; toda vez que esta tecnología ya ha dado resultados positivos y promete resolver grandes problemas a futuro.

### 1.3 Electrocatalizadores a base de nanopartículas de platino

Como se mencionó en la sección anterior el componente principal de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico es el ensamble membrana - electrodos (EME) que contiene un electrocatalizador impregnado. Los electrocatalizadores se fabrican a partir de elementos metálicos generalmente de la serie de transición; algunos de los cuales, presentan una elevada actividad catalítica hacia la reacción de oxidación de hidrógeno y/o hacia la reacción de reducción del oxígeno. Las partículas pueden ser metales puros, aleaciones o compuestos como óxidos metálicos. Cada una de estas presentaciones le confiere propiedades específicas al material que se ven reflejadas al momento del estudio de su actividad catalítica, su estabilidad y su desempeño.

Debido a que los materiales catalíticos deben de interactuar a nivel atómico con los gases de alimentación, llevando a cabo procesos de adsorción sobre las superficies metálicas; se busca entonces, que exista la mayor área superficial de contacto posible; por ello, el tamaño de las partículas juega un papel muy importante en el desempeño del material. Es por esta razón que uno de los objetivos primordiales, al momento de la preparación de los electrocatalizadores, es obtener tamaños de partículas metálicas del orden de unos cuantos nanómetros; escala que numerosas investigaciones mundiales han demostrado que es donde se obtienen los mejores resultados.

Las nanopartículas metálicas se dispersan en un material poroso de gran área superficial, que funciona como matriz de soporte con el objetivo de promover la dispersión de las partículas y de incrementar su estabilidad si se propician interacciones metal - soporte (Ver Anexo A). El resultado es un material electrocatalítico en forma de polvo que se dispersa en un solvente adecuado para ser depositado, mediante diversas técnicas, sobre las caras de las membranas poliméricas o sobre el difusor de gases de las celdas de combustible. (Fig. 1.10)



**Figura 1.10 Membrana polimérica de Nafion con material catalítico impregnado.** <sup>[1]</sup>

Básicamente las características esenciales y deseables que debe tener un electrocatalizador para su uso en celdas de combustible tipo PEM son:

- Elevada actividad catalítica
- Elevada estabilidad en condiciones de trabajo
- Gran área superficial y buena distribución de sitios activos
- Buena distribución del material en forma homogénea y ultrafina
- Alto rendimiento al momento de su aplicación
- Gran abundancia del material catalítico o de las materias primas para su síntesis
- Bajos costos de obtención para lograr su sustentabilidad

Uno de los materiales más estudiados a nivel mundial es el platino (Pt) que es por excelencia el mejor catalizador para acelerar las reacciones involucradas en las celdas de combustible. Su uso se debe gracias a que abarca positivamente varias de las características antes mencionadas. Su elevada actividad catalítica y notable estabilidad, puestos en práctica a nivel de prototipos, son superiores a los de

cualquier otro material debido a que puede resistir al medio ácido de las membranas poliméricas y es usado tanto para la reacción de oxidación de hidrógeno en el ánodo, como también para la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo.

Actualmente se utilizan nanopartículas de platino del orden de 2 a 3 nanómetros de tamaño que se comercializan bajo el nombre de **platino E-TEK**; el cual está dispersado (dependiendo de las proporciones comerciales) en un material poroso que funge como matriz de soporte a base de un carbón especial llamado **Negro de carbono** o **Carbón Vulcan®**, que es comercializado por la compañía Cabot Corporation.

La importancia del platino es tal, que incluso en ciertos casos se recicla cuando los materiales han cumplido su tiempo de vida útil; sin embargo, los costos del proceso de reciclado y purificado son altos, teniendo eficiencias muy bajas, lo que no es rentable a largo plazo. El precio del platino se eleva incluso por encima del oro y es por esta razón que la tecnología de las celdas de combustible resulta ser aún costosa, provocando que los industriales no inviertan en ella a pesar de sus bondades energéticas. Un estudio del departamento de energía de los Estados Unidos (DOE's) en el año 2007, reveló que el 56% del costo global de una celda de combustible proviene únicamente del empleo de electrocatalizadores a base de platino.<sup>[12]</sup>

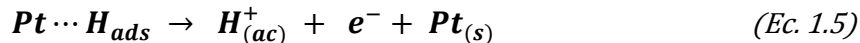
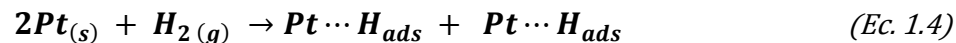
Otra desventaja del empleo de platino como material catalítico es la tendencia natural que tiene este elemento de interactuar con ciertos gases como el monóxido de carbono; convirtiéndose en un problema significativo ya que este gas se adsorbe fácilmente sobre la superficie del material bloqueando los sitios activos del catalizador. Esto tiene como consecuencia que la superficie del Pt se pasive y disminuya su desempeño. En las celdas de combustible de hidrógeno esto es un problema común, debido a la procedencia del hidrógeno por un proceso de reformado, a partir de fuentes de combustibles fósiles, que no es altamente puro y puede contener trazas de monóxido de carbono, azufre o amoníaco. Esto conlleva a la necesidad de desarrollar la tecnología de los electrolizadores para generar hidrógeno de alta pureza.

Ante este panorama, los estudios actuales desarrollados por científicos de diferentes centros de investigación en todo el mundo se centran en la síntesis de nuevos materiales que puedan sustituir o disminuir al platino en su función catalítica manteniendo características de eficiencia y estabilidad adecuadas. La disminución de la cantidad de platino implica una reducción en los costos totales de las celdas proyectándolas como una opción viable para su aplicación masiva.

## 1.4 Reacciones de oxidación-reducción en una celda de combustible

### 1.4.1 Reacción de oxidación de hidrógeno

La **reacción de oxidación de hidrógeno (ROH)** es la responsable de la generación del flujo de electrones en una celda de combustible. Se lleva a cabo en el ánodo de la celda cuando entra en contacto la corriente de alimentación del gas con el material catalítico depositado en la cara anódica de la membrana polimérica. La oxidación del combustible es el proceso más rápido de lograrse desde el punto de vista cinético debido a que las moléculas del gas requieren de muy poca energía para descomponerse, comparada con la reducción de oxígeno en el cátodo. La reacción básicamente consiste en dos pasos: el primero es el proceso de adsorción del gas hidrógeno sobre la superficie del catalizador y el segundo consiste en la disociación de las moléculas dando origen a iones de hidrógeno ( $H^+$ ) y electrones. Los fenómenos de disociación son provocados por una serie de efectos electrónicos y geométricos en los cuales participan los metales catalíticos. Sí se utiliza platino como catalizador las reacciones que se tienen son:<sup>[10]</sup>



Las especies  $Pt-H_{ads}$  corresponden al hidrógeno adsorbido sobre los sitios activos del Platino. Los electrones liberados por los átomos de hidrógeno fluyen al circuito eléctrico (corriente eléctrica), mientras que las especies protónicas se difunden a través de la membrana polimérica y el platino vuelve a ser un sitio activo para efectuar el proceso catalítico una y otra vez.

La *ROH* presenta una cinética muy rápida y espontánea bastando solo la interacción del platino con el hidrógeno para llevarse a cabo. Por lo tanto, el platino es el material catalítico más usado como ánodo en las celdas de combustible. En ocasiones puede combinarse con plata, paladio, oro o rutenio en forma de aleación mejorando sus propiedades catalíticas, siendo de esta manera más tolerante a las impurezas que lo puedan inactivar provenientes del hidrógeno reformado que usualmente es el más empleado por ser más económico; pero al mismo tiempo cuando se reduce la cantidad de Pt, aleándolo con otros metales, se reducen costos.

## 1.4.2 Reacción de reducción de oxígeno

La **reacción de reducción de oxígeno** (RRO de ahora en adelante) se lleva a cabo en el cátodo de la celda de combustible. Tiene lugar cuando el oxígeno alimentado interactúa con el material catalítico de la cara catódica de la membrana polimérica, esto da origen a un proceso de reducción que junto con los iones hidrógeno  $H^+$ , que se transfirieron desde el ánodo, propician la formación de agua. La RRO es la reacción de mayor importancia desde el punto de vista electroquímico ya que presenta una cinética de reacción muy lenta (de alrededor de tres órdenes de magnitud) en comparación con la reacción de oxidación de hidrógeno. La lenta cinética origina un alto sobrepotencial y puede explicarse por el hecho de que el enlace covalente O-O del oxígeno requiere de una mayor energía para poder ser dissociado en especies iónicas que posteriormente puedan reducirse. <sup>[6]</sup>

Aunque existen reportados numerosos trabajos de investigación que abordan el tema de la reducción de oxígeno, el mecanismo de esta reacción no se ha comprendido totalmente. La comunidad científica ha establecido que la reacción de reducción de oxígeno llevada a cabo en medio ácido mantiene una cinética de primer orden y es del tipo multielectrónica; la cual, puede incluir diversas etapas en las que participan diferentes intermediarios de reacción. <sup>[6]</sup> Existen muchos esquemas propuestos que intentan explicar de manera sencilla el mecanismo de la RRO; sin embargo, el esquema modificado por Wroblowa et al., parece ser el que describe de manera más efectiva el camino por el cual el oxígeno es reducido sobre la superficie metálica de las partículas electrocatalizadoras. <sup>[13]</sup> (Fig. 1.11)

Al analizar este esquema de reacción se puede observar que es posible llevar a cabo un proceso de reducción en una sola etapa sin formación de intermediarios, el cual se conoce como **“reacción directa”** o de **“4 e<sup>-</sup>”** puesto que involucra a cuatro electrones en el proceso con una constante de velocidad  $k_1$ . Esta es la reacción más deseable ya que como subproducto final se obtiene únicamente agua.

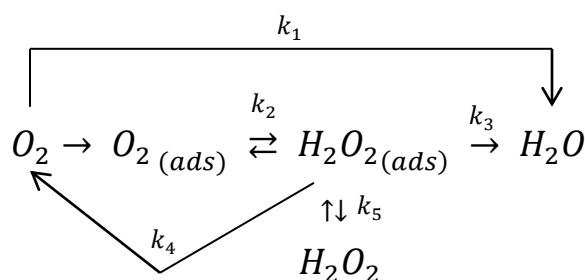
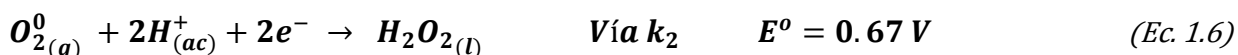
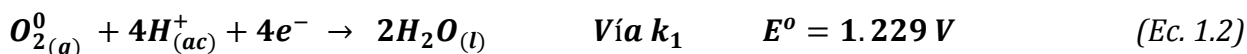


Figura 1.11 Mecanismo de reducción de oxígeno modificado por Wroblowa. <sup>[13]</sup>

Sin embargo, también se pueden llevar a cabo reacciones que involucran la formación de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) con una constante de velocidad  $k_2$ ; la cual, puede reducirse a agua con una constante

de velocidad  $k_3$  involucrando cada una de ellas la transferencia de dos electrones; por lo que reciben el nombre de “**reacciones en serie**” o de “**2 e<sup>-</sup>**”. La formación del peróxido de hidrógeno normalmente ocurre y puede derivar en la descomposición química, sobre la superficie del electrodo catódico, para formar oxígeno con una constante de velocidad  $k_4$ ; o bien, la **desorción**<sup>1</sup> del peróxido de la superficie catalítica con una constante de velocidad  $k_5$  para incorporarse al seno de la solución. <sup>[6] [13]</sup>

Los potenciales estándar de reducción de las reacciones antes descritas en medio ácido son <sup>[11]</sup>:



La formación del peróxido de hidrógeno tiene consecuencias negativas sobre las superficies catalíticas, especialmente sobre la membrana polimérica; ya que por ser una especie química altamente oxidante genera una reacción en cadena atacando a los grupos terminales carboxílicos del polímero de *Nafion*<sup>®</sup> de la membrana; <sup>[14]</sup> tal degradación tiene un impacto significativo en el buen desempeño y durabilidad de la celda de combustible. Es por ello que se busca que los catalizadores tengan la tendencia a efectuar la reacción directa o en menor medida la reacción en serie, asegurando la mínima formación de peróxido posible; para ello se realiza una cuantificación de la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> producido mediante la técnica electroquímica del Electrodo de Disco-Anillo Rotatorio (EDAR) como se estudiará más adelante en la sección de caracterización electroquímica.

## 1.5 Factores que intervienen en el incremento de la actividad catalítica

En la literatura científica, la eficiencia electrocatalítica de un material activo (platino generalmente) hacia la RRO se reporta como: **Actividad Específica** y **Actividad en Masa**. La primera implica la normalización del área superficial del platino que participa como sitio activo en el electrodo y se expresa en unidades de  $\mu A/cm^2$  Pt. La segunda toma en cuenta la normalización de la cantidad en masa que se utiliza de platino y se expresa en unidades de A/g Pt. La actividad en masa se ve reflejada en los costos del electrodo pues depende de la cantidad de Pt usado. <sup>[15]</sup> Los valores de ambas actividades surgen del análisis de las propiedades catalíticas del material mediante el empleo de técnicas electroquímicas que se verán con más detalle en las secciones posteriores.

<sup>1</sup> **Desorción:** Proceso por el cual se liberan las especies químicas retenidas sobre una superficie sólida.

La destacada actividad de un material catalítico se asocia a la acción de diversos factores que se pueden catalogar en dos grupos; aunque en la práctica están muy ligados entre sí:

- ❖ Factores no catalíticos
- ❖ Factores catalíticos

Los primeros incluyen la resistencia química a la disolución que tiene el catalizador en el medio ácido de la celda. Una baja estabilidad del material modifica la reacción química de reducción haciéndola menos efectiva.<sup>[16]</sup> Esto puede solucionarse mediante el desarrollo de nuevos **compósitos**<sup>2</sup> a base de aleaciones metálicas, óxidos metálicos, porfirinas de hierro o cobalto pirolizadas y materiales bio-inspirados;<sup>[12] [16]</sup><sup>[17]</sup> sin descartar otro factor importante como es: el efecto que se tiene al reemplazar los catalizadores de platino, parcial o totalmente, por metales más económicos. Otro efecto de suma relevancia es la maximización del área superficial activa del catalizador que está en exposición con los **adsorbatos**<sup>3</sup>; lo que minimizaría la cantidad del material catalítico empleado y su costo pero manteniendo el mismo nivel de actividad.<sup>[13]</sup> Esto se consigue minimizando los tamaños de partícula y propiciando que los átomos de platino tengan una mayor presencia superficial en el catalizador metálico; además de soportar el material en una matriz porosa que tenga propiedades de gran área superficial y buena conductividad electrónica y que propicie interacciones metal - soporte.

Los factores catalíticos involucran las propiedades intrínsecas del material a nivel atómico causados por la interacción entre los átomos de oxígeno (adsorbato) y la superficie activa de platino (**sustrato**<sup>4</sup>) e incluso la acción que puede tener un segundo componente metálico que modifica las propiedades estructurales del material, como sucede en los compósitos bimetálicos, distinguiéndose tres efectos muy particulares<sup>[13] [16]</sup>:

- 1) **Efecto geométrico:** Implica el acortamiento de las distancias interatómicas Pt-Pt; lo cual, favorece la adsorción disociativa de los átomos de oxígeno.
- 2) **Efecto de la estructura electrónica:** Implica el incremento de las vacancias de los orbitales *d* que produce una fuerte interacción entre el metal y los átomos de oxígeno para posteriormente debilitar el enlace covalente O-O.
- 3) **Efecto de la rugosidad de la superficie:** Implica la buena distribución de los sitios activos del catalizador para interactuar con los átomos de oxígeno.

---

<sup>2</sup> **Compósito:** Material constituido por dos o más componentes.

<sup>3</sup> **Adsorbato:** Especie química que es retenida por una superficie sólida en los procesos de adsorción.

<sup>4</sup> **Sustrato:** Especie química sólida que tiene la propiedad de retener un fluido en los procesos de adsorción.

Al propiciar la interacción entre los átomos de oxígeno y la superficie catalítica de platino se produce una alteración de la estructura electrónica del adsorbato ( $O_2$ ) y de los átomos de la superficie metálica más próximos al sitio de adsorción, teniendo lugar la aparición de nuevos estados electrónicos del conjunto metal-adsorbato. Esta interacción de los estados electrónicos se traduce en la formación de un momentáneo enlace que sirve de “anclaje” para la formación de las especies OH adsorbidas. Se ha mencionado anteriormente que la principal limitación del proceso de reducción estriba en la lenta cinética, que es producto de la formación de las especies OH adsorbidas sobre el platino; las cuales, son las especies deseadas pues permiten desarrollar un mecanismo de reacción vía  $4e^-$  para la formación de agua y que al ser de mayor estabilidad requieren de una mayor energía de activación para tener lugar; comparada con la energía requerida para la disociación del enlace O-O. Con el consecuente rompimiento de los enlaces covalentes de los adsorbatos y la formación de los enlaces metal-adsorbato se libera una importante cantidad de energía disipada en forma de calor; por lo que el proceso de adsorción es de carácter exotérmico. <sup>[13]</sup> <sup>[16]</sup>

Otros factores que tienen relevancia en la actividad catalítica de un material son:

- La técnica de preparación de los materiales catalíticos.
- Los tratamientos térmicos a los que se expone el catalizador; como pueden ser recocimientos a altas temperaturas en atmósferas inertes de argón o nitrógeno, atmósfera reductora de hidrógeno o atmósfera oxidativa de oxígeno.
- La activación electroquímica de los electrodos para limpiar la superficie catalítica y reordenar la estructura del material.
- El uso de agentes surfactantes durante la síntesis del material; los cuales, funcionan como controladores del tamaño de partícula, evitando que existan aglomeramientos.

En la práctica todos estos factores interactúan de forma simultánea y muy ligada entre sí; de tal manera que es un gran desafío el estudio de estos efectos por separado. El efecto del tamaño de partícula es el que mantiene mayor grado de interés debido a que es posible tener un determinado control sobre los tamaños al momento de sintetizar los materiales con el uso de agentes surfactantes; los cuales, permiten obtener partículas metálicas pequeñas. Un agente surfactante es generalmente una sal cuaternaria de amonio que contiene largas cadenas alquílicas que se adhieren al núcleo metálico y debido a efectos de impedimento estérico evitan la aglomeración de las partículas metálicas entre sí. Debe de tomarse en cuenta que los electrocatalizadores se preparan por una gran variedad de técnicas dando origen a una amplia distribución de diferentes tamaños de partícula en un mismo material; por lo que el efecto catalítico con base en el tamaño de partícula es frecuentemente difícil de obtener. <sup>[15]</sup> Sólo es posible reportar un tamaño promedio a partir de la distribución de tamaños más predominantes, destacando un



pequeño intervalo donde la tendencia estadística permite tener un tamaño de partícula para un material obtenido a través de una ruta de síntesis específica.

Diferentes investigaciones han estudiado el efecto que tiene el tamaño y la forma de las nanopartículas en la actividad catalítica de un material; por ejemplo, Kinoshita<sup>[15]</sup> en 1990 retomó los trabajos teóricos de Romanowsky de 1969; en los cuales se estudiaban las interacciones de los átomos vecinales en los enlaces metálicos; considerando para el platino una estructura cristalográfica de un cubo centrado en las caras (fcc – face-centered cubic). Los resultados sugerían que la superficie de menor energía (de mayor estabilidad) obtenida para las partículas de platino se tenía en una estructura de tipo cubo-octaédrica. (Fig. 1.12)

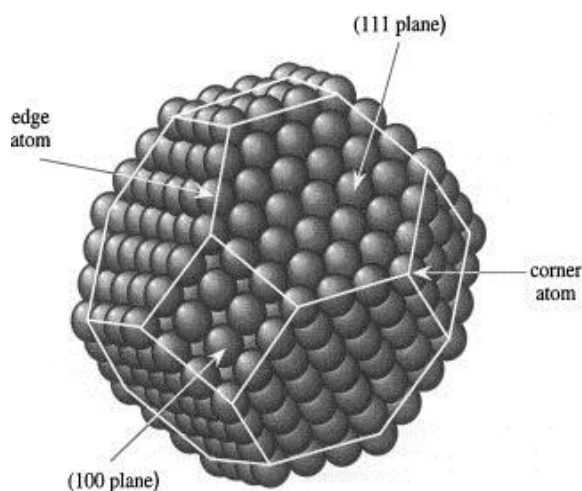


Figura 1.12 Modelo de la estructura cubo-octaédrica de las partículas de platino<sup>[18]</sup>

Estudios realizados por Sattler y Ross<sup>[19]</sup> en 1986, empleando la técnica de microscopía electrónica de transmisión (Ver Anexo C-1) de alta resolución (HRTEM), revelaron la evidencia de que las partículas de platino mantienen esa forma estructural. (Fig. 1.13)

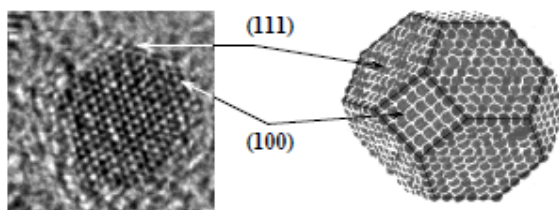


Figura 1.13 Microscopía de alta resolución de nanopartículas cubo octaédricas de platino soportado en carbón.<sup>[13]</sup>

Esta estructura mantiene un determinado ordenamiento de átomos de tal manera que es posible distinguir ocho caras octaédricas cuya posición corresponde al plano (111) y seis caras cúbicas que corresponden al plano (100), unidos entre sí por átomos en los bordes y esquinas.<sup>[15]</sup> Para mayor

información referente a planos cristalográficos consultar la referencia [20], [21] y [22]. Diversas investigaciones en partículas de Pt altamente dispersadas permiten tener evidencia indirecta de que existen sitios preferenciales dentro de los planos cristalográficos que exhiben una actividad electrocatalítica que difiere de la encontrada en los átomos que se localizan en los bordes y esquinas del cristal, esto debido a que los átomos dentro de los planos poseen una mayor cantidad de sitios de coordinación para poder adsorber moléculas de oxígeno.<sup>[15]</sup> Bett et al. concluyeron que los átomos localizados en los bordes y vértices de la estructura cubo octaédrica no son tan activos como los encontrados dentro de los planos cristalográficos y que para electrocatalizadores de platino, con alta dispersión y en medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N, la reducción de oxígeno ocurre primeramente en las caras del cubo octaedro.<sup>[23]</sup>

Estudios referentes al análisis del efecto del tamaño de partícula realizados por Sattler y Ross<sup>[19]</sup> (Fig. 1.14) realizaron mediciones de la cinética de reducción de oxígeno en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 98%<sub>w</sub> y 180°C para partículas de Pt altamente dispersadas, encontrando que la máxima *actividad másica* se obtenía en partículas con un tamaño promedio de 3.5 nm. Por encima y por debajo de este tamaño de partícula la actividad decrece. Para la actividad específica se tiene que conforme aumenta el tamaño del cristalito aumenta la actividad catalítica; esto se debe a que existe una mayor cantidad de átomos de Pt en los planos cristalográficos y por ende el área superficial de los sitios activos también aumenta; propiciando una mayor adsorción de oxígeno molecular.<sup>[19]</sup>

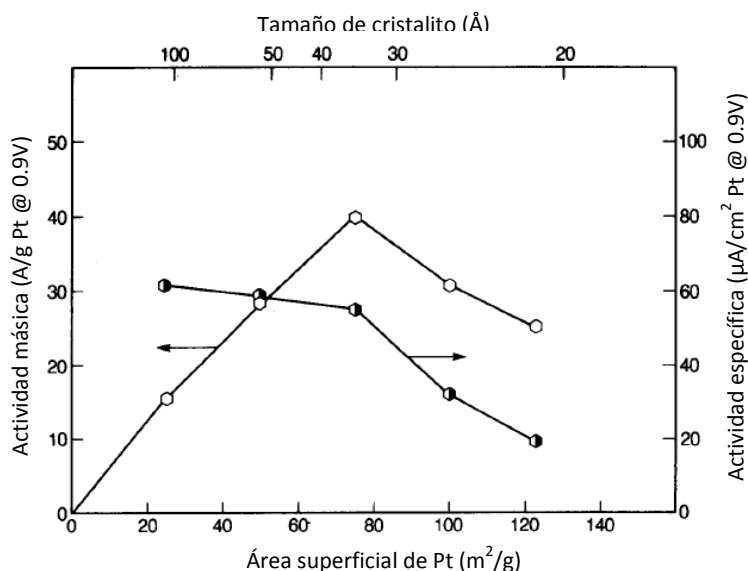


Figura 1.14 Efecto del tamaño de partícula en las actividades catalíticas de nanopartículas de Pt soportadas en carbón.<sup>[19]</sup>

La línea con círculos blancos corresponde al efecto que tiene el tamaño de partícula en la actividad en masa teniendo un máximo en 3.5 nm. La línea con círculos bicolors corresponde al efecto del tamaño en la actividad específica de platino, la cual muestra un comportamiento aproximadamente constante para grandes tamaños de cristalito, pero a medida que disminuye el tamaño la actividad decrece. Se aprecia la tendencia de la actividad específica de extrapolarse en el valor cero; lo que puede explicar que cuando un material de Pt se encuentra dispersado a nivel atómico, el área superficial solo corresponde al átomo de Pt como sitio activo y no existe actividad catalítica alguna ya que se necesita la interacción de varios átomos para modificar la estructura de los adsorbatos, implicando los efectos geométricos y electrónicos del material catalítico que se describieron con anterioridad.

Por todo lo anterior el desarrollo de catalizadores metálicos activos hacia la RRO implica un análisis crucial del tamaño de partícula donde se prefieren valores menores de 5 nm. Esto implica acondicionar las rutas de síntesis (Ver Anexo B) y el uso de sustancias químicas anti-aglomerantes que permitan lograr tal fin. La meta será verificar las variaciones de los dos tipos de actividades catalíticas con la finalidad de optimizar el material; recordar que la actividad específica y en masa involucran: ya sea el área superficial activa de Pt o la cantidad en masa de Pt respectivamente. Un mayor tamaño de cristalito incrementa la actividad específica, pero implica tener una menor cantidad de partículas; por lo que el área superficial activa disminuye. Un menor tamaño de cristalito (hasta determinado límite) permite tener una mayor área superficial activa que permitirá lograr con facilidad y rapidez los procesos de adsorción y descomposición del oxígeno para su reducción a agua. (Fig. 1.15) Como se apreció en la figura 1.14, un material a base de Pt de 3.5 nm mantiene tanto buena actividad superficial como en masa, lo que lo convierte en un catalizador óptimo para su aplicación en cátodos de celdas de combustible PEM.

El objetivo entonces es obtener nanopartículas activas y de gran área superficial pero a su vez se requiere el empleo de la menor cantidad posible de platino para reducir costos sin reducir la actividad. Recordando que quizá la actividad más relevante, desde el punto de vista económico, es la actividad en masa; donde dependiendo de la cantidad de Pt utilizado será el costo del electrodo; entonces resulta ser la principal variable a controlar para reducir los costos.

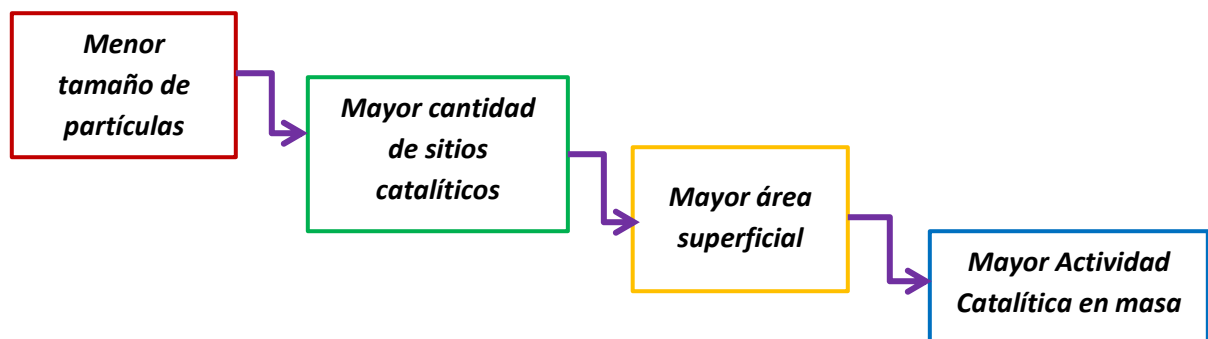


Figura 1.15 Importancia de la obtención de nanopartículas con tamaños de partícula pequeños.

## 1.6 Electrocatalizadores a base de aleaciones metálicas

Los procesos de adsorción y descomposición de los adsorbatos sobre la superficie metálica de la región catódica, ya sea a base de platino o de cualquier otro metal catalítico con actividad hacia la RRO, son de vital importancia para la transferencia electrónica que hace posible el proceso de reducción. En la medida en que se logre acelerar la cinética de tales procesos se conseguirá reducir el alto sobrepotencial de la RRO, teniendo con ello mejores cátodos para celdas de combustible; los cuales, mejorarán el desempeño global con la consecuente reducción de los costos si se considera la disminución de las cantidades en masa de los materiales nobles o su completa sustitución.

En la actualidad el platino sigue siendo por excelencia el mejor catalizador aunque se han investigado otros elementos como el paladio, rutenio, rodio entre otros. Sin embargo, la escasez de estos metales y su demanda en múltiples aplicaciones los vuelve altamente costosos. Ante tal problemática destacan dos alternativas: la primera es la investigación sobre el desarrollo de nuevos materiales que sustituyan completamente al Pt como material catalítico, esto mediante el empleo de metales no nobles más económicos <sup>[12]</sup> <sup>[16]</sup>; la segunda es la reducción significativa de las cantidades en masa de platino que se utiliza como catalizador mediante la aleación con otros metales no nobles y que al mismo tiempo mejoran sus propiedades electrocatalíticas, pero sin que esto comprometa su actividad catalítica hacia la RRO. (Fig. 1.16)

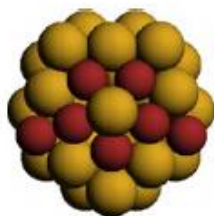


Figura 1.16 Modelo ilustrativo de una aleación bimetalica a nivel nanométrico. <sup>[24]</sup>

La reducción de las cantidades de Pt se consigue con la síntesis de aleaciones bimetalicas o trimetalicas, empleando metales nobles como: Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Ag y Au; elementos que por sí mismos presentan cierta actividad hacia la RRO, pero que en aleación con Pt consiguen mejorar las propiedades catalíticas en varios órdenes de magnitud. Al emplear el metal aleante en mayor proporción, como una especie de soporte, se consiguen reducir las cantidades del elemento activo Pt y se aprovechan mejor sus propiedades catalíticas. De acuerdo al Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE), hasta el año 2007 se había logrado disminuir eficientemente la cantidad de Pt a  $0.4 \text{ mg/cm}^2$  <sup>[12]</sup> en los catalizadores para celdas tipo PEM, manteniendo una buena actividad catalítica; pero los desafíos futuros a corto plazo son minimizar aún más esa cantidad.

Las aleaciones con metales nobles son costosas dado la escasez de los elementos, su purificación y su proceso de obtención. La tendencia actual es el empleo de metales aleantes de la primera serie de transición, que son mucho más económicos y abundantes, como: Fe, Co, Ni y Cu. Por ejemplo, catalizadores a base de Pt-Cu exhiben una actividad cuatro veces mayor hacia la RRO, comparada con catalizadores de Pt puro. Otro ejemplo es el paladio, el segundo elemento más activo hacia la RRO con una actividad en masa cinco veces menor que la del platino; sin embargo, al alearlo con Fe o Co se logran interesantes resultados y una actividad catalítica superior a la del Pt.<sup>[16]</sup>

La explicación generalizada sobre el efecto que tiene la incorporación de uno o más metales aleados con el platino es que estos metales le confieren nuevas propiedades intrínsecas al material catalítico; ya que se presentan efectos estructurales debidos a la geometría de los cristalitos, efectos debidos a la distribución de los sitios activos y efectos electrónicos causados por la modificación de la reactividad de la superficie metálica activa.<sup>[13]</sup> Los metales aleantes disminuyen las distancias interatómicas entre los átomos de Pt; formando estructuras electrónicas con vacancias en los orbitales  $5d$  que promueven, en el caso de un proceso de reducción, la donación de electrones desde la superficie del electrodo a los orbitales  $\pi$  de antienlace de la molécula de oxígeno, facilitando los procesos de adsorción, la formación de especies OH sobre la superficie de las partículas de la aleación y la consecuente disociación del  $O_2$ . Para un proceso de oxidación la transferencia electrónica ocurre a la inversa, es decir de la molécula de oxígeno a la superficie metálica.<sup>[25]</sup>

Una explicación más particular es la mencionada en el estudio realizado por Wu et al.<sup>[26]</sup> para la aleación de platino con níquel; donde se explica que la mejora en la actividad electrocatalítica hacia la RRO puede ser atribuida a dos efectos: el primero debido al aumento en la actividad de los átomos de Pt causada por la aleación con Ni; el cual, al tener una electronegatividad menor que la del Pt, facilita la desorción de las especies oxigenadas de la superficie de la aleación. Los efectos de la diferencia de electronegatividades se derivan de los cambios electrónicos a nivel atómico causados por la interacción de ambos metales. El segundo efecto es que el Ni, al incorporarse a la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del Pt, induce una contracción de la red estructural, este efecto contribuye a un cambio en las propiedades electrónicas que le permite al Pt debilitar con mayor facilidad los enlaces  $M-OH_{ads}$ .

Las primeras investigaciones sobre las aleaciones metálicas y su actividad hacia la RRO se enfocaron en el estudio de los diferentes componentes aleantes y las relaciones estequiométricas entre los metales; analizando su efecto en la actividad y estabilidad del material. Por ejemplo, algunas aleaciones en estudio fueron Pt-M (donde M= V, Co, Fe, Ni), usando como patrón de referencia al catalizador de Pt soportado en carbón para fines de comparación. Los estudios de actividad catalítica revelaron un incremento en el siguiente orden: Pt/C < Pt-Ni/C < Pt-V/C < Pt-Co/C < Pt-Fe/C.<sup>[27]</sup> Por lo que cobalto y

hierro son dos metales de transición con alto potencial de investigación en el desarrollo de nuevas aleaciones o soluciones sólidas.

Para el estudio referente al efecto de las composiciones de los metales, algunas que se analizaron fueron: Pt<sub>3</sub>Co/C, Pt<sub>3</sub>Ni/C, Pt<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/C, Pt<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>/C y Pt<sub>1</sub>V<sub>1</sub>/C; encontrándose que no importando la relación estequiométrica entre el metal activo Pt y el metal base M, se tenía en todos los casos una mayor actividad que la del Pt/C. Sin embargo, la comparación entre las aleaciones preparadas con diferentes metales aleantes mostró que cuando el Pt interactúa con elementos como cromo, cobalto o titanio, se consigue una mejor estabilidad que con las aleaciones de V, Fe o Ni. Este efecto puede explicarse debido a que el Cr, Co y Ti mantienen un mayor grado de aleación; formando fuertes enlaces con el Pt lo que mejora las propiedades catalíticas y presentan una mayor resistencia al medio electrolítico comparado con las aleaciones con Fe, V y Ni. <sup>[27]</sup>

## 1.7 Electrocatalizadores tipo núcleo - coraza (Core - Shell)

Uno de los frecuentes problemas que presentan las aleaciones de Pt con metales no nobles es que el medio electrolítico degrada al material catalítico debido a la disolución del metal no noble. Elementos como el Co, Fe o Ni, son vulnerables a las condiciones ácidas en las celdas PEM. Además el platino ayuda a disolver más rápidamente al metal no noble que actúa como ánodo de sacrificio debido a efectos galvánicos. Esta situación puede solucionarse con la incorporación de un elemento que decore la estructura envolviendo a los elementos susceptibles de degradación; y si además con ello se consigue disminuir la cantidad en masa de los elementos nobles activos hacia la RRO, entonces se constituye una nueva presentación de materiales catalíticos: las estructuras núcleo-coraza.

Las nanopartículas Núcleo - Coraza, conocidas en la literatura científica como Core - Shell, son estructuras que en años recientes se han convertido en una opción novedosa para su aplicación como catalizadores en la reducción de oxígeno. Con ellas se busca reducir la cantidad de Pt utilizado y maximizar su área activa al formar una delgada capa del metal noble, en forma de coraza, sobre un núcleo de nanopartículas de un metal no noble. La coraza protege al núcleo de los efectos de degradación que puede sufrir el metal no noble debido a la disolución por la interacción con el medio electrolítico, lo que aumenta la estabilidad del material. Al igual que en las aleaciones en las nanopartículas Core - Shell se presentan diferentes efectos electrónicos, estructurales y geométricos causados por la interacción entre los metales. Los Core - Shell se pueden considerar como aleaciones metálicas aunque mantienen un ordenamiento diferente de los átomos que conforman el cristalito.

Básicamente existen cinco tipos de ordenamientos que pueden encontrarse en el estudio de nanopartículas aleadas y se clasifican en dos grupos<sup>[24]</sup>:

❖ **Nanopartículas mixtas**

- **Ordenamiento pseudocristalino:** En este tipo se mantiene un patrón de ordenamiento que se repite en todo el cristalito. (Fig. 1.17, C parte inferior)
- **Ordenamiento aleatorio:** Corresponde a un patrón de ordenamiento que no se repite en la estructura. Ejemplo de esto es una solución sólida. (Fig. 1.17, C parte superior)

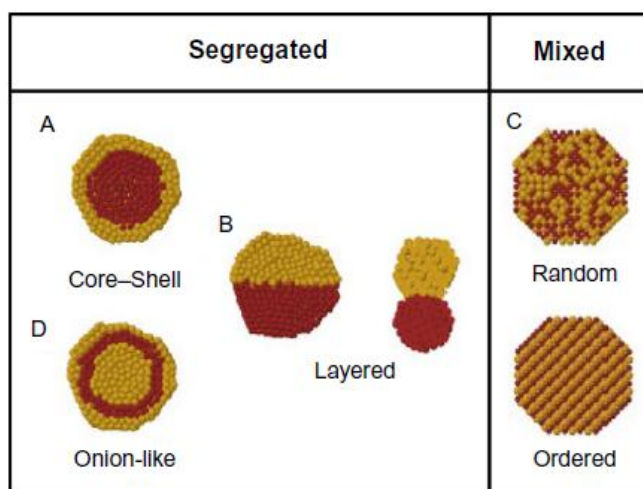


Figura 1.17 Diferentes tipos de ordenamientos atómicos en aleaciones.<sup>[24]</sup>

❖ **Nanopartículas segregadas (separadas)**

- **Ordenamiento por segregación en capas:** Consiste en dos conjuntos de átomos A y B unidos por una interfase A-B. Su configuración tiene dos distintas fases por lo que el conjunto mantiene diferentes propiedades químicas y físicas. También reciben el nombre de partículas Jano debido a las dos caras con las que se le representaba al dios romano en la antigüedad. (Fig. 1.17, B)
- **Ordenamiento por segregación Core - Shell:** Consisten en un núcleo formado por un conjunto de átomos A cubierto por una coraza de átomos B. Esta configuración es común en diferentes aleaciones metálicas cuando uno de sus componentes se segrega a la parte superior de las partículas. (Fig. 1.17, A)

- **Ordenamiento multishell o tipo cebolla:** Son estructuras Core - Shell con más de una coraza concéntrica a semejanza de una cebolla. Estructuras estables de este tipo fueron predichas a partir de simulaciones de cómputo para el crecimiento de partículas de Cu-Ag, Ni-Ag, Pd-Ag, Co-Rh y Pd-Pt por ejemplo <sup>[24]</sup>. (Fig. 1.17, D)

Algunos factores que influyen en la conformación de los ordenamientos anteriores son <sup>[24]</sup>:

**Fuerza relativa de los enlaces:** si los enlaces entre átomos A-B son los más fuertes, entonces se favorece una mezcla de ambas especies, de lo contrario se favorece la segregación; lo que derivaría en una estructura Core - Shell o de capas. Si una especie atómica tiende a formar fuertes enlaces homonucleares entonces se favorece la formación de un núcleo.

**Energías superficiales en los átomos:** en un conjunto de elementos A y B, los elementos con menor energía superficial tienden a segregarse a la superficie.

**Tamaño relativo de los átomos:** los átomos de tamaño pequeño tienden a conformar el núcleo; el cual experimenta fuerzas de compresión. Los átomos de mayor tamaño tienden a formar corazas alrededor del núcleo y experimentan fuerzas de expansión.

**Transferencia de cargas:** la transferencia electrónica se lleva de elementos con menor a mayor electronegatividad; lo cual favorece el mezclado atómico debido a la maximización de las interacciones Coulómbicas atractivas. En pequeñas nanopartículas los elementos más electronegativos ocupan preferentemente sitios superficiales.

**Fuerza de enlace de los sustratos o ligandos superficiales:** Los elementos que se enlazan más fuertemente a ligandos, como los surfactantes, pueden ser extraídos hacia la superficie de las nanopartículas soportadas o pasivadas.

La formación de una monocapa de Pt sobre la superficie del cristalito implica el incremento de los sitios activos de Pt debido a que se tiene la una mayor probabilidad de que cada átomo superficial tendrá participación en las reacciones electrocatalíticas. Adzic et al. <sup>[27]</sup> realizaron síntesis de monocapas de Pt sobre diferentes estructuras *Core* con el objetivo de mejorar la estabilidad de los materiales empleando para ello la técnica de deposición de cobre a bajos potenciales y desplazamiento galvánico. (Fig. 1.18)

Para ello primero se parte de un material aleado; por ejemplo Co-Au, el cual se somete a una elevada temperatura para segregar el Au hacia la superficie de las partículas formando una monocapa. Posteriormente mediante la técnica de deposición de Cu a bajos potenciales (underpotential deposition -



UPD en inglés) se deposita una monocapa de cobre que recubre al oro. Esto se consigue en una celda electroquímica con soluciones de  $\text{CuSO}_4$  0.5 M y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M como electrolitos.<sup>[28]</sup> Finalmente el Cu es sustituido por una monocapa de Pt mediante un desplazamiento galvánico debido a la diferencia de potenciales de reducción que mantienen ambos metales formando un par galvánico. El Cu se oxida donando electrones y formando especies  $\text{Cu}^{2+}$  que se incorporan al seno de la solución y las especies  $\text{Pt}^{2+}$  (encontradas en la solución como iones  $\text{PtCl}_4^{-2}$  de la sal  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  por ejemplo) se reducen aceptando los electrones cedidos por el Cu depositándose en la superficie del cristalito.

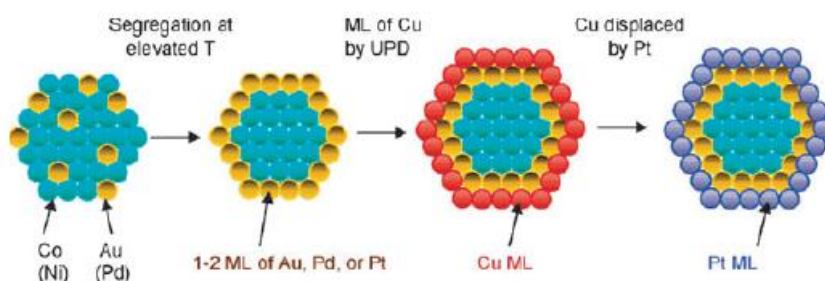


Figura 1.18 Modelo de síntesis de una monocapa de Pt sobre un núcleo de metal no noble.<sup>[27]</sup>

Diferentes materiales con esta estructura y con variación de composiciones han sido sintetizados en los cuales se verifica un mejoramiento de la actividad hacia la RRO. Adzic et al. en sus estudios de electrodo de disco rotatorio para catalizadores Core-Shell de Pd@Pt/C (el símbolo @ indica una configuración Core-Shell) con una carga activa de  $3.4 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  encontró que la actividad en masa - específica era entre 5 - 8 veces más alta que la desarrollada en el Pt/C. Además se obtenía una transferencia de cuatro electrones como ruta principal para la formación de agua. Estructuras similares como Pt@Pd<sub>3</sub>Co/C o Pt@Ir<sub>3</sub>Co/C fueron sintetizadas y estudiadas encontrando que ambos catalizadores mantenían una actividad en masa de 1.01 y 0.57 A/mg respectivamente. Estos valores excedían las metas establecidas por el DOE en el 2010 de 0.44 A/mg. Además las pruebas de durabilidad mediante voltamperometría cíclica mostraron que en potenciales de 0 a 1.2 V y usando como electrolito  $\text{HClO}_4$  0.1 M el Core-Shell aparentaba no tener pérdida de actividad después de 3000 ciclos.<sup>[27]</sup>

Las investigaciones actuales giran en torno al desarrollo de materiales Core-Shell. Se están explorando nuevos materiales variando las composiciones metálicas, empleando distintos metales de transición no nobles con una mínima decoración de Pt o de otro elemento activo hacia la reducción de oxígeno y optimizando las condiciones de síntesis (Ver Anexo B) así como los procedimientos de tratamientos térmicos para obtener materiales más activos y estables que los actualmente desarrollados. Cuando un material en estudio ha pasado las pruebas de caracterización física y electroquímica entonces se procede al desarrollo de los ensambles en membrana polimérica para su aplicación en celdas de combustible; sin

embargo, es necesario optimizar la cantidad de catalizador depositado en las membranas para acercarse o cumplir con las metas establecidas por el Departamento de Energía de los Estados Unidos. También es necesario explorar nuevas alternativas de soportes (Ver Anexo A) cuyo papel es esencial en la mejora de la actividad catalítica y estabilidad del material.

Para entender los mecanismos de la actividad RRO y su relación con los sitios activos, así como las composiciones óptimas y de mayor estabilidad en los cúmulos metálicos, es posible auxiliarse de los cálculos teóricos y de modelamiento a nivel electrónico mediante técnicas supercomputacionales como la DFT (Density Functional Theory) que recientemente han ganado mucho interés en estas áreas de conocimiento.

El desafío como siempre es buscar que los materiales candidatos para su aplicación como cátodos en las celdas de combustible tengan las siguientes características:

- Actividad hacia la RRO igual o mayor al Pt/C, además de una disminución parcial o total en la cantidad de Pt.
- Tamaños de partículas pequeños y homogéneos del orden de 1-5 nm que favorezcan una mayor área superficial, actividad específica y en masa en equilibrio.
- Que favorezcan el proceso de transferencia de 4 electrones para evitar la formación de  $H_2O_2$  el cual degrada los ensambles.
- Que tengan una buena estabilidad a las condiciones del medio electrolítico para su aplicación en celdas de combustible.

# *CAPÍTULO II*

## *Desarrollo experimental*

---

---

### 2.1 Motivación y alcances del proyecto

Con base en todo el marco teórico expuesto en el capítulo anterior se puede resaltar que la tecnología de las celdas de combustible será la opción energética viable a corto plazo pues permitirá la transición de los combustibles fósiles hacia una forma de generación de energía limpia y amigable con el medio ambiente. Uno de los desafíos para el desarrollo de esta tecnología radica en el mejoramiento de la actividad y estabilidad de los materiales electrocatalíticos; mismos que son la parte central del correcto funcionamiento de las celdas de combustible y donde los procesos de oxidación-reducción involucrados se ven en gran medida favorecidos con el uso de los catalizadores metálicos.

En los dispositivos de celdas de combustible la eficiencia se encuentra limitada por la reacción de reducción de oxígeno en la región catódica debido a una cinética lenta. En ese sentido el desarrollo de nuevos catalizadores metálicos que propicien el incremento de la actividad hacia la RRO es fundamental.

El material catalítico que por excelencia cataliza la RRO es el platino; sin embargo su elevado costo hace que el precio de la celda PEM aumente considerablemente y la convierta en una opción poco atractiva para su escalamiento y comercialización. Una de las formas de reducir las cantidades de Pt es combinar este metal noble con otro elemento de transición cuyo suministro no se encuentre limitado y que su aplicación sea mucho más barata. Otra ventaja con el uso de elementos de transición no-nobles (ej. Ni, Co, Fe etc.) además de disminuir los costos de aplicación, es que en muchos casos la actividad catalítica se ve incrementada, incluso por encima de la actividad del Pt solo.

Una de las estrategias más novedosas con el uso de aleaciones metálicas es la creación de materiales con una configuración núcleo-coraza (*Core-Shell*). Lo anterior no solo permite mejorar las propiedades catalíticas para la RRO, si no que disminuye considerablemente el porcentaje de Pt utilizado por lo que han ganado un gran interés en la comunidad científica del ramo.

El presente proyecto de investigación se desarrolló en el laboratorio de electroquímica del Departamento de Química del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN con el apoyo del equipo de investigación del Dr. Omar Solorza Feria. En este laboratorio se han investigado diferentes materiales y técnicas de síntesis con la finalidad de desarrollar electrocatalizadores para la reducción de oxígeno; los cuales al comprobar su actividad superior a la del Pt se escalan a pequeños prototipos de celdas de combustible en función de una aplicación específica.

Recientemente el desarrollo de catalizadores tipo Core - Shell ha tomado un relevante interés en el equipo de investigación del Dr. Solorza. Estudios anteriores con electrocatalizadores a base de níquel - platino (Ni@Pt)<sup>[29]</sup> han demostrado que el material mantiene una actividad hacia la RRO superior a la del Pt con tamaños de partícula menores de 10 nm. Estudios de Voltamperometría cíclica revelan que el material se asemeja al Pt; por lo que se infiere que el Pt en la coraza efectivamente cubre el Ni. Los resultados revelaron que el tratamiento térmico dado al catalizador Ni@Pt/C a 300°C y atmosfera reductora de H<sub>2</sub> mejoraba la estabilidad del material; se infirió que este aumento de estabilidad estuvo ligado al aumento de la cristalinidad de las partículas, lo cual disminuye el número de sitios con alta tensión estructural. Este material es un notable candidato para su aplicación en celdas de combustible y se encuentra en fase de escalamiento.

Todos estos hechos han dado pauta para investigar nuevos materiales Core - Shell, variando los núcleos metálicos, con la finalidad de usar metales no nobles de la primera serie de transición. Si el Ni generó resultados positivos para la RRO, entonces es posible suponer que sus vecinos inmediatos cobalto y hierro pudieran tener un comportamiento activo similar hacia la RRO. Se eligió al cobalto como candidato para el desarrollo de un Core - Shell dada su menor reactividad comparada con el hierro el cual es muy inestable pues se oxida rápidamente.

Por todo lo anterior el presente proyecto de investigación se basó en el diseño de un electrocatalizador tipo Core – Shell a base de un núcleo de átomos de cobalto sobre los que se le depositó una coraza de átomos de platino; logrando con esto reducir la cantidad de Pt utilizado en un 88% y llevar a cabo estudios de caracterización electroquímica y morfológica que permitieron obtener los parámetros cinéticos para su comparación con un catalizador comercial de Pt/C Etek. Los resultados mostraron un incremento en la actividad cinética para la RRO en comparación con el Pt considerado como referencia.

## 2.2 Metodologías de síntesis

### 2.2.1 Síntesis de nanopartículas de cobalto

Las nanopartículas de cobalto fueron sintetizadas mediante la reducción química (Ver Anexo B-5) del cloruro de cobalto hexahidratado disuelto en etanol, con Borohidruro de Sodio como agente reductor; tomando como referencia el procedimiento descrito por Noel Kristian et al. <sup>[30]</sup> con una serie de modificaciones para adecuarlo a los materiales disponibles y a las condiciones del laboratorio de electroquímica del CINVESTAV. El procedimiento se detalla a continuación:

Previamente se des-gasificaron 700 ml de Etanol (96% sin desnaturalizar) mediante burbujeo de nitrógeno y agitación magnética durante una hora con la finalidad de reducir la presencia de oxígeno disuelto en el alcohol evitando con ello la formación de óxidos en las etapas posteriores. Es necesario destacar que la atmósfera de  $N_2$  se mantuvo durante todo el proceso de síntesis. (Fig. 2.1)



Figura 2. 1 Des-gasificado del Etanol.



Figura 2. 2 Disolución de la sal precursora de Co y el TBAB

Se agregaron 1.5 g (6.31 mM) de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  y 2.04 g (6.32 mM) de Bromuro de Tetrabutil Amonio (TBAB) como agente surfactante al matraz con etanol des-gasificado para su disolución. La solución presentó una coloración rosa pálido. (Fig. 2.2) Durante este proceso el surfactante se adhiere a los iones metálicos por medio del  $R_4N^+$  (Fig. 2.3), mientras las cadenas alquílicas evitan la aglomeración de los iones metálicos mediante efectos de impedimento estérico y repulsión electrostática. <sup>[31]</sup> (Fig. 2.4)

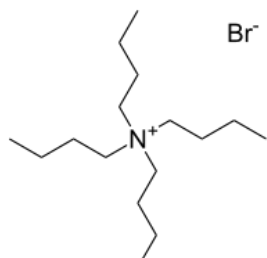


Figura 2.3 Estructura del TBAB. [Fuente: Wikipedia]

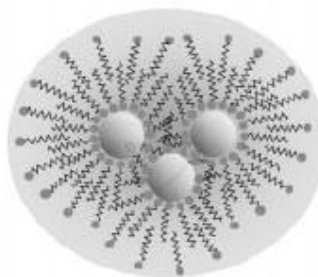


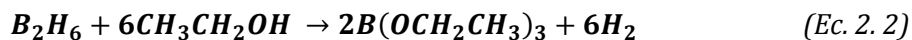
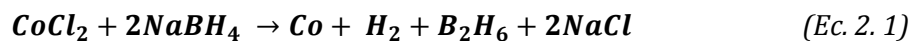
Figura 2.4 Representación coloidal de la estabilización de partículas metálicas de Pt. <sup>[31]</sup>

Después de una hora de agitación se adicionó de forma directa al matraz una solución de 957.5 mg (25.31 mM) de  $\text{NaBH}_4$  disueltos en 100 ml de etanol. Después de unos segundos se apreció la generación de burbujas de hidrógeno que se liberan de la síntesis; a su vez, la coloración de la solución cambió a negro con lo que se verificó cualitativamente que los iones de cobalto fueron reducidos a su estado metálico. La mezcla se refluxó por cuatro horas para asegurar la reducción completa del cobalto. (Fig. 2.5)



Figura 2.5 Montaje usado para la síntesis de nanopartículas de Co.

Las reacciones químicas efectuadas durante la síntesis son <sup>[30]</sup>:



El producto obtenido es un precipitado de color negro con características magnéticas que se comprueban cualitativamente debido a que el material se adhiere a la cápsula magnética de agitación. El material se lavó y centrifugó numerosas veces con una mezcla de agua desionizada y 2-Propanol hasta

apreciar que el solvente desechado es incoloro ya que en caso contrario se verifica la presencia del precursor de cobalto que no reaccionó en coloración rosa. Los lavados eliminan las sales formadas durante la síntesis, el surfactante y la sal precursora disuelta sin reaccionar.

El material se secó a aproximadamente 40-50°C manteniendo un flujo de N<sub>2</sub>. Finalmente el material se pulverizó y almacenó bajo el nombre de “NP-Co<sup>0</sup>”. (Fig. 2.6)



**Figura 2. 6 Polvo de nanopartículas metálicas de cobalto. Se aprecian sus propiedades magnéticas.**

### 2.2.2 Funcionalización del material soporte (Carbón Vulcan XC-72)

Dada la naturaleza del soporte se procedió a efectuar un tratamiento químico con la finalidad de remover impurezas así como llevar a cabo la funcionalización de la superficie. La adición de grupos funcionales en la superficie del soporte no solo incrementa el número de puntos de adsorción de los núcleos metálicos, lo cual a su vez permite una mejor distribución de partículas; si no que al mismo tiempo puede incrementar la actividad del soporte mismo.<sup>[32]</sup> Esta funcionalización permite mejorar las propiedades activas del electrocatalizador (Ver Anexo A) como lo concluyeron los trabajos desarrollados por Antolini.<sup>[33]</sup>

En una primera etapa 4 g de carbón Vulcan XC-72 se trataron térmicamente en un horno tubular a 400°C durante 4 horas manteniendo en todo momento un flujo de N<sub>2</sub>. Al término del tratamiento se retiró el tubo de cuarzo del horno para lograr que el material descendiera rápidamente su temperatura hasta enfriarse manteniendo en todo momento la atmósfera inerte. (Fig. 2.7) Este procedimiento permitió eliminar impurezas orgánicas de bajo y moderado punto de ebullición. Las pérdidas estimadas del material fueron menores del 2%.



**Figura 2. 7 Horno cerámico para tratamientos térmicos.**

Después del tratamiento térmico el carbón se colocó en un matraz bola para dispersarlo en aproximadamente 900 ml de una solución de  $\text{HNO}_3$  al 10%v. La mezcla se mantuvo en agitación magnética y se llevó a condiciones de reflujo por 10 horas. Al termino del tiempo se apagó el calentamiento dejando que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente. (Fig. 2.8)



**Figura 2. 8 Montaje para la funcionalización del Carbón Vulcan con  $\text{HNO}_3$ .**

La suspensión de carbón obtenida se filtró usando papel Whatman No. 42 y se realizaron números enjuagues con agua desionizada hasta que el pH del líquido filtrado se acercara a la neutralidad. (Fig. 2.9) El pH final fue de 6.0. El carbón obtenido fue secado en un horno a vacío a temperatura entre 90 - 100°C por 5 horas (Fig. 2.10). El producto final fue triturado y almacenado para su posterior uso. (Fig. 2.11)





Figura 2. 9 Filtrado y lavados del Carbón Vulcan.



Figura 2. 10 Carbón Vulcan después del secado.



Figura 2. 11 Almacenamiento del Carbón Vulcan XC-72

### 2.2.3 Soporte de nanopartículas de cobalto sobre carbón

Las nanopartículas de Co fueron físicamente soportadas sobre el carbón vulcan XC-72 previamente tratado. En 100 ml de 2-Propanol se mezclaron 100.5 mg del polvo de cobalto obtenido ( $NP-Co^0$ ) y 151.2 mg de carbón; las cantidades corresponden a una proporción en peso de 40% y 60% respectivamente. La mezcla se mantuvo en baño de ultrasonido durante 30 minutos para dispersar homogéneamente los polvos. (Fig. 2.12)

Posteriormente se llevó a agitación magnética por 2 horas. A continuación, se separó la mayor cantidad posible del solvente por medio de destilación. (Fig. 2.13)

El material se centrifugó y se secó a 40 - 50°C con atmosfera inerte. El material resultante se pulverizó finamente y se almacenó con el nombre de "40%Co/C".



Figura 2.12 Dispersión de los polvos de Co y Carbón Vulcan en 2-Propanol mediante baño de ultrasonido.



Figura 2.13 Proceso de separación del solvente mediante destilación.

## 2.2.4 Preparación del catalizador Co@Pt/C

Se dispersaron 212.5 mg del polvo 40%Co/C con 465.2 mg de TBAB (relación 1:1 molar respecto a Co) en 100 ml de agua desionizada. La mezcla se dispersó mediante ultrasonido durante 30 minutos para homogeneizar. Posteriormente la mezcla se sometió a agitación magnética y se adicionó lentamente en forma de goteo una solución de 45.6 mg de  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (ácido hexacloroplatínico hexahidratado) en 20 ml de agua desionizada.<sup>[29]</sup> Al término de la adición la mezcla se lleva a reflujo por 4 horas.

Las cantidades de los precursores se calcularon para mantener una composición teórica estimada de los metales como se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2. 1 Composiciones teóricas estimadas para el electrocatalizador Core - Shell Co@Pt.

Metal	Composiciones Másicas	Composiciones Molares
	% peso	% mol
Co	79.66	92.84
Pt	21.34	7.16

La reacción entre los reactivos es de carácter netamente electroquímico mediante un desplazamiento galvánico. Debido a la diferencia de potenciales de reducción el Co y el Pt forman un par galvánico. Las ecuaciones 2.3 - 2.5 permiten apreciar las magnitudes de los potenciales estándar de reducción de las especies involucradas. Dichas magnitudes indican la fuerza relativa con la que las especies adquieren un mayor carácter de agente oxidante, es decir, una mayor capacidad de aceptar electrones.<sup>[11]</sup> Con ello se verifica que las especies mantienen una tendencia decreciente de potencial:  $PtCl_4^{2-} > PtCl_6^{2-} > Co^{2+}$  que indica que las especies de Pt tienen una mayor tendencia de aceptar electrones en comparación con el Co.



El proceso de forma breve se describe: en la superficie de las nanopartículas metálicas los átomos de Co se oxidan donando electrones y forman especies  $\text{Co}^{2+}$  que se incorporan al seno de la solución; mientras tanto las especies  $\text{Pt}^{4+}$  (encontradas en la solución como iones  $\text{PtCl}_6^{2-}$  del compuesto  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) se reducen aceptando los electrones cedidos por el Co depositándose en la superficie del cristalito envolviéndolo por una delgada coraza. Con ello ocurre un desplazamiento de átomos de Pt por átomos de Co. Las especies  $\text{Co}^{2+}$  y los cloruros presentes en solución forman  $\text{CoCl}_2$  el cual es posible de observar en coloración rosa en el momento del centrifugado del material. (Fig. 2.14)

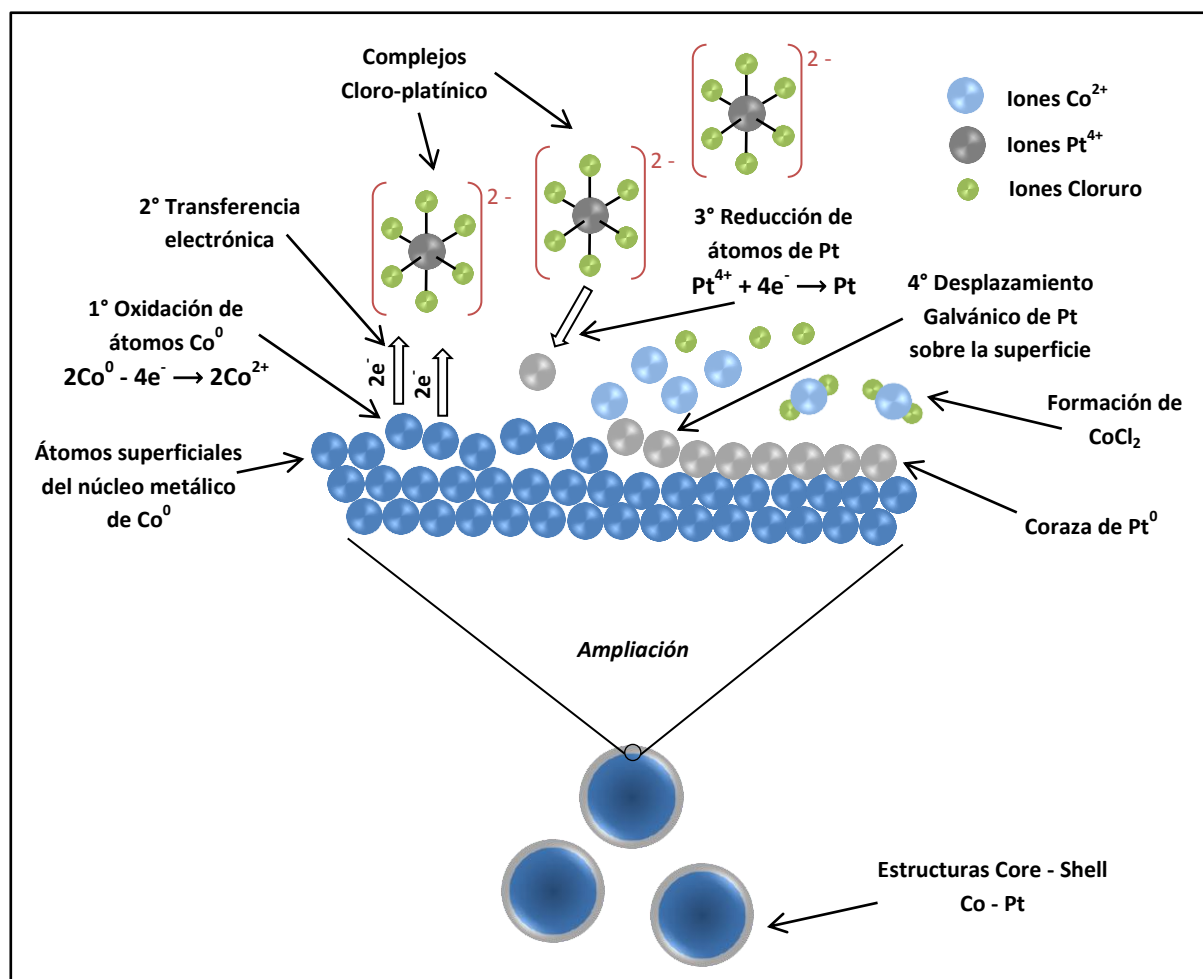


Figura 2. 14 Modelo representativo de la formación de nanopartículas Core - Shell Co@Pt mediante desplazamiento galvánico.

Al término del reflujo y enfriamiento de la mezcla el producto final se centrifugó y se lavó numerosas veces con una mezcla de 2-Propanol y agua desionizada hasta obtener el líquido incoloro; finalmente el material se secó a 40 - 50°C con atmosfera de N<sub>2</sub> (Fig. 2.15)

El catalizador se pulveriza finamente. Una propiedad cualitativa del nuevo material formado es que carece de notable magnetismo comparado con el polvo inicial de *NP-Co<sup>0</sup>*; lo que sugiere que el Pt mantiene una coraza que impide que el Co mantenga fuertes interacciones magnéticas con otras partículas vecinas.

El material catalítico sintetizado se conocerá de ahora en adelante como: ***Co@Pt /C***.



Figura 2. 15 Producto final: nanopartículas de ***Co@Pt /C***.

Para efectos de comparación de las propiedades catalíticas del material sintetizado se utilizó como patrón un catalizador comercial de la marca Etek a base de nanopartículas de platino soportado en carbón al 10%; el cual de ahora en adelante se conocerá como ***Pt/C-Etek***.

## 2.3 Caracterización física

### 2.3.1 Difracción de Rayos X en polvos

Para efectos del presente trabajo los catalizadores *Co@Pt/C* y *Pt/C Etek* (Comercial Pt al 10%w) se sometieron a análisis de difracción de rayos X en polvos en condiciones de baja temperatura (173 K), usando un equipo Bruker - Nonius modelo Kappa-CCD con radiación monocromática de Mo-K $\alpha$  ( $\lambda=0.7107$  Å) en un rango  $2\theta$  de 15° a 62.5° con un voltaje de aceleración de 50kV y 30 mA.

La determinación de la estructura de los materiales, el tamaño de los cristalitas, el análisis cuantitativo de las fases encontradas y el cálculo de los parámetros de celda unitaria se efectuaron con el software Topas Academic. El tamaño de los cristalitas promedio se calculó a partir del plano de difracción (111) de Pt. El análisis de los resultados se efectuará en el capítulo III. (Ver Anexo C-1 para más información sobre difracción de rayos X)

## 2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión

Para efectos de este estudio una pequeña cantidad del polvo de nanopartículas Co@Pt/C se dispersó en 2-Propanol con ayuda de baño de ultrasonido para preparar una tinta uniforme; de esta dispersión 10  $\mu\text{l}$  se soportaron en una rejilla de cobre para TEM 300 mesh con película Lacey/Carbon. La muestra se llevó a MET (TECNAI Instrument) operado con un voltaje de aceleración de 300 kV. El catalizador comercial Pt/C (E-tek 10% peso) se analizó en un MET (JEOL) operado con un voltaje de 200 kV. La técnica MET permitió conocer el tamaño de las partículas obtenidas, su morfología y su distribución. La distribución de tamaños fue calculada con base en un conteo aleatorio de partículas usando el software Digital Micrograph y los histogramas de distribución de tamaños usando el software Origin 8. Los resultados se analizarán en el Capítulo III del presente trabajo. (Ver Anexo C-1 para más información sobre microscopía electrónica de transmisión)

## 2.4 Caracterización electroquímica

### 2.4.1 Celda Electroquímica

Para las técnicas de caracterización electroquímica (Ver Anexo C-2) se realizaron mediciones potenciométricas en las que se utilizó una celda electroquímica, cuya configuración se ilustra en la figura 2.16.

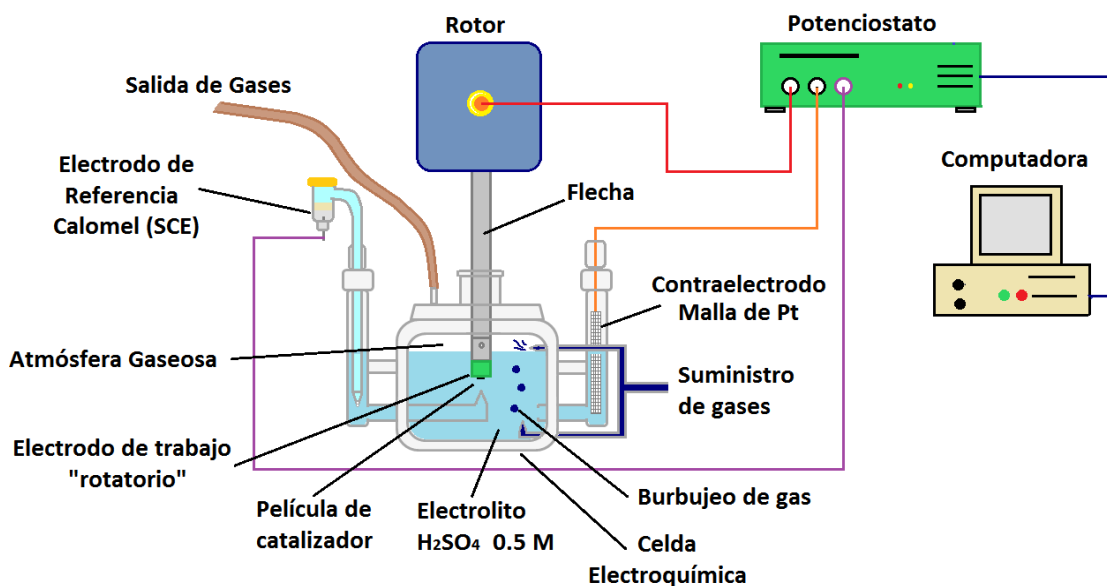


Figura 2. 16 Representación de la celda electroquímica y los elementos que la conforman.

La celda consta de un recipiente central que contiene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M como electrolito. A los lados se tienen acopladas dos extensiones que mantienen contacto con el electrolito donde se colocarán un **contraelectrodo** en lado derecho y un **electrodo de referencia** en lado izquierdo.

El contraelectrodo, también conocido como electrodo auxiliar, consiste en una malla de Pt (Fig. 2.17) que se emplea únicamente para hacer conexión eléctrica con el electrolito y de esta manera poder aplicar una potencial al electrodo de trabajo. Dado que el proceso que ocurre sobre el contraelectrodo no es de importancia suele emplearse un material inerte (metal noble o grafito) para evitar su disolución.



Figura 2. 17 Malla de Pt utilizada como contraelectrodo.

Por su parte los electrodos de referencia son semiceldas que mantienen un potencial conocido; el cual, permanece invariable a una temperatura constante y es independiente de la concentración del analito u otros iones que se encuentren en la solución de estudio. El electrodo de referencia universal es el electrodo estándar de hidrógeno, también conocido como electrodo normal de hidrógeno (SHE o NHE respectivamente por sus siglas en inglés). Por convención a este electrodo se le asigna un potencial de 0.000 V a cualquier temperatura, lo que lo hace idóneo para su uso en celdas electroquímicas que estén formadas por un SHE y otro electrodo; donde el potencial total desarrollado por la celda se le atribuye solo al otro electrodo.<sup>[11]</sup> Pero la desventaja del SHE es que al ser un electrodo gaseoso requiere de condiciones especiales y de mantenimiento adecuado; además de que el hidrógeno es altamente inflamable, motivo por el cual es poco usado en mediciones potenciométricas.<sup>[11]</sup> Para solucionar este problema existen otros electrodos de referencia como los preparados a base de calomelanos. Estos se preparan fácilmente en laboratorios usando una porción de Hg y  $\text{HgCl}_2$  para formar una amalgama; la cual, se deposita en un tubo adecuado que mantiene contacto con un alambre de Pt; todo está sumergido en una solución de KCl saturada (4.6 M). En el otro extremo del tubo de vidrio se tiene un tapón poroso que mantiene contacto con la solución del analito. (Fig. 2.18) Un electrodo de referencia saturado de calomelanos (SCE) mantiene un potencial de celda de -0.2444 V/NHE a 25°C de acuerdo a la literatura.<sup>[11]</sup>

Para las mediciones realizadas en este proyecto se utilizó un electrodo de calomelanos con un potencial de -0.2784 V/NHE a temperatura ambiente; sin embargo todos los resultados se reportaron con base al electrodo normal de hidrógeno realizando las conversiones adecuadas.

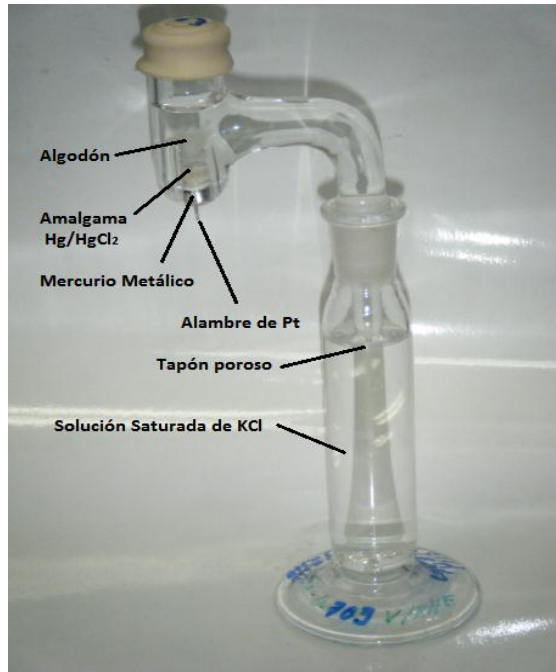


Figura 2. 18 Electrodo SCE preparado en laboratorio.

El potencial del SCE se obtuvo mediante la calibración del electrodo para lo cual se empleó un electrodo másico policristalino de Pt como electrodo de trabajo y se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica en medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M. Después de algunos ciclos de activación se obtuvo un perfil característico que es independiente de la forma del metal ya sea másico (como lo es el electrodo de trabajo de Pt usado para la calibración) o nanoparticulado como lo son los materiales a estudiar. (Ver Anexo C-2.1) Tal perfil se ha propuesto como un criterio de pureza donde es posible distinguir dos estados de débil adsorción - fuerte desorción de hidrógeno a potenciales menores de 0.4V; estos estados corresponden a picos que se observan en el voltamperograma a 0.12 y 0.26 V/NHE respectivamente en medio electrolítico de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M y corresponden a su vez con los sitios observados para la adsorción - desorción en superficies (110) y (100) respectivamente.<sup>[34]</sup> Los picos obtenidos experimentalmente se ubicaron en -0.1584 y -0.0184 V/SCE por lo que realizando los ajustes algebraicos para obtener los valores reportados<sup>[34]</sup> se obtuvo:

$$-0.1584 \text{ V} - x = 0.12 \text{ V} \quad x = -0.2784 \text{ V} \quad (\text{Ec. 2. 6})$$

Por tanto el valor que corresponde al potencial de celda del electrodo de calomelanos es -0.2784 V/NHE.

## 2.4.2 Preparación de electrodos de trabajo

Un electrodo de trabajo es el sitio donde se llevará a cabo una reacción de interés. El electrodo de trabajo usado en esta investigación consta de un pequeño cilindro hecho de un material polimérico con una base metálica y dentro del cual se encuentra un cilindro de carbón vítreo. El área superficial del carbón vítreo para el electrodo en este estudio fue de  $0.196 \text{ cm}^2$ . (Fig. 2.19)

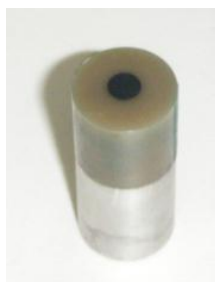


Figura 2. 19 Electrodo de trabajo.

Al electrodo se le dio un tratamiento, previo al análisis, el cual consistió en lijar la superficie mediante una hoja de papel lija de agua grano A-1000. El lijado se realizó desplazando el electrodo (con la cara del carbón vítreo hacia abajo) en contacto con la lija y con el debido cuidado se efectuaron desplazamientos en forma homogénea y usando un poco de agua para facilitar el proceso. Una vez lijado el electrodo se procedió a pulirlo con un poco de agua y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de  $0.3 \mu\text{m}$  de tamaño de gránulo. El electrodo se enjuagó y se llevó a ultrasonido unos segundos con un poco de agua y etanol para eliminar los residuos de la alúmina. El resultado fue una superficie con acabado espejo.

Para la cuantificación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  formado (Ver Anexo C-2.4) se utilizó un electrodo disco-anillo de trabajo (Fig. 2.20). La superficie del carbón vítreo fue de  $0.1257 \text{ cm}^2$ . Los EDAR tienen un anillo generalmente de Au o Pt al que se le administra un potencial diferente al aplicado en el disco de carbón y permite cuantificar la cantidad de especies de peróxido de hidrógeno formadas durante el análisis. El disco de carbón en los EDAR es desmontable lo que permite efectuar el proceso de limpieza anteriormente descrito sin dañar el anillo metálico.



F Figura 2. 20 Electrodo de trabajo disco-anillo. <sup>[35]</sup>



La preparación de los electrodos con el material catalítico se efectuó tomando como referencia la metodología de película delgada publicada por Schmidt et al. <sup>[36]</sup> Primeramente una determinada cantidad del polvo del material catalítico (Co@Pt/C o Pt/C Etek) se dispersa en isopropanol con ayuda de ultrasonido para formar una tinta catalítica. Posteriormente con la ayuda de una micropipeta se depositó una alícuota sobre la superficie de carbón del electrodo. (Fig. 2.21)



Figura 2. 21 Colocación de la tinta catalítica sobre el electrodo de trabajo.

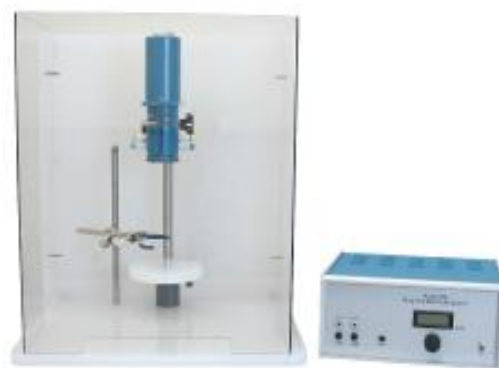
Al evaporarse el isopropanol se obtuvo una película fina del material catalítico y posteriormente se adicionó una alícuota de solución de Nafion<sup>®</sup> (5% Aldrich) diluida al 10% en isopropanol. El Nafion<sup>®</sup> funciona como conductor electrolítico.

En la tabla 2.2 se muestran las cantidades de polvos catalíticos y volúmenes del solvente utilizados en la preparación de “dos” de las tintas catalíticas empleadas para evaluar las propiedades electroquímicas de los materiales Pt/C Etek y Co@Pt/C. Se muestran los volúmenes de tinta y solución de Nafion<sup>®</sup> depositadas durante la preparación de los electrodos y las cargas catalíticas (estimadas) depositadas por unidad de área sobre el carbón vítreo. Para estas pruebas se utilizó un electrodo de trabajo con área superficial de 0.196 cm<sup>2</sup>. Cabe destacar que a lo largo de la investigación se realizaron numerosas tintas y pruebas con la finalidad de obtener reproducibilidad de resultados. Los datos de la siguiente tabla corresponden a una serie de pruebas que dieron resultados positivos como se verá posteriormente en el análisis de propiedades catalíticas.

Una vez evaporada la solución de Nafion<sup>®</sup> se enjuagó el electrodo con agua desionizada y dejando una gota sobre la superficie se llevó al montaje del electrodo rotatorio ensamblándolo a la flecha del rotor. (Fig. 2.22)

**Tabla 2. 2 Datos experimentales para la preparación de electrodos de trabajo.**

Catalizador	Tinta de catalizador dispersado		Volumen de catalizador depositado en electrodo ( $\mu\text{l}$ )	Volumen de solución de Nafion <sup>®</sup> depositado en electrodo ( $\mu\text{l}$ )	Carga de Pt depositada sobre área superficial del carbón vítreo. ( $\mu\text{g Pt}/\text{cm}^2$ )
	Cantidad de polvo (mg)	Volumen de isopropanol (ml)			
<b>Co@Pt/C (40% Co@Pt ; 20% Pt)</b>	<b>5.9</b>	<b>1.0</b>	<b>10.0</b>	<b>10.0</b>	<b>24.08</b>
<b>Pt/C Etek (10%Pt)</b>	<b>5.0</b>	<b>1.0</b>	<b>10.0</b>	<b>10.0</b>	<b>25.51</b>



**Figura 2. 22 Equipo de electrodo rotatorio usado en las mediciones potenciométricas.** <sup>[79]</sup>

El equipo de electrodo rotatorio se conecta a un potenciostato que es un aparato acoplado a una computadora y que permite realizar las mediciones potenciométricas que se describirán en las siguientes secciones. Básicamente lo que hace el potenciostato es aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo y al mismo tiempo registra la corriente eléctrica que se produce con cada variación de potencial. Para este trabajo experimental se realizaron numerosas mediciones potenciométricas para verificar la reproducibilidad de los resultados, primeramente se realizaron mediciones de EDR (técnica de Electrodo de Disco Rotatorio - Ver Anexo C-2) utilizando un potenciostato PARSTAT model 2273 (Fig. 2.23) y para la cuantificación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se realizaron mediciones de EDAR (técnica de Electrodo de Disco Anillo Rotatorio - Ver Anexo C-2.4) utilizando un bipotenciostato Autolab PGSTAT302N (Fig. 2.24).



Figura 2. 23 Potenciostato PARSTAT 2273.



Figura 2. 24 Bipotenciostato Autolab PGSTAT302N. [37]

### 2.4.3 Metodologías de evaluación electroquímica

Para las mediciones potenciométricas de los materiales Co@Pt/C y Pt/C Etek se prepararon los electrodos de trabajo como se describió en la sección anterior (Tabla 2.2) y se montaron en la celda electroquímica para su posterior inmersión en el electrolito. En todos los casos se utilizó un SCE como electrodo de referencia; sin embargo todos los potenciales estarán reportados en base al electrodo de referencia de hidrógeno. La temperatura del electrolito se controló en 25°C.

Las técnicas utilizadas fueron voltamperometría cíclica, electro-oxidación de CO, reducción de oxígeno mediante EDR y monitoreo de formación de peróxido de hidrógeno mediante EDAR. A continuación, de forma breve, se describirá la metodología de cada técnica.

#### ➤ a) Voltamperometría cíclica

La celda electroquímica fue llenada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M como solución electrolítica controlando la temperatura con un baño externo de agua recirculada a 25°C. Pevio a la inmersión del electrodo de trabajo, el electrolito se mantuvo con burbujeo de N<sub>2</sub> para desoxigenar la solución y evitar interferencias causadas por el oxígeno disuelto. El potencial inicial de inmersión se controló en 0.20 V/NHE para monitorear la posible presencia de cobalto segregado durante el primer barrido (que indicaría que el Pt no envuelve completamente al Co) y se utilizó un SCE como electrodo de referencia calibrado en -0.2784 V/NHE. La ventana de potencial fue de 0.05 V - 1.20 V referidos al NHE. La velocidad de barrido fue de 100 mV/s efectuando 30 ciclos de los cuales solo se reportó el primero y el final. El análisis de los resultados se efectuará en el siguiente capítulo.

## ➤ b) Electro-oxidación de CO

Una vez efectuados los estudios de voltamperometría cíclica se procedió a burbujear CO al electrolito ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M a  $25^\circ\text{C}$ ) durante 5 minutos manteniendo el potencial de inmersión en 0.10 V/NHE, esto con la finalidad de conseguir la adsorción del gas sobre la superficie activa de Pt en ambos catalizadores. Posteriormente se saturó el electrolito con  $\text{N}_2$  durante 10 minutos para desalojar el CO disuelto. La ventana de potencial se estableció en 0.05 - 1.20 V/NHE efectuando tres ciclos con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Un buen proceso de electro-oxidación de CO se obtiene cuando en el segundo barrido ya no se observa el pico característico a partir de 0.7 V, evidencia de que todo el CO adsorbido se oxidó y los sitios activos de Pt se desbloquearon como consecuencia de una limpieza potenciométrica. También debe de tomarse en cuenta una adecuada ventilación del laboratorio al momento de realizar la adsorción de CO y verificar que el flujo de gas que sale de la celda se dirija a una campana de extracción para evitar los efectos tóxicos del CO.

El cálculo de área superficial electroquímicamente activa de Pt (ECSA - Electrochemical Surface Area por sus siglas en inglés) con base en la electro-oxidación del CO se efectuó primeramente restando el segundo ciclo (obtenido del análisis) del primero e integrando matemáticamente el pico de oxidación del CO resultante con el uso del software Origin 8. El resultado numérico se dividió por la velocidad de barrido (20 mV/s) para obtener, mediante ajuste de unidades, la carga de Pt para la oxidación de CO en  $\mu\text{C}$  (Ec. 2.7). El resultado se divide por  $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ; valor que corresponde a la carga de adsorción para la formación de una monocapa de CO sobre la superficie metálica de Pt <sup>[38]</sup> (Ec. 2.8). El valor resultante corresponde al área activa de Pt en  $\text{cm}^2$

$$Q_{CO} = \frac{\int i dE}{2v} \quad (\text{Ec. 2. 7}) \quad S_{CO} = \frac{Q_{CO}}{420 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}} \quad (\text{Ec. 2. 8})$$

Finalmente se divide el área activa de Pt ( $S_{CO}$ ) por el producto de la carga catalítica de Pt ( $L_{Pt}$ ) en  $\text{mg}/\text{cm}^2$  y el área geométrica del electrodo ( $A_{geo}$ ) en  $\text{cm}^2_{geo}$ ; con ello se obtiene el ECSA (Ec. 2.9) en  $\text{cm}^2/\text{mg}$  que es igual a dividir el factor de rugosidad ( $r_f$ ) por la carga catalítica de Pt:

$$ECSA = \frac{S_{CO}}{L_{Pt} \times A_{geo}} = \frac{r_f}{L_{Pt}} \quad (\text{Ec. 2. 9})$$

La técnica de electro-oxidación de CO también permite calcular el ECSA a partir de la región de desorción de hidrógeno ya que se obtiene una línea base en esta región durante el primer ciclo del proceso, esta línea resulta ser una corrección que reduce los efectos de la capacitancia causados por el material de soporte. (Ver Anexo C-2.2) De esta manera el segundo ciclo del proceso es una voltametría cíclica que se puede restar del primer ciclo para obtener la región de desorción de hidrógeno. Utilizando la ecuación 2.10 se procedió a integrar dicha región y se dividió el valor resultante por la velocidad de barrido para obtener la carga de desorción de H<sub>2</sub> en μC. El resultado se divide por 195 μC/cm<sup>2</sup> que corresponde a la carga de adsorción para la formación de una monocapa de hidrógeno sobre la superficie metálica de Pt.<sup>[38]</sup> (Ec. 2.11). El valor resultante corresponde al área activa de Pt en cm<sup>2</sup>.

$$Q_H = \frac{\int i dE}{v} \quad (\text{Ec. 2. 10}) \quad S_H = \frac{Q_H}{195 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}} \quad (\text{Ec. 2. 11})$$

Finalmente empleando la ecuación 2.12 se obtiene el ECSA a partir de la región de hidrógeno de forma análoga al cálculo a partir de CO.

$$ECSA = \frac{S_H}{L_{Pt} \times A_{geo}} \quad (\text{Ec. 2. 12})$$

Ambos resultados del cálculo de ECSA vía CO y H deben ser muy similares entre sí. El cálculo del área activa es muy importante para su posterior uso en la evaluación de la cinética de reacción. El análisis de los resultados se efectuará en el siguiente capítulo.

### ➤ c) Reducción de oxígeno

Al concluir la electro-oxidación de CO se procedió a mantener el electrolito con burbujeo de O<sub>2</sub> para saturar la solución. El electrodo de trabajo ya sumergido en el electrolito se rotó para cada medición a velocidades de 400, 900, 1600 y 2500 rpm. Cada análisis comenzó hasta haber alcanzado un potencial estable a circuito abierto. La velocidad de barrido fue de 20 mV/s y la ventana de potencial de 0.3 - 1.0 V.

Las lineales obtenidas corresponden a datos de corriente en función del potencial los cuales se trasladaron a una hoja de cálculo y se dividieron los valores de corriente por el área geométrica del electrodo para obtener unidades de mA/cm<sup>2</sup> (densidad de corriente). Con base en la ecuación C-7 del Anexo C<sup>[38]</sup> se aprecia que es necesario calcular la densidad de corriente límite ( $j_L$ ) controlada por la

transferencia de masa por difusión. Esto se realizó obteniendo un promedio de los valores de densidad de corriente para valores de potencial menor de 0.33 V. (Ver Anexo C-2.3)

$$\frac{1}{j_i} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L} \quad (\text{Anexo C, Ec. C-7})$$

A continuación cada valor de densidad de corriente fue multiplicado por el inverso del factor de rugosidad  $r_f$  que corresponde a una relación de áreas (real y geométrica) dada por la ecuación 2.13<sup>[73]</sup>, esto con la finalidad de obtener la densidad de corriente medida ( $j_i$ ) en términos del ECSA de Pt.

$$r_f = \frac{A_{\text{real activa de Pt}}}{A_{\text{geo}}} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

Acto siguiente y con base en la ecuación C-12 del Anexo C<sup>[73]</sup> se obtuvo la densidad de corriente cinética controlada por transferencia de carga ( $j_k$ ) y corregida por transporte de masa para cada valor.

$$j_k = \frac{j_i j_L}{j_L - j_i} \quad (\text{Anexo C, Ec. C-12})$$

Finalmente se obtuvo el logaritmo base diez de cada valor de densidad de corriente cinética ( $j_k$ ) y se graficó versus el potencial aplicado para obtener el gráfico conocido como “*Pendiente de Tafel*”. Al obtener el promedio de los valores de densidad de corriente cercanos a 0.9, 0.85 y 0.8 V se obtiene la **actividad específica** reportada en mA/cm<sup>2</sup> de Pt para el material en cuestión.

Para la **actividad en masa** se multiplica la actividad específica por el factor de rugosidad y se divide por la carga catalítica de Pt depositada sobre el electrodo de acuerdo con la ecuación 2.14<sup>[73]</sup>. Para el Co@Pt/C inicialmente  $L_{Pt}$  fue de 24.08 µg Pt/cm<sup>2</sup> y para Pt/C E-tek de 25.51 µg Pt/cm<sup>2</sup> (Tabla 2.2).

$$j_{\text{másica}} = j_k \times \frac{r_f}{L_{Pt}} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

Para el cálculo de la pendiente de Koutecky - Levich usando como referencia la ecuación simplificada de Koutecky - Levich para densidad de corriente en función de la velocidad de rotación (Ec. 2.15) se procedió a graficar los valores del inverso de la densidad de corriente promedio, obtenida para potenciales menores de 0.33 V, de cada velocidad de rotación versus el inverso de la velocidad de rotación del electrodo (400, 900, 1600 y 2500 rpm).

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (\text{Ec. 2. 15})$$

El gráfico resultante debe ser una línea con tendencia recta cuya pendiente (B) debe de acercarse al valor teórico de  $12.49 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-0.5}$  que corresponde al electrodo de Pt para una transferencia de cuatro electrones en la RRO. [39] El análisis y la comparación de los resultados entre los catalizadores se efectuarán en el siguiente capítulo. (Ver Anexo C-2.3 para mayor información respecto a la reducción de oxígeno mediante EDR)

#### ➤ d) Monitoreo de la formación de peróxido de hidrógeno.

Esta técnica se realizó mediante un electrodo de trabajo disco-anillo preparado como se describió en la sección 2.4.2 mediante la técnica de película delgada para cada material catalítico con cargas de Pt (estimadas hasta ese momento) de  $25.51 \mu\text{g Pt/cm}^2$  para el Co@Pt/C y de  $24.08 \mu\text{g Pt/cm}^2$  para el Pt/C E-tek (Tabla 2.2). Las mediciones se realizaron en un Bi-potenciostato Autolab PGSTAT302N utilizando un SCE como electrodo de referencia (sin embargo todos los potenciales estarán reportados en base al electrodo de referencia de hidrógeno).

Una vez preparado el electrodo de trabajo se procedió a la determinación del factor de colección, para lo cual se realizaron mediciones de corriente-potencial utilizando como medio electrolítico una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Sulfato de sodio) 0.5 M + 10 mM de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Esta solución fue burbujeada con  $\text{N}_2$  para desoxigenarla. El potencial del anillo se mantuvo en 1.4 V mientras que el disco fue barrido en una ventana de potencial de 0.0 a 0.7 V. La velocidad de barrido fue de 20 mV/s y las velocidades de rotación fueron de 400, 900, 1600 y 2500 rpm.

Utilizando el mismo electrodo, se procedió a cambiar el electrolito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M y se aseguró de enjuagar perfectamente la celda antes de la adición del ácido. La solución ácida fue saturada mediante burbujeo de oxígeno, la medición de reducción se llevó a cabo mediante un barrido negativo desde 1.0 V hasta 0.1 V /RHE, las velocidades de rotación fueron las mismas que para el caso de la determinación del factor de colección.

Con base en la ecuación C-14 del Anexo C [39] fue calculado el factor de colección realizando el cociente negativo de los valores de la corriente medida en el anillo ( $I_R$ ) entre los valores de la corriente medida en el disco ( $I_D$ ) obtenidas del análisis con la solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

$$N = -\frac{I_R}{I_D} \quad (\text{Anexo C, Ec. C-14})$$

Posteriormente con las corrientes del disco y del anillo de la medición de reducción y con base en la ecuación C-15 del Anexo C se determinó la cantidad de  $H_2O_2$  generado durante el proceso de reducción de oxígeno utilizando el factor de colección previamente calculado.

$$X_{H_2O_2} = \frac{2I_R/N}{I_D + I_R/N} \quad (\text{Anexo C, Ec. C-15})$$

Si se obtiene una baja cantidad de peróxido formado (ej. <5%) a potenciales negativos entre 0.0 y 0.2 V , entonces se podrá inferir que la cinética de reacción para la RRO se efectúa principalmente por un mecanismo de transferencia de cuatro electrones para la formación de agua.

Los resultados de esta técnica se analizarán en el siguiente capítulo. (Ver Anexo C-2.4 para mayor información respecto al monitoreo de formación de peróxido de hidrógeno mediante EDAR)



# *CAPÍTULO III*

## *Análisis de resultados*

---

En este capítulo se presentan los resultados de los análisis de caracterización morfológica y caracterización electroquímica realizados a los catalizadores Co@Pt/C y Pt/C Etek, con la finalidad de efectuar una comparación entre ambos materiales y determinar si el catalizador sintetizado puede ser postulado como candidato para su futura aplicación como cátodo en una celda de combustible tipo PEM.

### 3.1 Caracterización física

#### 3.1.1 Microscopía electrónica de transmisión

En la figura 3.1 a-c se presentan las micrografías a bajas resoluciones tomadas de diferentes regiones de la muestra mediante MET para el material comercial **Pt/C Etek** que mantiene una proporción de 10% Pt respecto al soporte. Se observan nanopartículas de forma esférica bien definida y dispersadas uniformemente sobre la matriz de carbón.

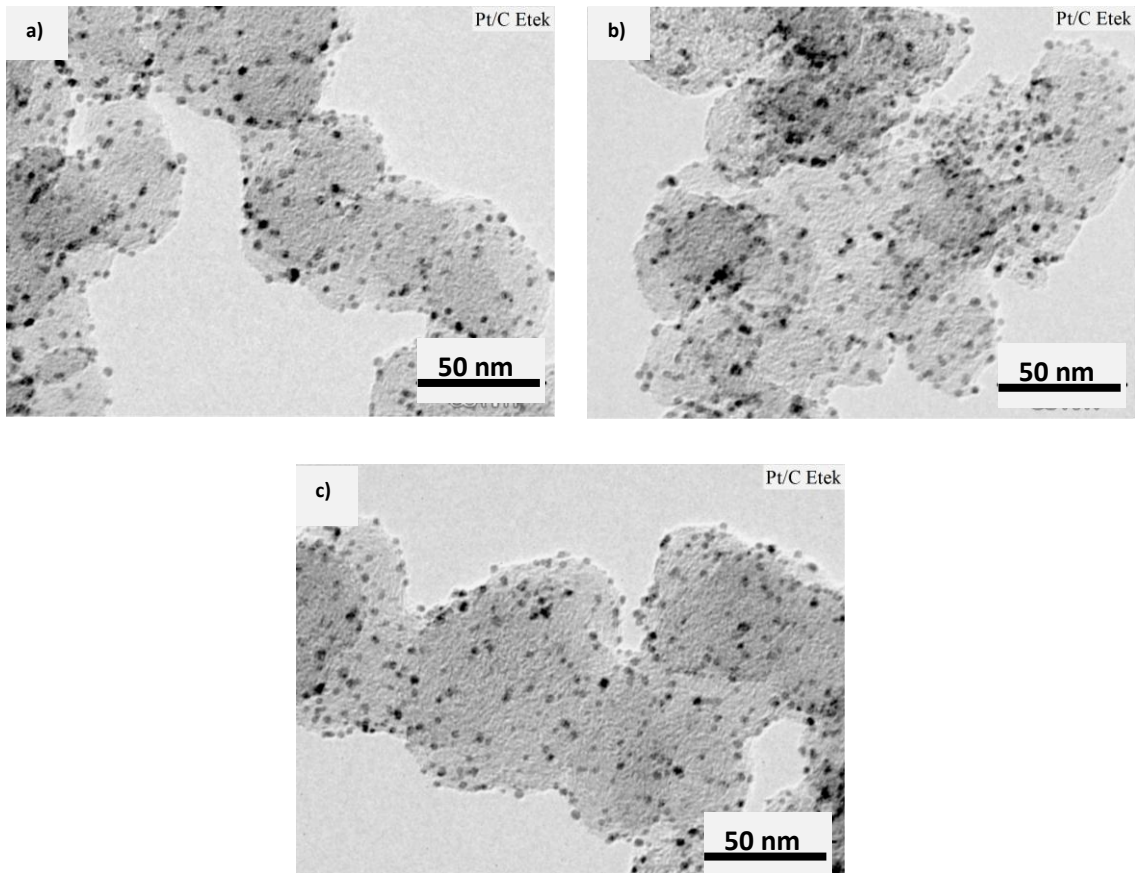


Figura 3. 1 (a, b, c) Micrografías obtenidas mediante MET para el material Pt/C Etek.

A partir de las micrografías obtenidas se determinó el tamaño de las partículas empleando el software Digital Micrograph que permite obtener una distribución de tamaños a partir de la cual puede establecerse un tamaño promedio. Los datos numéricos obtenidos se trataron con el software Origin 8 para la creación de un histograma que se presenta en la figura 3.2.

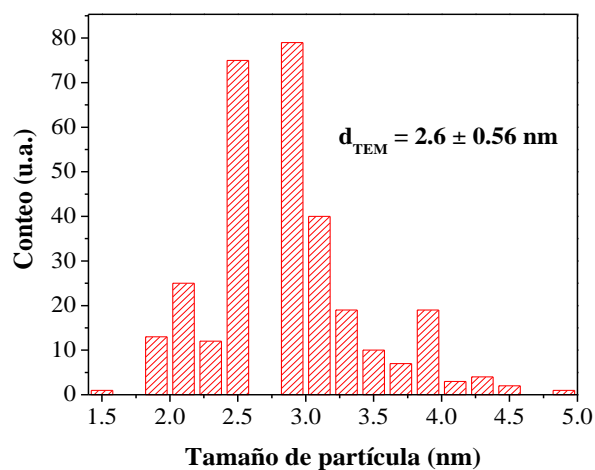


Figura 3. 2 Histograma de tamaños de partículas para el material comercial Pt/C Etek.

Al efectuar un promedio de la distribución de tamaños se establece que el tamaño de las partículas del catalizador *Pt/C Etek* es de  $2.6 \pm 0.56$  nm.

Para el material Core - Shell **Co@Pt/C** se obtuvieron micrografías de baja y alta resolución de diferentes regiones de estudio (Fig. 3.3 a-d).

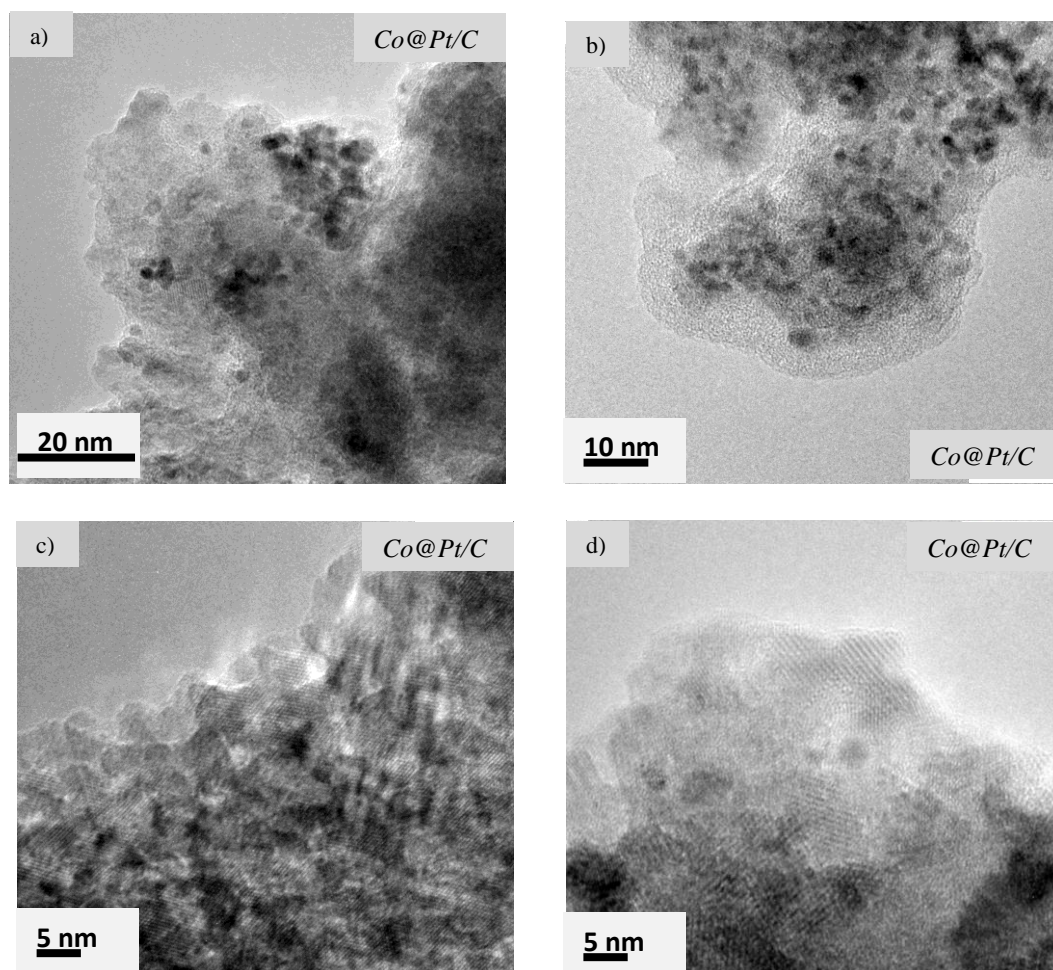


Figura 3. 3 Micrografías obtenidas mediante MET para el catalizador Co@Pt/C.

Para la muestra Co@Pt/C la figura 3.3 d muestra una imagen de alta resolución en la que es posible distinguir los arreglos de los átomos en planos cristalográficos; sin embargo, no fue posible distinguir la conformación Core-Shell. Es importante mencionar que para este material se tuvieron algunos problemas con la preparación adecuada para su análisis MET. La propiedad magnética del núcleo de cobalto hizo prácticamente imposible la separación de las partículas de manera individual, aun así fue posible distinguir partículas aisladas de forma esferoidal cuyo tamaño promedio estimado fue de  $3.88 \pm 1.79$  nm como se puede apreciar en el histograma de la figura 3.4. Dicho tamaño fue consistente con lo calculado mediante la difracción de rayos-X.

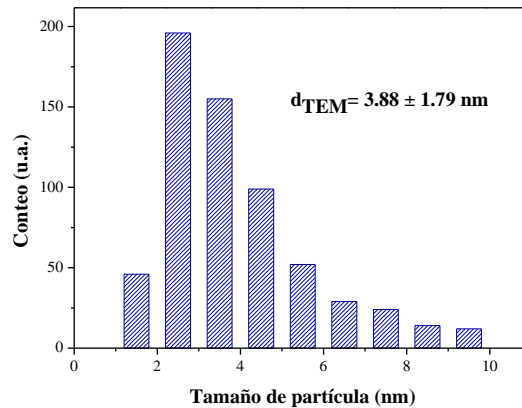


Figura 3. 4 Histograma de tamaños de partículas para el material Co@Pt/C.

### 3.1.2 Difracción de rayos X en polvos

La técnica de Difracción de Rayos X permitió determinar el tamaño de los cristalitas y el análisis cuantitativo de fases o composiciones de los elementos presentes. Las figuras 3.5 y 3.6 muestran el patrón DRX para el Pt/C Etek y para el Co@Pt/C respectivamente después de quitar el fondo. La línea azul en ambos difractogramas corresponde a los valores ajustados mediante un refinamiento utilizando el software Topas Academic y los gráficos de la parte superior muestran las diferencias entre los valores ajustados y los experimentales.

Para ambos catalizadores se establece una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) pertenecientes al grupo espacial Fm3m.

Para el *Pt/C Etek* (Fig. 3.5) solo se detectó la fase metálica del Pt y se determinó un tamaño de cristalito de 2.4 nm (consistente con MET) y su parámetro de red aproximado fue de 3.9231 Å de acuerdo a la base de datos cristalográfica (PDF 00-004-0802.)

La muestra Co@Pt/C (Fig. 3.6) mostró un patrón con características muy similares al Pt/C; sin embargo fue posible observar ligeras diferencias las cuales dieron indicios de diferencias estructurales importantes:

- i) El centro de los picos de difracción se encuentra desplazado hacia ángulos mayores, esto sugiere un fenómeno de compresión de la estructura cristalina asociada a la fase de Pt. (Tabla 3.1)
- ii) Los picos principales muestran un alza prolongada hacia ángulos mayores lo cual sugiere la presencia de una segunda fase diferente a Pt y que se asignó a la presencia del núcleo de Co.

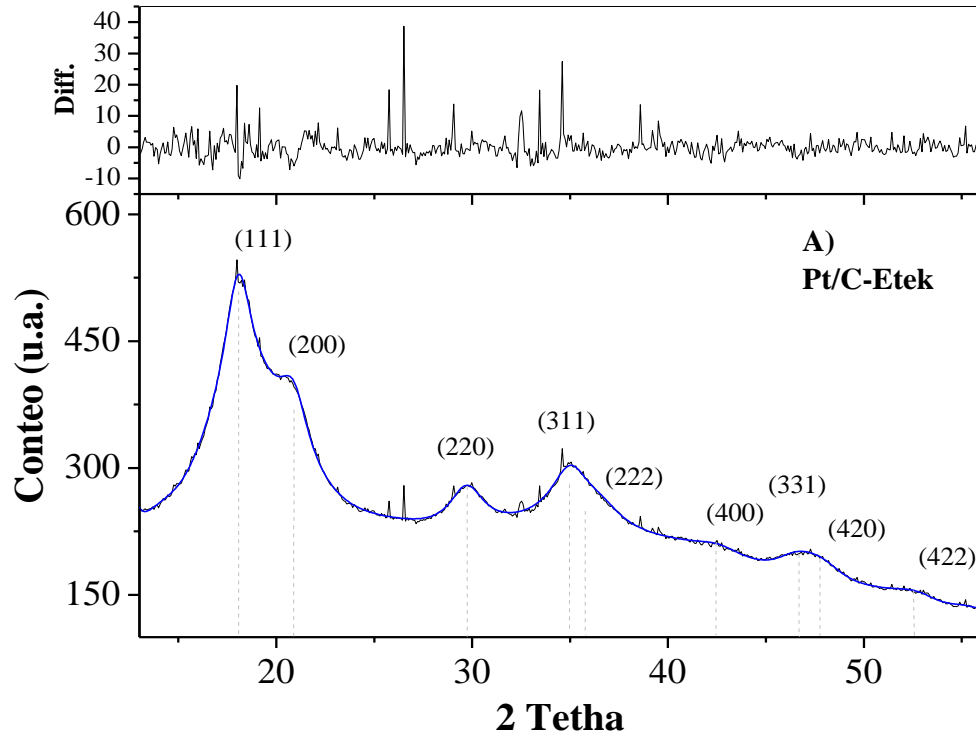


Figura 3.5 Patrón de difracción para el Pt/C Etek.

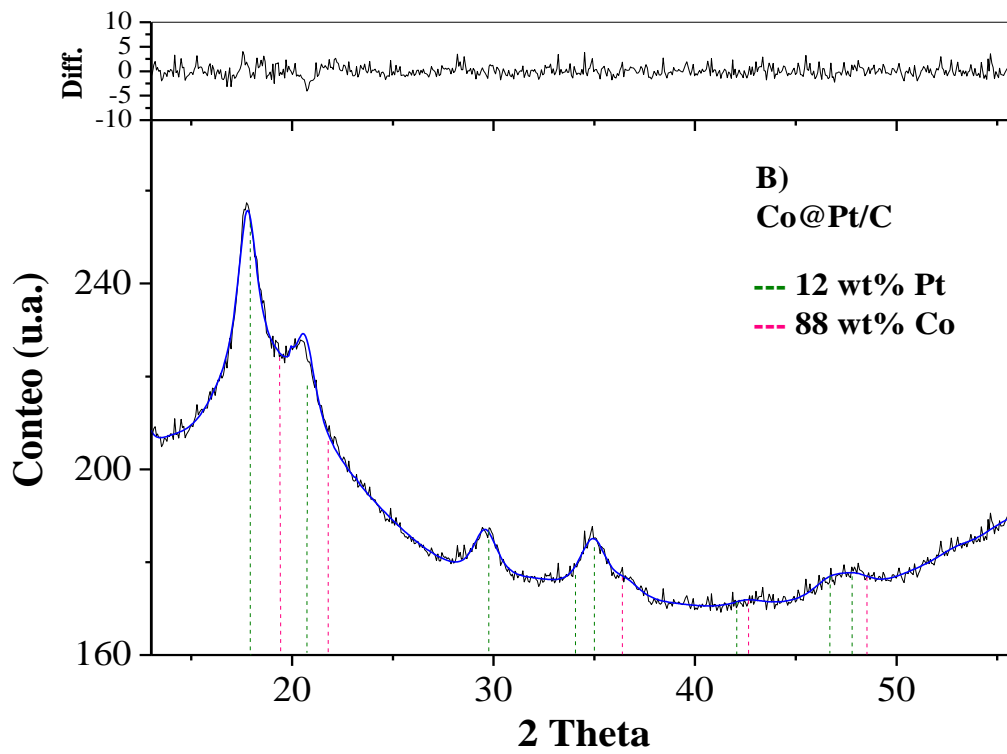


Figura 3.6 Patrón de difracción para el Co@Pt/C.

Aunque la determinación de los parámetros de red utilizando el método Rietveld puede tener una alta incertidumbre <sup>[40]</sup>, también permite obtener un indicio cualitativo de los cambios en la estructura cristalina para el catalizador núcleo-coraza. Una vez mencionado lo anterior y considerando que los datos son solo ilustrativos y no pueden tomarse como parámetros reales, fue posible observar una compresión en la distancia de enlace Pt-Pt (3.8741 Å) con respecto al Pt/C-Etek tomado como referencia (3.9120 Å) (Tabla 3.1); por otro lado la estructura de cobalto mostró una expansión con respecto a estructuras previamente reportadas (ej. Ref. [41]), lo cual concuerda con reportes previos en los cuales se trabajan con sistemas similares (ej. Ref. [42]).

**Tabla 3. 1 Tamaños de partícula y parámetros de red determinados de análisis MET y DRX.**

Catalizador	Tamaño de partícula (nm)						Parámetros de red Pt-Pt (Å)	
	MET	DRX		hkl (2θ)				
		Pt	Co	(111)	(200)	(220)		
Pt/C-Etek	2.6 ± 0.56	2.4	-	17.873	20.717	29.481	3.9120	
Co@Pt/C	3.8 ± 1.7	3.2	1.4	Pt/Co			Co	Pt
				18.24/19.55	21.09/22.61	30.01/32.2	3.6170	3.8741

El análisis cuantitativo de las fases revela la presencia de 12% de Pt y 88% de Co en composiciones de fracción peso con un error experimental de 0.57%. La proporción de los metales es aproximadamente consistente con la relación nominal que se utilizó para los cálculos de la síntesis del material donde se consideraba un 20% Pt y 80% Co. Para efectos de los cálculos de los parámetros electroquímicos se utilizaron las composiciones encontradas por DRX.

De acuerdo al ajuste del difractograma se estimó que los cristalitas tienen tamaños de 3.2 nm para la coraza de Pt y 1.4 nm para el núcleo de Co. Estos resultados son consistentes con los encontrados mediante MET.

## 3.2 Caracterización electroquímica

### 3.2.1 Voltamperometría cíclica

En la tabla 2.2 del capítulo anterior se mostró la carga catalítica de Pt que se estimaba que contenían los electrodos rotatorios al momento de su preparación; sin embargo al obtener las composiciones peso de los componentes de los materiales mediante DRX (Fig. 3.6) se procedió a corregir las cargas catalíticas que fueron de utilidad para los cálculos electroquímicos de las secciones posteriores. El Pt/C-Etek permaneció invariable no así para el Core-Shell. De esta manera, considerando los datos de preparación de las tintas y el volumen depositado en los electrodos ( $A = 0.196 \text{ cm}^2$ ) de la tabla 2.2, se tiene que:

#### **Para Pt/C-Etek**

$$5.0 \frac{\text{mg}_{\text{polvo}}}{\text{ml}_{\text{isopropanol}}} = 5.0 \frac{\mu\text{g}}{\mu\text{l}} \times 10 \mu\text{l}_{\text{tinta depositada}} \times \frac{10\% \text{ Pt}}{100\% \text{ Pt/C}} \div 0.196 \text{ cm}_{\text{geo}}^2 = 25.51 \frac{\mu\text{g Pt}}{\text{cm}^2}$$

#### **Para Co@Pt/C**

$$5.9 \frac{\mu\text{g}_{\text{polvo}}}{\mu\text{l}_{\text{isopropanol}}} \times 10 \mu\text{l}_{\text{tinta depos.}} \times \frac{40\% \text{ Co@Pt}}{100\% \text{ Co@Pt/C}} \times \frac{12\% \text{ Pt}}{100\% \text{ Co@Pt}} \div 0.196 \text{ cm}_{\text{geo}}^2 = 14.45 \frac{\mu\text{g Pt}}{\text{cm}^2}$$

La figura 3.7 muestra los voltamperogramas obtenidos de los materiales en estudio usando como electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M purgado con  $\text{N}_2$  y referidos al área geométrica del electrodo. El voltamograma de la línea punteada en color rojo corresponde al Pt/C Etek y el de la línea continua en color azul al Co@Pt/C. Se aprecia como ambos voltamperogramas mantienen una forma similar que corresponde al comportamiento asociado al electrodo de Pt másico policristalino consistente con los catalizadores de Pt nanoparticulado.<sup>[43] [44]</sup> (Ver Anexo C-2.1)

Durante el proceso de caracterización de los catalizadores, principalmente para el Co@Pt/C, el potencial de inmersión fue controlado a 0.2 V esto con el fin de monitorear procesos que pudieran estar asociados a la presencia de cobalto en la superficie y que pudiera afectar la estabilidad. De acuerdo con experiencias pasadas, los catalizadores núcleo-coraza con cargas bajas de Pt (ej. < 15 % wt) mostraron un pico de oxidación intenso durante el primer barrido entre 0.3-0.4 V; el cual se asoció a una incompleta formación de la coraza, esto permitía la lixiviación del núcleo hacia el medio electrolítico y por consiguiente la pérdida del catalizador.

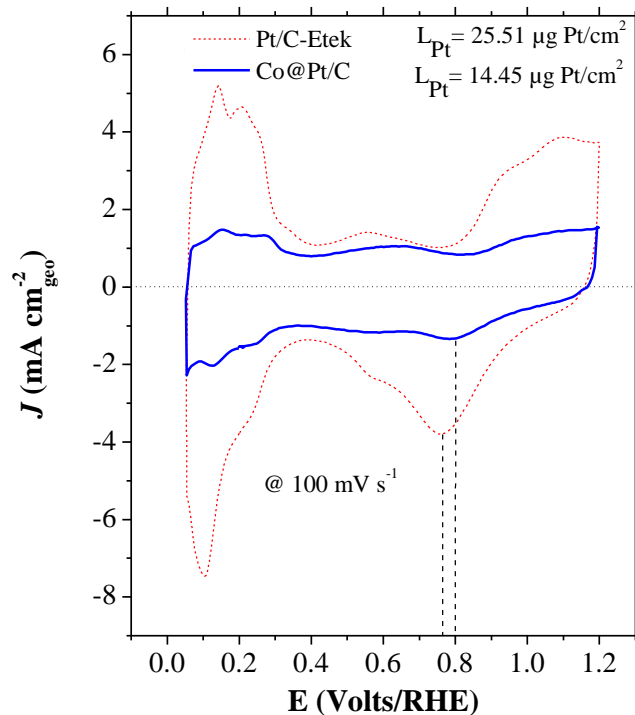


Figura 3. 7 Voltamperometrías Cíclicas de los electrocatalizadores.

En ese sentido el catalizador Co@Pt/C no mostró ningún pico asociado a la oxidación de Co a bajos potenciales ( $< 0.4$  V) durante el primer barrido catódico; por lo que esto es evidencia de que los átomos de cobalto no están expuestos al electrolito debido a que la coraza de platino envuelve completamente al núcleo; descartando con ello una posible segregación de Co hacia la superficie del catalizador. Este resultado ratifica los datos obtenidos y analizados mediante DRX.

De la figura 3.7 se observa que para el Pt/C Etek la región de desorción de hidrógeno a potenciales bajos (0.05 - 0.4 V) muestra dos picos característicos a 0.14 V y 0.205 V; los cuales corresponden principalmente a sitios de adsorción de hidrógeno débiles y fuertes respectivamente sobre el plano cristalográfico (110). Por otro lado para el voltamograma del Co@Pt/C se tienen picos a 0.15 V, 0.21 V y 0.27 V. Los primeros dos picos han sido atribuidos al dominio del plano (110) y el tercero a sitios de adsorción del plano (100).<sup>[34]</sup> Estos resultados confirman pequeñas diferencias en la superficie cristalina para ambos catalizadores.

Para la región de formación de óxidos a potenciales mayores de 0.7 V se observa que el Pt/C Etek mantiene un potencial de formación de especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  aparentemente más bajo que el del Co@Pt/C durante el barrido anódico. Este bajo potencial sugiere una menor energía de formación de especies oxidadas de platino sobre la muestra Pt/C-Etek. El cambio del potencial de oxidación de las nanopartículas de Pt ha sido asociado a diferentes fenómenos:



i) Diferentes estudios revelan que la adsorción de especies OH a bajos potenciales se asocia a la disminución del tamaño de los cristalitas ya que la oxofilicidad del catalizador se incrementa. [45]

ii) Por otro lado las modificaciones estructurales (ej. cambio de la distancia de enlace Pt-Pt) promovidas por la formación de aleaciones con metales 3d principalmente; así como modificaciones de las características electrónicas superficiales pueden también tener un efecto sobre los potenciales de oxidación/reducción del Pt [30] [46].

En nuestro caso distinguir cuál de estos fenómenos promueve estas diferencias en los potenciales de oxidación es difícil; sin embargo, es necesario mencionar que aunque el tamaño de partícula fue ligeramente menor para la muestra Pt/C-Etek también fue posible distinguir cambios en la estructura del Pt para el catalizador Co@Pt/C. Sin embargo, durante el proceso de barrido catódico (sentido de derecha a izquierda), el potencial máximo de reducción fue más positivo para la muestra Co@Pt/C lo cual concuerda con lo observado durante el barrido anódico y confirma que las especies Pt-O<sub>ads</sub> se encuentran adsorbidas con menor energía en este catalizador en comparación con el Pt/C-Etek; esto se traduce en una reducción más rápida de las especies oxidadas para la formación de agua, es decir mayor actividad catalítica hacia la RRO.

Finalmente en la figura 3.8 se muestra una comparación de voltamogramas del catalizador Co@Pt/C entre un barrido inicial y otro final. Después de 30 ciclos de potencial se observa una disminución mínima del área activa en la región de hidrógeno; lo cual es evidencia de que el catalizador Core - Shell mantiene una buena estabilidad por cortos tiempos; sin embargo, se requiere de un estudio más detallado sobre la estabilidad del material considerando un mayor número de barridos cíclicos.

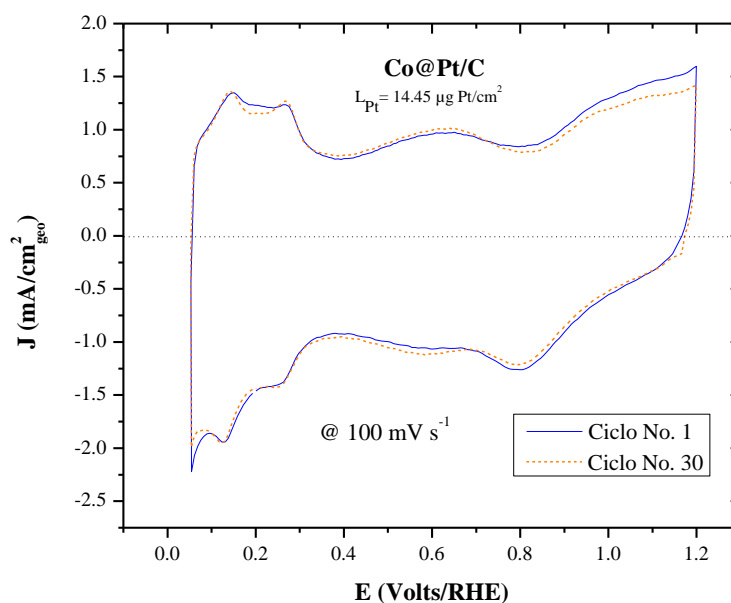


Figura 3. 8 Comparación de estabilidad del material Core - Shell.

### 3.2.2 Electro-oxidación de monóxido de carbono

La oxidación de monóxido de carbono es una reacción muy importante debido a que permite verificar la tolerancia que tienen los catalizadores al envenenamiento causado por esta molécula; además al adsorberse preferentemente sobre la superficie del Pt es posible determinar el número de sitios activos del material.<sup>[47]</sup> Las figuras 3.9 y 3.10 muestran el primero y segundo barrido de los voltamogramas de oxidación de CO para los catalizadores Pt/C-Etek y Co@Pt/C respectivamente.

Durante el primer ciclo se observa un pico característico (~0.8 V) que corresponde a la oxidación del CO en CO<sub>2</sub>; tomando como referencia el mecanismo de reacción de Langmuir - Hinshelwood<sup>[47]</sup> se tiene:

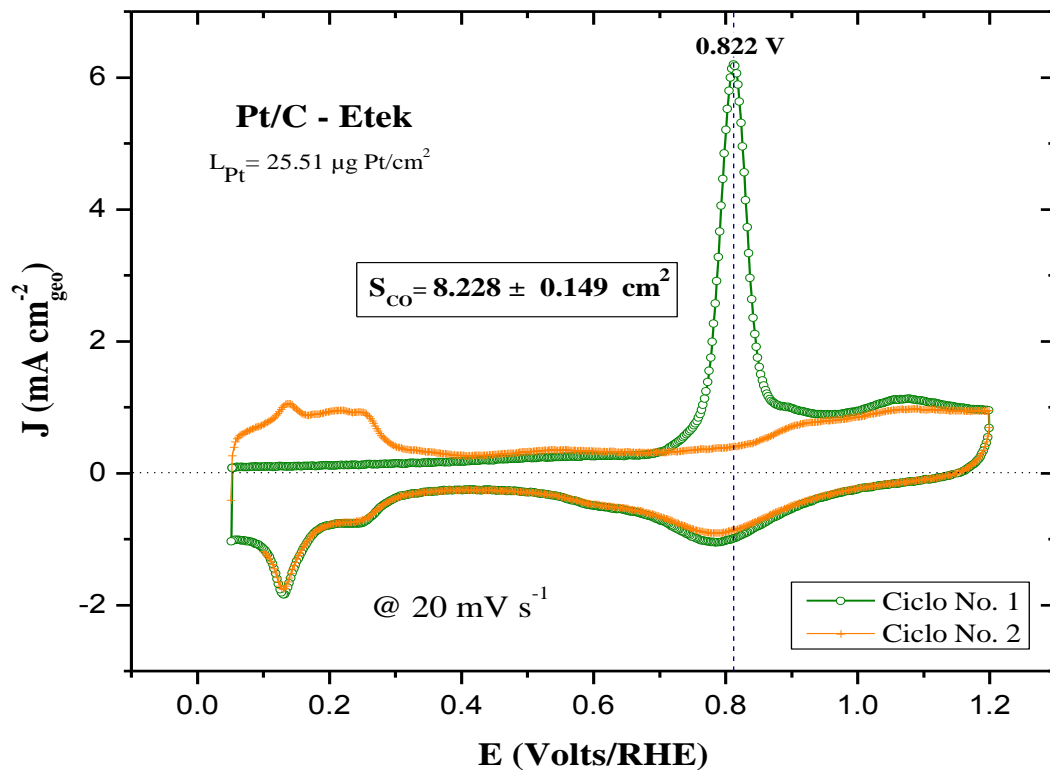
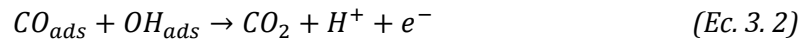
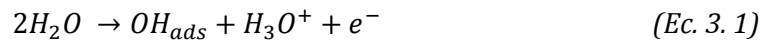


Figura 3. 9 Voltamograma para la electro-oxidación de CO en el Pt/C Etek.

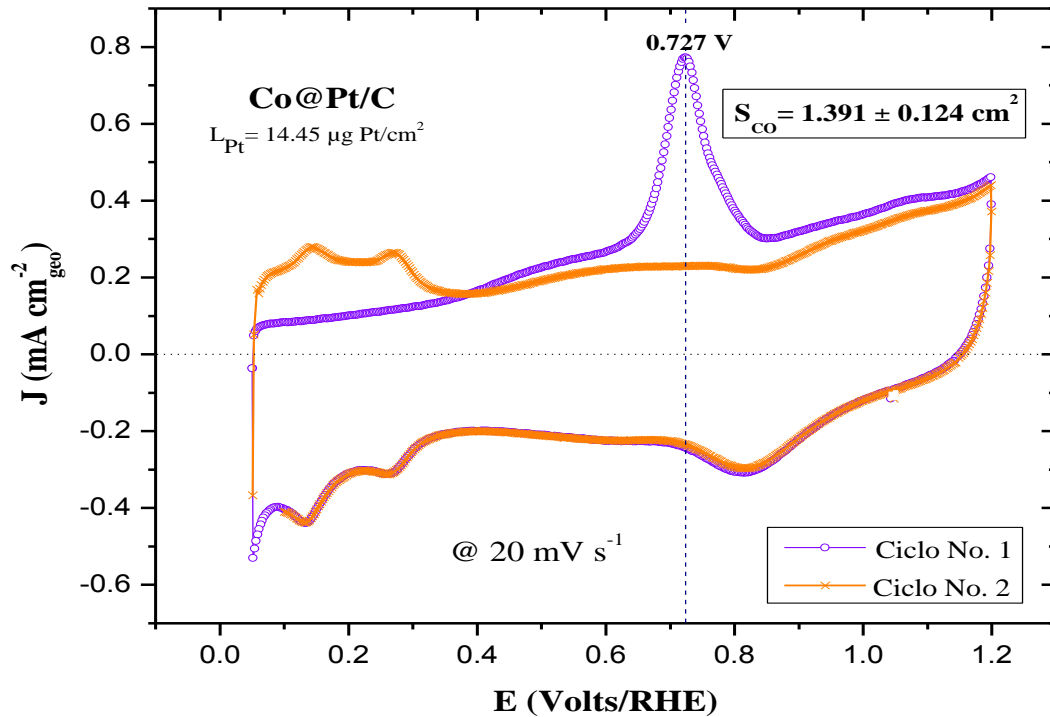


Figura 3. 10 Voltamperograma para la electro-oxidación de CO en el Co@Pt/C.

Durante el segundo barrido (color naranja en ambas figuras) no se observa el pico de oxidación de CO como consecuencia de que el CO adsorbido sobre el platino se ha transformado en  $\text{CO}_2$  para desprenderse en forma de gas. Algo importante de considerar en esta técnica es que si en el segundo ciclo aún se observan picos de oxidación asociados al CO esto indica que la solución aún contiene el gas disuelto y seguramente el tiempo de purgado con  $\text{N}_2$  fue muy corto o el flujo no fue suficiente para desalojar completamente el CO; por lo que es necesario repetir el análisis.

La figura 3.10 presenta los voltamogramas de la electro-oxidación de CO para el catalizador Core - Shell Co@Pt/C donde se observa un pico de menor tamaño y a un potencial menor debido a la presencia del segundo metal en comparación con el Pt - Etek. Cuando se integran los picos de oxidación y se comparan para ambos catalizadores se observa que el Pt/C Etek tiene una mayor densidad de corriente por unidad de área que el Co@Pt/C (aproximadamente 7 veces mayor). Esto se explica debido a que el Pt/C Etek tiene una mayor área activa como resultado de un menor tamaño de partícula en comparación con el material Core-Shell.

Por otra parte el primer ciclo del análisis también permite obtener la línea base que se forma entre 0.05 - 0.4 V para poder calcular el área activa mediante la región de desorción de hidrógeno. Ya sea a partir de la región de hidrógeno o del pico de oxidación de CO la determinación del área activa se efectuó

restando el segundo ciclo del primero e integrando, con el uso del software Origin, la región obtenida como se describió en la sección 2.4.3-b). El resultado numérico se dividió por la velocidad de barrido (20 mV/s) para obtener la carga de Pt (ya sea para la oxidación de CO o para la desorción de H) en  $\mu\text{C}$  a partir de las ecuaciones 2.7 y 2.10 según sea el caso. Retomando del capítulo anterior las ecuaciones correspondientes se tiene:

$$Q_{CO} = \frac{\int i dE}{2v} \quad (\text{Ec. 2.7}) \qquad Q_H = \frac{\int i dE}{v} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Cada resultado se dividió por  $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  o por  $195 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  que corresponden a la carga de adsorción para la formación de una monocapa de CO sobre la superficie metálica de Pt o a la carga de adsorción para la formación de una monocapa de hidrógeno sobre la superficie metálica de Pt <sup>[38]</sup> respectivamente. (Ec. 2.8 y 2.11). El valor resultante corresponde al área activa de Pt en  $\text{cm}^2$

$$S_{CO} = \frac{Q_{CO}}{420 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}} \quad (\text{Ec. 2.8}) \qquad S_H = \frac{Q_H}{195 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

Los valores de área activa de Pt obtenidas por CO presentados en las figuras 3.9 y 3.10 corresponden a los resultados promedio de varias pruebas realizadas.

Finalmente se dividió el área activa de Pt tanto por CO ( $S_{CO}$ ) como por H ( $S_H$ ) por el producto de la carga catalítica de Pt ( $L_{Pt}$ ) en  $\text{mg}/\text{cm}^2$  y el área geométrica del electrodo ( $A_{geo}$ ) en  $\text{cm}^2_{geo}$ . De esta forma es posible obtener el ECSA en  $\text{cm}^2/\text{mg}$  a partir de las dos regiones (Ec. 2.9 y 2.11).

$$ECSA = \frac{S_{CO}}{L_{Pt} \times A_{geo}} \quad (\text{Ec. 2.9}) \qquad ECSA = \frac{S_H}{L_{Pt} \times A_{geo}} \quad (\text{Ec. 2.12})$$

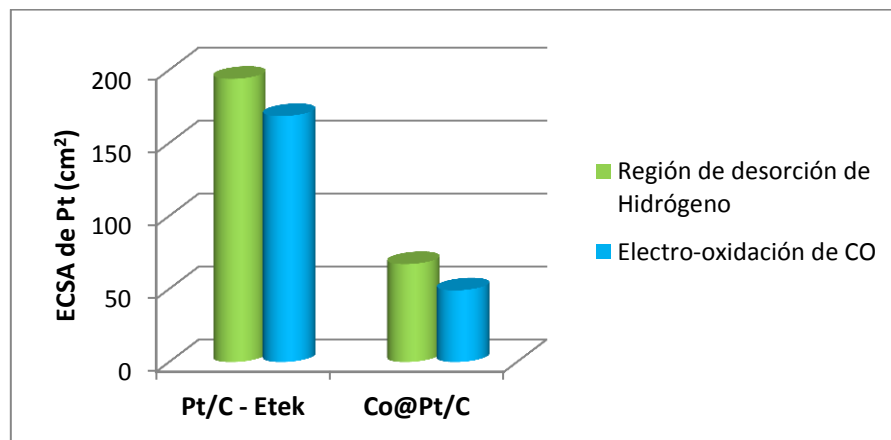
La tabla 3.2 muestra los resultados obtenidos para cada material.

Al realizar una comparación entre las áreas electroquímicamente activas de Pt obtenidas a partir de la región de desorción de hidrógeno y la oxidación de CO se tiene el gráfico de la figura 3.11.

**Tabla 3. 2 Resultados del cálculo de ECSA a partir de las regiones de CO y H<sub>2</sub>**

Catalizador	Región de integración	Área integrada mediante Origin 8.0	Carga de adsorción CO / H <sub>2</sub> $\mu\text{C}$	Superficie activa de Pt ( $S_{\text{CO}} / S_{\text{H}}$ ) $\text{cm}^2$	Carga de Pt depositada - $L_{\text{Pt}}$ ( $\mu\text{g Pt}/\text{cm}^2$ )	ECSA $\text{m}^2/\text{g}$
<b>Pt/C Etek (10%Pt)</b>	CO	3.63E-05	1814.98	8.228 $\pm$ 0.149	25.51	168.5 $\pm$ 6.3
	H <sub>2</sub>	6.58E-05	3288.57	9.432 $\pm$ 0.394		194 $\pm$ 5.8
<b>Co@Pt/C (40% Co@Pt ; 12% Pt*)</b>	CO	1.34E-05	669.99	1.391 $\pm$ 0.124	14.45	49.1 $\pm$ 1.3
	H <sub>2</sub>	7.45E-06	372.60	1.901 $\pm$ 0.105		67.1 $\pm$ 1.8

*\*Composición de acuerdo a resultados de DRX.*



**Figura 3. 11 Comparación de áreas activas de Pt entre los catalizadores.**

Se aprecia que la ECSA de Pt en cada catalizador es similar al obtenerla ya sea por hidrógeno o por CO. Las áreas por hidrógeno son ligeramente mayores lo que puede ser debido a los efectos de la capacitancia del material soporte a bajos potenciales ya que no se tiene bien definida una línea base como en el caso de la técnica de oxidación de CO. Para efectos de este trabajo se utilizó el área a partir de CO ya que es el valor más representativo debido a que está íntimamente ligado con la adsorción de moléculas de CO únicamente sobre los átomos de Pt expuestos y que conforman el área activa de los materiales. También es posible observar la diferencia considerable del área superficial entre ambos materiales de alrededor de 3.5 veces superior la del catalizador comercial respecto al material Core-Shell como resultado de un menor tamaño de partícula del Pt/C - Etek.

La técnica de CO también fue empleada para la determinación del tamaño de partícula de los materiales con la finalidad de comparar los resultados con los obtenidos mediante MET y DRX. Para ello se empleó la ecuación 3.3 que permite estimar el diámetro de una partícula considerando una forma cubo-octaédrica y suponiendo un modelo geométrico simple.<sup>[48]</sup>

$$d \sim \frac{6(3+\sqrt{3}) w_{Pt}}{5 A_{Pt} \rho_{Pt}} \quad (Ec. 3. 3)$$

Donde  $w_{Pt}$  es la cantidad de Pt depositado en gramos obtenida a partir de la carga catalítica de Pt ( $L_{Pt}$ ) multiplicada por el área geométrica del electrodo ( $A_{geo}$ ).  $A_{Pt}$  es el área activa de Pt en  $cm^2$  obtenida ya sea por la región de Hidrógeno o por el pico de oxidación de CO.  $\rho_{Pt}$  es la densidad del Pt correspondiente a  $21.15 \text{ g/cm}^3$ . Sustituyendo datos para el Pt/C - Etek se tiene:

$$d \sim \frac{6(3 + \sqrt{3}) \left( 25.51 \frac{\mu g Pt}{cm^2_{geo}} \times \frac{1 g Pt}{1 \times 10^6 \mu g Pt} \times 0.196 cm^2_{geo} \right)}{5 (8.228 cm^2) \left( 21.15 \frac{g}{cm^3} \right)} \times \frac{1 \times 10^7 nm}{1 cm}$$

$$d \sim 1.63 nm$$

Valor menor a los obtenidos por MET (2.6 nm) y DRX (2.4 nm).

Para el Co@Pt/C sustituyendo los datos correspondientes en la ecuación 3.3 se tiene:

$$d \sim \frac{6(3 + \sqrt{3}) \left( 14.45 \frac{\mu g Pt}{cm^2_{geo}} \times \frac{1 g Pt}{1 \times 10^6 \mu g Pt} \times 0.196 cm^2_{geo} \right)}{5 (1.391 cm^2) \left( 21.15 \frac{g}{cm^3} \right)} \times \frac{1 \times 10^7 nm}{1 cm}$$

$$d \sim 5.47 nm$$

Valor mayor a los obtenidos por MET (3.8 nm) y DRX (3.2 nm).

La inconsistencia de los resultados obtenidos por electro-oxidación de CO y los obtenidos por las otras técnicas puede deberse a la presencia de aglomeraciones o la incompleta remoción del agente surfactante durante los procesos de lavado del material Co@Pt/C. Las moléculas de agente surfactante

pueden bloquear los sitios activos de Pt evitando con ello que la adsorción de CO se lleve a cabo completamente sobre la superficie del material y como consecuencia el área electroquímicamente activa disminuye al momento de su determinación.

### 3.2.3 Determinación del factor de colección

La determinación de los coeficientes de colección del electrodo de trabajo (EDAR) se llevó a cabo en una solución electrolito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M +  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  10 mM. Las figuras 3.12 y 3.13 muestran las curvas potenciodinámicas de las corrientes en el disco y anillo obtenidas durante el barrido catódico sobre los catalizadores Pt/C-Etek y Co@Pt/C respectivamente. En ambos casos el proceso de reducción del ferricianuro hacia ferrocianuro estuvo controlado por difusión a potenciales menores de 0.4 V, la densidad de corriente fue proporcional a la velocidad de rotación de acuerdo con la ecuación de Koutecky - Levich.<sup>[49]</sup>

En los gráficos se aprecia la reducción de las especies  $\text{Fe}^{3+}$  del ferricianuro de potasio en la parte inferior y en la parte superior se efectúa el proceso de oxidación de las especies  $\text{Fe}^{2+}$  estableciendo una reacción reversible.

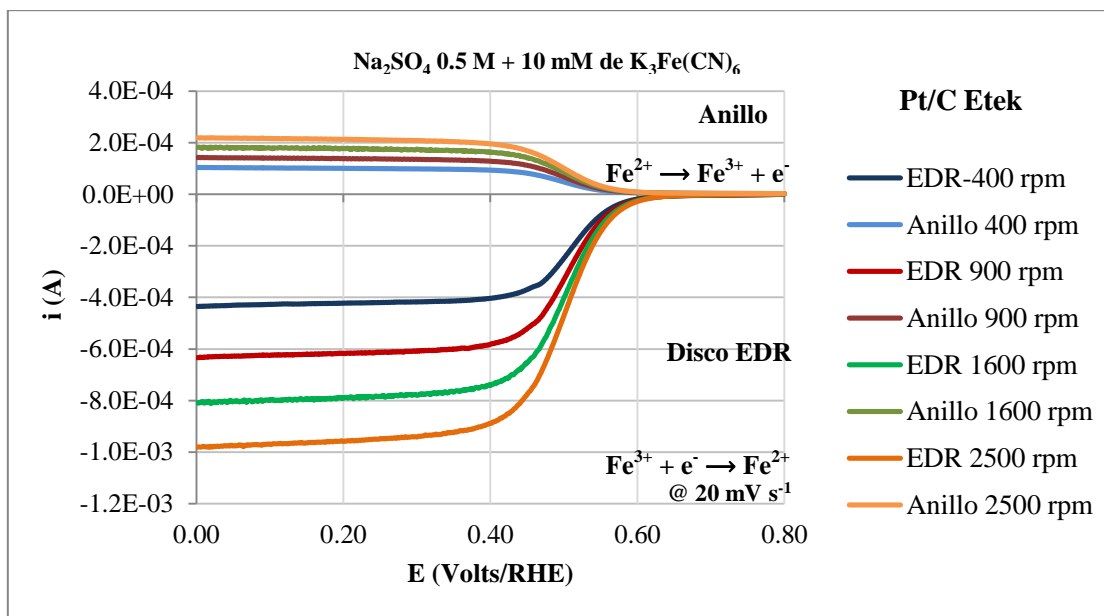


Figura 3. 12 Curvas corriente - potencial para el Pt/C Etek a diferentes rpm para la determinación del factor de colección.

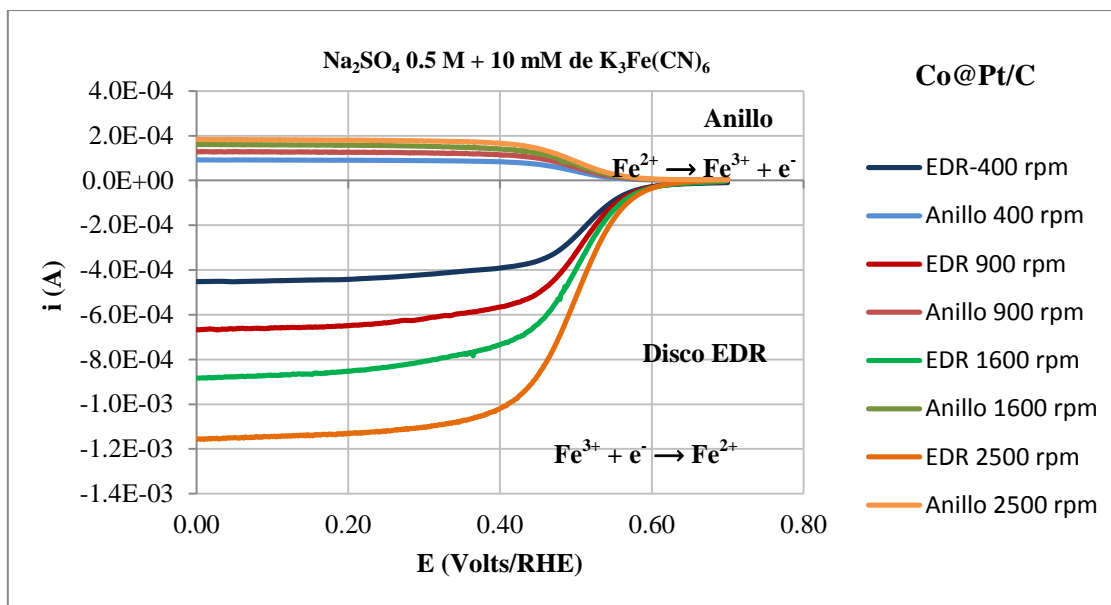


Figura 3. 13 Curvas corriente - potencial para el Co@Pt/C a diferentes rpm para la determinación del factor de colección.

Con las corrientes obtenidas en el disco ( $I_D$ ) y en el anillo ( $I_R$ ) del electrodo y retomando la ecuación C-14 del Anexo C se obtuvieron los coeficientes de colección de cada material.

$$N = -\frac{I_R}{I_D} \quad (\text{Anexo C, Ec. C-14})$$

Los coeficientes de colección se estimaron en  $N = 0.22 \pm 0.4$  para el Pt/C Etek y en  $N = 0.20 \pm 0.2$  para el Co@Pt/C. Estos datos son consistentes de acuerdo a datos encontrados en la literatura.<sup>[39]</sup>

### 3.2.4 Reducción de oxígeno

Se realizaron mediciones EDAR a diferentes velocidades de rotación en medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M con saturación de oxígeno burbujeado para la posterior determinación de los parámetros cinéticos y la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> producido. La figura 3.14 muestra las curvas corriente - potencial del material Co@Pt/C para velocidades de rotación de 400, 900, 1600 y 2500 rpm, se realizaron barridos negativos de potencial desde 1.0 hasta 0.3 V en el disco del electrodo. Se aprecia una bien definida zona de control por transporte de masa donde la corriente límite permanece constante a potenciales menores de 0.5V. Este comportamiento permitió calcular la corriente límite del material realizando un promedio de las corrientes a partir de valores menores de 0.33V.



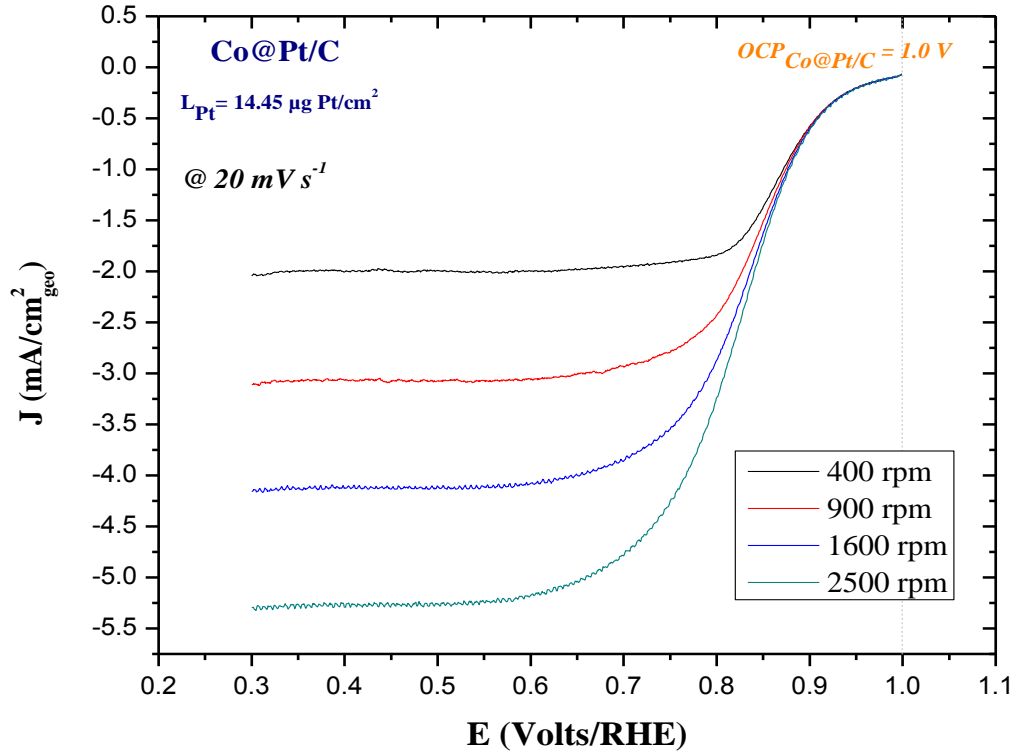


Figura 3. 14 Curvas corriente - potencial para el Co@Pt/C a diferentes velocidades de rotación mediante EDR.

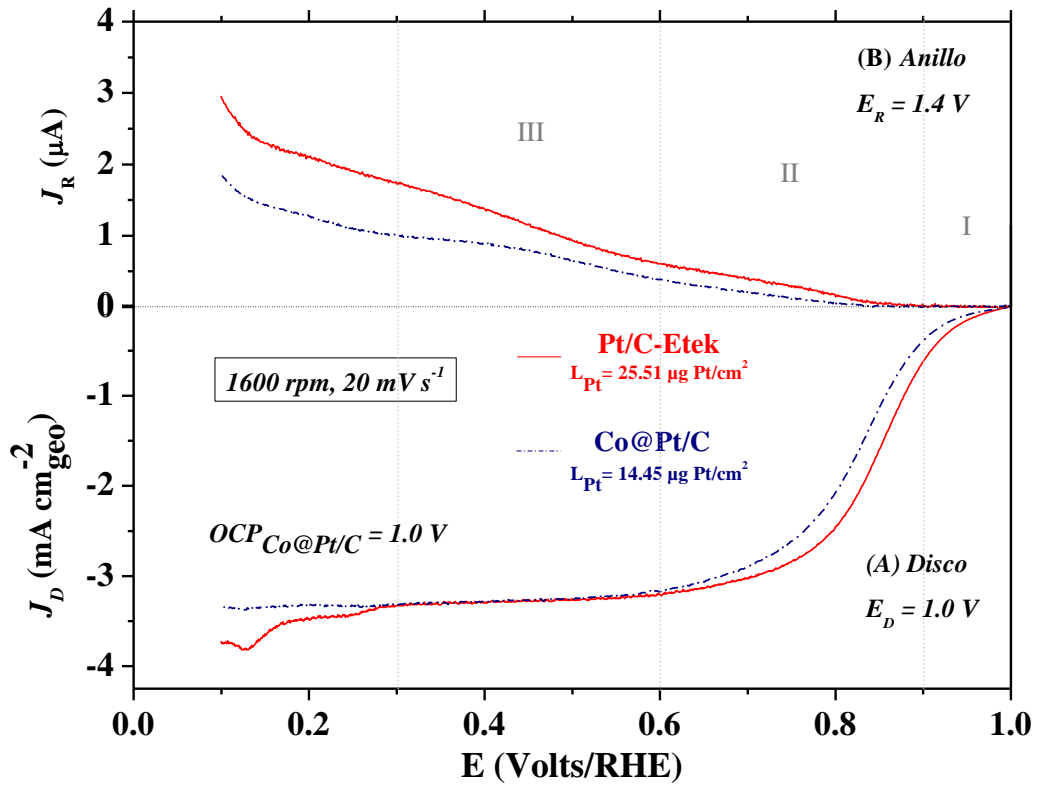


Figura 3. 15 Curvas corriente - potencial de los catalizadores para la RRO y la oxidación de peróxido mediante EDAR.

La figura 3.15 muestra las curvas corriente - potencial solo a una velocidad de rotación de 1600 rpm para los materiales Pt/C Etek y Co@Pt/C. Se realizó un barrido negativo de potencial a partir de 1.0 hasta 0.1V en el disco y se mantuvo en 1.4 V el anillo del electrodo.

En la parte inferior de la Fig. 3.15 se observan las curvas características en estado estacionario para la reducción de oxígeno efectuada en el disco rotatorio donde se aprecian claramente las tres zonas características para el proceso de reducción de oxígeno. (Ver Anexo C-2.3) La zona de activación o de control cinético a potenciales mayores de 0.9 V (I), la región de control mixto entre potenciales de  $\sim 0.6$  - 0.9 V (II) y la región bien definida en forma de meseta de control por difusión o transporte de masa a potenciales menores de 0.6 V (III).

En la parte superior se observa la curva corriente - potencial para la oxidación potencioestática de  $H_2O_2$  efectuada en el anillo del EDAR. Se aprecia una corriente prácticamente de cero a potenciales mayores de 0.85 V y posteriormente se observa un incremento de la corriente conforme disminuye el potencial.

Esto da pauta para establecer que ambos materiales mantienen una ruta de reacción de  $4 e^-$  para la formación de  $H_2O$  a altos potenciales ( $> 0.85$  V) y que la formación de peróxidos se tiene a menores potenciales. Esta información resulta ser muy importante para cuando se diseñan y construyen prototipos de celdas de combustible ya que al tener una nula o mínima producción de  $H_2O_2$  se previene la degradación de las membranas poliméricas.<sup>[14]</sup>

Cabe mencionar que el potencial a circuito abierto (Open Circuit Potential, OCP por sus siglas en inglés) del material Core - Shell fue de 1.0 V mientras que para el Pt/C Etek fue de 0.97V. Estos datos se refieren al potencial de equilibrio mantenido en la celda electroquímica antes de controlar el potencial mediante el potencioestato. En otras palabras, es el potencial que el material puede entregar como semicelda cuando el circuito eléctrico se cierre. No olvidar que estos materiales al ser aplicados como cátodos en celdas de combustible establecerán un flujo de corriente eléctrica entre un ánodo y un cátodo que circulará por un circuito externo (circuito cerrado). Al no tener un circuito externo y solo medir la diferencia de potencial entre las dos terminales se tiene el potencial neto que la celda puede suministrar para una determinada aplicación. Mientras el OCP se acerque a valores más positivos (cerca al valor teórico de 1.23 V para la reducción de oxígeno) se puede inferir que el material tendrá un mejor desempeño como catalizador hacia la RRO.<sup>[6] [11]</sup> Tomando como referencia la figura 3.15 se aprecia como la curva del Pt/C-Etek esta desplazada a potenciales más positivos cercanos a 1.0 V en comparación con el material Co@Pt/C, esto sugiere una contradicción con el hecho de que las magnitudes del OCP y los cálculos posteriores de la pendiente de Tafel indican que el material Core-Shell mantiene una mejor actividad hacia la RRO comparada con el material comercial. Sin embargo el menor

corrimiento del Co@Pt/C en la figura 3.15 se explica por el hecho de que las cargas catalíticas de los materiales no son las mismas y por estar reportadas en términos de área geométrica.

Con las corrientes obtenidas durante el análisis EDAR en medio ácido para el disco y el anillo y retomando la ecuación C-15 del Anexo C<sup>[39]</sup> se determinó la cantidad de peróxido de hidrógeno formado durante el proceso usando también el valor de los coeficientes de colección previamente calculados.

$$X_{H_2O_2} = \frac{2I_R/N}{I_D+I_R/N} \quad (\text{Anexo C, Ec. C-15})$$

La figura 3.16 muestra un gráfico que permite identificar el porcentaje de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generado al variar el potencial aplicado a cada material.

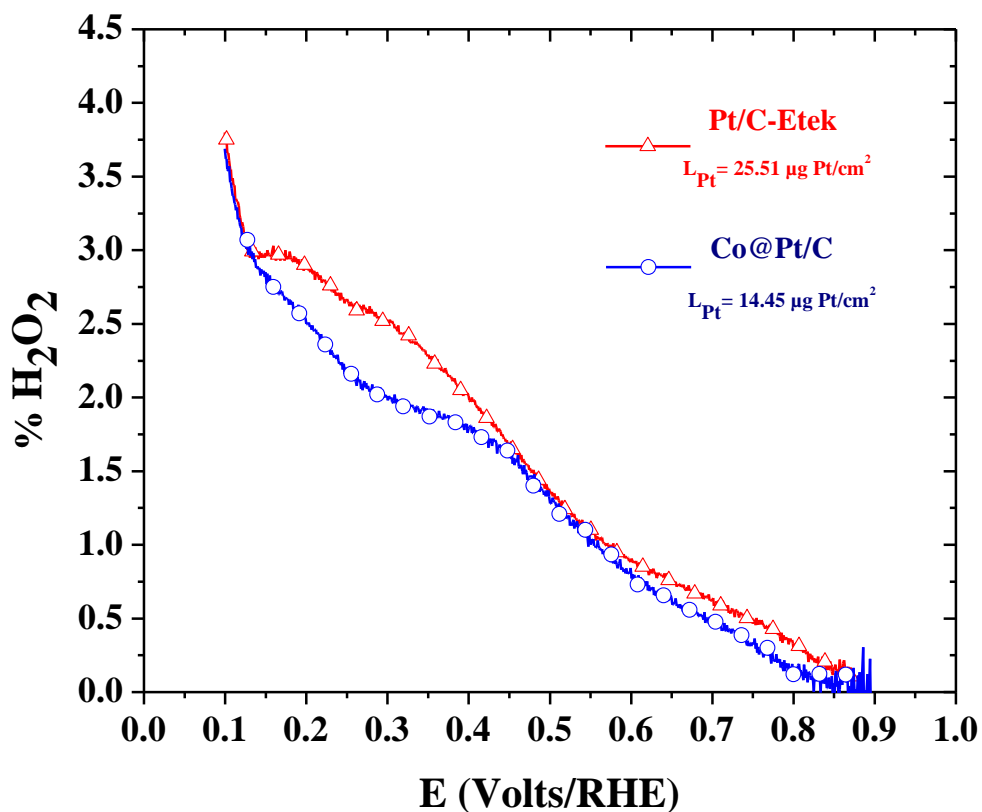
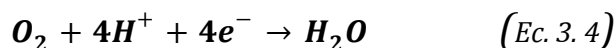


Figura 3. 16 Monitoreo del porcentaje de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formado durante el análisis EDAR.

Las curvas obtenidas muestran un comportamiento muy similar en ambos materiales monitoreando un bajo porcentaje de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> producido; el cual fue menor a 4% en su nivel más alto y a bajos potenciales

(<0.2 V) en concordancia con los resultados obtenidos por Paulus et al. <sup>[39]</sup>, lo que sugiere que el proceso de reducción de O<sub>2</sub> se lleva a cabo principalmente por la ruta de 4 e<sup>-</sup>; esto es:



### 3.2.5 Parámetros cinéticos y análisis Koutecky-Levich

Las curvas corriente - potencial obtenidas para la reducción de oxígeno en medio ácido mediante la técnica de EDAR permiten desarrollar los cálculos para la determinación de los parámetros cinéticos de los materiales en estudio. Los parámetros cinéticos se refieren a las actividades másica y específica que permiten conocer el desempeño de los materiales como catalizadores para la reducción de oxígeno. Estos cálculos se convierten en la parte final de la investigación y donde intervienen todos y cada uno de los resultados de las técnicas de caracterización descritas anteriormente. Una vez analizados los datos cinéticos para cada material puede establecerse una comparación para determinar si la actividad catalítica del material Core - Shell sintetizado es superior o inferior respecto al material comercial y de esta manera saber si se puede postular como candidato para su futura aplicación en cátodos de celdas de combustible.

Para ello es necesario primeramente conocer la carga real del elemento activo (Pt) que posee cada material en el momento de la preparación del electrodo rotatorio. La tabla 2.2 del capítulo anterior mostró las cargas de Pt aproximadas con las que se prepararon los electrodos y que parten de los cálculos estimados de los precursores metálicos durante la síntesis y el área geométrica del disco de carbón vítreo. Sin embargo, como se analizó en la sección 3.1.2 el estudio mediante DRX permitió determinar la composición real del material Core - Shell con un 12% de Pt y 88% de Co. Con estos datos se procedió a determinar la carga real de Pt en la muestra del EDR y se encontró que para el *Pt/C Etek* el disco del electrodo tenía una carga de 25.51 μg cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub> y de 14.45 μg cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub> para el *Co@Pt/C* (ver sección 3.2.1 y tabla 3.2). Es importante indicar que para cada catalizador se realizaron numerosas mediciones de EDR o EDAR con diferentes cargas de Pt para verificar su reproducibilidad y se presentaron los resultados promedio.

Estos datos permitieron determinar las actividades másicas y específicas respecto las cargas del elemento activo (Pt) que en gran medida es el elemento cuyo contenido se desea disminuir de acuerdo con todo lo expuesto en el marco teórico de los capítulos anteriores.

Se tabularon los datos de potencial y densidad de corriente para la reducción de oxígeno de cada material a la velocidad de rotación de 1600 rpm, posteriormente se procedió a calcular las densidades de corriente límite para la región de difusión como un promedio de densidad de corriente para valores de potencial menores a 0.33 V que corresponde a la región número III de la Fig. 3.15 donde ocurre el transporte de masa. Después se determinó la densidad de corriente cinética ( $j_k$ ) en mA cm<sup>-2</sup><sub>Pt</sub> mediante la ecuación C-12 del Anexo C la cual permite hacer una corrección por transporte de masa. <sup>[6] [38] [39]</sup>

$$j_k = \frac{j_i j_l}{j_l - j_i} \quad (\text{Anexo C, Ec. C-12})$$

Donde  $j_l$  es la densidad de corriente límite y  $j_i$  es cada uno de los datos de densidad de corriente obtenidos experimentalmente y multiplicados por el inverso del factor de rugosidad para convertir a las unidades apropiadas.  $j_i$  está dada por la siguiente expresión:

$$j_i = \frac{i_{\text{experimental}}}{A_{\text{geo}}} \times \frac{1}{r_f} \quad (\text{Ec. 3. 5})$$

Recordando del capítulo anterior que el factor de rugosidad está dado por la expresión <sup>[38]</sup>:

$$r_f = \frac{A_{\text{real activa de Pt}}}{A_{\text{geo}}} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

Una vez obtenida  $j_k$  se obtuvo el logaritmo base diez de esta corriente cinética y se tomó solo un intervalo de potencial de 0.8 - 0.9 V para obtener la ecuación del gráfico cuya pendiente corresponde a la pendiente de Tafel de cada material. (Fig. 3.17)

Para ambos materiales se observa que las pendientes de Tafel son muy similares entre sí con 84 mV/dec y 89 mV/dec para el Pt/C Etek y para el Co@Pt/C respectivamente; esto sugiere que los materiales mantienen los mismos mecanismos de reacción hacia la reducción de oxígeno. <sup>[25]</sup>

Los resultados de los cálculos de actividad específica ( $j_k$ ) de ambos materiales a dos diferentes sobrepotenciales de la región 0.8 - 0.9 V de la pendiente de Tafel se muestran en la tabla 3.3.

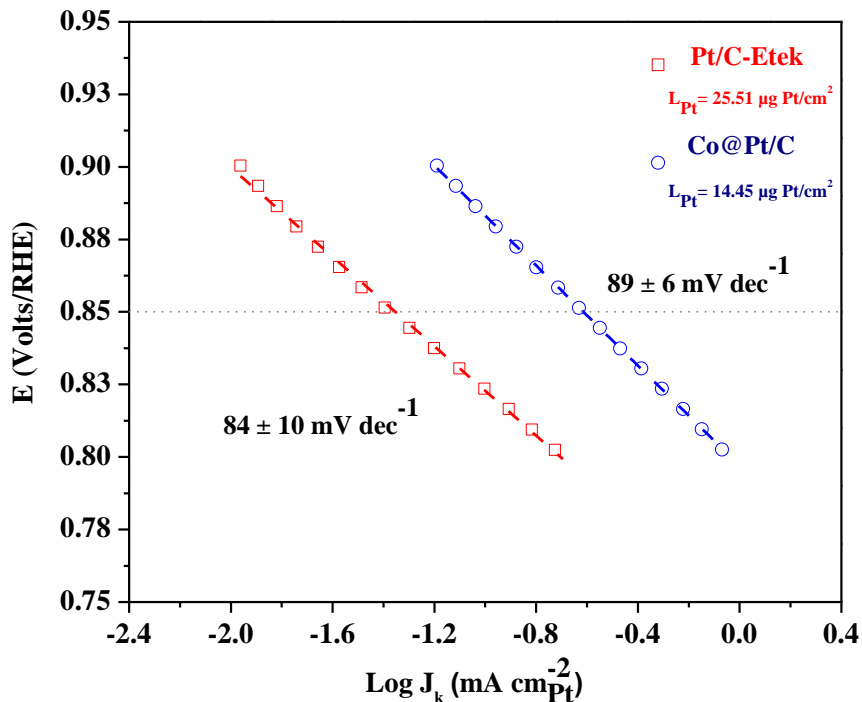


Figura 3. 17 Pendientes de Tafel para los catalizadores en estudio.

Tabla 3. 3 Resultados de actividad específica de los materiales de estudio

	$j_{k0.9} \mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$	$j_{k0.85} \mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$
<b>Pt/C Etek</b>	$28 \pm 1.7$	$116 \pm 6.5$
<b>Co@Pt/C</b>	$74 \pm 15.8$	$274 \pm 41$

Tomando como referencia los valores a 0.85V se observa como el material Co@Pt/C mantiene una mayor actividad catalítica por unidad de área activa de Pt comparada con el Pt/C Etek; lo cual se verifica gráficamente con un corrimiento de la pendiente de Tafel del catalizador Core - Shell hacia valores más positivos de logaritmo de corriente ( $> -1.2$ ) en comparación con el material comercial (Fig. 3.17). De esta forma se tiene como resultado que el material sintetizado Co@Pt/C tiene un notable incremento de la actividad catalítica de aproximadamente dos veces la actividad del Pt/C Etek.

Ese mejoramiento de la actividad específica para el Core - Shell puede estar relacionado con un cambio positivo en el potencial de adsorción de las especies OH (visto en la voltamperometría cíclica) influenciado tanto por la contracción de las distancias de Pt (como se observó en DRX) en un intento por adoptar la red estructural del Co durante el desplazamiento galvánico; como también por los cambios estructurales de la interacción de los orbitales Pt-Co que originan: cambios en la geometría de los

cristalitos, distribución de los sitios activos y efectos electrónicos causados por la modificación de la reactividad de la superficie metálica activa.<sup>[13]</sup> El cobalto propicia que las distancias interatómicas entre los átomos de Pt disminuyan; formando estructuras electrónicas con vacancias en los orbitales *5d* que promueven la donación de electrones  $\pi$  desde la molécula de oxígeno a la superficie metálica, facilitando los procesos de adsorción, la formación de especies OH sobre las partículas de la aleación y la consecuente disociación del O<sub>2</sub>.<sup>[25]</sup>

La actividad específica nos proporciona el dato de cuánta corriente se tiene por unidad de área activa de Pt en los materiales; sin embargo la actividad por unidad de masa es la más representativa desde el punto de vista económico pues con ella se verifica cuanta corriente se tiene por unidad de masa de Pt.

Para la determinación de la actividad másica basta con relacionar los datos de la corriente cinética o actividad específica ( $j_k$ ) obtenida por corrección de transporte de masa y relacionarla con la carga catalítica de Pt ( $L_{Pt}$ ) y el factor de rugosidad mediante la ecuación 2.14 del capítulo anterior<sup>[38]</sup>:

$$j_m = j_k \times \frac{r_f}{L_{Pt}} \quad (Ec. 2.14)$$

Los resultados de los cálculos de actividad másica ( $j_m$ ) de ambos materiales a dos diferentes sobrepotenciales de la región 0.8 - 0.9 V de la pendiente de Tafel se muestran en la tabla 3.4.

**Tabla 3. 4 Resultados de actividad másica de los materiales de estudio**

	$j_{m0.9} \mu A/mg_{Pt}$	$j_{m0.85} \mu A/mg_{Pt}$
<b>Pt/C Etek</b>	34 ± 15	136 ± 59
<b>Co@Pt/C</b>	20 ± 0.89	75 ± 12

Se observa como a 0.85 V el material Co@Pt/C tiene aproximadamente la mitad de la corriente por mg de Pt comparada con el Pt/C Etek; es decir la cantidad de Pt contenida en el material sintetizado no es suficiente para lograr igualar o superar la corriente entregada por el material comercial. Si se deseara superar al material comercial se requería una mayor cantidad de Pt pero los costos se incrementarían notablemente.

Finalmente con los análisis de EDR de cada material a diferentes velocidades de rotación y tomando los datos de corriente límite se obtiene un gráfico conocido como Koutecky - Levich que relaciona la inversa

de la densidad de corriente límite como una función de la inversa de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo<sup>[39]</sup> (Retomar Ec. 2.15).

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (\text{Ec. 2.15})$$

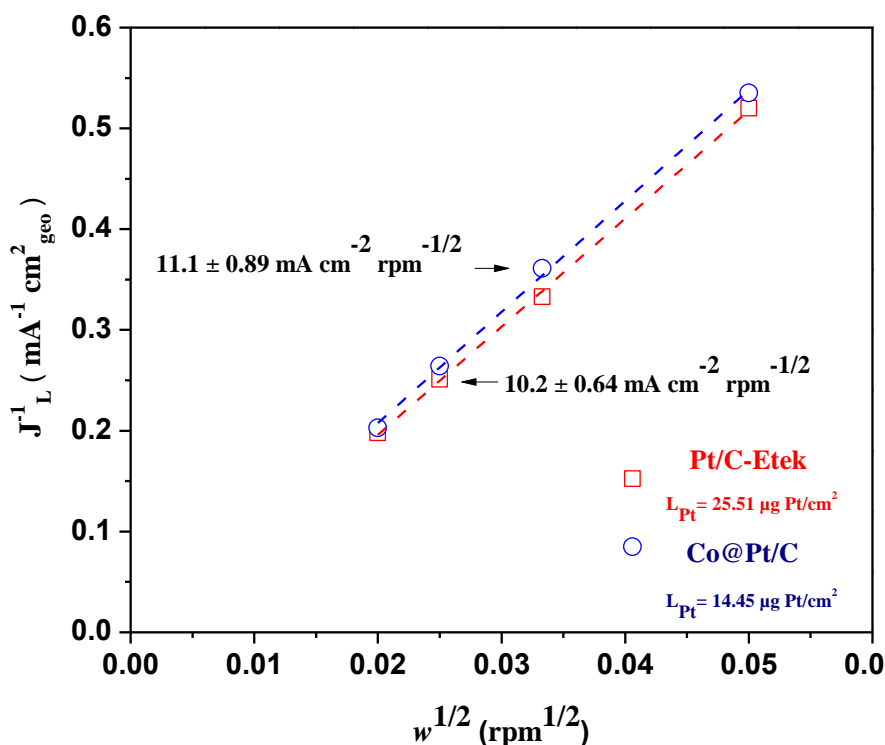


Figura 3. 18 Gráfico Koutecky - Levich para los catalizadores en estudio.

La figura 3.18 muestra el gráfico Koutecky - Levich mostrando que ambos catalizadores presentan un comportamiento cercano al valor teórico de  $12.49 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$  y  $12.46 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$  reportados por Paulus et al. para un material de Pt soportado y un electrodo másico de Pt respectivamente.<sup>[39]</sup> Se tiene como resultado que la cinética de la reacción de reducción de oxígeno tanto para el Pt/C Etek como para el Co@Pt/C se efectúa por un proceso de transferencia de  $4e^-$  lo cual implica una baja producción de peróxido de hidrógeno, hecho que se verificó con el bajo porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}_2$  monitoreado y previamente analizado.

Para concluir, la tabla 3.5 muestra en forma resumida la comparación de los resultados obtenidos a partir de la caracterización física y electroquímica de los materiales de estudio. Los resultados revelan



que al considerar los parámetros cinéticos a 0.85 V de los materiales estudiados el catalizador Co@Pt/C presenta una mejor densidad de actividad específica ( $j_k$ ) hacia la RRO aunque posee un área superficial electroquímicamente activa mucho menor, evidencia del mayor tamaño de partícula del material comparado con el Pt-Etek. La actividad másica del Core - Shell también resulta ser inferior y tiene repercusión directa en el costo del catalizador ya que para igualar la activad del Pt/C Etek se requeriría una mayor cantidad de catalizador Corre - Shell y por ende una mayor cantidad de Pt.

**Tabla 3. 5 Resumen de datos experimentales y parámetros cinéticos.**

	$d_{MET}$ (nm)	$d_{DRX}$ (nm)	$d_{CO}$ (nm)	$L_{Pt}$ ( $\mu g Pt/cm^2$ )	$ECSA_{CO}$ ( $m^2/g$ )	Pendiente de Tafel (mV/dec)	$B_o/10^{-2}$ ( $mA cm^{-2}$ $rpm^{-1/2}$ )	$j_{k0.85}$ $\mu A/cm^2_{Pt}$	$j_{m0.85}$ $mA/mg_{Pt}$
<b>Pt/C Etek</b> 10% Pt	2.6 $\pm$ 0.56	2.4	1.63	25.51	168.5 $\pm$ 6.3	84 $\pm$ 10	10.2 $\pm$ 0.64	116 $\pm$ 6.5	136 $\pm$ 59
<b>Co@Pt/C</b> 40% Co@Pt 88% Co 12% Pt	3.8 $\pm$ 1.7	3.2 Pt ; 1.4 Co	5.47	14.45	49.1 $\pm$ 1.3	89 $\pm$ 6	11.1 $\pm$ 0.89	274 $\pm$ 41	75 $\pm$ 12

# Conclusiones y perspectivas

---

---

## Conclusiones del proyecto

El presente proyecto de investigación permitió desarrollar un material catalítico a base de nanopartículas de cobalto y platino en configuración estructural Core - Shell; el cual, con base en los resultados experimentales de las caracterizaciones físicas y electroquímicas realizadas, así como el tratamiento de los datos y la determinación de los parámetros cinéticos, se puede concluir que se logró sintetizar un electrocatalizador que mantiene mejoras significativas en la actividad catalítica específica hacia la reacción de reducción de oxígeno en comparación con un catalizador comercial a base de Pt/C.

Las Microscopías Electrónicas de Transmisión revelaron que el material Core - Shell mantiene un tamaño de partícula de 3.8 nm contra los 2.6 nm del catalizador comercial. Sin embargo las imágenes muestran una considerable aglomeración por parte de las partículas sintetizadas; la cual, puede ser resultado de las propiedades magnéticas del cobalto o bien de la remoción incompleta del agente surfactante utilizado en la síntesis. La Difracción de Rayos X permitió determinar un tamaño de cristalito para el Pt/C Etek de 2.4 nm y para el Core - Shell un núcleo de Co de 1.4 nm y una coraza de Pt de 3.2 nm, tamaños consistentes con los resultados por MET. Los difractogramas obtenidos mantienen una similitud entre sí; lo cual revela que la coraza de Pt del material Core - Shell envuelve completamente al núcleo de Co, además de que existen efectos de contracción de la red de Pt en su intento por adoptar la red estructural de Co. La DRX también permitió determinar la composición masa de la carga metálica del Core - Shell obteniendo un 12% de Pt y 88% de Co, datos ligeramente consistentes con la relación nominal utilizada para los precursores durante la síntesis del material.

Los estudios electroquímicos mediante EDR permitieron obtener Voltamperometrías cíclicas donde se observa que no existen picos característicos asociados a una oxidación de Co a bajos potenciales; lo cual reafirma el resultado DRX confirmando que la coraza de Pt envuelve completamente al Co o que existen aleaciones estables Pt-Co. Asimismo el pico de reducción del Core - Shell se encontró desplazado a valores más positivos de potencial comparado con el del Pt/C Etek; lo cual es evidencia de una mayor capacidad del material sintetizado para la reducción más rápida de las especies oxidadas.

Las mediciones por medio de la técnica de EDAR permitieron obtener las curvas corriente - potencial, que después de tratarlas matemáticamente fue posible obtener el cálculo de los parámetros cinéticos. Para el Core - Shell se obtuvo una actividad específica aproximadamente dos veces superior a la del Pt/C Etek. Esto se corrobora con el desplazamiento a valores positivos de la pendiente de Tafel respecto al

material comercial. Las pendientes de Tafel de ambos materiales son similares entre sí y consistentes con lo reportado en la literatura.

La producción de peróxido de hidrógeno en ambos materiales fue monitoreada y calculada en valores menores al 4% a potenciales bajos y para potenciales superiores a 0.85 V prácticamente fue cero. Esto también se comprobó con el gráfico de Koutecky - Levich que permitió verificar que para ambos materiales las pendientes calculadas son consistentes con el valor teórico reportado en literatura y que permite establecer que ambos catalizadores mantienen una ruta de reacción vía cuatro electrones para la formación directa de agua en los procesos de reducción de especies.

Finalmente la actividad másica del *Co@Pt/C* resultó ser menor que la del *Pt/C Etek* como consecuencia de un mayor tamaño de partícula y por consiguiente una menor área superficial electroquímicamente activa del material Core - Shell. Para abatir este problema sería necesaria la optimización del material y mejorar las condiciones de síntesis como puede ser variando el pH, usar solventes y agentes surfactantes distintos, usar otras metodologías de síntesis o combinación de las mismas, mejorar los tratamientos fisicoquímicos del soporte e incluso el uso de otros materiales porosos de mayor área superficial.

Si bien es cierto que se deben “afinar” detalles de este material Core - Shell en futuras investigaciones, hasta el momento es posible establecer que con base en todos los resultados obtenidos:

***El material Core - Shell Co@Pt/C es un material viable para la reacción de reducción de oxígeno y puede postularse para su aplicación en cátodos de celdas de combustible tipo PEM.***

## Perspectivas futuras del proyecto

Para este proyecto de investigación aún se tienen importantes metas a futuro:

- ❖ Se requieren optimizar las condiciones de síntesis para acelerar los tiempos de obtención de los materiales mediante la posible combinación de técnicas; como por ejemplo el uso de sonoquímica o microondas, así como del mejoramiento de las propiedades catalíticas, en especial la actividad másica para obtener un electrocatalizador más económico en comparación con los materiales actuales.
- ❖ Efectuar un mejor control en el tamaño de las partículas del material y evitar la aglomeración para conseguir una mejor dispersión en la matriz porosa; con la consecuente mejora de la actividad catalítica.
- ❖ Investigar el uso de otros materiales de soporte de mayor área superficial y efectuar la investigación de tratamientos físico-químicos que permitan mejorar la actividad catalítica.
- ❖ Optimizar y reducir las cargas de platino en los materiales para la reducción de costos o incluso investigar nuevos materiales a base de elementos no nobles.
- ❖ Realizar los ensambles de catalizador en las membranas poliméricas con la finalidad de optimizarlas y aplicarlas en la construcción de un prototipo de celda de combustible para una aplicación determinada.

# Referencias bibliográficas

---

- [1] Martínez Alfonso, Pineda José Poggi Héctor, *Tecnología solar - eólica - hidrógeno - pilas de combustible como fuentes de energía.*, Primera ed., Tecnológico de Estudios Superiores Ecatepec, Ed. México, 2009, vol. 2.
- [2] Rosa de Guadalupe González Huerta, Ernesto López Chávez, and Blanca Velázquez Morales, *Hidrógeno: Introducción a la energía limpia*, Primera ed., Universidad Autónoma de la Ciudad de México, Ed. México, 2009.
- [3] Wikipedia - Ciclo Combinado. [Online]. [http://es.wikipedia.org/wiki/Ciclo\\_combinado](http://es.wikipedia.org/wiki/Ciclo_combinado)
- [4] Imágenes aéreas de México. [Online]. <http://www.imagenesaereasdemexico.com/>
- [5] (2001, Mayo) El Universal. [Online]. <http://www.eluniversal.com/2011/05/29/alemania-anuncia-cierre-de-sus-reactores-nucleares-en-2022.shtml>
- [6] Francisco Javier Rodríguez Varela, Omar Solorza Feria, and Eduardo Hernández Pacheco, *Celdas de Combustible.*, 2010, Publicación de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno.
- [7] Wikipedia - William Grove. [Online]. [http://en.wikipedia.org/wiki/William\\_Robert\\_Grove](http://en.wikipedia.org/wiki/William_Robert_Grove)
- [8] Renovables sin límites. [Online]. <http://renovablesinlimites.blogspot.mx/2010/06/una-economia-de-2litro-transporte.html>
- [9] Antonio Mayandía Aguirre, "Descripción y modelado de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico," Universidad Carlos III de Madrid - Escuela Superior Politécnica, Proyecto fin de carrera 2009.
- [10] L. Carrette, K.A. Friedrich, and Stimming U., "Fuel Cells - Fundamentals and Applications," *Fuel Cells*, vol. 1, no. 1, pp. 5-33, 2001.
- [11] Douglas Skoog and et al., *Fundamentos de Química Analítica*, Octava ed.: Thomson, 2001.
- [12] Zhongwei Chen, Drew Higgins, Aiping Yu, Lei Zhang, and Jiujun Zhang, "A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells," *Energy & Environmental Science*, no. 4, pp. 3167–3192, July 2011.
- [13] M. Markovic and et al., "Oxygen reduction on Pt and Pt bimetallic surfaces: A selective review," *Fuel Cells*, vol. 1, no. 2, pp. 105-115, 2001.
- [14] S.J. Yandrasits and M.A. Hamrock, "Proton exchange membranes for fuel cell applications," *Polymer Reviews*, vol. 46, pp. 219-244, 2006.

- [15] K. Kinoshita, "Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 137, no. 3, pp. 845-848, 1990.
- [16] Adina Morozan, Bruno Jousselmé, and Serge Palacin, "Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cells cathodes," *Energy and Environmental Science*, vol. 4, pp. 1238–1254, 2011.
- [17] Wikipedia - Porfirinas. [Online]. <http://es.wikipedia.org/wiki/Porfirinas>
- [18] C.- H. Yu, W. Oduro, Kin Tam, and Edman S.C. Tsang, "Chapter 10 Some Applications of Nanoparticles," in *Handbook of Metal Physics.*, 2008, vol. 5, pp. 365–380.
- [19] M.L. Sattler and P.N. Ross, "The surface structure of Pt crystallites supported on carbon black," *Ultramicroscopy*, vol. 20, pp. 21-28, 1986.
- [20] Paseo virtual por las estructuras cristalinas de los materiales. [Online]. [http://www.esi2.us.es/IMM2/ec/estructuras\\_cristalinas.html](http://www.esi2.us.es/IMM2/ec/estructuras_cristalinas.html)
- [21] Wikipedia - Redes de Bravais. [Online]. [http://es.wikipedia.org/wiki/Redes\\_de\\_Bravais](http://es.wikipedia.org/wiki/Redes_de_Bravais)
- [22] Wikipedia - Índice de Miller. [Online]. [http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%8Dndice\\_de\\_Miller](http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%8Dndice_de_Miller)
- [23] J. Bett, J. Lundquist, E. Washington, and P. Stoneheart, "Platinum crystallite size considerations for electrocatalytic oxygen reduction—I," *Electrochimica Acta*, vol. 18, pp. 343-348, 1973.
- [24] Roy L. Johnston, "Metal Nanoparticles and Nanoalloys," *Frontiers of Nanoscience*, vol. 3, pp. 1-43, 2012, Capítulo 1.
- [25] Jing Shan Do Mei Hua Lee, "Kinetics of oxygen reduction reaction on Co rich core-Pt rich shell/C electrocatalysts," *Journal of Power Sources*, no. 188, pp. 353-358, 2009.
- [26] Huimin Wu, David Wexler, and Guoxiu Wang, "PtNi alloy nanoparticles as cathode catalyst for PEM fuel cells with enhanced catalytic activity.," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 488, pp. 195–198, 2009.
- [27] Yonghong Bing, Hansan Liu, Lei Zhang, Dave Ghosh, and Jiujun Zhang, "Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction," *Chemical Society Reviews*, no. 39, pp. 2184–2202, 2010.
- [28] Yangchuan Xing and et al., "Enhancing Oxygen Reduction Reaction Activity via Pd-Au Alloy Sublayer Mediation of Pt Monolayer Electrocatalysts," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, no. 1, pp. 3238–3242, 2010.
- [29] Fernando Godínez-Salomón, M. Hallen-López, and Omar Solorza-Feria, "Enhanced electroactivity for the oxygen reduction on Ni@Pt core-shell nanocatalysts.," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 1-9, 2012.
- [30] Noel Kristian, Yaolun Yu, Jong-Min Lee, Xuwei Liu, and Xin Wang, "Synthesis and characterization of Cocore–Ptshell electrocatalyst prepared by spontaneous replacement reaction for oxygen reduction reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 1000–1007, 2010.
- [31] Helmut Bönemann and Ryan M. Richards, "Nanoscale Metal Particles - Synthetic Methods and Potential Applications," *European Journal of Inorganic Chemistry*, pp. 2455 - 22480, 2001.

- [32] N. Duteanu, B. Erable, S.M. Senthil Kumar, M.M. Ghangrekar, and K. Scott, "Effect of chemically modified Vulcan XC-72R on the performance of air-breathing cathode in a single-chamber microbial fuel cell," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 5250-5255, July 2010.
- [33] Ermete Antolini, "Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88, pp. 1-24, 2009.
- [34] J. Clavilier, J.M. Orts, R. Gómez, J.M. Feliu, and A. Aldaz, "Comparison of electrosorption at activated polycrystalline and Pt(531) kinked platinum electrodes: surface voltammetry and charge displacement on potentiostatic CO adsorption.," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 404, pp. 281-289, 1996.
- [35] (2012, Septiembre) Princeton applied research. [Online].  
<http://www.princetonappliedresearch.com/Our-Products/Accessories/Rotator-Accessories.aspx>
- [36] T. J. Schmidt et al., "Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 145, no. 7, pp. 2354-2358, 1998.
- [37] (2012, Septiembre) Metrohm Deutschland. [Online].  
<http://metrohm.de/Produkte/Autolab/Potentiostaten/PGSTAT302N.html>
- [38] K.J.J. Mayrhofer et al., "Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts.," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 3181-3188, 2008.
- [39] U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, and R.J. Behm, "Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study.," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 495, pp. 134-145, 2001.
- [40] Bogdan Palosz, Ewa Grzanka, Gierlotka Stanislaw, and Svitlana Stelmakh, "Nanocrystals: breaking limitations of data analysis," *Z. Kristallogr.*, vol. 225, pp. 588-598, 2010.
- [41] S. Jomni et al., "Face centred cubic cobalt ultrathin-layers in Au/Co(111) multilayers: a study by electron diffraction and by HREM.," *Thin Solid Films*, vol. 370, pp. 186-191, 2000.
- [42] K. Sasaki et al., "Carbon-Supported IrNi Core Shell Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity.," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 9894-9902, 2011.
- [43] S. Lj. Gojkovic, S. K. Zecevic, and R. F. Savinell, "O<sub>2</sub> Reduction on an Ink-Type Rotating Disk Electrode Using Pt Supported on High-Area Carbons," *Journal of Electrochemical Society*. Vol. 145, No. 11, November 1998, vol. 145, no. 11, pp. 3713-3720, November 1998.
- [44] S. K. Zecevic, J. S. Wainright, M. H. Litt, S. Lj. Gojkovic, and R. F. Savinell, "Kinetics of O<sub>2</sub> Reduction on a Pt Electrode Covered with a Thin Film of Solid Polymer Electrolyte," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 144, No. 9, September 1997, pp. 2973-2982, Septiembre 1997.
- [45] Minhua Shao, Amra Peles, and Krista Shoemake, "Electrocatalysis on Platinum Nanoparticles: Particle Size Effect on Oxygen Reduction Reaction Activity.," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 3714-3719, 2011.

- [46] Minhua Shao , Kotaro Sasaki, Nebojsa S. Marinkovic, Lihua Zhang, and Radoslav R. Adzic, "Synthesis and characterization of platinum monolayer oxygen-reduction electrocatalysts with Co–Pd core–shell nanoparticle supports," *Electrochemistry Communications*, vol. 9, pp. 2848–2853, 2007.
- [47] K.J.J. Mayrhofer et al., "CO surface electrochemistry on Pt-nanoparticles: A selective review," *Electrochimica Acta* , vol. 50, pp. 5144–5154, 2005.
- [48] F. Maillard et al., "Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility.," *Faraday Discussions*, vol. 125, pp. 357–377, 2004.
- [49] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Segunda ed.: John Wiley& Sons Inc., 2011.
- [50] Sara Pérez Rodríguez, *Tesis: Influencia de las condiciones de oxidación en las propiedades de catalizadores de Fe soportados sobre Vulcan para la reducción de CO2 a productos de alto valor añadido*. Zaragoza, España, 2010, Centro Politécnico Superior - Universidad de Zaragoza.
- [51] Mei-xian Wang et al., "Enhancing the catalytic performance of Pt/C catalysts using steam-etched carbon blacks as a catalyst support," vol. 49, pp. 256-265, 2011.
- [52] Benjamin Erable , Narcis Duteanu , S.M. Senthil Kumar , Makarand M. Ghangrekar, and Keith Scott , "Nitric acid activation of graphite granules to increase the performance of the non-catalyzed oxygen reduction reaction (ORR) for MFC applications," *Electrochemistry Communications* , vol. 11, pp. 1547–1549, 2009.
- [53] Madhu Sudan Saha, Yong Zhang, Mei Cai, and Xueliang Sun, "Carbon-coated tungsten oxide nanowires supported Pt nanoparticles for oxygen reduction," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 4633 - 4638, 2012.
- [54] Catia Arbizzani, Sara Righi, Francesca Soavi, and Marina Mastragostino, "Graphene and carbon nanotube structures supported on mesoporous xerogel carbon as catalysts for oxygen reduction reaction in proton-exchange-membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 5036 - 5046.
- [55] Dustin Banham et al., "Effect of Pt-loaded carbon support nanostructure on oxygen reduction catalysis," *Journal of Power Sources* , vol. 196, pp. 5438–5445, 2011.
- [56] Guoxiong Wang et al., "Improving the DMFC performance with Ketjen Black EC 300J as the additive in the cathode catalyst layer," *Journal of Power Sources* , vol. 180, pp. 176–180, 2008.
- [57] Marcelo Carmo, Antonio R. dos Santos, Joao G.R. Poco, and Marcelo Linardi, "Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications," *Journal of Power Sources*, vol. 173, pp. 860–866, 2007.
- [58] S.M. Senthil Kumar, Nur Hidyatai, Jaime Soler Herrero, Silvia Irusta , and Keith Scott , "Efficient tuning of the Pt nano-particle mono-dispersion on Vulcan XC-72R by selective pre-treatment and electrochemical evaluation of hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 5453 - 5465, 2011. [Online]. <http://www.esi2.us.es/IMM2/ec/cc.html>



- [59] S. Durón , R. Rivera-Noriega, P. Nkeng , G. Poillerat, and O. Solorza-Feria, "Kinetic study of oxygen reduction on nanoparticles of ruthenium synthesized by pyrolysis of Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>," *Journal of Electroanalytical Chemistry* , vol. 566, pp. 281–289, 2004.
- [60] A. Altamirano-Gutiérrez et al., "Methanol resistant ruthenium electrocatalysts for oxygen reduction synthesized by pyrolysis of Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> in different atmospheres," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 7983 – 7994, 2009.
- [61] Araceli Ezeta Mejía, *Tesis Síntesis de catalizadores bimetálicos base Rutenio (Ru) empleados en electrocatálisis para la Reacción de Reducción de Oxígeno*. México D.F., 2007, ESIQIE-IPN.
- [62] Miguel Ángel García Contreras, *Tesis Electrocatalizadores a base de Platino, Cobalto y Níquel preparados por aleado mecánico y CVD para la Reacción de Reducción de Oxígeno*. México D.F., 2007, ESIQIE-IPN.
- [63] Wang Xizhao , Zheng Junsheng , FU Rong , and MA Jianxin , "Effect of Microwave Power and Irradiation Time on the Performance of Pt/C Catalysts Synthesized by Pulse-microwave Assisted Chemical Reduction.," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 32, no. 4, pp. 599-605, 2001.
- [64] Fátima Leyva-Noyola and Omar Solorza-Feria, "Microondas: una alternativa para la síntesis de electro-catalizadores," in *Energías Renovables Biológicas–Hidrógeno-Pilas de Combustible-II*. México D.F., 2010, ch. 17, pp. 255-271.
- [65] Bruno G. Pollet, "Review: The use of ultrasound for the fabrication of fuel cell materials," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 11986 - 12004, 2010.
- [66] Andrés Godínez-García, Juan Francisco Pérez-Robles, and Miguel José Yacamán, "Aplicación del ultrasonido en la síntesis de electrocatalizadores para celdas de combustible PEM.," in *Energías Renovables Biológicas–Hidrógeno-Pilas de Combustible-II*. México D.F., 2010, ch. 18, pp. 272 - 289.
- [67] Diana C. Martínez Casillas, Gerardo Vázquez Huerta, Juan F. Pérez Robles, and Omar Solorza Feria, "Síntesis asistida con sonoquímica de PdAg y su actividad electrocatalítica en celdas de combustible.," in *Energías Renovables Biológicas–Hidrógeno-Pilas de Combustible-II*. México D.F., 2010, ch. 16, pp. 239 - 254.
- [68] Hielscher - Ultrasound Technology. [Online]. <http://www.hielscher.com/es/index.htm>
- [69] Lei Zhang, Kunchan Lee, and Jiujun Zhang, "Effect of synthetic reducing agents on morphology and ORR activity of carbon-supported nano-Pd–Co alloy electrocatalysts," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 7964–7971, 2007.
- [70] H. Bönemann et al., "Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants. Preparation and use as catalyst precursors," *Journal of Organometallic Chemistry* , vol. 520, pp. 143-162, 1996.
- [71] Nisha Shukla, Erik B. Svedberg, John Ell, and A.J. Roy, "Surfactant effects on the shapes of cobalt nanoparticles," *Materials Letters* , vol. 60, pp. 1950–1955, 2006.
- [72] Christophe Coutanceau , Patrick Urchaga , Sylvain Brimaud, and Stève Baranton, "Colloidal Syntheses of Shape- and Size-Controlled Pt Nanoparticles for Electrocatalysis," *Electrocatalysis*, vol. 3, pp. 75-87, Junio 2012.

- [73] F. Kadirgan et al., "Carbon supported nano-sized Pt–Pd and Pt–Co electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells," *International journal of hydrogen energy*, no. 34, pp. 9450-9460, 2009.
- [74] F.H.B. Lima, J.F.R. de Castro, L.G.R.A. Santos, and E.A. Ticianelli, "Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported Pt–Co nanoparticles with low Pt content," *Journal of Power Sources*, vol. 190, pp. 293–300, 2009.
- [75] Marlene González Montiel, *Tesis Estudio de la estabilidad térmica de nanopartículas de cobalto obtenidas en dispersión coloidal*. México D.F., 2009, CICATA Legaria-IPN.
- [76] Wikipedia - Microscopio electrónico de transmisión. [Online].  
[http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio\\_electr%C3%B3nico\\_de\\_transmisi%C3%B3n](http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_transmisi%C3%B3n)
- [77] (2012, Septiembre) Jeol. [Online]. <http://www.jeol.com.mx/Products/tabid/571/Default.aspx>
- [78] Advanced Energy Technologies Department. [Online].  
[http://energy.lbl.gov/aet/\\_archives/aet/fuel-cells.html](http://energy.lbl.gov/aet/_archives/aet/fuel-cells.html)
- [79] (2012, Septiembre) Wikipedia - Cristalografía de rayos X. [Online].  
[http://es.wikipedia.org/wiki/Cristalograf%C3%ADa\\_de\\_rayos\\_X](http://es.wikipedia.org/wiki/Cristalograf%C3%ADa_de_rayos_X)
- [80] (2012, Septiembre) Bruker. [Online].  
[http://www.bruker-axs.com/d8\\_venture\\_single\\_crystal\\_diffractometer.html](http://www.bruker-axs.com/d8_venture_single_crystal_diffractometer.html)
- [81] (2012, Septiembre) Wikipedia - Ley de Bragg. [Online]. [http://es.wikipedia.org/wiki/Ley\\_de\\_Bragg](http://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg)
- [82] Peter T. Kissinger and William R. Heineman, "Cyclic Voltammetry," *Journal of Chemical Education*, vol. 60, no. 9, pp. 702-706, Septiembre 1983.
- [83] J. T. Maloy, "Factors Affecting the Shape of Current-Potential Curves ," *Journal of Chemical Education*, vol. 60, no. 4, pp. 285 - 289, 1983.
- [84] José M. Doña Rodríguez, José Alberto Herrera Melián, and Jesús Pérez Peña, "Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry," *Journal of Chemical Education*, vol. 77, no. 9, pp. 1195 - 1197, Septiembre 2000.

## A-1 Soportes y matrices porosas

Los soportes tienen la finalidad de ser una matriz que promueva una buena dispersión del catalizador así como mantener una distribución homogénea. Además tienen una gran influencia sobre la estabilidad del catalizador mismo y dependiendo del soporte este puede tener influencia sobre la cinética de reacción debido a una interacción con las nanopartículas. Los soportes sirven de enlace conductor entre los materiales catalíticos dispersos y la capa difusora de gases para la transferencia electrónica en una celda de combustible. Los materiales utilizados como soportes generalmente son carbones de alta porosidad que tienen influencia sobre las nanopartículas metálicas y deben de contar con características como <sup>[50]</sup>:

- ❖ Elevada área superficial para promover una buena dispersión del catalizador.
- ❖ Adecuado tamaño y distribución de poros para una buena difusión de los gases reactantes y subproductos.
- ❖ Buena conductividad eléctrica para transferir electrones entre los electrodos.
- ❖ Estabilidad química y electroquímica a la corrosión.
- ❖ Adecuada química superficial (funcionalización) para facilitar la interacción con el material catalítico durante el proceso de síntesis.
- ❖ Hidrofílico (afinidad por el agua).
- ❖ Bajo contenido de impurezas superficiales.
- ❖ Permitir la recuperación de metal catalítico al término de su ciclo de vida.
- ❖ Económico.

La gran área superficial de los soportes carbonosos permite una mejor dispersión del material catalítico, reduciendo de esta manera la aglomeración de las nanopartículas con la consecuente mejora en la actividad catalítica hacia la RRO. <sup>[51]</sup> Los catalizadores soportados en carbones de baja área superficial presentan una baja dispersión del electrocatalizador; en cambio los soportes con elevada área superficial presentan problemas de alta resistencia óhmica y problemas de transferencia de masa durante su aplicación en las celdas de combustible. <sup>[50]</sup>

En ese sentido muchos materiales han sido investigados con la finalidad de tener el mejor soporte para los materiales catalíticos. Algunos de ellos incluyen: al grafito y el mejoramiento de su actividad mediante tratamientos químicos para su uso en celdas de combustible microbianas <sup>[52]</sup>; nanoalambres de óxidos metálicos como el  $\text{WO}_3$  (trióxido de tungsteno) que ha tenido relevante interés en años recientes, ya que nanopartículas de Pt soportadas en este material han mostrado tener una alta actividad catalítica, superior al Pt/C y una excelente tolerancia al CO <sup>[53]</sup> (Fig. A-1); nanotubos de carbono cuya red estructural de alta estabilidad le confiere elevadas propiedades catalíticas a los materiales <sup>[33]</sup> (Fig. A-2); grafenos cuyo alto número de bordes y poros pequeños favorecen la formación de sitios activos donde el catalizador puede adherirse <sup>[54]</sup> (Fig. A-3); carbones **mesoporosos**<sup>5</sup> cuyos tamaños de poros oscilan entre los 2 y 50 nm <sup>[33]</sup> <sup>[55]</sup>, lo que les confiere una mayor área superficial como el carbón Ketjen Black EC 300J con  $829 \text{ m}^2/\text{g}$  <sup>[56]</sup> (Fig. A-4); entre otros soportes.

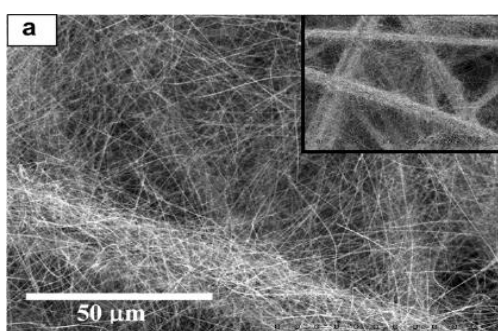


Figura A- 1 Imagen microscópica SEM de nanoalambres de óxidos de tungsteno. <sup>[53]</sup>

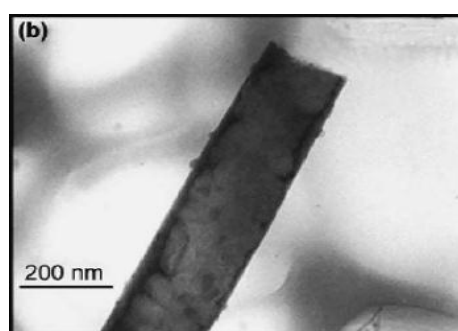


Figura A- 2 Imagen TEM de un nanotubo de carbón. <sup>[33]</sup>

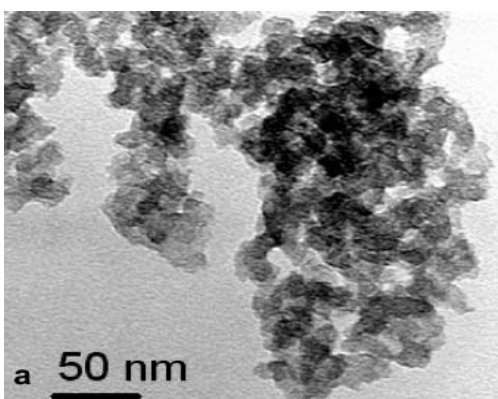


Figura A- 3 Imagen TEM de un soporte a base de grafenos. <sup>[54]</sup>

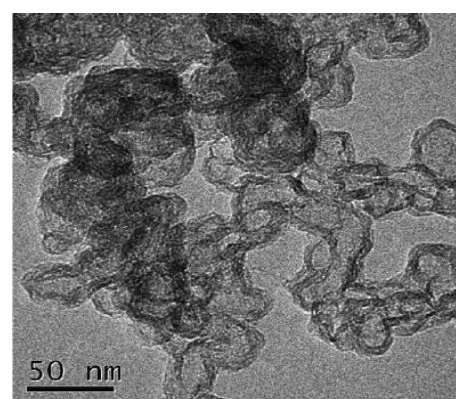


Figura A- 4 Imagen TEM del carbón Ketjen Black EC 300J. <sup>[55]</sup>

<sup>5</sup> De acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), un material poroso se clasifica, con base al tamaño de sus poros, en tres grupos: microporoso (< 2nm), mesoporoso (2-50 nm) y macroporoso (> 50 nm). <sup>[33]</sup>

La tabla A-1 muestra algunas características de diferentes matrices porosas usadas como soporte de materiales nanoparticulados.

**Tabla A-1 Matrices porosas para el soporte de electrocatalizadores.** <sup>[33] [55] [57]</sup>

Carbón	Porosidad	Tamaño de partícula (nm)	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
<b>Vulcan XC - 72</b>	Microporoso	30 - 60	232
<b>Vulcan XC - 72R</b>	Microporoso	30 - 60	242
<b>Black pearls 2000</b>	-	15	1475
<b>Ketjen Black 300J</b>	Mesoporoso	-	829
<b>Carbones mesoporosos ordenados</b>	Mesoporoso	-	400-1800
<b>Nanotubos de Carbono multi-pared</b>	Mesoporoso	-	200 - 400
<b>Fibras de carbono activado</b>	Microporoso	-	> 1000

Con la finalidad de mejorar los materiales carbonosos y con ello el desempeño del catalizador, se busca que las nanopartículas metálicas tengan un sitio de anclaje sobre el soporte, mejorando con ello la dispersión del metal. Cabe destacar que la incorporación de los catalizadores sobre el material carbonoso pueden efectuarse de dos maneras: primeramente la impregnación de las sales precursoras sobre el carbón para su posterior reducción a metales, donde el carbón impide la aglomeración y no es necesario el uso de surfactantes. La segunda opción es primeramente reducir los precursores con la presencia de surfactantes para posteriormente soportar el polvo metálico limpio y seco sobre el carbón. En ambos casos los procesos se mejoran con la incorporación de grupos funcionales sobre la matriz porosa, proceso que se conoce como **“Funcionalización”** y que consta básicamente de una activación tanto química como física.

La activación química consiste en la oxidación del soporte mediante tratamientos con ácidos (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) en forma acuosa y agentes oxidantes ya sea en forma líquida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) o gaseosa (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) los cuales proveen de grupos que reducen la alcalinidad, el contenido de azufre y el carácter hidrófobo (que es repelido por el agua) del soporte. Un notable ejemplo es el proceso de pirolizado en atmosfera de amoníaco para lograr la incorporación de grupos nitrogenados al soporte; los cuales favorecen ordenamientos grafitizados o piridínicos que mejoran las propiedades del material. <sup>[12]</sup> Los grupos oxidativos funcionan como sitios de anclaje permitiendo una superficie más accesible para que las partículas metálicas se fijen sobre ella impidiendo su aglomeración durante el proceso de síntesis. Resulta realmente difícil de conocer los tipos precisos de grupos oxigenados que se pueden encontrar en la superficie carbonosa, algunos de ellos pueden ser grupos fenólicos, anhídridos, carboxílicos, carbonílicos, lactosas, quinonas o éteres. <sup>[33] [50] [58]</sup> (Fig. A-5)

La activación física consiste del tratamiento térmico realizado en condiciones inertes ( $N_2$  o  $Ar$ ) a temperaturas entre  $800 - 1100^\circ C$ ; con ello se consigue la eliminación de impurezas superficiales del soporte. <sup>[33]</sup>

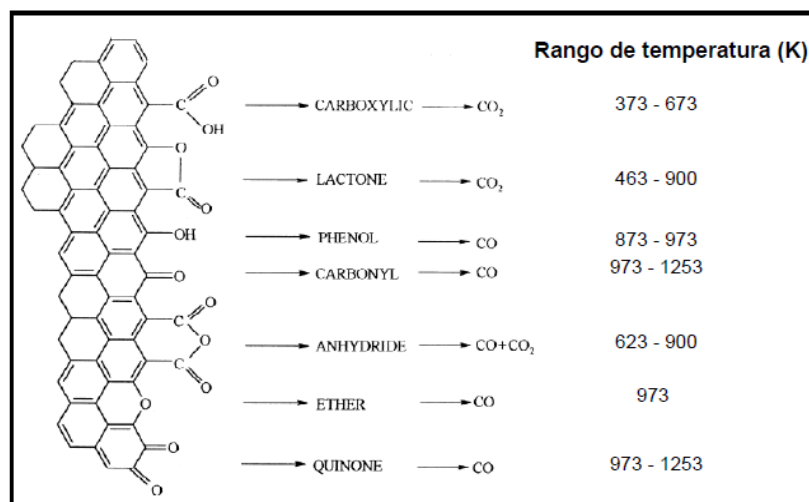


Figura A- 5 Diferentes grupos oxidativos presentes en un soporte carbonoso al tratar con agentes oxidantes. <sup>[50]</sup>

Las investigaciones se centran en el efecto que tienen los diferentes agentes oxidantes sobre el soporte de carbón, variando las concentraciones de las soluciones oxidativas y soportando Pt para comparar el efecto de cada tratamiento respecto al catalizador comercial Pt/C. Senthil Kumar et al. <sup>[58]</sup> realizaron una investigación que revela que los tratamientos realizados a Carbón Vulcan XC - 72R en  $HNO_3$  al 5% y  $H_2O_2$  al 10% remueven la mayor cantidad de azufre contenido en el soporte; sin embargo disminuye el área superficial calculada por BET (adsorción de  $N_2$ ). En tanto los tratamientos en  $H_3PO_4$  0.2 M y en  $KOH$  0.2 M removieron menor cantidad de azufre pero se mantuvo el área superficial BET. Todos los tratamientos mostraron una mejoría en la actividad catalítica hacia la RRO comparada con el Pt/C ETEK al 20%. El tratamiento con  $HNO_3$  mostró tener la mayor actividad hacia la reacción de oxidación de hidrógeno. Los análisis de cinética indican que en todos los tratamientos se efectúa un proceso de transferencia de cuatro electrones para la formación de agua con una producción de  $H_2O_2$  inferior al 5%. <sup>[58]</sup> Con esto se comprueba el importante efecto que tienen los tratamientos físico-químicos en las propiedades del soporte y éste a su vez en el buen desempeño del material electrocatalizador.

## Metodologías de síntesis de nanomateriales catalíticos

Existen diferentes metodologías para la preparación de materiales catalíticos, cada una presenta ventajas y desventajas respecto a las demás. Es necesario mencionar que no existe un solo método o “receta” que nos conduzca al producto deseado ya que lo que aplica para un material no siempre aplica para otro. El diseño de catalizadores nanométricos con características adecuadas a una función particular es un proceso complejo en el cual se encuentran involucradas un sin número de variables y cada una de estas abona a la característica final del catalizador. Las sales precursoras de los metales, los solventes, los agentes surfactantes, las condiciones de presión, temperatura y pH en las que se lleva a cabo la síntesis, las diferentes atmósferas y temperaturas alcanzadas en los tratamientos térmicos, los tratamientos físico-químicos a los soportes, las condiciones de limpieza en el material e instrumental necesario para llevar a cabo la síntesis (donde la mínima impureza tiene impactos negativos en el producto esperado), entre otras condiciones experimentales tienen una relevancia significativa; pues con ellas es posible modificar el tamaño y morfología del catalizador, su composición, su estructura cristalina, la uniformidad de su superficie, la distribución en el soporte poroso, su actividad y estabilidad.

A continuación se describen de forma breve algunos protocolos de síntesis de electrocatalizadores.

### B-1 Vía pirolisis

La síntesis de materiales vía pirolisis consiste en la descomposición térmica de compuestos organometálicos como los carbonilos de metales de transición. El Rutenio es el material más estudiado en la química organometálica debido a sus propiedades de reactividad y estabilidad. La pirolisis implica únicamente el verter una determinada cantidad de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (Fig. B-1) en un recipiente de vidrio de alta resistencia y someterlo a un tratamiento de elevada temperatura por un determinado tiempo. Pueden emplearse solventes apróticos o únicamente atmósferas inertes como  $\text{N}_2$  o mezcla de  $\text{N}_2/\text{H}_2$  para reducir el material durante el pirolizado, con esto se evita el uso de solventes orgánicos tóxicos y contaminantes. El carbonilo se descompone formando  $\text{CO}_2$  gaseoso que se disipa a la atmósfera y partículas de Ru obtenidas en forma de polvo; las cuales se lavan con acetato de etilo para eliminar residuos de materia prima que no haya reaccionado y se llevan a un horno a aproximadamente  $120^\circ\text{C}$  para su completa sequedad. <sup>[59] [60]</sup>

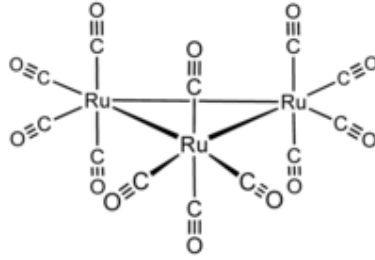


Figura B- 1 Estructura del carbonilo de Rutenio.

## B-2 Vía aleado mecánico

Esta técnica se utiliza principalmente para la formación de aleaciones metálicas. El aleado mecánico consiste en el mezclado y molienda de partículas en forma de polvos finos de los metales que se desean alea; los cuales, se depositan en un contenedor que funciona como molino y que contiene bolas metálicas mismas que efectúan el proceso de la molienda mediante movimientos de agitación violenta que efectúa el contenedor. (Fig. B-2 y B-3)



Figura B- 3 Sistema de molienda Spex 8000. <sup>[61]</sup>



Figura B- 2 Contenedor y bolas de molienda de acero. <sup>[61]</sup>

Para evitar la oxidación de los polvos el contenedor se introduce en una cámara aislada con atmósfera inerte y se emplea un agente de control como puede ser metanol. Durante el proceso se distinguen tres importantes etapas: la deformación severa de las partículas, la fusión de los metales en frío y su fracturación nanométrica. Debido a estos procesos se produce un refinamiento microestructural que permite obtener partículas de gran área superficial <sup>[61]</sup>. (Fig. B-4)

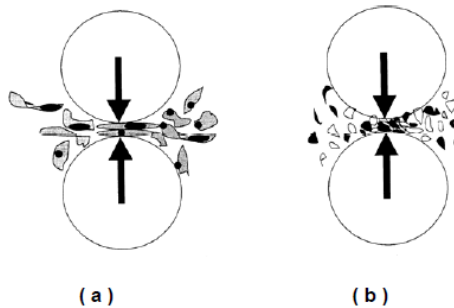


Figura B- 4 Proceso de molienda mecánica: (a) al comienzo de la molienda; (b) material después de un tiempo. <sup>[61]</sup>



Las variables a controlar en el proceso de aleado mecánico son: los tipos de molinos, el tamaño de las bolas de acero, los materiales de molienda, la atmósfera de la cámara de aislamiento, la relación peso de bolas a peso de polvos, la temperatura y el tiempo de molienda.

El proceso de aleado mecánico generalmente se efectúa a temperatura ambiente y máximo a 300°C. Finalizado el tiempo de molienda el producto se seca en horno para volatilizar el remanente de metanol. El resultado es un polvo uniforme ultrafino que contiene mezclas nanométricas de los componentes aleados. Esta técnica constituye una alternativa eficiente para la obtención de electrocatalizadores aleados pues prácticamente cualquier metal sólido puede someterse por esta metodología, misma que posee un alto rendimiento y bajos costos de producción, además de que el comportamiento de los materiales mantiene los niveles de eficiencia obtenidos por otras metodologías. Otra característica positiva es que la síntesis puede detenerse y reanudarse cuantas veces sea necesario sin que la calidad del catalizador se vea comprometida; la desventaja es el largo tiempo en que se efectúa el proceso, mismo que puede tomar días e incluso semanas de molienda para obtener el producto terminado. <sup>[61]</sup> <sup>[62]</sup>

### B-3 Vía microondas

Existen numerosas reacciones que requieren de mucho tiempo para poder efectuarse lo que es consecuencia de sus altas energías de activación. Para estos casos la síntesis asistida por microondas resulta ser una alternativa muy útil para preparar electrocatalizadores debido a que permite alcanzar altas energías de activación en unos cuantos minutos acortando los tiempos de reacción. El proceso se vale del uso de las microondas las cuales son ondas del espectro electromagnético que se encuentran entre los 300 MHz - 30 GHz. Como toda radiación las microondas constan de un campo eléctrico perpendicular a un campo magnético y es precisamente el campo eléctrico el encargado de suministrar la energía necesaria a las especies reactivas de una sustancia para su calentamiento. <sup>[63]</sup>

En los procesos convencionales el calentamiento de una sustancia se lleva a cabo por el mecanismo de convección; el cual, depende de la conductividad térmica que tenga la sustancia de interés en la que el calor penetra hasta alcanzar a los reactivos para que las reacciones se desarrollen. Esta forma convencional mantiene un gradiente de temperaturas entre las paredes del reactor y el seno de la solución por lo que el calentamiento no es del todo homogéneo además de que para lograr el aumento de la temperatura se consume mucho tiempo y energía. <sup>[64]</sup>

Con las microondas en cambio el calentamiento es muy rápido debido a que la radiación penetra y se propaga homogéneamente en toda la solución; la cual, debe mantener una elevada constante **dieléctrica**<sup>6</sup>. Las especies químicas absorben la energía radiante y comienzan a vibrar presentando movimientos: traslacionales, si se trata de las cargas libres (electrones o iones); o rotacionales, si se trata

---

<sup>6</sup> **Dieléctrico:** Material que es mal conductor de electricidad, por lo que puede utilizarse como aislante eléctrico; sin embargo, se le puede inducir un campo eléctrico interno si se le somete a un campo eléctrico externo.

de dipolos; los cuales al tener una carga negativa y positiva experimentan giros en la búsqueda de poder alinearse al campo eléctrico de la radiación de microondas. Al efectuarse tales movimientos se producen choques entre las partículas que dispersan la energía liberada en toda la solución; como consecuencia el medio se calienta instantáneamente.<sup>[63]</sup>

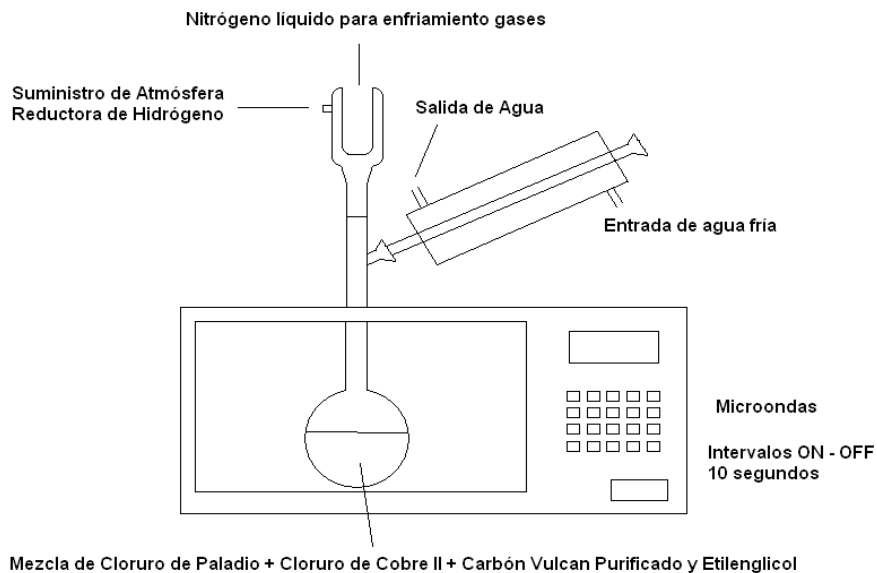
La síntesis consiste únicamente de la disolución de las sales precursoras en un solvente, el más utilizado es Etilenglicol pues comparado con otros solventes posee la mayor eficiencia de conversión de la radiación electromagnética en energía térmica. La solución es homogeneizada por ultrasonido y posteriormente se somete a irradiación en un horno de microondas adecuado donde el calentamiento favorece la aceleración de la síntesis. El etilenglicol actúa también como agente reductor de las sales precursoras para obtener las partículas metálicas o en su defecto puede emplearse una atmosfera reductora de hidrógeno. La síntesis al emplear Etilenglicol como solvente y como reductor recibe el nombre de método del polirol. El producto obtenido en forma de precipitado se lava para eliminar trazas del solvente y se seca.

Las variables a controlar son: el solvente utilizado, la potencia de la radiación de microondas y el número de pulsos o tiempo de exposición.

Los solventes juegan un papel muy importante en esta metodología siendo el solvente más eficiente aquel que permita convertir la mayor cantidad de energía radiante de microondas en energía térmica instantánea. La elección del solvente es un factor importante debido a que muchos suelen descomponerse en CO, CO<sub>2</sub> y otros compuestos que pueden contaminar con impurezas al material que se sintetizará.<sup>[64]</sup> Pueden usarse solventes no polares que funcionan como disipadores de calor después de absorber la energía radiante, concentrando la energía térmica en las especies químicas que reaccionarán; además deben ser solventes que se evaporen lentamente. Por ello en todo momento el sistema debe de contar con dispositivos de enfriamiento y reflujo los cuales logran que la mayor parte la radiación de microondas sea aprovechada directamente por los reactivos y además remueven el calor latente del sistema previniendo un sobrecalentamiento causado por la irradiación continua. Debe de tomarse en cuenta que como la transferencia energética es inmediata por consecuencia la reacción es muy violenta y requiere de un estricto control; por ello únicamente deben considerarse pulsos de irradiación que no sobrepasen los 3 minutos. Puede por ejemplo utilizarse pulsos encendido/apagado de 10 segundos.<sup>[64]</sup><sup>[63]</sup> (Fig. B-5)

En cada irradiación las microondas transfieren energía en  $10^{-9}$  segundos<sup>[64]</sup>, mucho más rápido que lo que las especies químicas tardan en relajarse. Si el suministro de microondas se suspende las especies químicas experimentan un estado de relajación en el cual regresan a un estado de desorden aleatorio después de haber mantenido un orden causado por los campos eléctricos que suministra la radiación.

Con el uso de agentes surfactantes se consigue una adecuada dispersión del material y un control en el tamaño de las partículas, también el factor del pH del medio juega un rol importante, por ejemplo a pH entre 7 y 8 se han obtenido catalizadores con tamaños de partícula óptimos entre 3 y 4 nm.<sup>[64]</sup><sup>[63]</sup>



**Figura B- 5 Esquema representativo del montaje de una síntesis vía microondas para la aleación de Pd-Cu.**

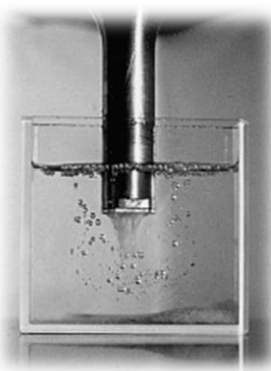
El soporte carbonoso también tiene relevancia en la síntesis por microondas ya que el incremento en la temperatura genera puntos homogéneos de reacción sobre las partículas del carbón y los precursores metálicos que conllevan a la formación de núcleos homogéneos. Estos núcleos pueden no crecer debido a una corta irradiación y a efectos estéricos de las partículas carbonosas. Como consecuencia el metal sintetizado mantiene un tamaño pequeño y una buena dispersión sobre el soporte. <sup>[64] [63]</sup>

## B-4 Vía ultrasonido

La técnica de ultrasonido o sonoquímica es un novedoso método de síntesis que desde su primera aplicación en 1987 ha demostrado tener interesantes resultados en el campo del diseño de electrocatalizadores; debido a que permite producir partículas nanométricas y aleaciones bimetalicas con tamaños inferiores a los 10 nm; por lo que se consigue una mayor área superficial, distribución homogénea del tamaño de partícula, mayor dispersión y mayor actividad catalítica comparada con otras metodologías de síntesis. <sup>[65] [66]</sup> Otra característica importante es que esta metodología puede escalarse a nivel industrial.

Las ondas ultrasónicas corresponden a una porción del espectro sonoro que se encuentra en el intervalo de 20kHz a 10 MHz; el cual se divide en tres regiones: ultrasonido de alta potencia (20-100 kHz), ultrasonido de alta frecuencia (100 kHz - 1 MHz) y ultrasonido de diagnóstico clínico (1 - 10 MHz). A diferencia de las ondas de microondas, la energía de las ondas sonoras no puede absorberse directamente por las moléculas; por lo que las ondas inducen movimientos vibratoriales que comprimen o expanden en ciclos alternados a las estructuras moleculares; de esta manera la distancia entre las

moléculas varía conforme oscilan. Por ejemplo, si un líquido se somete a ondas de ultrasonido de alta potencia se llega a un punto tal en el que las fuerzas intermoleculares ya no pueden mantener la estructura inicial del líquido. En consecuencia las fuerzas intermoleculares ceden por las presiones negativas que producen las ondas ultrasónicas; creando como consecuencia burbujas de **cavitación**<sup>7</sup> que se mantienen en estado de oscilación. Estas burbujas llenas de gas caliente (causado por un calentamiento adiabático) acumulan la energía ultrasónica que las hace crecer hasta unos cuantos micrómetros y casi instantáneamente después colapsan de forma violenta; concentrando toda la energía almacenada en un punto extremadamente caliente que teóricamente alcanza presiones de 2,000 atm y temperaturas de 5,000 K. <sup>[65] [66] [67]</sup> (Fig. B-6)



**Figura B- 6** Burbujas de cavitación en un líquido causadas por una sonda ultrasónica.

La implosión (explosión hacia adentro) contrae violentamente al líquido liberando una gran cantidad de energía en forma de calor, el cual se disipa en el seno de la solución permitiendo el rompimiento y la creación de nuevos enlaces que formarán a los materiales nanoestructurados. También se generan ondas de choque expansivas que provocan que las partículas cercanas a la zona de implosión se proyecten velozmente (0.5 veces la velocidad del sonido) en todas direcciones dentro de la solución. Las partículas de mayor tamaño tienen mayor probabilidad de chocar entre sí para fraccionarse y recombinarse mientras que las partículas de tamaño nanométrico tienen menor probabilidad de colisionar. Como consecuencia se tienen partículas con tamaños nanométricos que mantienen una gran área superficial y que pueden ser capturadas por un material carbonoso cuya porosidad permite el aumento del área reactiva. <sup>[66]</sup>

La síntesis de nanopartículas por esta técnica consiste de disolver las sales precursoras que contengan a los metales deseados en un solvente como medio difusor de las ondas sonoras. La solución se lleva a un recipiente especial y se somete a una atmósfera inerte para desoxigenar el medio. Tiempo después se coloca la sonda de ultrasonido para efectuar la reducción de los metales. El cambio en la coloración después de un determinado tiempo indica que el proceso se ha llevado a cabo y basta únicamente separar el material catalítico, lavarlo y secarlo. (Fig. B-7 y B-8)

---

<sup>7</sup> **Cavitación:** Fenómeno hidrodinámico en el que se forman microburbujas que experimentan una serie de etapas características: formación, crecimiento e implosión violenta dentro de un líquido, causadas por una descompresión súbita.

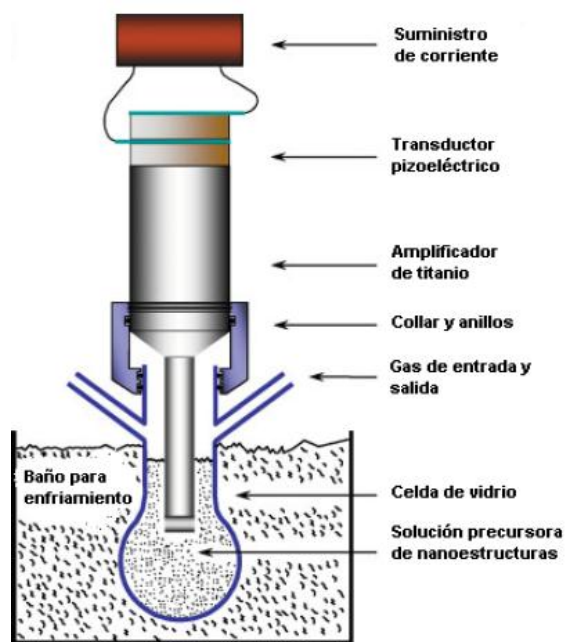


Figura B- 7 Montaje de una síntesis vía sonoquímica. [66]



Figura B- 8 Equipo utilizado en síntesis ultrasónicas. [68]

Los parámetros determinantes que influyen en la metodología son [66]:

- ❖ Frecuencia e intensidad de las ondas ultrasónicas.
- ❖ Solvente adecuado: principalmente que tenga una elevada presión de vapor, baja viscosidad y baja tensión superficial.
- ❖ Atmósfera inerte: el gas disuelto preferentemente debe ser monoatómico, que tenga baja conductividad térmica y debe mantenerse un flujo bajo de alimentación lo cual intensifica las ondas de choque.
- ❖ Temperatura externa: una elevada temperatura externa incrementa la presión de vapor del solvente por lo que el colapso es menos violento, al llegar a la ebullición del solvente las burbujas se incrementan actuando como barreras para las ondas ultrasónicas por lo que la cavitación se reduce drásticamente.
- ❖ Presión externa: un incremento en la presión externa disminuye la presión de vapor del solvente que favorece la cavitación.

## B-5 Vía reducción química

Las metodologías brevemente descritas en las secciones pasadas mantienen ventajas y desventajas entre sí. Algunas emplean solventes tóxicos y contaminantes que deben de manejarse adecuadamente, otras requieren de una importante inversión económica en cuanto al equipo necesario para llevarlas a cabo. La pirolisis consume una energía considerable en los tratamientos térmicos empleados, además de que no permite un adecuado control de la distribución de tamaños de las partículas y muchas veces el material se degrada por efecto de la temperatura. Por otro lado el aleado mecánico consume mucho tiempo de síntesis aunque su ventaja es que existe una variedad de materiales que pueden prepararse mediante esta metodología en comparación con otras. La síntesis vía microondas requiere de un control estricto que minimice los riesgos que implica como la adecuación de los hornos o el costo de mantener el sistema de enfriamiento mediante nitrógeno líquido.

La ventaja que mantienen las técnicas de sonoquímica y microondas, por sobre las demás, es que los procesos se efectúan mucho más rápido lo que reduce tiempos y costos a futuro; además de que los productos obtenidos cumplen con los criterios de tamaños de partícula pequeños en los que se verá reflejado una buena actividad catalítica; así como una adecuada dispersión en los materiales de soporte; aunque no muchos materiales pueden sintetizarse fácilmente por estas técnicas.<sup>[64]</sup>

Sin embargo la mayoría de las metodologías parten de un concepto químico fundamental: la reducción de las sales o compuestos precursores a los respectivos metales. La síntesis de electrocatalizadores por reducción química es la metodología más tradicional, su relativa simplicidad y bajo costo la convierten en la más utilizada a nivel laboratorio, en cuanto a material se refiere, pues únicamente se requiere del instrumental químico adecuado. La técnica emplea el uso de agentes reductores entre los que destaca el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ); el cual cede electrones en solución para que los cationes puedan reducirse a su estado metálico.

La síntesis consiste en disolver los precursores químicos en un solvente adecuado, los más usuales incluyen al Etilenglicol (EG), el Tetrahidrofurano (THF), Dimetilformamida (DMF), Etanol, 2-Propanol, Agua, entre otros.<sup>[69] [70]</sup> Para poder tener un control sobre el tamaño de la partícula se agregan agentes surfactantes que generalmente son sales aniónicas o catiónicas, polímeros, aceites, etcétera.<sup>[70] [71] [72]</sup> Las cadenas alquílicas de estos compuestos se adhieren a los cationes metálicos y por efectos de impedimento estérico evitan las posibles aglomeraciones logrando con ello disminuir el tamaño de las partículas. La mezcla resultante se somete a agitación magnética bajo una atmósfera inerte para posteriormente agregar el agente reductor disuelto en el solvente empleado.<sup>[73] [74]</sup> En pocos minutos la adición del agente reductor cambiará la coloración característica de las sales al momento de disolverlas, llegando a obtener una coloración negra, indicativo de que los cationes metálicos han sido reducidos a su estado elemental. Finalmente se lleva a cabo el proceso de separación y lavados con una solución alcohólica o en ocasiones agua - hexano, con la finalidad de remover las sales generadas, el agente surfactante y el solvente. El material obtenido se seca a baja temperatura.

La síntesis por reducción química se convierte en un proceso que implica considerable tiempo y una secuencia de pasos sistemática y ordenada, donde muchas veces la mínima contaminación o el mínimo descuido alteran el producto obtenido. Además el proceso de lavado debe ser tal que se asegure la completa remoción del agente surfactante para evitar interferencias al momento de efectuar los estudios electroquímicos.

## Anexo C

---

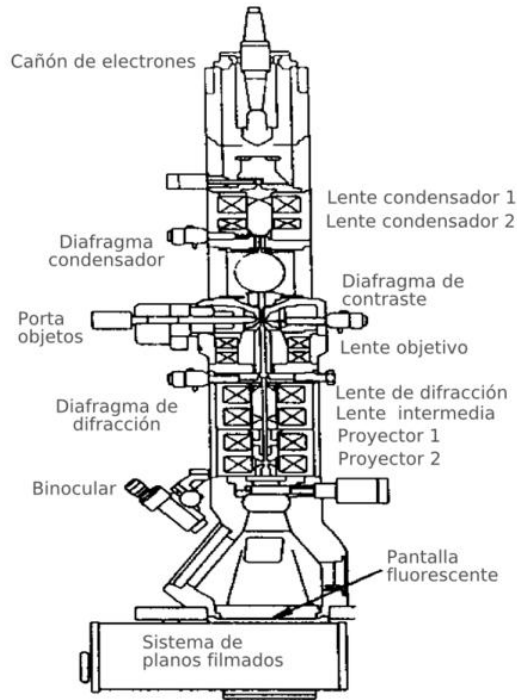
---

### C-1 Técnicas de caracterización física

Las técnicas de caracterización permiten conocer las propiedades físicas, químicas y estructurales del material que se analiza; por ejemplo: la forma y el tamaño de las partículas, su composición química, las distancias interatómicas, su morfología, entre otras. Una vez conocidas estas características es posible develar la naturaleza y las posibles aplicaciones del material. Las técnicas usadas en este proyecto fueron la Microscopía Electrónica de Transmisión y la Difracción de Rayos X en polvos.

#### C-1.1 Microscopía electrónica de transmisión

Los Microscopios Electrónicos de Transmisión (MET o TEM en inglés) básicamente consisten de dos lentes formadores de imagen, similares a los microscopios ópticos convencionales. La técnica consiste en hacer pasar un haz de electrones sobre la muestra en estudio. La fuente de iluminación proviene de un cañón de electrones generados por un filamento de W o LaB<sub>6</sub>. Se utiliza un potencial negativo (100 kV - 1,000 kV) para acelerar los electrones y dirigirlos, mediante el uso de lentes, sobre una película delgada de la muestra a analizar. Los electrones que atraviesan el objeto se plasman sobre una superficie fluorescente, la cual tiene la propiedad de emitir luz. Esta imagen final es la que se analiza mediante una cámara que permite capturar fotografías del objeto ampliado. El procedimiento se hace en condiciones de vacío para la buena transmisión del flujo electrónico, ya que los electrones pueden ser desviados por las moléculas de aire.<sup>[62] [75] [76]</sup> (Fig. C-1 y C-2)

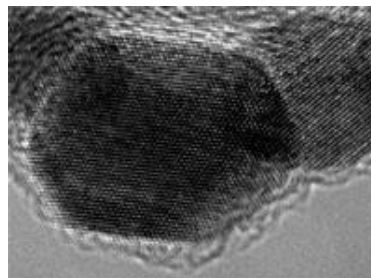


**Figura C- 2 Partes que integran un Microscopio Electrónico de Transmisión.** <sup>[76]</sup>



**Figura C- 1 Microscopio Electrónico de Transmisión.** <sup>[77]</sup>

Los microscopios electrónicos de dos lentes permiten tener imágenes de alrededor de 1,000 aumentos lo que equivale a aproximadamente unos 5 nm. Los microscopios un poco más sofisticados, por ejemplo de tres lentes, permiten 500,000 aumentos lo que equivale a una resolución de unas cuantas fracciones de nanómetros. <sup>[62]</sup> La figura C-3 muestra una micrografía de un material nanoparticulado que revela un arreglo de átomos en estructura cubo-octaédrica, obtenida mediante MET, donde se aprecian algunos planos cristalográficos.



**Figura C- 3 Imagen de nanopartículas metálicas obtenida mediante Microscopía Electrónica de Transmisión.** <sup>[78]</sup>

Los MET también permiten obtener un diagrama de difracción de la muestra en estudio lo que revela información importante sobre la estructura cristalina del material. Esto se consigue si se hace pasar el haz de electrones sobre un cristal con un ángulo determinado capaz de difractarse y hacer cumplir la ley de Bragg. <sup>[62]</sup> (Fig.C-4)



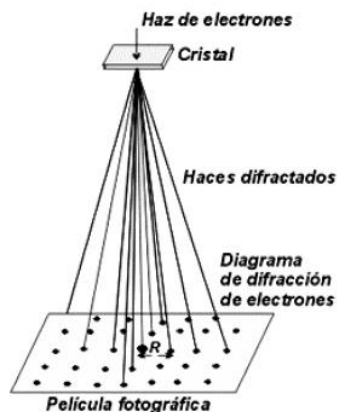


Figura C- 4 Obtención del diagrama de difracción de electrones en un MET. <sup>[62]</sup>

La combinación de estos modos de trabajo hacen de esta microscopía una herramienta útil (en la ciencia de los materiales y en la biología) en el estudio de la estructura cristalina de un material y sus defectos.

### C-1.2 Difracción de rayos X en polvos

La Difracción de Rayos X (DRX o XRD en inglés) es una técnica experimental que permite analizar las propiedades cristalográficas del material en estudio. La técnica emplea rayos X los cuales son ondas radiantes invisibles con capacidad para atravesar cuerpos opacos y que forman parte del espectro electromagnético con una longitud de onda de 0.01 a 10 nm que corresponden a frecuencias del rango de 3 a 30 PHz (1 PHz =  $10^{15}$  Hz). Debido a que la longitud de onda de esta radiación es del mismo orden que la distancia de separación entre los átomos de un cristal (radio atómico), los rayos incidentes sobre un cristal revelarán información sobre la estructura de la red cristalina. <sup>[62] [79]</sup> (Fig. C-5)



Figura C- 5 Equipo de difracción de rayos X. <sup>[80]</sup>

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X que interactúa con los electrones de los átomos sobre la muestra en estudio. El haz incidirá en diferentes direcciones de la estructura cristalina debido a la simetría que presente la agrupación de los átomos. El haz emergente después de la interacción contiene información relevante sobre el tipo de átomos encontrados y su posición en la red cristalina; la red de un cristal al mantener una disposición periódica de los átomos provocará que los rayos en determinadas direcciones resulten amplificados debido a fenómenos de interferencia constructiva; en consecuencia se tendrá una difracción de rayos X. <sup>[62] [75] [79]</sup> (Fig. C-6)

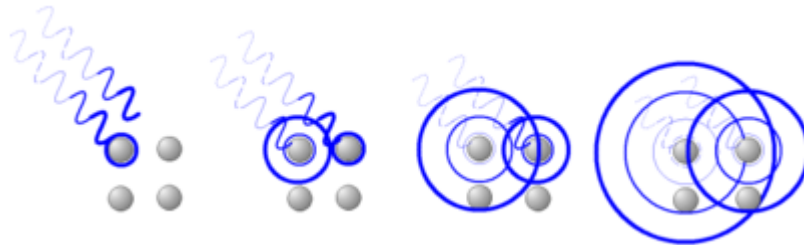


Figura C-6 Esquema representativo que muestra el fenómeno de difracción de rayos X. <sup>[81]</sup>

Los rayos X difractados al ser interceptados por detectores y mediante métodos matemáticos darán lugar a un patrón de difracción (Fig. C-7), único para cada sustancia, con determinadas intensidades y posiciones; el cual se interpreta mediante la ley de Bragg (Ec. C-7) de acuerdo a la ubicación de los átomos en el cristal. <sup>[79] [81]</sup>

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ec. C-1})$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $n$  es el orden de la difracción,  $d$  es la distancia entre los planos cristalinos y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación. Los parámetros experimentales son  $\lambda$  y  $\theta$ . Para la difracción de polvos la longitud de onda se mantiene constante mientras que el ángulo de incidencia varía.

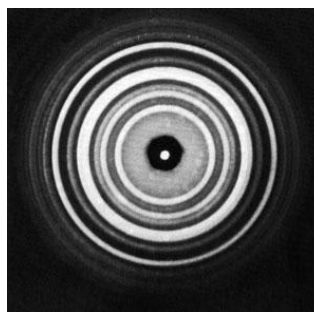


Figura C-7 Patrón de difracción de rayos X para un material policristalino <sup>[Fuente desconocida]</sup>

## C-2 Técnicas de caracterización electroquímica

Las técnicas de caracterización electroquímica permiten analizar las propiedades electrocatalíticas y el desempeño del catalizador. Para ello el catalizador se dispersa en un solvente para generar una tinta; de la cual un determinado volumen se deposita en un electrodo de carbón vítreo y se sumerge en un electrolito contenido en una celda electroquímica. La celda se conecta por medio de electrodos a un equipo conocido como potenciostato. Con este equipo, controlado por computadora, se realizan diferentes técnicas electroquímicas; las cuales consisten en perturbar mediante una señal eléctrica el equilibrio del sistema y analizar la respuesta del comportamiento resultante. La perturbación electroquímica del equilibrio se realiza mediante la variación del potencial aplicado al electrodo de análisis, cambios en la presión o temperatura, variación de la concentración, entre otras. De manera general la caracterización electroquímica proporciona información relevante acerca de la relación existente entre la densidad de corriente obtenida y el potencial aplicado. <sup>[62]</sup>

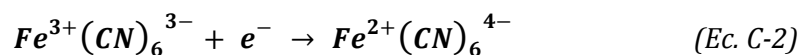
### C-2.1 Voltamperometría cíclica

También conocida como voltamperometría cíclica es considerada una de las técnicas electroquímicas más versátiles pues permite conocer la electroactividad de las especies en estudio; además de que frecuentemente es el primer experimento realizado en una medición electroquímica. <sup>[82]</sup>

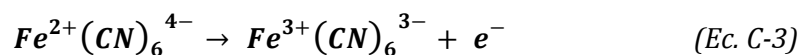
Consiste en aplicar al electrodo de trabajo un barrido de potencial por medio de la interfaz computadora-potenciostato, partiendo de un valor inicial hasta uno final donde se invierte el sentido del barrido para completar un ciclo. Los barridos se muestran en la pantalla de la computadora como una serie de picos de corriente que son registrados por el equipo al efectuar la variación del voltaje en el electrodo. Los picos registrados son únicos para cada material revelando así información característica acerca de su naturaleza; por tanto la Voltamperometría Cíclica representa la huella del compuesto en estudio. Esa curva corriente-potencial es similar a un espectro obtenido por otras técnicas espectroscópicas debido a que permiten realizar determinaciones cualitativas y cuantitativas, termodinámicas o cálculo de la cinética del sistema electroquímico en estudio. Sin embargo, muchas veces no es tan fácil comprender los procesos efectuados en una voltamperometría y eso dificulta el entendimiento de esta técnica. <sup>[82] [83]</sup>

En la figura C-8 se muestra un voltamperograma típico que por su simplicidad es muy fácil de interpretar; se trata del proceso de óxido-reducción del ferricianuro de potasio a ferrocianuro de potasio. El proceso se efectúa con un electrodo de trabajo de Pt sumergido en una solución que contiene  $K_3Fe(CN)_6$  6.0 mM como especie electroactiva en una solución acuosa de  $KNO_3$  1.0 M. Se inicia en un potencial de 0.80 V

para evitar la electrólisis del material activo. El potencial se barre negativamente en el sentido que indica la flecha en color negro. Cuando el potencial es suficientemente negativo para reducir la especie  $Fe^{3+}(CN)_6^{3-}$  se tiene una corriente catódica indicada por el punto "b" donde ocurre el proceso <sup>[82]</sup>:



Posteriormente la corriente catódica aumenta rápidamente (punto b  $\rightarrow$  d) hasta que la concentración de la especie  $Fe^{3+}(CN)_6^{3-}$  en la superficie del electrodo disminuye substancialmente causando un pico de corriente (d). La corriente decrece (d  $\rightarrow$  g) conforme se agotan las especies  $Fe^{3+}(CN)_6^{3-}$  producto de la conversión electrolítica a  $Fe^{2+}(CN)_6^{4-}$ . El barrido de potencial cambia de sentido hacia valores positivos a partir de -0.15 V y la reducción de las especies remanentes de  $Fe^{3+}(CN)_6^{3-}$  aún se mantiene debido a que los potenciales son suficientemente negativos para lograr tal proceso. Sin embargo, el electrodo se hace fuertemente oxidante y las especies  $Fe^{2+}(CN)_6^{4-}$  que se acumularon adyacentemente al electrodo se oxidan siguiendo el siguiente proceso <sup>[82]</sup>:



Este proceso genera una corriente anódica (i  $\rightarrow$  k) que se incrementa rápidamente hasta que la concentración de las especies  $Fe^{2+}(CN)_6^{4-}$  disminuye considerablemente y se obtiene un pico de corriente anódica (j). La corriente decae (j  $\rightarrow$  k) hasta que las especies  $Fe^{2+}(CN)_6^{4-}$  se agotan. La voltamperometría se completa cuando el potencial alcanza +0.8 V generando un ciclo. <sup>[82]</sup>

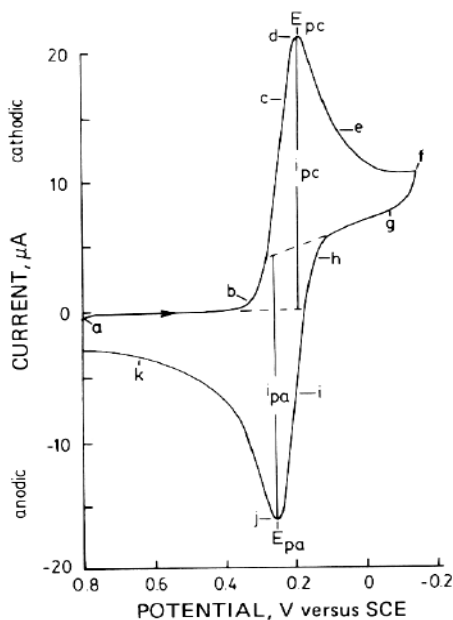


Figura C- 8 Voltamperometría Cíclica para la oxido-reducción de Ferricianuro de Potasio. <sup>[82]</sup>

La corriente farádica que fluye en cualquier instante es una medida directa de la velocidad de reacción electroquímica que tiene lugar en el electrodo y depende de dos factores: el **transporte de masa**, que depende a su vez de la velocidad con que las especies químicas migran del seno de la solución hacia la superficie del electrodo; y la **transferencia de carga**, que es la velocidad a la cual los electrones se transfieren del electrodo a las especies en solución y viceversa. El transporte de masa involucra a su vez tres procesos: **difusión**, un movimiento espontáneo del material desde una zona de mayor concentración a otra de menor concentración; **migración**, movimiento de las partículas cargadas en un campo eléctrico; **convección**, movimiento hidrodinámico del material contenido dentro de un volumen como sucede en una solución agitada. <sup>[83]</sup>

La figura C-9 ilustra una voltamperometría para un electrodo másico de Pt en contacto con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M y referido a un electrodo de sulfato de mercurio. Es necesario recordar que el medio electrolito tiene influencia sobre la actividad del catalizador, pueden utilizarse otros electrolitos para los análisis de voltamperometría cíclica como pueden ser HClO<sub>4</sub>, NaOH, entre otros; recordar del capítulo anterior que al usar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la presencia del ión bisulfito influye como ión espectador sobre el material catalítico. El voltamograma de Pt resultante es un espectro con el cual los electroquímicos que trabajan con celdas de combustible están muy familiarizados, pues el platino es el material más utilizado. Claramente se observan regiones importantes: <sup>[84]</sup>

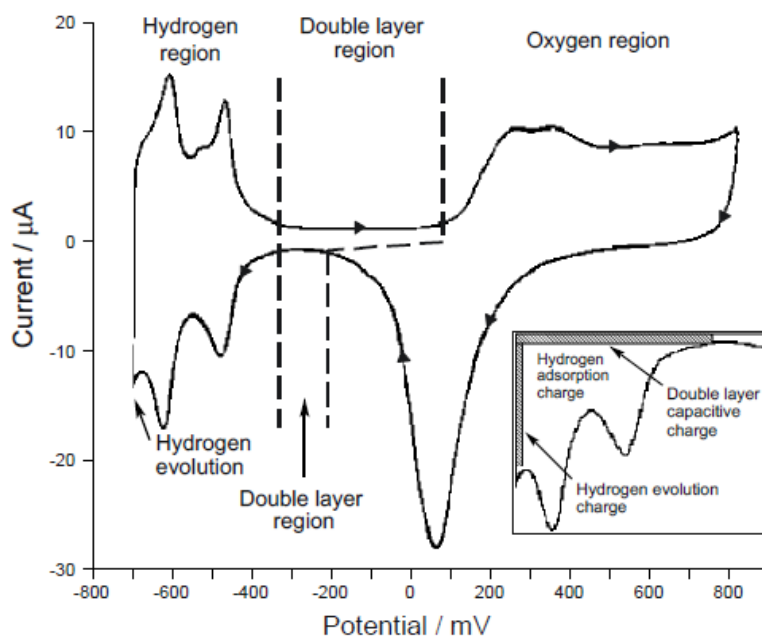


Figura C-9 Voltamperograma típico para un electrodo másico de Pt en medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. <sup>[84]</sup>

Primeramente el voltamperograma se divide en una zona anódica donde se efectúan procesos de oxidación de las especies y se ubica en la parte superior del voltamperograma a partir del valor de 0.0 en unidades de corriente eléctrica hacia valores positivos del eje de las ordenadas. La zona catódica se ubica

en la parte inferior del voltamograma para valores negativos de corriente por debajo de 0.0 donde se efectúan procesos de reducción. <sup>[84]</sup>

**Región de hidrógeno:** En esta zona a bajos potenciales (<-400 mV de la figura C-9) se produce la reducción de las especies  $H^+$  del seno de la solución, lo que causa que las especies se adsorban sobre la superficie metálica del platino para formar Pt-H; esto se manifiesta por picos hacia abajo del voltamograma. Si se continuará el barrido a potenciales más negativos se tendrá un abrupto incremento de la corriente denominado evolución de hidrógeno que es donde se presenta el desprendimiento de burbujas del gas, después de haber cubierto toda la superficie metálica. Cuando se invierte el sentido del potencial se tienen picos de desorción en la parte superior causados por el proceso de oxidación y desorción de las especies. <sup>[84]</sup>

**Región de la doble capa:** En esta zona a potenciales intermedios solo se tienen procesos capacitivos generados por la interface electrodo - electrolito. <sup>[84]</sup>

**Región del oxígeno:** En esta zona a altos potenciales (>100 mV de la figura C-9) se tienen procesos anódicos de oxidación del catalizador formando especies Pt-O y Pt-OH y que de continuar con el barrido hacia valores más positivos se tendría la acumulación de las especies de oxígeno sobre el metal para formar moléculas gaseosas, mismas que se desprenderán y como evidencia se observará un pico de evolución de oxígeno. Cuando el sentido del potencial se invierte las especies oxidadas se reducen, lo que deriva en la formación de  $H_2O$  o  $H_2O_2$  de acuerdo a las propiedades catalíticas del material y que influyen en la velocidad que tenga cada reacción para formar dichos productos con un mecanismo de reacción preferente. Esta zona es la de mayor interés desde el punto de vista electroquímico para este trabajo por la lenta cinética desarrollada y por ser la reacción determinante en las celdas de combustible, como se mencionó en los capítulos anteriores. <sup>[84]</sup>

Para materiales catalíticos generalmente la voltamperometría cíclica se emplea para la activación y limpieza de las superficies metálicas, para determinar la capacitancia de la interface catalizador - electrolito y para la determinación del área superficial activa del catalizador basado en Pt u otros metales nobles. El cálculo del área activa es un dato muy importante pues permite referir con ella todas las propiedades catalíticas del material, debido a que es la superficie real con la que el material activo (en este caso Pt) del catalizador está actuando en los procesos electroquímicos. El área activa se determina integrando la carga de la región de adsorción - desorción de hidrógeno con respecto al tiempo y restándole la carga de la región de la doble capa, finalmente se divide entre  $210 \mu C / cm^2$ ; valor que corresponde a la carga de adsorción para la formación de una monocapa de hidrógeno sobre una superficie metálica de Pt. Aunque en la práctica es posible usar el valor de  $195 \mu C / cm^2$  reportado por Markovic et al. al promediar diez mediciones de la carga sobre muestras de Pt policristalino. <sup>[6] [38]</sup>



Al efectuar el cálculo del área bajo la curva de este pico, por medio de una integración respecto al tiempo y afectada por la velocidad de barrido se obtiene la carga de oxidación de CO. Finalmente el área activa es el resultado de dividir la carga de CO por  $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ; valor que corresponde a la carga de adsorción para la formación de una monocapa de CO sobre la superficie metálica de Pt.<sup>[38]</sup>

Esta técnica además permite establecer la línea base de corrección en la zona de desorción de hidrógeno para cuantificar el área activa de Pt a partir de esa región; lo cual reduce errores causados por el efecto de la doble capa del material y la influencia del material soporte.<sup>[83]</sup> De esta manera es posible comparar las dos áreas activas obtenidas que por las dos técnicas deberán de ser muy similares entre sí.

### C-2.3 Reducción de oxígeno

La reacción de reducción de oxígeno, efectuada en el cátodo de una celda de combustible PEM, es una reacción electroquímica cuyo estudio permite determinar la cinética electródica como resultado de la dependencia de la corriente eléctrica respecto al potencial aplicado en la interfaz electrodo-electrolito, como consecuencia de una transferencia electrónica.

La velocidad de reacción ( $r$ ) se describe como una función de la densidad de corriente ( $i$ ) representada en la ecuación C-4. Donde  $n$  es el número de electrones transferidos,  $F$  es la constante de Faraday igual a  $96,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $r = r_{RED} - r_{OXI}$  correspondientes a las velocidades de reacción de las especies reducidas y oxidadas respectivamente en el proceso oxido-reductorio (Ec. C-5).

$$i = nFr \quad (\text{Ec. C-4})$$



La corriente farádica involucra factores de transporte de masa y transporte de carga; ambos son consecutivos y cada uno puede limitar la velocidad de reacción global dependiendo de su relativa lentitud cinética. Por ejemplo, cuando se aplica un potencial al electrodo cercano al potencial de equilibrio la transferencia de carga es lenta por lo que determina la reacción global; a este proceso se le llama control de activación debido a que la velocidad de reacción está gobernada por una energía de activación. Por otro lado a medida que el potencial disminuye haciéndose más negativo, la transferencia de carga es muy rápida y el proceso se limita ahora por el transporte de masa, como consecuencia la corriente obtenida no depende del potencial y se denomina como corriente límite o densidad de corriente límite cuando se ve afectada por unidad de área.

La curva característica de corriente como función del potencial se obtiene por medio de una voltamperometría lineal que depende de la velocidad de rotación del electrodo (Fig. C-11) y donde se distinguen tres regiones particulares:



Región I: La sección con comportamiento constante corresponde a la corriente límite que depende solo del transporte de masa y es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo.

Región II: La densidad de corriente está controlada tanto por la transferencia de carga como por la transferencia de masa. También se le conoce como región de control mixto.

Región III: La densidad de corriente está controlada por la transferencia de carga y también se le conoce como región de control de activación.

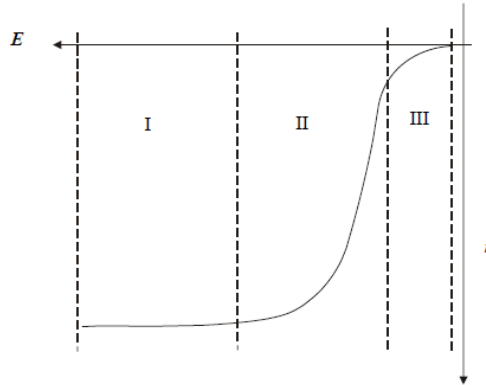


Figura C- 11 Voltamperometría lineal característica para un electrodo rotatorio. [62]

Por tanto, la corriente total involucra una corriente controlada por la transferencia de carga; la cual, se denota como  $i_k$  y una corriente limitada por la transferencia de masa por difusión; que se denota como  $i_L$  (Ec. C-6). La ecuación C-7 describe la densidad de corriente total a partir de las corrientes afectadas por unidad de área.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \quad (\text{Ec. C-6})$$

$$\frac{1}{j_i} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L} \quad (\text{Ec. C-7})$$

Sin embargo la transferencia de cargas solo puede efectuarse a distancias muy cortas, aproximadamente del orden de 0.5 nm y por tanto se requiere de un proceso de transporte de masa que permita trasladar las especies reactivas cerca de la superficie del electrodo donde se efectúan las reacciones. [62] Este proceso se consigue haciendo rotar el EDR o EDAR (Electrodo Disco Anillo Rotatorio) a altas revoluciones dentro del medio electrolítico, con esto se provoca un movimiento perpendicular de succión de las especies reactantes hacia la superficie del electrodo (Fig. C-12 b) y les imprime un posterior movimiento con dirección tangencial al plano superficial (Fig. C-12 a). La superficie rotatoria actúa como una bomba

centrífuga que mantiene movimientos de convección que permiten tener una concentración uniforme de todas las especies reactivas en el seno de la solución hasta una cierta distancia del electrodo, donde no existe movimiento del electrolito y esto permite el transporte de masa por difusión. <sup>[6]</sup>

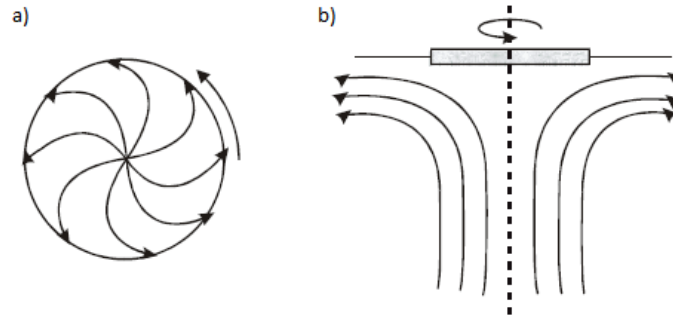


Figura C- 12 Esquema representativo de los patrones de flujo en un electrodo rotatorio. <sup>[62]</sup>

La ecuación que describe las condiciones del proceso anterior en estado estacionario es la siguiente:

$$i_l = 0.2nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C^*\omega^{1/2} \quad (\text{Ec. C-8})$$

Conocida como la ecuación de Levich, la cual se aplica cuando la transferencia de carga es tan rápida que la velocidad de reacción global está determinada principalmente por el transporte de masa y donde:  $i_l$  es la corriente límite de difusión; 0.2 es una constante que se usa cuando la velocidad de rotación del electrodo se expresa en rpm, si se diera en frecuencia angular la constante sería  $0.62 \text{ rad s}^{-1}$ ;  $n=4$  es el número de electrones que se transfieren por cada molécula diatómica de oxígeno al momento de reducirse;  $F$  es la constante de Faraday;  $A$  es el área geométrica del electrodo;  $D$  es el coeficiente de difusión del oxígeno en el electrolito ( $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ );  $\nu$  es la viscosidad cinemática del electrolito (para ácido sulfúrico es  $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ );  $C^*$  es la concentración de oxígeno disuelto en el electrolito ( $1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ) y  $\omega$  es la velocidad de rotación del electrodo. <sup>[6] [62]</sup>

La ecuación que describe la velocidad global controlada para la transferencia de carga en un proceso de óxido-reducción es:

$$i_k = nFAk_fC^* \quad (\text{Ec. C-9})$$

Donde:  $i_k$  es la corriente cinética independiente de la velocidad de rotación y  $k_f$  es la constante de velocidad de reacción para la transferencia de carga en el sentido directo de acuerdo a la ecuación C-5. Por tanto la contribución de ambas corrientes sustituyendo la  $i_l$  y la  $i_k$  en la ecuación C-6 es:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.2nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C^*\omega^{1/2}} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (\text{Ec. C-10})$$

La expresión final reducida de la Ec. C-10 se conoce como la ecuación de Koutecky - Levich donde:

$$B = 0.2nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C^* \quad (\text{Ec. C-11})$$

El valor de B para el electrodo de Pt corresponde a  $12.49 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-0.5}$  para una transferencia de cuatro electrones en la RRO.<sup>[39]</sup>

Los parámetros cinéticos se obtienen a partir de la construcción de gráficos del inverso de la densidad de corriente total ( $1/j$ ) contra ( $1/\omega^{1/2}$ ) obteniendo de esta manera una pendiente  $B$  promedio que permite calcular la corriente límite para cada velocidad de rotación del electrodo. Con la corriente límite se obtiene la densidad de corriente cinética corregida por transporte de masa mediante la expresión:

$$j_k = \frac{j_i j_l}{j_l - j_i} \quad (\text{Ec. C-12})$$

Los valores resultantes de  $j_k$  se grafican para determinar los parámetros cinéticos mediante la ecuación de Tafel a partir de datos de la región mixta ya que en esta zona se reducen errores experimentales.

$$\eta = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log i_0 - \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log i \quad (\text{Ec. C-13})$$

Al graficar el sobrepotencial  $\eta$  contra  $\log i$  y obtener la pendiente del gráfico  $b$  (pendiente de Tafel) se obtienen valores característicos [6]:

- Valores menores de  $30 \text{ mV dec}^{-1}$  pueden ser indicio de errores en el análisis de los datos experimentales.
- Pendientes de Tafel con valor de  $60 \text{ mV dec}^{-1}$  se restringe a bajos sobrepotenciales en materiales de Pt.
- Valores de  $120 \text{ mV dec}^{-1}$  son los normales para la RRO en materiales distintos al Pt como por ejemplo otros metales nobles. Valores mayores de la pendiente de Tafel indican que el material en estudio no tiene propiedades electrocatalíticas para electrodos en celdas de combustible.

## C-2.4 Monitoreo de la formación de peróxido de hidrógeno

La reducción de oxígeno puede dar origen a la formación de peróxido de hidrógeno si la transferencia electrónica no se lleva a cabo por una ruta de cuatro electrones como se analizó en la sección 1.4.2. Por tal motivo se requiere de una técnica que permita monitorear y cuantificar la cantidad de  $H_2O_2$  formado. La técnica de EDR no permite distinguir entre las rutas de reacción durante la reducción de oxígeno y por ello se recurre a la técnica EDAR (Electrodo Disco Anillo Rotatorio) que permite detectar los intermediarios de reacción.<sup>[6]</sup>

Para esta técnica se realiza una voltamperometría lineal usando un Bi-potenciostato que controla de manera independiente el potencial aplicado al anillo y al disco en el EDAR. Durante el proceso del análisis potenciométrico la rotación del electrodo genera movimientos de convección de las especies de la solución hacia la superficie del disco donde se reducen las especies como producto de la variación del potencial aplicado al disco de carbón. Los productos generados en el disco son impulsados al anillo del electrodo donde son detectados al aplicarles un potencial distinto. (Fig. C-13b)

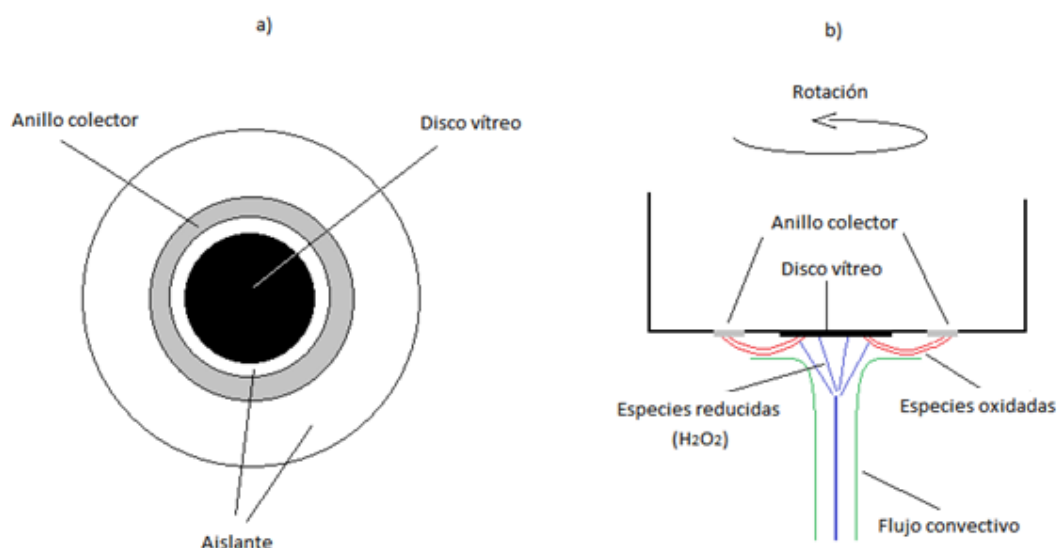


Figura C- 13 Electrodo de Disco Anillo Rotatorio. a) Vista del disco y anillo. b) Patrones de flujo.

La configuración del EDAR permite mantener tanto el disco de carbón como el anillo de colección en el mismo plano (Fig. C-13a); sin embargo no todas las especies generadas en el disco llegan a la superficie del anillo. Por ello se requiere de un factor que permita determinar la eficiencia de colección del electrodo, este factor se identifica como  $N$  y corresponde a un valor que depende de las corrientes obtenidas durante la reducción en el disco ( $I_D$ ) y el anillo ( $I_R$ ) del electrodo en el estudio de un par redox. (Ec. C-14)

$$N = -\frac{I_R}{I_D} \quad (\text{Ec. C-14})$$

El factor de colección  $N$  se obtiene a partir de las curvas corriente - potencial (Fig. C-14) que se generan tanto para el disco como para el anillo por medio de la pendiente de un gráfico  $I_R$  vs  $I_D$  a diferentes velocidades de rotación, utilizando como electrolito una solución acuosa de  $K_3Fe(CN)_6$  en un medio conductor como puede ser NaOH u otra sal conductora. El electrolito en el cual se sumerge el EDAR (que contiene el catalizador a analizar) establece un par redox  $Fe^{3+}(CN)_6^{3-} / Fe^{2+}(CN)_6^{4-}$  que es una reacción reversible con la transferencia de un electrón.<sup>[6] [39]</sup> En el disco se lleva a cabo un proceso de reducción del  $Fe^{3+}$  para formar las especies  $Fe^{2+}$  mismas que son colectadas por el anillo para oxidarlas de nueva cuenta a  $Fe^{3+}$ .

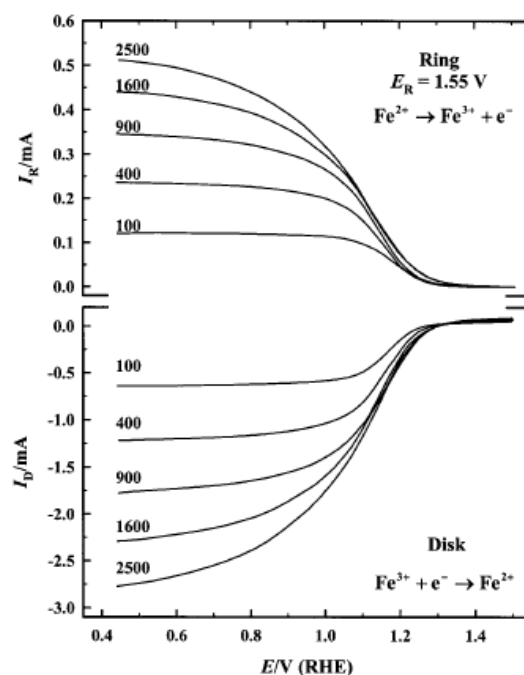


Figura C- 14 Curvas corriente-potencial para el par redox  $Fe^{3+}(CN)_6^{3-} / Fe^{2+}(CN)_6^{4-}$  en la determinación del factor  $N$ .<sup>[39]</sup>

Una vez obtenidas las curvas en el electrolito de Ferricianuro de Potasio se procede a cambiar el electrolito a medio ácido para realizar las mediciones potenciodinámicas de los materiales de estudio, con la finalidad de obtener las curvas de reducción de oxígeno en el disco y la oxidación de las especies a peróxido de hidrógeno en el anillo. (Fig. C-15)

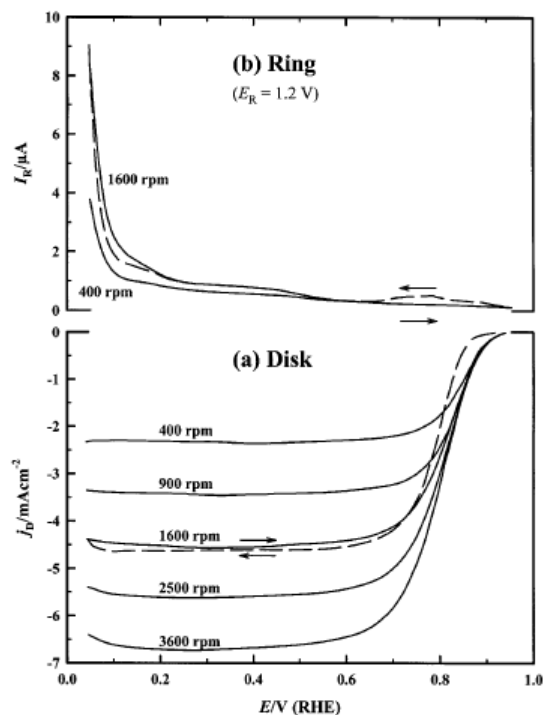


Figura C- 15 Curvas corriente-potencial en medio ácido para la RRO en el disco y oxidación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el anillo. <sup>[39]</sup>

Con las corrientes del disco y del anillo se procede a emplear la ecuación C-15 que permite determinar la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generado durante el proceso de reducción de oxígeno utilizando el factor de colección previamente calculado.

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{2I_R/N}{I_D + I_R/N} \quad (\text{Ec. C-15})$$

Una baja cantidad de peróxido formado (<5%) permitirá precisar que la cinética de reacción para la reducción de oxígeno se efectúa principalmente por cuatro electrones para la formación de agua. Este análisis debe de respaldar lo encontrado mediante la pendiente de Koutecky - Levich.

