



Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias
Extractivas



Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

Doctorado en Nanociencias y Micro-nanotecnologías

**Materiales para Electrodo Nanoestructurados
Bifuncionales: Síntesis, Caracterización y Evaluación
en Celdas Regenerativas Unificadas Microfluídicas
Alcalinas**

TESIS

para obtener el grado de

Doctor en Nanociencias y Micro-nanotecnologías

Presenta

M. en C. Carlos Augusto Campos Roldán

Bajo la dirección de

Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta

Prof. Nicolás Alonso Vante



CDMX, México, Enero de 2020



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 16:00 horas del día 28 del mes de Octubre del 2019 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis,

designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de: ESIQIE

para examinar la tesis titulada: "Materiales para electrodos nanoestructurados bifuncionales: Síntesis, caracterización y evaluación en celdas regenerativas unificadas microfluídicas alcalinas" por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	CAMPOS	Apellido Materno:	ROLDÁN	Nombre (s):	CARLOS AUGUSTO
-------------------	--------	-------------------	--------	-------------	----------------


Número de registro: A 1 6 0 5 0 1

Aspirante del Programa Académico de Posgrado: DOCTORADO EN NANOCIENCIAS Y MICRO-NANOTECNOLOGÍAS


Después de la lectura y revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** **NO APROBAR** la tesis, en virtud de los motivos siguientes:


Comisión Revisora de Tesis

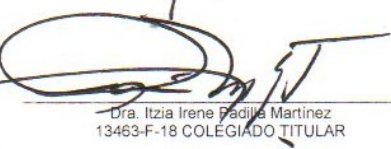

Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta
13103-EB-18 COLEGIADO TITULAR
DIRECTOR DE TESIS


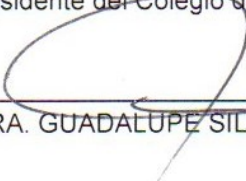

Dra. Martha Leticia Hernández Pichardo
13103-EB-18 COLEGIADO TITULAR


Dr. Arturo Manzo Robledo
13079-EB-18 COLEGIADO TITULAR


Dr. Nicolás Muñoz Vante
2º Director de Tesis


Dr. Ignacio González Martínez
EXTERNO


Dra. Itzia Irene Padilla Martínez
13463-F-18 COLEGIADO TITULAR

Presidente del Colegio de Profesores


DRA. GUADALUPE SILVA OLVERA
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN




INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México, el día **22 del mes de noviembre del año 2019**, el (la) que suscribe, **Carlos Augusto Campos Roldán**, alumno (a) del Programa de **Doctorado en Nanociencias y Micro-nanotecnologías**, con número de registro **A160501**, adscrito a la **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas**, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la **Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta** y el **Prof. Nicolás Alonso Vante**, y cede los derechos del trabajo intitulado **“Materiales para electrodos nanoestructurados bifuncionales: Síntesis, caracterización y evaluación en celdas regenerativas unificadas microfluídicas alcalinas”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: **cacamposr39@gmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Carlos Augusto Campos Roldán



DEDICATORIAS

A mis padres, Alfonso Víctor Campos Izaguirre (RIP) y Martina Roldán Damián, quienes han sido, y serán, la motivación para superarme cada día de mi vida. Gracias por su amor incondicional. Siempre los amaré.

A mis hermanos, Alfonso Víctor Campos Roldán y Pamela Viridiana Campos Roldán, y mi sobrino, Daniel, por su amor y apoyo incondicional.

A mi tía, Reyna Roldán Damián, por su amor y apoyo incondicional.

A ma chérie, Alison Lorent, pour tout ton amour inconditionnel qui m'a guidé tout au long de cette période.

*“La decisión de ser feliz en la vida puede parecer fácil,
y hasta poco inteligente llegar a cuestionar si quieres ser feliz
o no ser feliz en tu vida; pero algo de lo que estamos más que
seguros es que esta felicidad en realidad no sería integra si
no estás acompañado de alguien más en tu camino”*

Anónimo



AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico otorgado, a través de la beca número 561206, para la realización de este trabajo de tesis.

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN) y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), por concederme el honor de egresar de sus instalaciones.

A la Universidad de Poitiers, Francia, por la invaluable experiencia de laborar en sus instalaciones.

Al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) del IPN, por los apoyos económicos concedidos mediante la Beca de Estimulo Institucional de Formación de Investigadores (BEIFI).

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN), por el apoyo otorgado al proyecto multidisciplinario 1820 (2017-2018) y 2024 (2019-2021) Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo a los proyectos CEMIE Océano, línea transversal “Tecnologías y estrategias de interconexión eléctrica de energías del océano para el Mar Territorial Mexicano” referencia 249795 y Ciencia Básica referencia A1-S-15770 (2019-2022).

A los honorables miembros del programa de Doctorado en Nanociencias y Micro-Nanotecnologías, por conferirme la oportunidad y el honor de realizar mi formación doctoral en el núcleo del programa.

Al honorable personal de la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación (SEPI), liderados por la Lic. Arisbeth Maldonado y el Lic. Carlos Abrego, por su excelente trabajo y, más importante, su valiosa ayuda, amabilidad y paciencia en la gestión de los procesos administrativos de este trabajo de tesis.

A la Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta. Muchas gracias por darme la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación y, más importante, por descubrir en usted un gran ser humano, una invaluable amistad y un grandioso ejemplo a seguir en mi futuro camino profesional y personal. Gracias por todos esos momentos de risas que disfrutamos. La respeto y admiro.



Al Prof. Nicolás Alonso Vante. Muchas gracias por brindarme el privilegio de ser parte de su prestigiado grupo de investigación en la Universidad de Poitiers. Siempre le estaré agradecido por compartir su valioso tiempo, conocimientos, experiencias, comentarios, críticas constructivas, paciencia, momentos de risa que gozamos, momentos complicados de los que aprendí, y, lo más importante, gracias por brindarme un ejemplo a seguir en mi futuro camino profesional y personal. Lo respeto y admiro.

A los honorables integrantes de mi comité tutorial: la Dra. Martha Leticia Hernández Pichardo (ESIQIE), el Dr. Arturo Manzo Robledo (ESIQIE) y la Dra. Itzia Padilla Martínez (UPIBI). Gracias por sus comentarios y sugerencias que enriquecieron este trabajo de tesis.

Al Dr. Ignacio González Martínez (UAM), integrante de mi comité tutorial. Gracias por aceptar la invitación para evaluar este trabajo. Sus comentarios certeros fueron medulares en el enriquecimiento del mismo. Lo respeto y admiro.

Al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN) del IPN, por el uso de su infraestructura durante la efectuación este trabajo de tesis.

Al Dr. Luis Lartundo (CNMN), por su valiosa colaboración en la obtención y análisis de resultados de XPS.

Al Prof. Gaetano Granozzi y a la Dra. Laura Calvillo (Universidad de Padova, Italia), por su inapreciable colaboración referente a los resultados y análisis de los espectros de XPS.

Al Dr. Unni Sreekuttan (Instituto Central de Investigación en Electroquímica, Chennai, India) y a la M. en C. Haihong Zhong (Universidad Tecnológica de Beijín, China), por la síntesis y caracterización fisicoquímica los materiales NCNH y NiFeO_x-CoN_y, respectivamente.

A mi colega y amigo, Charly Lemoine, por su incondicional amistad y compañía.

A mis amigos Rubén, Marcos, Hamadí, Heloise, Gaele, Audrey, Viviane, Esaú, Claudia, Fernando, y demás personas maravillosas, con quienes compartí momentos inolvidables.

“Agradece a la llama su luz, pero no olvides el pie del candil que, constante y paciente, la sostiene en la sombra”

Rabindranath Tagore



PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DE ESTA TESIS

Artículos indexados:

1. **C.A. Campos-Roldán**, L. Calvillo, G. Granozzi, N. Alonso-Vante, *Alkaline Hydrogen Electrode and Oxygen Reduction Reaction on Pt_xNi Nanoalloys*, *J. Electroanal. Chem.* **2019**. DOI: [10.1016/j.jelechem.2019.113449](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113449).
2. **C.A. Campos-Roldán**, N. Alonso-Vante, *The Hydrogen Evolution Reaction on Nanostructured Molybdenum Disulfide*, *J. Mex. Chem. Soc.*, **2019**, 63(3). DOI: [10.29356/jmcs.v63i3.533](https://doi.org/10.29356/jmcs.v63i3.533)
3. **C.A. Campos-Roldán**, N. Alonso-Vante, *The Hydrogen Oxidation Reactions in Alkaline Medium: An Overview*, *Electrochem. Energ. Rev.* **2019**, 2(2), 312-331. DOI: [10.1007/s41918-019-00034-6](https://doi.org/10.1007/s41918-019-00034-6).
4. H. Zhong, **C.A. Campos-Roldán**, Y. Zhao, S. Zhang, D. Li, P. Tang, Y. Feng, N. Alonso-Vante, *Cobalt-based Catalytic Centers for Energy Conversion Devices: A selected Review on ORR, OER and HER*, *Catalyst* **2018**, 8(11), 559. DOI: [10.3390/catal8110559](https://doi.org/10.3390/catal8110559).
5. **C.A. Campos-Roldán**, R.G. González-Huerta, N. Alonso-Vante, *Experimental Protocol for Alkaline Electrochemical Measurements*, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165(15), J3001-J3007. DOI: [10.1149/2.0011815jes](https://doi.org/10.1149/2.0011815jes).
6. **C.A. Campos-Roldán**, R.G. González-Huerta, N. Alonso-Vante, *The Oxophilic and Electronic Effects on Anchored Platinum Nanoparticles on sp² Carbon Sites: The Hydrogen Evolution and Oxidation Reactions in Alkaline Medium*, *Electrochim. Acta* **2018**, 283, 1829-1834. DOI: [10.1016/j.electacta.2018.07.104](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.104).
7. A. Londono-Calderon, **C.A. Campos-Roldán**, R.G. González-Huerta, M.L. Hernández-Pichardo, P. del Angel, M.J. Yacamán, *Influence of the architecture of Au-Ag-Pt nanoparticles on the electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction*, *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, 283, 1-8. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2017.08.042](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.042).



Artículos en preparación/revisión:

1. **C.A. Campos-Roldán**, N. Alonso-Vante, *The Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions on Carbon Supported Cobalt Diselenide Nanostructures*, enviado y en revisión, **2019**.
2. **C.A. Campos-Roldán**, R.G. González-Huerta, L. Lartundo-Rojas, R. Borja-Urby, P. Del Ángel-Vicente, N. Alonso-Vante, *The Hydrogen Evolution Reaction Electrochemical Activity on Photo-deposited Molybdenum Sulfide on Carbon Supports*, en preparación, **2019**.
3. **C.A. Campos-Roldán**, L. Calvillo, G. Granozzi, R.G. González-Huerta, N. Alonso-Vante, *The Alkaline Hydrogen Electrode Reaction on Supported NiO-Ni Heterostructures*, en preparación, **2019**.
4. **C.A. Campos-Roldán**, H. Zhong, R.G. González-Huerta, N. Alonso-Vante, *Tailoring the Bifunctional Precious-Metal-Free Electrodes of a Unitized Regenerative Microfluidic Cell*, en preparación, **2019**.

Participación en la elaboración de un libro:

- N. Alonso-Vante, **C.A. Campos-Roldán**, R.G. González-Huerta, G. Ramos-Martínez, A. Manzo-Robledo, *Fundamentals of Electrocatalyst Materials and Interfacial Characterization: Energy Producing Devices and Environmental Protection*, **2019**, Wiley-Scrivener. ISBN: 978-1-119-46007-7.

Participación en congresos:

1. **C.A. Campos-Roldán**, R.G. González-Huerta, N. Alonso-Vante, *Electrochemical Measurements: Is It Easy to Work in Alkaline Medium?*, XVIII International Congress of the Mexican Hydrogen Society, CDMX, Mexico, **2018 (poster)**.
2. **C.A. Campos-Roldán**, R.G. González-Huerta, N. Alonso-Vante, *The Carbon-Support Bifunctional Effect favors the Hydrogen Evolution/Oxidation Reactions in Alkaline Medium*, ponencia oral, 69th Annual ISE Meeting, Bologna, Italia, **2018 (oral)**.
3. **C.A. Campos-Roldán**, R.G. González-Huerta, N. Alonso-Vante, *High-Active MoS₂-Carbon Electrocatalyst towards the Hydrogen Evolution Reaction in Acid Medium*, XVII International Congress of the Mexican Hydrogen Society, Guanajuato, Mexico, **2017 (poster)**.



CONTENIDO

Resumen General	19
Introducción General	23
1. Capítulo I: La Reacción del Electrodo de Hidrógeno en Medio Alcalino: Fundamentos y Antecedentes	
Resumen	28
1.1 Introducción	29
1.2 Termodinámica electroquímica	30
1.3 Reacción del electrodo de hidrógeno	33
1.3.1 Reacción de desprendimiento de hidrógeno	34
1.3.2 Reacción de oxidación de hidrógeno	36
1.4 Mecanismo de la reacción	37
1.4.1 Etapa determinante de velocidad de Volmer	38
1.4.2 Etapa determinante de velocidad de Tafel	40
1.4.3 Etapa determinante de velocidad de Heyrovsky	42
1.5. Descriptores cinéticos	44
1.5.1 Energía de adsorción del H_{ads}	44
1.5.2 Superficie oxófila	46
1.5.3 Potencial de carga libre cero	48
1.5.4 Teoría 2B	48
1.6 Antecedentes	49
1.6.1 Metales nobles	49
1.6.2 Metales no nobles	57
1.7 Conclusiones	62
Referencias bibliográficas	63
2. Capítulo II: Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras de Platino y su Evaluación para la Reacción del Electrodo de Hidrógeno en Medio Alcalino	
Resumen	70
2.1 Introducción	71
2.2 Metodología experimental	72
2.3 Identificación de los dominios sp^2 - sp^3 de la superficie de los materiales soporte	73
2.4 Caracterización de las nanoestructuras de Pt	76
2.5 Interacción metal-soporte	77



2.6 Cinética electroquímica de la reacción del electrodo de hidrógeno	80
2.7 Conclusiones	86
Referencias bibliográficas	86
3. Capítulo III: Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras a base de Níquel y su Evaluación para la Reacción del Electrodo de Hidrógeno en Medio Alcalino	
Resumen	91
3.1 Introducción	92
3.2 Metodología experimental	94
3.3 Caracterización de los materiales	95
3.4 Efecto del material soporte	100
3.5 Electroquímica de superficie	103
3.6 Evaluación de la cinética electroquímica de la reacción del electrodo de hidrógeno	105
3.7 Conclusiones	112
Referencias bibliográficas	113
4. Capítulo IV: Desarrollo de los Materiales Bifuncionales de una Celda Regenerativa Unificada Microfluídica Alcalina	
Resumen	117
4.1 Introducción	118
4.2 Celdas regenerativas unificadas	118
4.3 Celda regenerativa unificada microfluídica alcalina	120
4.4 Metodología experimental	125
4.5 Evaluación del material NiO-Ni/CNT como electrodo bifuncional de hidrógeno	126
4.6 Celda regenerativa unificada microfluídica alcalina libre de metales nobles	130
4.7 Conclusiones	134
Referencias bibliográficas	135
Conclusiones generales y perspectiva	137
Anexo I: Protocolo Experimental para la Evaluación Electrocatalítica en Medio Alcalino	
Anexo II: Caracterización de los Materiales de Referencia	
Anexo III: El Electrodo Bifuncional de Oxígeno a base de Ni, Fe, Co y C-N	



ÍNDICE DE FIGURAS

1. Capítulo I: La Reacción del Electrodo de Hidrógeno en Medio Alcalino: Fundamentos y Antecedentes

Figura 1.1. (a) Curvas de polarización; y (b) gráficos de Tafel, del material comercial 20% en peso Pt/C Jonhson-Matthey. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M HClO ₄ y 0.1 M KOH, saturados con Ar, a 5 mV s ⁻¹ , a 1600 rpm y 25 °C	35
Figura 1.2. (a) Curvas de polarización; y (b) corriente cinética en función del sobrepotencial, en medio ácido y en medio alcalino, de los materiales comerciales Pt/C, Ir/C y Pd/C. Adaptado de la referencia 11	38
Figura 1.3. (a) Voltamperogramas cíclicos; y (b) region H _{upd} del material comercial 20% en peso Pt/C. Las mediciones se efectuaron en 0.1 M HClO ₄ y en 0.1 M KOH, saturado con Ar, a 50 mV s ⁻¹ y 25 °C	45
Figura 1.4. Curva volcán: densidad de corriente de intercambio (j ₀) en función de la energía libre de adsorción de hidrógeno (ΔG _H) de diversos metales, en medio alcalino. Adaptado de la referencia 32	46
Figura 1.5. (a) Curvas de polarización de superficies de Pt (111) y Pt (111) modificado con Ni(OH) ₂ (grado de cobertura cerca del 20%); (b) representación esquemática de la HOR sobre superficies de Pt (111) modificado con Ni(OH) ₂ ; (c) curvas de polarización de superficies de Pt policristalino, aleaciones de PtRu (50% o 90% Ru), y superficies de Ir; y (d) comparación entre las actividades de superficies de Pt policristalino, aleaciones de PtRu (50% o 90% Ru), y superficies de Ir. Las mediciones experimentales se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con H ₂ , a 50 mV s ⁻¹ y 1600 rpm. Figura adaptada de la referencia 33	47
Figura 1.6. (a) Voltamperogramas cíclicos; (b) curvas de polarización; y (c) actividades específicas en función del tamaño de las nanopartículas de Ru soportadas en carbón. Figura reproducida de la referencia 42	50
Figure 1.7. Curvas de polarización de (a) los catalizadores Ru _x Pd _y y Ru _x Pt _y (0.1 M KOH saturado con H ₂ , a 10 mV s ⁻¹ , temperatura ambiente); y (b) los catalizadores PtNi/C (0.1 M KOH saturado con H ₂ , a 10 mV s ⁻¹ , temperatura ambiente). Figuras reproducidas de las referencias 26 y 53	52
Figura 1.8. (a) Voltamperogramas cíclicos (media celda); y (b) evaluación del desempeño como ánodo, en una celda de membrana aniónica, de los materiales comerciales Pt/C y PtRu/C. Figura reproducida de la referencia 54	53
Figura 1.9. (a) Evaluación de los materiales Pd, Ni y Pd-Ni en una celda de membrana aniónica; y (b) representación esquemática del efecto bifuncional entre el Pd y el Ni. (c) Voltamperogramas cíclicos de los materiales Pd/C y Pd/C-CeO ₂ ; (d) evaluación de los materiales Pd/C y Pd/C-CeO ₂ en una celda de membrana aniónica; y (e) representación esquemática del efecto bifuncional el material Pd/C-CeO ₂ . Figura adaptada de las referencias 27, 28 y 58	55



Figura 1.10. (a) Curvas de polarización de las nanoaleaciones CoNiMo, al igual que de un disco de Pt policristalino (solución de 0.1 M KOH saturada con H ₂ , 1600 rpm, 294 K); y (b) espectros de desorción de H ₂ con temperatura programada de superficies seleccionadas. Figura reproducida de la referencia 62	58
Figura 1.11. (a) Curvas de polarización para la HOR; y (b) gráficos de Tafel, de los catalizadores Ni, Ni/CNT y Ni/N-CNT. (c) Espectro general de XPS (el inserto muestra la región N 1s) del material Ni/N-CNT. (d) Representación esquemática de la interacción Ni-N-C. Figura reproducida de la referencia 67	59
Figura 1.12. (a) Voltamperogramas cíclicos (solución de 0.1 M NaOH saturada con H ₂); b) superficie de nanopartículas de Ni con y sin tratamiento de oxidación. Figura extraída de la referencia 71	61
2. Capítulo II: Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras de Platino y su Evaluación para la Reacción del Electrodo de Hidrógeno en Medio Alcalino	
Figura 2.1. Micrografías representativas de TEM de los materiales soporte C, CNT, p-CNT y e-CNT	74
Figura 2.2. Análisis de deconvolución de: (a) los espectros Raman (800-2000 cm ⁻¹ , λ = 532 nm); y (b) líneas de fotoemisión de la región C 1s, de los materiales soporte C, CNT, p-CNT y e-CNT	75
Figura 2.3. Micrografías representativas de TEM, al igual que la distribución de tamaño de partícula, de los materiales Pt/C, Pt/CNT, Pt/p-CNT y Pt/e-CNT. El material comercial Pt/C JM fue utilizado como referencia	77
Figura 2.4. (a) Análisis de deconvolución de líneas de fotoemisión de la región Pt 4f; voltamperogramas de oxidación de CO (5 mV s ⁻¹ , 25 °C) de NPs de Pt fotodepositadas sobre C, CNT, p-CNT y e-CNT en (b) 0.1 M HClO ₄ y (c) 0.1 M KOH	78
Figura 2.5. (a) Curvas de polarización (compensadas por la caída óhmica) para la reacción del electrodo de hidrógeno; (b) gráficos de Tafel; (c) región de micropolarización de los materiales Pt/C, Pt/CNT, Pt/p-CNT, Pt/e-CNT y Pt/C JM; y (d) densidad de corriente de intercambio como función del tamaño de los dominios cristalinos de los materiales soporte C, CNT, p-CNT y e-CNT. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con H ₂ , 5 mV s ⁻¹ , 1600 rpm, 25°C	81
Figura 2.6. (a) Perfiles de oxidación de CO, en 0.1 M KOH (5 mV/s, 25 °C), de los materiales Pt/C, Pt/CNT, Pt/p-CNT, Pt/e-CNT y Pt/C JM; y (b) carga generada por la adsorción de las especies OH ⁻ como función del tamaño de los dominios cristalinos de los soportes C, CNT, p-CNT y e-CNT	82
Figura 2.7. (a) Voltamperogramas cíclicos; (b) picos de Pt-H normalizados (en el intervalo de potencial de 0.05 V a 0.5 V); y (c) picos de Pt-OH normalizados (en el rango de potencial de 0.5 V a 1.0 V) de los materiales Pt/C, Pt/CNT, Pt/p-CNT, Pt/e-CNT y Pt/C JM. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con Ar, 50 mV s ⁻¹ , 25 °C	83



Figura 2.8. (a) Voltamperogramas cíclicos; (b) picos de Pt-H normalizados (en el intervalo de potencial de 0.05 V a 0.5 V); y c) picos de Pt-OH normalizados (en el rango de potencial de 0.5 V a 1.0 V) de los materiales Pt/p-CNT, Pt/ TiO₂-C y Pt/C JM. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con Ar, 50 mV s⁻¹, 25 °C 85

3. Capítulo III: Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras a base de Níquel y su Evaluación para la Reacción del Electrodo de Hidrógeno en Medio Alcalino

Figura 3.1. Análisis de deconvolución de los espectros Raman de los materiales soporte C y CNT. Los espectros se registraron en un rango de frecuencia de 100-3000 cm⁻¹, con un láser de 532 nm 96

Figura 3.2. Micrografías representativas de TEM de los materiales NiO-Ni/CNT (a) N₂H₄; y (b) NaBH₄. Así mismo, se muestra un histograma de distribución de tamaño de partícula para el material NiO-Ni/CNT N₂H₄ 97

Figura 3.3. Micrografías representativas de TEM y espectros de dispersión de rayos X de los materiales NiO-Ni/CNT (a) N₂H₄; y (b) NaBH₄ 98

Figura 3.4. (a) Patrones de difracción de rayos X; y (b) líneas de fotoemisión N 1s de los materiales NiO-Ni/CNT N₂H₄ y NiO-Ni/CNT NaBH₄ 99

Figura 3.5. Micrografías representativas de TEM de los materiales (a) NiO-Ni/C; y (b) NiO-Ni/CNT. Así mismo, se muestra un histograma de distribución de tamaño de partícula para cada material 100

Figura 3.6. Micrografías representativas de TEM de alta resolución, y análisis de deconvolución de las líneas de fotoemisión Ni 2p de los materiales (a) NiO-Ni/C; y (b) NiO-Ni/CNT. Los insertos correspondientes muestran un patrón de difracción de electrones 101

Figura 3.7. Análisis de deconvolución de las líneas de fotoemisión C 1s de los materiales (a) NiO-Ni/CNT y CNT; y (b) NiO-Ni/C y C 102

Figura 3.8. Voltamperogramas cíclicos de los materiales soporte C y CNT, y de los materiales NiO-Ni/C y NiO-Ni/CNT. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con N₂, a 50 mV s⁻¹, y 25 °C 104

Figura 3.9. (a) Curvas de polarización referentes a la HER, así como la comparación del primer (línea continua) y décimo (línea punteada) ciclo de operación; y (b) gráficos de Tafel, de los materiales NiO-Ni/CNT y NiO-Ni/C. Como referencia, se utilizó el material comercial Pt/C JM. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con N₂, a 5 mV s⁻¹, 1600 rpm y 25 °C 106

Figura 3.10. Curvas de polarización, referentes a la reacción del electrodo de hidrógeno, de los materiales (a) NiO-Ni/CNT; y (b) NiO-Ni/C. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con H₂, a 5 mV s⁻¹, a diferentes velocidades de rotación del electrodo, y 25 °C 108

Figura 3.11. (a) Curvas de polarización, referentes a la reacción del electrodo de hidrógeno; (b) región correspondiente a la HOR; y (c) gráficos de Tafel, de los materiales NiO-Ni/CNT y NiO-Ni/C; (d) curva volcán, de la información recolectada de la literatura y los resultados



experimentales de este trabajo. Como referencia, se utilizaron los materiales comerciales Pt/C y PtRu/C. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con H₂, a 5 mV s⁻¹, a diferentes velocidades de rotación del electrodo, y 25 °C 109

4. Capítulo IV: Desarrollo de los Materiales Bifuncionales de una Celda Regenerativa Unificada Microfluídica Alcalina

Figura 4.1. Esquema del funcionamiento de una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina 121

Figura 4.2. Reacción del electrodo de hidrógeno (curva color rojo, material comercial 20% en peso Pt/C, Johson-Matthey) y reacción del electrodo de oxígeno (curva color azul, material comercial 20% en peso Pt/C, Johson-Matthey, y 20% en peso IrO_x/C). Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH, a 5 mV s⁻¹, a 1600 rpm y 25 °C 122

Figura 4.3. (a) Ensamble de la celda regenerativa unificada microfluídica alcalina: orden del ensamble de cada elemento; (b) y (c) representan el tamaño del sistema 126

Figura 4.4. Evaluación de la estabilidad del material NiO-Ni/CNT en modo celda de combustible: (a) curvas de polarización del ánodo (hasta un valor de 0.3 V) y del cátodo; (b) curvas de desempeño de la celda (hasta un valor de 0.3 V del ánodo); (c) curvas de polarización del ánodo (valores mayores de 0.3 V) y del cátodo; y (d) curvas de desempeño de la celda (valores mayores de 0.3 V del ánodo). Las mediciones se realizaron en una solución 3 M KOH saturada con H₂/O₂, con un flujo de 9 mL min⁻¹ a 25 °C, utilizando el material comercial Pt/C como cátodo (electrocatalizador de la ORR) 127

Figura 4.5. Comparación del desempeño en modo celda de combustible: (a) curvas de polarización del ánodo y del cátodo; y (b) curvas de desempeño de la celda, del material NiO-Ni/CNT y el material comercial Pd/C. Las mediciones se realizaron en una solución 3 M KOH saturada con H₂/O₂, con un flujo de 9 mL min⁻¹ a 25 °C, utilizando el material comercial Pt/C como cátodo (electrocatalizador de la ORR) 129

Figura 4.6. Comparación del desempeño en modo electrolizador: (a) curvas de polarización del ánodo y del cátodo; y (b) curvas de desempeño de la celda, del material NiO-Ni/CNT y el material comercial Pt/C. Las mediciones se realizaron en una solución 3 M KOH saturada con H₂/O₂, con un flujo de 9 mL min⁻¹ a 25 °C, utilizando el material comercial IrO_x/C como ánodo (electrocatalizador de la OER) 129

Figura 4.7. Desempeño en modo celda de combustible: (a) curvas de polarización del ánodo y del cátodo; y (b) curva de desempeño de la celda, de los materiales NiO-Ni/CNT y NiFeO_x-CoN_y/NCNH. Las mediciones se realizaron en una solución 3 M KOH saturada con H₂/O₂, con un flujo de 9 mL min⁻¹ a 25 °C 130

Figura 4.8. Evaluación de la estabilidad del modo celda de combustible: (a) curvas de polarización del ánodo (hasta un valor de 0.3 V) y del cátodo; (b) curvas de desempeño de la celda (hasta un valor de 0.3 V del ánodo); (c) evolución del potencial del ánodo y cátodo respecto al tiempo; y (d) evolución del potencial de la celda respecto al tiempo, imponiendo valores de corriente de 40 y 50 mA. Las mediciones se realizaron en una solución 3 M KOH saturada con H₂/O₂, con un flujo de 9 mL min⁻¹ a 25 °C 131



Figura 4.9. Desempeño en modo electrolizador: (a) curvas de polarización del ánodo y del cátodo; y (b) curvas de desempeño de la celda, de los materiales NiO-Ni/CNT y NiFeO_x-CoN_y/NCNH. Las mediciones se realizaron en una solución 3 M KOH saturada con H₂/O₂, con un flujo de 9 mL min⁻¹ a 25 °C 132

Figura 4.10. Evaluación de la reversibilidad de la URA_μFC libre de metales nobles: (a) curvas de polarización del dispositivo, en modo celda de combustible y modo electrolizador, durante cinco ciclos de operación; y (b) eficiencia de la reversibilidad del dispositivo, durante los ciclos de operación. Las mediciones se realizaron en una solución 3 M KOH saturada con H₂/O₂, con un flujo de 9 mL min⁻¹ a 25 °C 133



ÍNDICE DE TABLAS

1. Capítulo I: La Reacción del Electrodo de Hidrógeno en Medio Alcalino: Fundamentos y Antecedentes	
Tabla 1.1. Calor de formación y entropía de formación, a 298.15 K y 1 atm, del hidrógeno, oxígeno y agua. Valores adaptados de la referencia 11	30
Tabla 1.2. Catalizadores representativos a base de metales nobles para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino	56
Tabla 1.2. Catalizadores representativos libres de metales nobles para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino	62
2. Capítulo II: Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras de Platino y su Evaluación para la Reacción del Electrodo de Hidrógeno en Medio Alcalino	
Tabla 2.1. Caracterización de la superficie de los materiales CNTs: extensión de los dominios cristalinos (L_a , calculado a partir de los espectros Raman) y contenido de dominios sp^2/sp^3 (calculado a partir de los espectros de XPS) de los materiales C, CNT, p-CNT y e-CNT	76
Tabla 2.2. Parámetros cinéticos, evaluados en 0.1 M KOH, de los materiales fotodepositados Pt/C, Pt/CNT, Pt/p-CNT, Pt/e-CNT y el material de referencia Pt/C JM	82
3. Capítulo III: Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras a base de Níquel y su Evaluación para la Reacción del Electrodo de Hidrógeno en Medio Alcalino	
Tabla 3.1. Contenido metálico y ECSA de los catalizadores NiO-Ni/C, NiO-Ni/CNT, Pt/C, PtRu/C y Pd/C	105
Tabla 3.2. Desempeño electrocatalítico de diversos materiales para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino	109
Tabla 3.3. Datos recopilados de la literatura referentes al desempeño electrocatalítico para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino y la energía de adsorción del hidrógeno de diversos materiales	111
4. Capítulo IV: Desarrollo de los Materiales Bifuncionales de una Celda Regenerativa Unificada Microfluídica Alcalina	
Tabla 4.1. Ventajas y desventajas de los dispositivos de energía reversibles en medio alcalino	120



Tabla 4.2. Contribuciones referentes a la evaluación de materiales libres de metales nobles, para evaluar la reacción del electrodo de hidrógeno, en un dispositivo de conversión de energía	124
---	-----



LISTADO DE ABREVIACIONES Y SÍMBOLOS

- b: Pendiente de Tafel.
- C_{H^+} : Concentración de la especie H^+ en la solución.
- DFT: Density Functional Theory (Teoría del funcional de la densidad).
- e: Carga del electrón (1.602×10^{-19} C).
- E: Potencial.
- E° : Potencial estándar.
- E°_{tn} : Potencial termoneutral.
- $E_{1/2}$: Potencial de media onda.
- ECSA: Electrochemical surface area (Área electroquímicamente activa).
- EIS: Electrochemical impedance spectroscopy (Espectroscopia de impedancia electroquímica).
- F: Constante de Faraday (96485 C mol⁻¹).
- HBE: Hydrogen binding energy (Energía de adsorción del hidrógeno).
- HER: Hydrogen evolution reaction (Reacción de desprendimiento de hidrógeno).
- h_f : Calor de formación.
- H_{opd} : Hydrogen overpotential deposition (Deposición de hidrógeno a sobrepotencial).
- HOR: Hydrogen oxidation reaction (Reacción de oxidación de hidrógeno).
- H_{upd} : Hydrogen underpotential deposition (Deposición de hidrógeno a subpotencial).
- IHP: Inner Helmholtz plane (Plano interno de Helmholtz).
- j: Densidad de corriente.
- j_0 : Densidad de corriente de intercambio.
- j_{dif} : Densidad de corriente limite difusional.
- JM: Johnson-Matthey.
- k_A : Constante de velocidad de la reacción.
- L_a : Tamaño de los dominios cristalinos.
- MTOE: Million tons of oil-equivalent (Millones de Toneladas Equivalentes de Petróleo).
- n: Número de electrones transferidos.
- N_A : Numero de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas mol⁻¹).
- NHE: Normal hydrogen electrode (electrodo normal de hidrógeno).
- NP: Nanopartícula.
- OCP: Open circuit potential (Potencial a circuito abierto).
- OER: Oxygen evolution reaction (Reacción de desprendimiento de oxígeno).



- OHP: Outer Helmholtz plane (Plano externo de Helmholtz).
ORR: Oxygen reduction reaction (Reacción de reducción de oxígeno).
Q: Densidad de carga.
R: Constante universal de los gases ($8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).
 R_{ct} : Charge transfer resistance (Resistencia de transferencia de carga).
RDE: Rotating disk electrode (Electrodo de disco rotatorio).
RHE: Reversible hydrogen electrode (Electrodo reversible de hidrógeno).
RTE: Round-trip efficiency (Eficiencia de reversibilidad).
S: Sitio activo.
SCE: Saturated calomel electrode (Electrodo saturado de calomelados).
s_f: Entropía de formación.
SMSI: Strong metal-support interaction (Fuerte interacción metal-soporte).
T: Temperatura.
TEM: Transmission electron microscopy (Microscopia electrónica de transmisión).
TGA: Termogravimetric analysis (Análisis termogravimétrico).
UR μ FC: Unitized regenerative alkaline microfluidic cell (Celda regenerativa unificada microfluídica alcalina).
URC: Unitized regenerative cell (Celda regenerativa unificada).
 W_{el} : Trabajo eléctrico.
 α : Coeficiente de transferencia.
 ΔE : Diferencia de potencial.
 ΔG_H : Energía libre de adsorción del hidrógeno.
 ΔG° : Energía libre de Gibbs.
 ΔH° : Entalpía.
 ΔS° : Entropía.
 ΔV : Voltaje de celda.
 ϵ : Eficiencia.
 η : Sobrepotencial.
 θ : Grado de cobertura de la superficie.
 v : Velocidad de la reacción.



RESUMEN GENERAL

El uso del hidrógeno, como vector energético, es un candidato potencial para proveer de energía sustentable a la sociedad, poniendo énfasis en las celdas regenerativas unificadas en medio alcalino (tecnología que reúne la producción y el consumo de combustible en un sólo dispositivo), ya que el medio referido confiere la gran ventaja de utilizar electrodos a base de materiales libres de metales nobles. No obstante, existen limitaciones que obstaculizan la producción y la comercialización masiva de dicha tecnología emergente, siendo la reacción del electrodo de hidrógeno una de las más importantes. Bajo este contexto, el presente trabajo de investigación abordó la síntesis, caracterización y evaluación de electrodos bifuncionales con materiales nanoestructurados para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino.

En primer lugar, se detallaron los fundamentos termodinámicos y electroquímicos que gobiernan a las reacciones del hidrógeno en medio ácido y alcalino. Posteriormente, se recopilaron, resumieron y discutieron las referencias bibliográficas más sobresalientes relacionadas a nuevos materiales bifuncionales, a base de metales nobles y libres de éstos, para la reacción del hidrógeno en medio alcalino.

Posteriormente, se exploró experimentalmente el comportamiento del Pt nanoestructurado en la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino, con el propósito de extraer información sobre la interacción entre nanopartículas de Pt y las regiones gráficas de nanotubos de carbono, ya que se observó un mejor desempeño electrocatalítico con respecto al material comercial Pt/C. El aumento de la actividad electrocatalítica se atribuyó a dos fenómenos simultáneos: i) el efecto que deriva de la modificación de la propiedad electrónica de las nanopartículas metálicas al interactuar con las regiones gráficas del material soporte, pues estas modulan la energía de adsorción de la especie intermediaria H_{ads} ; y ii) el incremento del poder oxofílico de la superficie por la contribución gráfica del soporte, ya que éste suministra las especies adsorbidas OH_{ads} , para remover los intermediarios H_{ads} .

El aprendizaje adquirido en el uso de las nanopartículas de Pt fue utilizado para experimentar con nanoestructuras a base de NiO-Ni soportadas en nanotubos de carbono. El desempeño electrocatalítico de NiO-Ni/CNT, para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino, fue muy interesante. El material alcanzó una densidad de corriente de



intercambio de 0.36 mA cm^{-2} , superando al material comercial Pd/C (0.05 mA cm^{-2}) y siendo de la misma magnitud respecto al material comercial Pt/C (0.56 mA cm^{-2}). El desempeño del electrocatalizador NiO-Ni/CNT se atribuyó a dos fenómenos: i) el efecto sinérgico que deriva de la coexistencia de la fase NiO y Ni, donde la fase Ni representa sitios de adsorción y disociación del hidrógeno, mientras que la fase NiO controla la adsorción de las especies OH, lo que favorece la remoción de los intermediarios adsorbidos en la superficie e incrementa la velocidad de reacción; y ii) la modificación de la propiedad electrónica del Ni al interactuar con el material soporte CNT, ya que se alteran las propiedades de adsorción de las especies H-OH, H_{ads} y OH_{ads} .

A continuación, el material NiO-Ni/CNT fue evaluado como electrodo bifuncional de hidrógeno en una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina, acoplándose con materiales a base de metales nobles para activar la reacción del electrodo de oxígeno (Pt/C para la reacción de reducción de oxígeno, e IrO_x/C para la reacción de desprendimiento de oxígeno). La comparación de las curvas de desempeño obtenidas, bajo las mismas condiciones y respecto a los materiales comerciales, fue fehaciente con las medidas realizadas en media celda.

Finalmente, se estudió el desempeño de una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina libre de metales nobles en sus electrodos; dicho en otras palabras, se evaluó el mejor material sintetizado en este trabajo (NiO-Ni/CNT) para activar la reacción del electrodo de hidrógeno, mientras que un electrocatalizador sintetizado previamente en el grupo de trabajo de Poitiers/Beijing ($\text{NiFeO}_x\text{-CoN}_y/\text{NCNH}$) fue utilizado para acelerar la reacción del electrodo de oxígeno. Las propiedades fisicoquímicas de estos materiales se relacionaron con el desempeño electrocatalítico registrado en media celda. Respecto a la evaluación en la celda regenerativa unificada microfluídica alcalina, se registró un valor máximo de densidad de potencia de ca. 15 mW cm^{-2} (en modo celda de combustible) y una densidad de potencia consumida por el dispositivo de ca. 150 mW cm^{-2} , a 70 mA cm^{-2} (modo electrolizador). En adición, la eficiencia de reversibilidad, después de cinco ciclos de operación continuos, disminuyó del 46.79% al 39.16%. Estos datos representan un valor excelente para materiales libres de metales nobles. No obstante, los resultados experimentales obtenidos evocan que una limitante crítica del dispositivo es el electrocatalizador de la reacción de oxidación de hidrógeno, ya que, en modo celda de combustible, la estabilidad del material NiO-Ni/CNT se limita a operar en potenciales menores que 0.3 V vs. RHE. Potenciales más positivos conducen a la pasivación y transición irreversible de la superficie.



ABSTRACT

The so-called hydrogen technology is, certainly, a potential candidate to provide sustainable energy, highlighting the alkaline unitized regenerative cells (integrated energy production-consumption device), since the alkaline environment can provide the outlook to avoid the use of noble metals as electrocatalysts, so circumventing the critical raw materials issue. Notwithstanding, several points still hamper the large scale-up and massive commercialization of the mentioned above technology, where a new challenge emerge: tailoring bifunctional materials for the alkaline hydrogen electrode reaction remains a challenging task so far. In this sense, this work addresses the synthesis, characterization and evaluation of nanostructured materials as bifunctional electrodes towards the alkaline hydrogen electrode reaction.

Firstly, the fundamental knowledge on thermodynamics and electrochemical phenomena, which govern the hydrogen electrode reaction in both acid and alkaline media, were detailed. Then, the current state-of-the-art for the alkaline hydrogen electrode reaction, regarding precious and non-precious catalytic centers, was discussed in deep.

Afterwards, the behavior of Pt-based nanostructures was explored towards the alkaline hydrogen electrode reaction, extracting information regarding the strong interaction between Pt and the extended graphitic regions of carbon nanotubes, since an enhanced electrocatalytic performance was recorded. Such activity outperformed the activity of commercial Pt/C material. The observed result was correlated to two simultaneous phenomena: i) the electronic effect, which origin comes from the electronic-structure modification of Pt nanoparticles which interacts with the high-extended graphitic domains of carbon nanotubes, modulating the adsorption energy of H_{ads} intermediate; and ii) the boosted surface oxophilic power, which supply OH_{ads} reactive species, removing the H_{ads} intermediate and refreshing the active surface.

The acquired knowledge from Pt nanoparticles was adapted to NiO-Ni based nanostructures supported onto carbon nanotubes. Through the exchange current density, NiO-Ni/CNT material delivered an electrocatalytic activity of 0.36 mA cm^{-2} , surpassing the commercial Pd/C material (0.05 mA cm^{-2}), and becoming competitive with the commercial Pt/C material (0.56 mA cm^{-2}). The high performance of NiO-Ni/CNT electrocatalyst was linked to two different phenomena: i) the synergistic effect resulting from the coexistence



of the NiO and Ni phase, where the Ni phase presents sites of adsorption and dissociation of hydrogen, while the NiO phase modulates the adsorption of the OH species, thus removing the intermediates adsorbed on the surface and increasing the reaction rate; and ii) the modification of the electronic property of Ni by interacting with the CNT surface domains, altering the adsorption properties of H-OH, H_{ads} and OH_{ads} species.

Subsequently, NiO-Ni/CNT material was evaluated as the bifunctional hydrogen electrode in an alkaline unitized regenerative microfluidic cell. The aforementioned material was coupled with precious-metal based materials, which served as oxygen reduction reaction (Pt/C) or oxygen evolution reaction (IrO_x/C) electrocatalysts. The comparison of the obtained performance curves, under the same operating conditions, reflects the same behavior predicted in the half cell electrochemical characterization.

Finally, the performance of a precious-metal-free alkaline unitized regenerative microfluidic cell was studied; in other words, the best material from this work (NiO-Ni/CNT) was evaluated to activate the hydrogen electrode reaction, meanwhile an electrocatalyst previously prepared by a collaboration between Poitiers/Beijing research groups (NiFeO_x-CoN_y/NCNH) was used to accelerate the oxygen electrode reaction. The physicochemical properties of both materials were rationalized to the electrochemical performance recorded in half-cell conditions.

The system NiO-Ni/CNT || NiFeO_x-CoN_y-C/NCNH drives and interesting performance in both fuel cell (ca. 15 mW cm⁻² at the maximum peak) and electrolyzer (ca. 150 mW cm⁻² at 70 mA cm⁻²) modes. Besides, the round-trip efficiency, after five consecutive operation cycles, decayed from 46.79% to 39.16%, representing an excellent value for non-precious based materials. Nonetheless, in fuel cell mode, the NiO-Ni/CNT anode, beyond 0.3 V vs. RHE, presents an irreversible surface transition that affects the global performance of the system.



INTRODUCCIÓN GENERAL

El desarrollo e implementación de fuentes de energía sustentable, que generen un impacto ambiental mínimo y que sean económicamente viables, es un reto de suma importancia en la actualidad,¹ ya que contempla el concepto íntegro del desarrollo sustentable de la sociedad. La economía mundial actual depende en gran medida del uso de combustibles fósiles. De acuerdo a la plataforma *Energy Balances Flows* de la *International Energy Agency*, de los 19 269 millones de toneladas equivalentes de petróleo (MTOE) en el mundo, el consumo mundial de energía en el año 2016 fue de 9 558 MTOE, de las cuales 2 754 MTOE fueron consumidos por la industria, 2 748 MTOE por el rubro de transporte, 3 186 MTOE por fuentes intermitentes y 870 MTOE de segmentos de consumo no energético (lubricantes industriales, parafinas, asfaltos, grasas para vehículos y materias primas para plásticos, acrílicos, pinturas, entre otros).² Sin embargo, las reservas mundiales de dichos recursos naturales son limitadas y, simultáneamente, la población mundial y demanda energética continuaran creciendo desmedidamente. Bajo este contexto, en la década de 1970, Bockris³ introdujo una perspectiva *futurística* en el uso del hidrógeno como **vector energético** para afrontar dicho problema. El trabajo antes citado ha inspirado la actividad científica, direccionando a la conclusión de que el hidrógeno es un candidato potencial para sustituir paulatinamente a los combustibles fósiles.⁴⁻⁵ Por consiguiente, la producción, almacenamiento y conversión energética de dicho gas es el punto medular de la llamada *tecnología del hidrógeno*, siendo el eje principal de investigación para el desarrollo de esta tecnología emergente.

La *tecnología del hidrógeno* es un tema que ha generado altas expectativas, seguida de una decepción por sus limitaciones actuales. A diferencia de los combustibles fósiles, por ejemplo, el hidrógeno no existe de manera natural en la Tierra. Existen tres diferentes formas para producir este gas,⁴ las cuales son la refinación del metano, la gasificación del carbón, y la electrólisis del agua. No obstante, sólo cerca del 4% del hidrógeno producido es mediante el último método,⁴ lo que pone en evidencia la fuerte dependencia hacia los combustibles fósiles. A pesar de los obstáculos presentes hasta el día de hoy, existe una cantidad considerable de evidencias científicas que sugieren que el hidrógeno, como vector energético, es un candidato potencial para sustituir a los combustibles fósiles a mediano plazo.⁶⁻⁸ Dicho argumento se puede resumir en tres puntos clave:⁸



- i) los avances tecnológicos y de manufactura han permitido que los costos de las celdas de combustible disminuyan considerablemente, es decir, los costos promedio de una celda de combustible de 1 kW en el año 2005 oscilaban en \$60 000 US. Estos costos han disminuido hasta \$10 000 US en el año 2018⁸;
- ii) la disponibilidad de los productos comerciales se ha incrementado de manera sustancial; y
- iii) las políticas de algunas potencias mundiales (por ejemplo EUA, Alemania, Francia, Japón, entre otros) cada vez consideran con mayor importancia las fuentes de energía sustentables.

Por otra parte, el escenario comercial actual revela la disponibilidad de medios de transporte terrestre impulsados por hidrógeno en EUA, Alemania y Japón, al igual que el desarrollo de nuevos prototipos para sistemas móviles emergentes. En efecto, varias de las compañías automotrices más importantes del mundo (Ford, Toyota, Volkswagen, Hyundai, etc.) han realizado esfuerzos importantes para escalar la producción masiva de vehículos impulsados con hidrógeno. Adicionalmente, durante el año 2019, se registró la venta de más de 225 000 celdas de combustible acopladas a viviendas alrededor del mundo.⁸ Dichos puntos revelan un avance sustancial en menos de 3 lustros, teniendo como punto sobresaliente el Mirai de Toyota, registrándose 5 mil unidades vendidas y en operación.

Haciendo mención de la situación en México, actualmente ya se reconoce al hidrógeno como *energía limpia* en un proceso de combustión o en su uso en celdas de combustible para generar electricidad, lo cual está enunciado en la ley de la industria eléctrica desde el año 2014. Esto es un avance importante para establecer políticas públicas y utilizar masivamente el hidrógeno en aplicaciones fijas y móviles en nuestro país.⁹

Uno de los desafíos más complejos para la aplicación masiva de los electrolizadores y las celdas de combustibles es sustituir los metales nobles (Pt, Ir, Ru, Pd) en la producción de los electrodos, ya que esto refleja una limitante que no permite la viabilidad económica de dicha tecnología. Una de las propuestas más prometedoras para confrontar este obstáculo es el uso del medio alcalino, ya que un vasto espectro de materiales abundantes, como metales de transición¹⁰⁻¹² (Ni, Co, Fe, Mn, entre otros), sus óxidos¹²⁻¹³, y compuestos a base de carbono^{11-12, 14-15} (nanoestructuras dopadas con heteroátomos como N, S y P), son capaces de activar la cinética electroquímica de las reacciones de hidrógeno y de oxígeno, para el desarrollo de dispositivos de conversión energética de la llamada *tecnología del hidrógeno*.



Dicho contexto ha inspirado la actividad de numerosos grupos de investigación, concluyendo que el uso de materiales libres de metales nobles es viable para activar la reacción del electrodo de oxígeno en entornos alcalinos,¹¹⁻¹⁵ reportándose desempeños equivalentes o superiores al de algunos metales nobles (Pt y/o IrO_x). Contrariamente, los materiales para catalizar la reacción del electrodo de hidrógeno, en condiciones alcalinas, no han sido investigados ampliamente. Este tema representa un punto crítico para implementar la aplicación a gran escala la *tecnología del hidrógeno* en medio alcalino.

Con base en los argumentos antes citados, el objetivo principal del presente trabajo de tesis es explorar el comportamiento electrocatalítico de nanoestructuras, a base de metales nobles y materiales libres de metales nobles, para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino, y su posterior acoplamiento en una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina. Así mismo, la caracterización de las propiedades fisicoquímicas y su correlación con el desempeño electrocatalítico es de vital importancia.

El contenido del presente trabajo de tesis se organiza de la siguiente forma:

- En el Capítulo I se plantean y describen los fundamentos termodinámicos y electroquímicos que gobiernan a la reacción del electrodo de hidrógeno. Posteriormente, se resumen y se discute la información extraída de la bibliografía correspondiente a materiales a base de metales nobles y materiales libres de metales nobles;
- En el Capítulo II se discute la síntesis y caracterización de nanoestructuras de Pt, soportadas sobre diversos materiales de carbono, para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino;
- La discusión de la síntesis y caracterización de nanoestructuras soportadas, a base de Ni, para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino, se encuentran en el Capítulo III; y
- En el Capítulo IV se define el concepto de celda regenerativa unificada microfluídica alcalina, al igual que se discute la información recabada de la bibliografía correspondiente. Por último, se puntualiza la evaluación del desempeño de nanoestructuras libres de metales nobles en una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina, y su comparación respecto a los prototipos previamente reportados en la bibliografía.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Spendelow, J. S.; Papageorgopoulos, D. C., Progress in PEMFC MEA Component R&D at the DOE Fuel Cell Technologies Program. *Fuel Cells* **2011**, *11* (6), 775-786.



2. <http://www.iea.org/newsroom/news/2016/november/world-energy-outlook-2016.html> International Energy Agency World Energy Outlook 2016. (accessed 08 de marzo de 2017).
3. Bockris, J., A hydrogen economy. *Science* **1972**, *176*, 1323.
4. Zou, X.; Zhang, Y., Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (15), 5148-80.
5. Zeng, M.; Li, Y., Recent Advances in Heterogeneous Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14942-14997.
6. Wang, Y.; Leung, D. Y. C.; Xuan, J.; Wang, H., A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, *65*, 961-977.
7. Wang, Y.; Leung, D. Y. C.; Xuan, J.; Wang, H., A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and microfluidic fuel cell. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *75*, 775.
8. Staffell, I.; Scamman, D.; Velazquez Abad, A.; Balcombe, P.; Dodds, P. E.; Ekins, P.; Shah, N.; Ward, K. R., The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (2), 463.
9. http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LIElec_110814.pdf Ley de la industria eléctrica 2014. (accessed 28 de junio 2019).
10. Cong, Y.; Yi, B.; Song, Y., Hydrogen oxidation reaction in alkaline media: From mechanism to recent electrocatalysts. *Nano Energy* **2018**, *44*, 288.
11. Zhao, S.; Yan, L.; Luo, H.; Mustain, W.; Xu, H., Recent progress and perspectives of bifunctional oxygen reduction/evolution catalyst development for regenerative anion exchange membrane fuel cells. *Nano Energy* **2018**, *47*, 172.
12. Yu, E. H.; Wang, X.; Krewer, U.; Li, L.; Scott, K., Direct oxidation alkaline fuelcells: from materials to systems. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (2), 5668.
13. Osgood, H.; Devaguptapu, S. V.; Xu, H.; Cho, J.; Wu, G., Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. *Nano Today* **2016**, *11* (5), 601.
14. Hong Bin Yang; Jianwei Miao; Sung-Fu Hung; Jiazang Chen; Hua Bing Tao; Xizu Wang; Liping Zhang; Rong Chen; Jiajian Gao; Hao Ming Chen; Liming Dai; Liu, B., Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials: Development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst. *Sci. Adv.* **2016**, *2* (4), e1501122.
15. Qu, K.; Zheng, Y.; Dai, S.; Qiao, S. Z., Graphene oxide-polydopamine derived N, S-codoped carbon nanosheets as superior bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution. *Nano Energy* **2016**, *19*, 373.

Capítulo I

La Reacción del Electrodo de
Hidrógeno en Medio Alcalino:
Fundamentos y Antecedentes



RESUMEN

Este capítulo presenta los fundamentos electroquímicos de la reacción del electrodo de hidrógeno. Se resumen y discuten artículos referentes a nuevos materiales bifuncionales para las reacciones del electrodo de hidrógeno en medio alcalino. El análisis de la bibliografía se dividió en materiales con metales nobles y materiales libres de metales nobles.



1.1 INTRODUCCIÓN

El concepto de **desarrollo sustentable**, hoy en día, es de vital importancia para la humanidad. Dicho concepto contempla tres esferas fundamentales: la sociedad, el cuidado ambiental y el crecimiento económico. Uno puede recordar, sin embargo, que el *escenario* energético actual no satisface esta noción, ya que los combustibles fósiles son recursos naturales finitos que impactan severamente la economía mundial y el medio ambiente. Es por ello que el desarrollo de fuentes de energía sustentable es uno de los desafíos más grandes que la humanidad está afrontando hasta el momento.

Una de las alternativas propuestas hasta el día de hoy es el uso del hidrógeno como vector energético. Este vector es un candidato potencial para proveer de energía sustentable a equipos portátiles, móviles y estacionarios, poniendo énfasis en las celdas regenerativas unificadas, es decir, la tecnología que conjunta la producción y el consumo de combustible en un sólo dispositivo¹⁻² (en el Capítulo IV se discutirá con mayor detalle sobre las celdas regenerativas unificadas). No obstante, hay limitaciones que obstaculizan la producción y la comercialización masiva de dicha tecnología emergente, de las cuales sobresale el costo de los electrodos, ya que generalmente se constituyen de metales nobles.³⁻⁴

Los electrodos a base de metales nobles (e.g., Pt, Ir, Ru y Pd) contienen electrocatalizadores con el mejor desempeño para aplicaciones en la *tecnología del hidrógeno*.⁵⁻⁸ No obstante, las reservas de dichos metales son limitadas y, por consiguiente, su costo es elevado, lo cual obstaculiza fuertemente la viabilidad económica de esta tecnología. A pesar de que diversas estrategias han sido propuestas para optimizar las cantidades másicas de metales nobles utilizados en los electrodos de los dispositivos de conversión de energía,⁹ el problema subsiste: el uso de los metales nobles debe eludirse para coadyuvar en la comercialización masiva de los dispositivos de conversión de energía a base de hidrógeno. Por lo tanto, la búsqueda y la producción de electrocatalizadores altamente activos y estables, empleando materiales abundantes y baratos, es un gran desafío para la ciencia de materiales. En este contexto, la nanotecnología, dentro de la ciencia de materiales, ha desarrollado **sistemas nanoestructurados** capaces de activar una o más reacciones participantes en la conversión energética del hidrógeno.^{5, 7, 10} En el intervalo de la *nano-escala*, las propiedades cuánticas y de superficie, que rigen el comportamiento del material, superan a las propiedades volumétricas. Este fenómeno no se observa en materiales másicos. Por consiguiente, la comprensión de las propiedades que rijan el desempeño electrocatalítico de un material es de gran importancia para el desarrollo de electrodos a base de materiales libres de metales nobles. Dicho esto, es de

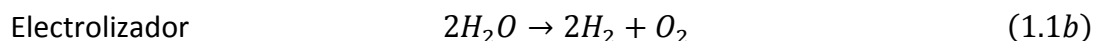
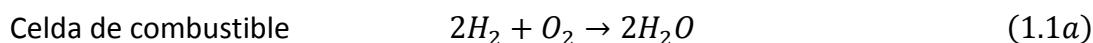


suma importancia describir los fundamentos termodinámicos y los procesos electroquímicos que gobiernan a las reacciones de electrólisis del agua, incluyendo también las que se llevan a cabo en una celda de combustible que son las de sentido opuesto a las de electrólisis.

1.2 TERMODINÁMICA ELECTROQUÍMICA

Una celda de combustible es un reactor electroquímico que transforma la energía química de un combustible (hidrógeno) en energía eléctrica; mientras que un electrolizador es un reactor electroquímico que transforma la energía eléctrica en energía química (enlaces químicos del hidrógeno). Por lo tanto, ambos dispositivos obedecen las leyes de la termodinámica.

Sin importar el pH del medio electrolítico, las reacciones electroquímicas globales que se llevan a cabo en los procesos de conversión energética del hidrógeno son:



El calor de la reacción o entalpía, ΔH° , se define como la diferencia entre el calor de formación (h_f) de los productos y los reactivos:

$$\text{Celda de combustible} \quad \Delta H^\circ = 2h_{f(H_2O)} - 2h_{f(H_2)} - h_{f(O_2)} \quad (1.2a)$$

$$\text{Electrolizador} \quad \Delta H^\circ = 2h_{f(H_2)} + h_{f(O_2)} - 2h_{f(H_2O)} \quad (1.2b)$$

El calor de formación del agua líquida, a 298.15 K y 1 atm, es de -286 kJ mol^{-1} , y el calor de formación de los elementos, por definición, es igual a cero (ver la Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Calor de formación y entropía de formación, a 298.15 K y 1 atm, del hidrógeno, oxígeno y agua. Valores adaptados de la referencia 11.

	h_f (kJ mol ⁻¹)	s_f (kJ mol ⁻¹)
H ₂ (gas)	0	0.13066
O ₂ (gas)	0	0.20517
H ₂ O (líquido)	-286.02	0.06996

Por lo tanto, el valor de ΔH° para una celda de combustible y un electrolizador es de $-286.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $+286.02 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. El signo negativo de la entalpía de la



celda de combustible indica que la reacción es exotérmica, es decir, la reacción desprenderá energía. Por el contrario, el signo positivo de la entalpía de un electrolizador manifiesta que la reacción requiere de energía para llevarse a cabo (reacción endotérmica). No obstante, en cada reacción electroquímica se produce entropía ΔS° :

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.3)$$

Donde $T\Delta S^\circ$ es el término relacionado con las pérdidas irreversibles de energía en forma de calor. La entropía de la reacción puede calcularse de la misma forma que el calor de la reacción, utilizando los valores correspondientes en la Tabla 1.1.

Con base en la Ecuación 1.3 (a 298.15 K y 1 atm), en una celda de combustible, la energía libre de Gibbs, ΔG° , es la energía susceptible a transformarse en energía eléctrica, i.e. 237.34 kJ mol⁻¹ pueden transformarse en energía eléctrica y 48.68 kJ mol⁻¹ se transforman en calor. Sin embargo, en un electrolizador, ΔH° se define como la energía necesaria para promover el proceso de electrólisis del agua (286.02 kJ mol⁻¹).

Por otro lado, el trabajo eléctrico, W_{el} [J mol⁻¹], es el producto de la carga q [C mol⁻¹] y el potencial E [V]:

$$W_{el} = qE \quad (1.4)$$

La carga total transferida por mol de hidrógeno es:

$$q = nN_A e \quad (1.5)$$

donde n es el número de electrones transferidos por molécula de hidrógeno (2 e^-), N_A es el número de Avogadro (6.022 x 10²³ moléculas mol⁻¹) y e es la carga del electrón (1.602 x 10⁻¹⁹ C). En adición, el producto del número de Avogadro y la carga del electrón, eN_A , es conocido como la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹). Así pues, el trabajo eléctrico se define como:

$$W_{el} = nFE \quad (1.6)$$

Dado que ΔG° es la energía susceptible a transformarse en energía eléctrica:

$$W_{el} = -\Delta G^\circ \quad (1.7)$$



Por consiguiente, el potencial teórico es:

$$E = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} \quad (1.8)$$

Sustituyendo los valores correspondientes en la Ecuación 1.8, el potencial teórico es de 1.23 V. Este valor indica que, de manera teórica, una celda de combustible puede generar 1.23 V. Sin embargo, esto no ocurre en la realidad. La eficiencia de un dispositivo de conversión de energía, ε , se define como el cociente de la energía generada y la energía suministrada. En el caso de una celda de combustible, la energía generada corresponde a ΔG° , mientras que la energía suministrada es ΔH° . Si ambos términos son divididos entre nF , la eficiencia de una celda de combustible se expresa como función de la relación de dos potenciales:

$$\varepsilon = \frac{\frac{\Delta G^\circ}{nF}}{\frac{\Delta H^\circ}{nF}} = \frac{1.23 \text{ V}}{1.48 \text{ V}} = 0.83 \quad (1.9)$$

Así pues, a 298.15 K y 1 atm, la eficiencia máxima de una celda de combustible es del 83%, y el potencial máximo que puede generar es de 1.02 V.

Respecto al electrolizador, con el fin de asegurar la generación de los gases H_2 y O_2 , el potencial se debe desplazar del equilibrio termodinámico (1.23 V) y favorecer la formación de los productos. Por consecuencia, el potencial aplicado al sistema debe rebasar el potencial termoneutral, E°_{tn} , el cual se define como:

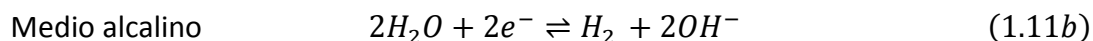
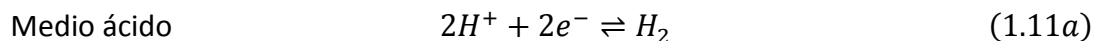
$$E^\circ_{tn} = -\frac{\Delta H^\circ}{nF} \quad (1.10)$$

Bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, $E^\circ_{tn} = -1.48$ V. Con base en las leyes de Faraday, el H_2 y el O_2 , formados mediante el proceso de electrólisis, serán proporcionales a la corriente total del sistema.

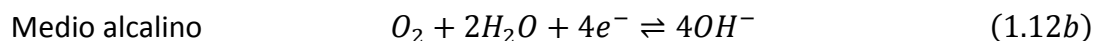
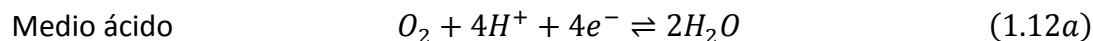
Por consiguiente, el desempeño del sistema (celda de combustible o electrolizador) dependerá esencialmente de las propiedades intrínsecas de los materiales que conformen los electrodos, i.e., el electrodo de hidrógeno y el electrodo de oxígeno. Dichos electrodos activan las semireacciones de la Ecuación 1.1:



Reacción del electrodo de hidrógeno:



Reacción del electrodo de oxígeno:



En un proceso complejo de transferencia electrónica (e.g. reacción del electrodo de hidrógeno y reacción del electrodo de oxígeno), los electrocatalizadores nanoestructurados pueden proveer diferentes estados de transición y menores barreras energéticas para promover una cinética más rápida de la reacción en estudio. Diferentes propiedades físicas y químicas, con respecto al material masivo, se manifiestan en un material con dimensiones nanométricas.

El entendimiento de la reacción del electrodo de hidrógeno (la justificación del estudio de esta reacción se encuentra en la Introducción general) es de importancia para el diseño de materiales nanoestructurados. La información recabada de los procesos electroquímicos que ocurren durante la reacción del electrodo de hidrógeno se discuten en la próxima sección.

1.3 REACCIÓN DEL ELECTRODO DE HIDRÓGENO

La reacción global del electrodo de hidrógeno depende fuertemente del medio donde se lleve a cabo, es decir, entorno ácido o alcalino, Ecuaciones 1.12 (a) y (b), respectivamente. En ambos entornos se considera la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) y la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR). Este comportamiento está descrito por la ecuación de Nernst, ya que el potencial de Nernst, referido contra el electrodo normal de hidrógeno (NHE), a 298.15 K y 1 atm, decrece linealmente 59 mV por cada unidad de pH. Sin embargo, para la escala del electrodo reversible de hidrógeno (RHE), el potencial de Nernst puede considerarse directamente como cero, sin importar el pH del medio:

$$E = E_{H_2/H^+}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} \right) \quad (1.13a)$$

$$E = -0.059pH [V \text{ vs. NHE}] = 0 [V \text{ vs. RHE}] \quad (1.13b)$$



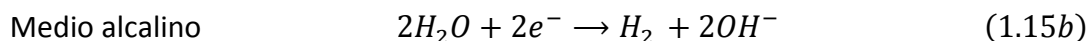
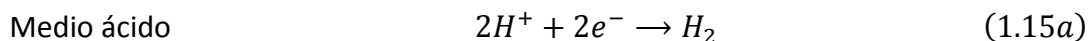
El potencial de Nernst refleja el potencial de equilibrio termodinámico al cual ocurre una reacción electroquímica. En un proceso de transferencia multi-electrónica, como la reacción del electrodo de hidrógeno, **se requiere de un sobrepotencial para rebasar la energía de activación**. El potencial adicional del electrodo, es decir, el sobrepotencial η , se define como la energía necesaria para vencer las barreras energéticas de la reacción, así como las resistencias presentes en el sistema (i.e., caída óhmica, iR). Por lo tanto, el potencial total del sistema está dado por:

$$E_{HER/HOR} = E + \eta + iR \quad (1.14)$$

El mecanismo de la reacción del electrodo de hidrógeno, independientemente del medio, considera tres pasos elementales, a saber, reacciones de Volmer, Heyrovsky y Tafel. Sin embargo, las especies intermediarias varían de un medio a otro.

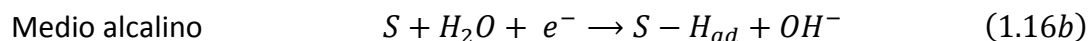
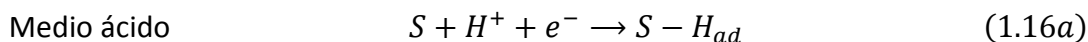
1.3.1 Reacción de Desprendimiento de Hidrógeno (HER)

La HER es la reacción catódica en un electrolizador, donde las especies H^+ presentes en la solución (medio ácido) o las moléculas de agua (medio alcalino) son reducidas en hidrógeno molecular, Ecuaciones 1.15 (a) y (b):



El proceso de la HER se efectúa como se describe a continuación:

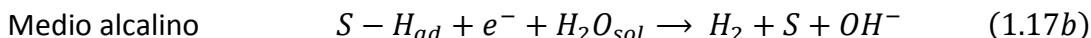
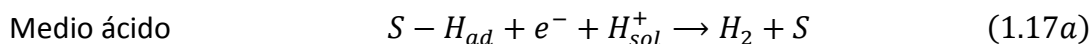
- i) La reacción inicia con la adsorción de la especie H^+ (medio ácido) o la adsorción de la molécula de agua (medio alcalino) sobre la superficie S del electrodo, dando lugar a un átomo de hidrógeno adsorbido (reacción de Volmer):



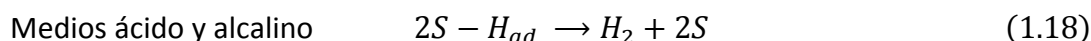
S representa un sitio activo donde se lleva a cabo el proceso de adsorción, el cual es necesario para iniciar la cinética electroquímica.

- ii) Posteriormente, la interacción electroquímica del átomo de hidrógeno adsorbido y una especie H^+ (medio ácido) o una molécula de agua (medio

alcalino), provenientes de la solución, permite la formación y el desprendimiento de hidrógeno molecular (reacción de Heyrovsky):



iii) Paralelamente, es posible que se lleve a cabo el mecanismo Tafel, el cual conduce a la desorción química de dos átomos de hidrógeno adsorbidos para formar la molécula de hidrógeno, dejando dos sitios activos libres:



La HER puede proceder ya sea mediante **el mecanismo Volmer-Tafel** o **el mecanismo Volmer-Heyrovsky**. Los dos mecanismos se pueden llevar a cabo de manera simultánea, y el más rápido predominará, dependiendo de la etapa determinante de la reacción (es decir, la etapa más lenta). Dichos fenómenos son función de las propiedades de la superficie del electrodo, y la electrocatalisis se encarga de estudiarlos.

La Figura 1.1 muestra las curvas de polarización, obtenidas a 1600 rpm, para el estudio de la cinética electroquímica de la HER. Este estudio se efectuó utilizando el material comercial Pt/C (20% en peso, Johnson-Matthey) en soluciones 0.1 M HClO₄ (electrolito ácido) y 0.1 M KOH (electrolito alcalino).

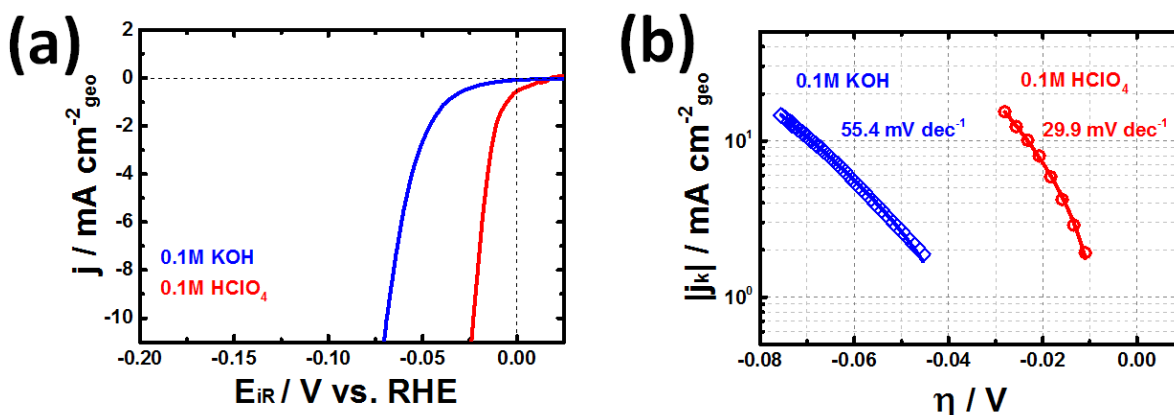


Figura 1.1. (a) Curvas de polarización; y (b) gráficos de Tafel, del material comercial 20% en peso Pt/C Johnson-Matthey. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M HClO₄ y 0.1 M KOH, saturados con Ar, a 5 mV s⁻¹, a 1600 rpm y 25 °C. Resultados obtenidos de este trabajo.

El análisis cinético, a valores de η entre 0 V y 0.1 V (gráficos de Tafel, Figura 1.1 (b)), provee información para caracterizar el desempeño de los electrocatalizadores. Por

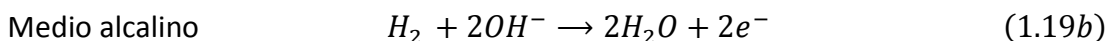
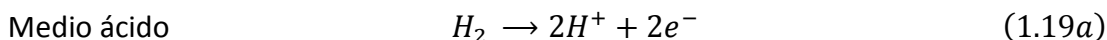


ejemplo, este análisis dirige a la determinación de la pendiente de Tafel ($-b$), que permite identificar el mecanismo probable de la reacción que determina la velocidad de la reacción global (ver discusión en la Sección 1.4). Aunado a esto, es posible evaluar el η necesario para incrementar en un factor de 10 la densidad de corriente del sistema (ver la Figura 1.1b).

Los resultados experimentales que se obtuvieron para el material comercial Pt/C, en medio ácido, revelan una pendiente de Tafel de aproximadamente 30 mV dec^{-1} , indicando que la etapa determinante de la reacción global es la reacción de Tafel. Dicho en otras palabras, el proceso de adsorción del átomo de hidrógeno es muy rápido, y de las tres etapas es la que requiere menor energía, por lo tanto, se acelera el desprendimiento de hidrógeno molecular. No obstante, al incrementar η , la cobertura de la superficie por los átomos de hidrógeno tiende a la saturación, favoreciendo la recombinación electroquímica y, es por ello que a valores altos de sobrepotencial ($\eta \gg \gg 2RT/nF$) el valor de la pendiente de Tafel cambia alrededor de 120 mV dec^{-1} , indicando que la reacción de Volmer es la etapa determinante de la reacción, es decir, una etapa de la reacción que requiere mayor potencial para llevarse a cabo. Por otro lado, en medio alcalino y a valores pequeños de η (Figura 1.1b), el valor de la pendiente de Tafel se incrementa, sugiriendo que el mecanismo y la etapa determinante de la reacción son dependientes de la naturaleza de las especies que contiene la solución electrolítica. Desafortunadamente, la razón de dicho fenómeno aún presenta muchas incógnitas (las propuestas referentes a este punto se discuten en la Sección 1.5).

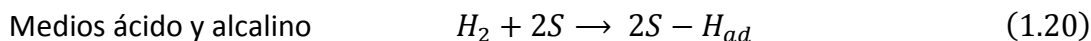
1.3.2 Reacción de Oxidación de Hidrógeno (HOR)

La HOR es la reacción anódica de una celda de combustible, donde el hidrógeno molecular es oxidado en especies H^+ (medio ácido) o en moléculas de agua (medio alcalino), de acuerdo a la Ecuación 1.19:

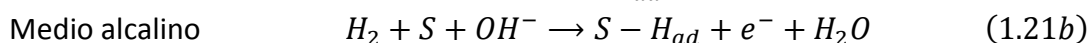
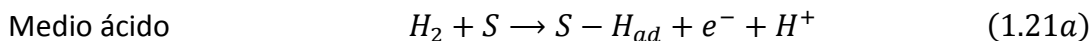


Debido a que la HOR es la reacción inversa de la HER, esta inicia con la adsorción del hidrógeno molecular y finaliza cuando la molécula se oxida. Este proceso se lleva a cabo como se describe a continuación:

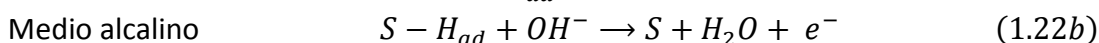
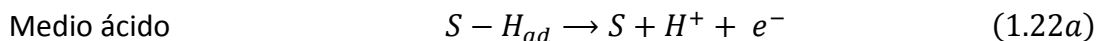
- i) La reacción puede iniciar mediante la adsorción química disociativa de la molécula de hidrógeno sobre la superficie del electrodo, S , es decir, la reacción de Tafel:



- ii) Por otro lado, la reacción también puede comenzar por la adsorción electroquímica disociativa del hidrógeno molecular sobre la superficie del electrodo, para la formación de un átomo de hidrógeno adsorbido (reacción de Heyrovsky), donde las especies involucradas en la reacción dependen del medio:



- iii) La reacción de Volmer, también conocida como el proceso de descarga, se lleva a cabo cuando el átomo adsorbido de hidrógeno se desprende de la superficie (medio ácido) o reacciona con una molécula de OH^- (medio alcalino):



La HOR puede efectuarse mediante **el mecanismo Tafel-Volmer o el mecanismo Heyrovsky-Volmer**. Al igual que en la HER, los dos mecanismos se pueden llevar a cabo de manera simultánea, dependiendo de la etapa que determina la velocidad de la reacción. Dicho fenómeno es función de las propiedades de la superficie del electrodo. Los metales nobles, e.g., Pt, Pd, Ru, etc., son los mejores electrocatalizadores para la HOR en ambos medios, sobresaliendo el Pt. No obstante, Durst et al.¹² reportaron que el desempeño electrocatalítico de los metales nobles es, al menos, dos órdenes de magnitud menor en soluciones alcalinas, respecto a electrolitos ácidos, Figura 1.2.

Utilizando la técnica de electrodo de disco rotatorio (RDE) en entorno alcalino, y la técnica de *H₂-pumping* en entorno ácido, los autores¹² han comparado el desempeño electrocatalítico de los materiales comerciales típicos compuestos de metales nobles, es decir, Pt/C, Pd/C e Ir/C. La discusión de estos resultados se analizará con más detalles en la Sección 1.5.1 y 1.6.

1.4 MECANISMO DE LA REACCIÓN

Los posibles mecanismos propuestos para llevar a cabo la reacción del electrodo de hidrógeno son el mecanismo Tafel-Volmer (Ecuaciones 1.20 y 1.22) y el mecanismo

Heyrovsky-Volmer (Ecuaciones 1.20 y 1.21). Dependiendo de las propiedades de la superficie del electrodo, existirá una **etapa determinante de la reacción global**, es decir, el proceso dentro del mecanismo que limita la cinética electroquímica.

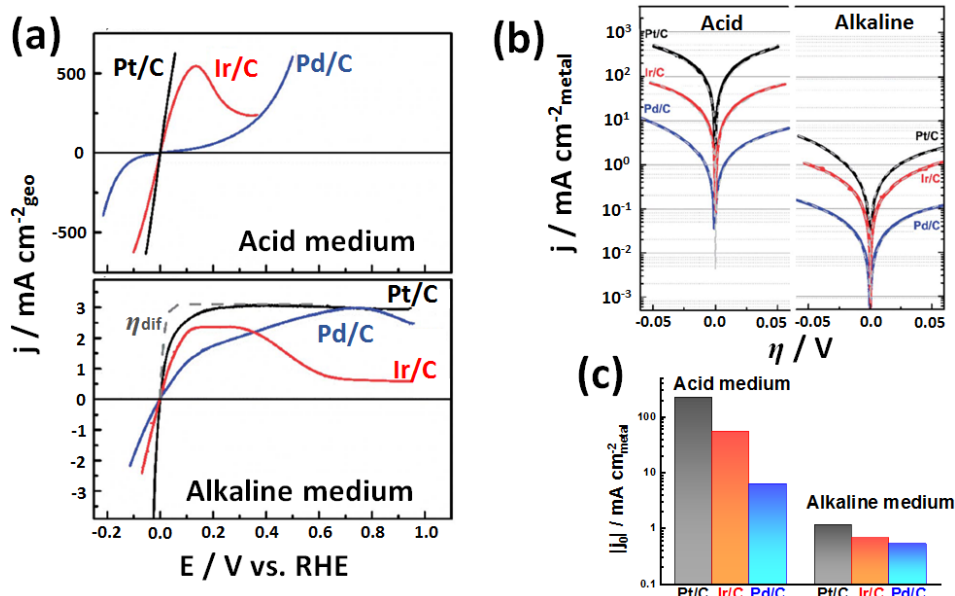


Figura 1.2. (a) Curvas de polarización; y (b) corriente cinética en función del sobrepotencial, en medio ácido y en medio alcalino, de los materiales comerciales Pt/C, Ir/C y Pd/C. Adaptado de la referencia 12.

Desde un punto de vista clásico, el valor de la pendiente de Tafel representa la naturaleza intrínseca de la superficie del material y su valor empírico provee información para distinguir el mecanismo probable por el cual se lleva a cabo la reacción sobre la superficie del electrodo.¹³ Así pues, se puede estimar el paso determinante de la reacción.¹³ No obstante, la presencia de la especie OH⁻ (medio alcalino), en las reacciones de Heyrovsky y Volmer, perturba el conocimiento que se tiene hasta hoy en día.⁶ Este fenómeno es, en efecto, la razón de una gran controversia, ya que aún no está claro el papel que representan las especies OH⁻ y OH_{ads} en la cinética electroquímica de la reacción del electrodo de hidrógeno. Este tema se abordará en la Sección 1.4.3.

1.4.1 Etapa determinante de velocidad de Volmer

Si la reacción de Volmer es la etapa determinante, la velocidad de la reacción, v , está dada por:

$$v = \overrightarrow{k}_A C_{H^+} (1 - \theta) \quad (1.23)$$

donde \overrightarrow{k}_A es la constante de velocidad de la reacción que depende del potencial, C_{H^+} es la concentración de la especie H⁺ en la solución, y θ es el grado de cobertura de la



superficie. Asumiendo que la reacción de Volmer es la más lenta, el valor de θ tiende a cero, debido a la acelerada reacción entre los átomos de hidrógeno. Por lo tanto, la densidad de corriente j está dada por:

$$-j = F\vec{k}_A C_{H^+} = FC_{H^+} k_s e^{(-0.5F\eta/RT)} \quad (1.24)$$

donde F es la constante de Faraday, k_s es la constante de velocidad de la reacción que depende de la cobertura de la superficie, η es el sobrepotencial aplicado al electrodo, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura y asumiendo un valor de 0.5 para el coeficiente de transferencia α . Al aplicar logaritmos en la Ecuación 1.24:

$$\log -j = (A + \log C_{H^+}) - \frac{0.5F}{2.3RT} \eta \quad (1.25)$$

donde la densidad de corriente es de primer orden respecto a la concentración de la especie H^+ , y el valor de la pendiente de Tafel, derivado de la Ecuación 1.25, es de **120 mV dec⁻¹**.

Se ha establecido que el equilibrio de la reacción del electrodo de hidrógeno puede describirse considerando el hidrógeno formado a sobrepotencial (H_{opd}) como el intermediario de la reacción que se encuentra adsorbido en la superficie, el cual se forma a potenciales de electrodo ligeramente más negativos del potencial reversible entre H^+/H_2 .¹⁴ La naturaleza de las especies H^+ y H_2 , al encontrarse adsorbidas sobre la superficie de metales nobles, es diferente al compararla con el hidrógeno formado subpotencial (H_{upd}), la cual se localiza a potenciales de electrodo ligeramente más positivos respecto al equilibrio. A pesar de que no hay evidencias claras de la diferencia de la naturaleza química entre las especies H_{opd} y H_{upd} , la primera es considerada como un intermediario en la cinética de la reacción del electrodo de hidrógeno, mientras que la segunda es considerada como un espectador.¹⁴

Con base en cálculos teóricos DFT en medio ácido,¹⁵⁻¹⁶ el estudio de la reacción del electrodo de hidrógeno sólo considera un intermediario adsorbido, es decir, H_{ads} , el cual se encuentra convencionalmente en las reacciones de Volmer, Heyrovsky y Tafel. Sin embargo, no se han identificado diferencias claras entre las especies H_{ads} y H_{upd} . Durst et al.¹² han propuesto que la reacción del electrodo de hidrógeno y la desorción de la especie H_{upd} son formalmente análogas en la reacción de Volmer, ya que presentan velocidades de reacción idénticas, y la especie H_{opd} no está involucrada en la velocidad de la reacción.¹² El argumento antes citado es avalado por la relación de la resistencia a la transferencia de carga, R_{ct} , evaluada en la región H_{upd} , y la densidad de corriente de intercambio, j_0 . Mediante la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), y tomando como modelo la superficie



de Pt (111) en soluciones de HClO_4 ,¹⁷ el valor reportado de R_{ct} es de $0.03 \Omega \text{ cm}^2$; mientras que para superficies de Pt policristalino¹⁸ es de $0.05 \Omega \text{ cm}^2$. Es importante recalcar la complejidad de obtener resultados experimentales precisos vía EIS evaluados en la región H_{upd} bajo condiciones ácidas, debido a que dicha evaluación depende de la morfología de la superficie, tamaño de partícula y estructura cristalina, entre otros factores.

Al linealizar la ecuación de Butler-Volmer, los valores de j_0 para la reacción de Volmer es de aproximadamente $850 \text{ mA cm}^{-2}_{Pt}$ y ca. $50 \text{ mA cm}^{-2}_{Pt}$ para superficies modelo de Pt (111) y Pt policristalino, respectivamente, los cuales son congruentes con la información extraída de experimentos realizados con la técnica *H₂-pumping*.¹² Sin embargo, en electrolito alcalino, el valor experimental de R_{ct} en superficies de Pt con *step sites*¹⁹ es de $13\text{-}54 \Omega \text{ cm}^2$, el cual se correlaciona en términos de j_0 con los valores de $0.2\text{-}0.5 \text{ mA cm}^{-2}_{Pt}$, y es congruente con los datos experimentales reportados para nanoestructuras a base de Pt.^{6, 20-21} Por lo tanto, estos resultados sugieren que la cinética electroquímica de la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino, sobre superficies de Pt, está limitada por la reacción de Volmer.

1.4.2 Etapa determinante de velocidad de Tafel

Si la reacción de Tafel es la etapa determinante, la velocidad de la reacción, v , esta descrita por:

$$v = 2\overrightarrow{k_B} \theta^2 \quad (1.26)$$

donde $\overrightarrow{k_B}$ es la constante de velocidad de la reacción, y el exponente 2 representa los dos sitios requeridos en la superficie para que dos átomos de hidrógeno se adsorban. Bajo estas condiciones, la densidad de corriente j es:

$$-j = 2F\overrightarrow{k_B} \theta^2 \quad (1.27)$$

El valor θ se calcula mediante:

$$\frac{d\theta}{dt} = \overrightarrow{k_A}(1 - \theta) - \overrightarrow{k_A}\theta - 2\overrightarrow{k_B} \theta^2 \quad (1.28)$$

Tomando en consideración que el número de átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie es constante, i.e., al equilibrio, $d\theta/dt = 0$; por lo tanto, la ecuación diferencial resultante es compleja de resolver. Sin embargo, al considerar que la reacción de Tafel es



la más lenta de las tres etapas posibles, su contribución puede despreciarse. Esta consideración es válida bajo la siguiente condición:

$$\vec{k}_A C_{H^+}(1 - \theta) = \overline{k}_A \theta \quad (1.29)$$

Sustituyendo los valores constantes, y considerando la simetría de la reacción ($\alpha = 0.5$), se obtiene la ecuación siguiente:

$$k_A e^{(-0.5F\eta/RT)} C_{H^+}(1 - \theta) = k'_A e^{(-0.5F\eta/RT)} \theta \quad (1.30)$$

Por lo tanto:

$$\theta = \frac{K e^{(-F\eta/RT)} C_{H^+}}{1 + K e^{(-F\eta/RT)} C_{H^+}} \quad (1.31)$$

donde $K = k_A/k'_A$. Dos posibles casos se pueden calcular de la Ecuación 1.31:

a) A bajo sobrepotencial:

$$K e^{(-F\eta/RT)} C_{H^+} \approx \theta \quad (1.32)$$

b) A alto sobrepotencial:

$$\theta = 1 \quad (1.33)$$

Por lo tanto, a bajo sobrepotencial, la ecuación de Tafel resultante es:

$$\log -j = (A + 2 \log C_{H^+}) - \frac{2F}{2.3RT} \eta \quad (1.34)$$

De la Ecuación 1.34 se observa que la densidad de corriente depende del cuadrado de la concentración de la especie H^+ . Por lo tanto, la reacción es de segundo orden con respecto a la especie H^+ , y el inverso de la pendiente es igual a **30 mV dec⁻¹**.

Es bien sabido que la adsorción disociativa de la molécula de hidrógeno requiere, al menos, de dos sitios catalíticos adyacentes libres, con una energía de disociación de 4.52 eV por molécula de hidrógeno,²² a una distancia de 0.74 Å.²³ Christmann²⁴ ha sugerido que los sitios preferenciales para la adsorción del hidrógeno poseen gran coordinación, es decir, los sitios triples son favorecidos sobre superficies diagonales, trigonales y hexagonales; mientras que los sitios cuádruples son favorecidos en superficies tetragonales. La



coordinación en superficies tetragonales adsorbe la molécula de hidrógeno más fuerte que otras superficies.

En efecto, la fuerte quimisorción del átomo de hidrógeno requiere de tres a siete átomos metálicos adyacentes (efecto de conjunto).²⁴ Por medio de microscopía de tunelamiento, Mitsui et al.²⁵ observaron que, para la adsorción disociativa del hidrógeno sobre la superficie Pd (111), dos sitios vacantes poseen una muy baja probabilidad de interacción con la molécula de hidrógeno y, por lo tanto, ningún evento de adsorción tiene lugar.²⁵ Por el otro lado, se requieren dominios de tres o más vacancias para una disociación eficiente de la molécula de hidrógeno.²⁵ En adición, algunos estudios han revelado que la etapa determinante de la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino, para nano-aleaciones Ru_xPt_y²⁶ es la reacción de Tafel, ya que $-b \approx 30 \text{ mV dec}^{-1}$.

1.4.3 Etapa determinante de velocidad de Heyrovsky

Si la reacción de Heyrovsky es la etapa determinante, la velocidad de la reacción, v , está dada por:

$$v = \vec{k}_c C_{H^+} \theta \quad (1.35)$$

\vec{k}_c es una constante que depende del potencial del electrodo. Por lo tanto, la densidad de corriente es dada por:

$$-j = F \vec{k}_c C_{H^+} \theta \quad (1.36)$$

La cobertura de la superficie puede calcularse directamente de la Ecuación 1.31. A bajo sobrepotencial, la Ecuación 1.31 puede sustituirse en la Ecuación 1.36 tomando en cuenta el potencial aplicado al electrodo:

$$-j = F \left[k_c e^{(-0.5F\eta/RT)} \right] C_{H^+} \left[K C_{H^+} e^{(-F\eta/RT)} \right] = F k_c K (C_{H^+})^2 e^{(-1.5F\eta/RT)} \quad (1.37)$$

La ecuación de Tafel puede expresarse como:

$$\log -j = (A + 2 \log C_{H^+}) - \frac{1.5F}{2.3RT} \eta \quad (1.38)$$



donde $A = \log (F k_c K)$. Por consecuencia, la reacción es de segundo orden con respecto a la concentración de la especie H^+ , y el inverso de la pendiente de la Ecuación 1.38 es de **40 mV dec⁻¹**. Con valores altos de sobrepotencial, la Ecuación 1.36 puede describirse como:

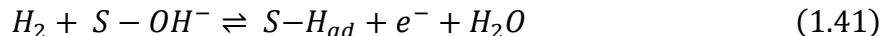
$$-j = Fk_c C_{H^+} e^{\left(-\frac{0.5F\eta}{RT}\right)} \quad (1.39)$$

y la ecuación de Tafel puede expresarse como:

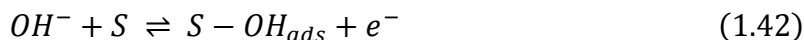
$$\log -j = (A + \log C_{H^+}) - \frac{0.5F}{2.3RT} \eta \quad (1.40)$$

La reacción es, por lo tanto, de primer orden con respecto a la concentración de la especie H^+ , y la pendiente de Tafel es de **120 mV dec⁻¹**.

Bajo condiciones alcalinas se ha argumentado que, en lugar de la presencia de las especies OH^- , estas pueden existir como OH_{ads} .²⁷⁻²⁹ Por lo tanto, una posible ramificación de la reacción de Heyrovsky es:



Y considerando la adsorción de las especies OH^- en la superficie del electrodo:



Por consecuencia, **el poder oxofílico** o hidroxofílico (tendencia de los compuestos a formar óxidos, hidróxidos u oxi-hidróxidos por su afinidad al oxígeno) de la superficie puede desempeñar un papel importante, debido a la provisión de sitios activos para la co-adsorción de átomos de hidrógeno y especies reactivas OH , convirtiendo al material en un electrocatalizador *bifuncional*.²⁹ De manera inversa, bajo condiciones ácidas, todos los sitios activos accesibles están destinados únicamente para la quimisorción de los átomos de hidrógeno. Esta simple diferencia, junto con otros argumentos, podría explicar por qué una gran cantidad de materiales presentan una actividad electrocatalítica elevada (varios ordenes de magnitud mayor) en medio alcalino, respecto al medio ácido, para la reacción del electrodo de hidrógeno.²⁹ Bajo este conocimiento, el poder oxofílico de la superficie ha sido propuesto como un descriptor cinético de la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino (este punto será discutido en la Sección 1.5.2). Por otro lado, Sheng et al.³⁰ compararon la cinética electroquímica de la reacción del electrodo de hidrógeno en



soluciones ácidas vs. alcalinas, con electrodos de Pt policristalino. Los resultados de este trabajo sugieren que la reacción en entorno alcalino procede mediante el mecanismo Heyrovsky-Volmer, siendo la reacción de Heyrovsky la etapa determinante de la reacción.³⁰

El objetivo de numerosas investigaciones ha sido racionalizar el desempeño electrocatalítico del material con una propiedad específica, denominado *descriptor* de la cinética de la reacción.

1.5 DESCRIPTORES CINÉTICOS

Las reacciones electroquímicas poseen **barreras energéticas que requieren de una energía de activación**, que se traduce en la aplicación de un sobrepotencial, η . La reacción del electrodo de hidrógeno no es la excepción, pues se requiere un η aún para el mejor electrocatalizador. Por lo tanto, la reacción antes mencionada es un proceso complejo y es necesario el uso de materiales electrocatalíticos que aumenten la eficiencia de la reacción. El desempeño electrocatalítico de un electrodo depende de sus propiedades intrínsecas. Este desempeño se determina con la magnitud de la densidad de corriente de intercambio, j_0 ($\eta = 0$).

Hasta el día de hoy, existen cuatro diferentes propuestas de descriptores cinéticos para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino, los cuales se discuten a continuación.

1.5.1 Energía de adsorción del H_{ads}

La cinética lenta de la reacción del electrodo de hidrógeno, en entornos alcalinos, requiere más estudios. Bajo este contexto, **la energía de adsorción del hidrógeno**, la cual se basa en las propiedades termodinámicas del sistema, constituye un descriptor. Como se mencionó en la Sección 1.3, la cinética electroquímica en ambiente alcalino posee barreras energéticas mayores al ambiente ácido. Durst et al.¹² y Sheng et al.³¹⁻³³ propusieron que este fenómeno se relaciona con un incremento importante de la magnitud de la energía de adsorción del hidrógeno con la superficie, el cual inhibe la reacción global. Este argumento refleja la limitada velocidad de la reacción de Volmer. No obstante, una mayor energía de adsorción entre el hidrógeno y el platino (Pt-H), en medio alcalino, es plausible debido a la elevada resistencia a la transferencia de carga, R_{ct} (ver Sección 1.3.2), la cual se traduce en un desplazamiento de potencial de los picos de desorción de hidrógeno, observados en los voltamperogramas cíclicos de Pt, conforme el pH de la solución incrementa, ver la Figura 1.3.

Con los valores estimados de potencial a los cuales se centran los picos de desorción de hidrógeno en electrodos policristalinos de Pt, y asumiendo un proceso que requiere la transferencia de un electrón, el desplazamiento de estos los picos, mostrados en los voltamperogramas cíclicos, corresponde a una diferencia de energía de adsorción de ca. 12.5 kJ mol^{-1} ($\text{pH} \approx 0$) vs. 13.5 kJ mol^{-1} ($\text{pH} \approx 13$).^{12, 33} Considerando que la diferencia en la energía de enlace del hidrógeno (ΔH_{BE}) es proporcional a la diferencia de la energía de activación (dada por la relación de Brønsted-Evans-Polanyi),¹² la diferencia de la velocidad de reacción del electrodo de hidrógeno entre $\text{pH} \approx 0$ y $\text{pH} \approx 13$, en superficies de Pt, puede ser predicha mediante la ecuación de Arrhenius.¹² El cociente de las velocidades de reacción, que depende del pH de la solución ($r_{\text{ácido}}/r_{\text{alcalino}}$)¹² está dado por la Ecuación 1.43:

$$\frac{r_{\text{ácido}}}{r_{\text{alcalino}}} = e^{\Delta H_{BE}/RT} \quad (1.43)$$

donde ΔH_{BE} es la diferencia de la energía de adsorción del hidrógeno, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura.

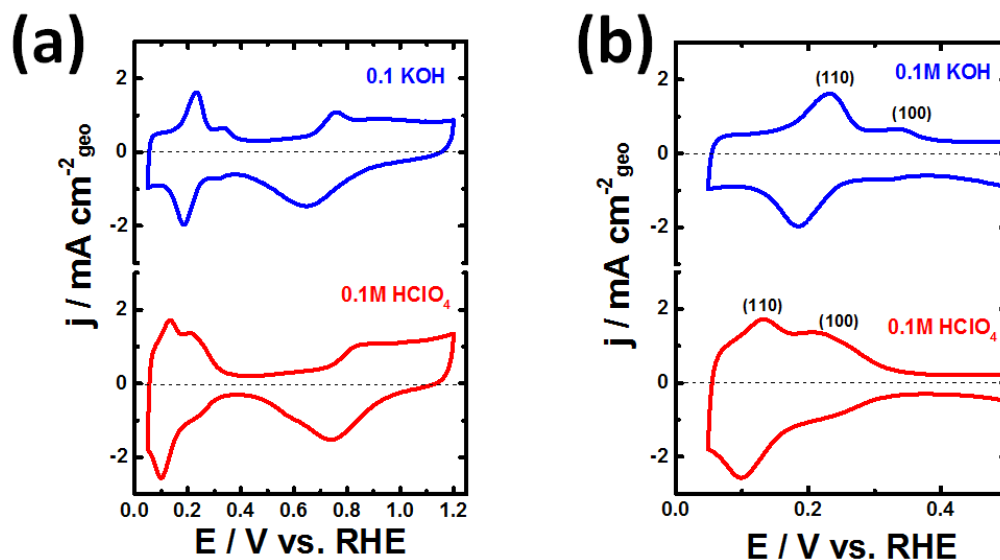


Figura 1.3. (a) Voltamperogramas cíclicos; y (b) region H_{upd} del material comercial 20% en peso Pt/C. Las mediciones se efectuaron en 0.1 M HClO_4 y en 0.1 M KOH, saturado con Ar, a 50 mV s^{-1} y $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Resultados obtenidos de este trabajo.

El valor calculado del cociente $r_{\text{ácido}}/r_{\text{alcalino}}$ oscila entre 120-200.¹² Este valor es cercano a la diferencia de la magnitud de j_0 en medio ácido respecto al medio alcalino: 210 veces (ver la Figura 1.2), sugiriendo que, para superficies de Pt, la reacción de Volmer es la etapa determinante de la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino.^{12, 31-33}

Por otro lado, e independientemente del mecanismo por el cual proceda la reacción del electrodo de hidrógeno, la especie intermediaria H_{ads} siempre está involucrada. Por consiguiente, **la energía libre de adsorción del hidrógeno**, ΔG_H , ha sido considerada como un parámetro descriptor de la cinética electroquímica. Sheng et al.³² propusieron una relación entre los valores experimentales estimados de j_0 en medio alcalino, en función de la magnitud estimada de ΔG_H de diferentes metales. Esta relación posee una forma de *volcán* (ver la Figura 1.4).

La relación presentada en la Figura 1.4 expresa el principio de Sabatier. El lado izquierdo de la *curva volcán* indica un carácter catalíticamente inerte, pues H_{ads} interacciona débilmente con la superficie del electrodo, limitando la reacción total a través de la reacción de Volmer; mientras que si el intermediario H_{ads} se adsorbe fuertemente, lado derecho de la *curva volcán*, la desorción del hidrógeno será determinada por las reacciones de Heyrovsky o Tafel.

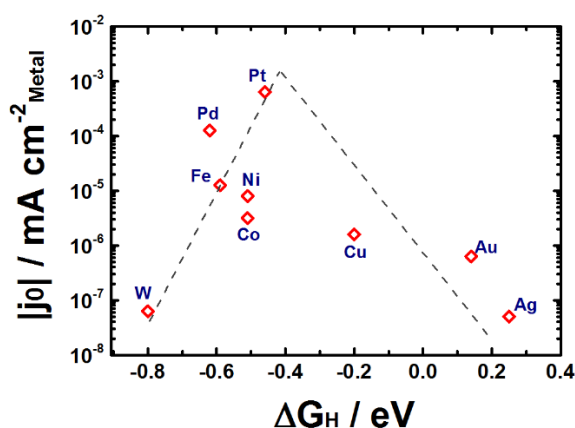


Figura 1.4. Curva volcán: densidad de corriente de intercambio (j_0) en función de la energía libre de adsorción de hidrógeno (ΔG_H) de diversos metales, en medio alcalino. Adaptado de la referencia 32.

Por lo tanto, un electrocatalizador *ideal*, para la reacción del electrodo de hidrógeno, debe satisfacer el principio de Sabatier, es decir, su superficie debe adsorber de manera *óptima* el intermediario H_{ads} . Dicho en otras palabras, ΔG_H debe tender a 0 eV. Este enfoque propone que la energía de adsorción del hidrógeno es el principal descriptor de la cinética electroquímica de la reacción.³⁴

1.5.2 Superficie oxófila

La propiedad de disociar y adsorber hidrógeno es necesaria para catalizar la reacción. Sin embargo, un grado de cobertura importante de especies H_{ads} en la superficie

provoca interacciones repulsivas.²³ Con este argumento, Strmcnik et al.²⁹ dedujeron que **la oxofilia de la superficie** es el descriptor adecuado de la cinética electroquímica de la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino. Estos autores estudiaron la diferente afinidad de superficies monocristalinas de metales nobles hacia H_{ads} y OH_{ads} : Au (111) tiene una interacción extremadamente débil a ambas especies; Ru (001) una interacción fuerte; Pt (111) una interacción intermedia; e Ir (111) presenta un carácter oxófilo (afinidad a la especie OH_{ads}) ligeramente mayor, y con una energía de adsorción de H_{ads} similar al Pt (111). Los autores concluyeron que la velocidad de reacción del hidrógeno está gobernada por un delicado balance entre (i) la transferencia de carga inducida por el proceso de disociación del agua; (ii) la interacción de los intermediarios generados en el proceso de disociación (H_{ads} y OH_{ads}) con la superficie; y (iii) los procesos de recombinación de H_{ads} (desprendimiento de H_2) y la desorción de OH_{ads} . En adición, los autores sugirieron que la reacción del hidrógeno puede ser sustancialmente favorecida en superficies bimetalicas, donde coexistan centros catalíticos capaces de suministrar sitios para la adsorción/desorción del hidrógeno y las especies OH_{ads} ,³³ ver la Figura 1.5.

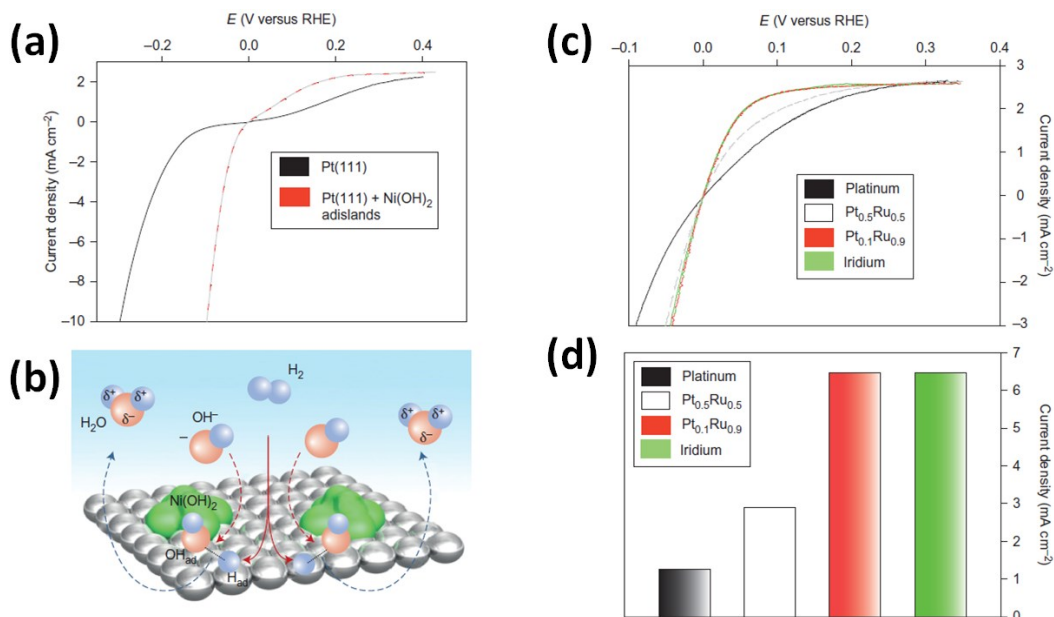


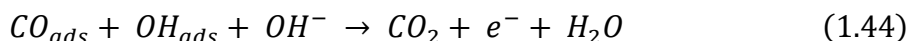
Figura 1.5. (a) Curvas de polarización de superficies de Pt (111) y Pt (111) modificado con Ni(OH)₂ (grado de cobertura cerca del 20%); (b) representación esquemática de la HOR sobre superficies de Pt (111) modificado con Ni(OH)₂; (c) curvas de polarización de superficies de Pt policristalino, aleaciones de PtRu (50% o 90% Ru), y superficies de Ir; y (d) comparación entre las actividades de superficies de Pt policristalino, aleaciones de PtRu (50% o 90% Ru), y superficies de Ir. Las mediciones experimentales se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con H₂, a 50 mV s⁻¹ y 1600 rpm. Figura adaptada de la referencia 33.

La importancia del llamado *efecto bifuncional* se establece en electrocatálisis, tomando como ejemplo la HER en soluciones alcalinas sobre electrodos de Pt modificados



con $\text{Ni}(\text{OH})_2$, donde se ha propuesto que los bordes de la especie $\text{Ni}(\text{OH})_2$ modulan la adsorción disociativa de la molécula de agua, así como la producción de especies H_{ads} y OH_{ads} ³⁵ (ver la Figura 1.5b).

A pesar de que se considere la especie OH_{ads} un espectador para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en electrolitos alcalinos³⁶ (especie química que inhibe la reacción debido a la obstrucción de los sitios activos disponibles en la superficie para las especies activas), existen estudios que indican que dichas especies desempeñan un papel importante para catalizar ciertas reacciones electroquímicas,^{29, 37} generalmente la oxidación de moléculas orgánicas. En el caso específico de la reacción del electrodo de hidrógeno, se ha propuesto que la interacción entre las especies H_{ads} y OH_{ads} en la superficie del electrodo es similar a la electrooxidación del monóxido de carbono (CO_{ads}) en medio alcalino sobre superficies de metales nobles,³⁸ según la Ecuación 1.44:



Paralelamente a la Ecuación 1.44, Strmcnik et al.²⁹ concluyeron que una cierta cantidad de **la especie OH_{ads} puede remover el intermediario H_{ads} de la superficie**, favoreciendo la cinética de la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino.

1.5.3 Potencial de carga libre cero

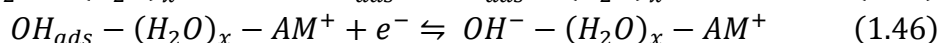
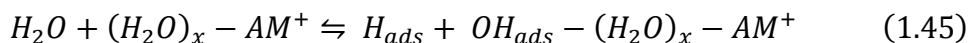
Otro modelo que describe la reacción del electrodo de hidrógeno, en medio alcalino, es el potencial de carga libre cero, propuesta por Koper et al.³⁹ Esta teoría establece que el potencial de carga libre cero se desplaza positivamente al incrementarse el valor del pH del electrolito. Por consiguiente, el potencial inicial de la reacción del electrodo de hidrógeno es más negativo respecto al potencial de carga libre, generando una mayor **energía de reorganización de las moléculas de agua** para transportar especies OH^- a través de la doble capa eléctrica, y que corresponde a una barrera energética mayor para la reacción de Volmer. Con base en este argumento, los autores describen el mejoramiento de la cinética electroquímica de la HER sobre superficies de Pt (111) por el depósito de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, mediante el desplazamiento negativo del potencial de carga libre cero. Este resultado fue extraído de un experimento de salto de temperatura inducido por láser.³⁹

1.5.4 Teoría 2B

Jia et al.⁴⁰ encontraron que la HER se promueve en PtNi/C, Pt/C y Ni/C, al incrementar la concentración de cationes AM^+ (AM= Na, K o Li); mientras que, al cambiar la



naturaleza del catión AM^+ , se ve afectado el desempeño de la HER y HOR sobre superficies definidas de Pt. Adicionalmente, al incrementar la concentración de cationes AM^+ , la magnitud de la corriente difusional límite de la HOR, en superficies de Pt, decrece, y la forma de los picos de la región H_{upd} se distorsionan. Este fenómeno fue explicado en términos de la adsorción de los cationes AM^+ sobre las especies OH_{ads} , formando el complejo $OH_{ads}-(H_2O)_x-AM^+$. Al integrar el complejo $OH_{ads}-(H_2O)_x-AM^+$ en el mecanismo de la reacción, la reacción de Volmer se expresa como:



A pesar de que los dos descriptores cinéticos *clásicos* (energía de adsorción del átomo de hidrógeno y la oxofilia de la superficie) para la reacción del electrodo de hidrógeno poseen puntos de vista contradictorios (debate sobre el efecto de la especie OH_{ads}), diversas investigaciones concluyen que ambos parámetros influyen en el desempeño electrocatalítico del electrodo. No obstante, algunos factores, como la difusión de la especie OH^- , la reacción para la formación de la especie OH_{ads} , la formación del enlace $HO_{ads}-H_{ads}/HO-H_{ads}$, el proceso de desorción de H_2O ,⁶ la re-estructuración interfacial de las moléculas de agua,³⁹ y la competencia por la superficie en la zona de adsorción/desorción de hidrógeno (H_2O , OH^- , AM^+ y H) aún no son considerados de manera importante.⁴¹

A continuación se realizará el análisis de bibliografía reciente y más representativa sobre materiales a base de metales nobles y libres de éstos, para establecer criterios de análisis de los resultados que se obtengan en este trabajo.

1.6 ANTECEDENTES

1.6.1 Metales nobles

A pesar de las limitaciones cinéticas que se han observado, los materiales con metales nobles, especialmente Pt, aún son considerados como los mejores electrocatalizadores para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino¹² (ver las Figuras 1.1, 1.2 y 1.4).

El desempeño de un material para una reacción electroquímica dada puede variar al controlar el tamaño de los centros catalíticos y su morfología. De hecho, estudios recientes sobre nanoestructuras de metales nobles (Pt,^{30, 42-43} Pd,⁴³⁻⁴⁴ Ir,^{43, 45} Rh,⁴³ y Ru^{42, 46}) han puesto en evidencia que la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino depende

del tamaño de la partícula. Un ejemplo interesante es el trabajo de Ohyama et al.,⁴² quienes sintetizaron nanopartículas de Ru soportadas en carbón Vulcan mediante una ruta química húmeda, variando sistemáticamente el tamaño de las partículas del metal noble al controlar el pH durante la síntesis. Los tamaños reportados fluctúan en el rango de 2.2-6.6 nm, ver la Figura 1.6. La actividad másica y específica de los materiales sintetizados, en función del tamaño de partícula, presentan una tendencia del tipo volcán, donde a un valor de 3.1 nm se observa el máximo de actividad, superando al material de referencia Pt/C. Dicho desempeño superior fue atribuido a la estructura de las nanopartículas de Ru, debido a que la fracción moderada de átomos de Ru no saturados es más activa que los sitios cristalinos y que los sitios amorfos sobre la superficie, ver la Figura 1.6.

En adición, los mismos autores evaluaron el desempeño de las nanopartículas de Ru, de 3 nm y 11 nm, soportadas en carbón, como ánodo de una celda de combustible alcalina, reportando una potencia máxima de 0.25 W cm^{-2} y 0.12 W cm^{-2} , respectivamente.⁴⁶

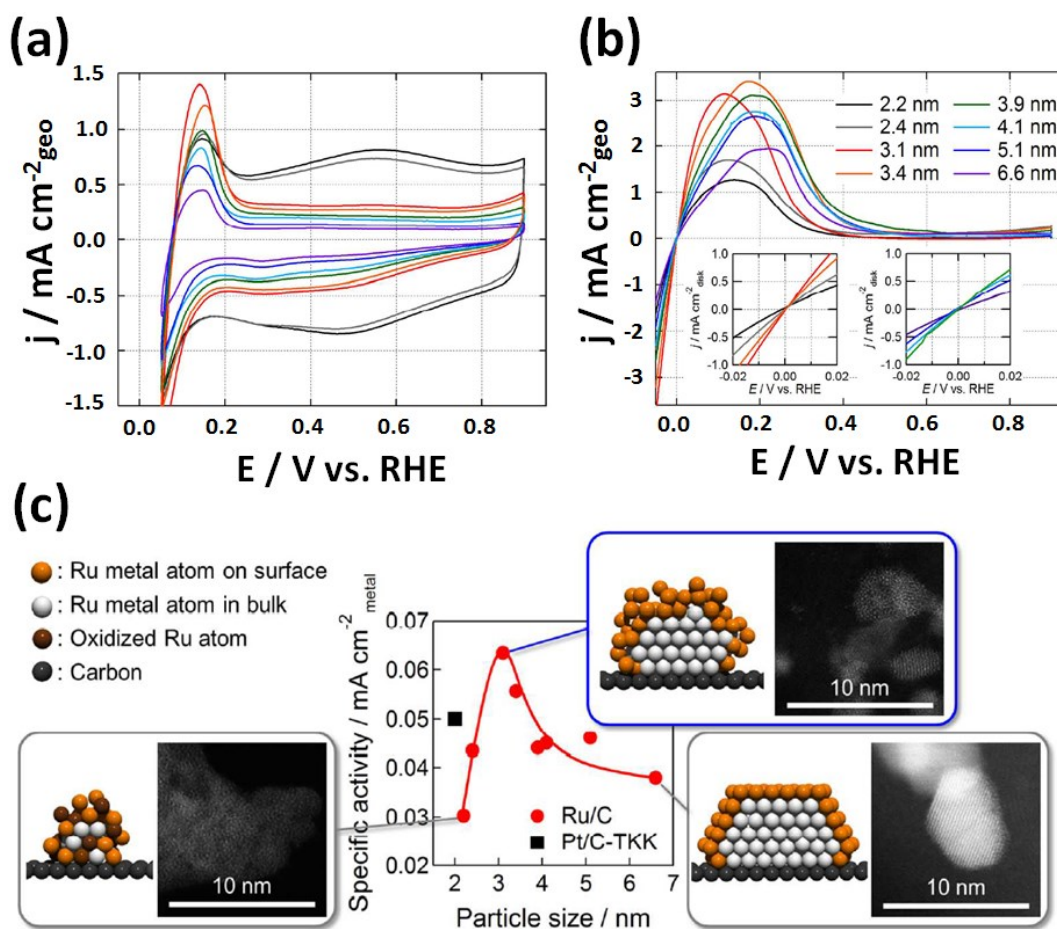


Figura 1.6. (a) Voltamperogramas cíclicos; (b) curvas de polarización; y (c) actividades específicas en función del tamaño de las nanopartículas de Ru soportadas en carbón. Figura reproducida de la referencia 42.



No obstante, algunos estudios realizados en materiales a base de Pd mostraron que la actividad específica se incrementa en un rango de tamaño de partícula de 3 a 19 nm, y al rebasar estas dimensiones, la actividad específica se registró constante.⁴⁴ El aumento de la actividad fue relacionada con la redistribución de los dominios cristalinos y los defectos en la superficie. Con base en dicho argumento, es posible que las nanoestructuras de Pd con una superficie extensa y bien definida, tales como nanotubos o nanoalambres, favorezcan la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino. Sin embargo, la actividad másica de los materiales Pd/C decrece conforme aumenta el tamaño de partícula.⁴⁴ Un comportamiento similar ha sido observado en materiales Ir/C.⁴⁵

Respecto a la morfología y composición de los centros catalíticos, Scotfield et al.⁴⁷ infirieron que las nanoestructuras de una dimensión (1-D) son candidatos potenciales para aplicarse como electrocatalizadores para la reacción del electrodo de hidrógeno en soluciones alcalinas, debido a la ausencia de los sitios susceptibles al deterioro y a la presencia de extensos dominios cristalinos.⁴⁷ Los autores han preparado nanoalambres basados en aleaciones bimetálicas con la fórmula general Pt_7M_3 ($M=Ru, Fe, Co, Cu, Au$), observando que la actividad electrocatalítica para la reacción del electrodo de hidrógeno sigue la tendencia $Pt_7Ru_3 > Pt_7Co_3 > Pt_7Fe_3 > Pt > Pt_7Cu_3 > Pt_7Au_3$. El resultado reportado fue atribuido a las interacciones electrónicas derivadas del efecto de aleación, el cual fue confirmado mediante los desplazamientos de las líneas de fotoemisión, respecto al Pt puro, de la región Pt 4f. Por consiguiente, los autores ligaron la propiedad electrónica de los nanoalambres con el debilitamiento o incremento de la energía de adsorción del hidrógeno con la superficie del electrodo.⁴⁷ En adición, los autores sugieren que la formación de óxidos de Cu en la superficie representa un factor negativo para la cinética electroquímica, ya que dichas especies obstruyen los sitios activos disponibles sobre la superficie.⁴⁷

Así pues, se han realizado esfuerzos exhaustivos para sintetizar nanoestructuras altamente activas para la reacción del electrodo de hidrógeno en soluciones con alto pH, tales como estructuras tipo *core-shell* $Ru@Pt$ y $Ru@Pd$,^{26, 48} nanocapas de Pd/Ni ,⁴⁹ nanoaleaciones Ru_3Ir_2/C ,⁵⁰ nanoalambres de $PtCu$ ⁵¹ y $PdCu$,⁵² etc. Otro ejemplo interesante es el trabajo de St. John et al.,²⁶ quienes sintetizaron, mediante la técnica de depósito químico en fase vapor, estructuras *core-shell* de Ru_xPt_y y Ru_xPd_y soportadas en carbón Vulcan (ver la Figura 1.7a). Estos autores observaron que la pendiente de Tafel posee un valor cercano a 30 mV dec^{-1} en los materiales Ru_xPt_y/C , sugiriendo que la etapa determinante es la reacción de Tafel (la cinética electroquímica está gobernada por el proceso disociativo de la molécula de hidrógeno); sin embargo, para los materiales Pt/C y Ru_xPd_y/C , los valores de la pendiente de Tafel son ca. 120 mV dec^{-1} , sugiriendo que la etapa determinante es la reacción de Volmer (la cinética electroquímica está gobernada por el

proceso de transferencia de carga). El factor que determina la etapa determinante de la reacción depende del grado de aleación a escala atómica de los centros catalíticos.

Con respecto a las nanoaleaciones, Lu et al.⁵³ sintetizaron nanopartículas de PtNi con un cambio sistemático de la superficie, mediante reducción química en solución orgánica (ver la Figura 1.7b). Al comparar el desempeño electrocatalítico, se observa claramente que los materiales PtNi/C superan el desempeño del material comercial Pt/C. A pesar de que ambos materiales preparados, denotados como PtNi y *acid-washed* PtNi (Figura 1.7b) poseen un valor similar de energía de adsorción de hidrógeno, el valor de energía de adsorción de la especie OH es completamente diferente.⁵³ Los autores concluyeron que la cinética electroquímica de la reacción del electrodo de hidrógeno, en 0.1 M KOH, no está gobernada por la adsorción de la especie OH, ya que la modificación de la estructura electrónica, derivada del efecto de aleación, es la razón del resultado observado.⁵³

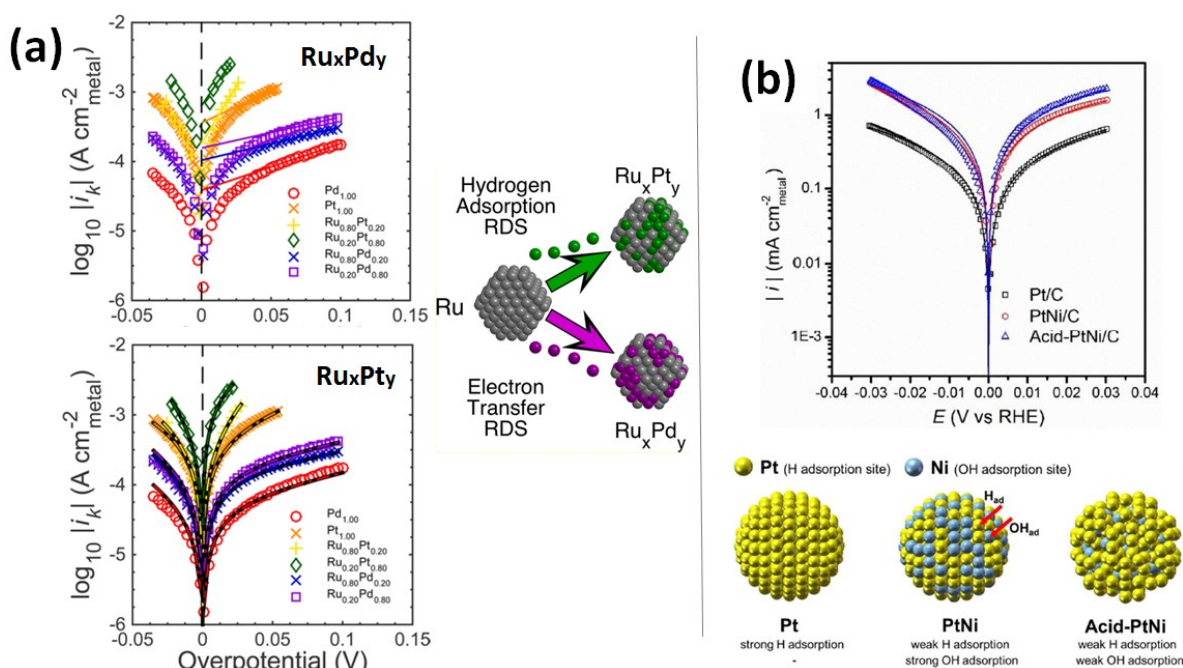


Figure 1.7. Curvas de polarización de (a) los catalizadores Ru_xPd_y y Ru_xPt_y (0.1 M KOH saturado con H₂, a 10 mV s⁻¹, temperatura ambiente); y (b) los catalizadores PtNi/C (0.1 M KOH saturado con H₂, a 10 mV s⁻¹, temperatura ambiente). Figuras reproducidas de las referencias 26 y 53.

Con el fin de adquirir evidencias del descriptor para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino, Wang et al.⁵⁴ evaluaron y compararon el desempeño de los materiales comerciales Pt/C y PtRu/C como ánodo en una celda de combustible de membrana aniónica (el material comercial Pt/C fue utilizado como cátodo para activar la

ORR). La Figura 1.8a muestra los voltamperogramas cíclicos de los materiales Pt/C y PtRu/C en una solución 0.1 M KOH. Los autores discuten que las señales relacionadas con la desorción de hidrógeno (0 V a 0.45 V vs. RHE) se desplazan significativamente a un potencial más negativo en presencia del Ru, indicando una energía de adsorción débil del hidrógeno con la superficie del electrodo.⁵⁴

Estas observaciones experimentales son consistentes con los resultados teóricos por DFT, donde se estimó que la energía de adsorción del hidrógeno, en las superficies Pt (111) y Pt₃Ru (111), es de -0.33 eV y -0.19 eV, respectivamente.⁵⁴ Cabe hacer mención que el signo negativo indica que la disociación del hidrógeno es termodinámicamente espontánea en dichas superficies.

No obstante, al considerar que los átomos de Ru en la superficie Pt₃Ru (111) se encuentran cubiertos con las especies OH_{ads}, la energía de adsorción del hidrógeno alcanza un valor de -0.12 eV.⁵⁴ Aunado a esto, la potencia máxima de la celda de combustible de membrana aniónica (ver la Figura 1.8b) con Pt/C como ánodo es de 0.6 W cm⁻²; mientras que el material PtRu/C, bajo las mismas condiciones, supera dicha potencia (ca. 1 W cm⁻²).

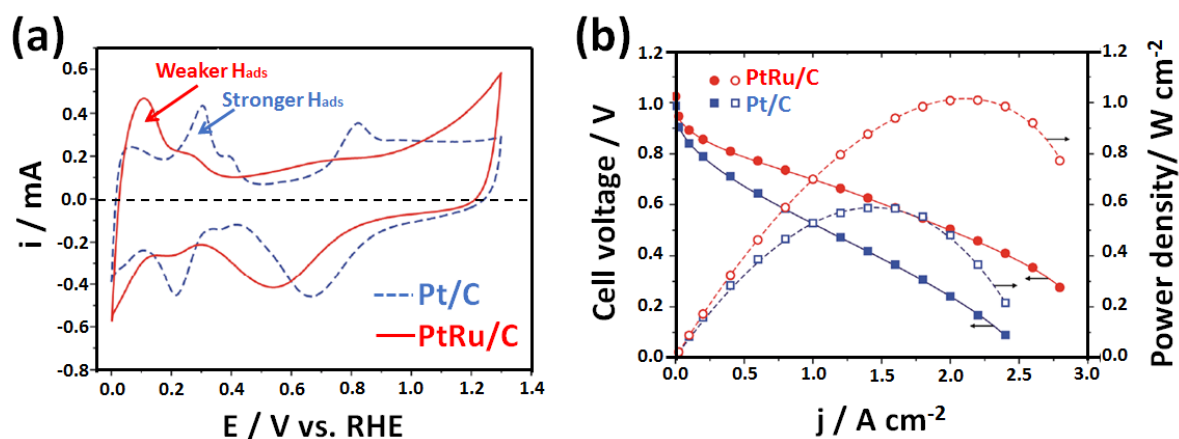


Figura 1.8. (a) Voltamperogramas cíclicos (media celda en 0.1 M KOH); y (b) evaluación del desempeño como ánodo, en una celda de membrana aniónica, de los materiales comerciales Pt/C y PtRu/C. Figura reproducida de la referencia 54.

Considerando que la cinética electroquímica de la reacción del electrodo de hidrógeno, en entornos alcalinos y sobre superficies de metales nobles, está limitada por la reacción de Volmer, es plausible que, al debilitar la interacción del hidrógeno con la superficie, la reacción sea catalizada con mayor eficiencia. Los autores concluyen que dicho debilitamiento es debido al efecto de aleación entre el Pt y el Ru.⁵⁴ Sin embargo, los autores no correlacionan el debilitamiento de la energía de adsorción del hidrógeno en presencia de OH_{ads}, lo cual, ciertamente, provee el valor más cercano a cero en *la curva volcán* (ver la



Figura 1.4). Por lo tanto, los modelos teóricos futuros deben considerar el efecto del pH y/o la reconfiguración local de las moléculas de agua en la interfaz electrodo/electrolito.

Estudios derivados de cálculos por DFT revelaron que, en efecto, el recubrimiento de la superficie del Pt (111) y la configuración local de la doble capa eléctrica es completamente diferente en medio alcalino con respecto al medio ácido.⁵⁵ Sin embargo, la competencia entre los cationes de la solución (Na^+ , K^+ y demás trazas de metales de transición), las moléculas de agua y las especies OH deben considerarse.⁴¹

La cinética electroquímica de una reacción dada puede exaltarse por la interacción entre los centros catalíticos y el material soporte.^{21, 56} Este fenómeno induce una modificación de las propiedades electrónicas del centro catalítico y, por ende, las propiedades de adsorción de su superficie.⁵⁷ En efecto, estudios previos han revelado evidencias sobre el papel que desempeña el material soporte para la cinética de la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino, favoreciendo el *efecto bifuncional*.^{21, 27, 35, 37} Quin et al.³⁷ sintetizaron nanopartículas de Ir soportadas en compósitos de $\text{CeO}_2\text{-C}$. Los autores observaron que el material compósito evita la aglomeración de las nanopartículas, y favorece la dispersión homogénea de las nanopartículas de Ir. Así mismo, se reportó un desempeño superior del Ir/ $\text{CeO}_2\text{-C}$ respecto al material comercial Ir/C. Este resultado se atribuyó al efecto oxofílico del CeO_2 , ya que este óxido posee una gran capacidad para almacenar y desprender especies OH.

El efecto oxofílico fue observado en electrocatalizadores a base de Pd.^{27-28, 58} Alesker et al.²⁷ sintetizaron nanocompósitos de PdNi por la ruta química coloidal. Este material produjo una actividad superior para la reacción del electrodo de hidrógeno en soluciones de 0.1M KOH, respecto al Pd puro. El potencial a circuito abierto (OCP), en presencia de Ni, es más bajo en 200 mV. Estos materiales fueron evaluados en una celda de combustible de membrana aniónica (ver la Figura 1.9a). Este sistema generó una potencia máxima de 400 mW cm^{-2} , es decir, un incremento en un factor de 2 con respecto al Pd puro. Los autores propusieron que el contacto íntimo entre la fase Pd y las nano-islas de Ni permiten el abastecimiento de las especies reactivas OH_{ads} , optimizando así el grado de cobertura de la especie H_{ads} en la superficie activa (ver la Figura 1.9b).

Considerando la oxofilia del CeO_2 , Miller et al.^{28, 58} reportaron la caracterización de materiales a base de nanopartículas de Pd soportadas en compósitos de C- CeO_2 , preparados mediante una ruta coloidal. Los voltamperogramas cíclicos, Figura 1.9c, sugieren que la interacción entre el Pd y el hidrógeno se debilita en presencia del compósito, debido a que el pico de desorción de hidrógeno se encuentra centrado a un potencial más negativo. Los

resultados de la evaluación en celda de combustible de membrana aniónica son interesantes, ya que el desempeño del material Pd/C-CeO₂ supera drásticamente al valor registrado por el material Pd/C, Figura 1.9d. Los autores explicaron sus resultados con base en la fuerte interacción entre el metal y el óxido (Pd-CeO₂): la fase CeO₂ abastece de especies reactivas OH, las cuales remueven el intermediario H_{ads} de la superficie del Pd, Figura 1.9e, favoreciendo la cinética electroquímica. Resultados similares se han observado con las nanopartículas de Pt soportadas en carbón dopado con nitrógeno.⁵⁹

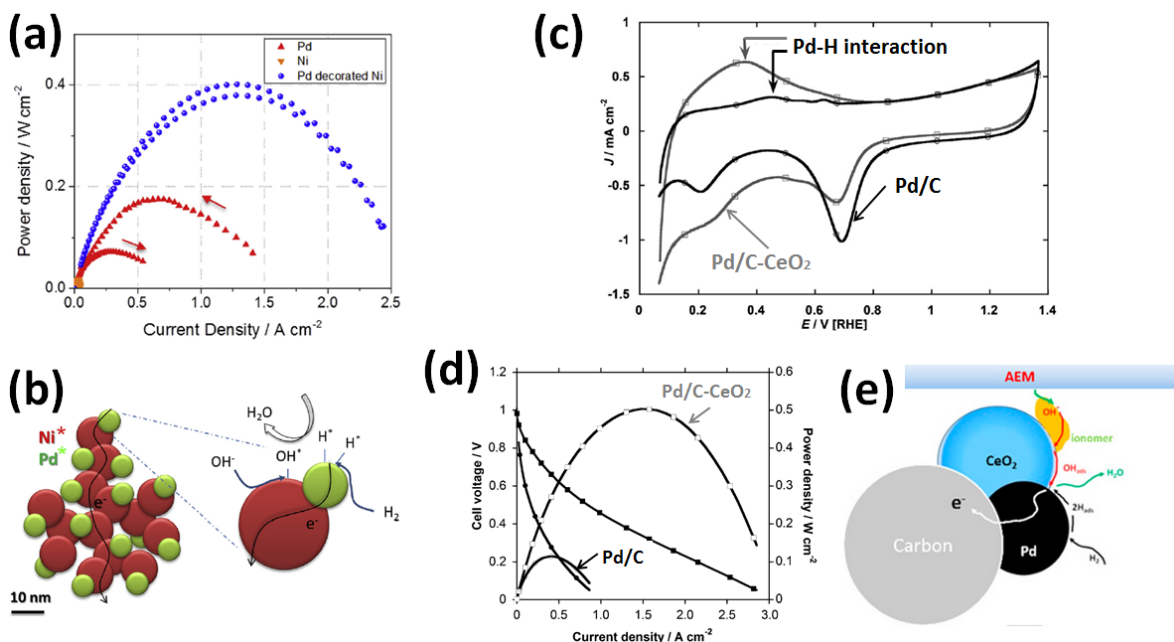


Figura 1.9. (a) Evaluación de los materiales Pd, Ni y Pd-Ni en una celda de membrana aniónica; y (b) representación esquemática del efecto bifuncional entre el Pd y el Ni. (c) Voltamperogramas cíclicos de los materiales Pd/C y Pd/C-CeO₂ (evaluados en 0.1 M KOH); (d) evaluación de los materiales Pd/C y Pd/C-CeO₂ en una celda de membrana aniónica; y (e) representación esquemática del efecto bifuncional el material Pd/C-CeO₂. Figura adaptada de las referencias 27, 28 y 58.

En resumen, la información recabada sobre la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino se describe en la Tabla 1.2, la cual muestra las contribuciones representativas de nuevos materiales, a base de metales nobles. Simultáneamente, la tabla antedicha describe las estrategias exploradas con éxito en materiales a base metales nobles, teniendo en cuenta el control del tamaño de partícula, la estructura y morfología de los centros catalíticos, la aleación de un metal activo con un metal con mayor oxofilia, o induciendo una fuerte interacción entre el centro catalítico y el material soporte. Sin embargo, evitar el uso de los metales nobles es un desafío.



El estudio de la reacción de hidrógeno representa un campo relativamente nuevo de investigación, que incluye a los metales nobles. Es por esta razón que es urgente esclarecer muchas incógnitas al respecto, con el fin de comprender y diseñar materiales más activos y estables.

Tabla 1.2. Catalizadores representativos a base de metales nobles para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino.

Metal	Tamaño partícula (nm)	Morfología/estructura	Electrolito	Carga másica ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	j_0 ($\text{mA cm}^{-2}_{\text{metal}}$)	Ref
Pt	Másico	Pt policristalino	0.1M KOH	--	0.69	30
Pt	2 ± 0.6	Pt/C TTK (comercial)		7	0.57	
Pt	2.2 ± 0.7	Pt/C TTK (comercial)	0.1M NaOH	2.5	1*	12
			PEMFC	3	216*	
Ir	3.3 ± 0.9	Ir/C Premetek (comercial)	0.1M NaOH	5	0.37*	
			PEMFC	8	45*	
Pd	2.8 ± 0.5	Pd/C Premetek (comercial)	0.1M NaOH	5	0.06*	
			PEMFC	16	5.2*	
Ir	7 ± 3.6	Ir/C Premetek (comercial)	0.1M KOH	10	0.53	45
Pd	15.2 ± 6.6	Pd/C Premetek (comercial)	0.1M KOH	20	0.122	44
			0.1M HClO ₄	20	4.44	
Pt	1.9 ± 0.4	Pt/C Premetek (comercial)	0.1M KOH	2-20	0.5	31
			PEMFC		75	
Ir	2.9 ± 0.8	Ir/C Premetek (comercial)	0.1M KOH		0.2	
			PEMFC		25	
Pd	3.2 ± 0.6	Pd/C Premetek (comercial)	0.1M KOH		0.25	
			PEMFC		1.3	
Rh	3.4 ± 0.7	Rh/C Premetek (comercial)	0.1M KOH		0.3	
			PEMFC		3	
Pt	n/a	Pt/C Johnson-Matthey (comercial)	0.1M KOH	400	0.3	54
PtRu		PtRu/C Johnson-Matthey (comercial)			0.7	



Continuación de la Tabla 1.2. Catalizadores representativos a base de metales nobles para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino.

Pt	n/a	Nanopartículas depositadas en Carbón Vulcan XC-72	0.1M KOH	6.95	0.49	26
Ru				6.43	n/a	
Pd				6.43	0.050	
Pt _{0.8} Ru _{0.2}				7.09	1.42	
Pd _{0.8} Ru _{0.2}				7.06	1.148	
Pt	2.10 §	Nanoalambres bimetálicos ultradelgados	0.1M KOH	14-20	0.229	47
PtRu	2.09 §				0.493	
PtFe	1.91 §				0.459	
PtAu	2.19 §				0.162	
Ir	1.1	Nanopartículas depositadas en CeO ₂ -C	0.1M KOH	11.6	0.851	37
Ru	3.1± 1.3	Nanopartículas depositadas en Carbón Vulcan XC-72	0.1M NaOH	10	0.065	42
RuIr	4.6± 1.3	Nanoaleaciones depositadas en Carbón Vulcan XC-72	0.1M NaOH	10	0.86	50
RuPt	n/a	Estructuras tipo core-shell Ru@Pt	1M KOH	200	n/a	48
			1M HClO ₄	200	n/a	
Pd	100 §	Nanoalambres de PdCu	0.1M KOH	12.5	1.05	52
Pd	100 §	Nanotubos de Pd		80.8	0.95	
Pt	100 §	Nanoalambres de PtCu		0.1M KOH	16	

* Evaluado a 313K

§ Diámetro promedio

El estudio de la reacción de hidrógeno representa un campo relativamente nuevo de investigación, que incluye a los metales nobles. Es por esta razón que es urgente esclarecer muchas incógnitas al respecto, con el fin de comprender y diseñar materiales más activos y estables.

1.6.2 Metales no nobles

Los materiales libres de metales nobles, principalmente aquellos basados en Ni,^{6, 60} pueden catalizar la reacción del electrodo de hidrógeno en solución alcalina.^{5, 61} El hidrógeno es un gas químicamente reactivo, que puede adsorberse disociativamente en la superficie de la mayoría de los metales de transición, con valores de calor de adsorción entre 60 y 120 kJ mol⁻¹.²³ Un ejemplo específico está descrito por Sheng et al.,⁶² quienes prepararon nanoaleaciones CoNiMo sobre un sustrato policristalino de Au, mediante una simple electrodeposición, variando sistemáticamente la composición de cada metal al

cambiar la concentración de la sal metálica precursora en la solución. Los autores concluyeron que la composición óptima de CoNiMo es $\text{Co}_{0.12}\text{Ni}_{5.10}\text{Mo}$, la cual registró una elevada actividad para la reacción del electrodo de hidrógeno en una solución 0.1 M KOH, Figura 1.10a.

Los resultados derivados por cálculos DFT y espectroscopia de desorción de H_2 por temperatura programada (Figura 1.10b) revelaron que las superficies de Ni (111) y Mo (110) poseen una energía de adsorción de hidrógeno mayor respecto a la superficie Pt (111). No obstante, la superficie NiMo mostró una energía de adsorción mucho menor que la superficie de Ni y Mo, y la superficie de CoNiMo posee un valor intermedio entre NiMo y Pt. Con base en dichas observaciones, los autores explicaron que la actividad del material trimetálico se debe a la optimización de la energía de adsorción del hidrógeno.

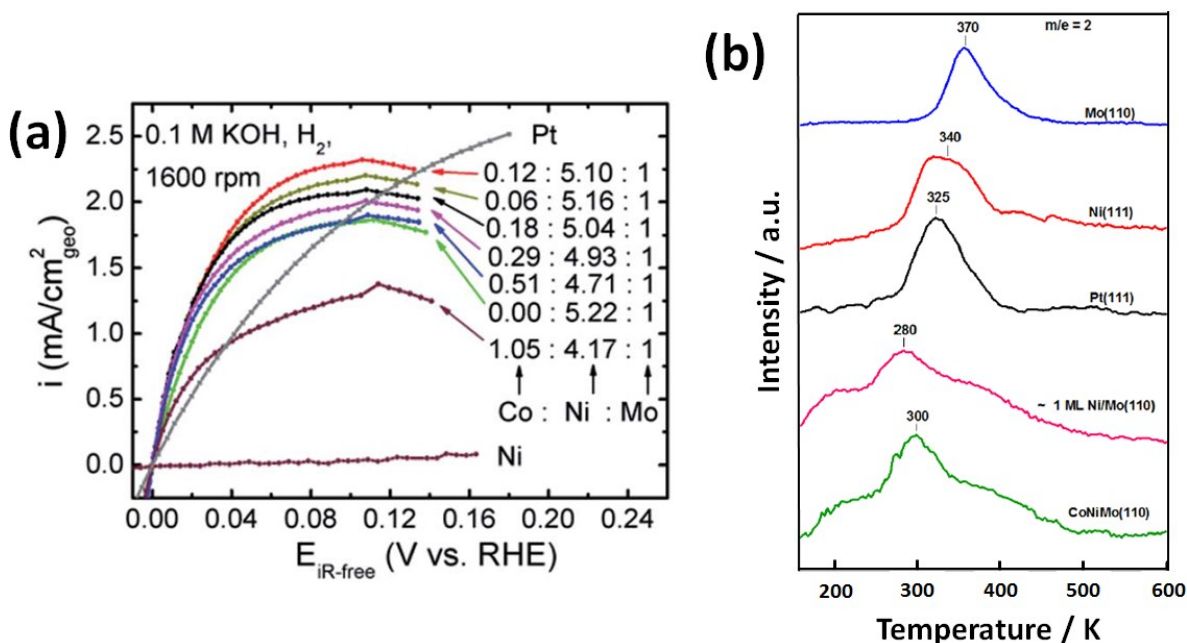


Figura 1.10. (a) Curvas de polarización de las nanoaleaciones CoNiMo, al igual que de un disco de Pt policristalino (solución de 0.1 M KOH saturada con H_2 , 1600 rpm, 294 K); y (b) espectros de desorción de H_2 con temperatura programada de superficies seleccionadas. Figura reproducida de la referencia 62.

Por otro lado, nanoaleaciones con Ni a partir de metales como Cr,⁶³ W⁶⁴ y Mo⁶⁵ fueron evaluadas en celdas de combustible de membrana aniónica, registrando valores máximos de potencia de 50 mW cm⁻², 40 mW cm⁻² y 120 mW cm⁻², respectivamente. A pesar de que dichos valores aún poseen una gran brecha para ser comparados con los metales nobles, estos trabajos son la sólida evidencia de que el Ni es un candidato potencial para activar la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino.

Como se indica en la Sección 1.5, una fuerte interacción entre los sitios catalíticos y el material soporte crea una modificación en las propiedades de adsorción de la superficie, generando un cambio en la estructura electrónica.⁶⁶ A pesar de que dicho efecto es pasado por alto en el mayor de los casos, en la bibliografía existen reportes recientes donde se evidencia que el acoplamiento de nanoestructuras de Ni con nanotubos de carbono^{60, 65, 67-73} es una estrategia interesante para mejorar la HER en medio alcalino. Dicho fenómeno ha sido observado en carbón dopado con heteroátomos (S, N o B)^{67, 74} para acelerar la HOR. Sin embargo, aún es un reto la síntesis de materiales bifuncionales altamente activos a base de Ni.

Un estudio reciente reportado por Zhuang et al.,⁶⁷ propone que la fuerte interacción entre nanopartículas de Ni y la superficie de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (específicamente con el átomo de nitrógeno localizado en los bordes de la red gráfica) incrementa sustancialmente la actividad para la HOR en medio alcalino, Figura 1.11.

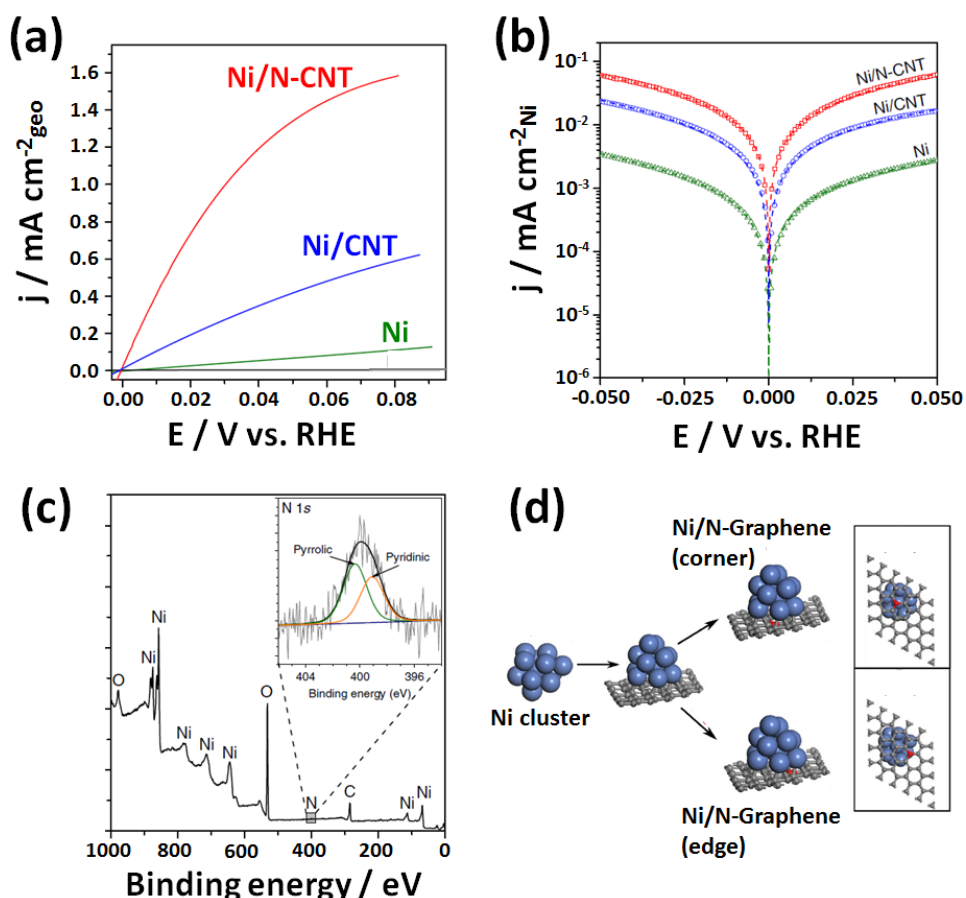


Figura 1.11. (a) Curvas de polarización para la HOR; y (b) gráficos de Tafel, de los catalizadores Ni, Ni/CNT y Ni/N-CNT. (c) Espectro general de XPS (el inserto muestra la región N 1s) del material Ni/N-CNT. (d) Representación esquemática de la interacción Ni-N-C. Figura reproducida de la referencia 67.



Este resultado se debe a la elevada disponibilidad de sitios activos y de la disminución de la energía de adsorción del hidrógeno en la superficie del Ni.⁶⁷ A pesar de que el material soporte N-CNT presenta un comportamiento inerte para la HOR, la incorporación de las nanopartículas de Ni promueve un incremento sustancial (factor de 21 veces mayor) respecto a las nanopartículas de Ni sin ser soportadas. Dicha observación es una clara evidencia del efecto del material soporte. Además, los cálculos realizados mediante DFT revelaron que el soporte N-CNT estabiliza la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas de Ni, evitando la aglomeración. Los autores, adicionalmente, simularon la interacción entre los sistemas Ni/monocapa de grafeno y Ni/monocapa de grafeno dopada con nitrógeno, Figura 1.11d. Estos estudios señalaron que el valor más elevado de la energía de adsorción del hidrógeno pertenece a los *clusters* de Ni sin soporte y, en presencia del material soporte, dicha energía de adsorción se ve afectada. Los dominios localizados en los bordes de la red gráfica y en presencia del átomo de nitrógeno mejoran las propiedades de adsorción del Ni al afectar los orbitales *d*.⁶⁷ La diferencia entre los valores de energía de enlace del hidrógeno radica en los efectos electrónicos y geométricos.⁶⁷

El centro de la banda *d* describe la saturación relativa de los estados de enlace (*d-s*) y anti-enlace (*d-s*)* del sistema Ni-H. El átomo adsorbido de hidrógeno posee un estado electrónico bajo. La estabilización de los estados de enlace entre los estados *d* del metal y los estados *s* del hidrógeno decrece cuando la banda *d* del metal se desplaza a mayor valor de energía, es decir, la posición de la banda *d* tiene un valor mayor respecto al nivel de Fermi. Esto se debe al desajuste de la energía entre la banda *d* del metal y la banda *s* del hidrógeno.⁶⁷ La contribución de anti-enlace resultante es desplazada justo por encima del nivel de Fermi, el cual induce un fortalecimiento en la energía de adsorción del hidrógeno y el Ni.⁶⁷ Los autores describen que, mientras el efecto geométrico derivado del soporte es parcialmente responsable de la disminución de la energía de adsorción del hidrógeno, la interacción de las partículas de Ni con los dominios dopados con nitrógeno (localizados en los bordes de la red gráfica) controlan las propiedades electrónicas de los centros catalíticos.

La superficie del Ni metálico es susceptible a la oxidación por el medio ambiente, lo cual favorece la formación especies químicas que poseen oxígeno, principalmente NiO y Ni(OH)₂.^{60, 75} Recientemente, la aplicación de los materiales que se integran a una interfaz heterogénea, donde coexisten las especies Ni⁰ y Ni²⁺ (es decir, la fase metálica y la fase oxidada), ha generado gran interés para la HER en medio alcalino.^{69, 73, 76} Con base en dichos trabajos previos, se ha propuesto que el origen de la elevada actividad electrocatalítica de los materiales NiO-Ni surge del efecto sinérgico que existe entre los óxidos de Ni (sitios donde la molécula de agua se disocia y sitios potenciales de adsorción de especies OH) y los

dominios vecinos donde predomina el Ni metálico (sitios donde los átomos de hidrógeno se adsorben).

Los trabajos de Oshchepkov et al.⁷⁰⁻⁷¹ reportan que para favorecer la cinética electroquímica de la HOR en medio alcalino se requiere la sinergia NiO-Ni. En adición, los autores reportaron también un incremento de más de una orden de magnitud de la HOR con respecto a la superficie del Ni metálico en Ni-NiO,⁷⁰ ver la Figura 1.12. Este fenómeno fue observado en barras de Ni y en nanopartículas electrodepositadas de Ni.

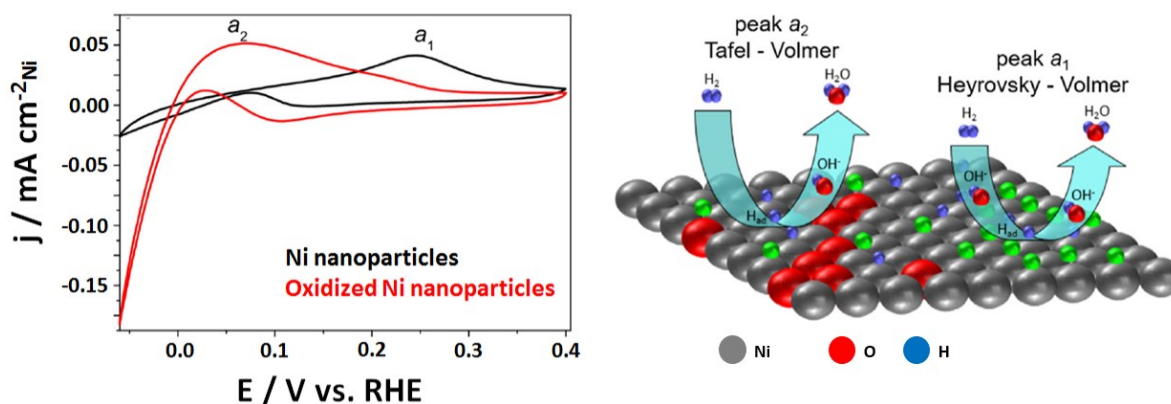


Figura 1.12. (a) Voltamperogramas cíclicos (solución de 0.1 M NaOH saturada con H₂) b) Superficie de nanopartículas de Ni con y sin tratamiento de oxidación. Figura extraída de la referencia 71.

En la Figura 1.12a, el pico a₁ fue relacionado con la desorción electroquímica de la especie H_{ads} y, al mismo tiempo, con la formación de la especie Ni(OH)_{2ads}, la cual promueve el efecto de pasivación de la superficie. Por el otro lado, el pico a₂ fue atribuido al proceso de oxidación de hidrógeno (dicho argumento es soportado por el incremento sustancial de la intensidad de dicho pico al interaccionar con la solución saturada con H₂). Las variaciones significativas en la velocidad de la reacción de Volmer implican que la presencia de NiO sobre la superficie no solo refleja una variación en la energía de adsorción de hidrógeno, sino que también afecta considerablemente la interfaz electrodo/electrolito. En otras palabras, el átomo pre-adsorbido de O afecta las interacciones Ni-H_{ads} y Ni-OH_{ads} y la adsorción de las moléculas de agua en la superficie del Ni.⁷¹ Estos resultados apuntan a una conclusión interesante: la presencia de la interfaz sólida (Ni-NiO) modifica el mecanismo de reacción, ya que, en una superficie de Ni metálico puro, la reacción procede vía el mecanismo Heyrovsky-Volmer, mientras que en los electrodos de Ni-NiO la reacción está determinada por la reacción Tafel-Volmer,⁷¹ ver la Figura 1.12b.



La Tabla 1.3 resume la información más importante recabada de los materiales libres de metales nobles para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino. Esta tabla presenta el uso común del Ni. Esto demuestra su aplicación potencial para generar electrodos altamente activos para la reacción del electrodo de hidrógeno. Es importante considerar el conocimiento extraído de la exploración de los metales nobles, tales como el tamaño de partícula, el diseño de la morfología y composición de los centros catalíticos, el cambio del ambiente químico (efecto oxofílico) y la estructura electrónica (efecto electrónico) y la interacción de los centros catalíticos con el material soporte. Todos estos factores contribuyen a la generación de una celda regenerativa unificada libre de metales nobles.

Tabla 1.3. Catalizadores representativos libres de metales nobles para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino.

Metal	Tamaño partícula (nm)	Morfología/estructura	Electrolito	Carga másica ($\mu\text{g}_{\text{metal}} \text{cm}^{-2}$)	j_0 ($\text{mA cm}^{-2}_{\text{metal}}$)	Ref
CoNiMo	n/a	$\text{Co}_{0.12}\text{Ni}_{5.10}\text{Mo}$	0.1M KOH	n/a	0.015	77
NiCu	36.5	$\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}$	0.1M NaOH	25	0.014	68
NiCu	11 \pm 1	$\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}$	0.1M NaOH	25-40	0.014	72
Ni	16 \pm 1	Ni/C	0.1M NaOH	25-40	0.006	72
Ni	n/a	Ni/CNT	0.1M KOH	250	0.0092	67
	20	Ni/N-CNT			0.0280	
	n/a	Nanopartículas de Ni			0.0013	
Ni	Bulk	Barra activada de Ni	0.1M NaOH	--	0.010	71
	25	Nanopartículas activadas de Ni		n/a	0.050	

1.7 CONCLUSIONES

Este capítulo resume la importancia del electrodo de hidrógeno en el desarrollo tecnológico de dispositivos energéticos, detallando los fundamentos teóricos esenciales y una revisión bibliográfica correspondiente a centros catalíticos a base de metales nobles y no nobles.

Hasta este momento, la razón de la cinética lenta de la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino aún no está definida, aún con materiales a base de metales nobles. Tomando como línea base el conocimiento acumulado de dicha reacción en medio ácido, se ha observado que el mecanismo de la reacción, en medio alcalino, no obedece las mismas tendencias, ya que existen factores fisicoquímicos adicionales que despiertan la



atención. Por lo tanto, se deben acoplar las técnicas experimentales y cálculos teóricos, con el fin de extraer información de suma importancia para la comprensión del mecanismo de la reacción. Es importante hacer mención que los futuros modelos teóricos deben considerar factores que aún son ignorados, como la difusión de la especie OH^- , la reacción para la formación de la especie OH_{ads} , la formación del enlace $\text{HO}_{\text{ads}}-\text{H}_{\text{ads}}/\text{HO}-\text{H}_{\text{ads}}$, el proceso de desorción de H_2O , la re-estructuración interfacial de las moléculas de agua, y la competición por la superficie en la zona de adsorción/desorción de hidrógeno (H_2O , OH^- , catión proveniente de la solución y H).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sadhasivam, T.; Dhanabalan, K.; Roh, S.-H.; Kim, T.-H.; Park, K.-W.; Jung, S.; Kurkuri, M. D.; Jung, H.-Y., A comprehensive review on unitized regenerative fuel cells: Crucial challenges and developments. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42* (7), 4415.
2. Gabbasa, M.; Sopian, K.; Fudholi, A.; Asim, N., A review of unitized regenerative fuel cell stack: Material, design and research achievements. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39* (31), 17765.
3. Wang, Y.; Leung, D. Y. C.; Xuan, J.; Wang, H., A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, *65*, 961.
4. Wang, Y.; Leung, D. Y. C.; Xuan, J.; Wang, H., A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and microfluidic fuel cell. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *75*, 775.
5. Osgood, H.; Devaguptapu, S. V.; Xu, H.; Cho, J.; Wu, G., Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. *Nano Today* **2016**, *11* (5), 601.
6. Cong, Y.; Yi, B.; Song, Y., Hydrogen oxidation reaction in alkaline media: From mechanism to recent electrocatalysts. *Nano Energy* **2018**, *44*, 288.
7. Zhao, S.; Yan, L.; Luo, H.; Mustain, W.; Xu, H., Recent progress and perspectives of bifunctional oxygen reduction/evolution catalyst development for regenerative anion exchange membrane fuel cells. *Nano Energy* **2018**, *47*, 172.
8. Yu, E. H.; Wang, X.; Krewer, U.; Li, L.; Scott, K., Direct oxidation alkaline fuel cells: from materials to systems. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (2), 5668.
9. Guo, S.; Wang, E., Noble metal nanomaterials: Controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors. *Nano Today* **2011**, *6* (3), 240.
10. Dau, H.; Limberg, C.; Reier, T.; Risch, M.; Roggan, S.; Strasser, P., The Mechanism of Water Oxidation: From Electrolysis via Homogeneous to Biological Catalysis. *ChemCatChem* **2010**, *2* (7), 724.
11. Barbir, F., *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Waltham, USA, 2013.



12. Durst, J.; Siebel, A.; Simon, C.; Hasché, F.; Herranz, J.; Gasteiger, H. A., New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (7), 2255.
13. Ibl, N., Elektrochemische Kinetik, von K. J. Vetter. Springer-Verlag. Berlin-Göttingen-Heidelberg. *Angewandte Chemie* **1963**, *75* (18), 879.
14. Conway, B.; Tilak, B., Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3571.
15. Skulason, E.; Tripkovic, V.; Bjorketun, M.; Gudmundsdottir, S.; Karlberg, G.; Rossmeisl, J.; Bligaard, T.; Jonsson, H.; Nørskov, J., Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the Basis of Density Functional Theory Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18182.
16. Santana, J.; Mateo, J.; Ishikawa, Y., Electrochemical Hydrogen Oxidation on Pt(110): A Combined Direct Molecular Dynamics/Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4995.
17. Sibert, E.; Faure, R.; Durand, R., High frequency impedance measurements on Pt(111) in sulphuric and perchloric acids. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *515*, 71.
18. Łosiewicz, B.; Jurczakowski, R.; Lasia, A., Kinetics of hydrogen underpotential deposition at polycrystalline platinum in acidic solutions. *Electrochim. Acta* **2012**, *80*, 292.
19. Schouten, K. J.; van der Niet, M. J.; Koper, M. T., Impedance spectroscopy of H and OH adsorption on stepped single-crystal platinum electrodes in alkaline and acidic media. *Phys Chem Chem Phys* **2010**, *12* (46), 15217.
20. Rheinlander, P. J.; Herranz, J.; Durst, J.; Gasteiger, H. A., Kinetics of the Hydrogen Oxidation/Evolution Reaction on Polycrystalline Platinum in Alkaline Electrolyte Reaction Order with Respect to Hydrogen Pressure. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (14), F1448.
21. Campos-Roldán, C. A.; González-Huerta, R. G.; Alonso-Vante, N., The oxophilic and electronic effects on anchored platinum nanoparticles on sp² carbon sites: The hydrogen evolution and oxidation reactions in alkaline medium. *Electrochim. Acta* **2018**, *283*, 1829.
22. Conrad, H.; Ertl, G.; Latta, E. E., Adsorption of hydrogen on palladium single crystal surfaces. *Surf. Sci.* **1974**, *41*, 435.
23. Davydova, E. S.; Mukerjee, S.; Jaouen, F.; Dekel, D. R., Electrocatalysts for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Electrolytes. *ACS Catal.* **2018**, *8* (7), 6665.
24. Christmann, K., Interaction of Hydrogen with Solid Surfaces. *Surf. Sci.* **1988**, *9*, 1.
25. Mitsui, T.; Rose, M. K.; Fomin, E.; Ogletree, D. F.; Salmeron, M., Dissociative Hydrogen Adsorption on Palladium Requires Aggregates of Three or More Vacancies. *Nature* **2003**, *422*, 705–707.
26. St. John, S.; Atkinson, R. W.; Unocic, R. R.; Zawodzinski, T. A.; Papandrew, A. B., Ruthenium-Alloy Electrocatalysts with Tunable Hydrogen Oxidation Kinetics in Alkaline Electrolyte. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (24), 13481.
27. Alesker, M.; Page, M.; Shviro, M.; Paska, Y.; Gershinsky, G.; Dekel, D. R.; Zitoun, D., Palladium/nickel bifunctional electrocatalyst for hydrogen oxidation reaction in alkaline membrane fuel cell. *J. Power Sources* **2016**, *304*, 332.



28. Miller, H. A.; Lavacchi, A.; Vizza, F.; Marelli, M.; Di Benedetto, F.; D'Acapito, F.; Paska, Y.; Page, M.; Dekel, D. R., A Pd/C-CeO₂ Anode Catalyst for High-Performance Platinum-Free Anion Exchange Membrane Fuel Cells *Angew. Chem.* **2016**, *55*, 6004.
29. Strmcnik, D.; Uchimura, M.; Wang, C.; Subbaraman, R.; Danilovic, N.; van der Vliet, D.; Paulikas, A. P.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M., Improving the hydrogen oxidation reaction rate by promotion of hydroxyl adsorption. *Nat Chem* **2013**, *5* (4), 300.
30. Sheng, W.; Gasteiger, H. A.; Shao-Horn, Y., Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (11), B1529.
31. Zheng, J.; Sheng, W.; Zhuang, Z.; Xu, B.; Yan, Y., Universal dependence of hydrogen oxidation and evolution reaction activity of platinum-group metals on pH and hydrogen binding energy. *Sci. Adv.* **2016**, *2*, e1501602.
32. Sheng, W.; Myint, M.; Chen, J. G.; Yan, Y., Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (5), 1509.
33. Sheng, W.; Zhuang, Z.; Gao, M.; Zheng, J.; Chen, J. G.; Yan, Y., Correlating hydrogen oxidation and evolution activity on platinum at different pH with measured hydrogen binding energy. *Nat Commun* **2015**, *6*, 5848.
34. Zeng, M.; Li, Y., Recent Advances in Heterogeneous Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14942.
35. Danilovic, N.; Subbaraman, R.; Strmcnik, D.; Chang, K. C.; Paulikas, A. P.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M., Enhancing the alkaline hydrogen evolution reaction activity through the bifunctionality of Ni(OH)₂/metal catalysts. *Angew Chem Int Ed Engl* **2012**, *51* (50), 12495.
36. Strmcnik, D.; Escudero-Escribano, M.; Kodama, K.; Stamenkovic, V. R.; Cuesta, A.; Markovic, N. M., Enhanced electrocatalysis of the oxygen reduction reaction based on patterning of platinum surfaces with cyanide. *Nat Chem* **2010**, *2* (10), 880.
37. Qin, B.; Yu, H.; Chi, J.; Jia, J.; Gao, X.; Yao, D.; Yi, B.; Shao, Z., A novel Ir/CeO₂-C nanoparticle electrocatalyst for the hydrogen oxidation reaction of alkaline anion exchange membrane fuel cells. *RSC Advances* **2017**, *7* (50), 31574.
38. Schmidt, T. J.; Ross, P. N.; Markovic, N. M., Temperature-Dependent Surface Electrochemistry on Pt Single Crystals in Alkaline Electrolyte: Part 1: CO Oxidation. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (48), 12082.
39. Ledezma-Yanez, I.; Wallace, W. D. Z.; Sebastián-Pascual, P.; Climent, V.; Feliu, J. M.; Koper, M. T. M., Interfacial water reorganization as a pH-dependent descriptor of the hydrogen evolution rate on platinum electrodes. *Nat. Energy* **2017**, *2* (4).
40. Ershuai, L.; Jingkun, L.; Li, J.; Huong Thi Thanh, D.; Zeyan, L.; Zipeng, Z.; Yu, H.; Kuzhikalail, M., A.; Sanjeev, M.; Qingying, J., *Unifying the Alkaline Hydrogen Evolution/oxidation Reactions Kinetics by Identifying the Roles of Hydroxyl-Water-Cation Adducts*. 2018.
41. McCrum, I. T.; Janik, M. J., pH and Alkali Cation Effects on the Pt Cyclic Voltammogram Explained Using Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *120* (1), 457.



42. Ohyama, J.; Sato, T.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Satsuma, A., Size specifically high activity of Ru nanoparticles for hydrogen oxidation reaction in alkaline electrolyte. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (21), 8016.
43. Durst, J.; Simon, C.; Hasche, F.; Gasteiger, H. A., Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Carbon Supported Pt, Ir, Rh, and Pd Electrocatalysts in Acidic Media. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *162* (1), F190.
44. Zheng, J.; Zhou, S.; Gu, S.; Xu, B.; Yan, Y., Size-Dependent Hydrogen Oxidation and Evolution Activities on Supported Palladium Nanoparticles in Acid and Base. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (6), F499.
45. Zheng, J.; Zhuang, Z.; Xu, B.; Yan, Y., Correlating Hydrogen Oxidation/Evolution Reaction Activity with the Minority Weak Hydrogen-Binding Sites on Ir/C Catalysts. *ACS Catal.* **2015**, *5* (7), 4449.
46. Ohyama, J.; Sato, T.; Satsuma, A., High performance of Ru nanoparticles supported on carbon for anode electrocatalyst of alkaline anion exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources* **2013**, *225*, 311.
47. Scofield, M. E.; Zhou, Y.; Yue, S.; Wang, L.; Su, D.; Tong, X.; Vukmirovic, M. B.; Adzic, R. R.; Wong, S. S., Role of Chemical Composition in the Enhanced Catalytic Activity of Pt-Based Alloyed Ultrathin Nanowires for the Hydrogen Oxidation Reaction under Alkaline Conditions. *ACS Catal.* **2016**, *6* (6), 3895.
48. Elbert, K.; Hu, J.; Ma, Z.; Zhang, Y.; Chen, G.; An, W.; Liu, P.; Isaacs, H. S.; Adzic, R. R.; Wang, J. X., Elucidating Hydrogen Oxidation/Evolution Kinetics in Base and Acid by Enhanced Activities at the Optimized Pt Shell Thickness on the Ru Core. *ACS Catal.* **2015**, *5* (11), 6764.
49. Bakos, I.; Paszternák, A.; Zitoun, D., Pd/Ni Synergistic Activity for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Conditions. *Electrochim. Acta* **2015**, *176*, 1074.
50. Ohyama, J.; Kumada, D.; Satsuma, A., Improved hydrogen oxidation reaction under alkaline conditions by ruthenium–iridium alloyed nanoparticles. *J. Mat. Chem. A* **2016**, *4* (41), 15980.
51. Alia, S. M.; Pivovar, B. S.; Yan, Y., Platinum-coated copper nanowires with high activity for hydrogen oxidation reaction in base. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (36), 13473.
52. Alia, S. M.; Yan, Y., Palladium Coated Copper Nanowires as a Hydrogen Oxidation Electrocatalyst in Base. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (8), F849.
53. Lu, S.; Zhuang, Z., Investigating the Influences of the Adsorbed Species on Catalytic Activity for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (4), 5156.
54. Wang, Y.; Wang, G.; Li, G.; Huang, B.; Pan, J.; Liu, Q.; Han, J.; Xiao, L.; Lu, J.; Zhuang, L., Pt–Ru catalyzed hydrogen oxidation in alkaline media: oxophilic effect or electronic effect? *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (1), 177.
55. Rossmeisl, J.; Chan, K.; Ahmed, R.; Tripkovic, V.; Bjorketun, M. E., pH in atomic scale simulations of electrochemical interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (25), 10321.
56. Campos-Roldan, C. A.; Ramos-Sanchez, G.; Gonzalez-Huerta, R. G.; Vargas Garcia, J. R.; Balbuena, P. B.; Alonso-Vante, N., Influence of sp³-sp² Carbon Nanodomains on



Metal/Support Interaction, Catalyst Durability, and Catalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, *8* (35), 23260.

57. Alonso-Vante, N., Photocatalysis an enhancer of electrocatalytic process. *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**.

58. Miller, H. A.; Vizza, F.; Marelli, M.; Zadick, A.; Dubau, L.; Chatenet, M.; Geiger, S.; Cherevko, S.; Doan, H.; Pavlicek, R. K.; Mukerjee, S.; Dekel, D. R., Highly active nanostructured palladium-ceria electrocatalysts for the hydrogen oxidation reaction in alkaline medium. *Nano Energy* **2017**, *33*, 293.

59. Kundu, M. K.; Bhowmik, T.; Mishra, R.; Barman, S., Platinum Nanostructure/Nitrogen-Doped Carbon Hybrid: Enhancing its Base Media HER/HOR Activity through Bi-functionality of the Catalyst. *ChemSusChem* **2018**, *11* (14), 2388.

60. Gong, M.; Wang, D.-Y.; Chen, C.-C.; Hwang, B.-J.; Dai, H., A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Research* **2015**, *9* (1), 28.

61. Anantharaj, S.; Ede, S. R.; Sakthikumar, K.; Karthick, K.; Mishra, S.; Kundu, S., Recent Trends and Perspectives in Electrochemical Water Splitting with an Emphasis on Sulfide, Selenide, and Phosphide Catalysts of Fe, Co, and Ni: A Review. *ACS Catal.* **2016**, *6* (12), 8069.

62. Sheng, W.; Bivens, A.; Myint, M.; Zhuang, Z.; Forest, R.; Fang, Q.; Chen, J.; Yan, Y., Non-precious Metal Electrocatalyst with High Activity for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Electrolytes. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1719.

63. Lu, S.; Pan, J.; Huang, A.; Zhuang, L.; Lu, J., Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts. *Proceed. Nat. Acad. Sci.* **2008**, *105* (52), 20611.

64. Hu, Q.; Li, G.; Pan, J.; Tan, L.; Lu, J.; Zhuang, L., Alkaline polymer electrolyte fuel cell with Ni-based anode and Co-based cathode. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (36), 16264.

65. Kabir, S.; Lemire, K.; Artyushkova, K.; Roy, A.; Odgaard, M.; Schlueter, D.; Oshchepkov, A.; Bonnefont, A.; Savinova, E.; Sabarirajan, D. C.; Mandal, P.; Crumlin, E. J.; Zenyuk, Iryna V.; Atanassov, P.; Serov, A., Platinum group metal-free NiMo hydrogen oxidation catalysts: high performance and durability in alkaline exchange membrane fuel cells. *J. Mat. Chem. A* **2017**, *5* (46), 24433.

66. Alonso-Vante, N., Photocatalysis an enhancer of electrocatalytic process. *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**, *9*, 114-120.

67. Zhuang, Z.; Giles, S. A.; Zheng, J.; Jenness, G. R.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G.; Yan, Y., Nickel supported on nitrogen-doped carbon nanotubes as hydrogen oxidation reaction catalyst in alkaline electrolyte. *Nat Commun* **2016**, *7*, 10141.

68. Cherstiouk, O. V.; Simonov, P. A.; Oshchepkov, A. G.; Zaikovskii, V. I.; Kardash, T. Y.; Bonnefont, A.; Parmon, V. N.; Savinova, E. R., Electrocatalysis of the hydrogen oxidation reaction on carbon-supported bimetallic NiCu particles prepared by an improved wet chemical synthesis. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *783*, 146-151.

69. Gong, M.; Zhou, W.; Tsai, M. C.; Zhou, J.; Guan, M.; Lin, M. C.; Zhang, B.; Hu, Y.; Wang, D. Y.; Yang, J.; Pennycook, S. J.; Hwang, B. J.; Dai, H., Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis. *Nat Commun* **2014**, *5*, 4695.



70. Oshchepkov, A. G.; Bonnefont, A.; Parmon, V. N.; Savinova, E. R., On the effect of temperature and surface oxidation on the kinetics of hydrogen electrode reactions on nickel in alkaline media. *Electrochim. Acta* **2018**, *269*, 111.
71. Oshchepkov, A. G.; Bonnefont, A.; Saveleva, V. A.; Papaefthimiou, V.; Zafeiratos, S.; Pronkin, S. N.; Parmon, V. N.; Savinova, E. R., Exploring the Influence of the Nickel Oxide Species on the Kinetics of Hydrogen Electrode Reactions in Alkaline Media. *Topics Catal.* **2016**, *59* (15), 1319.
72. Oshchepkov, A. G.; Simonov, P. A.; Cherstiouk, O. V.; Nazmutdinov, R. R.; Glukhov, D. V.; Zaikovskii, V. I.; Kardash, T. Y.; Kvon, R. I.; Bonnefont, A.; Simonov, A. N.; Parmon, V. N.; Savinova, E. R., On the Effect of Cu on the Activity of Carbon Supported Ni Nanoparticles for Hydrogen Electrode Reactions in Alkaline Medium. *Topics in Catalysis* **2015**, *58* (20), 1181.
73. Wang, J.; Mao, S.; Liu, Z.; Wei, Z.; Wang, H.; Chen, Y.; Wang, Y., Dominating Role of Ni(0) on the Interface of Ni/NiO for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9* (8), 7139.
74. Yang, F.; Bao, X.; Zhao, Y.; Wang, X.; Cheng, G.; Luo, W., Enhanced HOR catalytic activity of PGM-free catalysts in alkaline media: the electronic effect induced by different heteroatom doped carbon supports. *J. Mat. Chem. A* **2019**, *7* (18), 10936.
75. Hall, D. S.; Bock, C.; MacDougall, B. R., The Electrochemistry of Metallic Nickel: Oxides, Hydroxides, Hydrides and Alkaline Hydrogen Evolution. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (3), F235.
76. Gong, M.; Zhou, W.; Kenney, M. J.; Kapusta, R.; Cowley, S.; Wu, Y.; Lu, B.; Lin, M. C.; Wang, D. Y.; Yang, J.; Hwang, B. J.; Dai, H., Blending Cr₂O₃ into a NiO-Ni electrocatalyst for sustained water splitting. *Angew. Chem.* **2015**, *54* (41), 11989.
77. Sheng, W.; Bivens, A. P.; Myint, M.; Zhuang, Z.; Forest, R. V.; Fang, Q.; Chen, J. G.; Yan, Y., Non-precious metal electrocatalysts with high activity for hydrogen oxidation reaction in alkaline electrolytes. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (5), 1719.

Capítulo II

Síntesis y Caracterización de
Nanoestructuras de Platino y
su Evaluación para la
Reacción del Electrodo de
Hidrógeno en Medio Alcalino



RESUMEN

En este capítulo se analizó el efecto bifuncional del material soporte con nanoestructuras de Pt para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino.

Para el análisis de la interacción metal-soporte, se estudió el impacto de los dominios sp^2 (sitios grafiticos) y sp^3 (carbón amorfo y sitios desordenados en la superficie) de diferentes materiales soporte a base de carbono nanoestructurado (carbón XC-72 Vulcan, y nanotubos de carbono sin y con modificación química de su superficie). La combinación de las técnicas fisicoquímicas de caracterización reveló que la fotodeposición de nanopartículas de Pt favorece la nucleación selectiva en los dominios sp^2 . Se observó un incremento de la actividad electrocatalítica de la reacción de hidrógeno en una solución de 0.1 M KOH. Este resultado fue relacionado con el efecto bifuncional del material soporte, de donde se destacan dos diferentes fenómenos: i) la modificación de la estructura electrónica del centro catalítico, debido a la hibridación sp^2-d entre los dominios grafiticos del material soporte y el Pt, respectivamente, disminuyendo la energía de enlace entre el átomo de hidrógeno y la superficie del Pt; y ii) el incremento de la oxofilia de la superficie debido a las regiones grafiticas del carbono.



2.1 INTRODUCCIÓN

El interés científico actual en la *tecnología del hidrógeno*, en medio alcalino, recae principalmente en el uso de materiales a base de estructuras libres de metales nobles (Co, Ni, Fe, Mg, C-N, entre otros), los cuales son capaces de activar la cinética lenta electroquímica de la reacción del electrodo de oxígeno.¹ Las superficies a base de Pt son consideradas como los mejores electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), mientras que aquellas superficies a base de IrO_x presentan los mejores desempeños para la reacción de desprendimiento de oxígeno (OER), y la combinación de ambos metales nobles se utiliza en un electrodo bifuncional de oxígeno.¹⁻² Sin embargo, se han desarrollado materiales bifuncionales libres de metales nobles con desempeños de la misma magnitud al Pt y/o al IrO_x.³⁻⁴

Por otro lado, la cinética electroquímica de la reacción del electrodo de hidrógeno, en soluciones alcalinas y sobre superficies de metales nobles (Pt, Ru, Pd, Ir), es de dos órdenes de magnitud más lenta con respecto al medio ácido⁵ (ver la Sección 1.3 del Capítulo I). Por lo tanto, la exploración de otros sistemas libres de metales nobles toma su ventaja en las desventajas que ofrecen los metales nobles (costos elevados y gran escasez).

Se han propuesto dos principales descriptores cinéticos de la reacción del electrodo de hidrógeno en entornos alcalinos, a saber, (i) la energía de adsorción del hidrógeno en la superficie del electrodo⁵⁻⁸ y ii) la oxofilia de la superficie⁹⁻¹⁰ (ver la Sección 1.5 del Capítulo I). Ambos descriptores deben considerarse en el diseño de nuevos materiales. Una estrategia interesante para favorecer la cinética electroquímica de una reacción dada, debe considerar la interacción entre los centros catalíticos y el material soporte,¹¹⁻¹² ya que este fenómeno modifica la propiedad electrónica del centro catalítico.¹³ En este contexto, se ha reportado que la interacción entre nanopartículas (NPs) de Pt y dominios sp² de materiales soporte a base de carbono inducida por la foto-deposición, modifica las propiedades catalíticas del electrodo para la ORR en medio ácido.^{11, 14-16} No obstante, es de nuestro conocimiento que dicho enfoque no ha sido explorado para la reacción del electrodo de hidrógeno en electrolito alcalino.

Por lo tanto, en este capítulo se presentan y discuten los resultados que se obtuvieron de la caracterización y evaluación del desempeño electrocatalítico de NPs de Pt fotodepositadas sobre diferentes superficies de carbono nanoestructurado, para las reacciones del electrodo de hidrógeno en medio alcalino.



2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Reactivos: Los siguientes precursores se utilizaron sin tratamiento adicional: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa-Aesar, 99.9% de metal), isopropanol absoluto (Sigma-Aldrich), carbón Vulcan XC-72 (Cabot, etiquetado como C) y nanotubos de carbono multipared (CNT) preparados por la técnica de CVD, siguiendo el protocolo descrito en la referencia.¹⁷

- **Modificación de la superficie de los materiales soporte**

Purificación: 100 mg de CNT se dispersaron en una solución de HNO_3 al 7.6% v/v, utilizando un sonicador a 42 kHz (temperatura ambiente) durante 20 min. El sólido se recuperó por filtración al vacío, lavando continuamente con agua desionizada. Por último, el producto recuperado se secó a 80 °C durante 8 h. El material se nombró p-CNT.

Exfoliación: 250 mg de CNT se dispersaron en 15 mL de H_2SO_4 concentrado y se mantuvo 1 h bajo agitación magnética. A continuación, la suspensión se calentó a 50 °C y se añadieron, cuidadosamente, 1.5 g de KMnO_4 . Posteriormente, se adicionaron 40 mL de H_2O desionizada y 3 mL de H_2O_2 (30% v/v) para detener la reacción. El sólido resultante se recuperó por filtración, se lavó continuamente con agua desionizada y se secó a 80 °C durante 8 h. El polvo recuperado se denominó e-CNT.

- **Síntesis de los catalizadores**

El material soporte (C, CNT, p-CNT o e-CNT) se dispersó en agua Milli-Q saturada con N_2 en un fotorreactor equipado con una ventana óptica de cuarzo. Se añadió al fotorreactor una solución de isopropanol que contenía $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se agitó durante 3 h irradiando con luz UV (lámpara Xe, 159 W), utilizando un filtro de agua (filtro de paso largo GG40) para evitar el calentamiento de la muestra. Después de la irradiación, el sólido resultante se lavó continuamente con agua Milli-Q, se filtró al vacío y se secó a 80 °C durante 8 h.

- **Caracterización de los catalizadores**

Espectroscopía Raman: Un espectrómetro modelo Horiba Jobin Yvon HR 800, con un láser de 532 nm, se utilizó para el registro de los espectros en un intervalo de 100-3000 cm^{-1} . El análisis por deconvolución de los espectros se llevó a cabo con el software Fitik, proponiendo perfiles Lorentzianos y Gaussianos. El tamaño promedio de los dominios cristalinos (L_a) de cada material soporte se calculó utilizando la siguiente ecuación:



$$L_a = 2.4 \times 10^{-10} \lambda_{laser}^4 \frac{I_G}{I_D} \quad (2.1)$$

donde λ_{laser} es la longitud de onda del láser e I es la intensidad integral correspondiente de cada banda del espectro Raman.

Microscopía electrónica de transmisión: Para estudiar la morfología de los materiales se utilizó un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución ARM JEM 220FS. Las muestras se prepararon dispersando el material en isopropanol, mediante un baño ultrasónico por 15 min. Posteriormente se depositó una alícuota en una rejilla de cobre. Finalmente, las muestras se secaron a temperatura ambiente.

Espectroscopía XPS: Para determinar la composición elemental y el estado químico de los elementos, se utilizó un espectrómetro Thermo Fischer Scientific con una radiación monocromática de Al $K\alpha$ (1486.6 eV) y una presión de 10^{-9} Torr en la cámara analítica. La radiación se concentró en la fuente para obtener un haz de 400 micras de diámetro. La energía de paso para los espectros generales y de alta resolución se estableció en 160 y 20 eV respectivamente. El pico de emisión de C 1s, a 284.6 eV, se usó como estándar interno para compensar el efecto de carga. Los espectros del nivel del núcleo se deconvolucionaron con el software AVANTAGE v5.97 de Thermo Fisher Scientific, utilizando la corrección tipo Shirley y funciones pseudo Voigt con (70%) Gaussiano - (30%) Lorentziano para cada componente. Los espectros recopilados corresponden a un promedio de tres mediciones en diferentes puntos de cada muestra.

Mediciones electroquímicas: La caracterización electroquímica se llevó a cabo siguiendo el protocolo experimental descrito en el Anexo 1, donde todos los potenciales de electrodo aplicados se encuentran referidos al RHE.

2.3 IDENTIFICACIÓN DE LOS DOMINIOS sp^2 - sp^3 DE LA SUPERFICIE DE LOS MATERIALES SOPORTE

Los materiales soporte (C, CNT, p-CNT y e-CNT) fueron analizados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, Figura 2.1). Las micrografías obtenidas del material C revelan el grado elevado de desorden intersticial de la superficie, observando nanodominios gráficos restringidos (planos 002 del grafito, correspondientes a una distancia interplanar de 0.35 nm). Respecto al material CNT, las micrografías muestran la presencia de dominios gráficos con mayor extensión a través de la estructura tubular, así como la presencia de capas de carbono amorfo sobre la superficie y curvaturas sobre la red

gráfitica. En el caso de p-CNT, la superficie parece ser homogénea. Por último, la superficie del material e-CNT presenta defectos pronunciados a través de la estructura tubular.

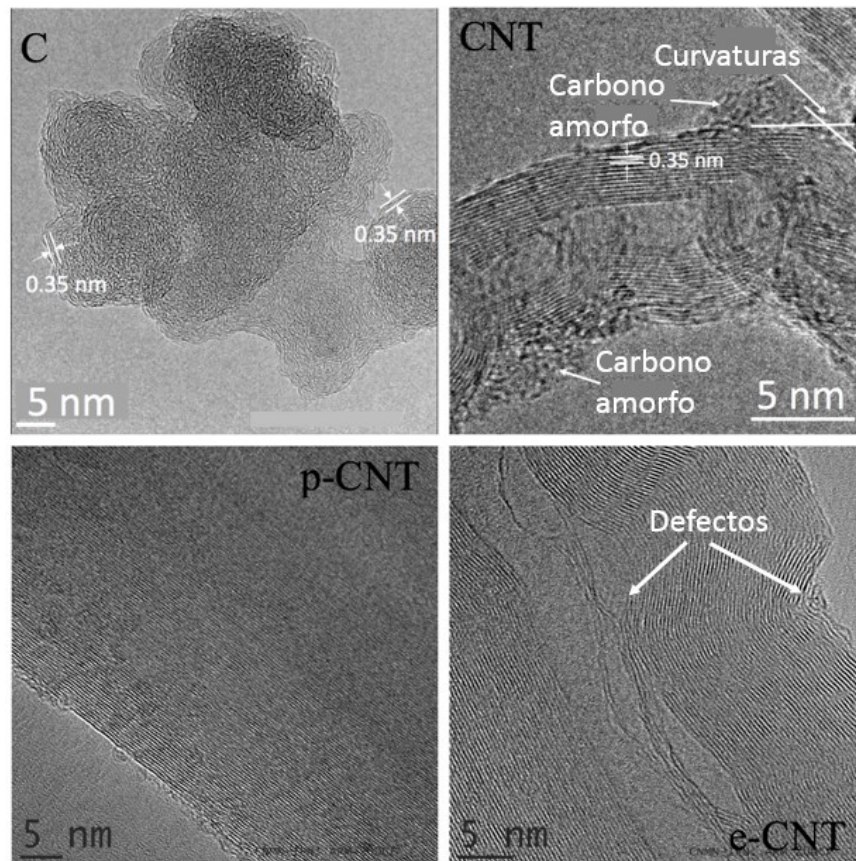


Figura 2.1. Micrografías representativas de TEM de los materiales soporte C, CNT, p-CNT y e-CNT.

Tomando en cuenta las observaciones obtenidas de las micrografías TEM, los análisis de deconvolución de los espectros Raman y de los picos de fotoemisión de la región C 1s, Figuras 2.2a y 2.2b respectivamente, revelan, en función del tratamiento químico aplicado, la evolución de la naturaleza química y de la estructura de la superficie de carbono.

Dirigiendo la atención a la Figura 2.2a (espectros Raman), se definen claramente las señales características de los materiales a base de carbono,¹⁸ las cuales son:

- i) la banda D, originada a partir de la dispersión elástica sobre los defectos de la red cristalina del carbono, la cual se encuentra centrada en ca. 1350 cm^{-1} . La pérdida de simetría de la red cristalina, capas de carbono amorfo, los bordes de los dominios gráfiticos, los enlaces sp^2 rotos y los dominios C-C contribuyen a la intensidad y el ancho de esta banda; y

- ii) la banda G, originada de la emisión de primer orden de fonones del modo vibracional tangencial del grafito, la cual se centra en ca. 1580 cm^{-1} .

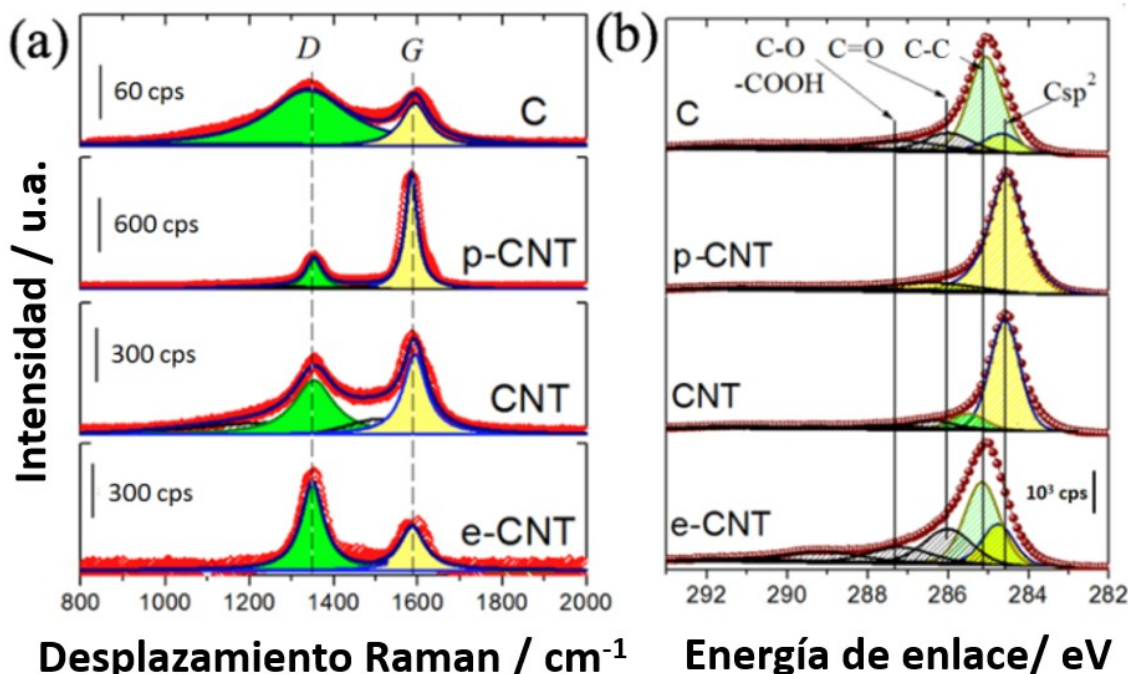


Figura 2.2. Análisis de deconvolución de: (a) los espectros Raman ($800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 532\text{ nm}$); y (b) líneas de fotoemisión de la región C 1s, de los materiales soporte C, CNT, p-CNT y e-CNT.

Las micrografías de TEM indican que la intensidad y el ancho de la banda D del material soporte C se asocia al alto grado de desorden intersticial a lo largo del eje basal entre planos cristalinos, mientras que la intensidad débil de la banda G sugiere la presencia de nanodominios gráfiticos. Para el material CNT, las capas de carbono amorfo, las curvaturas y bordes en la estructura tubular contribuyen significativamente a la intensidad de la banda D. Por otro lado, el material p-CNT muestra una banda G estrecha y de alta intensidad, sugiriendo que el tratamiento de purificación favorece el predominio de los sitios gráfiticos al remover las capas de carbono amorfo de la superficie de CNT. Respecto al material e-CNT, la banda D es muy intensa en comparación con la banda G, confirmando el incremento de defectos en la superficie del material.

La extensión de los dominios cristalinos, L_a , definido como una medición indirecta de la distancia entre los defectos a través de la superficie, se estimó a partir del análisis de deconvolución de los espectros Raman (ver la Ecuación 2.1). El parámetro L_a varía de la siguiente manera: 52.47 nm (p-CNT) > 21.54 nm (CNT) > 12.77 nm (e-CNT) > 10.66 nm (C).



La señal XPS del carbono C 1s (Figura 2.2b), pone en evidencia una asimetría que sugiere un aumento del carácter metálico.¹⁹ A partir del análisis de deconvolución de los picos de fotoemisión C 1, es posible distinguir, a 284.6 eV, la señal atribuida al carbono gráfico sp^2 , mientras que la señal asimétrica centrada en 285.1-285.5 eV corresponde a defectos del tipo C-C. Las señales adicionales, a valores mayores de energía de enlace, se pueden asociar a grupos hidróxilo, carbonilo y carboxilo (o tipos de éster). No obstante, la relación $sp^2/C-C$ (tipo sp^3) varía en función de la naturaleza de la superficie del material de carbono tratado químicamente. Estos resultados son consistentes con las observaciones de TEM y la espectroscopía Raman. La caracterización de la superficie de los materiales soporte se resume en la Tabla 2.1. Se concluye que el material p-CNT posee los dominios gráficos sp^2 con mayor extensión entre todas las muestras analizadas.

Tabla 2.1. Caracterización de la superficie de los materiales CNTs: extensión de los dominios cristalinos (L_a , calculado a partir de los espectros Raman) y contenido de dominios sp^2/sp^3 (calculado a partir de los espectros de XPS) de los materiales C, CNT, p-CNT y e-CNT.

MATERIAL	L_a (nm)	C sp^2 (%at.)	C sp^3 (%at.)	sp^2/sp^3
C	10.66	10.70	68.06	0.157
CNT	21.54	57.54	27.91	2.061
p-CNT	52.47	72.47	12.18	5.949
e-CNT	12.77	25.57	56.64	0.451

2.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS DE Pt

Los electrocatalizadores con Pt fotodepositado fueron analizados por TEM, Figura 2.3. Se confirma a presencia de NPs de Pt fotodepositadas sobre los materiales soporte C, CNT, p-CNT y e-CNT. Así mismo, la Figura 2.3 muestra el análisis del material comercial Pt/C Johnson-Matthey (20% de Pt en peso, denotado como Pt/C JM), el cual se utilizó para realizar una evaluación comparativa.

Todos los materiales bajo estudio poseen un tamaño promedio de partícula que fluctúa en el mismo orden de magnitud (ver los histogramas de la Figura 2.3). Con respecto al material de referencia (Pt/C JM), se observa una distribución estrecha. Esto ocurre también con el material Pt/p-CNT; mientras que para Pt/CNT la distribución de NPs es más amplia. Es importante hacer hincapié que las NPs de Pt fotodepositadas en carbon Vulcan (carbono amorfo) y en e-CNT (defectos superficiales inducidos) exhiben una distribución del tamaño de partícula bimodal, lo cual no afecta su desempeño electrocatalítico.

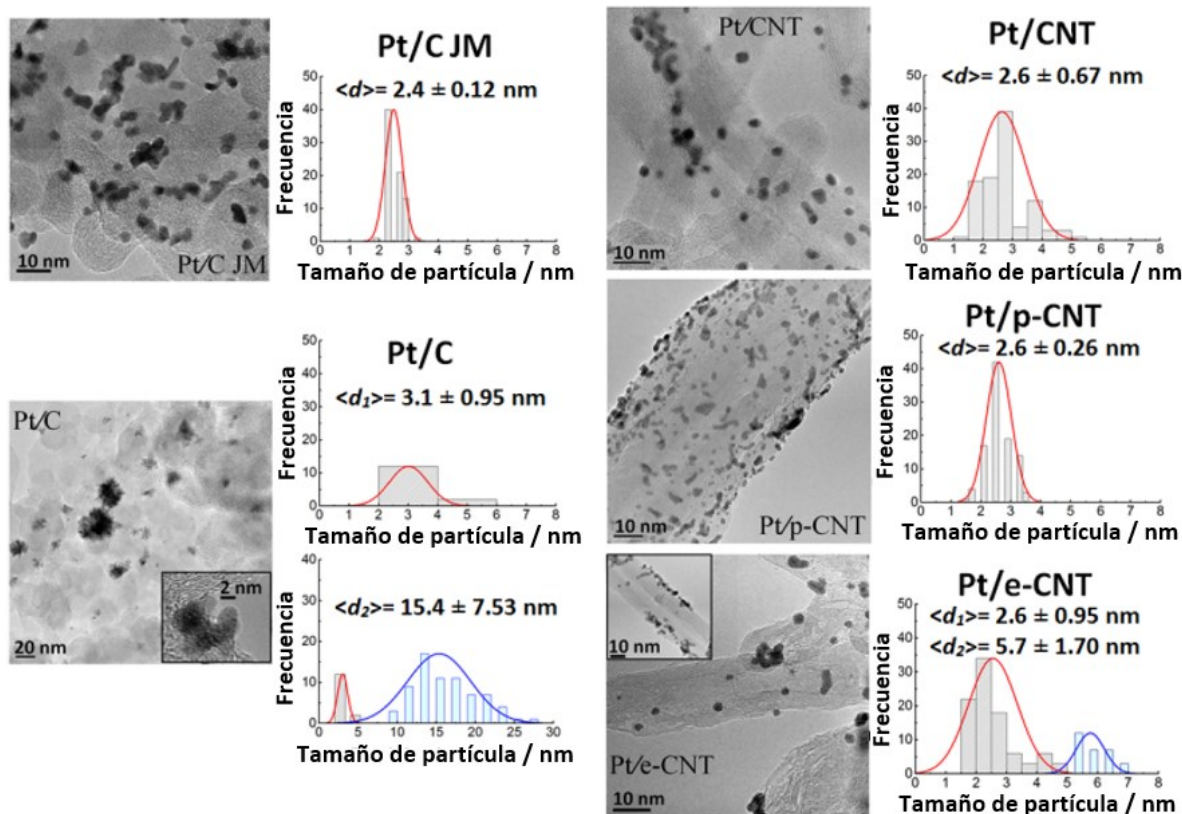


Figura 2.3. Micrografías representativas de TEM, al igual que la distribución de tamaño de partícula, de los materiales Pt/C, Pt/CNT, Pt/p-CNT y Pt/e-CNT. El material comercial Pt/C JM fue utilizado como referencia.

2.5 INTERACCIÓN METAL-SOPORTE

Los picos de fotoemisión Pt $4f$ de las NPs fotodepositadas, en diversos materiales soporte, se comparan en la Figura 2.4a. El espectro del material Pt/C JM se incluye con fines comparativos. En este último, las señales del doblete Pt $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ se centran en 74.86 y 71.55 eV, respectivamente; mientras que la energía de enlace de los dobletes de los materiales fotodepositados claramente se encuentra desplazados hacia valores menores de energía de enlace. Haciendo énfasis en Pt/p-CNT, el desplazamiento de la energía de enlace confirma la modificación electrónica de las NPs fotodepositadas de Pt. Este fenómeno tiene que ver con la interacción del Pt con los dominios sp^2 del carbono. La disminución de la energía de enlace del Pt fotodepositado, con respecto al material Pt/C JM, varía de la siguiente manera: Pt/p-CNT (409 meV) > Pt/CNT (203 meV) > Pt/e-CNT (162 meV) > Pt/C (122 meV). Dicha tendencia pone en evidencia que la naturaleza química de la superficie del carbono desempeña un papel importante para hibridar los orbitales d del Pt con los orbitales p_z del carbono, como se ha inferido en cálculos DFT de trabajos anteriores.^{11, 14-16} Este fenómeno puede considerarse como una fuerte interacción metal-soporte (SMSI). En efecto, el cambio de la propiedad electrónica del Pt modifica la energía de adsorción Pt-

CO.^{11, 14-16} Dicho argumento puede examinarse mediante una molécula sonda: el monóxido de carbono (CO). Las Figuras 2.4b y 2.4c muestran las curvas de oxidación de una monocapa adsorbida de CO en medio ácido y alcalino, respectivamente.

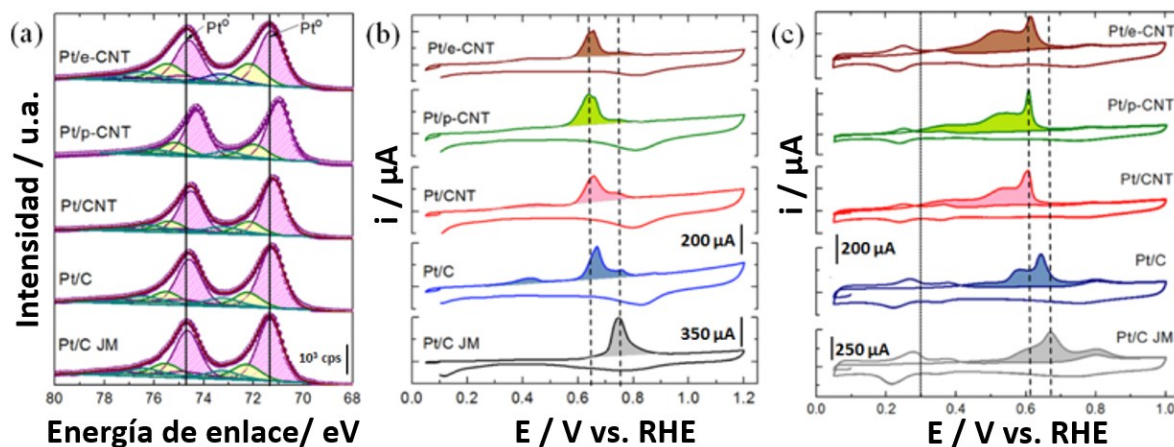


Figura 2.4. (a) Análisis de deconvolución de líneas de fotoemisión de la región Pt 4f; voltamperogramas de oxidación de CO (5 mV s^{-1} , $25 \text{ }^\circ\text{C}$) de NPs de Pt fotodepositadas sobre C, CNT, p-CNT y e-CNT en (b) 0.1 M HClO_4 y (c) 0.1 M KOH .

En la solución de 0.1 M HClO_4 , las NPs de Pt fotodepositadas muestran el pico principal de oxidación desplazado a potenciales menos positivos, como resultado del efecto SMSI, respecto al material de referencia Pt/C JM y datos reportados previamente.^{14, 20-23} El fenómeno de interacción también se ha observado en compósitos de óxidos metálicos como material soporte.²⁴⁻²⁵ El origen de la multiplicidad de los picos de oxidación de CO, en medio ácido, continua debatiéndose. En resumen, la información recopilada de la bibliografía indica que existen al menos seis diferentes propuestas con respecto a la multiplicidad de los picos de oxidación de CO:

- i) la orientación preferencial de los planos cristalinos en la superficie;²⁶
- ii) la oxidación en los bordes y terrazas dependen del tamaño de partícula;²⁷
- iii) efectos del tamaño de partícula relacionados a su respectiva distribución;²⁸⁻³⁰
- iv) aglomeración de partículas y la presencia de sitios con defectos;²⁹⁻³¹
- v) el papel que desempeña la difusión de CO a través de la superficie de las NPs de Pt;³² y
- vi) la interacción selectiva entre el Pt y las regiones específicas del soporte.^{14-15, 20}

No obstante, una de las conclusiones en común, en medio ácido, es la presencia del llamado *pre-pico*, el cual sugiere la oxidación de CO en partículas aglomeradas.³³⁻³⁷ Con base en el argumento anterior, la Figura 2.4b y el análisis de TEM correspondiente muestran



claramente que la presencia del *pre-pico*, centrado en ca. 0.4-0.5 V en Pt/C, proviene de la oxidación de CO en partículas aglomeradas sobre dominios desordenados. Curiosamente, la ausencia de este *pre-pico* en el perfil de oxidación de CO de las nanopartículas de Pt fotodepositadas en dominios sp^2 sugiere descartar el efecto de la aglomeración de partículas de Pt. El análisis de TEM apoya dicho argumento.

Por otro lado, los picos de oxidación de CO pueden atribuirse a la nucleación selectiva de partículas de Pt sobre los dominios específicos en la superficie del soporte, es decir, dominios donde la separación de carga e^-/h^+ es favorable, la cual es activada por los fotones UV-Vis.^{14-15, 20} Según los cálculos teóricos, la transferencia de electrones a la molécula de CO se rige por la interacción entre los átomos de Pt y la superficie del soporte. Esto conduce a una disminución de energía del enlace Pt-CO.^{11, 14-16} Por lo tanto, este fenómeno es revelado mediante un desplazamiento del pico principal de CO a un potencial menos positivo.

A diferencia del medio ácido, en el electrolito alcalino (solución de 0.1 M KOH) aparecen otros picos de oxidación en todos los materiales. La presencia de *pre-picos* de oxidación, localizadas a potenciales menos positivos, se han considerado como una indicación de la adsorción de especies OH^- sobre los átomos de Pt.³⁸ Éstas son responsables de oxidar el monóxido de carbono adsorbido, CO_{ads} , de la superficie de Pt, según la Ecuación 1.44 (Sección 1.5.2 del Capítulo I).

La Figura 2.4c muestra claramente la magnitud de la adsorción de las especies OH^- , la cual es aún más importante con Pt fotodepositado en comparación con Pt/C JM. Esta simple comparación sugiere que el comportamiento oxofílico de la superficie aumentó, pues es más pronunciado con las NPs de Pt que interactúan fuertemente con los sitios sp^2 del soporte p-CNT. El efecto SMSI ejercido entre el centro catalítico y el soporte, aparentemente, facilita la movilidad de las especies OH^- hacia el centro catalítico. El grado de la oxofilia de la superficie se ha observado también al hacer una aleación del Pt con un metal con mayor poder oxofílico, por ejemplo Ru³⁹ o Ni.⁴⁰

En relación con la oxidación de CO en medio ácido, el pico de oxidación principal en medio alcalino también se desplaza a valores de potencial más negativos, es decir: Pt/C (0.64 V) > Pt/e-CNT (0.62 V) > Pt/CNT (0.60 V) > Pt/p-CNT (0.59 V). Esta tendencia es favorecida por la extensión de los dominios sp^2 del soporte. La oxidación de CO en Pt/C JM, donde el pico principal se centra en 0.67 V, concuerda con los datos de la literatura.^{38, 41-42} El efecto de donación de electrones a los orbitales de anti-enlace $2\pi^*$ del CO puede estar relacionado con la disminución de carga del Pt y con la carga aceptada por el átomo de



carbono en la molécula de CO. Este efecto conduce a una disminución de la energía de adsorción, ya que la cantidad de carga transferida es inversamente proporcional a la energía de desorción del CO en la superficie del Pt.¹⁴ Nakamura et al.⁴³ propusieron que este fenómeno es la consecuencia de una hibridación Pt-C, la cual implica que la interacción del orbital p_z del carbono (material soporte) y el orbital d de los átomos de Pt lleva a la formación de nuevos estados electrónicos anti-enlace. El grupo de investigación de Alonso-Vante ha demostrado anteriormente^{14, 21, 23} que la fuerte interacción inducida entre los dominios sp^2 del carbono y las NPs de Pt se ve favorecida por los pares e^-/h^+ fotogenerados en soportes de carbono mediante la irradiación de fotones UV-Vis.

2.6 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA DE LA REACCIÓN DEL ELECTRODO DE HIDRÓGENO

Las curvas de polarización para la reacción del electrodo de hidrógeno, después de la corrección por la caída óhmica, iR , y los análisis cinéticos de los materiales, se muestran en la Figura 2.5. El análisis de esta figura determina que el comportamiento electrocatalítico de las NPs de Pt fotodepositadas depende de la naturaleza de la superficie del material soporte de carbono.

Para Pt/C JM, la curva de polarización muestra una densidad de corriente límite de difusión (j_{dif}) bien definida, que predomina desde potenciales > 0.2 V, con una magnitud de ca. $2.5 \text{ mA cm}^{-2}_{geo}$, y que es consistente con trabajos previos.^{42, 44} Sin embargo, la magnitud de j_{dif} de NPs de Pt fotodepositados depende de la naturaleza de la superficie de los soportes según la siguiente tendencia: Pt/p-CNT $>$ Pt/CNT $>$ Pt/e-CNT $>$ Pt/C.

El análisis cinético se realizó después de realizar las correcciones de iR y por transporte de masa en la reacción de la HOR (de 0 V a 0.6 V). La Figura 2.5b muestra que la cinética de la reacción del electrodo de hidrógeno también se ve afectada por la naturaleza química de la superficie de los materiales soporte.

La densidad de corriente de intercambio (j_0) se extrajo de la región de micropolarización a ± 10 mV del equilibrio (0 V vs. RHE), Figura 2.5c. En este intervalo de potencial, la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_0 [e^{(\alpha n F / RT)\eta} - e^{([1-\alpha] n F / RT)\eta}] \quad (2.2)$$

se puede expresar como:

$$i \approx i_0 \frac{F}{RT} \eta \quad (2.3)$$

de donde la resistencia a la transferencia de carga es:

$$R_{ct} \approx \frac{RT}{F} i^{-1} \quad (2.4)$$

donde $F=96485 \text{ C mol}^{-1}$; $T=298.15 \text{ K}$ y $R=8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

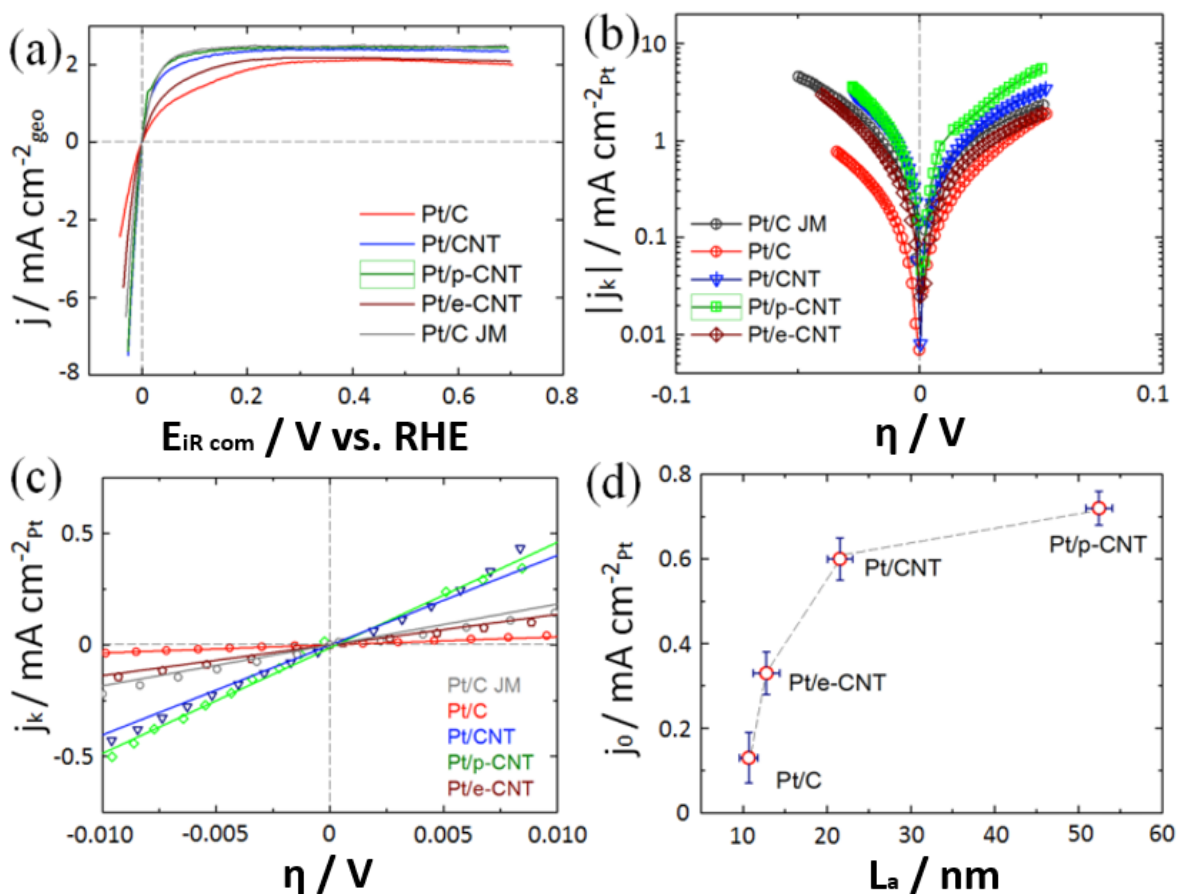


Figura 2.5. (a) Curvas de polarización (compensadas por la caída óhmica) para la reacción del electrodo de hidrógeno; (b) gráficos de Tafel; (c) región de micropolarización de los materiales Pt/C, Pt/CNT, Pt/p-CNT, Pt/e-CNT y Pt/C JM; y d) densidad de corriente de intercambio como función del tamaño de los dominios cristalinos de los materiales soporte C, CNT, p-CNT y e-CNT. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con H_2 , 5 mV s^{-1} , 1600 rpm, 25°C .

Por lo tanto, la pendiente del ajuste lineal de la región de micropolarización es equivalente al inverso de la resistencia de transferencia de carga.⁵ Los datos de j_0 , obtenidos

por el método de micropolarización, se compararon con los datos obtenidos del ajuste de la ecuación de Butler-Volmer, Tabla 2.2, la cual resume los parámetros cinéticos.

Tabla 2.2. Parámetros cinéticos, evaluados en 0.1 M KOH, de los materiales fotodepositados Pt/C, Pt/CNT, Pt/p-CNT, Pt/e-CNT y el material de referencia Pt/C JM.

MATERIAL	L_a (nm)	ECSA [§] ($m^2 g^{-1}_{Pt}$)	R_{ct}^* (Ωcm^2_{Pt})	j_0^* ($mA cm^{-2}_{Pt}$)	j_0^\dagger ($mA cm^{-2}_{Pt}$)
Pt/C JM	--	48.93	50.44	0.509	0.53
Pt/C	10.66	24.47	72.77	0.353	0.28
Pt/CNT	21.54	35.33	40.22	0.638	0.60
Pt/p-CNT	52.47	42.68	36.44	0.704	0.72
Pt/e-CNT	12.77	23.63	49.28	0.521	0.43

§Determinado por CO-stripping en 0.1 M HClO₄

*Determinado en la región de micropolarización

†Determinado por el ajuste de la ecuación de Butler-Volmer

La relación entre j_0 y la extensión de los dominios cristalinos, L_a , de los soportes de carbono se muestra en la Figura 2.5d. Aquí se muestra que cuanto más grande es la extensión de los dominios sp^2 , mayor es el valor de j_0 .

Con el objetivo de proponer una dependencia entre las *pre-ondas* de adsorción de las especies OH⁻ (efecto oxofílico) y la naturaleza química de la superficie del carbono, la Figura 2.6a muestra un modelo de deconvolución del perfil de oxidación de CO en medio alcalino. Por otro lado, la Figura 2.6b muestra la densidad de carga correspondiente a la desorción de OH⁻ (contribuciones sombreadas en color azul en la Figura 2.6a) en función del parámetro L_a .

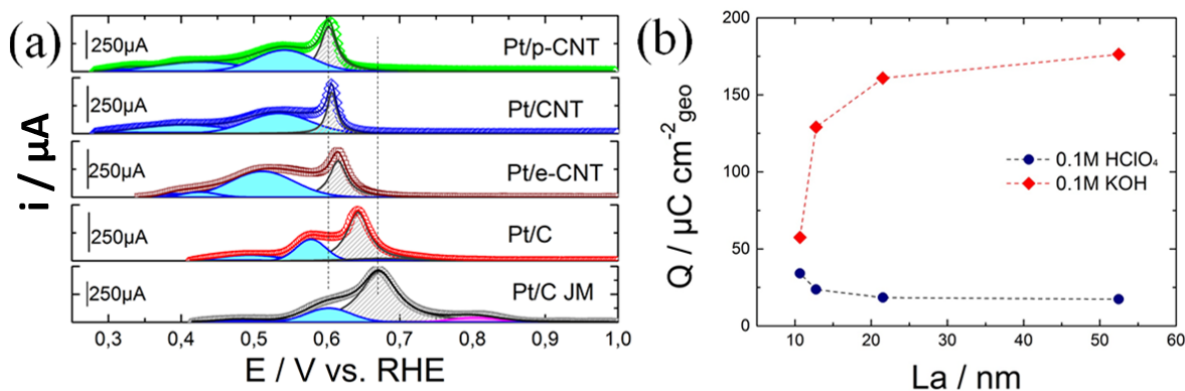


Figura 2.6. (a) Perfiles de oxidación de CO, en 0.1 M KOH (5 mV/s, 25 °C) de los materiales Pt/C, Pt/CNT, Pt/p-CNT, Pt/e-CNT y Pt/C JM; y (b) carga generada por la adsorción de las especies OH⁻ como función del tamaño de los dominios cristalinos de los soportes C, CNT, p-CNT y e-CNT.

Es posible notar que la densidad de carga estimada, Q , en función de L_a , es más sensible al electrolito alcalino que al ácido, y es consistente con la información extraída de los voltamperogramas cíclicos, Figura 2.7. De esta figura, para el material de referencia Pt/C JM, los picos principales de oxidación de Pt-H (Figura 2.7b) se localizan entre 0.27 V y 0.37 V, y coinciden con los datos de la literatura.⁴⁵⁻⁴⁶ Curiosamente, los picos Pt-H de todos los materiales preparados por fotodeposición se desplazan a un potencial más negativo, sugiriendo así una disminución de la energía de enlace Pt-H.⁶⁻⁸ Por otro lado, la Figura 2.7c muestra que todos los picos de Pt-OH están centrados, dentro del error experimental, al mismo valor de potencial (ca. 0.8 V); por lo tanto, la energía de interacción Pt-OH es similar. No obstante, en el rango de potencial de 0.5-0.7 V, se observan picos de oxidación que revelan procesos relacionados a la naturaleza química del soporte CNT.

Aunado a que el material e-CNT posee una cantidad considerable de grupos funcionales de oxígeno (ver la Figura 2.2b), las señales que se observan en el rango de potencial de 0.5 V-0.7 V en la Figura 2.7c, sugieren la presencia de especies carbono-oxígeno, las cuales sufren un proceso de oxidación en el intervalo de potencial antes referido.⁴⁷⁻⁴⁸

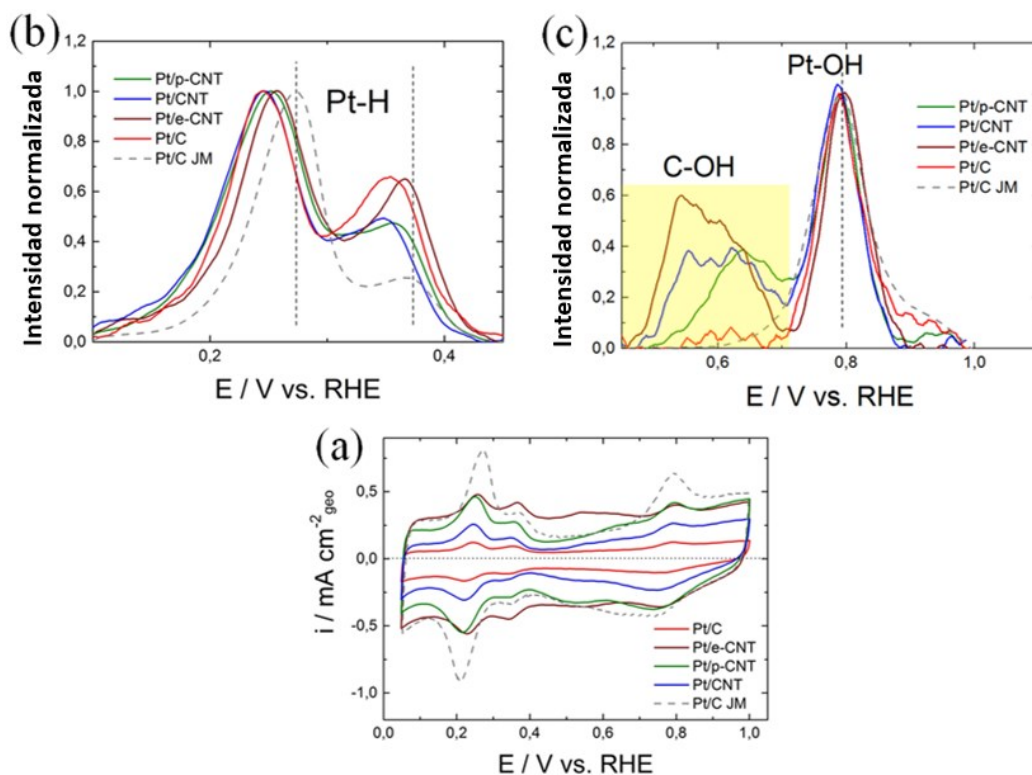


Figura 2.7. (a) Voltamperogramas cíclicos; (b) picos de Pt-H normalizados (en el intervalo de potencial de 0.05 V a 0.5 V); y (c) picos de Pt-OH normalizados (en el intervalo de potencial de 0.5 V a 1.0 V) de los materiales Pt/C, Pt/CNT, Pt/p-CNT, Pt/e-CNT y Pt/C JM. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con Ar, 50 mV s⁻¹, 25 °C.



Los picos de oxidación en la Figura 2.7c, junto con los resultados de espectroscopía Raman y XPS, sugieren que el carbono sp^2 funciona como un sitio de adsorción de OH^- . Este fenómeno ya se ha observado en materiales gráfiticos.⁴⁷⁻⁴⁸ Kozbial et al.⁴⁹ sugirieron que las superficies gráficas son intrínsecamente hidrófilas. Los resultados de los autores muestran que el agua tiene mayor afinidad por las moléculas conjugadas y se adsorbe preferentemente con los átomos de hidrógeno que apuntan hacia la red de grafeno, indicando un enlace π -hidrógeno, que podría atribuirse a las interacciones agua-grafito más fuertes de lo esperado.⁴⁹ Por lo tanto, las regiones gráficas de la superficie del carbono poseen un comportamiento bifuncional:

- i) soportar, dispersar y modificar la propiedad electrónica de las NPs de Pt; y
- ii) proveer el suministro de especies reactivas OH^- .

Ambas propiedades influyen en el desempeño de la cinética electroquímica de la reacción del electrodo de hidrógeno en función a la relación sp^2/sp^3 del material soporte, es decir, cuanto mayor sea el carácter sp^2 , será más favorable la reacción del electrodo de hidrógeno en electrolito alcalino.

Sobre el origen del fenómeno SMSI con regiones sp^2 del carbono, se evaluó la electroquímica de superficie de NPs de Pt fotodepositadas en composites de TiO_2-C .⁵⁰ La Figura 2.8 muestra los voltamperogramas cíclicos y los picos de Pt-H y Pt-OH normalizados de los materiales Pt/ TiO_2-C , Pt/C JM (referencia) y Pt/p-CNT (los dominios sp^2 más extensos).

La Figura 2.8 pone en clara evidencia que las interacciones Pt-H y Pt-OH son más fuertes en el material Pt/ TiO_2-C , contrastando así el efecto de la naturaleza de la superficie del material soporte. Además, el pico de oxidación atribuido a la adsorción de las especies OH^- en el material soporte solo se presenta en Pt/p-CNT. La interacción Pt-H sigue la tendencia Pt/p-CNT < Pt/C JM < Pt/ TiO_2-C ; mientras que la interacción Pt-OH sigue la tendencia Pt/p-CNT \leq Pt/C JM < Pt/ TiO_2-C .

La discusión de los resultados de las Figuras 2.7 y 2.8 expone claramente la bifuncionalidad de los sitios sp^2 para permitir la adsorción de OH^- . Estas especies, afectadas por la modificación electrónica de las NPs de Pt presentes, son responsables de remover los intermediarios H_{ads} (generados en la reacción de Volmer) de la superficie de Pt, mejorando la cinética electroquímica de la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino. Estudillo-Wong et al.²³ reportaron recientemente que la adsorción de las especies OH^- puede deberse a los átomos de metal del óxido, en un compuesto óxido-carbono, donde el

óxido nuclea las NPs de Pt. Sin embargo, el suministro de especies reactivas OH^- a los sitios catalíticos está limitado por la energía de adsorción de las especies OH^- sobre los óxidos, ver la Figura 2.8.

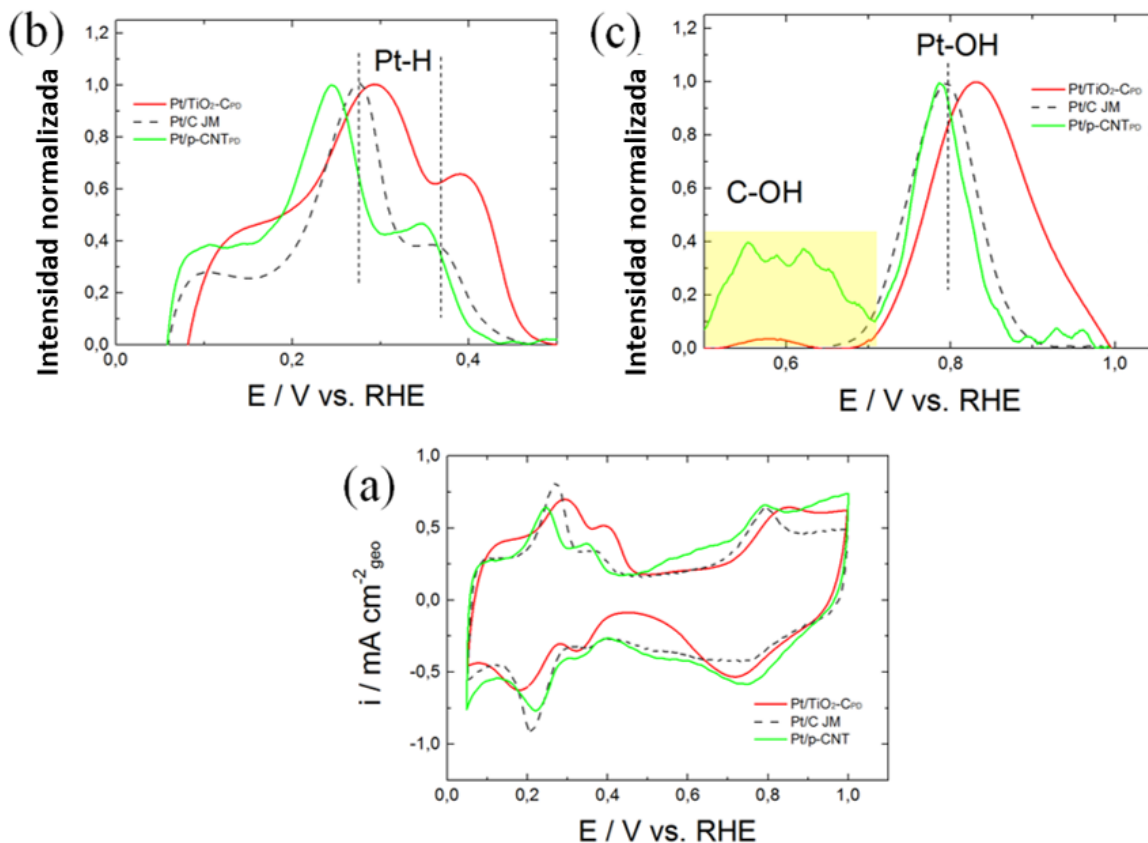


Figura 2.8. (a) Voltamperogramas cíclicos; (b) picos de Pt-H normalizados (en el intervalo de potencial de 0.05 V a 0.5 V); y (c) picos de Pt-OH normalizados (en el intervalo de potencial de 0.5 V a 1.0 V) de los materiales Pt/p-CNT, Pt/ TiO₂-C y Pt/C JM. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con Ar, 50 mV s⁻¹, 25 °C.

Markovic et al.⁵¹ sugieren que inducir la interacción de Pt con un centro que sea capaz de proporcionar especies OH^- , a potenciales más negativos, es una estrategia efectiva para favorecer la cinética de la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino (ver Sección 1.5.2, Capítulo I). Por otra parte, el trabajo de Wang et al.³⁹ sugiere que el efecto principal es la modificación electrónica que experimenta el Pt cuando se prepara una aleación con el Ru, disminuyendo la energía de enlace Pt-H (ver Sección 1.5.1, Capítulo I). Con base en estos trabajos, las NPs de Pt fotodepositadas sobre dominios sp^2 satisfacen ambos efectos, es decir, el efecto electrónico y efecto químico. Por lo tanto, la mejora en la cinética electroquímica de la reacción del electrodo de hidrógeno se debe a un fenómeno bifuncional del soporte.



2.7 CONCLUSIONES

El incremento en la actividad electrocatalítica del material Pt/p-CNT para la cinética del electrodo de hidrógeno, en medio alcalino, se puede atribuir claramente a dos efectos: i) los dominios extensos grafiticos del material soporte facilita el poder oxofílico de la superficie, favoreciendo la adsorción de especies reactivas OH_{ads} a un valor de potencial más negativo, removiendo el intermediario H_{ads} producido en la reacción de Volmer; y ii) el efecto de la fuerte interacción metal-soporte, el cual resulta de la hibridación de los orbitales d del Pt con los dominios sp^2 del carbono, trae como consecuencia la modificación de las propiedades electrónicas de las NPs de Pt, lo que permite la disminución de la interacción Pt- H_{ads} y, simultáneamente, favorecer el suministro de especies OH_{ads} .

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zhao, S.; Yan, L.; Luo, H.; Mustain, W.; Xu, H., Recent progress and perspectives of bifunctional oxygen reduction/evolution catalyst development for regenerative anion exchange membrane fuel cells. *Nano Energy* **2018**, *47*, 172.
2. Wang, Y.; Leung, D. Y. C.; Xuan, J.; Wang, H., A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and microfluidic fuel cell. *Renew. Sust. Energ Rev.* **2017**, *75*, 775.
3. Vij, V.; Sultan, S.; Harzandi, A. M.; Meena, A.; Tiwari, J. N.; Lee, W.-G.; Yoon, T.; Kim, K. S., Nickel-Based Electrocatalysts for Energy-Related Applications: Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions. *ACS Catal.* **2017**, *7* (10), 7196.
4. Osgood, H.; Devaguptapu, S. V.; Xu, H.; Cho, J.; Wu, G., Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. *Nano Today* **2016**, *11* (5), 601.
5. Durst, J.; Siebel, A.; Simon, C.; Hasché, F.; Herranz, J.; Gasteiger, H. A., New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (7), 2255.
6. Zheng, J.; Sheng, W.; Zhuang, Z.; Xu, B.; Yan, Y., Universal dependence of hydrogen oxidation and evolution reaction activity of platinum-group metals on pH and hydrogen binding energy. *Sci. Adv.* **2016**, *2*, e1501602.
7. Sheng, W.; Myint, M.; Chen, J. G.; Yan, Y., Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (5), 1509.
8. Sheng, W.; Zhuang, Z.; Gao, M.; Zheng, J.; Chen, J. G.; Yan, Y., Correlating hydrogen oxidation and evolution activity on platinum at different pH with measured hydrogen binding energy. *Nat Commun* **2015**, *6*, 5848.
9. Strmcnik, D.; Uchimura, M.; Wang, C.; Subbaraman, R.; Danilovic, N.; van der Vliet, D.; Paulikas, A. P.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M., Improving the hydrogen oxidation reaction rate by promotion of hydroxyl adsorption. *Nat Chem* **2013**, *5* (4), 300.



10. Davydova, E. S.; Mukerjee, S.; Jaouen, F.; Dekel, D. R., Electrocatalysts for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Electrolytes. *ACS Catal.* **2018**, *8* (7), 6665.
11. Campos-Roldan, C. A.; Ramos-Sanchez, G.; Gonzalez-Huerta, R. G.; Vargas Garcia, J. R.; Balbuena, P. B.; Alonso-Vante, N., Influence of sp^3 - sp^2 Carbon Nanodomains on Metal/Support Interaction, Catalyst Durability, and Catalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, *8* (35), 23260.
12. Campos-Roldán, C. A.; González-Huerta, R. G.; Alonso-Vante, N., The oxophilic and electronic effects on anchored platinum nanoparticles on sp^2 carbon sites: The hydrogen evolution and oxidation reactions in alkaline medium. *Electrochim. Acta* **2018**, *283*, 1829.
13. Alonso-Vante, N., Photocatalysis an enhancer of electrocatalytic process. *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**.
14. Ma, J.; Habrioux, A.; Luo, Y.; Ramos-Sanchez, G.; Calvillo, L.; Granozzi, G.; Balbuena, P. B.; Alonso-Vante, N., Electronic interaction between platinum nanoparticles and nitrogen-doped reduced graphene oxide: effect on the oxygen reduction reaction. *J. Mat. Chem. A* **2015**, *3* (22), 11891.
15. Ma, J.; Habrioux, A.; Guignard, N.; Alonso-Vante, N., Functionalizing Effect of Increasingly Graphitic Carbon Supports on Carbon-Supported and TiO_2 -Carbon Composite-Supported Pt Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (41), 21788.
16. Ma, J.; Habrioux, A.; Pisarek, M.; Lewera, A.; Alonso-Vante, N., Induced electronic modification of Pt nanoparticles deposited onto graphitic domains of carbon materials by UV irradiation. *Electrochem. Commun.* **2013**, *29*, 12.
17. Andrews, R.; Jacques, D.; Rao, A. M.; Derbyshire, F.; Qian, D.; Fan, X.; Dickey, E. C.; Chen, J., Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *303*, 467.
18. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Phys. Reports* **2005**, *409* (2), 47.
19. Bittencourt, C.; Hecq, M.; Felten, A.; Pireaux, J. J.; Ghijsen, J.; Felicissimo, M. P.; Rudolf, P.; Drube, W.; Ke, X.; Van Tendeloo, G., Platinum-carbon nanotube interaction. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *462* (4-6), 260-264.
20. Campos-Roldán, C. A.; Ramos-Sánchez, G.; Gonzalez-Huerta, R. G.; Vargas García, J. R.; Balbuena, P. B.; Alonso-Vante, N., Influence of sp^3 - sp^2 Carbon Nanodomains on Metal/Support Interaction, Catalyst Durability, and Catalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 23260.
21. Ma, J.; Habrioux, A.; Morais, C.; Lewera, A.; Vogel, W.; Verde-Gómez, Y.; Ramos-Sanchez, G.; Balbuena, P. B.; Alonso-Vante, N., Spectroelectrochemical Probing of the Strong Interaction between Platinum Nanoparticles and Graphitic Domains of Carbon. *ACS Catal.* **2013**, *3* (9), 1940.
22. Ma, J.; Habrioux, A.; Guignard, N.; Alonso-Vante, N., The Functionalizing Effect of Increasingly Graphitic Carbon Supports on Carbon-Supported and TiO_2 -Carbon Composite-Supported Pt Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (41), 21788.
23. Estudillo-Wong, L. A.; Ramos-Sanchez, G.; Calvillo, L.; Granozzi, G.; Alonso-Vante, N., Support Interaction Effect of Platinum Nanoparticles on Non-, Y-, Ce-Doped Anatase and Its Implication on the ORR in Acid and Alkaline Media. *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 3264.



24. Fu, Q.; Wagner, T.; Olliges, S.; Carstanjen, H.-D., Metal–Oxide Interfacial Reactions: Encapsulation of Pd on TiO₂ (110). *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (2), 944.
25. Pan, C.-J.; Tsai, M.-C.; Su, W.-N.; Rick, J.; Akalework, N. G.; Agegnehu, A. K.; Cheng, S.-Y.; Hwang, B.-J., Tuning/exploiting Strong Metal-Support Interaction (SMSI) in Heterogeneous Catalysis. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **2017**, *74*, 154.
26. Solla-Gullón, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., CO monolayer oxidation on semi-spherical and preferentially oriented (100) and (111) platinum nanoparticles. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8* (1), 189.
27. Guerin, S.; Hayden, B.; Lee, C.; Mormiche, C.; Owen, J.; Russell, A., Combinatorial Electrochemical Screening of Fuel Cell Electrocatalysts. *J. Comb. Chem.* **2004**, *6*, 149.
28. Maillard, F.; Eikerling, M.; Cherstiouk, O. V.; Schreier, S.; Savinova, E.; Stimming, U., Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility. *Farad. Discuss.* **2004**, *125*, 357.
29. Maillard, F.; Schreier, S.; Hanzlik, M.; Savinova, E. R.; Weinkauff, S.; Stimming, U., Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (2), 385.
30. Arenz, M.; Mayrhofer, K.; Stamenkovic, V.; Blizanac, B.; Tomoyuki, T.; Ross, P.; Markovic, N., The Effect of the Particle Size on the Kinetics of CO Electrooxidation on High Surface Area Pt Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6819.
31. Andreaus, B.; Maillard, F.; Kocylo, J.; Savinova, E. R.; Eikerling, M., Kinetic modeling of CO_{ad} monolayer oxidation on carbon-supported platinum nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (42), 21028.
32. Zhdanov, V. P.; Kasemo, B., Simulation of CO electrooxidation on nm-sized supported Pt particles: stripping voltammetry. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *376* (1-2), 220.
33. Urchaga, P.; Baranton, S.; Coutanceau, C.; Jerkiewicz, G., Electro-oxidation of CO_{chem} on Pt nanosurfaces: solution of the peak multiplicity puzzle. *Langmuir* **2012**, *28* (7), 3658.
34. Mayrhofer, K. J. J.; Arenz, M.; Blizanac, B. B.; Stamenkovic, V.; Ross, P. N.; Markovic, N. M., CO surface electrochemistry on Pt-nanoparticles: A selective review. *Electrochim. Acta* **2005**, *50* (25-26), 5144.
35. López-Cudero, A.; Cuesta, A.; Gutiérrez, C., Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrodes: The origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part 1: Pt(111). *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *579* (1), 1.
36. López-Cudero, A.; Cuesta, A.; Gutiérrez, C., Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrodes: The origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part 2: Pt(100). *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *586* (2), 204.
37. Cuesta, A.; Couto, A.; Rincón, A.; Pérez, M. C.; López-Cudero, A.; Gutiérrez, C., Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrodes: The origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part 3: Pt(poly). *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *586* (2), 184.
38. Schmidt, T. J.; Ross, P. N.; Markovic, N. M., Temperature-Dependent Surface Electrochemistry on Pt Single Crystals in Alkaline Electrolyte: Part 1: CO Oxidation. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (48), 12082.



39. Wang, Y.; Wang, G.; Li, G.; Huang, B.; Pan, J.; Liu, Q.; Han, J.; Xiao, L.; Lu, J.; Zhuang, L., Pt–Ru catalyzed hydrogen oxidation in alkaline media: oxophilic effect or electronic effect? *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (1), 177.
40. Cao, Z.; Li, H.; Zhan, C.; Zhang, J.; Wang, W.; Xu, B.; Lu, F.; Jiang, Y.; Xie, Z.; Zheng, L., Monocrystalline platinum-nickel branched nanocages with enhanced catalytic performance towards the hydrogen evolution reaction. *Nanoscale* **2018**, *10* (11), 5072.
41. Marković, N. M.; Schmidt, T. J.; Grgur, B. N.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J.; Ross, P. N., Effect of Temperature on Surface Processes at the Pt(111)–Liquid Interface: Hydrogen Adsorption, Oxide Formation, and CO Oxidation. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (40), 8568.
42. Rheinländer, P. J.; Herranz, J.; Durst, J.; Gasteiger, H. A., Kinetics of the Hydrogen Oxidation/Evolution Reaction on Polycrystalline Platinum in Alkaline Electrolyte Reaction Order with Respect to Hydrogen Pressure. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (14), F1448.
43. Kondo, T.; Iwasaki, Y.; Honma, Y.; Takagi, Y.; Okada, S.; Nakamura, J., Formation of nonbonding π electronic states of graphite due to Pt–C hybridization. *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (23), 233408.
44. Wang, Y.; Wang, G.; Li, G.; Huang, B.; Pan, J.; Liu, Q.; Han, J.; Xiao, L.; Lu, J.; Zhuang, L., Pt–Ru catalyzed hydrogen oxidation in alkaline media: oxophilic effect or electronic effect? *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (1), 177.
45. Rheinländer, P. J.; Herranz, J.; Durst, J.; Gasteiger, H. A., Kinetics of the Hydrogen Oxidation/Evolution Reaction on Polycrystalline Platinum in Alkaline Electrolyte Reaction Order with Respect to Hydrogen Pressure. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (14), F1448.
46. Sheng, W.; Gasteiger, H. A.; Shao-Horn, Y., Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (11), B1529.
47. Ayres, Z. J.; Borrill, A. J.; Newland, J. C.; Newton, M. E.; Macpherson, J. V., Controlled sp^2 Functionalization of Boron Doped Diamond as a Route for the Fabrication of Robust and Nernstian pH Electrodes. *Analytical chemistry* **2016**, *88* (1), 974.
48. Garcia-Segura, S.; Vieira dos Santos, E.; Martínez-Huitle, C. A., Role of sp^3/sp^2 ratio on the electrocatalytic properties of boron-doped diamond electrodes: A mini review. *Electrochem. Commun.* **2015**, *59*, 52.
49. Kozbial, A.; Zhou, F.; Li, Z.; Liu, H.; Li, L., Are Graphitic Surfaces Hydrophobic? *ACS Chem Res* **2016**, *49* (12), 2765.
50. Estudillo-Wong, L. A.; Ramos-Sanchez, G.; Calvillo, L.; Granozzi, G.; Alonso-Vante, N., Support Interaction Effect of Platinum Nanoparticles on Non-, Y-, Ce-Doped Anatase and Its Implication on the ORR in Acid and Alkaline Media. *ChemElectroChem* **2017**, *4* (12), 3264.
51. Strmcnik, D.; Uchimura, M.; Wang, C.; Subbaraman, R.; Danilovic, N.; van der, V.; Paulikas, A. P.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M., Improving the hydrogen oxidation reaction rate by promotion of hydroxyl adsorption. *Nat Chem* **2013**, *5* (4), 300–306.

Capítulo III

Síntesis y Caracterización de
Nanoestructuras a base de
Níquel y su Evaluación para la
Reacción del Electrodo de
Hidrógeno en Medio Alcalino



RESUMEN

Al extrapolar el conocimiento adquirido del estudio de los metales nobles (efecto bifuncional del material soporte con nanopartículas metálicas) y la actividad del Ni, en este capítulo se analiza y se discute el desempeño electrocatalítico de hetero-estructuras NiO-Ni soportadas en dos diferentes materiales de carbono (carbón XC-72 Vulcan y nanotubos de carbono) para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino.

Los resultados ponen en evidencia las ventajas que posee el material híbrido NiO-Ni/CNT, en términos de la densidad de corriente de intercambio, para favorecer la cinética de la reacción del electrodo de hidrógeno (0.36 mA cm^{-2}), registrándose un desempeño superior al material comercial Pd/C (0.05 mA cm^{-2}) y competitivo respecto al material comercial Pt/C (0.56 mA cm^{-2}). El alto desempeño del electrocatalizador NiO-Ni/CNT se relacionó con dos fenómenos simultáneos: i) el efecto sinérgico que resulta de la coexistencia, en la misma interfaz, de las especies NiO y Ni, donde el Ni representa los sitios de adsorción y disociación del hidrógeno, mientras que el NiO modula la adsorción de las especies OH, removiendo los intermediarios adsorbidos en la superficie y, por lo tanto, favoreciendo la velocidad de reacción; y ii) la modificación de la propiedad electrónica del Ni al interactuar con los dominios del material soporte CNT, alterando las propiedades de adsorción de la superficie con las especies H-OH, H_{ads} y OH_{ads} .



3.1 INTRODUCCIÓN

Actualmente, los metales nobles (Pt, Ru, Pd) son considerados los mejores electrocatalizadores para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino; sin embargo, su escasez y, por ende, su costo elevado, limitan el escalamiento masivo de los dispositivos de conversión energética a base de hidrógeno. Por consiguiente, es imperativa la búsqueda de electrocatalizadores libres de metales nobles capaces de satisfacer los requerimientos de actividad, estabilidad y costo. No obstante, en la actualidad, este es uno de los objetivos más importantes y desafiantes para coadyuvar el desarrollo de las *tecnologías del hidrógeno*.

Desde las primeras observaciones en el siglo XX, la actividad del Ni para la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER), en medio alcalino, ha generado una gran motivación para su aplicación. Esta se deriva del enorme interés en la comprensión del mecanismo de la reacción, con el fin de favorecer la actividad electrocatalítica mediante la modificación de las propiedades de los electrodos.¹ Un ejemplo representativo es el Níquel Raney, el cual es utilizado ampliamente a nivel industrial para el proceso de producción de hidrógeno en medio alcalino. Por otro lado, los electrodos de Ni han sido empleados para estudiar la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) en medio alcalino. Floner et al.² demostraron que la HOR en electrodos de Ni es sensible a la estructura cristalina. La actividad electrocatalítica para la HOR, en función de los planos cristalinos del Ni, decrece en el orden (110) > (100) > (111), siendo el Ni (110) seis veces más activo respecto al Ni policristalino.² Se han propuesto diversos enfoques relacionados con la morfología, estructura y composición de estos electrodos, mediante el uso de la nanotecnología y la ciencia de materiales, para favorecer la cinética de la HER y/o la HOR en medio alcalino.^{1,3}

A pesar de que la información disponible sobre materiales libres de metales nobles para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino es limitada,³ estudios recientes sugieren que las nanoestructuras de Ni soportadas en materiales de carbono poseen un gran potencial para acelerar la cinética electroquímica de esta reacción.⁴⁻¹³ Es importante contrastar que la interacción de nanoestructuras de Ni y nanotubos de carbono producen desempeños electrocatalíticos considerables para la HER^{4, 6-7, 12} y la HOR⁴ en soluciones alcalinas.

Por ejemplo, Zhuang et al.⁴ prepararon y evaluaron nanopartículas de Ni soportadas en nanotubos de carbono dopados con N (Ni/N-CNT), para la HOR en una solución 0.1 M KOH. A pesar de que el material soporte N-CNT presenta un comportamiento inerte para la HOR, la incorporación de las nanopartículas de Ni promueve un incremento sustancial



(factor de 21) respecto a las nanopartículas de Ni sin soportar. Dicha observación es una clara evidencia del efecto del material soporte. Los autores concluyeron que la interacción entre nanopartículas de Ni y los sitios dopados en los bordes de la red gráfica favorece sustancialmente la actividad electrocatalítica en la HOR, debido al incremento de los sitios catalíticos disponibles y el debilitamiento de la interacción Ni-H.

Adicionalmente, se conoce de la industria que el Ni es un metal utilizado para catalizar reacciones de hidrogenación de compuestos orgánicos,¹⁴ donde se ha establecido que las moléculas de hidrógeno pueden adsorberse y disociarse en la superficie del Ni. Al promover la migración de los átomos de hidrógeno, es posible incrementar la velocidad de la reacción, mediante el llamado efecto *spillover*.¹⁵ El efecto *spillover* es la migración, sobre la superficie de un material soportado, de especies reactivas o intermediarios (en este caso específico, átomos de hidrógeno) adsorbidos en un centro metálico (donde estas especies se originan) a través del material soporte.¹⁵ Con base en lo propuesto por Cong et al.,³ las reacciones de hidrogenación de compuestos orgánicos y la HER/HOR involucran a la especie H_{ads} como intermediario de la reacción. Por consecuencia, al tomar como modelo a los catalizadores para la hidrogenación de compuestos orgánicos, es posible extraer información importante para incrementar la velocidad de la HER/HOR.³ Por lo tanto, el efecto *spillover* podría considerarse como un parámetro clave para diseñar electrocatalizadores altamente eficientes para la reacción del electrodo de hidrógeno.

No obstante, la superficie del Ni es propensa a la oxidación en condiciones ambiente, promoviendo la formación de numerosas capas de especies oxigenadas, principalmente NiO y $Ni(OH)_2$.^{6, 10, 16} Estudios recientes muestran un incremento sustancial de la actividad electrocatalítica en sistemas donde el Ni coexiste con especies oxidadas, como por ejemplo, $Ni(OH)_2$ ¹⁷ o NiO_x .^{4, 6-7, 12, 18} Dicho incremento en la actividad se atribuye al efecto sinérgico entre las especies oxidadas (sitios donde se lleva a cabo la disociación del agua) y las especies metálicas de Ni adyacentes (regiones para la adsorción del átomo de hidrógeno¹⁷). Un ejemplo sobresaliente de este enfoque está mostrado por Oshchepkov et al., quienes propusieron que una cantidad significativa de NiO coexiste con Ni, en la misma superficie, y permite un mejor rendimiento para la HOR.⁹⁻¹⁰ Este peculiar fenómeno se observó en electrodos másicos de Ni (barras metálicas con tratamientos de oxidación química o electroquímica) y nanopartículas de Ni producidas por electrodeposición. En efecto, los cálculos correspondientes por DFT y simulaciones microcinéticas determinan que la adsorción del intermediario H_{ads} se debilita por la presencia de la especie NiO. Más importante, los autores concluyeron que la HOR procede vía el mecanismo Heyrovsky-Volmer en superficies puras de Ni; mientras que, en una interfaz NiO-Ni, la reacción procede mediante el mecanismo Tafel-Volmer.¹⁰



Bajo este contexto, en este capítulo se discute la hetero-estructuras del tipo NiO-Ni usando dos diferentes materiales soporte: nanotubos de carbono y carbón Vulcan (referencia) para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino.

3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- **Síntesis de los materiales**

Las partículas de NiO-Ni fueron preparadas y soportadas sobre carbón XC-72 Vulcan (Cabot; etiquetado como C) o nanotubos de carbono (Sigma-Aldrich, diámetro externo e interno de 10-15 nm y 2-6 nm, respectivamente; etiquetado como CNT). Los catalizadores híbridos fueron sintetizados siguiendo un proceso de reducción en dos etapas⁴ con algunas modificaciones. En resumen, 250 mg del material soporte (C o CNT) y 2.62 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 98%) fueron mezclados en 50 mL de agua desionizada mediante un baño ultrasónico, durante 30 min. La suspensión resultante fue enfriada hasta 4 °C (por medio de un baño de hielo) y sometida a agitación bajo una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, una solución de NaBH_4 (186 mg en 20 mL de etanol) fue añadida gota por gota. Después de 2 h de agitación, la suspensión resultante fue transferida a una autoclave de teflón con chaqueta de acero inoxidable. Al reactor se añadieron 5 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH , Sigma Aldrich, 30%) y 2 mL de hidracina monohidratada ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 65%). La autoclave fue sellada y sometida a un proceso hidrotermal, a 150 °C por 12 h. El producto final fue lavado constantemente con agua desionizada y filtrado al vacío. Finalmente, el sólido recuperado se secó a 60 °C durante toda la noche.

- **Caracterización de los materiales**

Espectroscopía Raman: Con el fin de identificar los dominios de la superficie de los materiales soporte, se empleó la técnica de espectroscopia Raman, utilizando un equipo Horiba Jobin Yvon HR 800 con un láser de 532 nm, realizando el barrido en un rango de frecuencia de 100-3000 cm^{-1} . El análisis de deconvolución de los espectros obtenidos se llevó a cabo con ayuda del software Fitik, proponiendo perfiles Lorentzianos y Gaussianos.

Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente: El análisis cuantitativo elemental se llevó a cabo disolviendo 10-15 mg de muestra sólida en 50 mL de una mezcla de ácidos (2.5 mL de HNO_3 al 68%, 2 mL de HCl al 34-37%, 0.5 mL de HF al 47-51%, 3 mL de H_3BO_3 y 42 mL de agua). La mineralización total se realizó en un horno de microondas Anton-Paar Multiwave Pro con 600 W durante 40 min.



Difracción de rayos X: La estructura cristalina de los catalizadores se exploró con un difractor de rayos X Bruker D8 Advance, equipado con una fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ (0.15418 nm) filtrada con Ni. El tamaño de paso y el tiempo por paso se fijaron, respectivamente, en 0.02° y 3 s, en el rango de $2\theta = 10-90^\circ$.

Microscopía electrónica de transmisión: La morfología de los catalizadores se estudió utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 2100, operando a 200 kV. Las muestras se prepararon al dispersar el material en isopropanol utilizando un baño ultrasónico durante 30 min. Posteriormente, se depositó una alícuota sobre una rejilla de cobre, dejándose secar a temperatura ambiente.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X: Las especies químicas presentes en los catalizadores y los materiales soporte fueron analizados con las líneas de fotoemisión C 1s, N 1s, O 1s y Ni 2p. Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente, en un sistema de ultra-alto vacío, equipado con un analizador de electrones Omicron, operando a una presión base de 10^{-9} mbar. Los espectros de fotoemisión a nivel del núcleo (*core-level*) se adquirieron usando una fuente de rayos X Al $\text{K}\alpha$ no monocromatizada (1486.7 eV). Las regiones espectrales individuales se registraron utilizando pasos de 0.1 eV, tiempos de medición de 0.5 s y energía de paso de 20 eV.

Mediciones electroquímicas: La caracterización electroquímica se llevó a cabo siguiendo el protocolo experimental descrito en el Anexo I, donde todos los potenciales reportados se encuentran referidos al RHE. El ionómero utilizado para las mediciones en la solución alcalina fue AS4 ionomer®, Tukuyama. En el caso de los materiales compuestos de Ni, la voltametría cíclica se llevó a cabo en el rango de potencial de -1.0 V a 0.6 V, en una solución 0.1 M KOH saturada con N_2 . Las curvas de polarización se registraron en electrolito saturado con H_2 , en el rango de potencial de -0.1 a 0.4 V, a 5 mV s^{-1} , a diferentes velocidades de rotación (400, 900, 1600 y 2500 rpm).

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los materiales soporte (C y CNT) se caracterizaron mediante el análisis de deconvolución de los espectros Raman, ver la Figura 3.1. La discusión correspondiente a la interpretación de cada banda identificada está descrita en la Sección 2.2.2. El espectro perteneciente a C refleja el carácter amorfo de la superficie del material, donde el grado de defectos es elevado y la asimetría de los ejes sigue la misma tendencia. Sin embargo, se observa la presencia de nanodominios grafíticos. Por el otro lado, el espectro de CNT sugiere la presencia de capas de carbón amorfo sobre la estructura tubular, así como otros

defectos sobre la superficie, por ejemplo vacancias, bordes de la red grafitica, dominios con cambios de simetría o curvaturas, entre otros. Es importante mencionar que en dichas regiones se forman los grupos funcionales,¹⁹ principalmente aquellos donde participa el oxígeno.

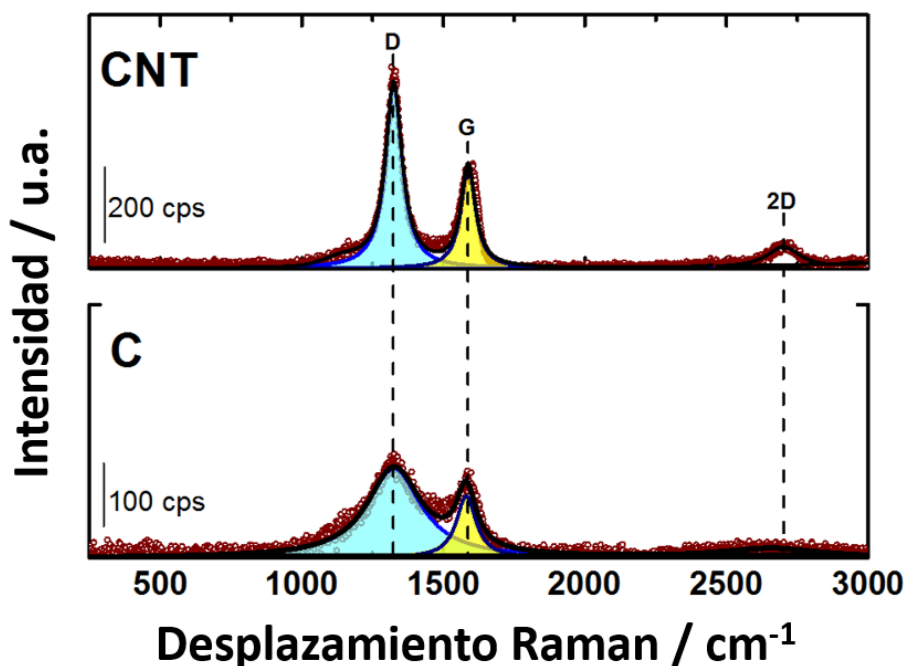


Figura 3.1. Análisis de deconvolución de los espectros Raman de los materiales soporte C y CNT. Los espectros se registraron en un intervalo de frecuencia de 100-3000 cm^{-1} , con un láser de 532 nm.

El método y entendimiento de la síntesis de los electrocatalizadores desempeñan un papel de suma importancia en las propiedades de los mismos. Zhuang et al.⁴ propusieron que, durante el proceso hidrotérmal, la N_2H_4 actúa como fuente de nitrógeno para el proceso de dopaje de la red grafitica de los nanotubos de carbono. No obstante, Wojcieszak et al.¹⁴ sugirieron que la N_2H_4 solo promueve y regula la reducción de los iones del precursor de Ni adsorbidos en la superficie de los nanotubos de carbono. Con el fin de elucidar el efecto de la N_2H_4 sobre el mismo material soporte (CNT), se compararon los materiales sintetizados únicamente con el NaBH_4 como agente reductor (de ahora en adelante NiO-Ni/CNT NaBH_4) y los materiales obtenidos al utilizar NaBH_4 y N_2H_4 como agentes reductores (NiO-Ni/CNT N_2H_4). Las micrografías de TEM, Figura 3.2, revelan la presencia de aglomerados sobre la superficie del material NiO-Ni/CNT NaBH_4 ; mientras que, para el material NiO-Ni/CNT N_2H_4 , las micrografías claramente muestran la presencia de NPs homogéneamente dispersas sobre la superficie tubular, con un tamaño promedio de 2.09 nm.

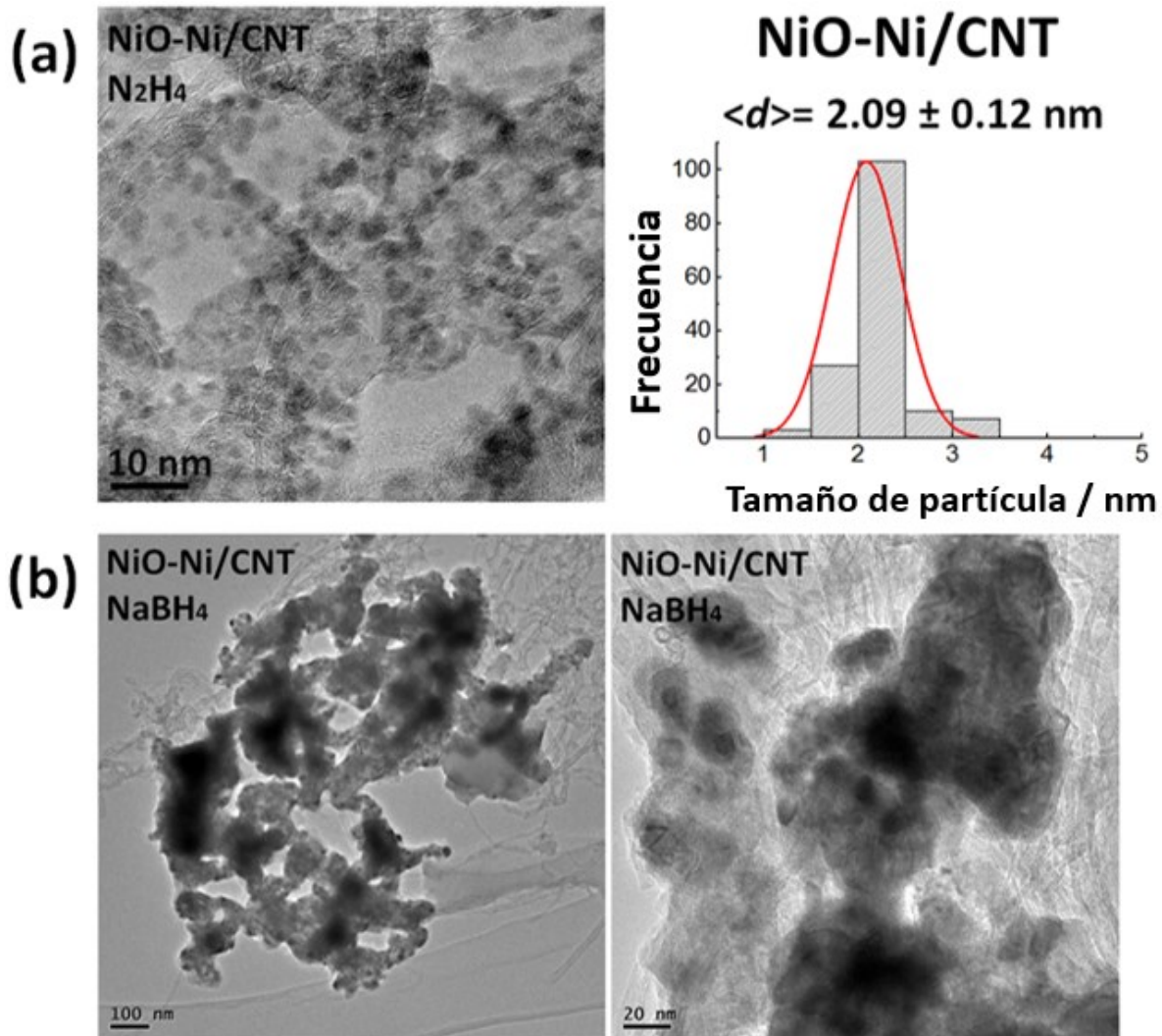


Figura 3.2. Micrografías representativas de TEM de los materiales NiO-Ni/CNT (a) N₂H₄; y (b) NaBH₄. Así mismo, se muestra un histograma de distribución de tamaño de partícula para el material NiO-Ni/CNT N₂H₄.

El análisis elemental por espectrometría de dispersión de rayos X de ambos materiales, Figura 3.3, confirmó que las regiones con mayor contraste se relacionan con partículas de Ni y NiO. Cabe hacer mención que, para el material NiO-Ni/CNT NaBH₄, se ha detectado la presencia de Cl y Na, advirtiendo una remoción parcial de los remanentes de la reacción de síntesis, lo cual se debe monitorear y evitar realizando mayor número de lavados. La ausencia de dichos elementos en el espectro del material NiO-Ni/CNT N₂H₄ sugiere una remoción total.

La formación de partículas con ordenamiento cristalino fue confirmada por los patrones de difracción de rayos X (ver la Figura 3.4a), donde se identificaron las señales correspondientes al carbón gráfico ($2\theta = 28.05^\circ$), y al níquel metálico ($2\theta = 38.14^\circ$ y

52.27°); mientras que las reflexiones atribuidas al óxido de níquel ($2\theta = 36.84^\circ$ y 61.06°) solo se detectaron en el material NiO-Ni/CNT N_2H_4 .

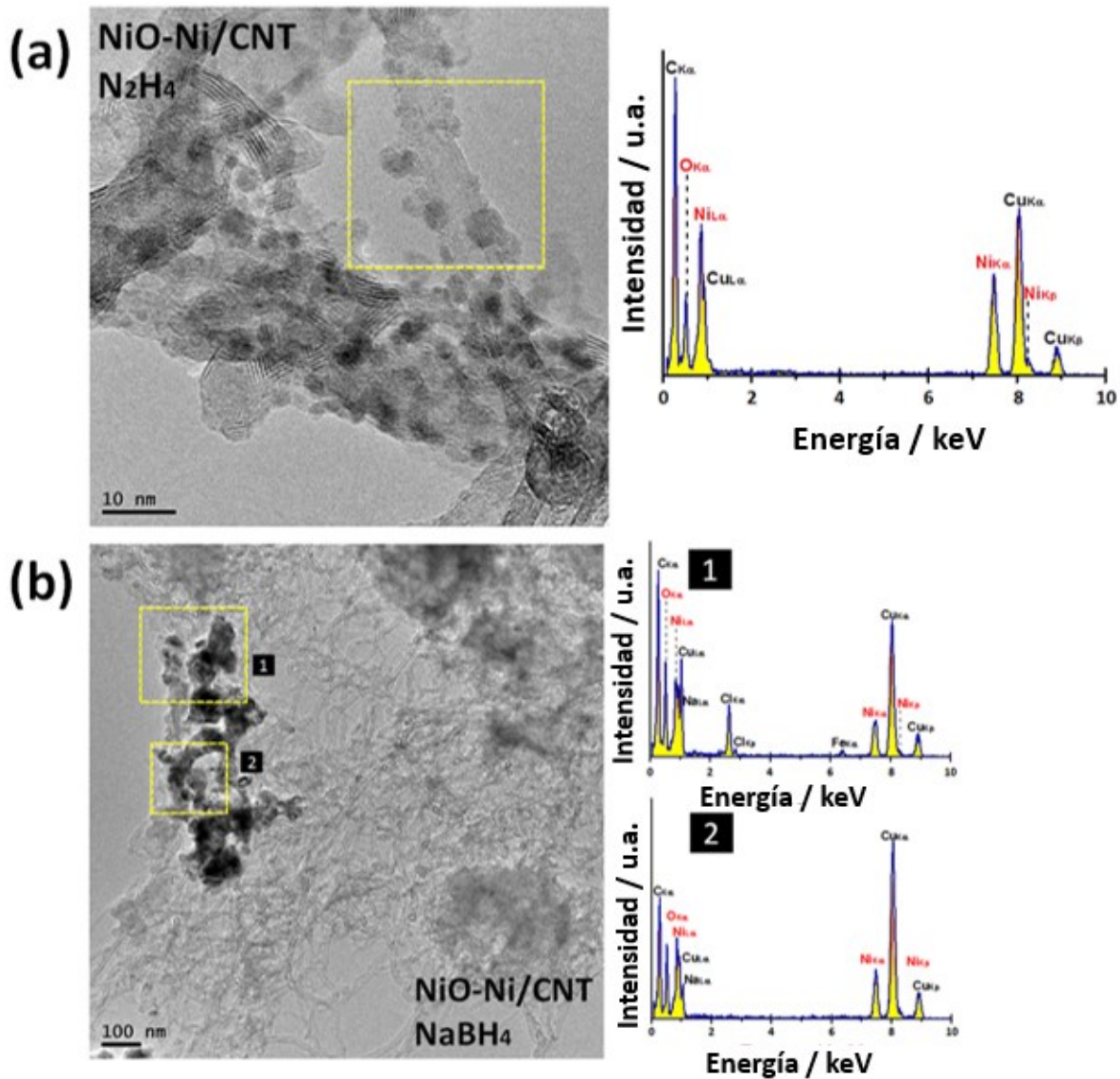


Figura 3.3. Micrografías representativas de TEM y espectros de dispersión de rayos X de los materiales NiO-Ni/CNT (a) N_2H_4 ; y (b) $NaBH_4$.

Se puede observar, sin embargo, que las reflexiones atribuidas al Ni, en el patrón del material NiO-Ni/CNT N_2H_4 , son de menor intensidad, sugiriendo una longitud menor de los dominios cristalinos, es decir, un tamaño de partícula menor. Este resultado es consistente con las observaciones en TEM.

Adicionalmente, las líneas de fotoemisión de la región N 1s, Figura 3.4b, demuestran la ausencia de nitrógeno en ambos materiales, confirmando que el dopaje de la red gráfica

no se llevó a cabo durante el proceso hidrotérmal. Como se mencionó líneas arriba, Zhuang et al.⁴ argumentaron que la N_2H_4 permite un mayor grado de cristalización de las partículas de Ni y, principalmente, el dopaje con N de la estructura de carbono. Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que la N_2H_4 solo actúa como un agente reductor de los iones metálicos adsorbidos en la superficie, controlando la dispersión y el tamaño de las partículas metálicas a lo largo de la superficie del material soporte.

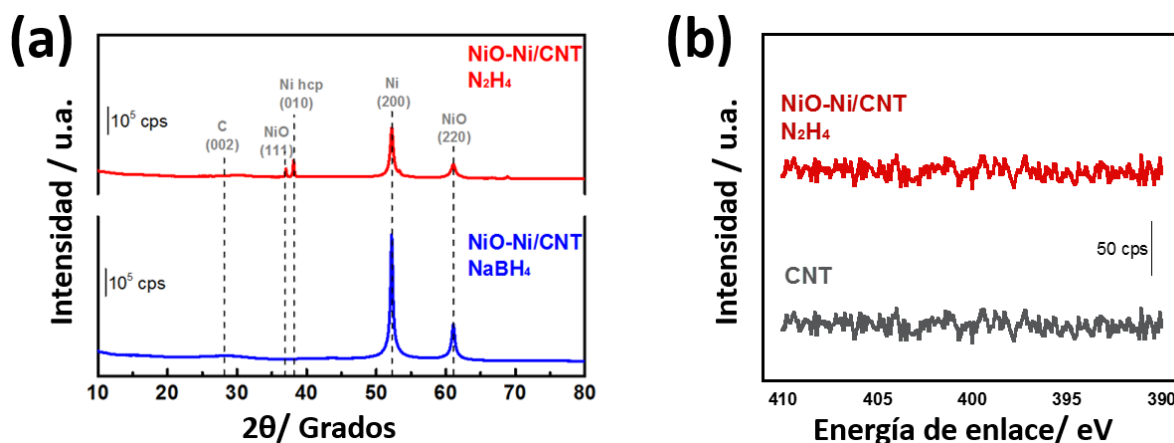
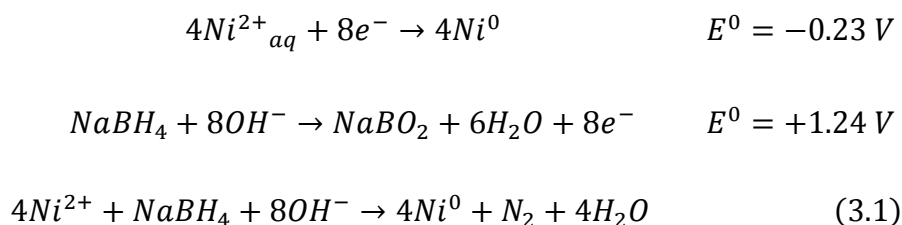
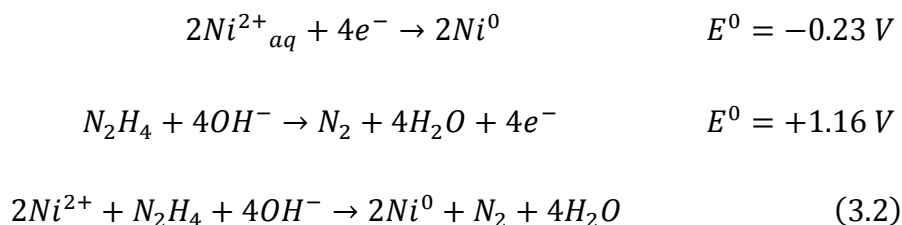


Figura 3.4. a) Patrones de difracción de rayos X; y b) líneas de fotoemisión N 1s de los materiales NiO-Ni/CNT N_2H_4 y NiO-Ni/CNT $NaBH_4$.

La N_2H_4 y el $NaBH_4$ son, ciertamente, agentes reductores fuertes, los cuales poseen potenciales de reducción estándar (E°) de $-1.16 V^{20}$ y $-1.24 V$,²¹ respectivamente. El poder reductor del $NaBH_4$ es mayor, ya que su E° es más negativo. El proceso de reducción del precursor de Ni, asistido con el $NaBH_4$ es:



Mientras que la reducción asistida por la N_2H_4 es:



La cuantitividad de la reducción entre estos dos agentes estriba en la diferencia del potencial termodinámico, ΔE° , para llevar a cabo las reacciones (3.1) y (3.2), donde el valor de ΔE° es de +1.01 V y +0.93 V, respectivamente. A pesar de la proximidad de ΔE° de ambos sistemas, el proceso de reducción del Ni muestra resultados completamente diferentes. El análisis TEM, por ejemplo, pone en manifiesto que la reducción asistida por el NaBH_4 es tan cuantitativa que promueve la aglomeración de las partículas metálicas. Por el contrario, la reducción asistida con la N_2H_4 aparenta ser más controlada y paulatina, produciendo una mejor dispersión y tamaño de las partículas metálicas sobre el material soporte.

3.4 EFECTO DEL MATERIAL SOPORTE

Con el fin de explorar el impacto de las propiedades del material soporte en el desempeño del material híbrido, se compararon las estructuras de NiO-Ni soportadas en C y CNT. Dichos catalizadores se sintetizaron bajo el mismo protocolo experimental.⁴ Con base en las micrografías de TEM, Figura 3.5, las propiedades morfológicas de las estructuras metálicas permanecieron similares, es decir, se logró la nucleación de NPs homogéneamente dispersas a través de la superficie de los diferentes materiales soporte.

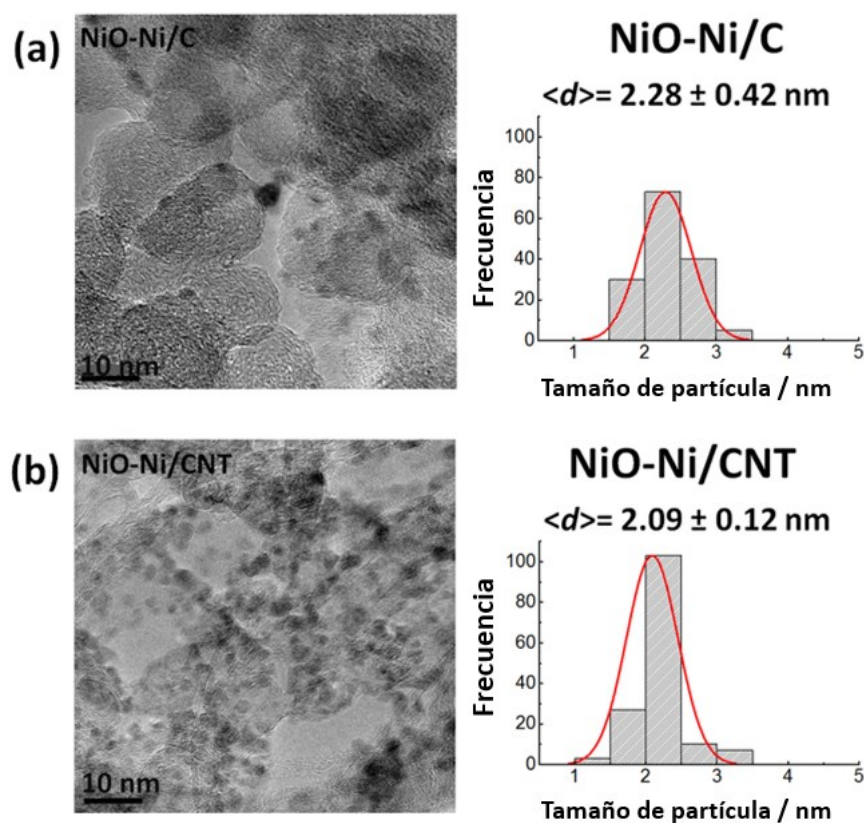


Figura 3.5. Micrografías representativas de TEM de los materiales (a) NiO-Ni/C; y (b) NiO-Ni/CNT. Así mismo, se muestra un histograma de distribución de tamaño de partícula para cada material.

Los tamaños de partícula promedio (estimados por medio del análisis de las micrografías de TEM) son 2.28 nm y 2.09 nm para los materiales NiO-Ni/CNT y NiO-Ni/C, respectivamente.

El análisis de TEM de alta resolución facilitó la identificación de planos atómicos con ordenamiento cristalino en las estructuras metálicas (ver la Figura 3.6). Los planos cristalinos identificados fueron Ni (200) y NiO (111), con distancias interplanares de 0.175 nm y 0.242 nm, respectivamente. Los patrones de difracción de electrones (insertos en la Figura 3.6) y de rayos X (Figura 3.4a) consolidan el resultado anterior. Como complemento, el análisis químico cuantitativo confirmó una composición de Ni de $42.3 \pm 0.47\%$ (NiO-Ni/C) y $41.0 \pm 0.47\%$ (NiO-Ni/CNT).

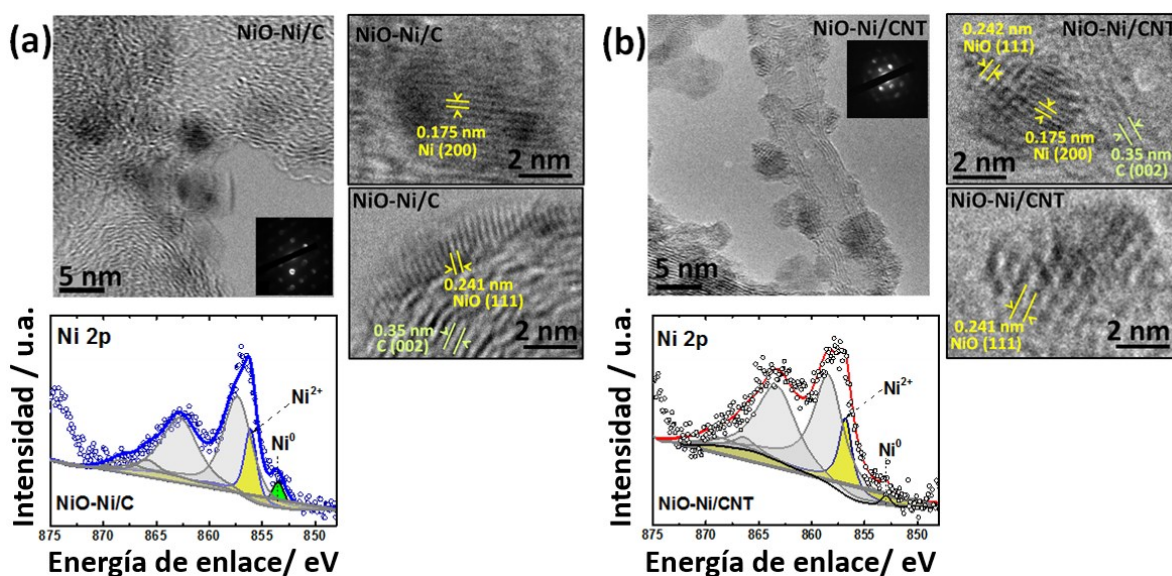


Figura 3.6. Micrografías representativas de TEM de alta resolución, y análisis de deconvolución de las líneas de fotoemisión Ni 2p de los materiales (a) NiO-Ni/C; y (b) NiO-Ni/CNT. Los insertos correspondientes muestran un patrón de difracción de electrones.

La Figura 3.6 muestra las líneas de fotoemisión de la región Ni 2p, confirmando la presencia de dos estados de oxidación del Ni: la fase metálica (ca. 853.5 eV) y la fase de óxido (ca. 856.5 eV). A mayor valor de energía de enlace, es posible observar las señales ligadas a los satélites de Ni. La formación de los óxidos de Ni se encuentra vinculada con el contacto de la superficie metálica con el aire.

Hasta este punto, se puede concluir que se sintetizaron exitosamente NPs de NiO-Ni (tamaño promedio de ca. 2 nm), con una composición másica de Ni de aproximadamente 41%, en dos diferentes materiales soporte (C y CNT). No obstante, el análisis de las líneas

de fotoemisión de la región C 1s de los materiales soporte, antes y después de la incorporación de las NPs, revela un cambio en la estructura electrónica del material NiO-Ni/CNT, ver la Figura 3.7a. La señal principal del espectro del material NiO-Ni/CNT proyecta un desplazamiento a menor valor de energía de enlace (ca. 400 meV) respecto al material soporte CNT, sugiriendo una interacción electrónica entre las NPs de NiO-Ni y el material soporte CNT, a través de una transferencia de carga de la estructura NiO-Ni hacia CNT.

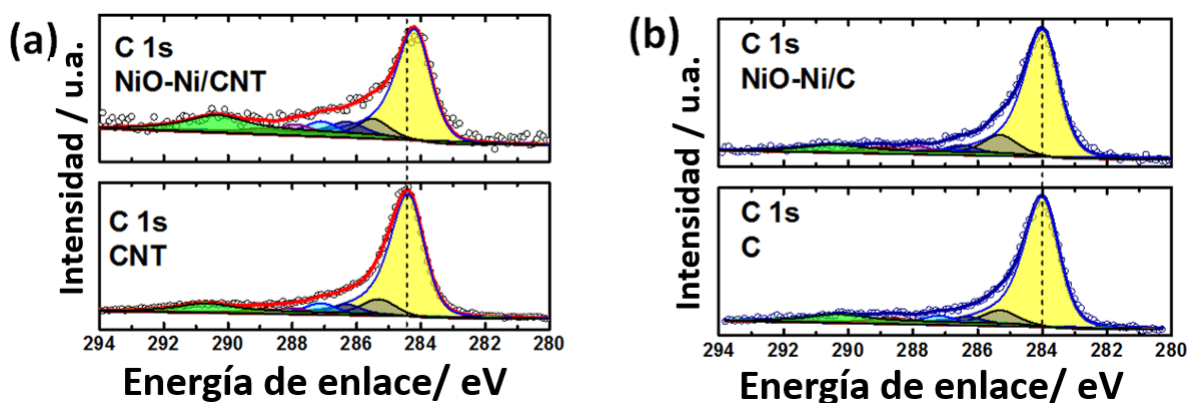


Figura 3.7. Análisis de deconvolución de las líneas de fotoemisión C 1s de los materiales (a) NiO-Ni/CNT y CNT; y (b) NiO-Ni/C y C.

Este resultado refleja las observaciones previas de Bittencourt et al.,²² quienes propusieron la formación de enlaces Ni-CNT. La estructura del material soporte es afectada durante el proceso de síntesis, debido a la distancia entre los planos gráficos y las NPs a base de Ni que se encuentran en contacto. Este hecho no se observa en los materiales NiO-Ni/C y C (Figura 3.7b), ya que el pico principal de ambos espectros se encuentra centrado al mismo valor de energía de enlace.

Investigaciones previas enfatizaron que la magnitud de la de distancia del enlace Ni-C (ca. 0.20 nm) es más grande respecto al enlace C-C (0.14 nm) en los planos de grafeno.²³ Por consecuencia, la generación de enlaces Ni-C modifica la red gráfica de la estructura de CNT. Predicciones teóricas²³ sustentan que los sitios gráficos son ligeramente distorsionados por la presencia de un átomo que se integra a la estructura de la superficie, el cual puede extenderse y relajarse lateralmente, es decir, el átomo de Ni puede interactuar con las capas más externas de la estructura de CNT.²² Los resultados experimentales de los materiales NiO-Ni/CNT reflejan este fenómeno.

Estudios teóricos adicionales sustentan que los átomos de Ni sobre la superficie de nanotubos de carbono interactúan principalmente con las vacancias (defectos generados



por los sitios vacíos en la red cristalina) del carbono.²³ Al considerar la elevada energía de interacción entre los átomos de Ni y las vacancias de carbono (-4.7 eV),²³ se puede considerar que dichos defectos en la superficie son sitios potenciales de nucleación de las NPs a base de Ni. Cabe señalar que la identificación de los dominios de la superficie del material soporte CNT (ver la Figura 3.1) reflejó el elevado grado de desorden intersticial a través de la estructura tubular, sugiriendo que dichos dominios podrían ser los sitios de nucleación y, por lo tanto, de interacción entre las nanopartículas de NiO-Ni y el material soporte CNT.

Es importante resaltar que la fuerte interacción metal-soporte es una estrategia que ha permitido mejorar las propiedades catalíticas de los materiales para una reacción electroquímica dada,²⁴ ya que el contacto interfacial entre un centro catalítico y ciertos dominios en la superficie del material soporte promueve una redistribución de carga, induciendo una modificación en la estructura electrónica del centro catalítico y, por lo tanto, la modificación de las propiedades de adsorción de su superficie.²⁴

3.5 ELECTROQUÍMICA DE SUPERFICIE

La electroquímica de superficie de los materiales soporte (C y CNT) y los catalizadores híbridos (NiO-Ni/C y NiO-Ni/CNT) fue explorada mediante la técnica de voltamperometría cíclica, ver la Figura 3.8.

Las respuestas obtenidas de los materiales soporte muestran un comportamiento típico de carga/descarga de la doble capa eléctrica, donde ningún proceso farádico toma lugar en el rango de potencial aplicado. No obstante, la presencia de procesos de óxido/reducción, ligados a las reacciones de superficie del Ni, lado derecho de la Figura 3.8, son claramente observados en los materiales bajo estudio: a través del barrido anódico, se lleva a cabo la oxidación de átomos de hidrógeno¹⁶ a valores de potencial cercanos a 0 V, seguida de la formación de especies NiO_x y Ni(OH)_x^{6, 10, 16} (ca. 0.2 V), observando la pasivación de la superficie a valores más allá de 0.3 V. Revirtiendo el sentido del barrido hacia potenciales catódicos, se puede ver el proceso de desorción de las especies Ni(OH)_x, a un potencial de ca. 0 V.^{4, 16, 25}

Es sabido que la oxidación electroquímica del Ni metálico en α -Ni(OH)₂ se lleva a cabo alrededor de 0.3-0.4 V, siendo un proceso reversible; mientras que a valores mayores de 0.6 V ocurre una transición irreversible, formando β -Ni(OH)₂.^{16, 26}

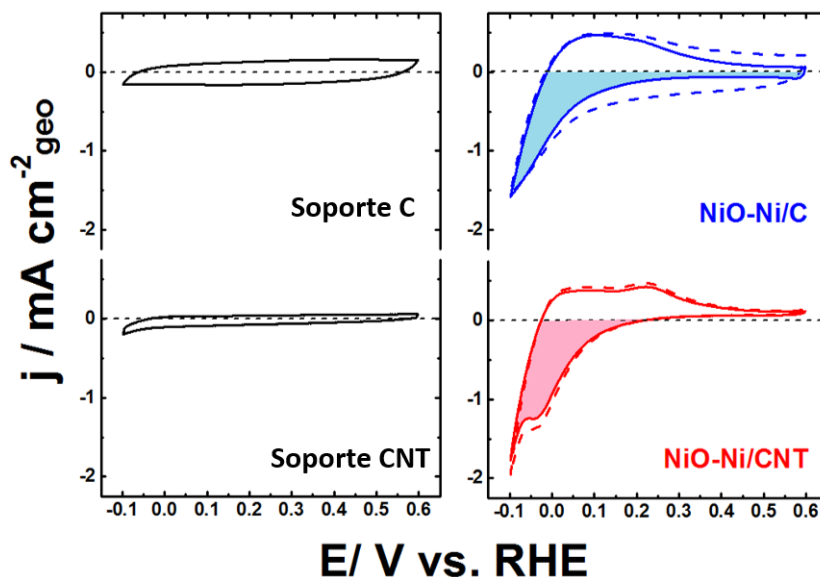


Figura 3.8. Voltamperogramas cíclicos de los materiales soporte C y CNT, y de los materiales NiO-Ni/C y NiO-Ni/CNT. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con N₂, a 50 mV s⁻¹, y 25 °C.

Dicha especie (α - y β -Ni(OH)₂) pueden reducirse electroquímicamente a un potencial cercano a 0 V, de acuerdo a la siguiente ecuación:^{4, 25}



Oshchepkov et al.^{10, 13} han sugerido que los óxidos de Ni producidos químicamente (contacto de la superficie metálica con el aire atmosférico, a valores de temperatura debajo de 80 °C) son más estables que aquéllos producidos electroquímicamente. Estos autores determinaron que, en efecto, las estructuras NiO-Ni formadas químicamente reflejan una actividad y estabilidad electrocatalítica, para la reacción del electrodo de hidrógeno, superior respecto a las estructuras formadas electroquímicamente. Este fenómeno fue observado con electrodos de barra de níquel metálico, y a nivel nanométrico con NPs de níquel electrodepositadas en un sustrato de Au.^{10, 13}

El área electroquímicamente activa (ECSA), de los compuestos sintetizados, se estimó tomando ventaja del proceso descrito en la Ecuación (3.3). Es muy importante aclarar que este método estima la superficie de Ni metálico susceptible a oxidarse y reducirse electroquímicamente de manera reversible; sin embargo, las especies de óxido de Ni de los electrocatalizadores sintetizados en este trabajo se formaron químicamente. Con base en los trabajos de Oshchepkov et al.,^{10, 13} se sugiere que esta fase es más estable en el intervalo de potencial cercano a 0 V. La discusión referente a la estabilidad de la fase NiO para la HER se describe en la Sección 3.6.



Por otro lado, es importante hacer mención que, para el cálculo del ECSA, la señal relacionada con el comportamiento capacitivo del material soporte fue corregida del perfil original, es decir, del voltamperograma registrado (líneas punteadas en la Figura 3.8) fue extraído el voltamperograma del material soporte (resultando el perfil de líneas continuas en la misma figura). El valor de ECSA fue determinado a partir de la magnitud de la carga eléctrica de la señal centrada en ca. 0.05 V ligada a la desorción de la especie Ni(OH)₂. Por lo tanto:

$$ECSA = \frac{\int \frac{i}{\nu} dE}{Q_0} \quad (3.4)$$

donde i es la corriente eléctrica medida en el voltamperograma cíclico [A]; ν es la velocidad de barrido empleada [50 mV s⁻¹]; E es el potencial [V]; y Q_0 es el valor teórico de la carga eléctrica necesaria (514 $\mu\text{C cm}^{-2}_{\text{Ni}}$,^{4, 25}) para la reducción de una monocapa de Ni(OH)₂. Los valores de ECSA calculados fueron de 4.45 cm²_{Ni} y 5.27 cm²_{Ni} para NiO-Ni/C y NiO-Ni/CNT, respectivamente. En la Tabla 3.1 se reporta la composición másica metálica y el ECSA de los materiales NiO-Ni/C y NiO-Ni/CNT, así como de los materiales comerciales de referencia (Pt/C, PtRu/C y Pd/C). La caracterización de los materiales de referencia se encuentra en el Anexo II.

Tabla 3.1. Contenido metálico y AEC de los catalizadores NiO-Ni/C, NiO-Ni/CNT, Pt/C, PtRu/C y Pd/C

MATERIAL	*%Metal (%wt.)	AEC (cm ² metal)
NiO-Ni/C	42.3±0.47	4.45
NiO-Ni/CNT	41.0±0.47	5.27
Pt/C	§ 20	6.02
PtRu/C	§ Pt: 20; Ru:10	6.12
Pd/C	§ 30	6.71

*Determinado por ICP-OES. §Composición nominal

3.6 EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA ELECTROQUÍMICA DE LA REACCIÓN DEL ELECTRODO DE HIDRÓGENO

La Figura 3.9 muestra las curvas de polarización (para la HER) de los materiales NiO-Ni/CNT y NiO-Ni/C. El material comercial Pt/C JM fue utilizado como referencia. Los experimentos correspondientes se realizaron en una solución 0.1 M KOH saturada con N₂. A pesar de que las nanoestructuras NiO-Ni en ambos materiales soporte poseen propiedades similares, la Figura 3.9a indica que la naturaleza intrínseca del material soporte

impacta el desempeño electrocatalítico del material del electrodo, donde se resalta que el electrocatalizador NiO-Ni/CNT ofrece un desempeño competitivo respecto al material comercial Pt/C (referencia).

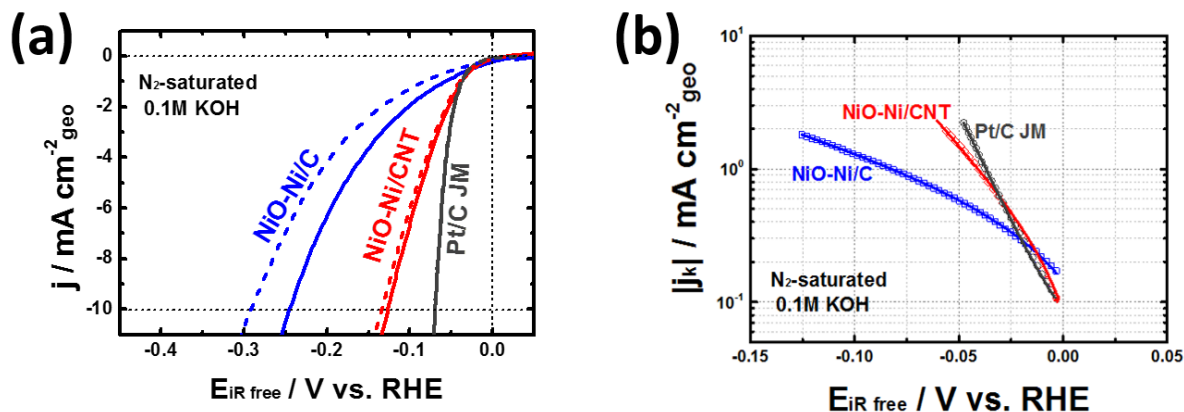


Figura 3.9. (a) Curvas de polarización referentes a la HER, así como la comparación del primer (línea continua) y décimo (línea punteada) ciclo de operación; y (b) gráficos de Tafel, de los materiales NiO-Ni/CNT y NiO-Ni/C. Como referencia, se utilizó el material comercial Pt/C JM. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con N₂, a 5 mV s⁻¹, 1600 rpm y 25 °C.

Un parámetro importante para juzgar el desempeño de los electrocatalizadores para la HER es el sobrepotencial necesario para generar 10 mA cm⁻², $\eta@10$, debido a que este es el valor típico de densidad de corriente generada por un sistema fotovoltaico en promedio (eficiencia del 12.3%).²⁷ Directamente de las curvas de polarización, e.g. Figura 3.9a, se pueden leer los valores de 0.246 V (NiO-Ni/C), 0.135 V (NiO-Ni/CNT) y 0.06 V (Pt/C). Los parámetros cinéticos correspondientes se encuentran en la Tabla 3.2, junto con la colección de datos de los trabajos más representativos de la literatura para la HER en estructuras de NiO-Ni.

A pesar de que las superficies de Ni y NiO (de manera independiente) requieren de un valor de η elevado para iniciar la HER en medio alcalino,⁶⁻⁷ el efecto sinérgico de la heteroestructura NiO-Ni acelera, de manera sustancial, la cinética electroquímica. Markovic et al.^{17, 28-30} han propuesto que los dominios del óxido metálico poseen una gran afinidad para formar especies OH_{ads}, debilitando así el enlace H-OH y favoreciendo el proceso de disociación del agua, generando el intermediario H_{ads} en el dominio metálico. La elevada energía de activación para formar el intermediario H_{ads}, derivado de la reacción de Volmer, es considerada como el posible *obstáculo a vencer* en la cinética electroquímica en medio alcalino.³¹ Con base en estos argumentos, es factible que, al favorecer el proceso de disociación del agua, se debilita la energía de activación para formar el intermediario H_{ads}. Este proceso puede efectuarse al desarrollar heteroestructuras donde la fase metálica



(fases con afinidad a adsorber el átomo de hidrógeno) coexiste con el óxido correspondiente (fases con afinidad a adsorber el OH), e.g., $\text{MO}_x\text{-M}$.¹⁸

El diagrama de Pourbaix establece que las especies NiO_x son inestables debajo de 0 V, reduciéndose rápidamente a Ni metálico, perdiendo el beneficio del efecto sinérgico entre las especies Ni y NiO. Lasia et al.³² observaron un incremento en la actividad electrocatalítica para la HER de electrodos policristalinos de Ni coexistiendo con NiO_x . Dicho efecto fue inducido al ciclar los electrodos, en estado metálico, desde el intervalo de potencial de la HER hasta los intervalos de potencial de la OER, promoviendo la formación electroquímica de las especies NiO_x sobre la superficie. A pesar de haber obtenido una mejora sustancial en términos de actividad electrocatalítica para la HER, la estabilidad de las especies NiO_x fue extremadamente baja a potenciales menores a 0 V.³²

Recientemente se han propuesto estrategias para mantener el efecto sinérgico entre la heteroestructura NiO-Ni. Por ejemplo, Bates et al.¹⁸ demostraron que la fase NiO_x se estabiliza con el Cr_2O_3 en el intervalo de potencial de la HER, manteniendo el efecto sinérgico entre la interfaz NiO-Ni. Dichos resultados se obtuvieron por medio de espectroscopia de absorción de rayos X.¹⁸ Dedkov et al.³³ infirieron, con base en cálculos DFT, una fuerte hibridación entre los orbitales $3d$ del Ni y los estados π del grafeno. Así mismo, las vacancias existentes en la red grafítica, consideradas como los sitios de intercalación del oxígeno, controlan la nucleación del NiO, destruyendo la estructura original de las bandas del grafeno y formándose estados interfaciales de hibridación Ni-C. Por lo tanto, una fuerte interacción entre el Ni y el C podría efectuarse vía la desintercalación de oxígeno.³³ Este argumento se ve reflejado en la Figura 3.7, donde surge la hipótesis de que la modificación de la propiedad electrónica del material NiO-Ni/CNT podría influenciar en la estabilidad de la fase NiO en el intervalo de potencial de la HER. La prueba experimental a esta hipótesis se encuentra en la Figura 3.9a, donde se observa que, después de 10 ciclos continuos, el desempeño del material NiO-Ni/CNT permanece prácticamente constante; mientras que para el material NiO-Ni/C se observa una inestabilidad pronunciada. Por lo tanto, el análisis antes mencionado sugiere que la estabilidad de las especies NiO, a través de las condiciones de operación de la HER, se incrementa por la posible hibridación Ni-C vía la desintercalación de oxígeno.

Posteriormente, las curvas de polarización referentes a la HER/HOR fueron obtenidas utilizando la técnica de RDE, en electrolito saturado con H_2 . En la Figura 3.10 se reportan las curvas registradas de los materiales NiO-Ni/CNT y NiO-Ni/C. Al observar las señales localizadas entre 0 V y 0.2 V, la densidad de corriente se comporta en función de la velocidad de rotación del electrodo, revelando un proceso gobernado por la difusión de la

especie reactiva (H_2), la cual se difunde del seno de la solución a la superficie del electrodo. Por el contrario, las señales asociadas a la HER (de -0.1 V a 0 V) permanecen constantes, indicando el control de la velocidad de reacción por la transferencia de carga (proceso independiente de la difusión). Se observa también que la actividad aparente del material NiO-Ni/CNT es superior a la registrada por el material NiO-Ni/C, soportando el argumento referente al efecto del material soporte previamente discutido.

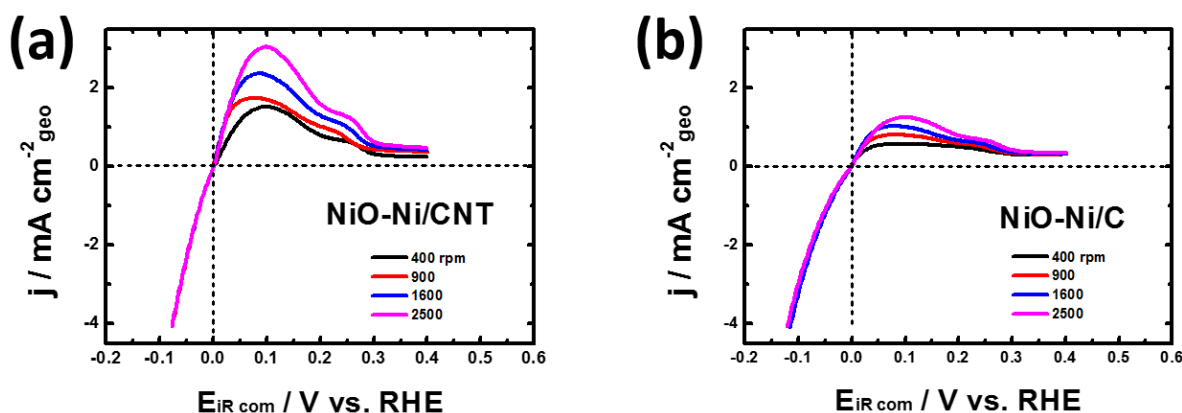


Figura 3.10. Curvas de polarización, referentes a la reacción del electrodo de hidrógeno, de los materiales (a) NiO-Ni/CNT; y (b) NiO-Ni/C. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con H_2 , a 5 $mV s^{-1}$, a diferentes velocidades de rotación del electrodo, y 25 $^{\circ}C$.

El desempeño electrocatalítico para la reacción del electrodo de hidrógeno de los materiales híbridos se compara en la Figura 3.11 respecto a los materiales comerciales de referencia Pt/C (20% en peso), PtRu/C (20% Pt y 10% Ru, en peso) y Pd/C (30% en peso).

La oxofilia del Ru^{34-35} y el efecto electrónico derivado de la aleación PtRu³⁴ confieren un desempeño superior al material PtRu/C respecto a Pt/C. Así mismo, se observa la actividad limitada del Pd/C (ver la discusión de la Sección 1.6). Cabe mencionar que las curvas presentadas en la Figura 3.11a son congruentes con la literatura correspondiente, ver Sección 1.6.

Se aprecia en la Figura 3.10 que los catalizadores NiO-Ni/C y NiO-Ni/CNT oxidan el hidrógeno molecular en medio alcalino. Sorpresivamente, el material NiO-Ni/CNT, en la región de la HOR (Figura 3.11b), refleja un desempeño electrocatalítico superior al Pd/C, y comparable con el Pt/C. La densidad de corriente de intercambio, j_0 , fue extraída de la linealización de la ecuación de Butler-Volmer a bajo sobrepotencial (análisis de Tafel, mostrado en la Figura 3.11c). Los valores de j_0 (normalizados con el ECSA de Ni), obtenidos de la Figura 3.11c, se resumen en la Tabla 3.2. Se observa claramente que el material NiO-Ni/CNT es un candidato potencial para activar la reacción del hidrógeno en medio alcalino.

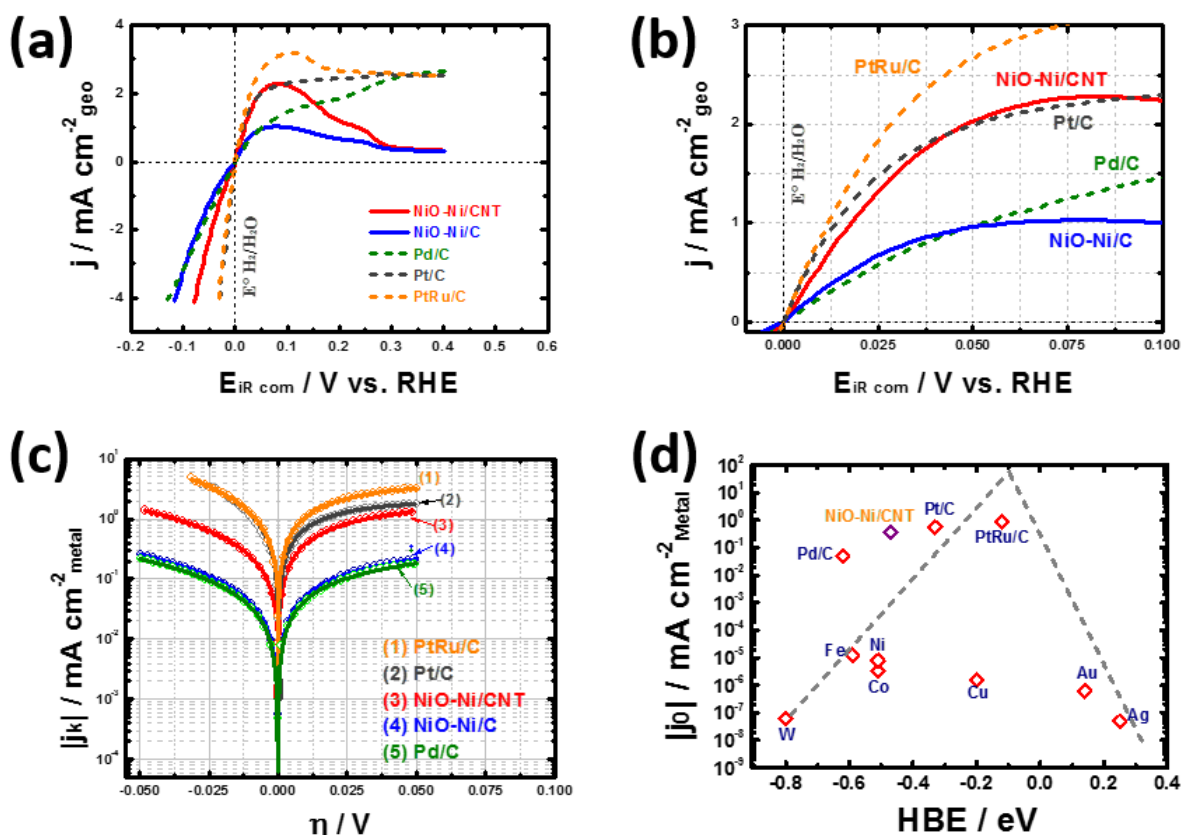


Figura 3.11. (a) Curvas de polarización, referentes a la reacción del electrodo de hidrógeno; (b) región correspondiente a la HOR; y (c) gráficos de Tafel, de los materiales NiO-Ni/CNT y NiO-Ni/C; (d) curva volcán, de la información recolectada de la literatura y los resultados experimentales de este trabajo. Como referencia, se utilizaron los materiales comerciales Pt/C y PtRu/C. Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH saturado con H₂, a 5 mV s⁻¹, a 1600 rpm y 25 °C.

Tabla 3.2. Desempeño electrocatalítico de diversos materiales para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino.

MATERIAL	SOPORTE	REACCIÓN	TAMAÑO PARTÍCULA (nm)	$\eta_{@10}$ (V)	j_0 (mA cm ⁻² _{Metal})	REF
Ni masivo	--	HER	<i>Bulk</i>	--	0.0079	25
NiO/Ni	CNT oxidados		10	< 0.1	n/a	7
NiO/Ni	CNT		12.5	0.08	0.308	12
Nanopartículas de Ni	N-CNT	HER/HOR	20	--	0.028	4
Co _{0.12} Ni _{5.1} Mo _{1.00}	Sustrato de Au		--	--	0.015	36
Nanopartículas de Ni	XC-72 Vulcan		16	--	0.006	11



Continuación de la Tabla 3.2. Desempeño electrocatalítico de diversos materiales para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino.

Nanopartículas de Ni _{0.95} Cu _{0.05}	XC-72 Vulcan	HER/HOR	29.8	--	0.014	5
Nanopartículas de Ni	XC-72 Vulcan		36.5	--	0.004	5
Barra de Ni activada	--		<i>Bulk</i>	--	0.010	9
Nanopartículas de Ni activadas	Carbón vítreo		25	--	0.050	10
NiO-Ni	XC-72 Vulcan		2.28±0.42	0.135	0.053	Este trabajo
NiO-Ni	CNT		2.09±0.12	0.246	0.416	

Al considerar que las propiedades de los centros catalíticos NiO-Ni son similares en los materiales sintetizados, y al comparar los respectivos valores de j_0 , se puede llegar a la conclusión de que la naturaleza del material soporte influye en el desempeño electrocatalítico de las reacciones del electrodo de hidrógeno.

A pesar de que cálculos vía DFT sustentan que una superficie pura de Ni metálico posee una energía de adsorción adecuada para el átomo de hidrógeno,²⁵ dicho metal no posee un desempeño electrocatalítico satisfactorio para la HOR, debido a que las especies OH_{ads} bloquean los sitios activos de la superficie. Paralelamente, una superficie pura de NiO es inerte para activar la HOR, debido a su naturaleza semiconductor y la ausencia de sitios de adsorción para el átomo de hidrógeno. Sin embargo, la superficie donde el óxido de níquel coexiste con el níquel metálico representa un ambiente potencial para activar y promover la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino. Se propone que las especies OH⁻ son adsorbidas sobre los dominios del NiO, debido a su afinidad intrínseca por las especies oxigenadas y la disponibilidad de orbitales *d* parcialmente llenos. Al mismo tiempo, los dominios de Ni adyacentes suministran los sitios de adsorción para el átomo de hidrógeno, el cual puede recombinarse con los OH_{ads} sobre la superficie del NiO, acelerando la velocidad de la reacción de Volmer.⁷

Los resultados expuestos son consistentes con los reportados por Oshchepkov et al.,⁹⁻¹⁰ quienes han propuesto que la presencia del óxido de níquel en la superficie incrementa sustancialmente la actividad para la HOR, ya que la energía de adsorción del intermediario H_{ads} se debilita, favoreciendo la reacción de Volmer (esta reacción se considera la etapa determinante de la cinética electroquímica).



Considerando la energía de adsorción del hidrógeno (HBE) como el descriptor cinético de la reacción (ver la Sección 1.5.1), es posible construir la así llamada *curva volcán*, Figura 3.11d, la cual se realizó combinando los datos de la literatura y los resultados obtenidos en este trabajo (ver la Tabla 3.3). Con base en los resultados reportados por Wang et al.,¹² el valor de HBE sobre la heteroestructura NiO-Ni es de 0.5 eV. Al correlacionar dicho valor con los valores de j_0 , extraídos del análisis de la Figura 3.11c, los materiales NiO-Ni/C y NiO-Ni/CNT superan al material Pd/C.

Tabla 3.3. Datos recopilados de la literatura referentes al desempeño electrocatalítico para la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino y la energía de adsorción del hidrógeno de diversos materiales.

MATERIAL	j_0 (mA cm ⁻² _{Metal})	REFERENCIA	ENERGIA DE ADSORCION (eV)	REFERENCIA
Pt/C	0.561 ±0.01	Este trabajo	--	--
Pt (111)	--	--	-0.33	34
PtRu/C	0.908 ±0.01	Este trabajo	--	--
Pt ₃ Ru (111)	--	--	-0.19	34
NiO-Ni/CNT	0.361 ±0.09	Este trabajo	--	--
NiO-Ni/C	0.053 ±0.08	Este trabajo	--	--
NiO-Ni	--	--	-0.47	12
Ag masivo	10 ^{-4.3}	25	0.25	25
Au masivo	10 ^{-3.2}	25	0.14	25
Cu masivo	10 ^{-2.8}	25	-0.20	25
Pd masivo	10 ^{-0.9}	25	-0.62	25
Pd/C	0.059 ±0.10	Este trabajo	--	--
Co masivo	10 ^{-2.5}	25	-0.51	25
Ni masivo	0.0079	25	-0.51	25
Fe masivo	10 ^{-1.9}	25	-0.59	25
W masivo	10 ^{-4.2}	25	-0.80	25

Adicionalmente, Jaksic et al.³⁷ han estudiado la interacción entre Pt y compósitos a base de óxidos metálicos hidratados. Los autores reportaron evidencias experimentales que revelan el desplazamiento la especie OH_{ads} hacia la superficie del Pt, mediante el efecto de *spillover*, incrementando la velocidad de las reacciones del electrodo de hidrógeno y oxígeno.³⁷ En efecto, la difusión superficial de las especies OH_{ads} afina la disponibilidad de dichas especies en la carga/descarga de la doble capa eléctrica.³⁷ Este enfoque es congruente con las observaciones experimentales paralelas referentes al efecto *spillover* del hidrógeno en catalizadores Ni/C,¹⁴ el cual consiste en tres pasos elementales: 1) la disociación del hidrógeno sobre los átomos del metal; 2) la difusión de los átomos de



hidrógeno formados sobre otra fase (la cual podría ser también el material soporte de carbono¹⁴⁻¹⁵); y 3) la difusión del hidrógeno disociado sobre toda la superficie del material. Este efecto es, ciertamente, dependiente de la reactividad del metal y de la interacción metal-carbono.¹⁵

Se debe considerar, sin embargo, que la reacción de Tafel puede limitar la cinética de la HER en superficies puras de Ni, debido a la difusión superficial lenta de la especie H_{ads} .³⁸ Por lo tanto, es factible que la cinética de la reacción del electrodo de hidrógeno sea acelerada significativamente por medio del efecto *spillover* de las especies H_{ads} y OH_{ads} . Con base en la teoría del potencial de carga libre cero (Sección 1.5.3), el material NiO-Ni/CNT puede disminuir la barrera energética de la reorganización interfacial de las moléculas de agua en la doble capa eléctrica y, al mismo tiempo, transportar las especies H_{ads}/OH_{ads} a través de la interfaz, beneficiando la cinética electroquímica.³⁹

Los resultados expuestos en este capítulo sugieren que la estructura de los materiales soporte, principalmente CNT, posee un rol importante en el desempeño electrocatalítico de los materiales soportados NiO-Ni.

3.7 CONCLUSIONES

Las nanoestructuras del tipo NiO-Ni representan centros catalíticos, libres de metales nobles, altamente activos para las reacciones del electrodo de hidrógeno en medio alcalino. No obstante, el efecto bifuncional que confiere el material soporte CNT amplifica, de manera conjunta, el desempeño electrocatalítico del material híbrido sintetizado.

Con base en los resultados experimentales obtenidos y el análisis de la bibliografía, la sorprendente actividad electrocatalítica del material NiO-Ni/CNT, la cual supera al material comercial Pd/C y rivaliza con el Pt/C, fue correlacionada con dos diferentes fenómenos: i) el efecto sinérgico que deriva de la coexistencia de la fase NiO y Ni, donde la fase Ni representa los sitios de adsorción y disociación del hidrógeno, mientras que la fase NiO influye sobre la adsorción de las especies OH^- , removiendo los intermediarios adsorbidos en la superficie y, por lo tanto, acelera la velocidad de la reacción de Volmer; y ii) la modificación de la propiedad electrónica del Ni al interactuar con los dominios del material soporte CNT, alterando las propiedades de adsorción de la superficie e incrementando su estabilidad, optimizando las energías de adsorción de las especies H-OH, H_{ads} y OH_{ads} .



Por último, este estudio define que el material NiO-Ni/CNT tiene las características de estabilidad y actividad adecuadas para que sea evaluado como electrodo de hidrógeno en una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gong, M.; Wang, D.; Chen, C.; Hwang, B.; Dai, H., A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction *Nano Research* **2015**, *9* (1), 28.
2. Floner, D.; Lamy, C.; Leger, J., Electrocatalytic oxidation of hydrogen on polycrystal and single-crystal nickel electrodes. *Surf Sci* **1990**, *234*, 87.
3. Cong, Y.; Yi, B.; Song, Y., Hydrogen oxidation reaction in alkaline media: From mechanism to recent electrocatalysts. *Nano Energy* **2018**, *44*, 288.
4. Zhuang, Z.; Giles, S. A.; Zheng, J.; Jenness, G. R.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G.; Yan, Y., Nickel supported on nitrogen-doped carbon nanotubes as hydrogen oxidation reaction catalyst in alkaline electrolyte. *Nat Commun* **2016**, *7*, 10141.
5. Cherstiouk, O. V.; Simonov, P. A.; Oshchepkov, A. G.; Zaikovskii, V. I.; Kardash, T. Y.; Bonnefont, A.; Parmon, V. N.; Savinova, E. R., Electrocatalysis of the hydrogen oxidation reaction on carbon-supported bimetallic NiCu particles prepared by an improved wet chemical synthesis. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *783*, 146.
6. Gong, M.; Wang, D.-Y.; Chen, C.-C.; Hwang, B.-J.; Dai, H., A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Research* **2015**, *9* (1), 28.
7. Gong, M.; Zhou, W.; Tsai, M. C.; Zhou, J.; Guan, M.; Lin, M. C.; Zhang, B.; Hu, Y.; Wang, D. Y.; Yang, J.; Pennycook, S. J.; Hwang, B. J.; Dai, H., Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis. *Nat Commun* **2014**, *5*, 4695.
8. Kabir, S.; Lemire, K.; Artyushkova, K.; Roy, A.; Odgaard, M.; Schlueter, D.; Oshchepkov, A.; Bonnefont, A.; Savinova, E.; Sabarirajan, D. C.; Mandal, P.; Crumlin, E. J.; Zenyuk, Iryna V.; Atanassov, P.; Serov, A., Platinum group metal-free NiMo hydrogen oxidation catalysts: high performance and durability in alkaline exchange membrane fuel cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (46), 24433.
9. Oshchepkov, A. G.; Bonnefont, A.; Parmon, V. N.; Savinova, E. R., On the effect of temperature and surface oxidation on the kinetics of hydrogen electrode reactions on nickel in alkaline media. *Electrochim. Acta* **2018**, *269*, 111.
10. Oshchepkov, A. G.; Bonnefont, A.; Saveleva, V. A.; Papaefthimiou, V.; Zafeiratos, S.; Pronkin, S. N.; Parmon, V. N.; Savinova, E. R., Exploring the Influence of the Nickel Oxide Species on the Kinetics of Hydrogen Electrode Reactions in Alkaline Media. *Top. Catalysis* **2016**, *59* (15-16), 1319.
11. Oshchepkov, A. G.; Simonov, P. A.; Cherstiouk, O. V.; Nazmutdinov, R. R.; Glukhov, D. V.; Zaikovskii, V. I.; Kardash, T. Y.; Kvon, R. I.; Bonnefont, A.; Simonov, A. N.; Parmon, V. N.; Savinova, E. R., On the Effect of Cu on the Activity of Carbon Supported Ni Nanoparticles for Hydrogen Electrode Reactions in Alkaline Medium. *Top. Catalysis* **2015**, *58* (20), 1181.



12. Wang, J.; Mao, S.; Liu, Z.; Wei, Z.; Wang, H.; Chen, Y.; Wang, Y., Dominating Role of Ni(0) on the Interface of Ni/NiO for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, 9 (8), 7139.
13. Oshchepkov, A. G.; Bonnefont, A.; Pronkin, S. N.; Cherstiouk, O. V.; Ulhaq-Bouillet, C.; Papaefthimiou, V.; Parmon, V. N.; Savinova, E. R., Nanostructured nickel nanoparticles supported on vulcan carbon as a highly active catalyst for the hydrogen oxidation reaction in alkaline media. *J. Power Sources* **2018**, 402, 447.
14. Wojcieszak, R.; Zielinski, M.; Monteverdi, S.; Bettahar, M. M., Study of nickel nanoparticles supported on activated carbon prepared by aqueous hydrazine reduction. *J Colloid Interface Sci* **2006**, 299 (1), 238.
15. Karim, W.; Spreafico, C.; Kleibert, A.; Gobrecht, J.; VandeVondele, J.; Ekinici, Y.; van Bokhoven, J. A., Catalyst support effects on hydrogen spillover. *Nature* **2017**, 541 (7635), 68.
16. Hall, D. S.; Bock, C.; MacDougall, B. R., The Electrochemistry of Metallic Nickel: Oxides, Hydroxides, Hydrides and Alkaline Hydrogen Evolution. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160 (3), F235.
17. Danilovic, N.; Subbaraman, R.; Strmcnik, D.; Chang, K. C.; Paulikas, A. P.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M., Enhancing the alkaline hydrogen evolution reaction activity through the bifunctionality of Ni(OH)₂/metal catalysts. *Angew Chem Int* **2012**, 51 (50), 12495.
18. Bates, M.; Jia, Q.; Ramaswamy, N.; Ramaswamy, N.; Allen, R.; Mukerjee, S., Composite Ni/NiO–Cr₂O₃ catalyst for alkaline hydrogen evolution reaction. *J Phys Chem C* **2015**, 119, 5467.
19. Campos-Roldan, C. A.; Ramos-Sanchez, G.; Gonzalez-Huerta, R. G.; Vargas Garcia, J. R.; Balbuena, P. B.; Alonso-Vante, N., Influence of sp³-sp² Carbon Nanodomains on Metal/Support Interaction, Catalyst Durability, and Catalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, 8 (35), 23260.
20. Shimada, T.; Tamaki, A.; Nakai, H.; Homma, T., Molecular Orbital Study on the Oxidation Mechanism of Hydrazine and Hydroxylamine as Reducing Agents for Electroless Deposition Process. *Electrochemistry* **2007**, 75, 45.
21. Chakrapani, K.; Sampath, S., The dual role of borohydride depending on reaction temperature: synthesis of iridium and iridium oxide. *Chem Commun (Camb)* **2015**, 51 (47), 9690.
22. Bittencourt, C.; Felten, A.; Ghijsen, J.; Pireaux, J. J.; Drube, W.; Erni, R.; Van Tendeloo, G., Decorating carbon nanotubes with nickel nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 436 (4-6), 368.
23. Banhart, F.; Charlier, J.; Ajayan, P., Dynamic Behavior of Nickel Atoms in Graphitic Networks. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 686.
24. Alonso-Vante, N., Photocatalysis an enhancer of electrocatalytic process. *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**, 9, 114–120.
25. Sheng, W.; Myint, M.; Chen, J. G.; Yan, Y., Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6 (5), 1509.



26. Desmond Ng, J. W.; Gorlin, Y.; Hatsukade, T.; Jaramillo, T. F., A Precious-Metal-Free Regenerative Fuel Cell for Storing Renewable Electricity. *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3 (12), 1545.
27. Benck, J. D.; Hellstern, T. R.; Kibsgaard, J.; Chakthranont, P.; Jaramillo, T. F., Catalyzing the Hydrogen Evolution Reaction (HER) with Molybdenum Sulfide Nanomaterials. *ACS Catal.* **2014**, 4 (11), 3957.
28. Subbaraman, R.; Tripkovic, D.; Chang, K. C.; Strmcnik, D.; Paulikas, A. P.; Hirunsit, P.; Chan, M.; Greeley, J.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M., Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. *Nat Mater* **2012**, 11 (6), 550.
29. Subbaraman, R.; Tripkovic, D.; Strmcnik, D.; Chang, K. C.; Uchimura, M.; Paulikas, A. P.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M., Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring $\text{Li}^+\text{-Ni(OH)}_2\text{-Pt}$ interfaces. *Science* **2011**, 334 (6060), 1256.
30. Strmcnik, D.; Uchimura, M.; Wang, C.; Subbaraman, R.; Danilovic, N.; van der Vliet, D.; Paulikas, A. P.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M., Improving the hydrogen oxidation reaction rate by promotion of hydroxyl adsorption. *Nat Chem* **2013**, 5 (4), 300.
31. Durst, J.; Siebel, A.; Simon, C.; Hasché, F.; Herranz, J.; Gasteiger, H. A., New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (7), 2255.
32. Lasia, A.; Rami, A., Kinetics of Hydrogen Evolution on Nickel Electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfac* **1990**, 294, 123.
33. Dedkov, Y.; Klesse, W.; Becker, A.; Späth, F.; Papp, C.; Voloshina, E., Decoupling of graphene from Ni(111) via formation of an interfacial NiO layer. *Carbon* **2017**, 121, 10.
34. Wang, Y.; Wang, G.; Li, G.; Huang, B.; Pan, J.; Liu, Q.; Han, J.; Xiao, L.; Lu, J.; Zhuang, L., Pt–Ru catalyzed hydrogen oxidation in alkaline media: oxophilic effect or electronic effect? *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8 (1), 177.
35. Strmcnik, D.; Uchimura, M.; Subbaraman, R.; Wang, C.; Danilovic, N.; van der Vliet, D.; Paulikas, A.; Stamenkovic, V.; Markovic, N., Improving the Hydrogen Oxidation Reaction Rate by Promotion of Hydroxyl Adsorption. *Nat. Chem.* **2013**, 5 (4).
36. Sheng, W.; Bivens, A. P.; Myint, M.; Zhuang, Z.; Forest, R. V.; Fang, Q.; Chen, J. G.; Yan, Y., Non-precious metal electrocatalysts with high activity for hydrogen oxidation reaction in alkaline electrolytes. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (5), 1719.
37. Jelena M. Jaksic; Diamantoula Labou; Georgos D. Papakonstantinou; Angeliki Siokou; Jaksic, M. M., Novel Spillover Interrelating Reversible Electrocatalysts for Oxygen and Hydrogen Electrode Reactions. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 18298.
38. Kreysa, G.; Hakansson, B.; Ekdunge, P., Kinetic and thermodynamic analysis of hydrogen evolution at nickel electrodes. *Electrochim. Acta* **1988**, 33, 1351.
39. Ledezma-Yanez, I.; Wallace, W. D. Z.; Sebastián-Pascual, P.; Climent, V.; Feliu, J. M.; Koper, M. T. M., Interfacial water reorganization as a pH-dependent descriptor of the hydrogen evolution rate on platinum electrodes. *Nat. Energy* **2017**, 2 (4).

Capítulo IV

Desarrollo de los Materiales
Bifuncionales de una Celda
Regenerativa Unificada
Microfluídica Alcalina



RESUMEN

En este capítulo se establece la definición y clasificación de las celdas regenerativas unificadas, así como los avances más sobresalientes de esta tecnología para analizar las reacciones del electrodo de hidrógeno en medio alcalino, con materiales libres de metales nobles. Posteriormente, se exponen y se discuten los resultados obtenidos de la evaluación del material NiO-Ni/CNT como electrodo para las reacciones de hidrógeno en una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina. Esta evaluación consistió en el ensamble del material, a base níquel, para el electrodo de hidrógeno, y para el electrodo de oxígeno se utilizaron Pt/C (electrocatalizador de la reacción de reducción de oxígeno) e IrO_x/C (electrocatalizador de la reacción de desprendimiento de oxígeno), en modo celda de combustible y electrolizador, respectivamente. En el modo celda de combustible, el valor máximo de densidad de potencia registrado por el material NiO-Ni/CNT (ca. 40 mW cm⁻²) superó al valor obtenido por el material comercial Pd/C (ca. 25 mW cm⁻²); sin embargo, dicho desempeño decae sustancialmente a valores de potencial del ánodo mayores de 0.3 V, debido a la pasivación de la superficie del níquel. Por otro lado, en modo electrolizador, la densidad de potencia consumida de ca. 175 mW cm⁻², evaluada a 100 mA cm⁻², es competitiva respecto al Pt/C.

Finalmente, se presenta el ensamble del NiO-Ni/CNT (reacciones del electrodo de hidrógeno) con NiFeO_xCoN_y/NCNH (sintetizado previamente de la colaboración del laboratorio de Poitiers con la de Beijing, para activar las reacciones del electrodo de oxígeno) en una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina libre de metales nobles. Este sistema alcanzó un valor máximo de densidad de potencia de ca. 15 mW cm⁻² (modo celda de combustible) y una densidad de potencia consumida, evaluada a 60 mA cm⁻², de ca. 141 mW cm⁻² (modo electrolizador). El prototipo operó cinco ciclos continuos y mantuvo un desempeño relativamente elevado (la eficiencia de reversibilidad decreció del 46.79 % al 39.16 %), lo que pone de manifiesto la gran relevancia de estos materiales bifuncionales para activar las reacciones de los electrodos de hidrógeno y oxígeno, operando en un dispositivo a temperatura ambiente.



4.1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo e implementación de la llamada *tecnología del hidrógeno* es de suma importancia para encontrar una fuente de energía sustentable en sistemas portátiles, móviles y estacionarios.¹ Los procesos fundamentales de esta tecnología son la generación del combustible (electrolizador), el almacenamiento (tanques de almacenamiento) y el consumo del combustible (celda de combustible). No obstante, el acoplamiento de los procesos de producción y consumo del combustible, en un solo dispositivo, es sumamente atractivo, mediante el uso de las llamadas celdas regenerativas unificadas, por considerar el espacio y peso que implican dos dispositivos independientes.

4.2 CELDAS REGENERATIVAS UNIFICADAS

Como se abordó previamente en el Capítulo I, la producción, almacenamiento y conversión energética es de suma importancia para asistir el desarrollo de las *tecnologías del hidrógeno*, sobresaliendo las celdas regenerativas unificadas. Una celda regenerativa unificada (URC) es un reactor electroquímico que integra, en un solo dispositivo, los procesos de producción de hidrógeno y generación de energía, representando un prospecto potencial para abastecer energía sustentable en un futuro próximo. Esta tecnología posee dos modos de operación:

- i) Modo electrolizador, en el cual se alimenta energía eléctrica al sistema (mediante el acoplamiento con fuentes de energía renovable intermitente, como por ejemplo dispositivos fotovoltaicos o eólicos), para promover la electrólisis del agua, generando hidrógeno (combustible) y oxígeno (oxidante); y
- ii) Modo celda de combustible, en el cual el combustible se utiliza para generar energía eléctrica, agua y calor.

Las URC's ofrecen ventajas con respecto a otros dispositivos de conversión de energía (por ejemplo celdas de combustible, electrolizadores y baterías), por mencionar algunas: i) la versatilidad que otorga el acoplar el generador de combustible (electrolizador) y el generador de energía (celda de combustible) en un solo dispositivo; ii) la elevada cantidad de energía específica ($0.4-1.0 \text{ kWh kg}^{-1}$);² iii) la estabilidad relacionada a la auto descarga; y iv) el desacoplamiento entre la capacidad de consumo y almacenamiento de energía;² sin embargo, dichos dispositivos poseen una reversibilidad poco eficiente, debido principalmente a las barreras energéticas de la cinética electroquímica de los electrodos. La eficiencia de reversibilidad, RTP, de algunos dispositivos convencionales de



almacenamiento de energía (baterías o plantas hidroeléctricas) oscila entre el 65-90%,³ mientras que los mejores prototipos de las URC's alcanzan valores alrededor del 60% (utilizando metales nobles).³ La RTP y el desempeño de la URC dependen, en gran medida, de los materiales que componen los electrodos del dispositivo.⁴⁻⁶

Por otra parte, las URC's pueden clasificarse en función del electrolito que utilizan para su funcionamiento, i.e., ácidas y alcalinas.^{2,7} La ventaja que confiere el medio ácido es la potencia que los dispositivos pueden generar; sin embargo, la gran desventaja es la dependencia del uso de grandes cantidades de metales nobles en los electrodos, incrementando sustancialmente el costo total del sistema. A pesar de la gran ventaja que confiere el medio alcalino al uso de materiales libres de metales nobles en los electrodos, el desempeño es mucho menor respecto al medio ácido, incluso con los metales nobles.

Además, estos dispositivos pueden subclasificarse en función de su principio de operación, es decir:

- i) URC de membrana polimérica (el electrolito es una membrana polimérica que permite el transporte de aniones entre los electrodos);
- ii) URC de óxidos sólidos (el electrolito en fase sólida permite el transporte de iones bajo ciertas condiciones de temperatura); y
- iii) URC microfluídica (el electrolito, en fase líquida, se encuentra entre los electrodos bajo un flujo laminar, y permite el transporte de las especies reactivas y las especies transportadoras de carga).

La Tabla 4.1 resume las principales ventajas y desventajas de los dispositivos arriba citados, especificando que la URC microfluídica alcalina presenta ventajas muy interesantes respecto a los otros sistemas, debido a que son dispositivos que pueden construirse fácilmente y con un costo relativamente bajo, evitando complicaciones importantes que emanan de la membrana de intercambio aniónico (formulación, estabilidad y costo),⁵ ajuste versátil de las condiciones de operación (principalmente pH y temperatura), entre otras ventajas.^{2,7}

No obstante, el complejo control del flujo de las especies reactivas en el proceso de acoplamiento, al igual del riesgo de fugas del electrolito, son desventajas serias que se deben considerar.^{2,7} Además, a diferencia de las URC's de membrana polimérica y de óxidos sólidos, la aplicación e información disponible de las CRU's microfluídicas son escasas.^{2,7} Así pues, las URC's microfluídicas alcalinas representan un tópico de suma importancia que



necesita ser explorado con mayor detalle, con el fin de desarrollar la *tecnología del hidrógeno* a mediano plazo.

Tabla 4.1. Ventajas y desventajas de los dispositivos de energía reversibles en medio alcalino.

DISPOSITIVO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Celda regenerativa unificada de membrana polimérica	Versatilidad para su aplicación en sistemas móviles y estacionarios;	Generación de baja potencia (menores de 500 mW cm^{-2}); Baja eficiencia (menor al 50%); Elevada inestabilidad de la membrana; Costo elevado.
Celda regenerativa unificada de óxidos sólidos	Generación de elevada potencia ($1-2 \text{ W cm}^{-2}$);	Elevadas temperaturas de operación; Elevada inestabilidad de los electrodos; Costo elevado;
Celda regenerativa unificada microfluídica	Costo relativamente bajo; Fácil fabricación; Ajuste versátil del pH y temperatura de operación;	Generación de una baja potencia (menor de 250 mW cm^{-2}); Baja eficiencia (menor al 50%); No se han generado protocolos para evaluar la estabilidad; Escasez de información y avances tecnológicos; Complicaciones en el control del flujo de las especies reactivas, principalmente en fase gaseosa.

4.3 CELDA REGENERATIVA UNIFICADA MICROFLUÍDICA ALCALINA

Una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina (URAMFC) es un dispositivo electroquímico capaz de transformar directamente la energía química almacenada en los enlaces de un combustible (en caso específico de este trabajo, el hidrógeno molecular) en energía eléctrica (modo celda de combustible), y, al cambiar de modo de procesar, realizar la reacción inversa, i.e. la electrólisis del agua (modo electrolizador). Ambos procesos toman

lugar en medio alcalino, con el uso de dos flujos laminares en paralelo que suministran las especies reactivas a los electrodos en un canal microfluídico.^{2, 7} La Figura 4.1 muestra el funcionamiento de una URA μ FC. Sin importar el modo de operación, la interfaz del flujo laminar en medio del canal toma el papel de una *membrana virtual*, permitiendo la interacción de los electrodos, las especies reactivas, y la especie química que funge como transportador de carga (ion hidroxilo, OH⁻).

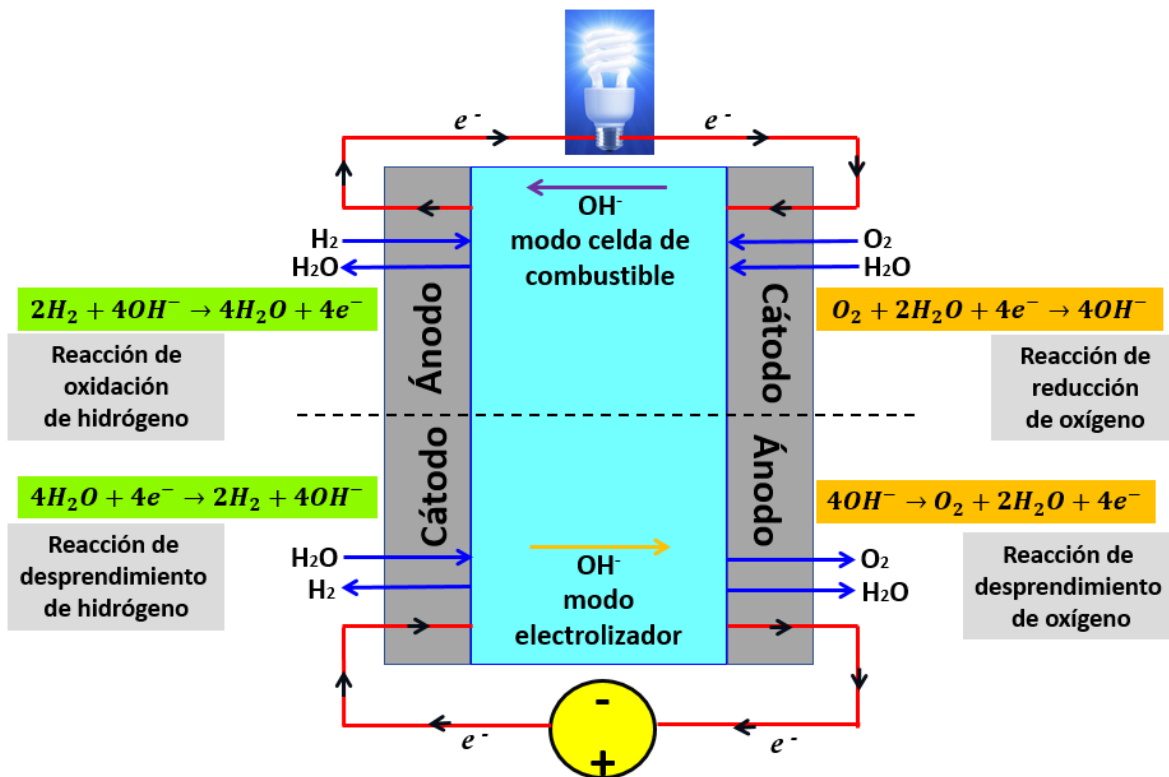


Figura 4.1. Esquema del funcionamiento de una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina.

En modo electrolizador, el sistema es alimentado con una solución alcalina (electrolito) y, bajo una corriente eléctrica impuesta, produce oxígeno molecular (ánodo) e hidrógeno molecular (cátodo).

En modo celda de combustible, el sistema, alimentado con oxígeno molecular (cátodo), hidrógeno molecular (ánodo) y el electrolito, genera un flujo de electrones que deriva de la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR). Este flujo de electrones es encaminado a un circuito eléctrico externo donde se puede aprovechar la energía, llegando finalmente al cátodo para la formación del agua a través de la reacción de reducción de oxígeno (ORR).

A diferencia de las celdas de combustible y los electrolizadores, la UR μ FC se caracteriza por el uso de electrodos bifuncionales: electrodo de hidrógeno (HER/HOR, ver el Capítulo I) y electrodo de oxígeno (OER/ORR, ver el Anexo III). Las curvas de la HER/HOR y OER/ORR, de los materiales comerciales de referencia Pt/C e IrO_x/C, se muestran en la Figura 4.2.

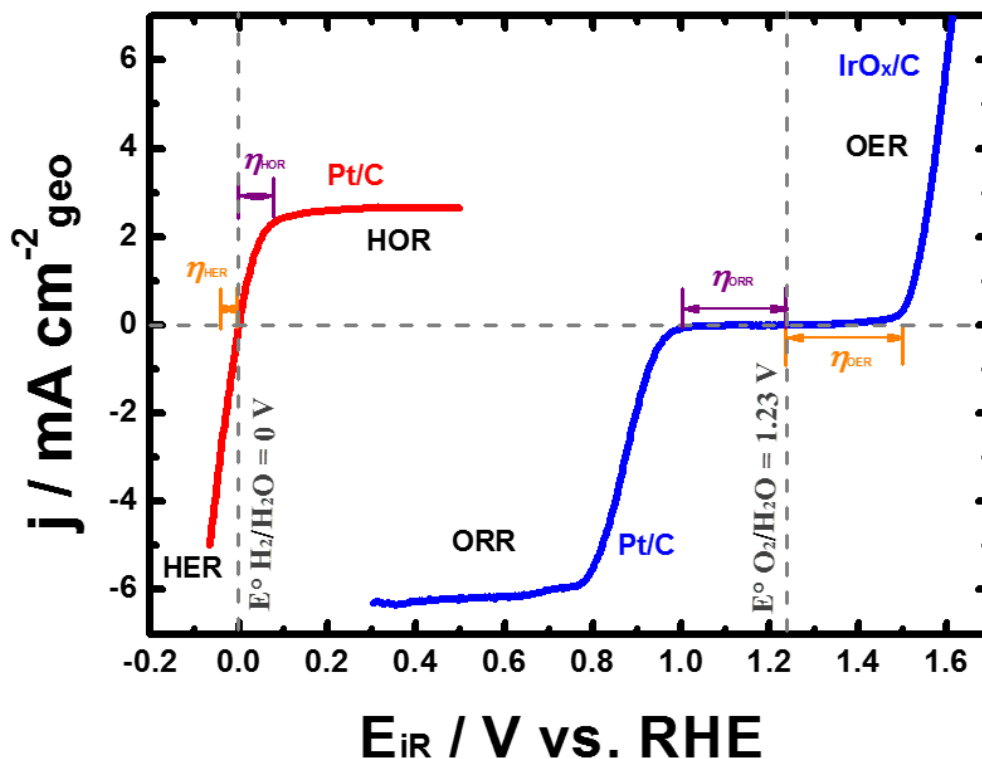


Figura 4.2. Reacción del electrodo de hidrógeno (curva color rojo, material comercial 20% en peso Pt/C, Johnson-Matthey) y reacción del electrodo de oxígeno (curva color azul, material comercial 20% en peso Pt/C, Johnson-Matthey) y 20% en peso IrO_x/C). Las mediciones se llevaron a cabo en 0.1 M KOH, a 5 mV s⁻¹, a 1600 rpm y 25 °C. Resultados derivados de este trabajo.

Hasta este momento, el Pt es considerado como el mejor electrocatalizador para la reacción del electrodo de hidrógeno (ver la curva roja de la Figura 4.2). El objetivo de muchos años de investigación es de disminuir la carga másica de Pt a valores menores de 0.5 mg cm⁻²,^{2,7} debido a la escasez y alto costo de este metal. Un nuevo reto ha emergido: por razones aún no esclarecidas, la cinética electroquímica de la HOR y la HER en medio alcalino, sobre superficies de Pt, es 2 órdenes de magnitud más lenta respecto a la cinética electroquímica en medio ácido,⁸ incrementando las barreras energéticas para llevar a cabo la reacción en función del pH.



Lamentablemente, las contribuciones relacionadas a nuevos materiales para las reacciones del electrodo de hidrógeno son escasas respecto a los materiales propuestos para las reacciones del electrodo de oxígeno (ver la Sección 1.6 del Capítulo I).

Referente a la reacción del electrodo de oxígeno, la combinación del mejor catalizador para la ORR (Pt) y el mejor catalizador para la OER (Ir, Ru y sus óxidos) es ampliamente utilizada⁷ (ver la curva azul de la Figura 4.2). El sobrepotencial (η) para la ORR y la OER son mayores respecto al η de la HER y la HOR, poniendo en evidencia la naturaleza compleja de la cinética electroquímica de las reacciones del electrodo de oxígeno.

Dicho contexto ha inspirado la actividad de numerosos grupos de investigación, proponiendo un amplio espectro de materiales como electrodos bifuncionales para las reacciones del electrodo de oxígeno, concluyendo que el uso de materiales libres de metales nobles es viable para este electrodo⁹ (ver el Anexo III). Contribuciones recientes⁹ han demostrado que ciertos materiales nanoestructurados libres de metales nobles presentan un desempeño similar o mayor respecto al Pt, para la reacción del electrodo de oxígeno.

Contrariamente, los materiales libres de metales nobles para catalizar la reacción del electrodo de hidrógeno no han sido explorados a profundidad, por lo que representan un punto crítico para implementar la aplicación a gran escala de la URA μ FC. La recopilación de la información disponible, hasta el momento, referente a la evaluación de materiales libres de metales nobles para activar la reacción del electrodo de hidrógeno (HER/HOR), se encuentra resumida en la Tabla 4.2, destacando los siguientes puntos:

- i) Las contribuciones citadas sólo han explorado el desempeño de los materiales en celdas de membrana polimérica de intercambio aniónico;
- ii) Para celdas de combustible, sólo se han documentado dos prototipos que operan con electrodos libres de metales nobles; y
- iii) Para URC's, sólo se conoce un prototipo que opera con electrodos libres de metales nobles

Con base en los resultados obtenidos de la caracterización del material NiO-Ni/CNT, el siguiente paso fue evaluar dicho material como electrodo para la reacción de hidrógeno en una URA μ FC, acoplado a materiales a base de metales nobles (Pt/C e IrO_x/C) y materiales libres de metales nobles (NiFeO_xCoN_y/NCNH).



Tabla 4.2. Contribuciones referentes a la evaluación de materiales libres de metales nobles, para evaluar la reacción del electrodo de hidrógeno, en un dispositivo de conversión de energía.

DISPOSITIVO	ELECTRODOS	DESEMPEÑO	CONDICIONES	OBSERVACIONES	REF.
Celda de combustible de membrana de intercambio aniónico	NiMo/KetjenBlack ánodo, 50% wt. Pd/C cátodo, 30% wt.	120 mW cm ⁻²	Carga metálica de 4 mg cm ⁻² (ánodo) y 0.2 mg cm ⁻² (cátodo); Área del electrodo de 5 cm ² ; Temperatura de 70 °C; Flujo de los gases de 250 cm ³ (ánodo) y 200 cm ³ (cátodo) mL min ⁻¹ , a 20 psi; Humedad relativa del 100%.	Ionómero comercial Tukuyama AS-4; Membrana comercial Tukuyama A201 (5 cm ²).	10
Celda de combustible de membrana de intercambio aniónico	NiCr ánodo Ag cátodo	50 mW cm ⁻²	Carga metálica de 5 mg cm ⁻² (ánodo) y 1 mg cm ⁻² (cátodo); Temperatura de 60 °C; Flujo de los gases a 1.3 atm.	Membrana QAPS (sintetizada por los autores).	11
Celda de combustible de membrana de intercambio aniónico	NiW ánodo CoPPY/C cátodo	40 mW cm ⁻²	Carga de 17.5 mg cm ⁻² (ánodo) y 2 mg cm ⁻² (cátodo); Temperatura de 60 °C; Humedad relativa del 100%; Flujo de los gases de 50 mL min ⁻¹ .	Membrana QAPS (sintetizada por los autores), 60 μm.	12
Celda regenerativa unificada de membrana de intercambio aniónico	Ni/C ánodo MnO _x /GC cátodo	16 mW cm ⁻²	Carga de 6 mg cm ⁻² (ánodo) y 4 mg cm ⁻² (cátodo); Área de los electrodos de 5 cm ² ; Temperatura de 65 °C; Flujo de los gases de 300 sccm.	Membrana comercial Fumapem FAA3 (Fumatech); Uso de un ionómero alcalino para la deposición de los catalizadores (Fumion FAA3, Fumatech).	3



4.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- **Síntesis y caracterización de los materiales**

Materiales de referencia: Pt/C (20% en peso, Johnson-Matthey), PtRu/C (10% de Ru y 20% de Pt en peso, Johnson-Matthey), Pd/C (30% en peso, E-Tek) e IrO_x/C (20% en peso nominal, sintetizado en el laboratorio) se utilizaron como referencias. El análisis de la electroquímica de superficie, la determinación del área electroquímicamente activa (ECSA) y la cinética electroquímica de la reacción del electrodo de hidrógeno y de la reacción del electrodo de oxígeno, en media celda, se encuentran detalladas en el Anexo II. Así mismo, la evaluación en una URA μ FC de los materiales de referencia se encuentra detallada en el Anexo II.

Electrodo bifuncional de hidrógeno: El material NiO-Ni/CNT se evaluó en una URA μ FC como electrodo de hidrógeno. La descripción del método de síntesis, y la caracterización de las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas, en media celda, se describen con detalle en el Capítulo III.

Electrodo bifuncional de oxígeno: El electrocatalizador Ni₂FeO_x-CoN_y-C/NCNH fue evaluado en una URA μ FC como electrodo de oxígeno. La descripción de los métodos de síntesis y la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de los materiales están descritos en los trabajos de Unni et al.¹³ (NCNH) y Zhong et al.¹⁴ (Ni₂FeO_x-CoN_y-C). La discusión de la relación de las propiedades fisicoquímicas del material NCNH con su caracterización electroquímica, en media celda, se analizan en el Anexo III. Así mismo, la caracterización electroquímica del material Ni₂FeO_x-CoN_y-C/NCNH, en media celda, se encuentra en el Anexo III.

- **Evaluación en celda regenerativa unificada microfluídica alcalina**

Preparación de los electrodos: La tinta electrocatalítica se preparó dispersando 5 mg (metales nobles) o 10 mg (metales no nobles) del catalizador en 1 mL de solución *stock* (20% v/v de isopropanol, 0.4% v/v de ionómero alcalino AS-4[®] Tukuyama, y 79.6% v/v de agua desionizada) durante 30 min. Posteriormente, con la ayuda de un atomizador asistido con nitrógeno (2 bar), la suspensión fue depositada homogéneamente sobre un papel de carbono (Toray Teflon Treated carbon paper, TGP-H-900, fuel cell store, cuyas dimensiones fueron de 2.5 x 2.5 cm), a 60 °C. Una vez realizado el depósito de toda la suspensión, el papel de carbono fue enfriado a temperatura ambiente, y presionado entre dos placas de teflón a 500 psi, durante 1 min.

El ensamble global del sistema se ilustra en la Figura 4.3: los electrodos (ánodo y cátodo) se acoplaron entre dos placas sólidas (TK-Peek, 6 x 25 mm), siendo separados por una tercera placa central (TK-Peek) con su respectiva entrada y salida de gases. Con el propósito de evitar fugas de electrolito, cada punto de contacto dentro del *sándwich* fue separado mediante aislantes de teflón. Por último, dos láminas delgadas de cobre fungieron como recolectores de corriente, las cuales estuvieron en contacto directo con los respectivos electrodos.

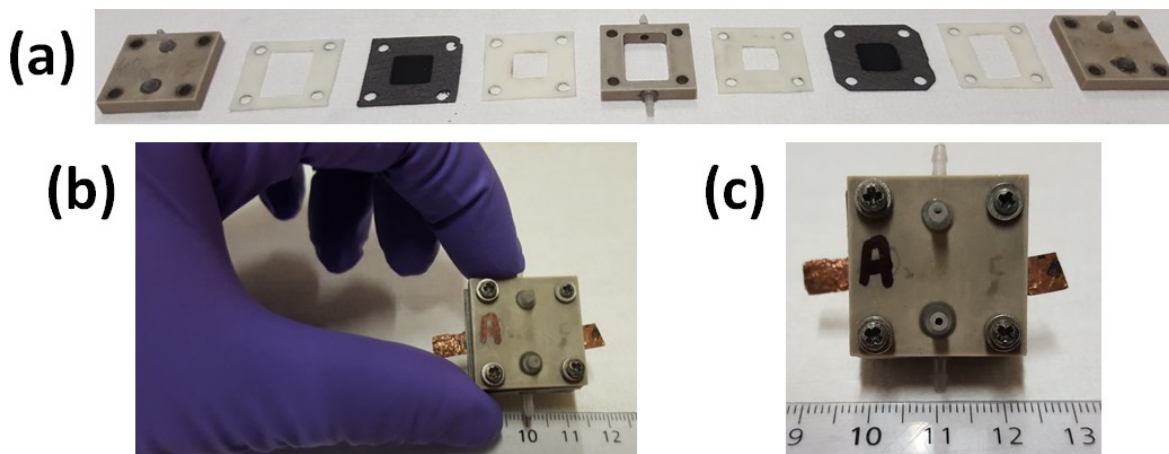


Figura 4.3. (a) Ensamble de la celda regenerativa unificada microfluídica alcalina: orden del ensamble de cada elemento; (b) y (c) representan el tamaño del sistema.

El electrolito (3 M KOH) se hizo fluir dentro del compartimiento central de la celda (del fondo hacia la parte superior, a $9 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) mediante una micro-bomba miniplus 3 Gilson. Las mediciones se efectuaron a temperatura del electrolito de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, usando el electrodo de Hg/HgO (3 M KOH) como referencia. Todos los valores de potencial reportados se encuentran referidos al RHE. Los gases H_2/O_2 se alimentaron a la celda bajo la misma presión. Las curvas obtenidas se reportan sin la compensación por la caída óhmica.

4.5 EVALUACIÓN DEL MATERIAL NiO-Ni/CNT COMO ELECTRODO BIFUNCIONAL DE HIDRÓGENO

En primer lugar, el material híbrido NiO-Ni/CNT fue evaluado como ánodo de una UR μ FC en modo celda de combustible, es decir, como electrocatalizador de la HOR. Tomando en consideración el fenómeno de la pasivación de la superficie del Ni,¹⁵ el primer parámetro en explorar fue la estabilidad de dicho material bajo las condiciones de operación del sistema, ver la Figura 4.4. Del análisis de las curvas de polarización obtenidas en la caracterización en media celda (Figura 3.10a, Capítulo III), se observó que, después de

la señal asociada con el proceso de oxidación del hidrógeno (ca., 0.1 V), la densidad de corriente comienza a decrecer sustancialmente, llegando a la zona de pasivación de la superficie a aproximadamente 0.3 V, registrándose un valor constante de la densidad de corriente a valores mayores de 0.3 V e independientemente de la velocidad de rotación del electrodo, lo cual limita el desempeño global del material. Este fenómeno resulta de la pasivación de la superficie por las especies $\text{Ni}(\text{OH})_x$ y NiOOH ,¹⁵ que bloquean la superficie activa del electrodo. Adicionalmente, bajo estos valores de potencial, se efectúa la transición irreversible de la fase $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ a $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$,^{3, 16} la cual, ciertamente, modifica el estado original de la superficie y, por consecuencia, el desempeño del material.³

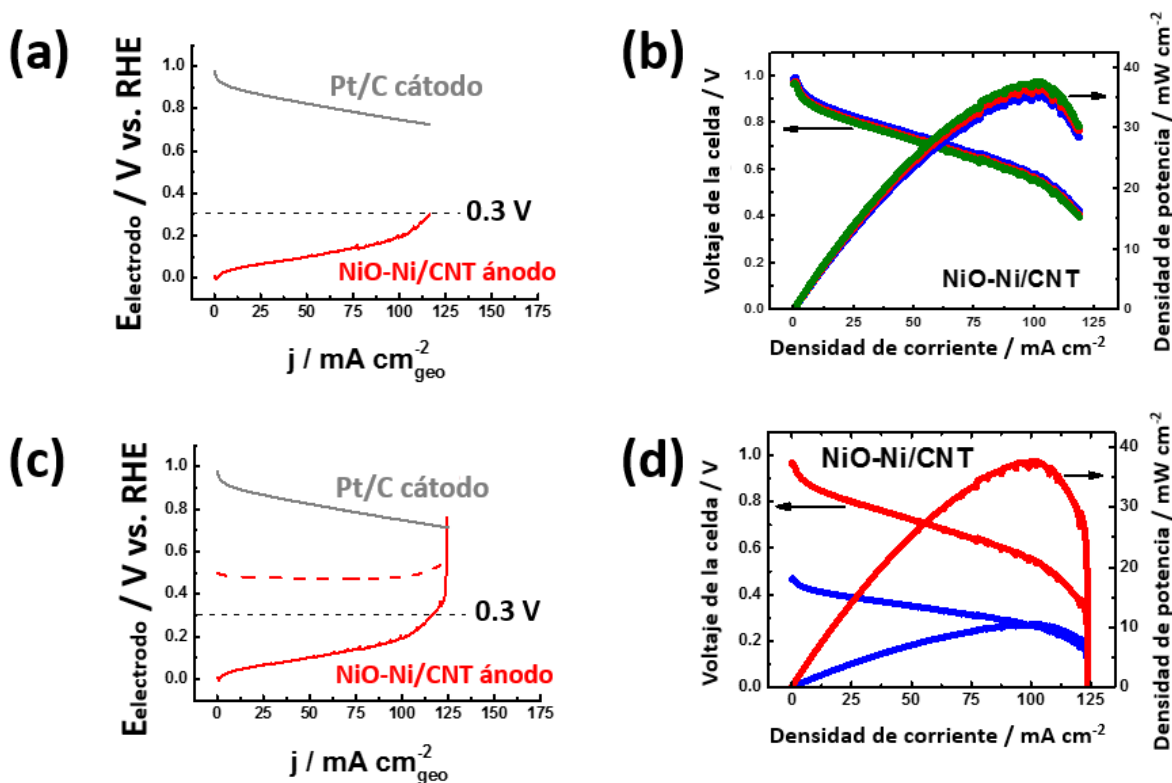


Figura 4.4. Evaluación de la estabilidad del material NiO-Ni/CNT en modo celda de combustible: (a) curvas de polarización del ánodo (hasta un valor de 0.3 V) y del cátodo; (b) curvas de desempeño de la celda (hasta un valor de 0.3 V del ánodo); (c) curvas de polarización del ánodo (valores mayores de 0.3 V) y del cátodo; y (d) curvas de desempeño de la celda (valores mayores de 0.3 V del ánodo). Las mediciones se realizaron en una solución 3 M KOH saturada con H_2/O_2 , con un flujo de 9 mL min^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando el material comercial Pt/C como cátodo (electrocatalizador de la ORR).

El efecto de la transición irreversible del estado de la superficie del material NiO-Ni/CNT se refleja en las curvas de desempeño de la URA μ FC. Observando detenidamente la Figura 4.4, las curvas de polarización del ánodo (Figura 4.4a) y las curvas de desempeño (Figura 4.4b), después de tres ciclos de operación al polarizar el ánodo hasta 0.3 V, no muestran alteraciones considerables, notando que el valor del OCP de la línea de



polarización del ánodo (Figura 4.4a) se mantiene constante (ca. 0 V) y, al mismo tiempo, se conserva el valor máximo de densidad de potencia de ca. 40 mW cm^{-2} , a 100 mA cm^{-2} . Al polarizar el ánodo a valores mayores de 0.3 V, es decir, llegando a la región de pasivación de la superficie, es posible observar un decaimiento pronunciado en la curva de polarización inicial del ánodo del dispositivo (Figura 4.4c). Este comportamiento se refleja en las curvas de desempeño mostradas en la Figura 4.4d, ya que, después del valor máximo de densidad de potencia, la curva decae rápidamente, observando la misma tendencia en la curva de voltaje de la celda. Al aplicar otro ciclo de operación, el OCP del ánodo alcanza un valor de ca. 0.5 V. Simultáneamente, el voltaje de la celda decrece hasta ca. 0.5 V, mientras que el valor máximo de densidad de potencia alcanza un valor de ca. 10 mW cm^{-2} , a 100 mA cm^{-2} , mostrando un desempeño atenuado. Los resultados antes expuestos ponen en evidencia la estabilidad limitada del material NiO-Ni/CNT a valores de potencial mayores de 0.3 V, siendo consistentes con lo reportado previamente por el grupo de Jaramillo.³ Los autores concluyeron que las mediciones de los materiales a base de Ni, aplicadas en una celda de combustible de intercambio aniónico como ánodo, deben limitarse a potenciales menores de 0.4 V³ (en condiciones reales las celdas de combustible se suelen operar alrededor de la potencia máxima). Por lo tanto, y desde este momento, la evaluación del material NiO-Ni/CNT, en modo celda de combustible (polarización del ánodo), se limitará hasta el valor de 0.3 V.

Con este conocimiento, el desempeño del material NiO-Ni/CNT, como ánodo en modo celda de combustible, fue comparado con los materiales comerciales de referencia (ver Anexo II). Para fines prácticos, en la Figura 4.5 se presentan las curvas de polarización y desempeño del material NiO-Ni/CNT y del material de referencia Pd/C, ya que la escala en los ejes de las abscisas de las curvas de los materiales Pt/C y PtRu/C hace perder información comparativa. Sin importar el material del ánodo, el material Pt/C se utilizó como cátodo del dispositivo (electrocatalizador de la ORR).

Al comparar el OCP del ánodo, Figura 4.5a, el valor registrado del material NiO-Ni/CNT es aproximadamente 0 V; mientras que para el material comercial Pd/C es de aproximadamente 0.05 V. Esta observación simple sugiere que el carácter intrínseco de la superficie del material NiO-Ni/CNT favorece, con mayor intensidad, la adsorción del H_2 respecto al Pd/C. Dirigiendo la atención a las curvas de desempeño, Figura 4.5b, es notorio que el desempeño del material NiO-Ni/CNT supera al material comercial Pd/C. Al comparar los materiales de referencia, los valores máximos de densidad de potencia siguen la tendencia PtRu/C (ca. 75 mW cm^{-2}) > Pt/C (ca. 54 mW cm^{-2}) > NiO-Ni/CNT (ca. 40 mW cm^{-2}) > Pd/C (ca. 25 mW cm^{-2}). Este comportamiento es fehaciente con los resultados generados en media celda y la *curva volcán* (ver la Figura 3.11 del Capítulo III).

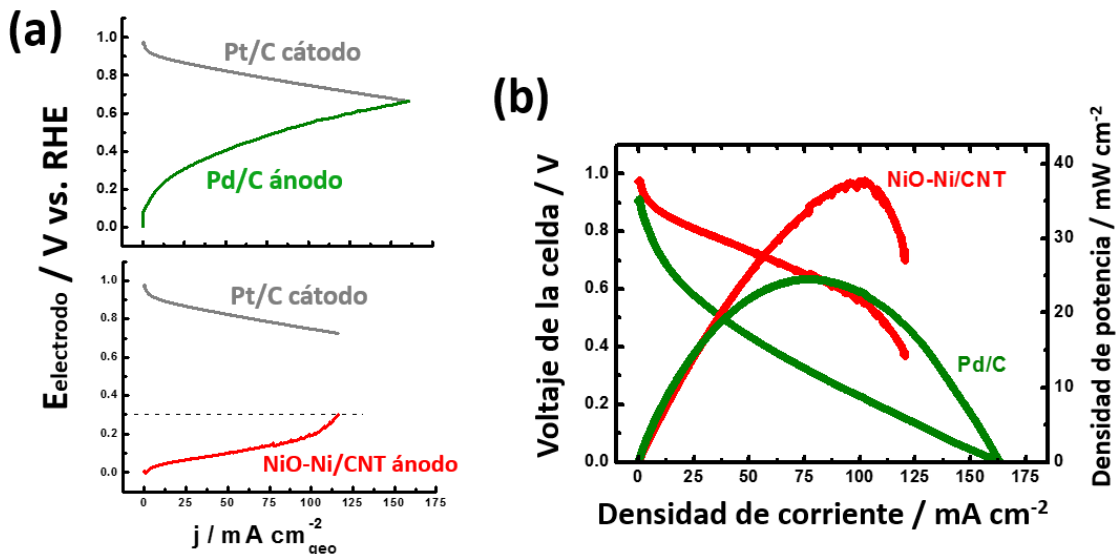


Figura 4.5. Comparación del desempeño en modo celda de combustible: (a) curvas de polarización del ánodo y del cátodo; y (b) curvas de desempeño de la celda, del material NiO-Ni/CNT y el material comercial Pd/C. Las mediciones se realizaron en una solución 3 M KOH saturada con H_2/O_2 , con un flujo de 9 mL min^{-1} a 25°C , utilizando el material comercial Pt/C como cátodo (electrocatalizador de la ORR).

Posteriormente, se evaluó el desempeño del material NiO-Ni/CNT como cátodo en modo electrolizador, es decir, como electrocatalizador de la HER. Las curvas de polarización y desempeño del material NiO-Ni/CNT y del material de referencia (Pt/C) se presentan en la Figura 4.6. El material IrO_x/C se utilizó como ánodo del sistema (electrocatalizador para la OER).

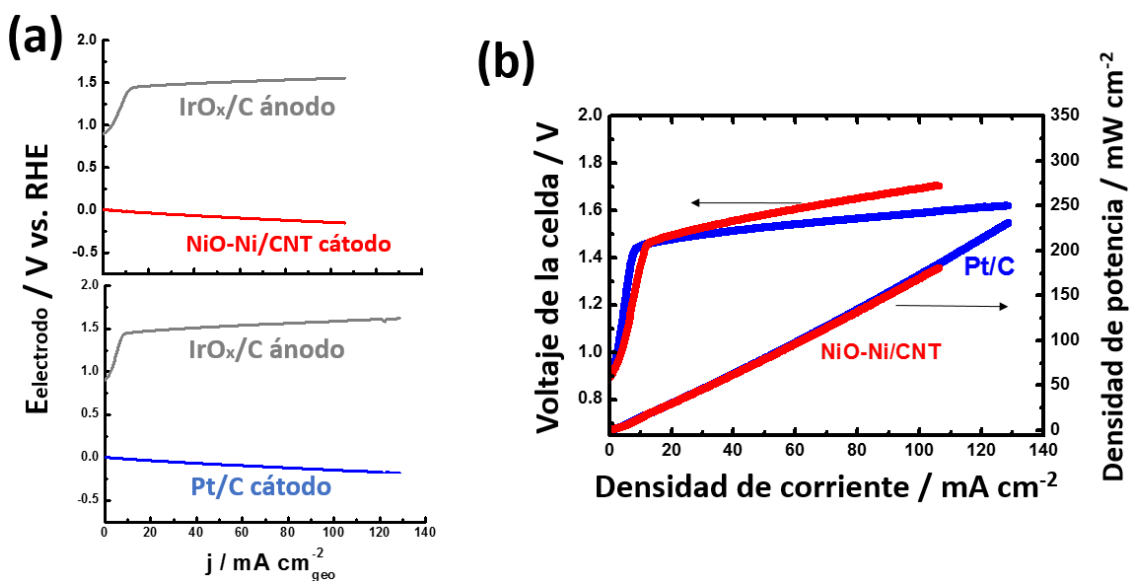


Figura 4.6. Comparación del desempeño en modo electrolizador: (a) curvas de polarización del ánodo y del cátodo; y (b) curvas de desempeño de la celda, del material NiO-Ni/CNT y el material comercial Pt/C. Las mediciones se realizaron en una solución 3 M KOH saturada con H_2/O_2 , con un flujo de 9 mL min^{-1} a 25°C , utilizando el material comercial IrO_x/C como ánodo (electrocatalizador de la OER).

Para ambos materiales bajo comparación, el valor del OCP es aproximadamente 0 V (ver la Figura 4.6a). Al poner atención en la Figura 4.6b, la densidad de potencia consumida por el sistema, evaluada a 100 mA cm^{-2} , es semejante para los dos materiales (ca. 175 mW cm^{-2}). Este comportamiento es consistente con la caracterización en media celda (ver la Figuras 3.9 y 3.11 del Capítulo III).

Por lo tanto, los resultados extraídos de las evaluaciones, en media celda y en la celda microfluídica, ponen en evidencia que el material NiO-Ni/CNT es un buen candidato para sustituir los electrodos a base de metales nobles en una URA μ FC.

4.6 CELDA REGENERATIVA UNIFICADA MICROFLUÍDICA ALCALINA LIBRE DE METALES NOBLES

Los materiales NiO-Ni/CNT y NiFeO_xCoN_y/NCNH fueron acoplados como el electrodo de hidrógeno y el electrodo de oxígeno, respectivamente, en una URA μ FC. Inicialmente, el desempeño de los materiales antes mencionados fue examinado en modo celda de combustible, cf. Figura 4.7. Es importante hacer mención que las curvas de desempeño se registraron hasta un valor máximo de 0.3 V para el ánodo (ver discusión en la Sección 4.3).

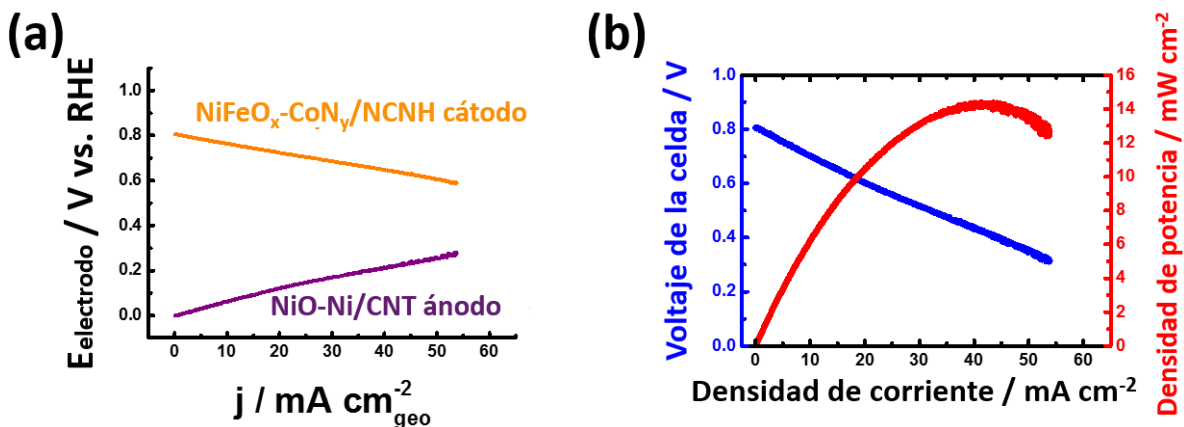


Figura 4.7. Desempeño en modo celda de combustible: (a) curvas de polarización del ánodo y del cátodo; y (b) curva de desempeño de la celda, de los materiales NiO-Ni/CNT y NiFeO_x-CoN_y/NCNH. Las mediciones se realizaron en una solución 3 M KOH saturada con H₂/O₂, con un flujo de 9 mL min^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Al examinar la Figura 4.7, el OCP del ánodo y cátodo es, respectivamente, 0 V y 0.81 V, los cuales son congruentes con la caracterización en media celda. En adición, se puede notar que el valor máximo de densidad de potencia alcanzado por el dispositivo es de ca. 15 mW cm^{-2} . Este valor es competitivo respecto a los prototipos desarrollados para celdas de combustible alcalinas libres de platino, descritos en la Tabla 4.2. No obstante, los dispositivos descritos en la Tabla 4.2 son de membrana de intercambio aniónico, operando

con áreas mayores y temperaturas promedio de 60 °C; mientras que el dispositivo utilizado en este trabajo es una UR μ FC, operando con un área de 1 cm², a 25 °C.

Posteriormente, y con el fin de apreciar la estabilidad, se exploró el comportamiento del desempeño del dispositivo, en modo celda de combustible, como función de un valor fijo de corriente. Para ello, se establecieron y compararon las mediciones regidas por las siguientes condiciones (ver la Figura 4.8):

- 1) Registrar el desempeño del dispositivo inicial evaluado en el OCP por 2 h (M1);
- 2) Imponer el valor de corriente observado en el máximo de densidad de potencia (40 mA) durante 2 horas (7200 s), registrando inmediatamente las curvas de desempeño (M2); y
- 3) Imponer un valor de corriente después del máximo de densidad de potencia (50 mA) durante 2 horas (7200 s), registrando inmediatamente las curvas de desempeño (M3).

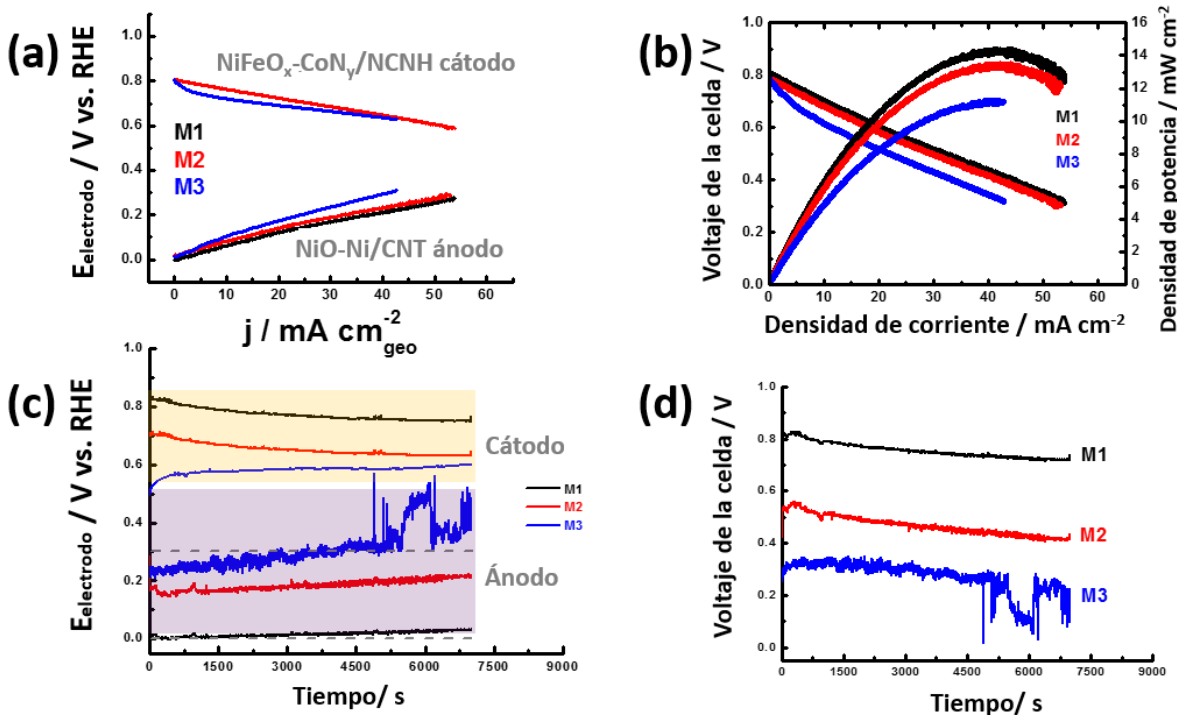


Figura 4.8. Evaluación de la estabilidad del modo celda de combustible: (a) curvas de polarización del ánodo (hasta un valor de 0.3 V) y del cátodo; (b) curvas de desempeño de la celda (hasta un valor de 0.3 V del ánodo); (c) evolución del potencial del ánodo y cátodo respecto al tiempo; y (d) evolución del potencial de la celda respecto al tiempo, imponiendo valores de corriente de 40 y 50 mA. Las mediciones se realizaron en una solución 3 M KOH saturada con H₂/O₂, con un flujo de 9 mL min⁻¹ a 25 °C.

A partir de la Figura 4.8, se aprecia un efecto interesante en cuanto la estabilidad del dispositivo bajo estudio: es claro que el sistema es sumamente sensible al imponerse 50 mA, decreciendo el desempeño de manera sustancial. Este decaimiento se refleja en las curvas de polarización del ánodo y cátodo, Figura 4.8a, revelando que el ánodo es el electrodo más sensible a este fenómeno y, por consecuencia, ejerce un impacto negativo en el desempeño global del dispositivo, Figura 4.8b.

Los transitorios de corriente, registrados en el ánodo y cátodo (Figura 4.8c), contrastan que el ánodo es más inestable que el cátodo. Dicho efecto es más pronunciado al imponer 50 mA (recordar que la línea de polarización está por debajo del valor de 0.3 V), observándose una variación pronunciada del valor de potencial del ánodo alrededor de 4500 s de operación. Esto favorece la pasivación de la superficie y/o a una transición irreversible del estado de la superficie. El voltaje de la celda, es decir, la diferencia del potencial entre el cátodo y el ánodo (Figura 4.8d), escala directamente este fenómeno.

Posterior a las mediciones en modo celda de combustible, el dispositivo se estudió en modo electrolizador, mostrándose las curvas correspondientes en la Figura 4.9.

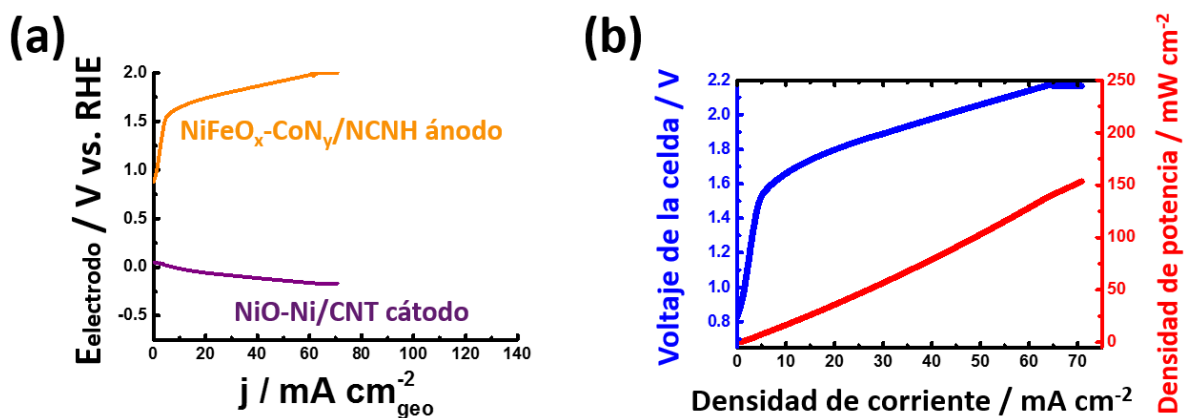


Figura 4.9. Desempeño en modo electrolizador: (a) curvas de polarización del ánodo y del cátodo; y (b) curvas de desempeño de la celda, de los materiales NiO-Ni/CNT y NiFeO_x-CoN_y/NCNH. Las mediciones se realizaron en una solución 3 M KOH saturada con H₂/O₂, con un flujo de 9 mL min⁻¹ a 25 °C.

Las curvas de polarización del ánodo y cátodo (Figura 4.9a), muestran que la HER y la OER inician en ca. 0 V y 1.5 V, respectivamente. La densidad de potencia consumida por el dispositivo mostrada en la Figura 4.9b, evaluada a 60 mA cm⁻², es de ca. 141 mW cm⁻². Los resultados combinados de ambos modos (celda de combustible y electrolizador) muestran la bifuncionalidad de estos materiales, libres de metales nobles, como electrodos de una URA μ FC.

No obstante, un parámetro de suma importancia de la tecnología de las URC's es la eficiencia de reversibilidad (RTP)³ y la durabilidad del dispositivo a través del ciclado de operación. La RTP se define como:

$$RTP = \frac{V_{salida}}{V_{entrada}} \times 100 = \frac{V_{producido}}{V_{consumido}} \times 100 \quad (4.1)$$

donde $V_{producido}$ es el voltaje generado en modo celda de combustible, y $V_{consumido}$ es el voltaje que consume el dispositivo en modo electrolizador, y ambos valores se evalúan a un valor de densidad de corriente fijo (10 mA cm^{-2}).³ Es importante destacar que la eficiencia teórica máxima en este sistema es de 67 %, la cual se obtiene dividiendo 1 V (potencial a circuito abierto obtenido por una celda de combustible) entre 1.48 V (potencial termoneutral mínimo para que se lleve a cabo el proceso de generación de hidrógeno). La Ecuación 4.1 equivale a una eficiencia de potencia,³ ya que el voltaje medido se encuentra evaluado al mismo valor de densidad de corriente, es decir:

$$P = V \cdot i \quad (4.2)$$

Con el objetivo de evaluar dichos parámetros, el dispositivo fue ciclado entre el modo electrolizador y modo celda de combustible cinco veces, mostrándose en la Figura 4.10 las curvas obtenidas de voltaje vs. densidad de corriente.

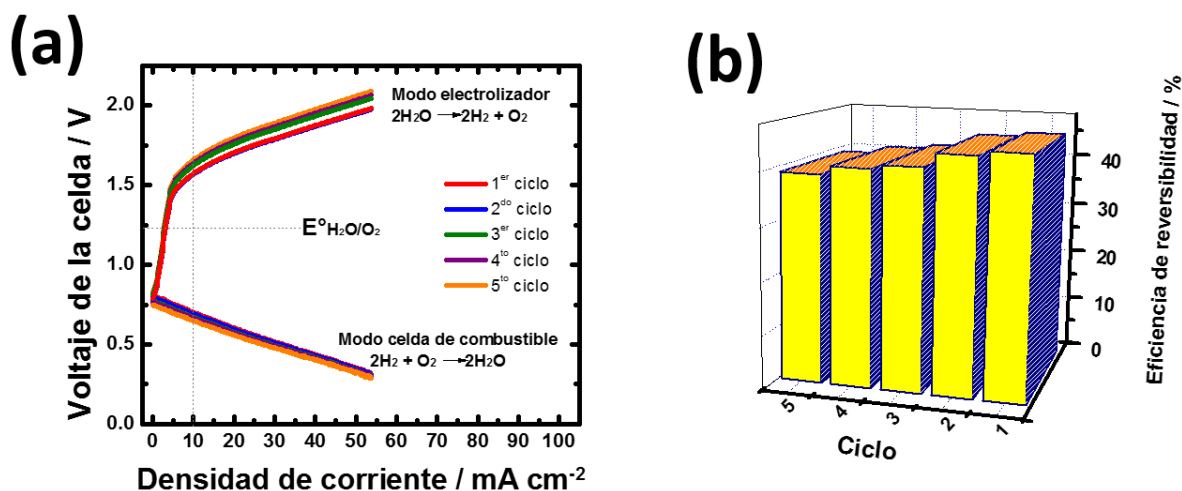


Figura 4.10. Evaluación de la reversibilidad de la URAμFC libre de metales nobles: (a) curvas de polarización del dispositivo, en modo celda de combustible y modo electrolizador, durante cinco ciclos de operación; y (b) eficiencia de la reversibilidad del dispositivo, durante tres ciclos de operación. Las mediciones se realizaron en una solución 3 M KOH saturada con H₂/O₂, con un flujo de 9 mL min^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



La Figura 4.10a pone en evidencia que, durante el primer ciclo de operación, el voltaje necesario para activar el proceso de electrólisis, evaluado en 10 mA cm^{-2} , es de ca. 1.56 V, mientras que el voltaje que se produce, en modo celda de combustible y evaluado al mismo valor de densidad de corriente, es de ca. 0.73 V. Por lo tanto, el primer ciclo alcanza un valor de RTP de 46.79 %. Este valor representa una buena eficiencia, ya que los mejores dispositivos de URC's, a base de metales nobles, poseen una RTP de ca. 60 %³ a bajas densidades de corriente. Los valores de RTP, mostrados en la Figura 4.10b, revelan un decaimiento moderado durante los cinco ciclos de operación, es decir, el valor inicial de 46.79 % decrece, después de cinco ciclos, a 39.16 %.

A pesar del decaimiento del dispositivo (en ambos modos y a través de los ciclos de operación), este prototipo tiene un gran potencial para acoplar materiales bifuncionales a una URA μ FC para activar las reacciones de los electrodos de hidrógeno y oxígeno, operando a temperatura ambiente. Del análisis de la bibliografía, se puede establecer que este resultado representa el primer prototipo de una URA μ FC libre de metales nobles.

4.7 CONCLUSIONES

El material NiO-Ni/CNT se evaluó como electrodo bifuncional para activar las reacciones del electrodo de hidrógeno en una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina, observando un desempeño superior al material comercial Pd/C (modo celda de combustible) y competitivo respecto al material comercial Pt/C (modo electrolizador).

Con la ayuda y colaboración de contribuciones previas del grupo de investigación de Poitiers, se desarrollaron los materiales bifuncionales libres de metales nobles para la reacción del electrodo de hidrógeno (NiO-Ni/CNT) y para la reacción del electrodo de oxígeno (NiFeO_x-CoN_y/NCNH). El acoplamiento y evaluación de ambos materiales, en una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina, revelaron desempeños interesantes:

- i) en modo celda de combustible, el valor máximo de densidad de potencia registrado fue de ca. 15 mW cm^{-2} ;
- ii) en modo electrolizador, la densidad de potencia consumida por el dispositivo fue de ca. 150 mW cm^{-2} , a 70 mA cm^{-2} ; y
- iii) después de cinco ciclos de operación continuos, la eficiencia de reversibilidad decreció del 46.79 % al 39.16 %.

El hecho de que este prototipo es capaz de operar cinco ciclos continuos y mantenga un desempeño relativamente elevado, manifiesta la relevancia del ensamble de estos



materiales bifuncionales a la URA μ FC para activar las reacciones de los electrodos de hidrógeno y oxígeno, operando a temperatura ambiente.

Como principal conclusión y del análisis de la bibliografía, se pudo establecer que este trabajo podría ser la primera evidencia experimental en el uso de dos electrodos bifuncionales libres de metales nobles para una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina. No obstante, han surgido nuevas cuestiones y desafíos que deben estudiarse aún:

- i) en modo celda de combustible, la estabilidad del material NiO-Ni/CNT, a valores superiores de 0.3 V, debe ser mejorada, ya que las transiciones irreversibles y pasivación de la superficie impactan severamente el desempeño del dispositivo. En efecto, los resultados experimentales obtenidos en este trabajo sugieren que una limitante crítica es el electrocatalizador de la reacción de oxidación de hidrógeno. Algunas estrategias se podrían adaptar para afrontar esta limitante, como por ejemplo la modificación del entorno químico y electrónico de los centros catalíticos;
- ii) la exploración de la influencia de los dominios nanoestructurados en la disociación y migración de las especies H-OH, H_{ads} y OH_{ads} en la interfaz, es decir, el efecto *spillover*, podría revelar nuevas rutas para desarrollar nuevos materiales altamente activos y estables para la reacción del electrodo de hidrógeno;
- iii) el desempeño del electrocatalizador para la reacción del electrodo de oxígeno podría incrementarse al inducir una interacción química y/o electrónica entre la fase NiFeO_x-CoN_y y el material soporte NCNH, ya que ambos materiales fueron mezclados físicamente; y
- iv) el diseño, desarrollo y diseño de nanoestructuras de carbono dopadas con heteroátomos (N, S, P, entre otros) podrían amplificar, mediante la coordinación química y/o la morfología, el desempeño electrocatalítico para la reacción del electrodo de oxígeno.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Staffell, I.; Scamman, D.; Velazquez Abad, A.; Balcombe, P.; Dodds, P. E.; Ekins, P.; Shah, N.; Ward, K. R., The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (2), 463.
2. Wang, Y.; Leung, D. Y. C.; Xuan, J.; Wang, H., A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, *65*, 961.



3. Desmond Ng, J. W.; Gorlin, Y.; Hatsukade, T.; Jaramillo, T. F., A Precious-Metal-Free Regenerative Fuel Cell for Storing Renewable Electricity. *Adv. Ener. Mater.* **2013**, 3 (12), 1545.
4. Yu, E. H.; Wang, X.; Krewer, U.; Li, L.; Scott, K., Direct oxidation alkaline fuelcells: from materials to systems. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5 (2), 5668.
5. Varcoe, J. R.; Atanassov, P.; Dekel, D. R.; Herring, A. M.; Hickner, M. A.; Kohl, P. A.; Kucernak, A. R.; Mustain, W. E.; Nijmeijer, K.; Scott, K.; Xu, T.; Zhuang, L., Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (10), 3135.
6. Dau, H.; Limberg, C.; Reier, T.; Risch, M.; Roggan, S.; Strasser, P., The Mechanism of Water Oxidation: From Electrolysis via Homogeneous to Biological Catalysis. *ChemCatChem* **2010**, 2 (7), 724.
7. Wang, Y.; Leung, D. Y. C.; Xuan, J.; Wang, H., A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and microfluidic fuel cell. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, 75, 775.
8. Durst, J.; Siebel, A.; Simon, C.; Hasché, F.; Herranz, J.; Gasteiger, H. A., New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (7), 2255.
9. Osgood, H.; Devaguptapu, S. V.; Xu, H.; Cho, J.; Wu, G., Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. *Nano Today* **2016**, 11 (5), 601.
10. Kabir, S.; Lemire, K.; Artyushkova, K.; Roy, A.; Odgaard, M.; Schlueter, D.; Oshchepkov, A.; Bonnefont, A.; Savinova, E.; Sabarirajan, D. C.; Mandal, P.; Crumlin, E. J.; Zenyuk, Iryna V.; Atanassov, P.; Serov, A., Platinum group metal-free NiMo hydrogen oxidation catalysts: high performance and durability in alkaline exchange membrane fuel cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (46), 24433.
11. Lu, S.; Pan, J.; Huang, A.; Zhuang, L.; Lu, J., Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts. *Proceed. Nat. Acad. Sci.* **2008**, 105 (52), 20611.
12. Hu, Q.; Li, G.; Pan, J.; Tan, L.; Lu, J.; Zhuang, L., Alkaline polymer electrolyte fuel cell with Ni-based anode and Co-based cathode. *Int. J. Hydrog. Energ.* **2013**, 38 (36), 16264.
13. Unni, S. M.; Mora-Hernandez, J. M.; Kurungot, S.; Alonso-Vante, N., CoSe₂ Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanohorns as a Methanol-Tolerant Cathode for Air-Breathing Microlaminar Flow Fuel Cells. *ChemElectroChem* **2015**, 2 (9), 1339.
14. Zhong, H.; Tian, R.; Gong, X.; Li, D.; Tang, P.; Alonso-Vante, N.; Feng, Y., Advanced bifunctional electrocatalyst generated through cobalt phthalocyanine tetrasulfonate intercalated Ni₂Fe-layered double hydroxides for a laminar flow unitized regenerative micro-cell. *J. Power Sources* **2017**, 361, 21.
15. Hall, D. S.; Bock, C.; MacDougall, B. R., The Electrochemistry of Metallic Nickel: Oxides, Hydroxides, Hydrides and Alkaline Hydrogen Evolution. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160 (3), F235.
16. Yu, X.; Zhao, J.; Zheng, L.-R.; Tong, Y.; Zhang, M.; Xu, G.; Li, C.; Ma, J.; Shi, G., Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media: Alpha- or Beta-Nickel Hydroxide on the Surface of Platinum? *ACS Energy Lett.* **2018**, 3 (1), 237.



CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVA

Hoy en día, la cinética de la reacción del electrodo de hidrógeno, en medio alcalino, aún resguarda un amplio espectro de incógnitas por esclarecer, incluso en los mejores electrocatalizadores conocidos: los metales nobles. Tomando como línea base el conocimiento acumulado de dicha reacción en medio ácido, se ha observado que el mecanismo, bajo condiciones alcalinas, no obedece las mismas tendencias; ya que existen factores fisicoquímicos adicionales que se han pasado por alto o, en el peor de los casos, han sido ignorados.

Al explorar la fuerte interacción de nanopartículas de Pt y los sitios grafiticos de nanotubos de carbono, se observó que la cinética electroquímica de la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino se favorece, lo cual se atribuyó a fenómenos de sitios adyacentes:

- i) Las regiones grafiticas del material soporte incrementan la oxófila de la superficie, favoreciendo la adsorción de especies reactivas OH_{ads} a un valor de potencial más bajo, removiendo el intermediario H_{ads} producido en la reacción de Volmer; y
- ii) la hibridación de los orbitales d del Pt con los dominios sp^2 del carbono modifica la propiedad electrónica de las nanopartículas metálicas, permitiendo el debilitamiento de la interacción Pt- H_{ads} y, simultáneamente, favorecer el suministro de especies OH circundantes.

El conocimiento extraído del comportamiento de nanopartículas de Pt, para acelerar la cinética de la reacción del electrodo de hidrógeno en medio alcalino, fue extrapolado a nanoestructuras del tipo NiO-Ni, percatándose nuevamente el efecto bifuncional que confiere el material soporte CNT. La actividad electrocatalítica exaltada, en términos de densidad de corriente de intercambio, del material híbrido NiO-Ni/CNT (0.36 mA cm^{-2}) superó la registrada por el material comercial Pd/C (0.05 mA cm^{-2}), y se torna competitiva respecto al Pt/C (0.56 mA cm^{-2}). Con base en los resultados experimentales obtenidos y la información recabada de la bibliografía, el desempeño electrocatalítico del material NiO-Ni/CNT se correlacionó con dos diferentes fenómenos:



- i) el efecto sinérgico que resulta de la coexistencia de las fases NiO y Ni, donde la fase Ni representa los sitios de adsorción y disociación del hidrógeno, mientras que la fase NiO modula la adsorción de las especies OH, removiendo los intermediarios adsorbidos en la superficie y, por lo tanto, acelerando la reacción de Volmer; y
- ii) la modificación de la propiedad electrónica del Ni al interactuar con los dominios del material soporte CNT, altera las propiedades de adsorción de la superficie con las especies H-OH, H_{ads} y OH_{ads}.

Con este conocimiento, el material NiO-Ni/CNT fue sintetizado y estudiado como electrodo bifuncional para activar la reacción del electrodo de hidrógeno en una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina, reflejándose la tendencia obtenida en la caracterización electroquímica en media celda.

La ayuda de las contribuciones previas del grupo de investigación en Poitiers fue decisiva para el desarrollo de los materiales bifuncionales libres de metales nobles para la reacción del electrodo de hidrógeno (NiO-Ni/CNT) y para la reacción del electrodo de oxígeno (NiFeO_x-CoN_y/NCNH) de una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina. La correlación de las propiedades fisicoquímicas con el desempeño electrocatalítico, en media celda, de ambos materiales híbridos, revelaron la aplicación potencial de estos materiales nanoestructurados en un dispositivo real.

El ensamble y la evaluación de ambos materiales, en una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina, revelaron desempeños interesantes:

- i) en modo celda de combustible, el valor máximo de densidad de potencia registrado fue de ca. 15 mW cm⁻²; a ca. 70 mA cm⁻²;
- ii) en modo electrolizador, la densidad de potencia consumida por el dispositivo fue de ca. 150 mW cm⁻², a 70 mA cm⁻²; y
- iii) después de cinco ciclos de operación continuos, la eficiencia de reversibilidad decreció del 46.79 % al 39.16 %, un valor razonable para materiales libres de metales nobles.

Es de nuestro conocimiento que los resultados plasmados en este trabajo podría ser la primera evidencia experimental del ensamble de dos electrodos bifuncionales libres de metales nobles para una celda regenerativa unificada microfluídica alcalina. No obstante, nuevos cuestionamientos y desafíos que deben investigarse con mayor profundidad surgen, a saber:



- i) en modo celda de combustible, la estabilidad del material NiO-Ni/CNT, con valores superiores de 0.3 V, debe ser mejorada, ya que las transiciones irreversibles y pasivación de la superficie impactan severamente el desempeño del dispositivo, pese a que las celdas de combustible siempre se operan antes de la potencia máxima, para evitar caídas de potencial extremas y densidades de corriente elevadas;
- ii) En efecto, los resultados experimentales obtenidos en este trabajo sugieren fuertemente que una limitante crítica es el electrocatalizador para la reacción de oxidación de hidrógeno. Algunas estrategias podrían ser adaptadas para afrontar esta limitante, como por ejemplo la variación del entorno químico y electrónico de los centros catalíticos;
- iii) la exploración de la influencia de los dominios nanoestructurados en la disociación y migración de las especies H_{ads} y OH_{ads} en la superficie, es decir, el efecto *spillover*, podría revelar nuevos aspectos para desarrollar nuevos materiales altamente activos y estables para la reacción del electrodo de hidrógeno;
- iv) el desempeño del electrocatalizador para la reacción del electrodo de oxígeno podría incrementarse al inducir una interacción química y/o electrónica entre la fase $NiFeO_x-CoN_y$ y el material soporte NCNH, ya que ambos materiales fueron mezclados físicamente.
- v) el diseño, desarrollo y modificación de nanoestructuras de carbono dopadas con heteroátomos (N, S, P, entre otros) y morfología podrían aumentar el desempeño electrocatalítico para la reacción del electrodo de oxígeno.

El conocimiento adquirido de este trabajo de investigación podría conducir la generación de nuevas perspectivas y/o estrategias para el desarrollo de futuros materiales bifuncionales libres de metales nobles y su implementación en dispositivos de conversión energética sustentables.

Anexo I

Protocolo Experimental para
la Evaluación Electrocatalítica
en Medio Alcalino



RESUMEN

Convencionalmente, la caracterización electrocatalítica de materiales para las reacciones de celdas de combustible y/o electrolizadores, en media celda, tanto en soluciones ácidas como en alcalinas, se lleva a cabo bajo condiciones experimentales similares. No obstante, muchos factores críticos se pasan por alto en entorno alcalino, teniendo como ejemplo sobresaliente la corrosión química que sufre la superficie del vidrio al contacto con soluciones de pH elevado. Por consiguiente, al perturbar las condiciones *ideales* del experimento, los resultados obtenidos, difícilmente, son reproducibles y comparables, dirigiendo a conclusiones erróneas.

La discusión de los resultados expuesta en este apartado evidencia la importancia de no subestimar algunos parámetros experimentales en las mediciones electroquímicas en soluciones alcalinas, destacando los siguientes puntos:

- 1) la superficie del material universal de referencia (Pt) es altamente sensible a la presencia de especies químicas derivadas de la corrosión del vidrio, la cual se lleva a cabo al contacto de la superficie de vidrio con soluciones de alto pH, inhibiendo la superficie activa del electrodo;
- 2) el potencial de los electrodos de referencia convencionales (RHE, Ag/AgCl y SCE) no son estables al contacto con soluciones de alto pH;
- 3) la caída óhmica del sistema, en medio ácido, es mucho menor que en medio alcalino; y
- 4) la naturaleza química del catión presente en el electrolito, es decir, Na^+ o K^+ , impacta la cinética de la reacción de reducción de oxígeno; sin embargo, la cinética de las reacciones de oxidación y desprendimiento de hidrógeno no se ven afectada por dicho parámetro.

Por lo tanto, el protocolo experimental óptimo, para llevar a cabo mediciones electroquímicas en electrolito alcalino, consiste en el acoplamiento de una celda electroquímica a base de Teflón y el electrodo de Hg/HgO (como electrodo referencia), la medición y compensación de la caída óhmica, y utilizar soluciones de KOH como electrolito. Dichos parámetros experimentales satisfacen la estabilidad, la reproducibilidad y la confiabilidad demandadas para realizar mediciones en entornos alcalinos.



Experimental Protocol for HOR and ORR in Alkaline Electrochemical Measurements

C. A. Campos-Roldán,^{1,2} R. G. González-Huerta,² and N. Alonso-Vante^{1,*}

¹IC2MP, UMR-CNRS 7285, University of Poitiers, 86022 Poitiers, France

²Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE, Laboratorio de Electroquímica y Corrosión, UPALM, 07738, CDMX, México

This work revises the essentials of electrocatalytic electrochemical measurement done in alkaline electrolytes. The hydrogen oxidation reaction (HOR) and the oxygen reduction reaction (ORR) were considered as a baseline to understand some key critical factors in a half-cell system. The material considered herein was essentially the carbon supported platinum nanoparticles as benchmark material. The main electrochemical techniques considered were cyclic voltammetry (CV) and the rotating disk electrode (RDE). The critical factors considered were the electrochemical cell vessel, reference electrode, nature of the cation in the alkaline electrolyte, and ohmic drop correction.

© The Author(s) 2018. Published by ECS. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of the work in any medium, provided the original work is properly cited. [DOI: 10.1149/2.0011815jes]



Manuscript submitted May 22, 2018; revised manuscript received June 25, 2018. Published July 7, 2018. *This paper is part of the JES Focus Issue on Electrocatalysis — In Honor of Radoslav Adzic.*

The anion-exchange membrane as electrolyte for alkaline fuel cells (AFCs) provides opportunities to develop non-precious metal (NPM) catalytic centers. This is certainly an advantage that AFC can offer to activate NPM toward the cathodic oxygen reduction reaction (ORR), with a performance approaching that of platinum (Pt).¹ Nonetheless, in such an alkaline medium the hydrogen oxidation reaction (HOR) is challenging, even for platinum that shows a sluggish kinetics and regardless of the fact the mechanism is still not well-understood.² Numerous efforts to tailor high active and stable nanostructured electrocatalyst (including precious and non-precious centers) for AFCs have been performed. Moreover, important experimental issues have not yet been normalized. This is essential, in order to compare data generated in various laboratories. A series of experimental questions, such as, ink formulation, thin-film coated quality, catalyst loading, electrochemical cell, reference electrode, temperature, electrolyte cation and so on, can indeed affect considerably the electrochemical measurements. One can, moreover, find in the literature excellent protocols to normalize fuel cell electrocatalytic reactions in acid measurements,³⁻⁷ using commercial Pt/C as benchmark material. Protocols for the alkaline medium are seldom, however, a recent work analyses the impact of impurities in alkaline electrolytes.⁸ Moreover, to the best of our knowledge, the reported data to obtain reproducible and comparable results in alkaline media are still lacking, since different experimental protocols used for the evaluation of, e.g., benchmark Pt/C in alkaline medium, make it difficult to compare the HOR, and ORR kinetics. Reproducibility and replicability in the measurements is of paramount importance in order to assess good performance of advanced electrocatalytic materials. This work provides a protocol to perform, as a baseline, the HOR and ORR processes, generated on carbon supported platinum NPs in alkaline electrolyte.

An Overview on Alkaline HOR and ORR Data in the Last Decade

The research on fuel cell reactions (HOR and ORR) in alkaline medium reflects the principal development of the proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC). The former approach is more focused on novel NPM catalytic centers. Commercial-based platinum electrocatalytic material in massif, single crystal surfaces or carbon supported nanoparticles have been used as a benchmark material to judge the performance of novel electrocatalysts. In this context, if some key

experimental parameters are not utterly considered, the reported kinetics, on the so-called best material (benchmark), is affected. For the above-mentioned fuel cell reactions on Pt-based catalysts, one can take the diffusional limiting current density, j_{diff} , as a diagnostic parameter, if this parameter is independent of the applied electrode potential at a defined electrode rotating rate. Otherwise, one should consider it at an applied electrode potential in the diffusional region to evaluate the electrocatalysts.⁹ Rotating-disk electrode (RDE) technique is commonly used in order to uniformly control the mass transfer by regulating the electrode rotation speed during experiments. The difference in the limiting current between measurements reveals the existence of several unexpected factors that affect the electrochemical kinetics. The measured limiting diffusion current for HOR and ORR, reported in the literature throughout the last decade, are summarized in Tables I and II, respectively. These data are further visualized in Figure 4.

In the last decade, the data in the tables show some interesting facts: (i) the technological interest in AFC's has grown; (ii) the research on HOR catalysis has become very active since 2014, (iii) few HOR contributions, even on noble metals are scarce, and (iv) in spite of considering platinum as HOR, ORR benchmark material, the variation of the results proves the lack of experimental standardization in alkaline medium. This latter issue is further considered herein.

Chemicals and Materials

Electrolyte solutions were prepared with KOH and NaOH (pellets, $\geq 90\%$ and $\geq 97\%$ respectively, Sigma-Aldrich) and Milli-Q water (18.2 M Ω cm). The electrolyte solutions were prepared in a polypropylene volumetric flask, cf. Electrochemical cell section. Isopropanol ($\geq 99\%$) and 5% wt Nafion (Sigma-Aldrich) were used for the ink preparation. 20wt% Pt/C from Johnson-Matthey was used as a benchmark material.

Electrochemical measurements were carried out in a home-made three-electrode glass, and Teflon (PTFE) cells. Each measurement was carried out with fresh electrolyte, using a H₂ or O₂ bubbling-pressure of 100 kPa as previous discussed by Rheinländer et al.¹² A Pt mesh and a Hg/HgO (E = -0.92 V vs. SHE) were used as counter and reference electrodes, respectively, using a potentiostat/galvanostat (Autolab PGSTAT 30). For comparison, a reversible hydrogen electrode (RHE) was used as reference electrode. ORR polarization curves were background corrected following previous protocols.^{3,10}

*Electrochemical Society Member.

²E-mail: Nicolas.Alonso.Vante@univ-poitiers.fr

Table I. The limiting diffusion current measurement conditions reported on platinum (massif, and NPs) electrocatalyst material for HOR catalyst, in a standard electrochemical cell made of Glass, and Polytetrafluoroethylene (PTFE).

Catalyst origin	Mass loading ($\mu\text{gPt cm}^{-2}$)	Scan rate (mV s^{-1})	ω (rpm)	$j_{\text{diff}@0.3V}$ ($\text{mA cm}^{-2}\text{geo}$)	References
Pt disk ^a	–	10	1600	2.55	21
Pt/C Tanaka ^b	2.5	10		3*	2
Pt disk ^b	–	20	2500	3.2	11
Pt disk ^b	–	20	1600	2.5	22
Pt disk ^a	–	10		2.5	23
Pt disk ^a	–	10		2.5	24
Pt/C Tanaka ^a	7	10		2	24
Pt/C Tanaka ^a	10	20		2.2	25
Pt disk ^a	–	10	2500	2.5	8
Pt disk ^b	–	10		2.5	8
Pt/C home-made ^c	3.5	5	1600	2.5	26
n/a ^a	18	20		2.8	27
n/a ^a	18	20		2.8	28

*Measured at 313 K;

^aMeasured in a standard-glass cell;^bMeasured in a PTFE cell.^cMeasured in a Kel-F (Polychlorotrifluoroethylene) cell.

Ink Preparation

High-quality electrochemical measurements require a thin and uniform film on the entire glassy carbon disk surface.¹⁰ The film's quality relies on a delicate balance between the chemical nature and quantity of alcohol, catalyst-powder dispersion, drying conditions and the glassy carbon surface.³ Glassy carbon disk electrodes must be polished with 0.05 μm alumina suspension in an "eight shape" pattern until obtaining a mirror-finished surface. This latter is rinsed with deionized water, sonicated for 10 min in deionized water and dried in air at room temperature at least 20 min before use. In order to prepare the catalytic suspension and the coating of glassy carbon electrode, the procedure proposed by Garsany et al.³ was followed, with few modifications. In short, 5 mg of catalyst powder were suspended in 1 mL of stock solution,³ and sonicated at least 30 min, Table III.

An aliquot of 3 μL of the ink was carefully dropped onto the mirror-finished glassy carbon (GC) disk, geometric surface of 0.07 cm^2 . The ink was, thereafter, dried during 20 min, using a rota-

Table III. Stock solution composition.

	% Vol.
Isopropanol ($\geq 99\%$)	20
Nafion 5% wt	0.4
Milli-Q water	79.6

tion rate of 700 rpm at room temperature. Figure 1 compares our final coated thin film catalyst, dried using rotation and without rotation. One can appreciate a significant difference. Definitely, the rotation-drying thin-film leads to a uniform layer covering the GC surface in comparison to a lack of rotation. Homogeneous thin-films of the order of 0.2 μm are ideal, since thicker ones produce high mass-transport resistance through the catalyst layer,³ which limits the whole utilization of the electrode's electrochemical active surface. The evaluation of coated catalyst thin-films was already discussed by Garsany et al.³

Table II. The limiting diffusion current measurement conditions reported on platinum electrocatalyst material for ORR in alkaline medium, in a standard electrochemical cell made of Glass.

Catalyst origin	Mass loading ($\mu\text{gPt cm}^{-2}$)	Scan rate (mV s^{-1})	ω (rpm)	$ j_{\text{diff}} @0.6V$ ($\text{mA cm}^{-2}\text{geo}$)	References
n/a	150	5	1600	5.1	29
E-Tek	n/a	5		5	30
Premetek	63.7	10		5	31
Tanaka	15	20		5.5	32
n/a	100	5		3.8	33
Johnson-Matthey	78.5	5		7.2	34
n/a	50	50		3.9	35
Johnson-Matthey	98.13	5		5	36
Alpha Aesar	n/a	10		5.5	37
Sigma-Aldrich	100	10		3.7	38
n/a	283	5		4.9	39
Johnson-Matthey	n/a	5		5.3	40
E-Tek	20	10		4.8	41
E-Tek	88.43	5		3.4	42
n/a	28	20		4.5	43
n/a	150	5		5.2	44
E-Tek	30.61	5		5.3	44
E-Tek	24	5		5	45
Sigma-Aldrich	n/a	10		5.4	46
n/a	56.6	10		5	47
Johnson-Matthey	28.3	10		5	48
n/a	40	10		4.5	49
n/a	n/a	5		4.5	50

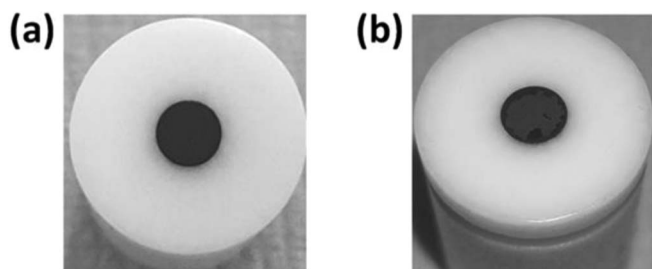


Figure 1. Coated catalyst thin-film: (a) dried by rotation; and (b) dried without rotation at RT.

The metal loading, L_M [$\mu\text{g cm}^{-2}$], is another important factor used to normalize the kinetic parameters. This parameter is calculated using:

$$L_M = \frac{\%m \cdot w \cdot V'}{V \cdot A_{geo}} \quad [1]$$

where $\%m$ is the mass percentage of metal (and/or electrocatalysts) content in the powder, w is the mass (mg) of catalyst powder, V' is the volume (μL) dropped onto the disk, V is the suspension volume, (mL) and A_{geo} is the geometric surface (cm^2) of the glassy carbon. Considering the nominal loading of Pt for the benchmark Pt/C, L_M is ca. $42 \mu\text{g cm}^{-2}_{geo}$. The analytical techniques, e.g., inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) and thermogravimetric analysis (TGA), are widely used to determine the real metal content in powder form electrocatalysts.

Reference Electrode

Per definition, an electrode used as a reference electrode (RE), referred to the standard hydrogen electrode (SHE) must have a constant potential, independent of the electrolyte nature, and of the analyte concentration. In alkaline measurements, a reference electrode must not contaminate and not be contaminated by the species in the experiment. Common references are electrodes, reported in the literature for alkaline measurements, include the reversible hydrogen electrodes (RHE), saturated calomel electrodes (SCE) and Ag/AgCl electrodes. However, these electrodes as reference do not completely satisfy the conditions of a real reference electrode in alkaline environment. For example, RHE, which is a popular reference in acid electrolytes,³ is not stable at high pH values, due to the fact that Pt/H₂ equilibrium is perturbed by OH⁻ species. This is certainly, a reason to use chloride-containing reference electrodes, such as Ag/AgCl, and saturated calomel electrode (SCE) for alkaline measurements. We must consider that there is a probable contamination by the chloride ions, a concern for correct measurements on benchmarking materials or novel electrocatalytic material. In addition, if Ag/AgCl electrodes are exposed to a strong alkaline solution, AgCl could be converted to Ag₂O, leading to a gradual shift of the reference electrode potential in the positive direction due to the mixed-potential of Ag/AgCl and Ag/Ag₂O interfaces.⁹ Hg/HgO reference electrode is, in this sense, a highly recommended RE to be used in alkaline environment. To illustrate the advantage of Hg/HgO and disadvantage of RHE, Figure 2 depicts the cyclic voltammograms on three independent measurements made on 20wt% Pt/C (JM). The measurements, performed in the same alkaline electrolyte, were done in a Teflon cell provided with Hg/HgO (RE), Figure 2a, and in a glass (Pyrex) cell with RHE (RE), Figure 2b.

Although similar finger prints for Pt in alkaline medium were obtained, we can, however, appreciate important differences, namely, the geometric current density of the cyclic voltammetry profile measured in the PTFE cell is higher than that obtained in the glass cell. This fact suggests that the Pt surface can be blocked by products of glass (corrosion) etching.¹¹ On the other hand, the surface reaction waves are not at the same electrode potential when using the RHE. This is

Table IV. ICP-OES analyses from the glass corrosion products^(*) in KOH electrolyte of Al, B and Si species.

Measurement	Al (mg L ⁻¹)	B (mg L ⁻¹)	Si (mg L ⁻¹)
No glass	0.001 ± 0.0219	–	0.005 ± 0.0197
1	0.08 ± 0.0108	0.21 ± 0.0101	2.21 ± 0.0107
2	0.10 ± 0.0119	0.31 ± 0.0064	2.82 ± 0.0154
3	0.08 ± 0.0074	0.21 ± 0.0030	3.16 ± 0.0086

^(*)Fresh electrolyte prepared in a polymeric flask for each measurement. The glass-corrosion products obtained by adding a known amount of borosilicate glass (Pyrex) powder into the fresh-electrolyte. Then, the polluted solution was stored at 60°C for 2 h to accelerate the corrosion of glass-powder. Once the solution was cooled-down at 25°C, measurements were performed. An aliquot of electrolyte was extracted for ICP-OES analysis.

not observed when using Hg/HgO. It is clear that a Hg/HgO reference electrode is the best option in alkaline medium.

Electrochemical Cell

Most electrochemical measurements performed in acid or alkaline electrolytes are carried out in standard three-electrode electrochemical cells made of borosilicate glass. It is well established that any trace of contamination in acid electrolytes impacts negatively the experimental measurements conducted, e.g., via the rotating disk electrode (RDE).⁴ The pH of the electrolyte is a critical parameter to be considered in the use of glass-based electrochemical cells. It is established that silicate-glasses are less stable at pH > 9, and at pH 11.5, the hydrolysis of Si-O-X (X: Si, Al, B) bonds can dramatically increase,¹² accelerating the process of destruction of the glass network.¹³ Even though it is well-known that glass corrodes in alkaline solution, the corrosion products of glass are underestimated. Mayrhofer et al.¹¹ discussed the effect of the borosilicate glass corrosion in alkaline electrochemical medium. These authors concluded that silicates (SiO₂), as well as other glass components, used in the glass production process by, e.g., Pyrex, Schott Duran, Kimax, or Kavalier Simax, are dissolved in the electrolyte. The presence of such impurities in the electrolyte dramatically affects the active electrode surface of electrocatalysts, especially platinum, and consequently its kinetics.¹⁴

The recorded RDE limiting diffusional current density, j_{diff} , for HOR and ORR, is a function of the electrode rotation rate, ω (rad s⁻¹). The theoretical j_{diff} is given by Levich equation:

$$j_{diff} = 0.62nFD_0^{2/3}\nu_0^{-1/6}C_0\omega^{1/2} \quad [2]$$

where n is the number for transferred-electrons, F is the Faraday's constant (96487 C mol⁻¹), D_0 is the oxygen diffusion coefficient, ν_0 is the kinematic viscosity, C_0 is the solubility of the gas (H₂ or O₂) in the electrolyte. In 0.1M NaOH and 0.1M KOH solutions,¹⁵ $D_0 = 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu_0 = 8.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, and $C_0 = 1.22 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$.

Pt surfaces are rather sensitive to trace impurities in the electrolyte, affecting dramatically the reaction kinetics and the magnitude of j_{diff} .^{3,4,10,11} This phenomenon usually occurs when SiO₂,¹¹ Cl⁻, and Br⁻,¹⁶ are species competing for the free adsorption sites on the catalyst's surface with the reaction substrate: molecular oxygen, or hydrogen. The HOR and ORR polarization curves were recorded in a PTFE cell. The glass-corrosion product, stored in alkaline solution, was added to a PTFE electrochemical cell to obtain the concentration reported in Table IV. Borosilicate species (Al, B, Si) were obtained by inductively coupled plasma/optical emission spectrometry (ICP-OES). The alkaline electrolyte solutions were prepared in a polymeric volumetric flask. Figure 3 shows the CVs, RDE measurements for hydrogen reactions (HOR/HER), and ORR.

Figure 3 clearly shows the negative impact of the concentration of glass corrosion products. The well-defined surface reactions on Pt

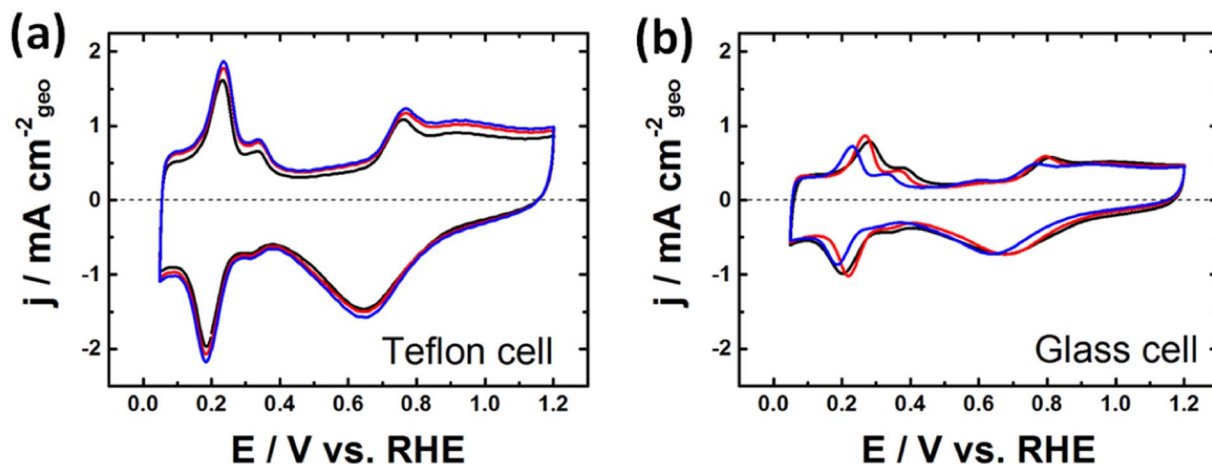


Figure 2. Cyclic voltammograms of 20wt% Pt/C (JM) in (a) a home-made Teflon-cell, using a Hg/HgO reference electrode; and (b) a standard glass (Pyrex)-cell, using a reversible hydrogen electrode as reference. Measurements were carried out in N_2 -saturated 0.1M KOH, at 50 mV s^{-1} and 25°C .

obtained, in the electrolyte free-glass corrosion products, are perturbed by the presence of borosilicate species. An almost total attenuation of the surface reactions on Pt is attained with 3.16 mg/L of Si-species in solution.

The iR -corrected HOR and ORR polarization curves, in absence of glass corrosion products, are within 10% experimental error³ with respect to theoretical value for j_{dif} , i.e., 6.16 mA cm^{-2} and 2.52 mA cm^{-2} , respectively, for ORR and HOR. Figure 3d displays,

for the ORR, an initial limiting current $j_{dif,0}$ decay of ca. 30%, whereas for the HOR this decay is ca. 20% at the highest concentration of Si species in the alkaline electrolyte. Under this condition, the two-electron reaction pathways for the ORR is favored. The data of Tables I, and II are contrasted in Figure 4. A high dispersion of data for ORR is clearly observed, Figure 4b. Besides, most reported data lie below the theoretical j_{dif} . On the other hand, the HOR is, apparently, less sensitive to the electrolyte contamination by glass corrosion

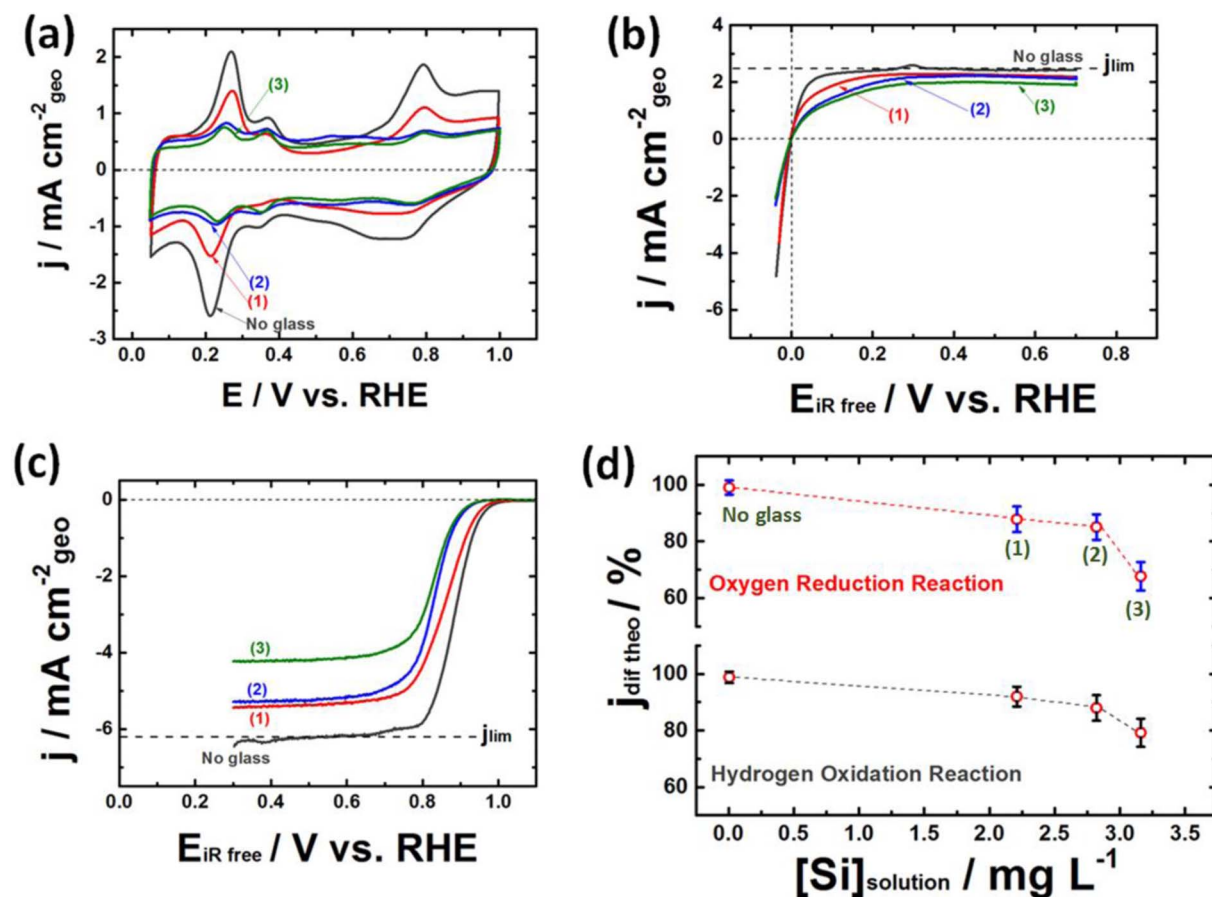


Figure 3. (a) Cyclic voltammograms in N_2 -saturated electrolyte at 50 mV s^{-1} ; (b) HOR in H_2 -saturated electrolyte; and (c) ORR in O_2 -saturated electrolyte (Polarization curves at 1600 rpm, 5 mV s^{-1}); and (d) the limiting diffusional current density at $E = 0.6 \text{ V/RHE}$, and 0.3 V/RHE for ORR and HOR, respectively, as function of Si species concentration. Measurements were carried out at 25°C . The labels 1 to 4 correspond to the ICP data reported in Table IV.

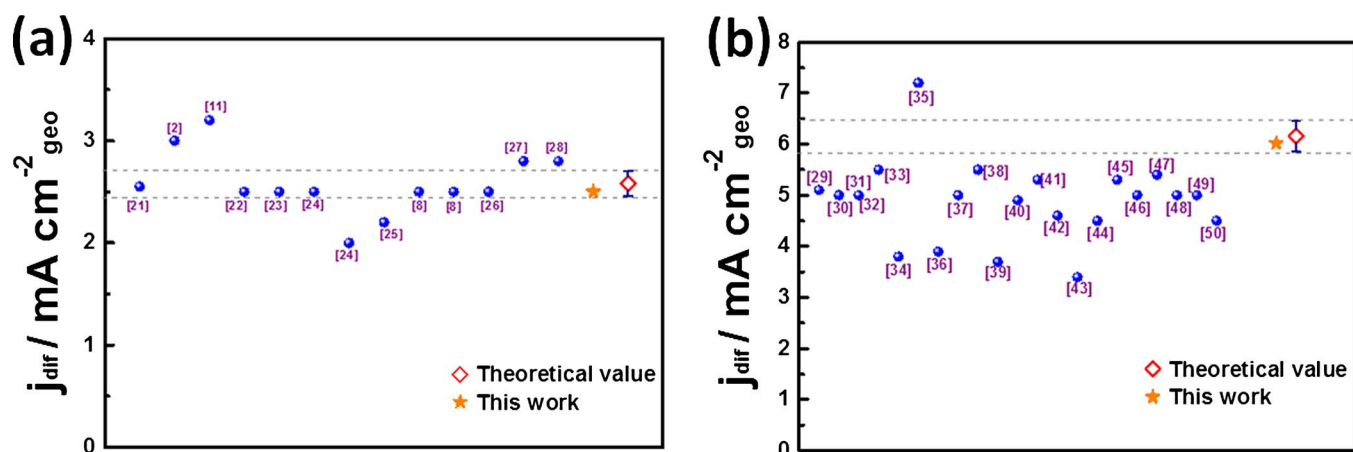


Figure 4. The diffusional limiting current: (a) hydrogen oxidation reaction (at $E = 0.3$ V/RHE); and (b) oxygen reduction reaction (at $E = 0.6$ V/RHE) in alkaline media. Each experimental data is referenced as indicated in the graphs. The theoretical limiting current calculated from Levich equation is outlined within 10% deviation.

products. One has to recall that electrocatalytic measurements (e.g., ORR) is readily affected by, e.g., 1h residence time of fresh electrolyte in a glass cell.

Ohmic Drop

In an electrochemical measurement, the total measured potential, E_T , is defined as:

$$E_T = \sum E_i = E_k + E_{sol} + E_{cabl} + E_{dist} + \dots = E_k + E_{\Omega} \quad [3]$$

Where, E_k , is the kinetic-potential, and the potential-drop (ohmic drop) is due to the contributions, e.g., electrolyte (iR_{elec}); electrical connections (iR_{cable}); and working to reference distance ($iR_{distance}$), so that Eq. 3 can be simply rewritten as Eq. 4:

$$E_k = E_T - iR \quad [4]$$

where i is the measured current and R the system's resistance. This iR term must be subtracted from E_T to obtain E_k for every electrochemical kinetic measurement.

The most common technique to determine R is the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) by linearly extrapolating at the real-axis intercept in the Nyquist diagram or the independent variation of the $|Z|$ at high frequency (Bode plot), Figure 5. For Pt electrodes in acid electrolytes, R was estimated within 2 to 10 Ω .³ The ohmic drop

in alkaline medium is more important than in acid medium. For Pt, in 0.1M KOH, we obtained a resistance within 40 to 45 Ω .

The EIS in both media at 0 V/RHE shows that the adsorption behavior at the Pt/C is dominated by the nature of the interacting species, namely, H_3O^+ , OH^- and H_2O .

Figure 6 shows the HER/HOR and ORR polarization curves Pt/C (JM), measurements carried out in the PTFE cell, using Hg/HgO RE, before and after ohmic-drop compensation in alkaline medium. For practical purposes, the applied electrode potential is quoted to the reversible hydrogen electrode (RHE) scale, using ($E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.059 \text{ pH} + E^{\circ}_{Hg/HgO}$).

Cation Electrolyte

Sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH) are common electrolytes employed in half-cell alkaline medium. Due to the different atomic nature between sodium and potassium cations, some physicochemical properties of the solution are completely different. Therefore, the surface electrochemistry on Pt in presence of NaOH or KOH is expected to be different. This effect is also underestimated in the literature. Jin et al.¹⁷ concluded that the ORR kinetics is superior in KOH than in NaOH solutions. In both cases the ORR is not favored with the alkaline concentration increase, since the protonation of the superoxide is suppressed. The results, on Pt/C in 0.1M NaOH

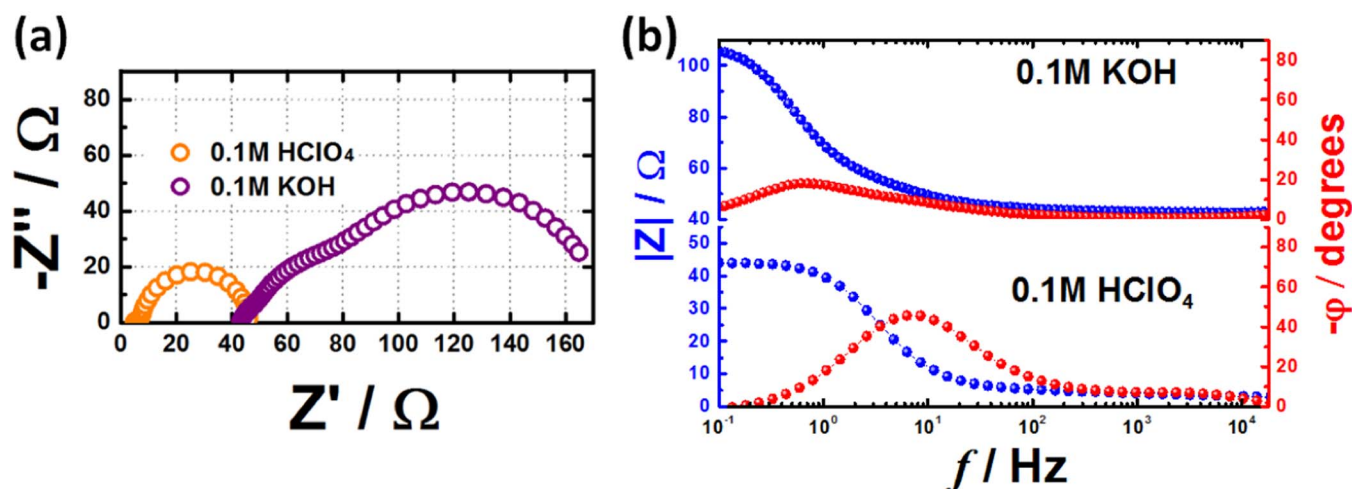


Figure 5. (a) Nyquist and (b) Bode diagrams of Pt/C (JM) evaluated in 0.1 M $HClO_4$ (standard glass cell) and 0.1M KOH (PTFE cell). Measurements were carried out in N_2 -saturated electrolyte, at 0 V vs RHE, from 2 MHz to 10 MHz, at 25°C, and 5 mV rms.

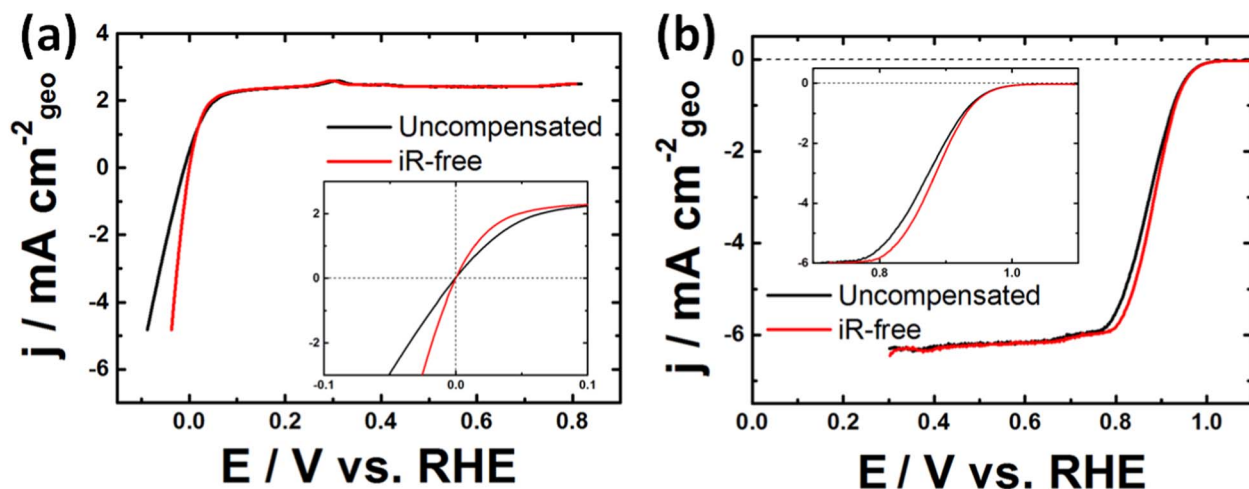


Figure 6. (a) HER/HOR polarization curves; and (b) ORR polarization curves of Pt/C (JM). Measurements were carried out in H₂- and O₂-saturated 0.1M KOH, respectively, at 5 mV s⁻¹, 1600 rpm and 25°C.

and 0.1M KOH, shown in Figure 7c, confirm Jin et al.¹⁷ results. This effect is not noticeable for the hydrogen oxidation reaction, Figure 7b.

The characteristic surface reactions of platinum, in KOH and NaOH electrolytes, are well defined. Moreover, the intensity and position of the peaks are slightly different. Taking as reference the profile recorded in KOH, one can appreciate that the main surface reaction

peaks, in the H_{upd} region, Figure 7a, is shifted by +10 mV (anodic peak) and -20 mV (cathodic peak). Based on DFT calculations, McCrum et al.¹⁸ anticipated that hydrogen is not the only species adsorbed in the H_{upd} region. The OH⁻ species and cation also participate in the adsorption process. The wave assigned to the formation of Pt-OH is shifted +15 mV in NaOH. This observation suggests a stronger

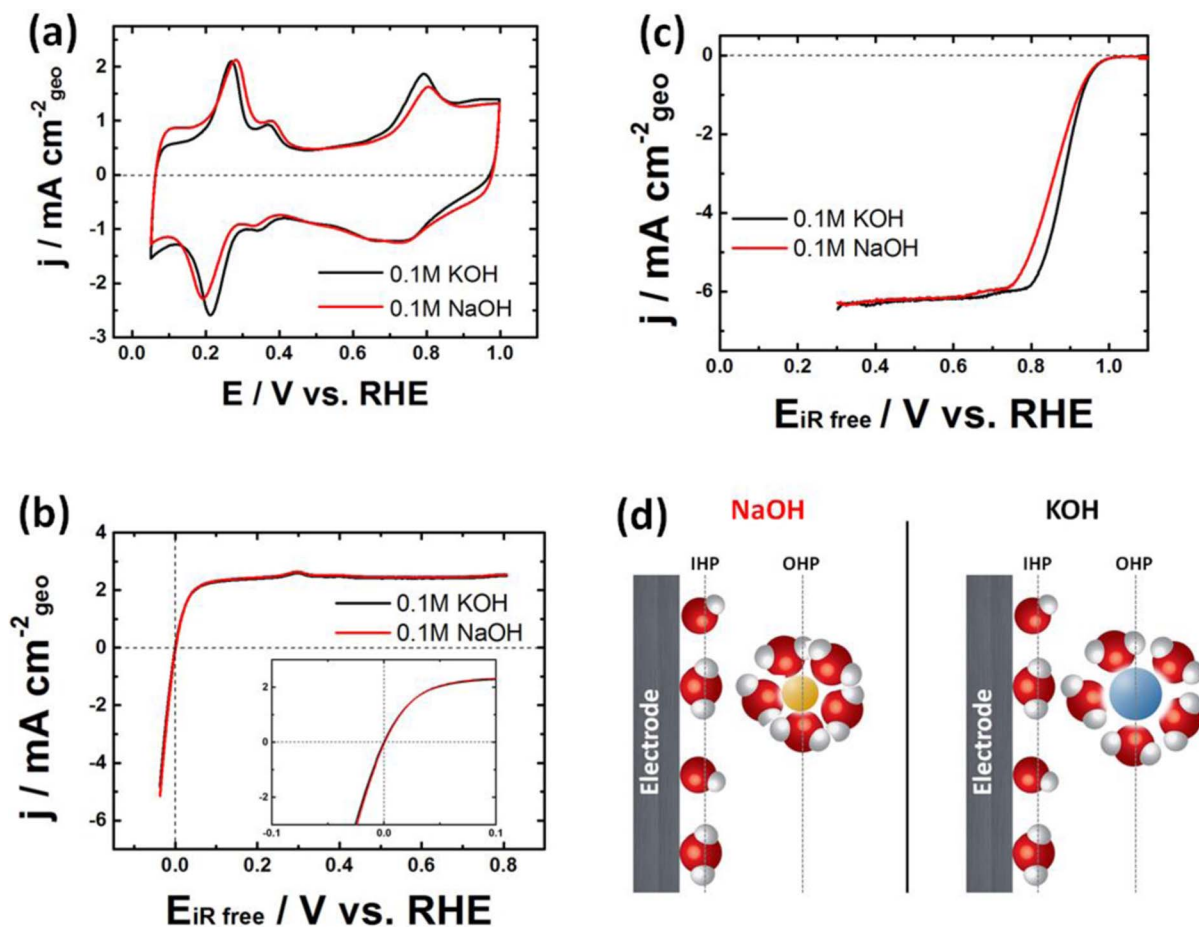


Figure 7. (a) Cyclic voltammograms (N₂-saturated electrolyte, 50 mV s⁻¹); (b) HOR (H₂-saturated electrolyte) and (c) ORR (O₂-saturated electrolyte) polarization curves (1600 rpm, 5 mV s⁻¹); and (d) representation of the electrical double layer with Na⁺ and K⁺ cations. Measurements were carried out at 25°C.

binding energy between Pt surface atoms and OH species. The oxide reduction wave in both electrolytes is centered at the same potential.

As mentioned above, one assesses that HOR and HER processes are not significantly affected by the nature of the alkali cations, see inset in Figure 7b. On the other hand, for ORR one can appreciate an important negative effect on the half-wave potential in the NaOH electrolyte. Certainly, the hydrated cations interact with adsorbed oxygen species affecting the ORR electrocatalytic performance.¹⁹ The interaction between oxygen-species covalently bound to Pt surface atoms, in the inner Helmholtz plane (IHP), and the non-specifically adsorbed hydrated cations in the outer Helmholtz plane (OHP), Figure 7d, at the origin of the observed phenomenon, is in agreement with previous studies on Pt(111) surfaces.¹⁹ The interaction of ions and water molecules are strong for the system: O₂-M(= Na or K)-OH-H₂O due to the charge that the ionic species carry and the polarity of water molecules.²⁰ Molecular oxygen is hydrophobic in nature, thus poorly dissolved. Further, K⁺ possesses a bigger atomic radius and a smaller charge density than Na⁺. Therefore, the interaction K⁺/H₂O is lower than that of Na⁺/H₂O,²⁰ Figure 7d. In other words, under the same conditions, the ORR performance is inhibited by the lower solubility of O₂ in a NaOH solution as compared with a KOH solution.

Conclusions

Uncertainty of experimental results reported so far in alkaline medium desires the need to standardize and validate the measured performance of the Pt benchmark catalyst, in order to guarantee the experimental results of the novel electrocatalysts. Herein, we provide experimental evidences regarding the effect of some factors, e.g., cell, reference electrode, catalyst mass loading, etc. that impinges the electrocatalytic materials' performance in alkaline medium. Summing up, the electrochemical cell of choice for measurements in alkaline medium is Teflon and Hg/HgO as reference electrode. The electrochemical measurements in acid should be *iR*-corrected, as well as in alkaline electrolytes. The use of KOH as an electrolyte is, apparently, the electrolyte of choice for measurements in alkaline electrolyte.

Acknowledgments

CA.C.R. acknowledges CONACyT-Mexico Scholarship Nr. MX-561206. The authors thank the University of Poitiers.

ORCID

N. Alonso-Vante  <https://orcid.org/0000-0002-6311-9258>

References

- V. Vij, S. Sultan, A. M. Harzandi, A. Meena, J. N. Tiwari, W.-G. Lee, T. Yoon, and K. S. Kim, *ACS Catalysis*, **7**, 7196 (2017).
- J. Durst, A. Siebel, C. Simon, F. Hasché, J. Herranz, and H. A. Gasteiger, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2255 (2014).
- Y. Garsany, O. Baturina, K. Swider-Lyons, and S. Kocha, *Anal. Chem.*, **82**, 6321 (2010).
- K. Shinozaki, J. W. Zack, R. M. Richards, B. S. Pivovar, and S. S. Kocha, *Journal of The Electrochemical Society*, **162**, F1144 (2015).
- K. Shinozaki, J. W. Zack, S. Pylypenko, B. S. Pivovar, and S. S. Kocha, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F1384 (2015).
- Y. Garsany, I. L. Singer, and K. E. Swider-Lyons, *J. Electroanal. Chem.*, **662**, 396 (2011).
- Y. Garsany, J. Ge, J. St-Pierre, R. Rocheleau, and K. E. Swider-Lyons, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, F628 (2014).
- S. M. Alia and B. S. Pivovar, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F441 (2018).
- D. Shin, B. Jeong, M. Choun, J. D. Ocon, and J. Lee, *RSC Advances*, **5**, 1571 (2015).
- K. J. J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Bliznac, V. Stamenkovic, M. Arenz, and N. M. Markovic, *Electrochim. Acta*, **53**, 3181 (2008).
- K. J. J. Mayrhofer, G. K. H. Wiberg, and M. Arenz, *Journal of The Electrochemical Society*, **155**, P1 (2008).
- S. Gin, P. Jollivet, M. Fournier, C. Berthon, Z. Wang, A. Mitroshkov, Z. Zhu, and J. V. Ryan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **151**, 68 (2015).
- C. Cailleteau, F. Angeli, F. Devreux, S. Gin, J. Jestin, P. Jollivet, and O. Spalla, *Nature materials*, **7**, 978 (2008).
- R. Subbaraman, N. Danilovic, P. P. Lopes, D. Tripkovic, D. Strmcnik, V. R. Stamenkovic, and N. M. Markovic, *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 22231 (2012).
- N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, and P. Ross, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6715 (1996).
- D. Strmcnik, D. F. van der Vliet, K. C. Chang, V. Komanicky, K. Kodama, H. You, V. R. Stamenkovic, and N. M. Markovic, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**, 2733 (2011).
- W. Jin, H. Du, S. Zheng, H. Xu, and Y. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 6542 (2010).
- I. T. McCrum and M. J. Janik, *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 457 (2015).
- D. Strmcnik, K. Kodama, D. van der Vliet, J. Greeley, V. R. Stamenkovic, and N. M. Markovic, *Nature chemistry*, **1**, 466 (2009).
- W. Jin, H. Du, S. Zheng, H. Xu, and Y. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 6542 (2010).
- W. Sheng, Z. Zhuang, M. Gao, J. Zheng, J. G. Chen, and Y. Yan, *Nature communications*, **6**, 5848 (2015).
- P. J. Rheinlander, J. Herranz, J. Durst, and H. A. Gasteiger, *Journal of the Electrochemical Society*, **161**, F1448 (2014).
- W. Sheng, A. P. Bivens, M. Myint, Z. Zhuang, R. V. Forest, Q. Fang, J. G. Chen, and Y. Yan, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1719 (2014).
- W. Sheng, H. A. Gasteiger, and Y. Shao-Horn, *Journal of The Electrochemical Society*, **157**, B1529 (2010).
- N. Ramaswamy, S. Ghoshal, M. K. Bates, Q. Jia, J. Li, and S. Mukerjee, *Nano Energy*, **41**, 765 (2017).
- H. Wang and H. D. Abruna, *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 6807 (2017).
- S. M. Alia and Y. Yan, *Journal of the Electrochemical Society*, **162**, F849 (2015).
- S. M. Alia, B. S. Pivovar, and Y. Yan, *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 13473 (2013).
- C. Du, P. Li, F. Yang, G. Cheng, S. Chen, and W. Luo, *ACS applied materials & interfaces*, **10**, 753 (2018).
- J. Chen, X. Wang, X. Cui, G. Yang, and W. Zheng, *Chemical communications*, **50**, 557 (2014).
- R. Cao, R. Thapa, H. Kim, X. Xu, M. Gyu Kim, Q. Li, N. Park, M. Liu, and J. Cho, *Nature communications*, **4**, 2076 (2013).
- K. Strickland, E. Miner, Q. Jia, U. Tylus, N. Ramaswamy, W. Liang, M. T. Sougrati, F. Jaouen, and S. Mukerjee, *Nature communications*, **6**, 7343 (2015).
- Y. Liang, H. Wang, J. Zhou, Y. Li, J. Wang, T. Regier, and H. Dai, *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 3517 (2012).
- S. Zhao, H. Yin, L. Du, L. He, K. Zhao, L. Chang, G. Yin, H. Zhao, S. Liu, and Z. Tang, *ACS Nano*, **8**, 12660 (2014).
- H. Yin, H. Tang, D. Wang, Y. Gao, and Z. Tang, *ACS Nano*, **6**, 8288 (2012).
- M. Thomas, R. Illathvalappil, S. Kurungot, B. N. Nair, A. A. Mohamed, G. M. Anilkumar, T. Yamaguchi, and U. S. Hareesh, *ACS applied materials & interfaces*, **8**, 29373 (2016).
- X. Yu, R. Du, B. Li, L. Liu, and Y. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 6712 (2017).
- G. A. Ferrero, K. Preuss, A. Marinovic, A. B. Jorge, N. Mansor, D. J. Brett, A. B. Fuertes, M. Sevilla, and M. M. Titirici, *ACS Nano*, **10**, 5922 (2016).
- Q. Liu, J. Jin, and J. Zhang, *ACS applied materials & interfaces*, **5**, 5002 (2013).
- S. M. Unni, J. M. Mora-Hernandez, S. Kurungot, and N. Alonso-Vante, *ChemElectroChem*, **2**, 1339 (2015).
- J. Li, Y. Zhang, X. Zhang, J. Han, Y. Wang, L. Gu, Z. Zhang, X. Wang, J. Jian, P. Xu, and B. Song, *ACS applied materials & interfaces*, **7**, 19626 (2015).
- B. Ruiz-Camacho, R. Morales-Rodriguez, and A. Medina Ramirez, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 23336 (2016).
- A. Sheelam and K. Ramanujam, *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, 4754 (2018).
- J. Zhang, Z. Zhao, Z. Xia, and L. Dai, *Nature nanotechnology*, **10**, 444 (2015).
- J. Liu, M. Jiao, L. Lu, H. M. Barkholtz, Y. Li, Y. Wang, L. Jiang, Z. Wu, D. J. Liu, L. Zhuang, C. Ma, J. Zeng, B. Zhang, D. Su, P. Song, W. Xing, W. Xu, Y. Wang, Z. Jiang, and G. Sun, *Nature communications*, **8**, 15938 (2017).
- Z. Lin and X. Qiao, *Scientific reports*, **8**, 1802 (2018).
- M. Yang, D. Yang, H. Chen, Y. Gao, and H. Li, *Journal of Power Sources*, **279**, 28 (2015).
- W. Li, D. Yang, H. Chen, Y. Gao, and H. Li, *Electrochimica Acta*, **165**, 191 (2015).
- G. Panomsuwan, N. Saito, and T. Ishizaki, *Materials Today: Proceedings*, **2**, 4302 (2015).
- X. Fan, Z. Peng, R. Ye, H. Zhou, and X. Guo, *ACS Nano*, **9**, 7407 (2015).

Anexo II

Caracterización de los Materiales de Referencia



Los metales nobles (Pt, Ru, Pd e Ir) son, ciertamente, los mejores electrocatalizadores conocidos hasta el momento para las reacciones de celdas de combustible y/o electrolizadores. Sin embargo, la escases de estos elementos en la corteza terrestre y, por ende, su elevado costo, limita severamente la comercialización masiva de la tecnología del hidrógeno.

A pesar de su elevado costo, los electrocatalizadores a base de metales nobles son utilizados como referencia, con la finalidad de juzgar el desempeño de nuevos materiales libres de metales nobles. En esta sección, se muestra la caracterización electroquímica, los análisis cinéticos y la evaluación en una celda regenerativa unificada microfluídica de los materiales de referencia Pt/C, PtRu/C, Pd/C e IrO_x/C.

Materiales comerciales

Los materiales comerciales Pt/C (20% en peso, Johnson-Matthey), PtRu/C (20% en peso de Pt y 10% en peso de Ru, Johnson-Matthey) y Pd/C (30% en peso, E-Tek) se utilizaron como electrocatalizadores de referencia.

Síntesis del material IrO_x/C

El material de referencia para la OER, IrO_x/C, se sintetizó siguiendo un protocolo previo,¹ utilizando una etapa de reducción química asistida por NaBH₄. En resumen, 66 mg de IrCl₃•xH₂O se disolvieron en 400 mL de agua desionizada. El pH de la solución se ajustó a un valor de 10 al añadir cantidades de una solución de 5% v/v NaOH, mientras la solución se agito constantemente. Posteriormente se añadieron 160 mg de carbón Vulcan XC-72, previamente disperso en 50 mL de agua desionizada. Una vez que transcurrieron 30 min en agitación, la solución se calentó a 80 °C, añadiendo, gota por gota, 20 mL de una solución 1% w/w NaBH₄. Por último, el sólido se recuperó mediante filtración al vacío, realizando constantes lavados con agua desionizada, secándolo a 80 °C durante toda la noche.

AII.2 ELECTROQUÍMICA DE SUPERFICIE

La electroquímica de superficie de los materiales de referencia se exploró mediante la técnica de voltamperometría cíclica. Los perfiles obtenidos, en media celda (0.1 M KOH) y en celda microfluídica (3 M KOH), se muestran en la Figura AII.1.

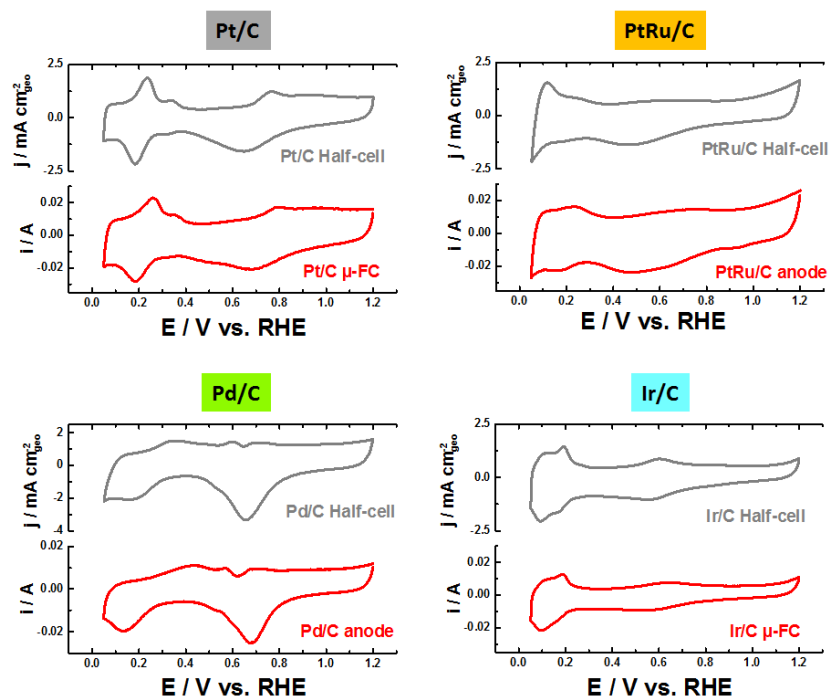


Figura AII.1. Voltamperogramas cíclicos, en media celda (0.1 M KOH) y en celda microfluídica (3 M KOH), de los materiales Pt/C, PtRu/C, Pd/C e IrO_x/C. Las mediciones se llevaron a cabo en electrolito saturado con N₂, a 50 mV s⁻¹ y 25 °C.

A pesar de que en ambas condiciones experimentales (media celda y celda microfluídica) se definen claramente las señales típicas de cada metal noble²⁻⁴ (Pt, Pd, Ru e IrO_x) en medio alcalino, los perfiles obtenidos en la celda microfluídica se distorsionan. Del análisis de media celda se determinó que solo hay una interfase líquido/gas; mientras que en la celda microfluídica se presenta una interfase sólido/líquido/gas,⁵⁻⁶ incrementando las resistencias de los fenómenos de transporte de carga y masa. En adición, las resistencias que derivan del diseño del sistema (colectores de corriente, conexiones, etc.) podrían contribuir en la atenuación de la intensidad de las señales registradas.

AII.3 ÁREA ELECTROQUÍMICAMENTE ACTIVA

El área electroquímicamente activa (ECSA) se determinó mediante la técnica de voltamperometría cíclica, utilizando como molécula de sondeo el monóxido de carbono (para los materiales Pt/C y Pd/C),⁷⁻⁸ los iones Cu²⁺ (PtRu/C),⁹ y los átomos de hidrógeno en la región H_{upd} (IrO_x/C).¹⁰ En la Figura AII.2 se muestra la determinación de la ECSA de cada material de referencia, la cual es congruente con lo reportado en la bibliografía correspondiente: para el Pt/C, el proceso principal de oxidación de CO toma lugar a ca. 0.78 V,^{7-8, 11} donde no se observa la presencia del llamado *pre-pico* a menores valores de

potencial; en el caso del material Pd/C, el pico principal se encuentra centrado a ca. 0.92 V;⁷⁻⁸ con respecto al PtRu/C, es posible observar la señal ligada a la oxidación de la monocapa los iones de Cu²⁺ de la superficie.⁹ Finalmente, se define la región de H_{upd} de la superficie del IrO_x¹⁰

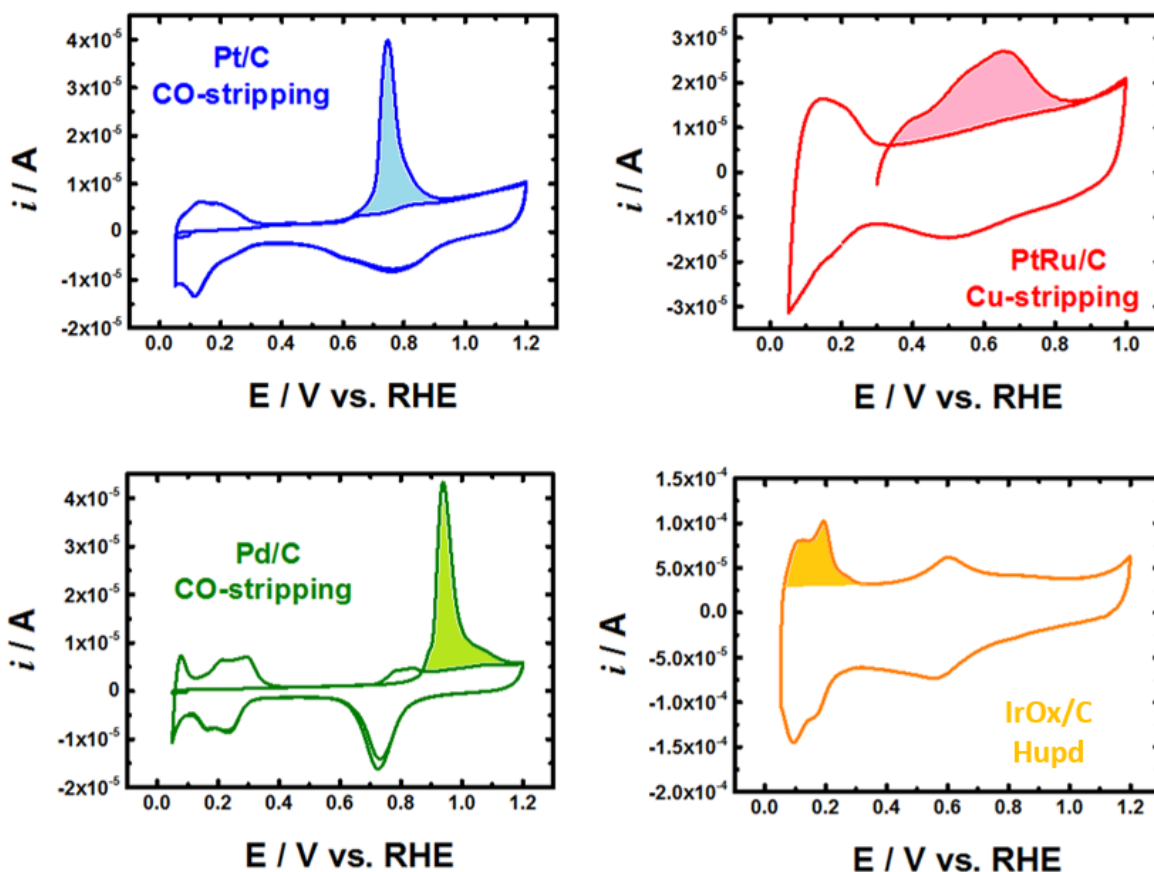


Figura AII.2. Determinación del área electroquímicamente activa: CO-stripping (Pt/C y Pd/C), Cu-stripping (PtRu/C) y región H_{upd} (IrO_x/C). Las mediciones de CO-stripping se efectuaron en 0.1 M HClO₄ saturado con N₂, a 5 mV s⁻¹. Los experimentos de Cu-stripping se ejecutaron en una solución 0.5 M H₂SO₄+2 mM CuSO₄, a 10 mV s⁻¹. La región H_{upd} fue registrada en una solución 0.1 M KOH saturada con N₂, a 50 mV s⁻¹. Todas las mediciones se efectuaron a 25 °C.

El ECSA se calculó en términos de la carga eléctrica obtenida del proceso de *stripping* (ver el área sombreada en los perfiles de la Figura AII.2), de acuerdo a la siguiente expresión:

$$ECSA = \frac{\int \frac{i}{\nu} dE}{Q_0} \quad (AII.1)$$

donde i es la corriente eléctrica medida en el voltamperograma cíclico [A]; ν es la velocidad de barrido empleada [V s⁻¹]; E es el potencial [V]; y Q_0 es el valor teórico de la



carga eléctrica. Este último valor depende de la superficie electroquímicamente activa. Para los procesos de oxidación del CO, del Cu^{2+} y la región H_{upd} , los valores de Q_0 empleados fueron $420 \mu\text{C cm}^{-2}$, $259.5 \mu\text{C cm}^{-2}$ y $210 \mu\text{C cm}^{-2}$, respectivamente. En la Tabla AII.1 se encuentran reportados los valores obtenidos de ECSA de cada material bajo estudio.

AII.4 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA EN MEDIA CELDA

Las curvas de polarización referentes a la reacción del electrodo de hidrógeno (Pt/C, PtRu/C y Pd/C), así como para la reacción del electrodo de oxígeno (Pt/C e IrO_x/C), se encuentran expuestas en la Figura AII.3.

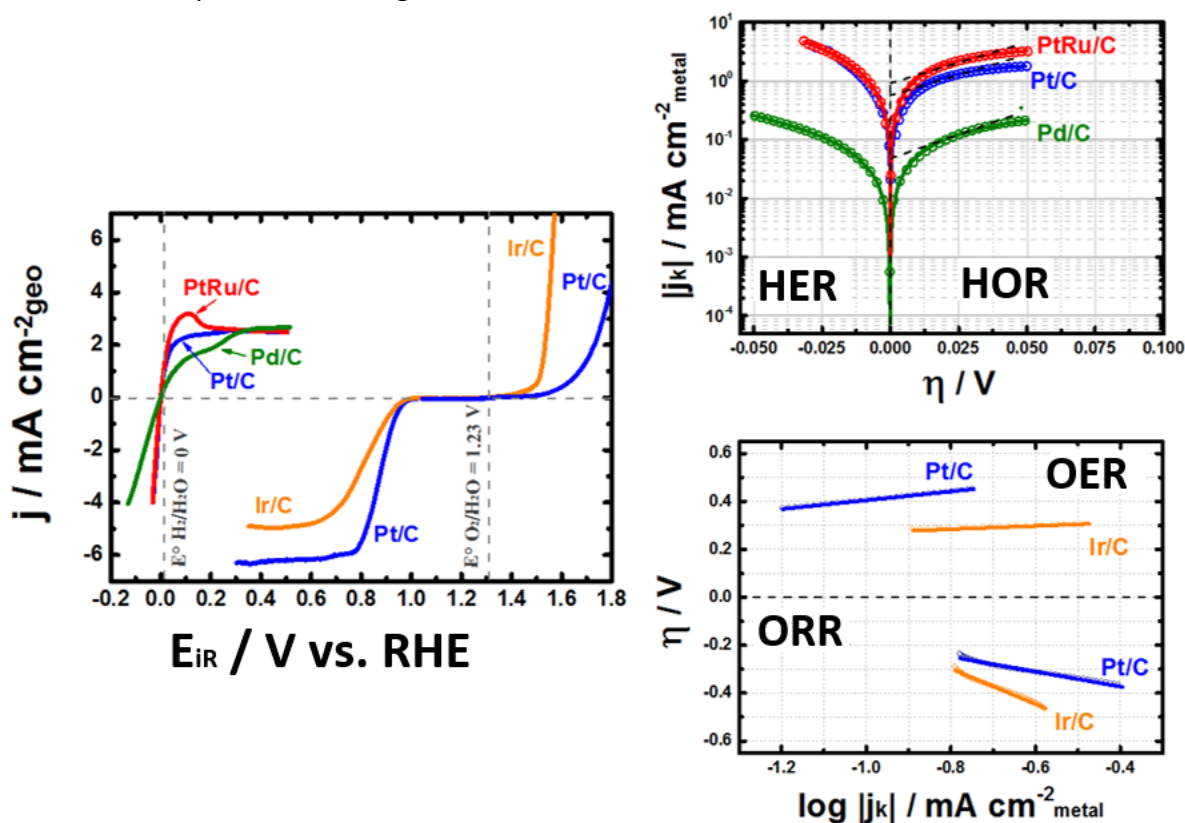


Figura AII.3. Curvas de polarización para la HER/HOR y la ORR/OER, así como el análisis de los gráficos de Tafel, de los materiales Pt/C, PtRu/C y Pd/C (HER/HOR), y Pt/C e IrO_x/C (ORR/OER). Los experimentos se llevaron a cabo en soluciones 0.1 M KOH saturada con H_2 (HER/HOR) u O_2 (ORR/OER), a 5 mV s^{-1} , 1600 rpm, $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las curvas mostradas fueron corregidas por la caída óhmica del sistema.

Analizando las curvas correspondientes a la HER/HOR, es posible apreciar el comportamiento típico de la superficie de Pt en medio alcalino,¹²⁻¹³ donde la densidad de corriente límite de difusión alcanza un valor de ca. 2.5 mA cm^{-2} , reflejando una desviación mínima del valor teórico extraído de la ecuación de Levich.¹⁴⁻¹⁵ Por otro lado, para el PtRu/C, se ha propuesto que la oxofilia de la superficie del Ru^{4,16} y el efecto electrónico derivado de



la aleación⁴ promueven un desempeño electrocatalítico para la reacción del electrodo de hidrógeno mayor respecto al Pt/C (ver la discusión de la Sección 1.8 del Capítulo I). Así mismo, se observa la actividad restringida del Pd/C,¹⁷⁻¹⁸ debido a las limitaciones intrínsecas del Pd de adsorber y desorber átomos de hidrógeno, así como el efecto de la penetración en la red cristalina por el proceso de absorción de hidrógeno. Cabe hacer mención que las curvas presentadas en la Figura AII.3 son congruentes con las referencias consultadas, ver la Sección 1.8 del Capítulo I.

La densidad de corriente de intercambio, j_0 , extraída de las curvas de polarización de la reacción del electrodo de hidrógeno, para el Pt/C, es congruente con la bibliografía correspondiente,¹⁴ mismo caso para el material PtRu/C^{4, 19} y Pd/C,^{13, 17-18, 20} ver la Tabla AII.1.

Por otro lado, las curvas de polarización referentes a la reacción del electrodo de oxígeno revelan el comportamiento típico de la superficie de Pt en medio alcalino: mientras que la ORR es catalizada satisfactoriamente,¹⁵ el desempeño de la OER es limitado e inestable.²¹⁻²² El caso opuesto es observado para el IrO_x/C: a pesar de que el desempeño para la OER es mejor,²² la actividad para la ORR es menor respecto al Pt/C.²¹ Las actividades específicas, I_s , evaluadas a 0.9 V y normalizadas por el ECSA, para el Pt/C y el IrO_x/C, se encuentran reportadas en la Tabla AII.1.

Tabla AII.1. Parámetros cinéticos de los materiales de referencia.

MATERIAL	*%metal (%wt.)	ECSA (cm ² _{metal})	j_0 (mA cm ⁻² _{Metal})	$I_s@0.9V$ (mA cm ⁻² _{Metal})
Pt/C	20	6.02	0.561 ±0.018	0.285 ±0.010
PtRu/C	Pt: 20; Ru:10	6.12	0.908 ±0.016	--
Pd/C	30	6.71	0.082 ±0.031	--
IrO _x /C	20	4.98	--	0.127 ±0.060

*Composición nominal

AII.6 CARACTERIZACIÓN EN UNA CELDA REGENERATIVA UNIFICADA MICROFLUÍDICA ALCALINA: MODO CELDA DE COMBUSTIBLE

En una celda de combustible, el voltaje de la celda, ΔV , se define como:

$$\Delta V = E_c - E_a \quad (\text{AII. 2})$$

donde E_c y E_a son el potencial del cátodo y del ánodo, respectivamente. Termodinámicamente, ΔV también es llamado la fuerza electromotriz de la celda, cuyo valor teórico es de 1.23 V (potencial estándar de la reacción de electrólisis del agua). Sin embargo,

por razones prácticas, el voltaje de una celda fuera de operación es llamado potencial de circuito abierto (OCP), ΔV_0 . Por lo que, en condiciones reales, el valor del OCP es menor al valor de la fuerza electromotriz de la celda. La Figura AII.4 ilustra claramente éste efecto, donde la corriente se establece en un valor de OCP menor a 1.23 V, debido al desequilibrio energético del electrodo de oxígeno.

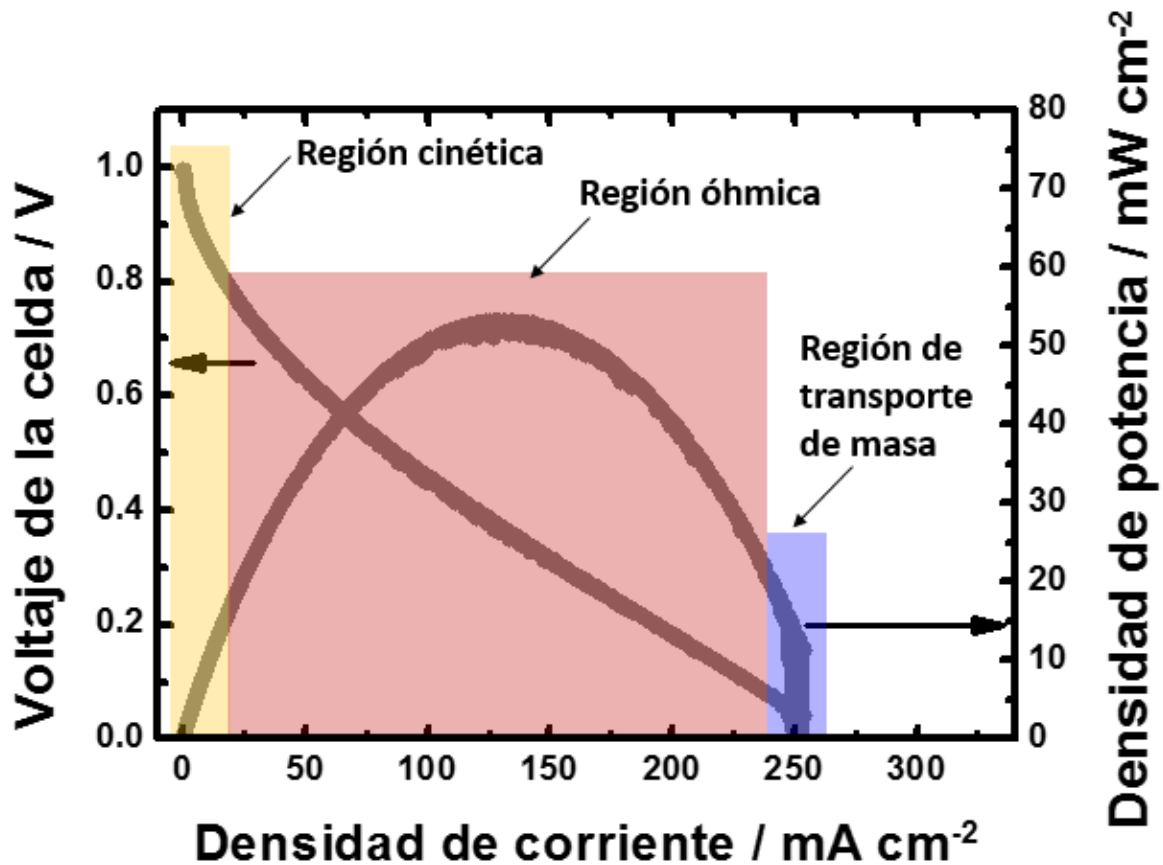


Figura AII.4. Ejemplificación de la generación de electricidad de una celda de combustible (ver el texto).

Ésta es la razón de por qué el voltaje de operación de una celda de combustible, ΔV_i es muy bajo respecto al valor teórico (1.23 V), sin mencionar otros factores, fáciles de identificar en la Figura AII.4, que disminuyen el valor de ΔV_i . Las regiones identificadas en la Figura antes mencionada son:

- i. La región cinética: las pérdidas de voltaje se deben a los sobrepotenciales requeridos para llevar a cabo las reacciones en el ánodo y el cátodo;
- ii. La región óhmica: las pérdidas de voltaje se deben principalmente a las resistencias internas de la celda; y
- iii. La región de transporte de masa: las pérdidas de voltaje se relacionan a los efectos de transporte de masa.



La magnitud de ΔV_i será menor al incrementar el valor de la densidad de corriente, como se puede observar en la Figura AII.4 (región óhmica). Este comportamiento se describe por la relación lineal:

$$\Delta V_i = \Delta V_0 - jR \quad (AII. 3)$$

donde R, partiendo de una primera aproximación, está relacionada con la resistencia interna aparente de la celda.

Por otro lado, la corriente, evaluada a un voltaje dado por la carga externa con una resistencia variable R_{ext} está descrita por la ley de Ohm:

$$I = \frac{\Delta V_i}{R_{ext}} = \frac{\Delta V_0}{R + R_{ext}} \quad (AII. 4)$$

Durante el consumo del combustible se genera la potencia P de la celda ($P = I \times \Delta V$). Por lo tanto:

$$P = \frac{(\Delta V_i)^2 R}{(R + R_{ext})^2} \quad (AII. 5)$$

Esta ecuación muestra que al disminuir la resistencia externa, el voltaje decrece: por lo tanto, la relación potencia-corriente alcanza un valor máximo (ver la Figura AII.4). La corriente y la potencia de la celda están determinadas por el valor de R_{ext} , el cual está determinado por el usuario.

El análisis anterior puede encontrarse en la referencia 23.

Así pues, en la Figura AII.5 se muestran las curvas de polarización del ánodo y el cátodo (modo celda de combustible), la caracterización de media celda (experimental y teórica), y las curvas de desempeño de la celda microfluídica, en modo celda de combustible, de los materiales Pt/C, PtRu/C y Pd/C. Sin importar el material empleado como ánodo (Pt/C, PtRu/C o Pd/C), el material Pt/C fungió como el electrocatalizador para la ORR.

Al observar la Figura AII.5, se determina claramente que el desempeño del material PtRu/C sobrepasa al resto de los materiales bajo comparación. Cabe hacer mención que este mismo hecho fue observado en condiciones experimentales diferentes.⁴ El valor máximo de densidad de potencia está gobernado por la siguiente tendencia: PtRu/C (ca. 75 mW cm^{-2}) > Pt/C (ca. 54 mW cm^{-2}) > Pd/C (ca. 25 mW cm^{-2}). Este comportamiento fue

predicho por la caracterización en media celda, al igual que por la llamada *curva volcán*, la cual revela que el material PtRu/C posee el mejor valor de energía de adsorción de hidrógeno⁴ (ver la discusión de la Sección 1.8 del Capítulo I), favoreciendo considerablemente la cinética electroquímica de la reacción del electrodo de hidrógeno.

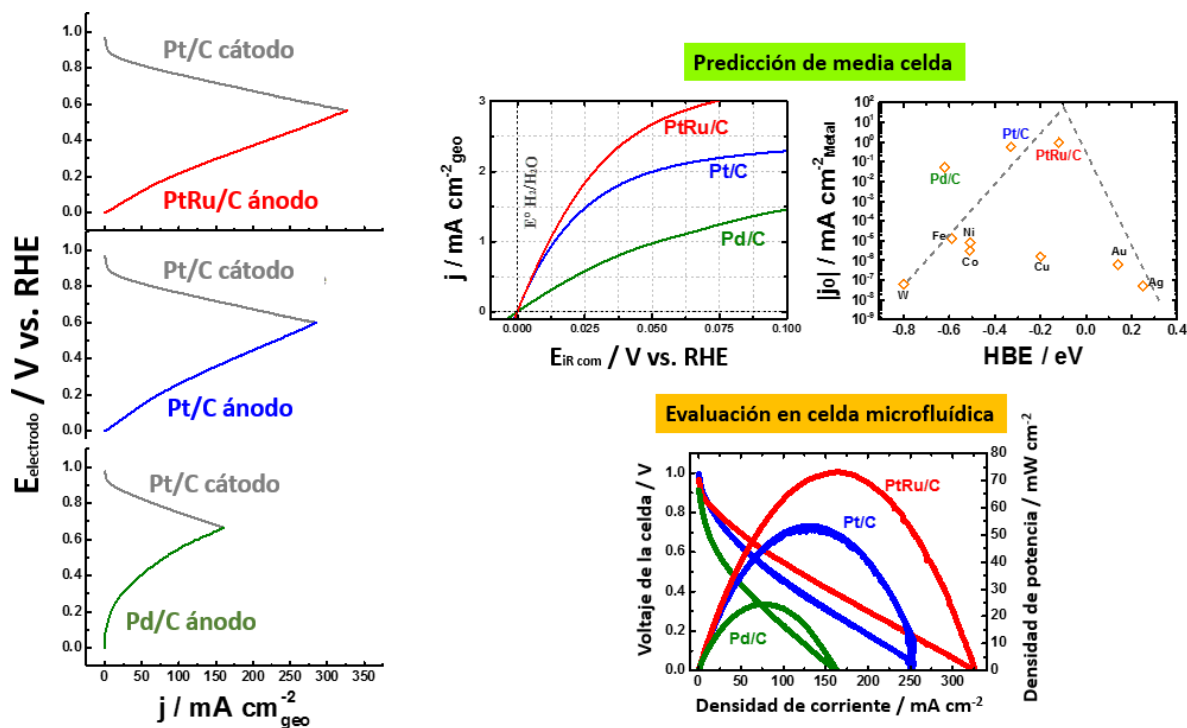


Figura AII.5. Celda regenerativa unificada microfluídica en modo celda de combustible: curvas de polarización del ánodo y el cátodo; predicción extraída de la caracterización en media celda (experimental y teórica); y curvas de desempeño de la celda microfluídica. Las mediciones se efectuaron en solución 3 M KOH con H₂/O₂, con un flujo de la solución de 9 mL min⁻¹, a 25 °C.

AII.6 CARACTERIZACIÓN EN CELDA REGENERATIVA UNIFICADA MICROFLUÍDICA ALCALINA: MODO ELECTROLIZADOR

Al invertir el sentido de la polarización, el modo electrolizador de la celda microfluídica fue evaluado (ver la Figura AII.6), utilizando los materiales Pt/C e IrO_x/C para electrocatalizar la OER. Sin importar el material del ánodo, el material Pt/C fue empleado como cátodo para efectuarse la HER.

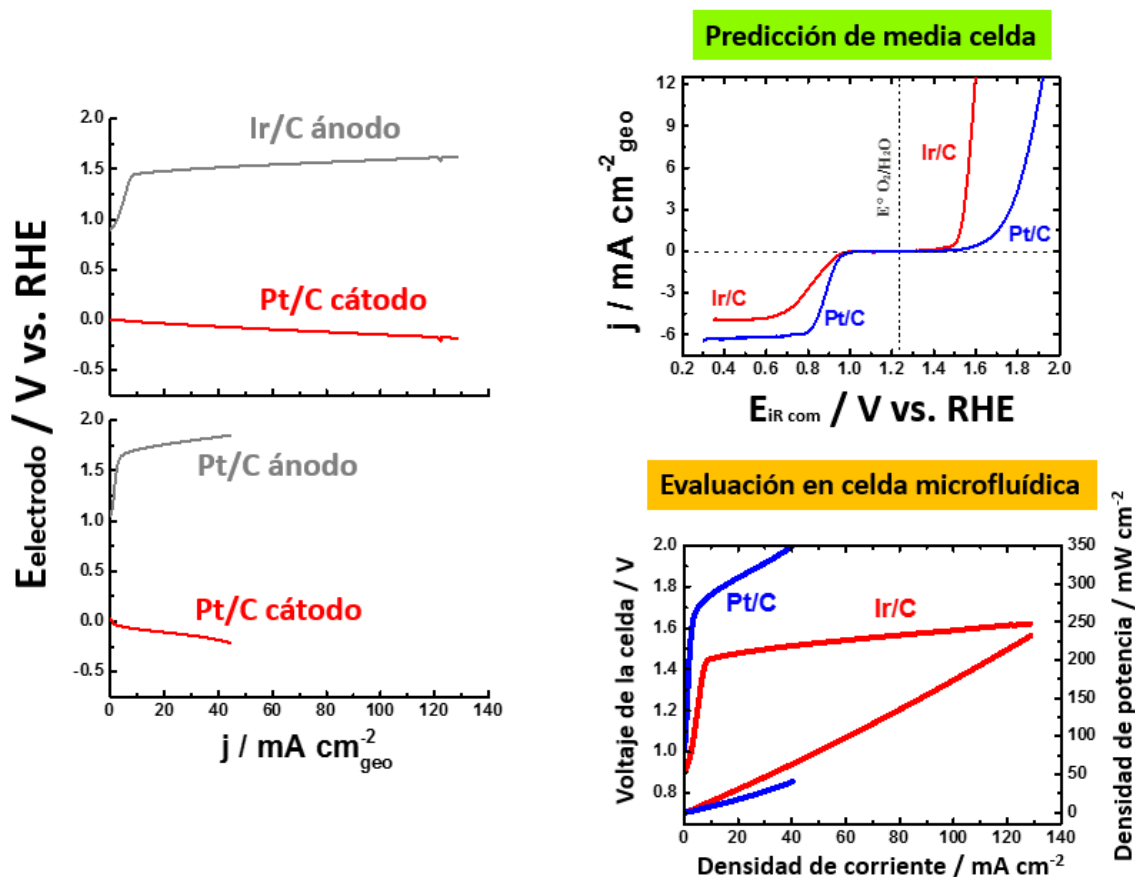


Figura AII.6. Celda regenerativa unificada microfluídica en modo electrolizador: curvas de polarización del ánodo y el cátodo; predicción extraída de la caracterización en media celda (experimental); y curvas de desempeño de la celda microfluídica. Las mediciones se efectuaron en solución 3 M KOH con H_2/O_2 , con un flujo de la solución de 9 mL min^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Debido a la cinética lenta de la OER en superficies de Pt, el desempeño del material Pt/C es superado por el material IrO_x/C . Este hecho fue predicho por la caracterización en media celda. La densidad de corriente, la cual es consumida por el sistema, es de ca. 250 mA cm^{-2} a 120 mA cm^{-2} (IrO_x/C), y de ca. 50 mA cm^{-2} a 40 mA cm^{-2} (Pt/C).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Neergat, M.; Gunasekar, V.; Singh, R., Oxygen Reduction Reaction and Peroxide Generation on Ir, Rh, and their Selenides – A Comparison with Pt and RuSe. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (9), B1060.
2. Sheng, W.; Myint, M.; Chen, J. G.; Yan, Y., Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (5), 1509.



3. Qin, B.; Yu, H.; Chi, J.; Jia, J.; Gao, X.; Yao, D.; Yi, B.; Shao, Z., A novel Ir/CeO₂-C nanoparticle electrocatalyst for the hydrogen oxidation reaction of alkaline anion exchange membrane fuel cells. *RSC Advances* **2017**, *7* (50), 31574.
4. Wang, Y.; Wang, G.; Li, G.; Huang, B.; Pan, J.; Liu, Q.; Han, J.; Xiao, L.; Lu, J.; Zhuang, L., Pt-Ru catalyzed hydrogen oxidation in alkaline media: oxophilic effect or electronic effect? *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (1), 177.
5. Matsushima, H.; Majima, W.; Fukunaka, Y., Three-phase interfacial phenomena in alkaline unitized regenerative fuel cell. *Electrochim. Acta* **2013**, *114*, 509.
6. Wataru Majima; Hisayoshi Matsushima; Yasuhiro Fukunaka; Ueda, M., Observation of Three-Phase Interface during Hydrogen Electrode Reactions in Unitized Regenerative Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (10), F1002.
7. Garsany, Y.; Baturina, O.; Swider-Lyons, K.; Kocha, S., Experimental Methods for Quantifying the Activity of Platinum Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 6321.
8. Inoue, H.; Sakai, R.; Kuwahara, T.; Chiku, M.; Higuchi, E., Simple Preparation of Pd Core Nanoparticles for Pd Core/Pt Shell Catalyst and Evaluation of Activity and Durability for Oxygen Reduction Reaction. *Catalysts* **2015**, *5* (3), 1375.
9. Green, C.; Kucernak, A., Determination of the Platinum and Ruthenium Surface Areas in Platinum-Ruthenium Alloy Electrocatalysts by Underpotential Deposition of Copper. I. Unsupported Catalysts. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1036.
10. Zheng, J.; Zhuang, Z.; Xu, B.; Yan, Y., Correlating Hydrogen Oxidation/Evolution Reaction Activity with the Minority Weak Hydrogen-Binding Sites on Ir/C Catalysts. *ACS Catal.* **2015**, *5* (7), 4449.
11. Campos-Roldan, C. A.; Ramos-Sanchez, G.; Gonzalez-Huerta, R. G.; Vargas Garcia, J. R.; Balbuena, P. B.; Alonso-Vante, N., Influence of sp³-sp² Carbon Nanodomains on Metal/Support Interaction, Catalyst Durability, and Catalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS appl. mater. inter.* **2016**, *8* (35), 23260.
12. Sheng, W.; Gasteiger, H. A.; Shao-Horn, Y., Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (11), B1529.
13. Durst, J.; Siebel, A.; Simon, C.; Hasché, F.; Herranz, J.; Gasteiger, H. A., New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (7), 2255.
14. Rheinlander, P. J.; Herranz, J.; Durst, J.; Gasteiger, H. A., Kinetics of the Hydrogen Oxidation/Evolution Reaction on Polycrystalline Platinum in Alkaline Electrolyte Reaction Order with Respect to Hydrogen Pressure. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (14), F1448.
15. Campos-Roldán, C. A.; González-Huerta, R. G.; Alonso-Vante, N., Experimental Protocol for HOR and ORR in Alkaline Electrochemical Measurements. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (15), J3001.
16. Strmcnik, D.; Uchimura, M.; Subbaraman, R.; Wang, C.; Danilovic, N.; van der Vliet, D.; Paulikas, A.; Stamenkovic, V.; Markovic, N., Improving the Hydrogen Oxidation Reaction Rate by Promotion of Hydroxyl Adsorption. *Nat. Chemistry* **2013**, *5* (4).



17. Henning, S.; Herranz, J.; Gasteiger, H. A., Bulk-Palladium and Palladium-on-Gold Electrocatalysts for the Oxidation of Hydrogen in Alkaline Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *162* (1), F178.
18. Zheng, J.; Zhou, S.; Gu, S.; Xu, B.; Yan, Y., Size-Dependent Hydrogen Oxidation and Evolution Activities on Supported Palladium Nanoparticles in Acid and Base. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (6), F499.
19. Ohyama, J.; Sato, T.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Satsuma, A., Size specifically high activity of Ru nanoparticles for hydrogen oxidation reaction in alkaline electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (21), 8016.
20. Alesker, M.; Page, M.; Shviro, M.; Paska, Y.; Gershinsky, G.; Dekel, D. R.; Zitoun, D., Palladium/nickel bifunctional electrocatalyst for hydrogen oxidation reaction in alkaline membrane fuel cell. *J. Power Sources* **2016**, *304*, 332.
21. Zhong, H.; Tian, R.; Gong, X.; Li, D.; Tang, P.; Alonso-Vante, N.; Feng, Y., Advanced bifunctional electrocatalyst generated through cobalt phthalocyanine tetrasulfonate intercalated Ni₂Fe-layered double hydroxides for a laminar flow unitized regenerative micro-cell. *J. Power Sources* **2017**, *361*, 21.
22. Reier, T.; Oezaslan, M.; Strasser, P., Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials. *ACS Catalysis* **2012**, *2* (8), 1765.
23. Alonso-Vante, N., *Chalcogenide Materials for Energy Conversion. Pathways to Oxygen and Hydrogen Reactions*. 1 ed. ed.; Springer International Publishing: 2018.

Anexo III

El Electrodo Bifuncional de
Oxígeno a base de Ni, Fe, Co y
C-N

Dentro del grupo de investigación del Prof. Alonso-Vante se han desarrollado materiales nanoestructurados, con desempeños sobresalientes, para la ORR¹⁻³ y/o la OER,² en pruebas de media celda y en celdas microfluídicas. Es importante mencionar que la contribución y colaboración de Unni et al.¹ (síntesis y caracterización del material NCNH) y de Zhong et al.² (síntesis y caracterización del material Ni₂FeO_x-CoN_y-C) fueron decisivas para finalizar de este trabajo de tesis, ya que, al combinar los materiales NCNH y Ni₂FeO_x-CoN_y-C, se obtuvo el material para acelerar la reacción del electrodo de oxígeno: Ni₂FeO_x-CoN_y-C/NCNH. **Dichos materiales no fueron sintetizados por el autor del presente trabajo de tesis; sin embargo, la relación de las propiedades fisicoquímicas con el desempeño electrocatalítico del material NCNH, y la caracterización electroquímica del material Ni₂FeO_x-CoN_y-C/NCNH (media celda y en celda microfluídica), si fueron realizadas por el autor de este trabajo.** A continuación se muestra la caracterización y evaluación del material Ni₂FeO_x-CoN_y-C/NCNH como electrocatalizador para la reacción del electrodo de oxígeno.

AIII.1 PROPIEDADES ELECTROCATALÍTICAS DEL MATERIAL SOPORTE NCNH

Uno de los enfoques ampliamente utilizados como estrategia para favorecer la ORR y/o la OER es el dopaje de la estructura de materiales, a base de carbono, con heteroátomos (como por ejemplo nitrógeno), debido a que se modifican las propiedades electrónicas, lo cual promueve efectos sinérgicos capaces de favorecer las reacciones antes mencionadas.⁴ El análisis de la línea de fotoemisión N 1s, Figura AIII.1a, confirmó el proceso de dopaje de N en la estructura de carbono.

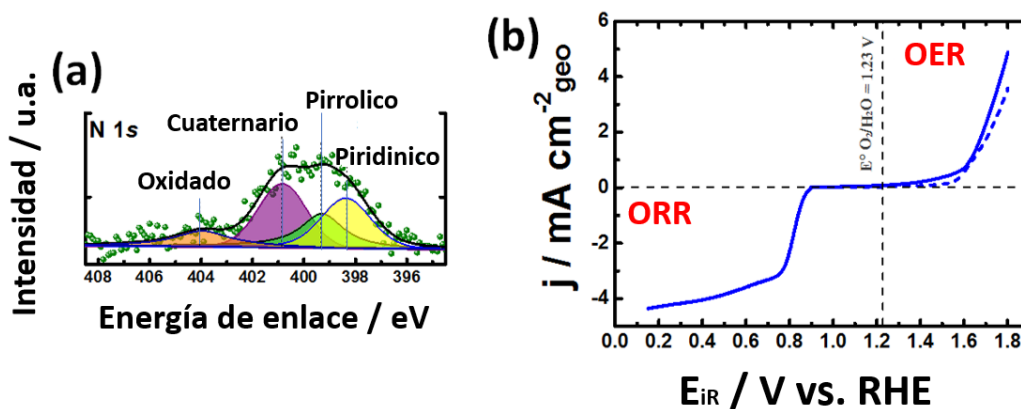


Figura AIII.1. Propiedades electrocatalíticas del material soporte NCNH: (a) análisis de deconvolución de la región N 1s; y (b) curvas de polarización para la reacción del electrodo de oxígeno. Las mediciones electroquímicas se efectuaron en una solución 1 M KOH saturada con N₂ (OER) y en una solución 0.1 M KOH saturada con O₂ (ORR), a 1600 rpm, 5 mV s⁻¹ y 25 °C.



Para construir el modelo de deconvolución¹ se propusieron cuatro diferentes coordinaciones químicas C-N, es decir, las coordinaciones piridinica (ca. 398 eV), pirrolica (ca. 399 eV), cuaternaria (ca. 401 eV) y nitrógeno oxidado (ca. 404 eV).

Bajo este conocimiento, se evaluó la actividad electrocatalítica del material soporte, para la reacción del electrodo de oxígeno (Figura AIII.1b). Las curvas de polarización registradas son un fuerte indicador de que el material NCNH es, por sí mismo, activo para la ORR (potencial a circuito abierto, OCP, y potencial de media onda, $E_{1/2}$, de ca. 0.89 y 0.85 V, respectivamente) y la OER (OCP aparente de 1.55 V). Con base en pruebas experimentales *in situ*, Yang et al.⁵ infirieron que, a través de la red de carbono dopada con nitrógeno, los dominios con la coordinación química cuaternaria son sitios catalíticos capaces de donar electrones, activando la ORR; mientras que los dominios con coordinación del tipo piridínico actúan como sitios catalíticos aceptores de electrones, activando la OER.

No obstante, otras propiedades intrínsecas del material NCNH pueden modular la actividad electrocatalítica del mismo, como por ejemplo la nanoarquitectura¹ (morfología característica y elevada área específica BET de $1167 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), la cual provee una elevada densidad de sitios activos, facilitando, simultáneamente, los procesos de transporte de masa de las especies reactivas; y el carácter grafitico de la superficie, esta última característica favorece el transporte de electrones a través de la superficie, al igual que incrementa la resistencia a la corrosión bajo las condiciones de las reacciones. La propiedad antedicha es de suma importancia, ya que el amplio rango de potencial aplicado, para activar la reacción del electrodo de oxígeno, promueve la oxidación eventual de la estructura del carbono, atenuando y, por lo tanto, obstaculizando la cinética electroquímica⁶. Así pues, la estabilidad del material NCNH se evaluó mediante cinco ciclos continuos de las curvas de polarización, al comparar el primer ciclo (línea sólida) y el último ciclo registrado (línea punteada), observando un decaimiento mínimo de la densidad de corriente, suscitando una estabilidad del material bajo dichas condiciones de potencial.

AIII.2 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA DEL ELECTRODO DE OXÍGENO EN MEDIA CELDA

El electrocatalizador $\text{NiFeO}_x\text{-CoN}_y/\text{NCNH}$ se preparó mediante una mezcla física de los materiales $\text{NiFeO}_x\text{-CoN}_y$ y NCNH. La cinética electroquímica para la reacción del electrodo de oxígeno del material híbrido antes mencionado se estudió en media celda mediante la técnica de RDE (ver la Figura AIII.2). Para fines comparativos, los materiales de referencia Pt/C e IrO_x/C se evaluaron bajo las mismas condiciones.

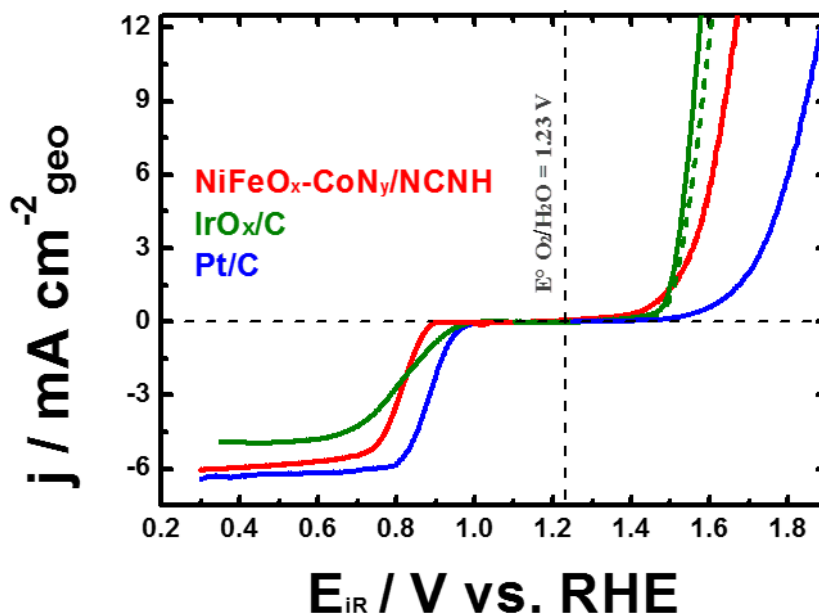


Figura AIII.2. Curvas de polarización para la reacción del electrodo de oxígeno, de los materiales NiFeO_x-CoN_y/NCNH, Pt/C e IrO_x/C. Las mediciones electroquímicas se efectuaron en una solución 1 M KOH saturada con N₂ (OER) y en una solución 0.1 M KOH saturada con O₂ (ORR), a 1600 rpm, 5 mV s⁻¹ y 25 °C.

Observando la región de la ORR, el material híbrido NiFeO_x-CoN_y/NCNH muestra un OCP y E_{1/2} de ca. 0.90 y 0.85 V, respectivamente, y la j_{dif} alcanza un valor de ca. 6 mA cm⁻². Por otro lado, en la región de la OER, el mismo material refleja un OCP aparente de ca. 1.5 V, el cual, ciertamente, rivaliza con el material IrO_x/C. El sobrepotencial para generar 10 mA cm⁻², η₁₀, alcanzó un valor de η₁₀=0.42 V.

No obstante, la diferencia del η, evaluado a una corriente determinada, entre la ORR y la OER (ΔE) es un parámetro indicador del carácter bifuncional del material. Dicho parámetro se determinó en los materiales bajo comparación en la Figura AIII.2, a partir del sobrepotencial para alcanzar 5 mA cm⁻² (ORR) y 10 mA cm⁻² (OER), siguiendo la tendencia NiFeO_x-CoN_y/NCNH (0.85 V) < IrO_x/C (0.87 V) < Pt/C (1 V). Este comportamiento reveló que el material híbrido supera el desempeño bifuncional de los materiales de referencia.

AIII.3 CARACTERIZACIÓN EN CELDA REGENERATIVA UNIFICADA MICROFLUÍDICA ALCALINA

En la Figura AIII.3 se muestran las curvas de polarización (ánodo y cátodo) y las curvas de desempeño del dispositivo, en modo celda de combustible y electrolizador, de los materiales NiFeO_x-CoN_y/NCNH, Pt/C e IrO_x/C. Sin importar el material para activar la reacción del electrodo de oxígeno, el material comercial Pt/C fue usado como el electrocatalizador de la reacción del electrodo de hidrógeno.

En modo celda de combustible se evaluó el cátodo del dispositivo, es decir, el material para catalizar la ORR ($\text{NiFeO}_x\text{-CoN}_y\text{/NCNH}$ o Pt/C), utilizando el material comercial Pt/C como catalizador de la HOR. El valor máximo de densidad de potencia sigue la tendencia Pt/C (ca. 54 mW cm^{-2}) > $\text{NiFeO}_x\text{-CoN}_y\text{/NCNH}$ (ca. 45 mW cm^{-2}).

Al cambiar al modo electrolizador, la densidad de potencia consumida por el dispositivo es ca. 250 mW cm^{-2} a 120 mA cm^{-2} (para $\text{IrO}_x\text{/C}$), y ca. 200 mW cm^{-2} a 120 mA cm^{-2} ($\text{NiFeO}_x\text{-CoN}_y\text{/NCNH}$).

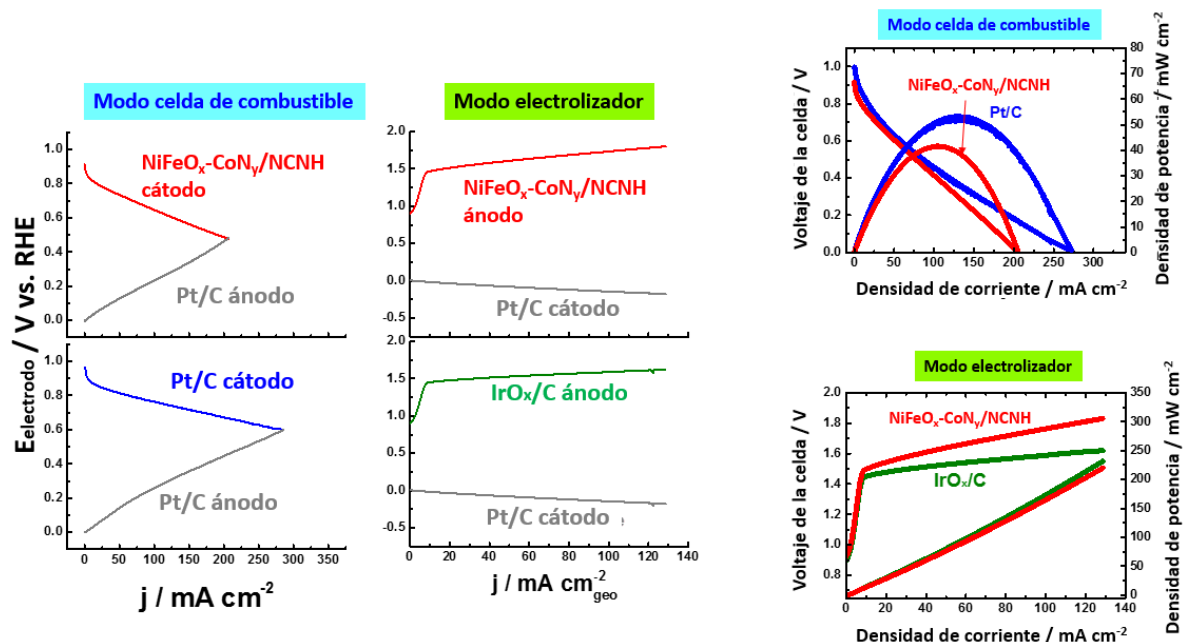


Figura AIII.4. Desempeño del electrodo de oxígeno: curvas de polarización (ánodo y cátodo, en modo celda de combustible y electrolizador), y curvas de desempeño del dispositivo (celda de combustible y electrolizador), de los materiales $\text{NiFeO}_x\text{-CoN}_y\text{/NCNH}$, Pt/C e $\text{IrO}_x\text{/C}$. Las mediciones se efectuaron en una solución 3 M KOH saturada con H_2/O_2 , con un flujo de 9 mL min^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. El material comercial Pt/C fue utilizado como catalizador para la reacción del electrodo de hidrógeno.

Los resultados antes expuestos son una evidencia sólida de la potencial aplicación del material $\text{NiFeO}_x\text{-CoN}_y\text{/NCNH}$ como material bifuncional para la reacción del electrodo de oxígeno.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Unni, S. M.; Mora-Hernandez, J. M.; Kurungot, S.; Alonso-Vante, N., CoSe_2 Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanohorns as a Methanol-Tolerant Cathode for Air-Breathing Microfluidic Flow Fuel Cells. *ChemElectroChem* **2015**, 2 (9), 1339-1345.
2. Zhong, H.; Tian, R.; Gong, X.; Li, D.; Tang, P.; Alonso-Vante, N.; Feng, Y., Advanced bifunctional electrocatalyst generated through cobalt phthalocyanine tetrasulfonate



intercalated Ni₂Fe-layered double hydroxides for a laminar flow unitized regenerative micro-cell. *Journal of Power Sources* **2017**, *361*, 21-30.

3. I. J. García-Rosado; J. Uribe-Calderon; Alonso-Vante., N., Nitrogen-Doped Reduced Graphite Oxide as a Support for CoSe Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164* (6), F658-F666.

4. Qu, K.; Zheng, Y.; Dai, S.; Qiao, S. Z., Graphene oxide-polydopamine derived N, S-codoped carbon nanosheets as superior bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution. *Nano Energy* **2016**, *19*, 373-381.

5. Hong Bin Yang; Jianwei Miao; Sung-Fu Hung; Jiazang Chen; Hua Bing Tao; Xizu Wang; Liping Zhang; Rong Chen; Jiajian Gao; Hao Ming Chen; Liming Dai; Liu, B., Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials: Development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst. *Science Advances* **2016**, *2* (4), e1501122.

6. Osgood, H.; Devaguptapu, S. V.; Xu, H.; Cho, J.; Wu, G., Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. *Nano Today* **2016**, *11* (5), 601-625.