



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO

PROGRAMA DE NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

“Nanocatalizadores M-Pt (M= Co, Ni) y BM-Pt (BM= Co₃₀-Ni₇₀, Co₅₀-Ni₅₀ y Co₇₀-Ni₃₀) sintetizados por Mecanoquímica y desplazamiento galvánico para la reacción de reducción de oxígeno en Celdas de Combustible Poliméricas”

TESIS

Que presenta:

Ernesto Flores Rojas

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

En Nanociencia y Nanotecnología

Directores de tesis

Dr. Omar Solorza Feria y Dr. Juan Francisco Pérez Robles

El Comité Tutorial designado por el Programa Multidisciplinario de Nanociencias y Nanotecnología del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, aprueba la tesis titulada:

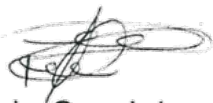
“Nanocatalizadores M-Pt (M= Co, Ni) y BM-Pt (BM= Co30-Ni70, Co50-Ni50 y Co70-Ni30) sintetizados por Mecanoquímica y Desplazamiento Galvánico para la Reducción de Oxígeno en Celdas de Combustible Poliméricas”

que presenta la **M. en C. Ernesto Flores Rojas** para su examen final de Doctorado en Ciencias en Nanociencias y Nanotecnología, a los veintisiete días del mes de julio de dos mil dieciocho.


Dr. Omar Solorza Feria


Dr. Juan Francisco Pérez Robles


Dr. Jaime Santoyo Salazar


Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta


Dr. José Gerardo Cabañas Moreno


Dr. Javier Rodríguez Varela

Para Diblaim(s), sí así con "s", porque es plural, por partida doble, porque cuando la vida da; da en grande y da mucho, da sin miramientos, sin reservas, a mí de lo bueno me tocó doble...

Diblaim son dos, ahora somos tres,

Algún día fuimos cuatro

Pero tal vez, sólo tal vez, seamos más...

Reconocimientos y agradecimientos:

*-Es un honor para mí haber formado parte del programa de **Nanociencia y Nanotecnología** del **CINVESTAV-IPN** al cual pertenezco como doctorante durante todo este tiempo.*

*-Quiero hacer una mención particular de reconocimiento al **Dr. Omar Solorza Feria** por permitirme ser parte de su distinguido grupo de investigación, pero sobretodo agradecer su magnanimidad al compartir su conocimiento, así como su total apoyo y constante encomio hacia mi persona.*

*-Agradezco al **Dr. Juan Francisco Pérez Robles** (el jefe) por sus sabios consejos, los mismos que me permitieron desarrollar y llevar a buen término este trabajo de investigación.*

*-Reconozco el apoyo y asesoría que en todo momento me brindó el **Dr. José Gerardo Cabañas** durante mi estancia como estudiante de doctorado en Nanociencia y Nanotecnología.*

*-Quiero también retribuir, a manera de reconocimiento, a tres miembros de mi comité tutorial conformado por la **Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta**, el **Dr. Francisco Javier Rodríguez Varela** y el **Dr. Jaime Santoyo Salazar** por sus valiosos consejos y comentarios sobre esta tesis.*

*-Tengo una deuda de agradecimiento con todos mis compañeros del laboratorio 47 del departamento de Química del CINVESTAV; **José Luis, Fernando, Heriberto, Miriam** y al buen **Hammurabi** que me apoyaron en las arduas labores de investigación que desarrollé durante todo el doctorado.*

*-Agradezco a los auxiliares, el **I.Q. Sebastián Citalán Cigarroa** por su apoyo en la implementación de las técnicas electroquímicas empleadas en esta tesis, por el diseño, construcción y fabricación de electrodos de trabajo, así como el mantenimiento y reparación del molino planetario empleado en la primera etapa de desarrollo de este trabajo de investigación. Al **I.Q.I Andrés Rodríguez Castellanos** por su apoyo en el diseño y construcción de viales del molino planetario, así como en la construcción de Ensamblajes Membrana-Electrodo, EME, para su integración y caracterización en una monocelda tipo PEM que se*

*empleó durante la segunda etapa de desarrollo de este trabajo de investigación. Al **M. C. José Luis Díaz Bernabé** por el apoyo en el mantenimiento electrónico del molino planetario y del módulo de pruebas empleado para la caracterización de monoceldas. Y al técnico de laboratorio **Julio César Magallón Martínez** por su apoyo en diversas tareas requeridas para la realización de este trabajo.*

*-Agradezco finalmente al **CONACyT** por haberme otorgado la beca de doctorado (CVU-167790) y al proyecto 245920 (SENER-CONACyT-Sustentabilidad energética) por el financiamiento brindado para la realización de este proyecto de investigación.*

CONTENIDO

Resumen

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN	1
Objetivos	7

Capítulo 2

ANTECEDENTES	8
2.1 Celdas de combustible	8
2.2 Componentes de una Celda de Combustible Polimérica	11
2.2.1 Membrana Polimérica de Intercambio Protónico	11
2.2.2 Capa Activa o Catalizadora	14
2.2.3 Capa Difusora de Gas	15
2.2.4 Ensamble Membrana-Electrodo	16
2.2.5 Colectores de Corriente	17
2.3 Termodinámica de las celdas de combustible poliméricas	19
2.4 Diferencia de potencial de una celda de combustible	20
2.5. Curvas de Polarización de CCP	24
2.6. Química teórica-computacional	26
2.6.1 Química modelo	27
2.6.2 Ecuación de Schrödinger	28
2.6.3 Métodos computacionales	28
2.6.4 Teoría del funcional de la densidad (DFT)	29
2.7. Electroquímica y Electrocatálisis	30
2.7.1 Técnicas electroquímicas	31
2.7.2. Voltamperometría Cíclica y Linear	32
2.7.3. Reacción de Reducción de Oxígeno y Electrodo Disco Rotatorio	33
2.7.4. Determinación del área superficial	41
2.7.5. Determinación del Área Electroquímicamente Activa	42
2.7.6. Determinación de la Actividad Específica y Másica	44
2.8. Fabricación de Electrocatalizadores	45
2.8.1. Molienda de Alta Energía	45
2.8.2. Molino Planetario	48
2.8.3. Desplazamiento Galvánico	50
2.9. Gráficas tipo volcán	52
2.10 Diagrama de equilibrio de fases Co-Ni	53

Capítulo 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL	55
3.1 Descripción del procedimiento experimental	55
3.2 Materia Prima	55
3.3 Molienda de Alta Energía en Molino Planetario	56
3.4 Dispersión de metales sobre carbón	56
3.5. Desplazamiento Galvánico para decorado con Pt	57
3.6. Caracterización física	58
3.6.1. Análisis por DRX	58
3.6.2 Análisis por XPS	59
3.6.3. Análisis por MEB-ERX e ICP	59
3.6.4. Análisis por MET y ERX	59
3.6.5. Análisis por BET	60
3.7 Caracterización electroquímica de electrocatalizadores	60
3.8 Simulación y modelado computacional	61
3.9 Análisis de desempeño en celdas	63
Capítulo 4	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
4.1 Síntesis de electrocatalizadores (Molienda de Alta Energía)	67
4.1.1. Análisis de la materia prima por MEB-ERX y DRX	67
4.1.2. Análisis de polvos molidos por DRX, MEB-ERX y XPS	69
4.1.3. Análisis de los metales decorados con Pt por METB-ERX, XPS e ICP	77
4.2 Caracterización electroquímica de electrocatalizadores	84
4.2.1. Perfiles por voltamperometría cíclica	84
4.2.2. CO stripping y Área Electroquímicamente Activa	88
4.2.3. Actividad electrocatalítica	91
4.3 Cálculos computacionales	97
4.3.1. Longitud de enlace de Pt ₄₄ y Co _n Ni _{6-n} -Pt ₃₈ (0 ≤ n ≤ 6)	97
4.3.2. Energías de adsorción de O sobre Pt ₄₄ y Co _n Ni _{6-n} -Pt ₃₈ (0 ≤ n ≤ 6)	100
4.3.3. Energías de adsorción de OH sobre Pt ₄₄ y Co _n Ni _{6-n} -Pt ₃₈ (0 ≤ n ≤ 6)	101
4.4 Aplicación de los electrocatalizadores como cátodos	103
4.4.1. Desempeño de cátodos en celda de combustible	105
CONCLUSIONES	110
Bibliografía	112

Índice de Figuras

Figura 2.1. Esquema de operación de una Celda de Combustible Polimérica o PEMFC	10
Figura 2.2. Esquema de los componentes de una CCP o PEMFC	11

Figura 2.3. Estructura química del Nafion®	13
Figura 2.4. Esquema de componentes de Ensamble Membrana-Electrodo (EME)	16
Figura 2.5. Diseños de Platos colectores de corriente	18
Figura 2.6. Perdidas de voltaje en una CCP	25
Figura 2.7. Gráfica de densidad de potencia vs densidad de corriente	26
Figura 2.8. A) Longitud de onda triangular y B) señal electroquímica	32
Figura 2.9. Mecanismo de la RRO en condiciones ácidas	33
Figura 2.10. A) Celda electroquímica y B) Electrodo Disco Rotatorio	36
Figura 2.11. Esquema del EDR dentro de la celda electroquímica en condiciones hidrodinámicas	38
Figura 2.12. Curva clásica corriente-potencial de un experimento de EDR	39
Figura 2.13. Molino Planetario (High Speed Shimmy Ball Mill SFM-1 QM - 3SP2)	48
Figura 2.14. A) Gráfica tipo volcán para aleaciones de Pt (corrientes cinéticas vs energías de enlace de oxígeno relativas a Pt). B) Gráfica de cálculos computacionales (energías de enlace de oxígeno relativa a Pt y Pd vs energías de aleación)	53
Figura 2.15. Diagrama de equilibrio de fases Co-Ni	54
Figura 3.1. Nanopartículas octaédricas modeladas de Pt ₄₄ con los sitios de adsorción de A) O, átomos en color rojo y B) OH, molécula en bicolor rojo-blanco.	62
Figura 4.1. (A) Micrografía de MEB con electrones secundarios, (B) Superposición de emisiones de cobalto y oxígeno, (C) Mapeo elemental de cobalto sin moler mediante ERX y (D) Mapeo elemental de oxígeno mediante ERX	68
Figura 4.2. (A) Micrografía de MEB con electrones secundarios, (B) Superposición de emisiones de níquel y oxígeno, (C) Mapeo elemental de níquel sin moler mediante ERX y (D) Mapeo elemental de oxígeno mediante ERX	69
Figura 4.3. Patrón de DRX de Co molido por 30h y sin moler	70
Figura 4.4. (A) Micrografía de MEB de Co ₁₀₀ con electrones secundarios, (B) Superposición de emisiones de cobalto, oxígeno y hierro, (C) Mapeo elemental de Co ₁₀₀ mediante ERX y (D) Mapeo elemental de oxígeno mediante ERX	71
Figura 4.5. Patrón de DRX de Ni molido por 20h y sin moler	72
Figura 4.6. (A) Micrografía de MEB de Ni ₁₀₀ con electrones secundarios, (B) Superposición de emisiones de níquel y oxígeno, (C) Mapeo elemental de Ni ₁₀₀ mediante ERX y (D) Mapeo elemental de oxígeno mediante ERX	73
Figura 4.7. Espectro XPS de Co molido por 30 horas y Ni molido por 20 horas	74
Figura 4.8. Espectros de XPS de alta resolución de Co molido por 30 horas y Ni molido por 20 horas para los picos más intensos de Fe y Fe ₂ O ₃	75
Figura 4.9. Patrones de DRX de Co ₃₀ Ni ₇₀ , Co ₅₀ Ni ₅₀ y Co ₇₀ Ni ₃₀ molidos por 30h	76
Figura 4.10. Micrografías de METB. (A) Co ₁₀₀ -20Pt/C (campo oscuro). (B) Co ₁₀₀ -20Pt/C (campo claro). (C) Ni ₁₀₀ -20Pt/C (campo oscuro). (D) Ni ₁₀₀ -20Pt/C (campo claro)	78
Figura 4.11. Micrografías de METB de Co ₁₀₀ -20Pt/C y Ni ₁₀₀ -20Pt (campo oscuro) con sus respectivos perfiles composicionales	79
Figura 4.12. Espectro XPS de Co ₁₀₀ -20Pt/C y espectro de alta resolución en la zona de los picos más intensos de Br 3d _{3/2} y Br 3d _{5/2}	80
Figura 4.13. Micrografías de METB de Co ₃₀ Ni ₇₀ -20Pt/C. A) Partículas metálicas dispersas sobre carbón, campo claro. B) Partículas de Co ₃₀ Ni ₇₀ -20Pt/C, campo oscuro. C) Partículas de Co ₃₀ Ni ₇₀ -20Pt/C, campo oscuro. D) Patrón de difracción extraída del cuadrado de la figura C. E) y F) Imágenes construidas mediante la inversa de la transformada de Fourier extraídas del patrón de difracción en D	81
Figura 4.14. Voltamperogramas de Ni ₁₀₀ -20Pt/C, Co ₃₀ Ni ₇₀ -20Pt/C, Co ₅₀ Ni ₅₀ -20Pt/C, Co ₇₀ Ni ₃₀ -20Pt/C y Co ₁₀₀ -20Pt/C	86
Figura 4.15. Voltamperogramas de Co ₁₀₀ -20Pt/C, Co ₁₀₀ -20Pt/C ₇₀ y Pt/C	87
Figura 4.16. Voltamperograma, CO-stripping de Co ₁₀₀ -20Pt/C y Ni ₁₀₀ -20Pt/C	89

Figura 4.17. Voltamperogramas de CO-stripping de $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-20Pt/C}$ y Pt/C	90
Figura 4.18. Curvas de Polarización a 400, 900, 1600 y 2500 rpm de $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$	92
Figura 4.19. Curvas de Polarización a 1600 rpm de $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$ y Pt/C	93
Figura 4.20. Gráficas de Koutecky-Levich de $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$ y Pt/C	94
Figura 4.21. Estructuras de las partículas octaédricas modeladas Pt_{44} y $\text{Co}_n\text{Ni}_{6-n}\text{-Pt}_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$). Las partículas en color negro representan al Pt, las azules al Co y las verdes al Ni	98
Figura 4.22. Longitudes de enlace Pt-Pt de las partículas octaédricas modeladas Pt_{44} y $\text{Co}_n\text{Ni}_{6-n}\text{-Pt}_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$)	99
Figura 4.23. Energías relativas de adsorción de O sobre las partículas modeladas $\text{Co}_n\text{Ni}_{6-n}\text{-Pt}_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$) con respecto a la partícula modelada de Pt puro, Pt_{44}	101
Figura 4.24. Energías relativas de adsorción de OH sobre las partículas modeladas $\text{Co}_n\text{Ni}_{6-n}\text{-Pt}_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$) con respecto a la partícula modelada de Pt puro, Pt_{44}	102
Figura 4.25. Celda Electrochem modelo EFC-25-04	106
Figura 4.26. Curvas de desempeño con diferentes cargas de Pt en ánodo y con cargas fijas de $0.075 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ en cátodos	107
Figura 4.27. Curvas de desempeño de EME formado con carga de Pt en ánodo de $0.05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ y de $0.075 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ en cátodo. Antes y después de la activación	108
Figura 4.28. Curvas de desempeño de EME formado con carga de Pt en ánodo de $0.05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ y de $0.075 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ en cátodos	109

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Tipos de celdas de combustible y sus características	9
Tabla 2.2. Parámetros termodinámicos para una CCP y una DMFC	21
Tabla 2.3. Reacción de reducción y Potencial estándar de reducción, E^0	50
Tabla 3.1. Parámetros y condiciones de operación del molino planetario SFM-1 QM - 3SP2	56
Tabla 4.1. Análisis composicional mediante MEB-ERX de los sistemas $Co_{30}Ni_{70}$, $Co_{50}Ni_{50}$ y $Co_{70}Ni_{30}$ molidos por 30 horas	77
Tabla 4.2. Composición química de los cinco electrocatalizadores	82
Tabla 4.3. Área BET de los 5 sistemas antes y después del decorado con Pt	83
Tabla 4.4. Parámetros obtenidos de la caracterización electroquímica de electrocatalizadores con relación en peso metal/carbón 50/50; AEA, tamaño de partícula, Actividad Específica, Actividad Másica y B_0	96
Tabla 4.5. Parámetros obtenidos de la caracterización electroquímica de electrocatalizadores con relación en peso metal/carbón 30/70; AEA, tamaño de partícula, Actividad Específica, Actividad Másica y B_0	96
Tabla 4.6. Parámetros de activación de EME's	105

RESUMEN

Este trabajo de investigación científica reporta resultados y discusiones obtenidos de la caracterización física y electroquímica de cinco electrocatalizadores dispersados e impregnados sobre carbón. Los resultados de la caracterización electroquímica permitieron establecer que los 5 materiales aquí reportados son activos para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) en medio ácido. Así mismo, se presentan resultados y discusiones de 2 de los 5 electrocatalizadores sintetizados que además fueron usados como cátodos y medidos en su desempeño en una Celda de Combustible Polimérica (CCP).

Los cinco electrocatalizadores preparados fueron sintetizados en dos etapas: (1) En la primera etapa se empleó la Molienda de Alta Energía (MAE) para la preparación de partículas nanométricas metálicas ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) y bimetalicas ($\text{BM} = \text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}, \text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$). (2) En la segunda etapa, se empleó el Desplazamiento Galvánico (DG) para el decorado de las partículas con 20 % en masa de Pt; M-Pt (Co-Pt, Ni-Pt) y BM-Pt ($\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-Pt}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Pt}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-Pt}$). Cada uno de los sistemas metálicos fue primero dispersado sobre carbón, después mediante reflujó químico, impregnados en el mismo (Vulcan XC-72R). Estos materiales primero fueron caracterizados físicamente utilizando varias técnicas y después electroquímicamente en medio ácido para determinar su actividad electrocatalítica y determinar los dos mejores catalizadores para probarlos como cátodos en una CCP. La actividad electrocatalítica fue inferida a partir de tres parámetros; Actividad Másica ($AM = \text{mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$), Actividad Específica ($AE = \text{mA}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$) y el Área Electroquímicamente Activa ($AEA = \text{cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$). La Actividad Másica calculada de cada material fue el parámetro más importante para establecer si este era o no buen candidato para ser usado como electrocatalizador en una CCP. La AM de cada material fue comparada con respecto a la de un electrocatalizador comercial (Pt Etek® 20%peso), mientras que la Actividad Específica y el Área Electroquímicamente Activa (AEA) fueron parámetros considerados como comparativos del área superficial que presentó cada electrocatalizador.

La caracterización física fue realizada por Difracción de Rayos X (DRX) para la identificación de fases y caracterización de estructuras cristalinas de los metales antes de los decorados con Pt; Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) para determinar el tamaño y morfología de partículas de los electrocatalizadores sintetizados (partículas metálicas decorados con Pt e impregnadas en carbón); análisis composicional por Espectroscopia de R-X (ERX) y

espectrometría de masas de emisión óptica por plasma-Absorción Atómica (ICP-AA). Espectroscopia de Fotoelectrones excitados por Rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés) fue empleado para determinar la presencia de Fe y Fe₂O₃ en bajas concentraciones para el caso de los sistemas molidos en viales y con bolas de acero, así como para determinar si la molécula de TBAB (Bromuro de tetrabutil amonio) permanecería estable en el sistema Co₁₀₀-20Pt/C.

La actividad electrocatalítica fue evaluada por Voltamperometría Lineal (VL) y Electrodo de Disco Rotatorio (EDR). Los resultados obtenidos de la caracterización física mostraron una distribución de tamaño de partícula de entre 5 y 20 nm aproximadamente para todos los sistemas. En general, el estudio electroquímico mostró que todos los electrocatalizadores sintetizados presentaron actividad catalítica para la RRO. Sin embargo, dos sistemas bimetalicos de CoNi decorados con Pt mostraron los valores de Actividad Másica promedio más altos evaluados a 0.9 V/ENH.

Los resultados de la simulación computacional mediante cálculos de energías de adsorción de los adsorbatos O y OH confirmaron que los sistemas Ni-Pt y CoNi-Pt presentan mayor actividad electrocatalítica en comparación con el Co-Pt y el sistema enteramente formado por Pt.

El electrocatalizador Ni-20Pt/C también mostró el mejor desempeño cuando fue usado como cátodo en una CCP con hidrógeno y oxígeno usados como gases de reacción. Este electrocatalizador mostró un mejor desempeño tanto en densidad de corriente como en densidad de potencia comparado con el del material comercial, Pt/C y el del sistema Co₃₀Ni₇₀-20Pt/C que también fueron usado como cátodos bajo las mismas condiciones experimentales.

ABSTRACT

In this research work, results obtained from the Physical and electrochemical characterization of five electrocatalysts impregnated on carbon are reported. The results from the electrochemical characterization allowed us to establish that all five materials synthesized are active toward the Oxygen Reduction Reaction. Therefore, two of the five electrocatalysts were used as cathodes to measure their performance in a PEM fuel cell.

Five electrocatalysts were synthesized in two stages. In the first stage, it was employed High Energy Milling for preparing monometallic systems ($M = \text{Co, Ni}$) and bimetallic systems ($\text{BM} = \text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$) both with nanosized particles. In the second stage, Galvanic Displacement was employed to decorate the metallic systems with 20 wt.% of Pt; M-Pt (Co-Pt, Ni-Pt) and BM-Pt ($\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-Pt}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Pt}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-Pt}$). Each metallic system was firstly dispersed on carbon and later via chemical reflux was impregnated on the carbon (Vulcan XC-72R). All materials were physically characterized and later electrochemically characterized in acid conditions to determine the electrocatalytic activity of each one. The electrocatalytic activity was inferred from three parameters; Mass Activity ($AM = mA/mg_{Pt}$), Specific Activity ($AE = mA/cm^2_{Pt}$) and the Electrochemical Active Surface Area ($AEA = cm^2/mg_{Pt}$). The Mass Activity of each material was compared with the activity of a commercial electrocatalyst (Pt Etek® 20%) and this parameter was used to establish what electrocatalyst would be used in PEM fuel cell whereas the Specific Activity and the Electrochemical Active Surface Area were considered to compare the surface area of each electrocatalyst.

The physical characterization was carried out via; X-Ray Diffraction to identify phases and crystalline structures of metals before decorated with Pt. Transmission Electron Microscopy was used to determine the particle size and morphology of synthesized electrocatalysts whereas compositional analysis was made via Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy and corroborated with inductively coupled plasma mass spectrometry. X-ray photoelectron spectroscopy was employed to determine Fe or Fe_2O_3 in low concentration for systems milled in steel vials and iron balls and boron coming from the TBAB (Tetrabutyl ammonium bromide) molecule in the $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$ system.

The electrocatalytic activity was evaluated by Linear Voltammetry and Rotating Disk Electrode. Results obtained from physical and electrochemical characterization showed particle size between

5 and 20 nm for all systems. The five electrocatalysts are active toward the Oxygen Reduction Reaction. However, two of three BM-Pt systems showed the highest values of Mass Activity measured at 0.9V.

The computational simulations of O and OH adsorption energies confirm that the Ni-Pt and CoNi-Pt systems present higher electrocatalytic activity than the Co-Pt and the system entirely formed by Pt.

The best performance in a single-PEMFC was obtained with Ni-20Pt/C as the cathodic catalyst. This performance was compared to the performance obtained when using a commercial Pt catalyst and the Co₃₀Ni₇₀-20Pt/C catalyst for the cathodes.

Lista de acrónimos

<i>AA</i>	<i>Absorción Atómica</i>
<i>AE</i>	<i>Actividad Específica</i>
<i>AEA</i>	<i>Área Electroquímicamente Activa</i>
<i>AEC</i>	<i>Actividad Electrocatalítica</i>
<i>AM</i>	<i>Actividad Másica</i>
<i>BET</i>	<i>Área superficial Brunauer-Emmett-Teller</i>
<i>CC</i>	<i>Celda de Combustible</i>
<i>CCP</i>	<i>Celdas de Combustible Polimérica</i>
<i>DG</i>	<i>Desplazamiento Galvánico</i>
<i>DRX</i>	<i>Difracción de Rayos-X</i>
<i>DFT</i>	<i>Teoría del Funcional de la Densidad</i>
<i>EDR</i>	<i>Electrodo de Disco Rotatorio</i>
<i>ENH</i>	<i>Electrodo Normal de hidrógeno</i>
<i>EME</i>	<i>Ensamble Membrana-Electrodo</i>
<i>ERX</i>	<i>Espectroscopia de R-X</i>
<i>MAE</i>	<i>Molienda de Alta Energía</i>
<i>MEB</i>	<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>
<i>MET</i>	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>
<i>PEM</i>	<i>Proton Exchange Membrane</i>
<i>ROH</i>	<i>Reacción de Oxidación de Hidrógeno</i>
<i>RRO</i>	<i>Reacción de Reducción de Oxígeno</i>
<i>TBAB</i>	<i>Bromuro de Tetrabutil Amonio</i>

<i>VL</i>	<i>Voltamperometría Lineal</i>
<i>VC</i>	<i>Voltamperometría Cíclica</i>
<i>XPS</i>	<i>Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos-X</i>

Lista de símbolos

α_a	<i>Área ocupada por cada partícula adsorbida.</i>
A	<i>Área del electrodo</i>
A_{geo}	<i>Área geométrica del electrodo</i>
A_R	<i>Área real</i>
A_S	<i>Área superficial</i>
B	<i>Pendiente de Koutecky-Levich</i>
$-b$	<i>Pendiente de Tafel</i>
C	<i>Concentración de la especie activa</i>
C_p	<i>Capacidad calorífica a presión constante</i>
d_m	<i>Densidad atómica del metal de la superficie</i>
D	<i>Coefficiente de difusión de las especies electroactivas de interés</i>
e	<i>La carga del electrón</i>
E	<i>Potencial</i>
E_0	<i>Potencial de equilibrio</i>
F	<i>Constante de Faraday</i>
G	<i>Energía libre de Gibbs.</i>
ΔG°	<i>Cambio de energía libre de Gibbs en condiciones estándar.</i>

H	<i>Operador hamiltoniano</i>
ΔH°	<i>Cambio de entalpía en condiciones estándar</i>
j	<i>Densidad de corriente</i>
j_c	<i>Corriente cinética</i>
j_L	<i>Corriente límite o corriente límite de difusión</i>
j_{Total}	<i>Corriente total</i>
m_{Pt}	<i>Masa de platino</i>
n_a	<i>Cantidad de gas adsorbido en moles</i>
n_i	<i>Moles de la especie i</i>
N_A	<i>Número de Avogadro</i>
P	<i>Presión</i>
P°	<i>Presión del estado de referencia</i>
q	<i>Carga</i>
Q_m	<i>Carga asociada a la formación de una monocapa de CO</i>
R	<i>Constante de los gases ideales</i>
ΔS°	<i>Cambio de entropía en condiciones estándar</i>
T	<i>Temperatura</i>
T_c	<i>Temperatura de Curie</i>
ν	<i>Viscosidad cinemática del electrolito</i>
V	<i>Volumen molar</i>
w	<i>Velocidad de rotación del electrodo de trabajo</i>
W	<i>Densidad de potencia</i>

W_{el} *Trabajo eléctrico*

Lista de símbolos especiales

\hbar *Constante de Planck*

σ *Desviación estándar*

Ψ *Función de Onda*

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El crecimiento tan estrepitoso de la población mundial en los últimos 60 años ha impactado tanto a la humanidad que se han tenido que tomar medidas al respecto cómo; i) aumentar la producción de alimentos [1,2] y ii) otorgar más servicios a un número mayor de personas en todo el mundo. Como consecuencia de estas medidas, se necesita una gran producción de energéticos [3,4] para apenas cubrir las necesidades y exigencias mínimas inherentes a la calidad de vida de cada ser humano moderno. Este tipo de necesidades son sin duda insoslayables y el uso de los recursos naturales se vuelve el tema principal, ya que los volúmenes y magnitudes de producción de alimentos y energéticos son tan grandes que ha sido necesario depredar recursos naturales, sobre todo los recursos naturales no renovables los más afectados por que han sido disminuidos [5-7]. Cada día la humanidad está en una especie de carrera frenética contra el tiempo antes de terminar con todos los recursos del planeta como son los combustibles fósiles [5,8], los cuales son empleados para la producción de energéticos. Ya desde hace muchos años se han realizado cálculos y estimaciones [9,10] que han llevado a vislumbrar escenarios poco alentadores en dos frentes, el primero tiene que ver con el agotamiento de los recursos naturales, o sea la posibilidad de no contar con la producción de energéticos necesaria para cubrir todas las necesidades mundiales, así como con el cambio de paradigma que implica cambiar toda la infraestructura mundial [10] o al menos transitar hacia el uso de fuentes de energía alternativa [11-16] y/o sustentable [17,18]. El segundo frente está asociado a la contaminación que se genera cuando la transformación de materias primas y la producción aumentan, así como la contaminación derivada de la producción de energéticos [19-21].

Norteamérica particularmente, es una de las regiones más activas y productivas del mundo [22] y con una gran producción de mercancías y servicios que resultan en una gran cantidad de contaminantes producto del empleo de grandes volúmenes de combustibles fósiles [23]. Por esta razón, algunas estrategias regionales e internacionales [24] se han empleado para intentar mitigar o disminuir esos contaminantes. México y su zona de influencia saben del tema ya que al ser uno de los mayores exportadores y consumidores de hidrocarburos [25,26] del mundo, presenta problemáticas asociadas a este rubro. México ha debido sensibilizarse con el tema de los contaminantes, ya que dentro de su territorio existen al menos 3 zonas densamente pobladas y con problemas serios de contaminación ambiental [27]. Por lo anterior, se han tomado medidas para enfrentar estos problemas [28], dentro de los cuales está el haber hecho compromisos públicos internacionales [24] que involucran entre otras cosas, la disminución del empleo de combustibles fósiles lo que lo obliga a transitar hacia el uso de otros tipos de energía, las cuales podrían ser; fuentes de energía geotérmica [11,12], eólica [13], solar [14], biomasa [15,16], hidrógeno, etc. Dentro de esas alternativas algunas han ido tomando relevancia, particularmente aquellas que reducen los impactos ambientales negativos, tal es el caso del hidrógeno [29-31] que puede ser empleado en celdas de combustible [32-34] las cuales han sido consideradas desde los años 60's como una fuente de energía viable y actualmente sustentable [35]. El uso del Hidrógeno como alternativa energética es posiblemente la mejor opción cuando de eficiencia de combustibles se trata ya que el hidrógeno se convierte en el combustible eterno, nunca se acaba. Sin embargo, el hidrógeno raramente aparece en estado libre en la naturaleza y por lo tanto debe ser extraído de fuentes naturales como el agua [36], el gas natural [37], la biomasa, de residuos de restos fósiles y hasta de la combinación entre estos [38]. Cuando el hidrógeno se toma del agua no hay productos secundarios ni tóxicos de ningún tipo que puedan producirse en este proceso; esto vuelve al hidrógeno no sólo un combustible muy eficiente sino también un combustible limpio. Es por esta razón que se ha vuelto objeto de estudio como energía viable. Algunos de los campos que se están explorando con buenos resultados son los referentes a las celdas de combustible a (CC) base de hidrógeno [39]; el problema es que estos sistemas electroquímicos son muy complejos y la cantidad de energía que se puede producir a partir de estos depende de muchas variables.

Las Celdas de Combustible Polimérica (CCP) son generalmente clasificadas en dos subgrupos; Las celdas de combustible de metanol (alcohol) directo [40] y las basadas en Hidrógeno, ambas con tecnología PEM (por sus siglas en inglés: Proton Exchange Membrane). Las celdas de metanol

presentan una cinética anódica lenta, un alto crossover (Factor de difusión) [41] y por otro lado, tienen ventajas de almacenamiento y disponibilidad de combustible lo que las hace ideales para aplicaciones de baja potencia en dispositivos portátiles, en cambio las celdas basadas a Hidrógeno trabajan con altas densidades de corriente y presentan una alta eficiencia energética, lo que las vuelve potencialmente en un remplazo de motores de combustión interna en automóviles [42], sin embargo su mayor problema es que presentan una cinética catódica lenta [43]. Ambos sistemas como dispositivos electroquímicos que convierten la energía química directamente en electricidad presentan algunas características intrínsecas que son muy atractivas, la más importante tal vez sea su capacidad de alcanzar altas eficiencias a temperaturas menores de 100 °C. La conversión energética teórica puede alcanzar hasta un 83% para una celda de combustible, convirtiendo directamente hidrógeno o metanol en potencia eléctrica a las temperaturas típicas de operación *v.gr.*, 30 °C – 100 °C [44]. Por otro lado, la eficiencia de conversión energética en diferentes sistemas varía desde el 20% hasta el 50%, como es el caso de turbinas de gas a altas temperaturas. Una celda de combustible funcionando a temperatura ambiente, silenciosa, con alta eficiencia independientemente del tamaño, es sin duda una mejor opción para el transporte y equipos portátiles en los cuales un “rápido arranque en frío” es bien apreciado [43]. En general se han mencionado las características más importantes de las CCP así como sus limitaciones y los problemas ingenieriles que aún hay que superar, por ejemplo; materiales de electrodo, materiales de electrolito, materiales de almacenaje [45], etc. El costo de las celdas de combustible está directamente asociado al costo de los electrodos, las reacciones electroquímicas de la Celda de Combustible (CC) son electro-catalíticas por naturaleza, de esta forma se requiere el uso de grandes cantidades de metales nobles para alcanzar la velocidad de transformación requerida y mantener la eficiencia establecida por la termodinámica. El catalizador catódico por excelencia en celda de combustible ha sido el Pt [46,47] por ser el material más activo conocido para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO). También se consideran todas las modalidades en que el Pt puede combinarse con metales de transición [48-50] seguido de algunos otros metales nobles que son caros y escasos como el Pd [51,52], aunque metales como Ru [53] o Ir [54] también han sido explorados combinados con Pt. Algunos investigadores han estudiado combinaciones entre metales nobles y metales de transición del tipo aleación [55, 56] que además de disminuir el porcentaje de metales nobles en este tipo de materiales también han mejorado las propiedades catalíticas de los mismos, sin embargo, en algunos casos el cambio en las propiedades no sólo es atribuible a la

combinación de metales sino también al método de síntesis empleado. Toda *et al.* [55] por ejemplo reportaron aleaciones enriquecidas de Pt con Co, Ni y Fe fabricadas por “sputtering”, estas aleaciones en forma de películas delgadas presentaron un aumento en su densidad de corriente de alrededor de 20 veces con respecto a un material de película delgada de Pt puro. Por otro lado, Markovic y Ross [56] han reportado aleaciones comerciales de Pt-Co/C y soluciones sólidas también comerciales de Pt-Ni/C con composiciones similares a las reportadas por Toda *et al.* [55] pero con aumentos en su actividad de apenas 1.5 veces con respecto a un Pt/C (E-TEK). Este tipo de evidencias demuestran que los métodos de síntesis también influyen de manera importante en las propiedades finales que presentan los electrocatalizadores y por lo tanto deben ser tomados en cuenta cuando se quieran preparar electrocatalizadores con propiedades específicas como alta actividad o durabilidad.

Es un hecho que el mayor reto económico que presentan las CCP es el de los catalizadores ya que se requiere que estos sean baratos, selectivos, estables y que aumenten la cinética de las reacciones. Por lo tanto, los materiales de cada electrodo presentan retos individuales, los cuales pueden resumirse de la siguiente manera:

Ánodo: Los retos en el ánodo consisten en conservar la rápida cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno, aumentar la selectividad hacia la reacción de oxidación de hidrógeno a fin que se utilice hidrógeno de baja pureza, a la vez que se reduce el costo del catalizador, aumentar la tolerancia al CO ya que en la actualidad el hidrógeno es principalmente obtenido por reformación catalítica de combustibles y por lo cual puede contener CO, siendo éste un componente que envenena los catalizadores de Pt. En el futuro el hidrógeno podrá ser obtenido fácilmente de fuentes renovables (electrólisis del agua) y el envenenamiento no representará problema alguno.

Cátodo: El reto en el cátodo consiste en aumentar la cinética de la reacción de reducción de oxígeno, ya que es la principal causa del aumento de sobrepotencial (>300mV) y pérdida de eficiencia en una CCP. Se requiere que el uso de materiales alternativos (más baratos) y que estos no favorezcan la generación de H₂O₂ como producto intermediario en una cantidad mayor del 1%, o bien que no se forme.

Conociendo los retos que presentan los materiales de los electrodos, es claro que los materiales catódicos son los más importantes en una CCP debido a que son los que se encargan de aumentar

la velocidad de la RRO, y la pregunta es: ¿Cómo aumentar la actividad catalítica, mejorar la selectividad, hacer más durables y estables a los catalizadores? Se han planteado diversas propuestas que han sido hechas por diferentes investigadores al identificar que los electrocatalizadores son la clave económica, ya que estos representan casi el 50% del costo total de una CCP. En general hay tres áreas de investigación que resumen las directrices de las investigaciones actuales sobre electrocatalizadores alrededor del mundo:

1) Interacción soporte-electrocatalizador

2) Modificación de la configuración electrónica del Pt (mejor catalizador para RRO)

3) Manipulación del tamaño y la morfología de las partículas para obtener superficies y planos preferenciales sobre los cuales se llevan a cabo y se favorecen los fenómenos de adsorción/desorción de especies responsables de la actividad electrocatalítica.

En este trabajo se han explorado las tres áreas, una de manera indirecta y dos directamente durante el desarrollo experimental.

La primera área, la que involucra la interacción soporte/electrocatalizador fue abordada directamente en esta tesis con el estudio de 2 diferentes relaciones en masa carbón/metal, 50/50 y 70/30. Se estudiaron estas proporciones con el propósito de saber si la actividad electrocatalítica (AEC) se ve afectada cuando las cargas de metal catalizador (metales de transición decorados con Pt) varían con respecto a la masa del soporte (carbón Vulcan). Se consideró que menores cantidades de carbón son deseables durante los procesos electroquímicos que se llevan a cabo en una CCP ya que en condiciones ácidas el carbón tiende a corroerse a altos sobrepotenciales y esto puede afectar la estabilidad y durabilidad de los electrocatalizadores.

La segunda área, la que implica la modificación en la configuración electrónica del Pt que se presenta cuando este se combina con otros elementos [55,56] fue abordada también directamente en este trabajo pues se logró decorar al Co y al Ni por separado con Pt [57] y a tres mezclas entre Co y Ni en forma de solución sólida interactuando con Pt [58,59]. En este trabajo de investigación se abordan teórica y experimentalmente las combinaciones entre Co y Ni (Co₃₀-Ni₇₀, Co₅₀-Ni₅₀ y Co₇₀-Ni₃₀) interactuando con Pt [58,59]. Algunos elementos de transición combinados con Pt en forma de aleación ya han sido estudiados por algunos investigadores mediante modelado computacional [60,61] así como modelados de superficies enriquecidas con Pt [60,62]. Sin

embargo, estudios teórico-computacionales de otro tipo de interacciones como podrían ser las estructuras core@shell, metal@Pt [49,53,63,64] no han sido estudiados a profundidad, o estudios de materiales decorados con Pt que ni siquiera han sido reportados. Es por esta razón que este trabajo de investigación abordó estudios que permitieran un mejor entendimiento de estas interacciones.

La tercera área de investigación es el de la manipulación del tamaño y la geometría de partículas. Este trabajo de investigación no reporta control de geometrías en las partículas sintetizadas y sólo se enfoca en la reducción de tamaño de partículas hasta alcanzar dimensiones nanométricas en los electrocatalizadores. El efecto del tamaño de partícula [65] sobre la AEC es abordado directamente en este trabajo ya que el tamaño nanométrico de las partículas resultó ser una condición necesaria para lograr el decorado con Pt en los 5 sistemas aquí reportados. El tamaño de partícula tuvo que ser reducido en el rango entre 5 y 20 nm aproximadamente para lograr depositar químicamente el Pt sobre los metales de transición elegidos para este trabajo (Ni₁₀₀, Co₃₀-Ni₇₀, Co₅₀-Ni₅₀, Co₇₀-Ni₃₀ y Co₁₀₀).

En general este trabajo consideró los tres campos de investigación más relevantes en el área de síntesis y caracterización de electrocatalizadores para la RRO, además de realizar estudios necesarios para la aplicación de los mismos en CCP.

1.1 Objetivo general

“Sintetizar electrocatalizadores con bajo contenido de Pt y que sean más activos para la reacción de reducción de oxígeno que Pt puro para que puedan ser empleados como cátodos en celdas de combustible poliméricas, operadas con hidrógeno y oxígeno”

Objetivos específicos

Sintetizar 5 electrocatalizadores basados en Co y Ni decorados con 20% en peso de Pt y dispersados e impregnados sobre carbón Vulcan XC-72 ($\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-20Pt/C}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-20Pt/C}$ y $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$) empleando un método combinado de molienda de alta energía y desplazamiento galvánico.

Caracterizar físicamente los 5 materiales sintetizados por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), por Espectroscopia de Rayos-X (ERX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS) y Difracción de Rayos-X (DRX).

Evaluar electroquímicamente los 5 electrocatalizadores en medio ácido mediante Voltamperometría Cíclica (VC) y Voltametría Lineal (VL) con Electrodo de Disco Rotatorio (EDR).

Estudiar mediante modelado y simulación computacional, el efecto que tiene la composición de nanopartículas Co-Ni decoradas con Pt ($\text{Ni}_{100}\text{-Pt}$, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-Pt}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Pt}$, $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-Pt}$ y $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt}$) sobre su actividad electrocatalítica para la RRO empleando la teoría de los funcionales de la densidad (DFT).

Evaluar el desempeño de los dos electrocatalizadores sintetizados más activos, uno de los monometálicos y otro de los bimetálicos empleándolos como cátodos en la formación de ensamblajes membrana electrodo e integrados en una celda de combustible polimérica.

Capítulo 2

ANTECEDENTES

2.1 Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que produce electricidad a partir de la reacción química entre un combustible y un oxidante. Las celdas están integradas por tres elementos: dos electrodos (ánodo y cátodo) donde se llevan a cabo las reacciones, y un electrolito que es el medio de transporte de los protones de un electrodo al otro.

Existen diferentes tipos de Celdas de Combustible (CC), una de las clasificaciones más completas se basa en el tipo de electrolito y la temperatura de operación empleada. Esta clasificación determina el tipo de reacciones que toman lugar en una celda, el tipo de catalizadores utilizados, el intervalo de temperaturas de operación y el combustible requerido principalmente. En la Tabla 2.1 se presentan las principales celdas de combustible identificadas por sus siglas en inglés, también se incluyen sus ventajas y aplicaciones típicas.

Las celdas de combustible de intercambio protónico (CCP) o también conocidas como celdas de combustible de membrana polimérica (PEM, *Proton Exchange Membrane*) son una buena alternativa [39,42-45] a los combustibles fósiles. Sistemas como estos, constan de dos electrodos porosos separados por un electrolito. Un problema en el uso de este tipo de celdas es su alto costo asociado principalmente al uso de platino tanto en la parte anódica como catódica. La cinética de la RRO en la CCP es más lenta que la ROH y esto hace que se genere un alto sobrepotencial y para superar este inconveniente se usan electrocatalizadores muy activos como es el caso del Pt, esta desventaja es de hecho la mayor barrera en la relación costo-eficiencia de las CCP. El

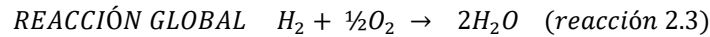
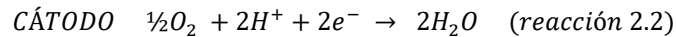
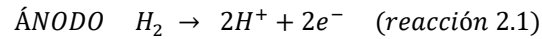
sobrepotencial es la diferencia que existe entre el potencial de equilibrio del oxígeno molecular ($E_0 = 1.23 \text{ V}$) y el potencial experimental obtenido en la CCP, que es generalmente 1.0 V .

Tabla 2.1. Tipos de celdas de combustible y sus características [34].

Tipo de Celda	Electrolito	Portador de carga	Temperatura de operación	Combustible	Eficiencia	Rango de potencia
Alcalinas (AFC)	KOH	OH^-	$60\text{-}120^\circ\text{C}$	Hidrógeno puro	35-55%	<5kW
De electrolito sólido (PEMFC)	Polímero sólido	H^+	$50\text{-}100^\circ\text{C}$	Hidrógeno (no tolera CO)	35-45%	5-250kW
De ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	H^+	$\sim 220^\circ\text{C}$	Hidrógeno (tolera CO_2 , aprox. 1% CO)	40%	200kW
De Carbonatos fundidos (MCFC)	Litio y Carbonato de Potasio	CO_3^{2-}	$\sim 650^\circ\text{C}$	H_2 , CO , CH_4 , otros hidrocarburos (tolera CO_2)	>50%	200kW-MW
De óxido sólido (SOFC)	Óxido sólido	O^{2-}	$\sim 1000^\circ\text{C}$	H_2 , CO , CH_4 , otros hidrocarburos (tolera CO_2)	>50%	2kW-MW

En una celda típica, el combustible gaseoso (idealmente hidrógeno) es alimentado en forma continua en el compartimiento del ánodo (reacción 2.1), y un oxidante, idealmente oxígeno, (reacción 2.2) es alimentado en el cátodo; las reacciones electroquímicas son producidas en los electrodos y simultáneamente se obtiene una corriente eléctrica (reacción 1.3). En teoría cualquier sustancia capaz de sufrir oxidación química puede ser usada como combustible y, de manera similar, cualquier fluido que pueda ser reducido a suficiente velocidad puede ser empleado como oxidante. El hidrógeno gaseoso ha sido seleccionado como combustible debido principalmente a su alta reactividad, alta densidad de energía almacenada y su posible obtención por medio de

diversas fuentes renovables. Por otra parte, el oxidante más común es el oxígeno, el cual puede ser obtenido directamente del aire.



$$E = 1.229 \text{ V a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

La figura 2.1 muestra un esquema del funcionamiento de una CCP o PEMFC (por sus siglas en inglés) empleando como combustible hidrógeno (reacción 2.1) y como oxidante oxígeno (reacción 2.2). El combustible es alimentado en el ánodo, donde se produce la reacción de oxidación del hidrógeno (ROH) generando electrones (e^-) y protones (H^+); los H^+ obtenidos se transportan hacia el cátodo a través del electrolito, mientras que los electrones siguen por un circuito externo. En el cátodo, la reacción de reducción de oxígeno (RRO) tiene lugar mediante una combinación entre el oxígeno, los e^- y los H^+ producidos en el ánodo, promoviendo la formación de agua. En los electrodos de la celda se llevan a cabo las reacciones 2.1 y 2.2:

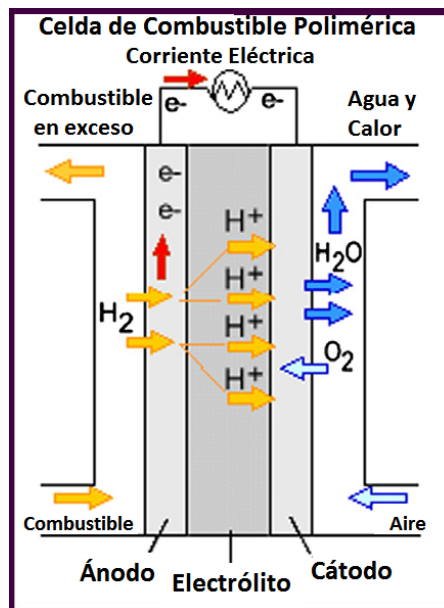


Figura 2.1. Esquema de operación de una Celda de Combustible Polimérica o PEMFC [66]

Una de las mayores ventajas de las CCP es su modularidad, es decir, en función de la aplicación para la cual se desee emplear esta tecnología, se pueden apilar varias celdas en un arreglo o stack para producir la potencia requerida. Dependiendo del tamaño y de la aplicación que se le dé, un sistema basado en la tecnología de las celdas de combustible puede llevar asociado un conjunto de sistemas auxiliares que desempeñan determinadas funciones. Por lo general, un sistema se diseña junto con una serie de subsistemas para aprovechar al máximo la electricidad que produce. Los sistemas auxiliares más comunes son: tanques de almacenamiento del combustible y del oxidante, bombas de alimentación de los gases, electrónica de potencia para regular la electricidad producida en la celda.

2.2 Componentes de una Celda de Combustible Polimérica

Los diferentes elementos que integran una CCP o PEMFC se presentan en la figura 2.2, esta está compuesta básicamente por dos platos colectores de corriente (bloques de grafito) que pueden ser bipolares cuando se arma un arreglo o stack de celdas, dos empaques (juntas de teflón) y un Ensamble Membrana-Electrodo (EME).

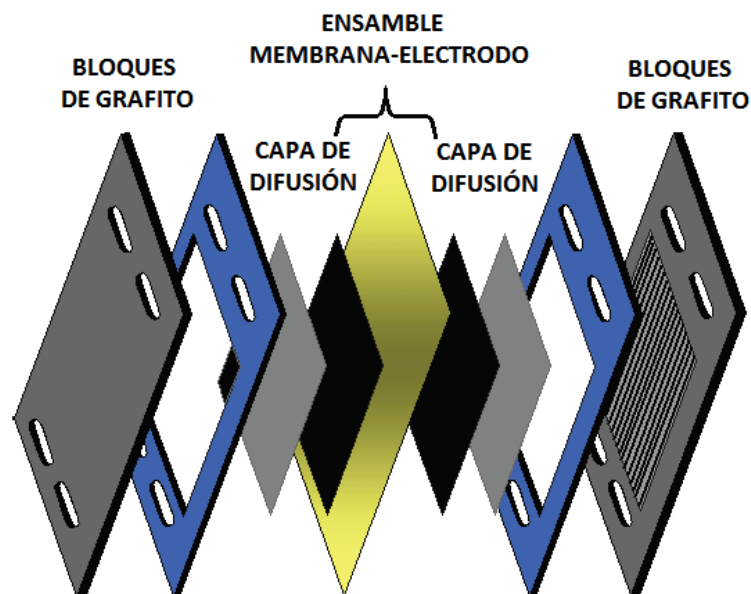


Figura 2.2. Esquema de los componentes de una CCP o PEMFC [42].

2.2.1. Membrana Polimérica de Intercambio Protónico (PEM)

Los electrolitos sólidos de membrana polimérica o “membranas poliméricas de intercambio protónico” son básicamente películas delgadas que funcionan como aislantes electrónicos y barreras de gas entre los electrodos de una celda, además de que permiten un transporte protónico rápido, así como una alta densidad de corriente. La PEM se localiza en el centro de la celda de combustible de ahí su designación como celda de combustible de membrana polimérica PEMFC o como celda de combustible de intercambio protónico, CCP.

Para el correcto funcionamiento de la membrana polimérica en la CCP o PEMFC, ésta debe mantenerse humedecida en todo momento. Los iones positivos contenidos en la membrana son móviles y libres para llevar carga positiva desde el ánodo hasta el cátodo. En las PEM estos iones positivos son iones hidrógeno o protones (H^+). Este movimiento de cargas positivas en una sola dirección dentro de la celda de combustible es esencial para su correcto funcionamiento ya que, sin el circuito iónico formado por la celda, la conexión entre electrodos y la carga, éste permanecería abierto y no circularía corriente.

La función principal de la PEM es conducir los protones del ánodo al cátodo. El estado sólido del electrolito le confiere a dichas celdas características muy importantes, como son: operación a bajas temperaturas, altas densidades de corriente y gran estabilidad pero para que la membrana cumpla su función dentro de la celda, debe tener:

- La mínima caída óhmica en el transporte de protones.
- Buen desempeño en el rango de temperaturas de operación
- Bajo costo
- Ser impermeable a los gases
- Bajos requerimiento de humidificación
- Lograr un transporte balanceado de agua y
- Ser química y mecánicamente estable a las condiciones de operación de la celda.

Por la naturaleza ácida de la membrana, aunado al ambiente oxidante presente en el cátodo, se producen condiciones muy agresivas que pueden provocar la degradación de ésta [67-68].

El material comercial más empleado para fabricar electrolitos sólidos en forma de membranas poliméricas para celdas PEM recibe el nombre de Nafion[®] y es fabricada por Dupont[™], referida como perfluoro sulfonil flúor etil propil vinil éter (PSEPVE); es un polímero orgánico sólido, compuesto por ácido poli-perfluorosulfónico [69]. La estructura química de la membrana Nafion[®] se muestra en la figura 2.4, donde se pueden distinguir tres zonas [70]: La primera constituida por una estructura principal de fluoro-carbonos (parecida al Teflón), repetida cientos de veces que forman largas cadenas de $-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$; la siguiente está formada por cadenas laterales que conectan la estructura base con los grupos sulfónicos de $\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$; y la última zona compuesta por grupos iónicos de ácido sulfónico, SO_3-H^+ , los cuales realizan la conducción protónica.

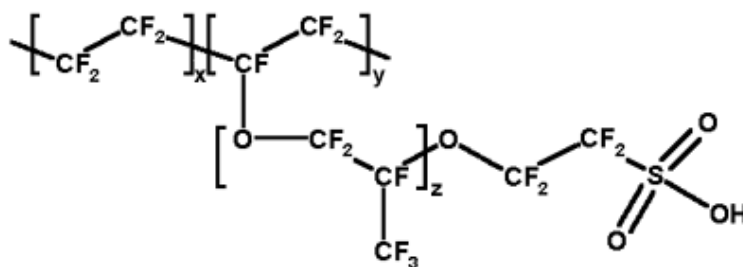


Figura 2.3. Estructura química del Nafion[®].

El Teflón (poli tetrafluoro etileno, o PTFE), es un polímero resistente al ataque químico y fuertemente hidrófobo; pero para obtener el electrolito como tal, es necesario añadir otra fase adicional por lo que el PTFE es sulfonado, en uno de los extremos de la cadena se adiciona un grupo sulfónico HSO_3 . Este grupo se enlaza iónicamente, obteniéndose al final de la cadena lateral un ión SO_3^- , el ácido sulfónico es fuertemente hidrófilo, encontrándose en el interior de una estructura hidrófoba. La región hidrófila localizada alrededor de los agregados de cadenas laterales sulfonados puede absorber grandes cantidades de agua, de manera que dentro de estas regiones hidratadas los protones son débilmente atraídos por los grupos SO_3^- , y son capaces de desplazarse. Durante el funcionamiento de la celda de combustible, las moléculas de agua también se transportan a través de la membrana junto con los protones. El transporte continuo de agua del ánodo hacia el cátodo puede traer consigo problemas de manejo de agua; la capacidad de absorción

del agua del Nafion[®] representa una ventaja en este aspecto. Por lo tanto, puede resumirse que el Nafion[®] es un material con alta resistencia mecánica y química, que puede absorber grandes cantidades de agua, de manera que permite a los protones moverse dentro de él con cierto grado de libertad; además, su conductividad iónica aumenta conforme lo hace la humedad relativa. Por estas propiedades, el Nafion[®] se utiliza en la construcción de electrolitos para celdas de combustible polimérica con membrana o de intercambio protónico. Este tipo de membrana constituye un buen conductor iónico, pero no así de electrones, ya que su naturaleza orgánica la convierte en buen aislante eléctrico. Debido a esta propiedad aislante, los electrones producidos en el ánodo de la celda deben desplazarse a través de un circuito externo para llegar al cátodo y alimentar así a la carga eléctrica con la que interesa trabajar.

A pesar de las numerosas ventajas del material Nafion[®] empleado como electrolito en la PEMFC; diversos grupos de investigación alrededor del mundo trabajan en el desarrollo de nuevas membranas y composites de membranas como alternativas de material de menor costo, con tolerancia a operar a altas temperaturas y menor permeabilidad, a combustibles líquidos (alcoholes) [71-74], lo que podría ampliar las aplicaciones para las celdas de combustible poliméricas o con membrana de intercambio protónico.

2.2.2. Capa Activa o Catalizadora

Las capas activas son las capas que contienen los catalizadores y se encuentran entre la membrana y las capas difusoras de gases (Figura 2.3), y son los elementos económicos más importantes en las CCP o PEMFC dado que, es en las interfases membrana-electrocatalizador donde tienen lugar las reacciones de oxidación del hidrógeno (del lado del ánodo) y reducción del oxígeno (del lado catódico). El Pt es el electrocatalizador más empleado en este tipo de celdas debido a que es el que exhibe mayor actividad electrocatalítica, tanto en ánodo como en cátodo. El Pt es un material escaso en la naturaleza lo que lo vuelve costoso, y es el mayor inconveniente en el desarrollo comercial a gran escala de estos dispositivos. La reacción catódica de reducción de oxígeno, RRO, es la limitante del proceso global y del funcionamiento de la PEMFC, por lo cual en la actualidad el mayor esfuerzo se enfoca en la búsqueda de nuevos catalizadores, estables,

económicos y selectivos en las reacciones para las celdas de combustible poliméricas, con actividad catalítica igual o superior al del Pt puro.

Aunque la actividad electrocatalítica de los materiales que se utilizan en la celda de combustible es muy importante, la integración que exista entre el material electrocatalítico y la PEM propicia que los fenómenos que se llevan a cabo en la interfase membrana-electrocatalizador sean eficientes. Algunas de las características que deben cumplir las capas catalizadoras depositadas sobre las membranas poliméricas, para formar “buenos electrodos”, son las siguientes [74]:

- 1) Tener una gran AEA donde la superficie activa por unidad de masa (AM) del electrocatalizador y por unidad de área geométrica de los electrodos sea la más alta posible mediante materiales electrocatalíticos de tamaño nanométrico.
- 2) Minimizar las barreras entre los reactivos y el material electrocatalítico mediante una buena relación soporte-electrocatalizador ya que una buena dispersión de los metales catalizadores sobre carbón propicia buena conductividad eléctrica y térmica, baja expansión térmica y una consistencia porosa, que permite el transporte de productos y reactivos sobre su superficie.
- 3) Lograr un buen contacto, dispersión y/o impregnación del material electrocatalítico con la membrana de intercambio protónico, en este caso la preparación de una adecuada “tinta catalítica” a base del electrocatalizador puede ser la solución.

2.2.3. Capa Difusora de Gas o Capa de Difusión

Las capas difusoras de gases consisten de una capa porosa, comúnmente de algún material carbonaceo que tenga dispersado o impregnado algún material catalizador (capa activa) de alta área superficial para que ésta sea eléctricamente conductora y pueda difundir gases. Usualmente, las capas difusoras de gases son fabricadas en un material poroso (tela o papel) de carbono con un espesor determinado, de manera tal que sean capaces de conducir los electrones a través del circuito externo, los gases reactantes y productos de reacción dentro del ensamble. Estas capas se localizan en las caras internas de los platos bipolares de grafito (Fig.2.3). Los difusores de gases desempeñan varias funciones en el ensamble, entre las que resaltan las siguientes [68,75]:

- Suministrar acceso de los reactivos desde los canales de flujo hasta la capa catalizadora.

-Facilitar la salida de los productos de la reacción removiendo el agua de la capa catalizadora hacia los canales de flujo, a través de sus vías de poros (Figuras 2.3 y 2.5).

-Favorecer el paso de la corriente que se produce en los electrodos.

-Promover la remoción eficiente del calor que se genera entre la membrana polimérica y las capas de catalizador.

-Proveer soporte mecánico a la capa catalizadora y la membrana, con la finalidad de que el ensamble no sea afectado por cambios de presión en la celda.

2.2.4. Ensamble Membrana-Electrodo

En la Figura 2.3 se resaltan los elementos centrales del Ensamble-membrana-Electrodo, EME, considerado el corazón de la celda de combustible con membrana polimérica. También se aprecian las rutas que pueden seguir los gases de alimentación a través de las capas activas y de difusión, así como los protones, los electrones y la molécula de agua durante el funcionamiento de la celda.

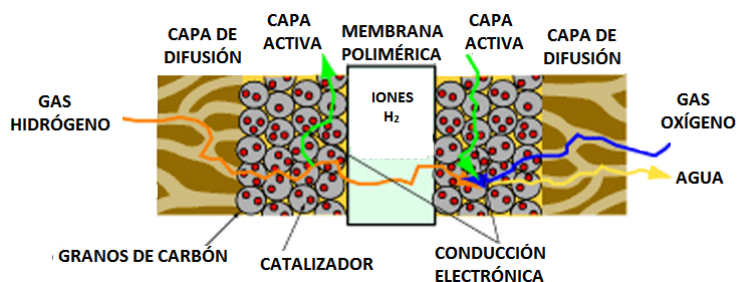


Figura 2.4. Esquema de componentes de Ensamble Membrana-Electrodo (EME) [39].

El ensamble membrana-electrodo, es la parte clave de una celda de combustible y está compuesta por un electrólito sólido entre un ánodo y un cátodo. De manera más específica, el EME tiene una estructura de cinco capas, compuesto por una membrana polimérica de intercambio protónico en medio de dos capas difusoras de gases impregnadas con una película delgada de material catalizador soportado en carbón (electrodos).

2.2.5. Colectores de Corriente (Bloques de grafito)

Los platos colectores de corriente son los componentes que se sitúan en los extremos de la celda de combustible polimérica, pero entre los platos terminales, fabricados de un material ligero, fuerte, conductor de electrones e impermeable a los gases reactantes. El grafito es el material más usado para fabricar los platos colectores, por su excelente conductividad, mínima corrosión y ligereza. Algunos materiales que se utilizan como alternativa al grafito en la fabricación de los platos colectores de corriente son el titanio, el aluminio y algunos aceros inoxidable [68,76].

Las funciones que estos platos desempeñan dentro de la celda [68,76,77] son: coleccionar la corriente (de ahí su nombre); facilitar el acceso de los gases reactantes mediante canales de flujo; proporcionar un flujo uniforme y estable de los gases alimentados; proveer soporte a los electrodos; ayudar al manejo del agua generada; y en el caso de arreglos o stacks, estos separan las celdas individuales y proveen la conexión eléctrica en serie entre ellas. Cuando se encuentran en un arreglo, los platos bipolares en ambas caras tienen canales de flujo.

La superficie del plato colector situado junto a la capa difusora de gas, está formada por unos canales que generan campos de flujo para los gases hacia el área activa de la celda de combustible. Estos canales (figura 2.5) transportan el gas a lo largo y ancho de toda la superficie de la capa difusora, así que el diseño de estos campos de flujo tiene un efecto muy importante en el desempeño de la celda, ya que determina la distribución uniforme de los gases sobre la superficie impregnada del material electrocatalítico en el ensamble membrana-electrodo, así como en el suministro y evacuación del agua en todo el dispositivo.

En la figura 2.5 se presentan diferentes diseños de campos de flujo empleados en el maquinado de platos colectores propuestos por diversos grupos, cada uno con ciertas ventajas y desventajas [35,78]. El diseño de puntos en cuadrícula, mostrado en las Figuras 2.5 (E) y (F), no es óptimo para una distribución homogénea del gas. Puesto que el flujo de gas reactante puede recorrer el interior de la celda por cualquier trayectoria disponible, esto significa que si alguna vía es bloqueada en la parte correspondiente del electrodo se agotará el gas reactante y la distribución de corriente será desigual. La ventaja de este diseño de flujo es que la caída de presión es mínima.

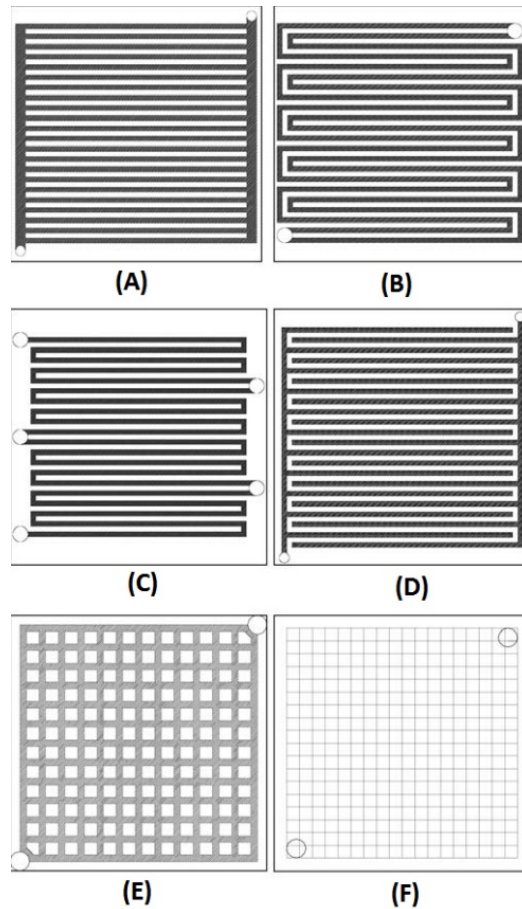


Figura 2.5. Diseños de Platos colectores de corriente [34]

En la Figura 2.5 (D) se muestra el diseño conocido como campo de flujo interdigitado en el cual los canales no están tan alargados y es por eso que el gas es forzado a fluir a través de algunas partes de la capa de difusión (transporte de masa convectivo en lugar de difusional) lo que puede ser ventajoso para gases puros. Sin embargo, este diseño no es preferido, especialmente para operación con aire, debido a que puede presentarse bloqueo de los canales por gotas de agua y sobre todo porque induce una gran diferencia de presión en la celda [79].

El diseño de campo de flujo reflejado patentado por General Motors presentado en la Figura 2.5 (C) muestra canales rectos y paralelos que permite una velocidad de enfriamiento mayor que el resto de los diseños, siendo esta su mayor ventaja.

En la figura 2.5 (B) se presenta el diseño en serpentin patentado por Ballard Power Systems, que es ampliamente usado por muchos grupos, éste asegura una trayectoria de flujo preferida de

principio a fin a través del sistema y es poco probable que ocurra el bloqueo de los canales por agua [77]. La trayectoria del flujo por el serpentín crea una distribución uniforme sobre toda la superficie del electrodo, esto es posible dado que el gas reactante es forzado a seguir la trayectoria. No obstante, el diseño de campo de flujo en serpentín es responsable de caídas de presión significativas debido a la longitud de la trayectoria que deben recorrer los gases, lo que se puede evitar suministrándolos con alguna presión. El diseño más comúnmente usado en sistemas comerciales es el diseño de serpentín paralelo ya que evita la caída de presión y mantiene la trayectoria del flujo.

Finalmente, en la figura 2.5 (A) es mostrado el diseño de canales paralelos, este diseño presenta una ventaja considerable con respecto a los otros diseños ya que las diferencias entre las presiones parciales de los gases de entrada y de salida son muy bajas y su mayor desventaja es que tiende a acumular el agua formada en el cátodo en los canales adyacentes del mismo.

2.3. Termodinámica de las celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo que convierte la energía química de un combustible en energía eléctrica, además de liberar calor, y como tal se rige por las leyes de la termodinámica. Desde este punto de vista, el trabajo eléctrico máximo obtenido de las reacciones electroquímicas en las celdas de combustible corresponde al cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción 2.1 (Energía disponible en un proceso isotérmico). La energía libre de Gibbs es una de las propiedades termodinámicas más importantes. Temperatura y presión constante son las restricciones más fáciles de imponer. Temperatura (T), presión (P) y número de moles (n) son las variables naturales para la energía libre de Gibbs $G=G(T,P,N)$, y presenta un mínimo en condiciones de equilibrio. La energía libre de Gibbs está definida por la ec. 2.1.

$$G = H - TS \quad (ec. 2.1)$$

donde H es la entalpía del sistema y S es la entropía del sistema. Un cambio en la energía libre cuando existe una reacción química en condiciones de presión y temperatura constantes, y si estas están en condiciones estándar ($T= 25^{\circ}\text{C}$ y $P= 1 \text{ atm}$), esta se reduce a la ec. 2.2

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (ec. 2.2)$$

Los cambios de entalpía y de entropía para una celda de combustible pueden ser evaluados de acuerdo a las ec. 2.3 y 2.4

$$\Delta H^0 = \sum_i (n_i H_i^0)_{ent} - \sum_i (n_i H_i^0)_{sal} \quad (ec. 2.3)$$

$$\Delta S^0 = \sum_i (n_i S_i^0)_{ent} - \sum_i (n_i S_i^0)_{sal} \quad (ec. 2.4)$$

donde n_i son los moles de la especie i . De esta forma, a partir de los valores tabulados de entalpía y entropía para cualquier reacción electroquímica, se puede calcular la energía libre de Gibbs de ese proceso. Si el valor de la energía libre de Gibbs es negativo, entonces la celda podrá entregar trabajo útil (Celdas galvánicas), de lo contrario será necesario adicionar trabajo para promover las reacciones electroquímicas (Celdas Electrolíticas) [76].

2.4. Diferencia de potencial teórica de una celda de combustible

En general, el trabajo eléctrico es el producto de carga por potencial.

$$W_{el} = q \cdot E \quad (ec. 2.5)$$

donde, “ W_{el} ” es el trabajo eléctrico ($J \text{ mol}^{-1}$), “ q ” es la carga transferida ($C \text{ mol}^{-1}$) y “ E ” es el potencial (V).

La carga total transferida en una reacción de celda de combustible, por mol de combustible consumido, está definida por la ecuación 2.5.

$$q = n \cdot N_{avg} \cdot q_{el} \quad (ec. 2.6)$$

donde “ n ” es el número de electrones por molécula de combustible, “ N_{avg} ” es el número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}$) y “ q_{el} ” es la carga de un electrón ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C electron}^{-1}$). El producto del número de Avogadro y la carga de un electrón, es otra constante conocida como la constante de Faraday, $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$. El trabajo eléctrico es por lo tanto:

$$W_{el} = nFE \quad (ec. 2.7)$$

Como se había establecido previamente, el trabajo máximo obtenido es la energía libre de Gibbs, la cual en condiciones estándar corresponde al potencial termodinámico estándar de la celda.

$$W_{el} = -\Delta G^\circ \quad (\text{ec. 2.8})$$

$$E^\circ = -\left(\frac{\Delta G^\circ}{nF}\right) \quad (\text{ec. 2.9})$$

donde E° es el potencial termodinámico estándar. Para diferentes combustibles y especies oxidantes, estas tendrán valores diferentes de ΔG° y de “n”, por lo tanto, diferentes valores del potencial termodinámico estándar, de la misma forma se tendrán diferentes valores dependientes del estado de agregación de los reactivos y/o productos. En la Tabla 2.2 se presentan ejemplos de valores de potencial estándar para una celda de combustible que funcione con hidrógeno o con metanol [80].

Tabla 2.2. Parámetros termodinámicos para una CCP y una DMFC.

Combustible	Reacción global	n	$-\Delta G^\circ$ (J·mol ⁻¹)	E° (V)
Hidrógeno	$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	2	237.3	1.229
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_2$	6	702.5	1.214

En condiciones diferentes de la estándar, la diferencia de potencial de la celda cambia. Las principales condiciones que pueden cambiar el potencial de la celda son la temperatura y la presión. Existe una dependencia del potencial teórico de la celda con la temperatura. Si sustituimos la ec. 2.2 en la ec. 2.9, se obtiene:

$$E = -\left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF}\right) \quad (\text{ec. 2.10})$$

un incremento en la temperatura resultará en un menor potencial de la celda debido a que tanto la entalpía como la entropía son función de la temperatura:

$$H(T) = H(298.15) + \int_{298.15}^T C_p dT \quad (\text{ec. 2.11})$$

$$S(T) = S(298.15) + \int_{298.15}^T \frac{1}{T} C_p dT \quad (\text{ec. 2.12})$$

donde C_p es la capacidad calorífica a presión constante, la cual también es función de la temperatura, de esta forma se deben utilizar relaciones empíricas para el C_p como función de la temperatura. A temperaturas menores de 100°C, los cambios de C_p , ΔH , y ΔS son muy pequeños por esta razón pueden ser despreciados.

Una celda de combustible puede funcionar a cualquier presión, típicamente desde atmosférica hasta 0.6-0.7 MPa. Para un proceso isotérmico, el cambio en energía libre de Gibbs está determinado por:

$$dG = VdP \quad (\text{ec. 2.13})$$

donde V es el volumen molar ($\text{m}^3\text{mol}^{-1}$) y P es la presión del sistema (Pa). Para un gas ideal, se define el volumen molar:

$$V = \left(\frac{RT}{P} \right) \quad (\text{ec. 2.14})$$

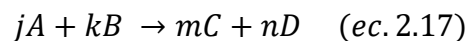
Por lo tanto, sustituyendo la ec 2.13 en la ec. 2.14, se obtiene:

$$dG = RT \left(\frac{dP}{P} \right) \quad (\text{ec. 2.15})$$

Realizando la integración 2.15, obtenemos.

$$G = G^\circ + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \quad (\text{ec. 2.16})$$

donde G° es la energía libre de Gibbs a condiciones estándar de presión y temperatura, siendo P° la presión del estado de referencia (1 atm). El cambio en energía libre de Gibbs se encuentra descrito por las ecuaciones 2.3 y 2.4, sin embargo, una formulación más general para una reacción del tipo de la ec. 2.17, es la que se presenta como:



$$\Delta G = mG_C + nG_D - jG_A - kG_B \quad (\text{ec. 2.18})$$

al sustituir la ecuación 2.18 en la ecuación 2.16 se obtiene:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^m}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^j} - \frac{\left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^n}{\left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^k} \right] \quad (\text{ec. 2.19})$$

sustituyendo la ec. 2.18 en la ec. 2.19 se obtiene:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^m}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^j} - \frac{\left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^n}{\left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^k} \right] \quad (\text{ec. 2.20})$$

donde P_i es la presión parcial de la especie i y P° es la presión de referencia. La ecuación 2.20 es la conocida Ecuación de Nernst.

Es importante hacer notar que la ecuación 2.20 es válida solamente para reactivos y productos en fase gas. De esta ecuación resulta evidente que a mayor presión de reactantes se obtiene un mayor potencial de la celda, de la misma forma la dilución de los reactivos gaseosos (como en el caso del aire) representa una disminución en el potencial de la celda.

Las consideraciones termodinámicas más generales de una celda de combustible han sido hasta aquí esbozadas y se asume que estas permiten establecer los parámetros mínimos con los cuales estas pueden ser operadas, porque durante la operación y caracterización de las celdas, las únicas variables manipulables por el operador quedan restringidas a la aplicación de temperaturas de humidificación, así como la presión de los gases alimentados a la celda y el control de la temperatura total en celda. Sin embargo, con la contribución de otros campos de la química, como lo es el de la cinética, se puede adquirir una mayor comprensión sobre el comportamiento de las celdas, parámetros como la velocidad a la que ocurren los procesos de transferencia electrónica dentro de la celda, las corrientes de intercambio en las interfaces membrana-electrodo [81] o hasta la combinación entre potencia teórica de una celda y la cantidad de corriente producida son claros ejemplos de esto, sin embargo estas consideraciones cinéticas no fueron discutidas como parte de las generalidades de las CCP sino más bien serán exploradas y analizadas de manera más localizada en las próximas secciones, como es el caso del comportamiento de los catalizadores durante la caracterización en celda electroquímica, desde el punto de vista de la electrocatálisis.

Es importante explicar también que todos los materiales que son presentados en este trabajo de investigación tienen como fin último ser empleados como electrocatalizadores para la RRO, o sea

como cátodos en CCP. Sin embargo, para que esto suceda cada material debe ser caracterizado primeramente en celda electroquímica y con electrólito líquido para que a partir de esta caracterización se obtengan resultados relativos a su AEC, ya que este es el criterio relevante considerado en este trabajo para la selección de los materiales catódicos. Por otra parte, mediante el empleo de química computacional [58,59] se soportarán los resultados experimentales obtenidos referentes a la AEC de cada material. Por lo que los resultados teóricos computacionales y los experimentales electroquímicos, son la base para estudiar los sistemas en CCP, debido a que el desempeño final de esta depende de muchas otras variables como se verá a continuación.

2.5. Curvas de polarización de CCP

Las curvas de polarización (Figura 2.7) muestran el comportamiento del voltaje de celda (V) vs la densidad de corriente (j) de la misma, dicha respuesta determina principalmente el desempeño de la CCP, no obstante, este desempeño depende principalmente de diversos parámetros [82] que pueden ser agrupados en termodinámicos (discutidos en la sección anterior), cinéticos y óhmicos.

En la Figura 2.6 se presentan las pérdidas de voltaje atribuibles a los parámetros cinéticos y óhmicos. Aunque es importante subrayar que la mayor parte de las pérdidas en una celda bien elaborada se deben principalmente a parámetros cinéticos, o sea a pérdidas por activación o en otros términos a la activación de las reacciones lentas electroquímicas, como es el caso de la RRO. Algunos ejemplos que se atribuyen a la caída de voltaje en una celda por razones cinéticas son las reacciones en el electrodo, y estas están asociadas a:

- la disolución de los gases reactantes en el electrolito
- la difusión de los gases reactantes a los sitios activos en el electrodo
- la adsorción de reactivos y/o intermediarios de reacción formados por adsorción disociativa
- la transferencia de carga
- la difusión de especies del electrodo
- la transferencia de los protones del ánodo al cátodo y

-la transferencia de los electrones a través del circuito externo [83] lo que finalmente resulta en menores eficiencias.

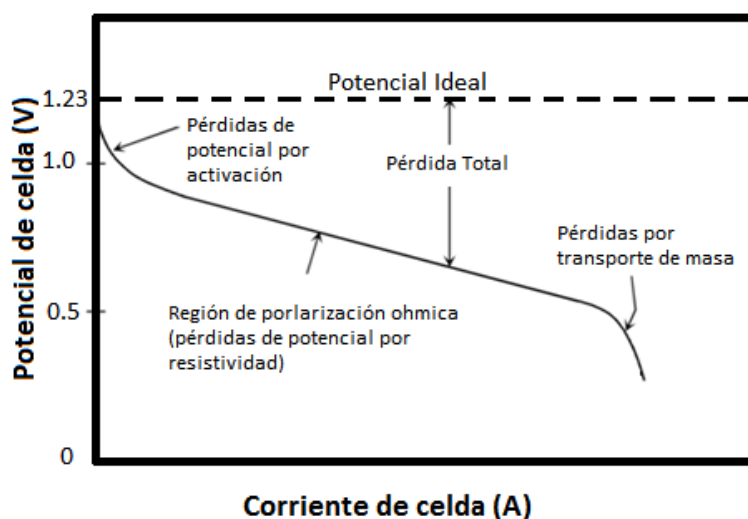


Figura 2.6. Pérdidas de voltaje en una CCP [81]

y las pérdidas de voltaje, atribuibles a efectos óhmicos que son probablemente las menos trascendentes ya que pueden ser minimizados con materiales conductores adecuados.

Existen también parámetros físicos que afectan el desempeño de la celda, como es el caso del transporte de masa. Rho et. al. [84] por ejemplo han abordado el tema de los fenómenos de transporte de masa los cuales han sido estudiados mediante combinaciones entre gases inertes y oxígeno alimentados en la parte catódica de una celda, o los estudiados por Beattie [85] referentes a la dependencia del oxígeno con respecto a la presión y la temperatura. Sin embargo, existen otros tipo de variables que también contribuyen a disminuir el desempeño de la celda pero que tienen la peculiaridad de ser fenómenos muy localizados en la celda, por ejemplo lo estudiado por Jordan [86] sobre el efecto que tiene la morfología de la capa difusora y en general los aspectos físicos y químicos relacionados a la naturaleza de las membranas [87,88] o hasta detalles que podrían pasar por irrelevantes como sería el efecto que tiene la fuerza de compresión causada por el torque [89] en el armado final de la celda. En general, resulta evidente que las CCP son dispositivos muy complejos que dependen de muchos factores, variables y parámetros y por eso es necesario estudiar cada una en detalle.

La densidad de potencia de la celda usualmente se reporta según la siguiente ecuación:

$$W = V \cdot j \quad (\text{ec. 2.21})$$

La curva de desempeño en potencia se presenta en la figura 2.7 en donde puede apreciarse que, si el sobrevoltaje es significativo a altas densidades de corriente, existe una rápida disminución de la densidad de potencia después de que la máxima densidad de potencia es lograda.

Observando la Figura 2.7, se aprecia que la densidad de potencia máxima se obtiene a la mitad del valor del voltaje de circuito abierto. En la práctica, cuando se realiza el diseño de un arreglo de celdas de combustible, se requiere determinar la potencia y el voltaje de celda. Los valores obtenidos en las curvas de polarización y de potencia a las condiciones que operará el arreglo o stack, se utilizan para determinar el número de celdas necesarias para el voltaje requerido según los requerimientos solicitados para la aplicación final que se diseñe el stack de CCP.

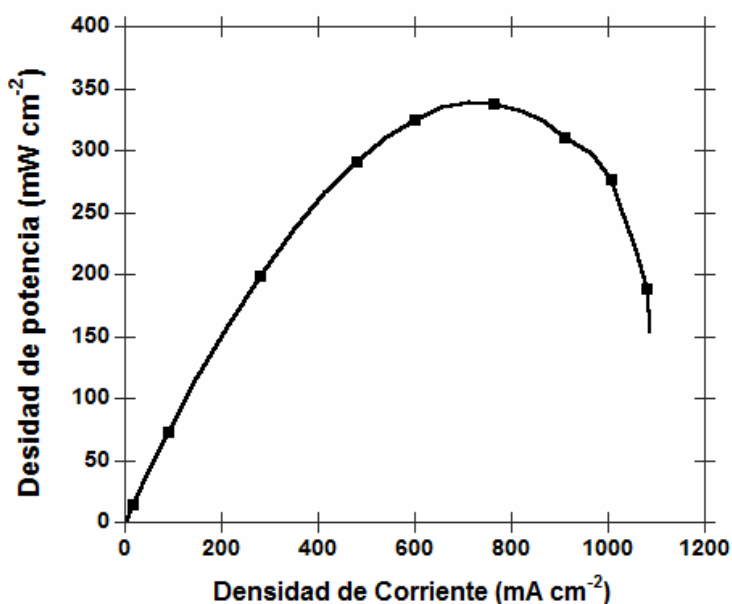


Figura 2.7. Gráfica de densidad de potencia vs densidad de corriente

2.6. Química teórica-computacional

La química teórica [90] es una combinación entre química cuántica y mecánica estadística, así como aspectos de química molecular, fisicoquímica etc., que permite crear modelos que puedan

explicar cantidades, magnitudes o parámetros que a su vez son empleados por la química experimental para explicar la realidad física de ciertos fenómenos tales como, por ejemplo, la reactividad. Estos modelos desarrollados por la química teórica se pueden transformar en algoritmos susceptibles de programarse [91], los cuales pueden ser provistos e implementados a la química computacional.

La química computacional es básicamente la simulación del comportamiento químico [92] de la materia, utilizando una computadora y los formalismos de la química teórica basados en las leyes fundamentales de la física. En otras palabras, es la simulación de manera numérica de fenómenos químicos reales como puede ser la reacción de especies o la estructura química, sólo que empleando cálculos en lugar de experimentos. Y esto puede lograrse [93] mediante la determinación de modificaciones en la configuración electrónica de especies o compuestos, el descubrimiento de arreglos geométricos entre núcleos, el análisis de energías relativas entre los diversos arreglos atómicos o moleculares, el cálculo de propiedades espectroscópicas como constantes de acoplamiento y frecuencias vibracionales, estudios de propiedades termoquímicas o cinéticas o simplemente mediante la determinación de propiedades como momento dipolar y/o polarizabilidad.

Cuando los resultados arrojados por la química computacional son asequibles y poco abstractos se debe en buena medida a la correcta implementación de la química teórica, y a esta combinación se le conoce como química modelo.

2.6.1. Química modelo

A la implementación de los modelos teóricos al cómputo se le conoce como química teórica modelo o simplemente modelo químico y cuando un modelo es capaz de reproducir resultados conocidos es cuando se puede emplear para predecir propiedades de otros sistemas.

El principio de modelo químico tiene 2 implicaciones [93]:

a) Un modelo teórico debe estar unívocamente definido por una configuración determinada de núcleos y electrones, lo que significa que con solo definir la estructura molecular se puede obtener una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger.

b) Un modelo químico no debe emplear preconcepciones específicas para enfrentar un problema determinado.

Según Foresman y Frisch [94], un modelo químico debe poder ser aplicable en forma uniforme a cualquier sistema, independientemente de su tipo y tamaño, siendo la capacidad de computo la única limitante que debe imperar.

En general, una química modelo se caracteriza por la combinación de un procedimiento teórico, o sea un método para calcular y optimizar energías el cual depende del nivel de teoría y de un conjunto de base que no es otra cosa que una base de cálculo que se emplea para representar orbitales de un sistema químico.

En resumen, la implementación de un buen modelo químico debería poder reproducir el mismo resultado que generaría la solución de la ecuación de Schrödinger.

2.6.2. Ecuación de Schrödinger

Esta ecuación (independiente del tiempo) es fundamental en física y química cuántica ya que describe el comportamiento de los electrones dentro de un sistema (molécula), sin embargo, sólo tiene solución analítica para sistemas de un sólo electrón como es el caso del átomo de hidrógeno.

$$H\Psi=E\Psi \quad (ec. 2.22)$$

donde H es el operador Hamiltoniano, E expresa la energía del sistema; Ψ es la función de onda que describe el estado de un sistema o sea la postulación de una función de las coordenadas de las partículas. En otras palabras, la función de onda contiene toda la información que es posible conocer acerca de un sistema [95].

2.6.3. Métodos computacionales

Existen principalmente, cuatro métodos en la química computacional para realizar cálculos de estructura electrónica en átomos y moléculas [93]. Estos son; mecánica molecular, métodos semi-empíricos, DFT y *ab initio*. Los métodos basados en mecánica molecular están fundamentados en

las leyes de la mecánica clásica, en cambio, los otros tres están basados en los postulados de la mecánica cuántica para resolver la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, la resolución del hamiltoniano de una molécula es muy complicada y la clave está en efectuar simplificaciones como es el caso del empleo de la aproximación de Born-Oppenheimer [96] que consiste básicamente en separar el hamiltoniano original en un hamiltoniano puramente electrónico y otro que depende puramente de las posiciones nucleares. Esta separación es posible debido a que se considera que el movimiento de los electrones es muy rápido respecto al de los núcleos que prácticamente permanecen fijos. Y es a partir de esta simplificación en la que se basan las mayorías de los métodos para resolver la ecuación Schrödinger para un sistema molecular de interés y calcular propiedades de estructura electrónica. Los métodos semiempíricos por ejemplo, sustituyen el hamiltoniano en la ecuación de Schrödinger por el operador de Fock [97] para resolver la ecuación, mientras que los métodos basados en DFT emplean el método de Kohn-Sham y finalmente los *ab initio* que son conocidos también como post-Hartree-Fock.

2.6.4. Teoría de los funcionales de la densidad (DFT)

El método de DFT [98] está basado en un conjunto de teoremas que establecen que la energía de un sistema en su estado basal puede ser completamente definido y derivado de su densidad electrónica y por lo tanto no calcula la función de onda de la ecuación de Schrödinger. El método DFT se basa en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn [99]. Los dos teoremas en conjunto manifiestan que las propiedades del estado basal de un átomo o molécula están determinadas por su densidad electrónica y al calcularla se debe obtener una energía mayor o igual que la energía real del sistema. Sin embargo, una variante de este método conocido como la teoría de funcionales de la densidad auxiliar (ADFT, por sus siglas en inglés) [100,101], es el que se utiliza en este trabajo de investigación para el cálculo de energías que sirven para corroborar los resultados experimentales.

Los cálculos DFT de moléculas emplean el método de Kohn-Sham [102], en ésta aproximación la energía del sistema se calcula empleando un sistema de referencia idealizado con electrones no interactuantes. Los orbitales Kohn-Sham son usados para calcular una densidad electrónica que a su vez se emplea para calcular la energía del sistema [103]. Esos valores de energía que se obtienen

pueden ser usados para calcular propiedades energéticas de un sistema de interés como son: potencial de ionización, afinidad electrónica, energías de adsorción, energías de disociación, entre otros; de esta manera se pueden calcular propiedades asociadas a reacciones químicas específicas como es el caso de la RRO. A partir de cálculos de DFT por ejemplo, es posible predecir una tendencia de la actividad catalítica de sistemas que contienen metales de transición. Algunas investigaciones han correlacionado cálculos de primeros principios y resultados experimentales para la RRO y han establecido [46,47,60] que tanto las energías de adsorción de especies intermedias como O, OH y O₂ así como las energías del centro de banda “d” [48,60,61] pueden ser usados como descriptores de la actividad electrocatalítica, sin embargo las energías de adsorción de los adsorbatos presentan una ventaja sobre las energías de banda “d”, y es que aquellas pueden ser relacionados directamente con resultados experimentales como la actividad másica y la actividad específica.

2.7. Electrocatalisis y Electroquímica

La electrocatalisis puede ser definida como la habilidad relativa de algunas sustancias que cuando son usadas sobre electrodos y bajo ciertas condiciones pueden acelerar la velocidad de procesos electroquímicos, es decir, la electrocatalisis es la catálisis de reacciones electroquímicas que ocurren en una interface electrodo-electrólito. Además, la electrocatalisis puede dividirse en dos áreas:

- Catálisis heterogénea en donde las especies electroactivas son parte de la superficie de un electrodo.
- Catálisis homogénea de reacciones electródicas, en donde las especies electroactivas se encuentran libres en solución [104].

La electroquímica por otro lado, es una rama de la química que relaciona reacciones químicas y los efectos eléctricos de estas, en otras palabras, cambios químicos causados por la transferencia de electrones entre especies que participan en una reacción, de hecho el campo de la electroquímica abarca algunos grupos de fenómenos tales como electroforesis y/o corrosión, además de que concierne a campos tecnológicos como celdas, baterías, sensores, rehabilitación de suelos y hasta

síntesis de materiales, aunque también toca a procesos de tratamiento de superficies tales como la galvanoplastia, deposición de metales, electro recubrimientos etc. Sin embargo, aunque los principios de la electroquímica son muy importantes lo son también las técnicas y los métodos electroquímicos, así como sus aplicaciones en diferentes campos de la ciencia cómo es el caso de la electrocatálisis.

Muchas técnicas electroquímicas han sido desarrolladas en la actualidad, pero su aplicación requiere del dominio de fundamentos y principios de reacciones electródicas así como de propiedades eléctricas de interfaces.

2.7.1. Técnicas Electroquímicas

Las dos técnicas electroanalíticas para el estudio de reacciones son las potenciométricas (basada en la medida de diferencia de potenciales) y las potenciostáticas, ambas técnicas requieren de al menos dos electrodos (conductores), una solución de contacto o sea un electrolito y en general de una celda.

A continuación, se describe el método de electrodo disco rotatorio, así como la técnica electroquímica de voltamperometría lineal y cíclica, los cuales son empleados para calcular los tres parámetros sobre los cuales está basada toda la discusión de electroactividad para la RRO de los materiales sintetizados y presentados en este trabajo de investigación. Estos parámetros son: el área electroquímicamente activa (AEA) y las actividades específica (AE) y másica (AM).

2.7.2. Voltamperometría Cíclica y Linear

La distinción entre las diferentes técnicas electroanalíticas depende de la señal eléctrica usada para la cuantificación. La voltamperometría en general, es una técnica empleada para el estudio de especies electroactivas.

La voltamperometria cíclica, VC, en específico consiste en aplicar perturbaciones en ciclos de potencial (voltaje, desde un potencial inicial “ E_1 ” establecido hasta un potencial límite predeterminado conocido como potencial de cambio “ E_2 ”) sobre un electrodo de trabajo el cual

está inmerso en una solución, usualmente sin agitación, y como consecuencia de esto se registran cambios de corriente con respecto del tiempo. El experimento da como resultado un flujo de corriente a través de un electrodo de trabajo como una función del potencial aplicado [105, 106] que puede ser registrado mediante un potencióstato o galvanostato y una gráfica de corriente (eje “y”) vs voltaje (eje “x”) puede ser construida, o sea un voltamperograma. El “ E_1 ” es usualmente seleccionado para que las especies bajo investigación no estén oxidadas o reducidas inicialmente, entonces el potencial es barrido de manera lineal hasta el “ E_2 ” en donde la dirección del barrido cambia usualmente hasta “ E_1 ” las veces que sea necesario. El criterio de selección del “ E_2 ” depende del intervalo de potencial (E_2-E_1) que contiene el o los procesos de oxidación/reducción de interés [107].

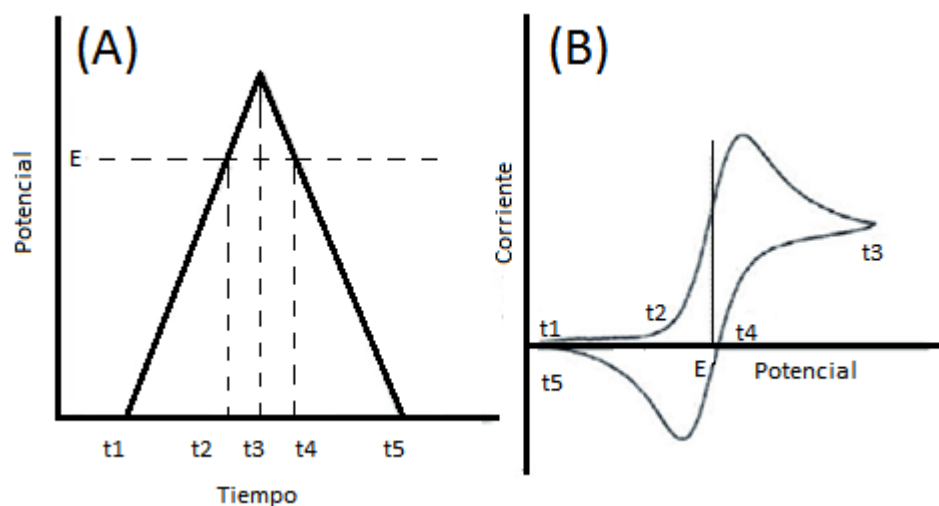


Figura 2.8. A) Longitud de onda triangular y B) señal electroquímica

La técnica de VC emplea celdas electroquímicas (Figura 2.10 A) que usualmente están compuestas por tres electrodos, un electrodo de referencia (Electrodo Normal de Hidrógeno, ENH e. g.), un contraelectrodo (también conocido como electrodo auxiliar y que usualmente es de algún metal noble o grafito de superficie al menos 10 veces mayor al de trabajo, y que se emplea solamente para hacer conexión eléctrica al electrolito) y el electrodo de trabajo. El sistema funciona manteniendo el potencial del electrodo de trabajo a un nivel constante con respecto al potencial del electrodo de referencia mediante el ajuste de la corriente en el contraelectrodo. Una vez que el potencial aplicado al sistema es controlado a través de estos dos electrodos ya puede ser

considerado como una señal de excitación como el mostrado en la Figura 2.8A. Esta señal en voltamperometría se presenta como una longitud de onda triangular [105]. Esta señal de excitación en voltaje puede barrerse en sentido positivo y negativo de tal suerte que puedan detectarse picos, cambios en pendientes que están asociados a fenómenos electroquímicos tales como reacciones puras o acopladas con transferencias de carga y masa (ver Fig. 2.8B).

La voltamperometría lineal, VL, tiene el mismo arreglo que la VC sólo que aquella se hace en un solo sentido, y no en ciclos como la mostrada en la Fig 2.8.

2.7.3. Reacción de Reducción de Oxígeno y Disco Electrodo Rotatorio

Dos reacciones electródicas ocurren en la CCP, la reacción de oxidación de hidrógeno, ROH (*reacción 2.1*) y la reacción de reducción de oxígeno RRO (*reacción 2.2*), entre estas, la segunda es de alrededor 3 veces más lenta que la primera y es por esta razón que se necesitan de electrocatalizadores para acelerar la reacción.

La RRO [108] es posiblemente el proceso electroquímico más estudiado, y es por esta razón que se han propuesto diversos mecanismos [109], etapas e intermediarios [110] para el mayor entendimiento de esta reacción, tanto para condiciones ácidas como para condiciones básicas [108,111] que son las condiciones en las cuales suele operar una CCP. Sin embargo, el mecanismo más aceptado para condiciones ácidas sigue siendo el propuesto por Damjanovic [112].

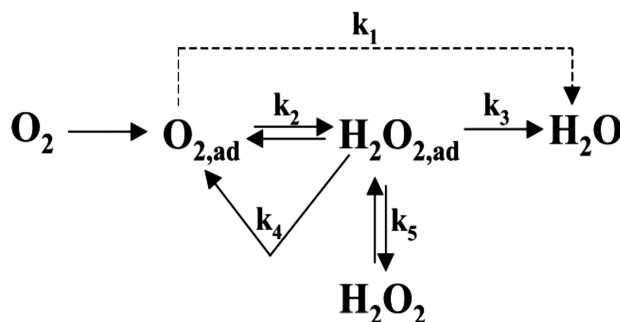
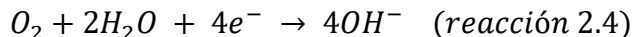


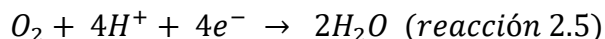
Figura 2.9. Mecanismo de la RRO en condiciones ácidas [112].

Con respecto a las etapas e intermediarios, estos pueden ser compendiados en 2 patrones diferentes, primero la ruta directa o de 4 electrones:

Para soluciones alcalinas

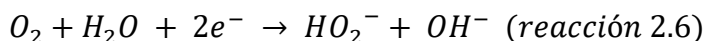


Para soluciones ácidas

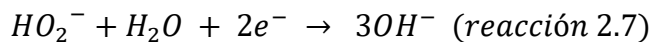


Segundo, la ruta indirecta de 2 electrones:

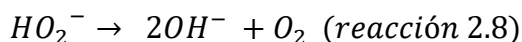
Ruta de peróxido de hidrógeno para soluciones alcalinas



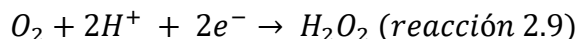
Seguida por su reacción de reducción subsecuente



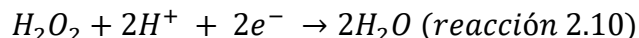
O la reacción de descomposición



Ruta de peróxido de hidrógeno para soluciones ácidas



Seguida por su reacción de reducción subsecuente



En la Figura 2.9 se presenta el modelo de Damjanovic para soluciones ácidas. En esta figura se aprecian de manera esquemática los dos diferentes procesos o rutas para la RRO. La primera ruta la directa de 4 electrones (k1), es donde se reduce el oxígeno directamente a agua (reacción 2.5) sin la formación de intermediarios. La segunda ruta es la indirecta (reacciones 2.9 y 2.10), que se caracteriza por las transferencias sucesivas de dos electrones (k2 y k3) para reducir al O₂ en H₂O. La primera parte de esta ruta se caracteriza por la formación de peróxido de hidrógeno como intermediario de reacción (k2), mientras que la segunda etapa parte del H₂O₂ formado más la adsorción de más H⁺ en el electrodo hasta terminar con la formación de H₂O [110].

Cuando la RRO se ha estudiado en condiciones ácidas, el Pt es sin duda el material más explorado [108,113] mientras que, para condiciones alcalinas, los materiales más explorados han sido algunos metales no nobles como Co y Ni así como sus óxidos. También se sabe que las condiciones ácidas presentes durante la RRO contribuyen a obtener altos sobrepotenciales [114] en la celda.

Finalmente hay que decir al respecto, que este trabajo de investigación concentra sus mayores esfuerzos en comprender qué tan activos catalíticamente pueden llegar a ser los materiales sintetizados a base de Co, Ni y Pt, aquí presentados y usados como electrocatalizadores para la RRO en condiciones ácidas, antes de ser probados directamente en la parte catódica de una CCP. Por esto es necesario discutir y detallar algunas consideraciones teóricas que permitan la comprensión de esta reacción, así como de las técnicas empleadas para su estudio.

Con respecto a las técnicas, el Electrodo Disco Rotatorio, EDR [115], es seguramente la técnica electroquímica más empleada en el estudio de la RRO ya que permite obtener información fundamental de mecanismos de reacción, así como de la cinética de las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo durante el empleo de este método. La mayor ventaja de esta técnica se podría decir, es la posibilidad de obtener datos cinéticos y químicos al mismo tiempo, por ejemplo: el número de electrones transferidos durante una reacción electroquímica, la concentración de reactantes involucrados en una reacción, los coeficientes de difusión, las constantes cinéticas de reacción y hasta la existencia de reacciones intermediarias. Pero esta técnica sin una base teórica sólida no sería de mucha utilidad y es allí en la conjunción, entre su base teórica y la técnica, donde se encuentran y obtienen los mayores resultados. Por ejemplo, la actividad másica (AM) puede ser calculada directamente de VL y EDR, y así la AM es el parámetro que contiene sustancialmente la información cinética más relevante para establecer si un material es activo o no para la RRO, al mismo tiempo que es utilizado como base para la selección de los materiales más aptos para ser usados en CCP. Valores de AM entre 0.05 y 0.21 $\text{A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ para Pt comercial con concentraciones de Pt de entre 10 y 50% de Pt han sido reportados [47]. Por otro lado, el Área Electroquímicamente Activa puede ser calculada directamente de la VC mediante el método de CO stripping, mientras que la Actividad Específica requiere de la información cinética obtenida de EDR y del AEA.

El EDR es una técnica electroquímica de caracterización interfacial, que combina la voltamperometría lineal y un electrodo de trabajo bajo condiciones hidrodinámicas controladas en una solución electrolítica [116].

El electrodo disco rotatorio que es el electrodo de trabajo (Figura 2.10 B), usualmente está constituido internamente por un disco de material conductor (e.g. carbón vítreo) que está revestido de un material polimérico como el teflón. El electrodo rota mediante un motor eléctrico que controla su velocidad angular.

¿Pero en qué consiste la técnica EDR? Este consiste en hacer rotar un electrodo de trabajo que tiene depositada una película delgada del electrocatalizador en estudio (Figura 2.10 B) sobre una superficie expuesta y sobre la cual van a adsorberse y desorberse especies químicas, que participan en una reacción electroquímica. Específicamente en este trabajo de investigación, los materiales decorados con Pt son los electrocatalizadores y el oxígeno molecular es la especie que debe adsorberse/desorberse (reducirse) sobre las superficies del material electrocatalizador. A todo esto, se le conoce entonces, como la Reacción de Reducción de Oxígeno (ver Figuras 2.12 y 4.17).

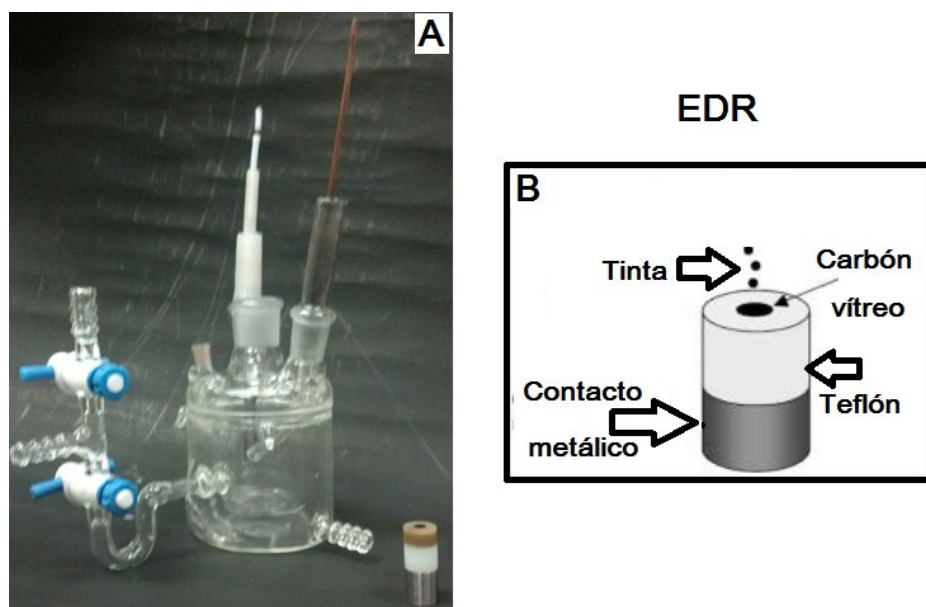


Figura 2.10. A) Celda electroquímica y B) Electrodo Disco Rotatorio.

Para que la reducción de una especie se presente, se debe aplicar un potencial externo en el electrodo de trabajo para estimular a los electrones y que estos fluyan, sin embargo, para que esto

sucedan y se mantenga constante la transferencia electrónica es necesario asegurar también el suministro (transporte de masa) de la especie electroactiva, O_2 , sobre las superficies del catalizador y para conseguirlo se requieren lograr y mantener condiciones hidrodinámicas en un electrolito [116] que funcione como medio de transporte de masa. Bajo condiciones hidrodinámicas hay transporte por difusión en las cercanías del electrodo y convección a una mayor distancia del electrodo.

Las dos formas en que se puede clasificar el transporte de masa de la solución electrolítica hacia el electrodo cuando se aplica la técnica de EDR.

- 1) el movimiento convectivo del medio transporta consigo la especie electroactiva.
- 2) el movimiento de la especie electroactiva a través del medio acuoso (difusión).

En otras palabras, el movimiento rotacional del electrodo hace que el líquido se mueva en la misma dirección en que éste gira y se asegure así un flujo continuo de material hacia el electrodo (ver Figura 2.11).

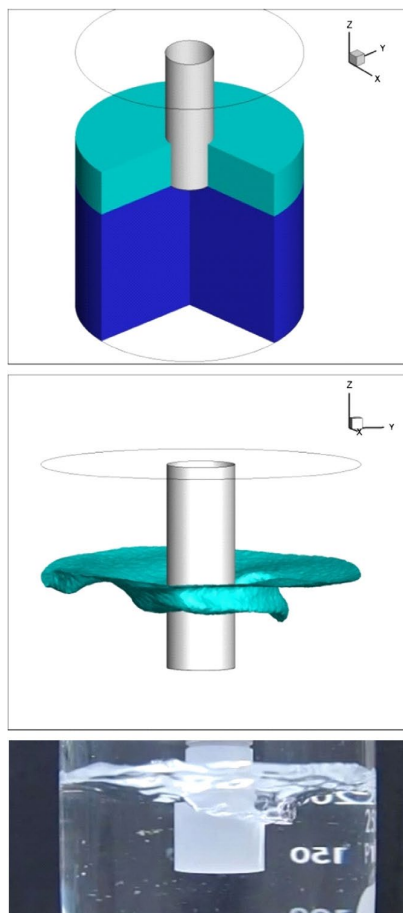


Figura 2.11. Esquema del EDR dentro de la celda electroquímica en condiciones hidrodinámicas [116].

Como resultado del empleo de las técnicas de VL y EDR para el análisis de la RRO se obtiene un voltamperograma como el mostrado en la Figura 2.12, donde a sobrepotenciales suficientemente altos, zona I, la meseta observada corresponde a la corriente límite (difusión) que es totalmente independiente del potencial del EDR o sea depende únicamente del transporte de masa y es proporcional a la velocidad de rotación del electrodo. Cuando se disminuye el sobrepotencial, zona II, el sistema entra a la región de control mixto y la corriente está determinada por la transferencia de carga y el transporte de masa (cinética-difusión). Finalmente, cerca del potencial de equilibrio, en la zona III, las reacciones están controladas por la transferencia de carga (cinética) y la corriente es independiente de la velocidad de rotación.

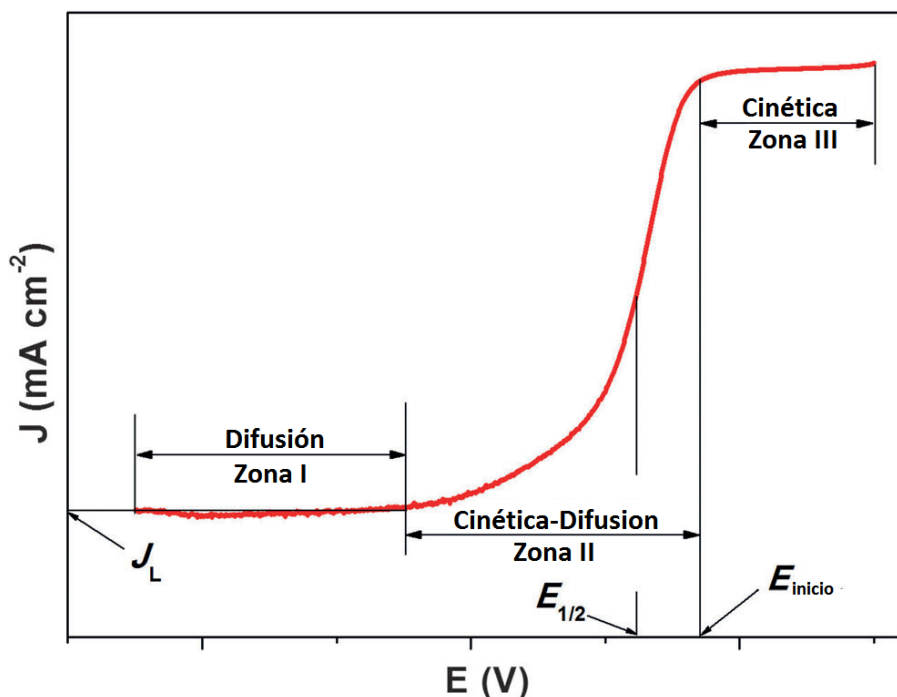


Figura 2.12. Curva clásica corriente-potencial de un experimento de EDR [114]

Y así entonces la corriente resultante (j_{Total}) de este tipo de experimentos (VL y EDR) está compuesta por una corriente cinética " j_c " correspondiente a la zona I, la cual está asociada única y exclusivamente, a la transferencia de electrones y una corriente de difusión " j_L ", llamada también corriente límite de difusión correspondiente a la zona III, que está asociada esencialmente al transporte de masa. Esta corriente total puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\frac{1}{j_{Total}} = \frac{1}{j_c} + \frac{1}{j_L} \quad (ec. 2.23)$$

Levich [117] por otro lado, describió que, para cada combinación de potencial, velocidad del electrodo y concentración en estado estacionario existe una corriente gobernada por la transferencia de masa, o sea una corriente límite de difusión y que esta descrita como:

$$j_L = 0.62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \quad (ec. 2.24)$$

Donde 0.62 es una constante que se emplea cuando la velocidad de rotación del electrodo tiene unidades de $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$, " n " es el número total de electrones transferidos, " F " es la constante de Faraday ($96485.34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), " A " es el área del electrodo (m^2), " D " es el coeficiente de difusión de las especies electroactivas de interés ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), " ν " es la viscosidad cinemática del electrolito ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y

“ w ” es la velocidad de rotación ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$). Además, debido a que existe una fuerte dependencia de la corriente límite de difusión (j_L) con la velocidad de rotación del electrodo, la ecuación 2.23 puede ser escrita como la ecuación 2.25 y a esta se le conoce como ecuación de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{j_{Total}} = \frac{1}{j_c} + \frac{1}{j_L} = \frac{1}{j_c} + \frac{1}{0.62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot w^{1/2}} \quad (ec. 2.25)$$

Entonces debido a esta dependencia se vuelve valida la siguiente igualdad:

$$j_L = 0.62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot w^{1/2} = B \cdot w^{1/2} \quad (ec. 2.26)$$

En donde el valor de “ B ” puede ser calculado experimentalmente, ya que es la inversa de la pendiente extraída de la gráfica formada por la inversa de la corriente de difusión en el eje de la ordenada al origen, contra la inversa de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo, expresada en rpm en el eje de las abscisas (Figura 4.18, en la sección de resultados y discusión), o sea la inversa de la pendiente extraída directamente de ($j_L^{-1}/\text{cm}^2\cdot\text{mA}^{-1}$) vs ($w^{-1/2}/\text{rpm}^{-1/2}$). Y combinando las ecuaciones 2.23 y 2.26 se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{1}{j_{Total}} = \frac{1}{j_c} + \frac{1}{j_L} = \frac{1}{j_c} + \frac{1}{B \cdot w^{1/2}} \quad (ec. 2.27)$$

Sin embargo, la expresión 2.26 puede aún ser minimizada y reescrita como la ecuación 2.28 cuando la “ w ” es expresada en rpm en lugar de $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ y entonces 0.2 se usa de conversión en lugar de 0.62:

$$j_L = 0.2 \cdot n \cdot F \cdot C \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \quad (ec. 2.28)$$

Donde “ C ” es la concentración de oxígeno en HClO_4 ($1.1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), “ D ” es el coeficiente de difusión del oxígeno en HClO_4 ($1.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) y “ ν ” es la viscosidad cinemática del HClO_4 ($9.87 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) [118].

Una vez obtenidas las corrientes por la transferencia de electrones en la interface electrodo-electrólito y las corrientes debidas a la transferencia de masa, estas pueden tratarse para presentarlas como parámetros numéricos que indiquen que tan activos pueden llegar a ser ciertos materiales en procesos como la RRO o sea la actividad Másica y la actividad específica. Por esta razón en las siguientes secciones serán descritos los tratamientos de las corrientes para calcular las AM y AE,

empero es necesario explicar primero cómo se calcula el Área Electroquímicamente Activa ya que a partir de este método se obtienen áreas sobre las cuales deben ser normalizadas las corrientes.

2.7.4. Determinación del área superficial

El área superficial es un parámetro crucial cuando se habla de actividad electrocatalítica ya que todos los fenómenos catalíticos están íntimamente ligados a las superficies; sin embargo, existen dos términos que suelen ser confundidos con frecuencia, uno es el área superficial convencional y el otro es el área real activa. El primero, por ejemplo, puede ser calculado con técnicas como BET [119] mientras que para el cálculo del área real otras técnicas como la voltamperometría [120] son necesarias.

El área real al igual que el área superficial convencional tiene unidades de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pero el área real tiene consideraciones en su método de cálculo que no toma en cuenta el área superficial convencional; por ejemplo, la consideración de sitios activos o planos que favorecen la adsorción y desorción de ciertas especies (átomos o moléculas). En otras palabras, la medición del área superficial convencional y la del área real (asociada al AEA) presentan una diferencia sustancial que tiene que ver con el tipo de fenómeno con el cual las especies son adsorbidas sobre una superficie. Este fenómeno de adsorción no es otra cosa que una interacción. Si la interacción que se presenta entre moléculas o átomos con una superficie es débil, se habla de fisisorción, pero si la interacción es fuerte, se habla entonces de quimisorción. Y es precisamente ésta la manera de diferenciar al área superficial convencional (fisisorción) del área real (quimisorción) [120].

Por ejemplo, si la fisisorción se lleva a cabo, las especies como átomos o moléculas de gas interactuando con una superficie terminarán formando una monocapa sobre la cual otras capas podrán también ser adsorbidas; en este caso, el área superficial convencional (A_S) puede ser calculada por la ecuación 2.29 directamente, midiendo la cantidad de gas adsorbido, así como el área ocupada por cada átomo, molécula o especie.

$$A_S = n_a \cdot N_A \cdot a_a \quad (\text{ec. 2.29})$$

Donde n_a es la cantidad de gas adsorbido en moles, N_A es el número de Avogadro y a_a es el área ocupada por cada especie adsorbida.

Pero cuando la adsorción de un gas se da por quimisorción, entonces el área real se puede calcular por la ecuación 2.30:

$$A_R = \frac{n_a \cdot N_A}{d_m} \quad (\text{ec. 2.30})$$

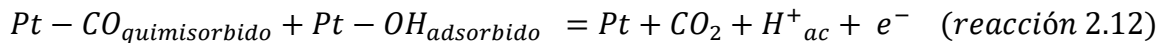
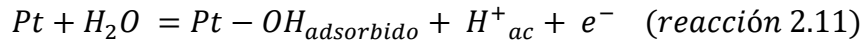
Ya que cada molécula o átomo de gas es enlazada mediante un enlace débil a un sitio de adsorción. En el caso de una superficie metálica, este sitio de adsorción o sitio activo es un átomo de la superficie metálica.

El cálculo del área real depende de la cantidad de gas adsorbido así como de la densidad atómica de la superficie del metal; en otras palabras, la densidad de sitios activos o sitios de adsorción (d_m) depende de características cristalográficas de la superficie metálica como pueden ser orientaciones cristalográficas preferenciales, facetas [121], dominios [122], defectos puntuales, defectos superficiales, etc.

2.7.5. Determinación del Área Electroquímicamente Activa

El área electroquímicamente activa, AEA, es la medición del A_R determinada mediante experimentos electroquímicos, tales como Voltamperometría Cíclica, VC, o de técnicas más avanzadas como la espectrometría másica electroquímica diferencial, DEMS por sus siglas en inglés [123]. De ambas técnicas pueden extraerse datos cristalográficos asociados a sitios activos (d_m) necesarios para el cálculo del A_R o al menos pueden hacerse consideraciones sobre estos datos a partir de los resultados obtenidos por ambas técnicas. Sin embargo, no a todos los materiales con usos electrocatalíticos se les puede calcular este parámetro. Algunos materiales, como es el caso del Pt, y el Pd presentan propiedades de envenenamiento ante la presencia de moléculas como el CO, lo cual es una ventaja ya que algunos experimentos se pueden diseñar aprovechando esta propiedad. El experimento más conocido al respecto se obtiene mediante voltamperometría cíclica y es conocido como CO stripping [124-126], el cual consta de saturar una solución con CO, en donde materiales como el Pt o Pd están sumergido y en contacto con la solución saturada de gas y ayudado de la aplicación de un potencial externo se puede adsorber y hasta llegar a fijar una monocapa de CO sobre Pt, tal como fue hecho con los materiales sintetizados en este trabajo de investigación (ver Figuras 4.16 y 4.17). Cuando el potencial se aplica sobre el electrodo de trabajo

que contiene al Pt, muchos sitios activos libres queden expuestos a la solución saturada con CO y es en ese momento cuando se saturan con el CO contenido en la solución y se lleva a cabo la electrooxidación, así cuando el barrido de potencial se realiza en sentido anódico, la monocapa de CO oxidada es monitoreada en el voltamperograma. Sin embargo, también sucede que si el proceso se realiza varias veces manteniendo el potencial, el CO se sigue oxidando hasta la producción de CO₂, tal como es propuesto por el mecanismo conocido como Langmuir-Hinshelwood [121].



Observando la ec. 2.30 se puede notar que en el experimento de CO stripping, por cada átomo, molécula o especie adsorbida o quimisorbida existirá un sitio de adsorción análogo sobre la superficie del metal, en este caso el Pt, y que además estos sitios de adsorción o sitios activos pueden cuantificarse mediante algunas consideraciones que básicamente son suposiciones válidas asociadas a la geometría de las partículas de Pt [120,126,127]. Estas consideraciones afectan directamente al valor de d_m y por consecuencia el valor del A_R y están hechas en base al criterio de Anderson [128], el cual supone que todas las superficies policristalinas están compuesta predominantemente por los índices de Miller más bajos, o sea los planos (100), (110) y (111) en una proporción del 33% cada una y así en el caso del Pt, la d_m toma valores $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ [129]. Y tomando en cuenta que la adsorción de la molécula de CO sobre un sitio de Pt es un proceso que envuelve la transferencia de carga, entonces las moles de las moléculas de CO adsorbidas pueden ser calculadas mediante la ecuación 2.31:

$$n_a = \frac{Q_m}{F} \quad (\text{ec. 2.31})$$

Donde Q_m es la carga asociada a la formación de una monocapa de CO, o sea Q_{CO} y F es la constante de Faraday y así la ecuación 2.30 puede ser reescrita como sigue:

$$A_R = \frac{Q_m \cdot N_A}{F \cdot d_m} = \frac{Q_m}{e \cdot d_m} = \quad (\text{ec. 2.32})$$

Donde “ e ” es la carga del electrón y $e \cdot d_m = 420 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Y puesto que el área electroquímicamente activa, AEA, es igual al A_R , y que Q_m es en realidad Q_{CO} , entonces se puede escribir como:

$$AEA = \frac{Q_m}{e \cdot d_m} = \frac{Q_{CO}}{420 C \cdot cm^{-2}} \quad (ec. 2.33)$$

Existen hasta la fecha, al menos tres métodos diferentes reportados [120,123,126] que se emplean para la medición del AEA en sistemas compuestos por Pt y que dependen de variables como; el tamaño de las partículas [130,131], si las partículas están o no aglomeradas [132], la forma de las partículas y la orientación cristalográfica preferencial [133] y hasta el efecto del potencial aplicado [134]. Dos de los tres métodos están íntimamente ligados entre sí ya que su cálculo está basado en fenómenos de adsorción/desorción, estos son los basados en la región de hidrógeno [120] y el discutido por adsorción de CO. En el caso de este trabajo de investigación se optó por el cálculo del AEA mediante adsorción de CO y no mediante la adsorción de hidrógeno debido a que se ha demostrado que cuando la estructura electrónica del Pt se modifica, la interacción del mismo con algunos adsorbatos como el H_{upd} se debilita ocasionando diferencias significativas en las áreas calculadas [135]. Además, también es conocido que materiales a base de Ni no sólo adsorben, sino que llegan a absorber hidrógeno lo que también ocasiona diferencias en las áreas medidas.

2.7.6. Determinación de la Actividad Específica y Másica

El cálculo de los valores numéricos de las actividades másica (AM) y específicas (AE) se realiza a partir del valor de la corriente cinética “ j_c ” extraída de la corriente total (ecuación 2.23). La j_c eventualmente puede ser ajustada por una corrección de la corriente límite propuesto por Mayrhofer [136] y sustentado por Garsany [137].

Los valores de las corrientes son obtenidos directamente de la curva de polarización realizada a 1600 rpm a $E = 0.9V/NHE$ (Figura 4.17).

Una vez que se tienen las corrientes, sólo se normaliza la corriente cinética j_c con respecto a una relación entre el área geométrica A_{geo} del electrodo (área del electrodo donde es depositado el electrocatalizador) y el A_R de la especie electroactiva o también conocida como AEA para obtener la Actividad Específica:

$$AE = \frac{j_c}{\frac{A_{geo}}{A_R}} = \frac{j_c}{\frac{A_{geo}}{AEA}} = \frac{(\mu A)}{(cm_{Pt}^2)} \quad (ec. 2.34)$$

Mientras que para obtener la Actividad Másica (AM) sólo se normaliza la corriente cinética con respecto a la masa de Pt empleada durante el experimento de EDR y VL en la tinta depositada sobre el electrodo de trabajo.

$$AM = \frac{j_c}{m_{Pt}} = \frac{j_c}{m_{Pt}} = \frac{(mA)}{(mg_{Pt})} \quad (ec. 2.35)$$

2.8. Fabricación de electrocatalizadores

2.8.1. Molienda de Alta Energía

El término molienda puede ser referido como el rompimiento o fractura de un material sin sufrir un cambio en su estado de agregación y alcanzar un tamaño de partícula más pequeño. La molienda puede usarse para lograr cambios en el tamaño de partícula y hasta inducir ciertas geometrías en las partículas molidas y/o reacciones químicas en estado sólido, todo esto gracias a los cambios que sufren los materiales durante la molienda, como aumento en el área superficial, generación de defectos y favorecimiento de fenómenos de fisorción. Cuando ocurren reacciones químicas durante el proceso de molienda, la molienda puede también ser llamada “molienda reactiva” y cuando algunas propiedades como la reactividad se favorecen, el proceso es llamado “activación mecánica”. No obstante, el nombre genérico o más comúnmente empleado para este proceso es “aleado mecánico”; por ejemplo, en la década de los 60's Benjamin *et al.* [138-140] lograron algunas aleaciones de Ni en estado sólido mediante molienda. Casi todos los procesos antes mencionados se logran con molienda de alta energía y muy pocos con molienda convencional.

La molienda de alta energía, MAE, consiste en producir un intenso impacto y fricción entre las bolas, el contenedor y el material. De manera general, se lleva a cabo una acción repetida de fractura y soldado en frío de los polvos o materiales participantes en la molienda, ocasionado esto por las colisiones tan violentas que experimenta el material. Entonces las alteraciones ocasionadas en las características de los materiales, las cuales incluyen una fuerte acumulación de esfuerzos

internos, un elevado refinamiento de las partículas y un área específica grande, confieren a las partículas un exceso de energía libre. Esta energía libre y un mecanismo apropiado de transformación de energía mecánica en química pueden dar como resultado una reacción en estado sólido, la formación de una aleación o solución sólida o hasta un cambio estructural en los materiales, tal como ocurre con el Co hexagonal que se transforma a cúbico [58,141,142].

La molienda reactiva se puede llevar a cabo mediante la introducción de reactantes en forma de polvos dentro de un contenedor de un molino de alta energía (molino atricionador, spex, planetario, etc.). En sus inicios, la Molienda de Alta Energía fue bien conocida como un proceso para la fabricación de aleaciones metálicas y como una alternativa de producción de aleaciones que no podían ser obtenidos por fusión, pero con el tiempo fueron descubriéndose otros usos. Bajo el proceso de MAE se han observado la producción de soluciones sólidas y reacciones químicas nominalmente a temperatura ambiente, la formación de fases amorfas y cuasicristalinas, formación de materiales nanocristalinos, [143] y hasta la extensión de límite de solubilidad en sólidos [144].

Los fenómenos que ocurren durante el proceso de molienda se pueden resumir de manera general como:

- Mezcla de materiales participantes
- Cambio en la morfología de los polvos debido a las colisiones
- Fractura en el caso de materiales duros
- Laminado de las partículas en el caso de materiales dúctiles
- Modificación del área específica
- Formación de partículas compositas que consisten en varias combinaciones
- Soldado en frío
- Difusión atómica
- Reacción química o cambio estructural

Durante todo el proceso de molienda se presentan fenómenos difusión que se llevan a cabo en la superficie de las partículas, aunque no está bien establecido en que momento comienzan estos

fenómenos, sí se cree que ésta es más intensa después de la etapa de mezclado en el momento de la deformación, y durante la fractura cuando se va generando una mayor área específica de las partículas. La naturaleza intrínseca de los materiales también juega un papel muy importante; por ejemplo, si dos tipos distintos de polvos a reaccionar son dúctiles; si la relación es dúctil-frágil o frágil-frágil y sumado a esto la naturaleza compresiva propia de la molienda, hacen más complicado el entendimiento de la molienda reactiva. A partir de estos últimos datos puede predecirse, de manera muy escueta, el resultado de la molienda. Por ejemplo, en el primer caso (dúctil-dúctil) se puede esperar la formación de una microestructura laminar fina, en este caso se puede llegar a formar una aleación debido a la interacción de dos o más láminas de diferentes materiales. En el caso de una combinación dúctil-frágil, usualmente resulta en una dispersión homogénea de la fase frágil en una matriz formada del material dúctil. Y finalmente en el caso de sistemas frágil-frágil en los que generalmente resulta la formación de un compuesto intermetálico (caso de metales) o en una solución sólida. Es muy importante aclarar que la proporción de los materiales a reaccionar es otro parámetro muy importante y que éste es el que definirá qué tipo de producto final se obtendrá, sobre todo haciendo referencia a la formación de aleaciones o soluciones sólidas.

Otro parámetro importante es la densidad de dislocaciones producidas por la deformación resultado del intenso impacto. Ahora se sabe que ésta es una de las causas del incremento de la movilidad atómica de los materiales y propicia la difusión ayudado por el calor producido por la fricción, el cual es un factor también relevante en el mecanismo de difusión atómica.

A continuación, son listados de manera global los factores que afectan a la molienda reactiva:

- Tipo de molino (baja o alta energía, vibratorio, atricionador o planetario) .
- Tipo de materiales de los contenedores o viales (cerámico, metal, etc.).
- Tipo de medios de molienda (bolas o rodillos).
- Atmósfera de molienda (gas o aire).
- Ambiente de molienda (seco o húmedo).
- Proporción de molienda (proporción en peso, medio de molienda/reactantes).
- Temperatura de molienda.

-Tiempo de molienda.

Como puede observarse, existen una serie de factores, parámetros y variables involucrados en el proceso de molienda reactiva, desafortunadamente éstos no han sido abordados en su totalidad y por tanto este trabajo de investigación sólo hace referencia a los más estudiados por su relevancia y pretende informar acerca de los alcances de este proceso.

2.8.2. Molino Planetario

El Molino planetario mostrado en la Fig. 2.11 debe su nombre al tipo de movimiento que efectúan los viales emulando un sistema planetario.



Figura 2.13 Molino Planetario (High Speed Shimmy Ball Mill SFM-1 QM - 3SP2)

Generalmente, este tipo de sistemas suelen contar con dos o cuatro portaviales. Los viales rotan sobre su eje en sentido contrario a un movimiento central rotacional a lo largo del eje del molino,

esto ocasiona que las bolas (medio de molienda) contenidas dentro de los viales posean una alta energía cinética, que es transmitida por las bolas hacia las paredes del contenedor y el material sometido a molienda, causando fuertes impactos dentro del vial o contenedor.

Los molinos con este tipo de movimiento (rotación) aprovechan el principio de aceleración centrífuga en lugar de la gravitacional como lo hacen los molinos convencionales. Así, los materiales dentro de los viales experimentan en realidad 2 tipos de movimientos, uno rotacional a lo largo del eje del molino y otro en sentido contrario a lo largo del eje del vial. En principio este tipo de equipos alcanzan aceleraciones entre 50 y 100 G [145]. Esto al final se traduce; en que este tipo de molinos son entre 100 y 1000 veces más energéticos que un molino convencional.

La molienda de alta energía en general ha demostrado ser un procedimiento reproducible y escalable que permite la síntesis de materiales de tamaño nanométrico o nanomateriales. Es por estas razones que se decidió emplear esta técnica para la primera parte de la síntesis de los materiales presentados en este trabajo de investigación.

2.8.3. Desplazamiento Galvánico

El desplazamiento galvánico, DG [146], es un proceso electroquímico que involucra la oxidación de un metal (recurrentemente referido como metal de sacrificio) por iones de otro metal que tiene un potencial de reducción más alto. Una vez que los dos metales están en solución, el metal de sacrificio será oxidado y disuelto en la solución mientras que los iones del otro metal serán reducidos y sustituirán a los de la superficie del otro metal. Esta simple reacción puede ser empleada para generar una gran variedad de nanoestructuras metálicas (aleado, selectividad de facetas, estructuras núcleo-coraza, etc.) y sólo está limitada por la diferencia de los potenciales de reducción de los metales que participan en la reacción. La Tabla 2.3 muestra las diferencias entre los potenciales estándar de reducción de los 3 elementos empleados en este trabajo de investigación.

El poder de esta técnica puede sostenerse en 3 parámetros; el control de la composición química, el control de la morfología y el tamaño de las partículas resultantes.

Tabla 2.3. Reacción de reducción y Potencial estándar de reducción, E^0 . [147]

Reacción de reducción	E^0 (V vs NHE)
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Co}$	-0.277
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0.257
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e^- \leftrightarrow \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.726
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.758

Desde el punto de vista de la composición de los productos finales, esta puede ser controlada y hasta modificada sencillamente a partir de las sales precursoras empleadas, por ejemplo, cuando más de un tipo de iones son empleados en este tipo de reacciones, las proporciones de los diferentes metales pueden ser alterados por el orden de adición de las sales precursoras.

Respecto de la morfología o estructura, éstas pueden también ser modificadas por la variación en la cantidad de precursores adicionados a la solución donde se están llevando a cabo las reacciones de DG, en general durante estas reacciones ocurren disoluciones/oxidaciones de átomos en el metal de sacrificio, y deposiciones/reducciones en los metales que reciben el aporte (metal receptor), sin embargo estas disoluciones/deposiciones suelen ocurrir en sitios con mayor reactividad química o en sitios con mayor energía superficial [148,149] tales como defectos o zonas de concentración de esfuerzos. De este tipo de procesos pueden obtenerse por ejemplo, estructuras huecas en el metal de sacrificio [150, 151] u ocasionar coberturas y/o decorados en los metales que reciben el aporte, o hasta llegar a formarse estructuras con geometrías bien definidas aprovechando las disoluciones/deposiciones en facetas o planos preferenciales para formar partículas con formas como cubos, octaedros [152] llegando a formas más complejas como discos, cinturones, dendritas [153] y toda una variedad de materiales con alta cristalinidad [154]. Es importante mencionar que este tipo de reacciones pueden realizarse con más de dos metales, lo que aumenta la complejidad del proceso.

Por otro lado, el tamaño de los productos finales, como es el caso de las partículas, pueden resultar con diversas dimensiones debido a los depósitos de nuevos átomos o disolución de otros. Por ejemplo, en el caso de los decorados o recubrimientos, el tamaño final de las partículas después del proceso de DG puede ser mayor debido a la cantidad de átomos que uno de los metales ha recibido, sin embargo, el tamaño dependerá de variables como el tiempo que dura el DG, de la

concentración final de átomos depositados sobre el metal receptor, así como del diámetro de los átomos depositados [146]. No obstante, el resultado opuesto puede ocurrir aun tratándose de decorados con el sólo hecho de prolongar el tiempo de la reacción.

En resumen, el DG es un proceso redox, en el cual un metal es corroído o sacrificado por los iones de un segundo metal cuando estos están en contacto en una solución electrolítica. Sin embargo, este tipo de reacciones pueden ser divididas conceptualmente en 2 etapas; la primera es cuando una pérdida de electrones (oxidación o disolución) del metal ocurre en el ánodo y la segunda sucede en el cátodo cuando la ganancia de electrones (reducción de los iones) del segundo metal aparece, ocasionando la deposición de material en el cátodo. La fuerza motriz de este tipo de reacciones proviene de la diferencia entre los potenciales estándares de reducción (ΔE^0) de los metales involucrados, siendo una condición que el E^0 del segundo metal (metal de aporte) sea más grande que el del primero. Es importante mencionar que variaciones en condiciones como temperatura, presión y la concentración [155] de los iones pueden cambiar los potenciales de reducción de los metales involucrados y que esas modificaciones pueden alterar el sentido de las reacciones de DG hasta llegarlas a neutralizar o incluso detenerlas.

En general la reacción de DG es una excelente opción de síntesis cuando se tiene un (ΔE^0) grande entre los metales que participan en la reacción, tal como sucede en los sistemas presentados en este trabajo (ver la Tabla 2.3). Debido a que este método de síntesis puede ser muy bien controlado por variables como el tiempo de reacción, la concentración, la temperatura, el pH, etcétera, fue que se consideró para utilizarse en la segunda etapa de síntesis de los materiales fabricados para este trabajo de investigación, además de que la reproducibilidad de este método puede ser garantizada.

El criterio de selección del Pt [136,137] como metal de aporte en los materiales sintetizados mediante DG en este trabajo se basó en que este es el material más activo conocido para la RRO y el metal más empleado como cátodo en CCP, mientras que el criterio de selección de Co y Ni como los metales que serían combinados con Pt para fabricar electrocatalizadores para la RRO es abordado a continuación.

2.9. Gráficos tipo volcán

La selección de Co y Ni combinado con Pt se basó principalmente en intentar superar el desempeño electrocatalítico del Pt puro como catalizador para la RRO [156-158]. Lograr superar al Pt puro se planteó desde el punto de vista de la modificación de la estructura electrónica del Pt [60,61,159,160,161] mediante la modificación de la composición química [46-50, 53-64,162-166]. Gráficas tipo volcán [46-48,60,167-169] que relacionan actividades catalíticas de electrocatalizadores y energías de adsorción de algunas especies intermedias [60,166] fueron la base para la selección de Co y Ni. Según el principio de Sabatier, los nanocatalizadores más activos deben presentar una energía de adsorción óptima de las especies involucradas en la reacción. En diversos trabajos donde se han modelado nanocatalizadores para la RRO se han empleado varios predictores [60,61,169-171] para la actividad catalítica. Entre estos los que se destacan son la energía de adsorción de los adsorbatos (O, OH y O₂) y energía de la banda d. Entonces, si la adsorción de estos adsorbatos sobre una superficie de átomos de metales como el Pt, es débil, la reacción superficial de las especies adsorbidas podría no ocurrir, mientras que, si la adsorción es fuerte, esto podría conducir al envenenamiento de los sitios activos de los nanocatalizadores.

Ha sido demostrado tanto experimental [55,56,162,172-174] como teóricamente [46-48,175] que las combinaciones Co-Pt y Ni-Pt son de las mejores opciones cuando se desean alcanzar las mayores actividades electrocatalíticas y solo algunas combinaciones entre metales nobles [50,163,164-166,175] pueden llegar a superarlas (ver Figura 2.14). Desde el punto de vista económico, sigue siendo deseable obtener las mayores actividades con el menor costo posible. Por esta razón se pensó en la fabricación de electrocatalizadores que presentaran mayor actividad electrocatalítica que el Pt puro, y se optó por las combinaciones Co-Pt y Ni-Pt. Sin embargo, la decisión de formar soluciones sólidas entre el Co y el Ni surgió de su diagrama de equilibrio de fases.

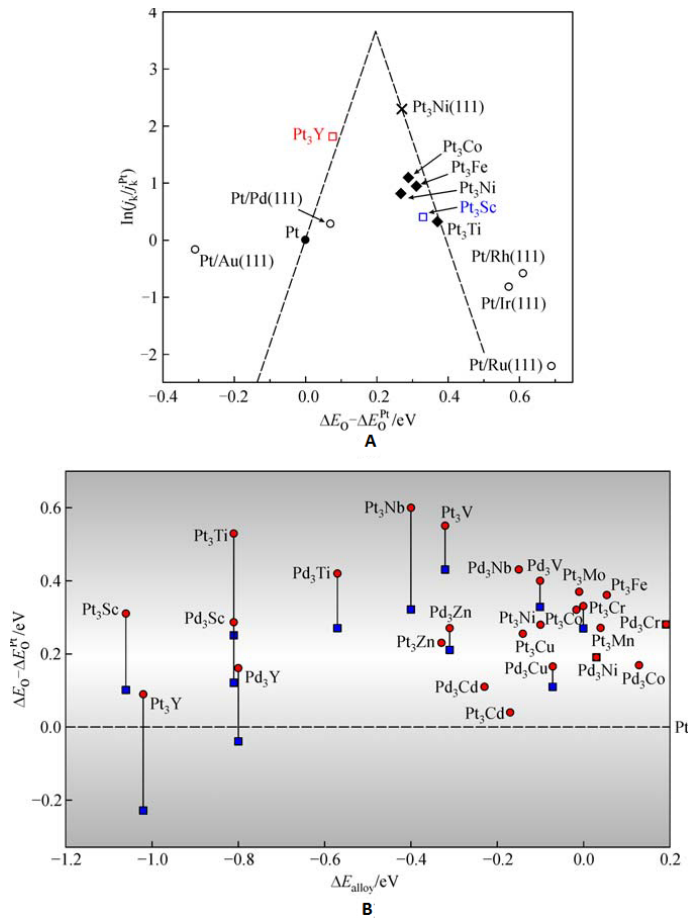


Figura 2.14. A) Gráfica tipo volcán para aleaciones de Pt (corrientes cinéticas vs energías de enlace de oxígeno relativas a Pt). B) Gráfica de cálculos computacionales (energías de enlace de oxígeno relativa a Pt y Pd vs energías de aleación) [175].

2.10. Diagrama de equilibrio de fases Co-Ni

El diagrama [176] de la Figura 2.15 muestra el equilibrio entre fases de Co y Ni. Una temperatura de fusión de 1495 °C de Co puro y de 1455°C para Ni puro. Un equilibrio de fases a lo largo de todo el intervalo de composición entre Co y Ni y total solubilidad entre ambos, en la zona donde predomina la fase α . También se observa en esta Figura una transformación alotrópica de Co α (FCC) y ϵ (HCP); sin embargo, los límites entre estas fases no están perfectamente establecidos debido a la dificultad para lograr condiciones de equilibrio a tan bajas temperaturas. Una transformación magnética en este sistema se presenta ya que Co y Ni son ambos ferromagnéticos con temperaturas de Curie T_C de 1121°C y 361°C, respectivamente.

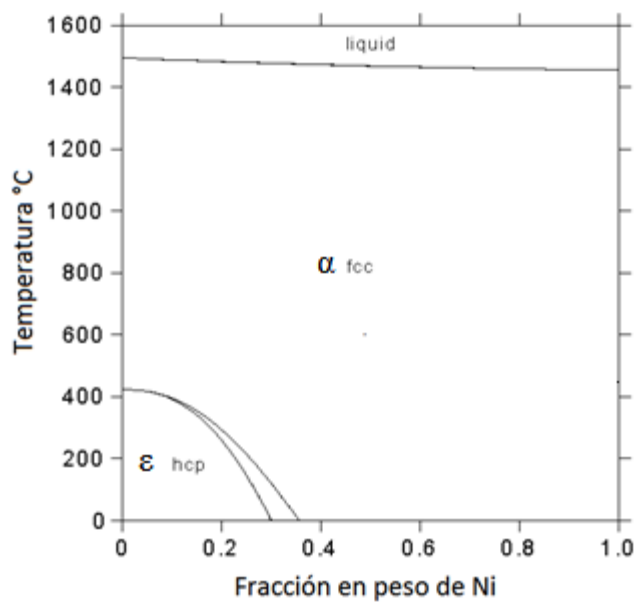


Figura 2.15. Diagrama de equilibrio de fases Co-Ni [176].

Los cinco sistemas reportados en esta tesis están basados en combinaciones entre Co y Ni, interactuando con Pt. Dos sistemas están compuestos por monometálicos recubiertos con Pt ($\text{Co}_{100-20\text{Pt}}$ y $\text{Ni}_{100-20\text{Pt}}$) y tres sistemas con bimetálicos ($\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30-20\text{Pt}}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50-20\text{Pt}}$ y $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70-20\text{Pt}}$) recubiertos también por Pt. La decisión de trabajar con estos tres últimos se debió a la información que arroja el diagrama binario, en donde no se observa la presencia de ningún intermetálico sino únicamente la posibilidad de formar mezclas o soluciones sólidas entre Co y Ni [142].

Capítulo 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Descripción del procedimiento experimental

El método de síntesis resulta relevante dentro de este trabajo de investigación, y por ser sencillo, reproducible y económico, se optó por un método combinado que implicaba molienda de alta energía (MAE) utilizando un molino planetario en una primera etapa para la preparación de polvos metálicos nanométricos, y desplazamiento galvánico (DG) en la etapa final de la síntesis para el decorado con Pt de esos polvos nanométricos obtenidos por molienda. La MAE es un método muy confiable cuando de reproducibilidad se trata, a pesar de estar condicionada por muchas variables, esta técnica permite obtener una gran cantidad de polvos con tamaños nanométricos. Por otro lado, las reacciones de DG [146] también han demostrado ser un método sencillo, controlable y reproducible. Los 5 electrocatalizadores sintetizados ($\text{Co}_{100}\text{-Pt/C}$, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-Pt/C}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Pt/C}$, $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-Pt/C}$ y $\text{Ni}_{100}\text{-Pt/C}$) fueron caracterizados con el fin de determinar estructura, morfología y composición y en forma electroquímica en condiciones ácidas para conocer si los materiales sintetizados presentaban actividad catalítica para la RRO y establecer si eran buenos candidatos para ser probados en celda de combustible polimérica.

3.2 Materia prima

La materia prima utilizada en el presente trabajo fueron polvos de Cobalto y Níquel (>99.9 % pureza, Sigma-Aldrich). Co_{100} , Ni_{100} y 3 mezclas entre estos, preparadas de acuerdo a las composiciones atómicas correspondientes a las combinaciones $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$.

3.3 Molienda de Alta Energía en molino planetario

Para la preparación por molienda de las tres combinaciones (Co₃₀Ni₇₀, Co₅₀Ni₅₀ y Co₇₀Ni₃₀) se prepararon 3 diferentes mezclas correspondientes a sus composiciones atómicas, además de cobalto y níquel que por separado fueron molidos, nombrados como Co₁₀₀ y Ni₁₀₀.

Todos los polvos fueron molidos en un molino planetario modelo SFM-1 (QM - 3SP2) de MTI corporation en atmósfera de aire a temperatura ambiente por diferentes tiempos.

En el molino fueron utilizados contenedores o viales de acero H12 con un volumen de 250 ml, y fueron utilizadas esferas de acero de 6.35 mm de diámetro en todos los casos. También en todos los casos la relación en peso bolas/material empleada fue 5/1 (Tabla 3.1). Esta relación fue establecida en función del tamaño de partícula obtenida. En todas las operaciones de molienda fue utilizado 1gr de la mezcla de polvos y 2ml de etanol y/o alcohol isopropílico fueron adicionados al inicio de la molienda como agente de control.

Tabla 3.1. Parámetros y condiciones de operación del molino planetario SFM-1 QM - 3SP2

Sistema (% at.)	Relación en masa Bolas/Material	Tiempo (horas)	Agente de Control de Proceso
Co₁₀₀	5/1	30	Etanol
Co₇₀ Ni₃₀	5/1	30	Etanol/Isopropílico
Co₅₀ Ni₅₀	5/1	20	Etanol/Isopropílico
Co₃₀ Ni₇₀	5/1	30	Etanol/Isopropílico
Ni₁₀₀	5/1	20	Isopropílico

3.4 Dispersión de metales sobre carbón

Los polvos de los metales (Co₁₀₀ y Ni₁₀₀) y los de las mezclas molidas (Co₃₀Ni₇₀, Co₅₀Ni₅₀ y Co₇₀Ni₃₀) fueron dispersados sobre carbón Vulcan XC-72R. El procedimiento para la dispersión

de los polvos metálicos sobre carbón fue el mismo en 4 de los 5 sistemas, y diferente para el sistema Co₁₀₀/C. El procedimiento es el mismo para las dos relaciones en peso metal/carbón 50/50 y 30/70 que fueron exploradas en este trabajo. El carbón usado para la dispersión en todos los sistemas fue tratado térmicamente previo a la dispersión a 450 °C por 5 horas en atmósfera de N₂ para su limpieza.

El procedimiento para la dispersión de los polvos metálicos en carbón fue realizado en tres etapas. En la primera etapa, los polvos metálicos y el carbón Vulcan por separado son agregados en alcohol isopropílico. En la segunda etapa, el carbón en alcohol es tratado por 15 minutos en baño ultrasónico, mientras que los polvos metálicos también en alcohol son tratados en lanza ultrasónica (VC 505 de 500 W) el mismo periodo de tiempo para deshacer aglomerados. En el último paso, el carbón Vulcan y los polvos metálicos en alcohol isopropílico fueron mezclados y tratados nuevamente en baño ultrasónico por 15 minutos para asegurar que los polvos metálicos quedaran dispersados en el carbón Vulcan.

El procedimiento de dispersión para el sistema de Co₁₀₀ sobre carbón utiliza agua ultrapura (18.2 mΩ cm de resistividad) en lugar de isopropílico, además de la adición de Bromuro de Tetrabutil Amonio, TBAB por sus siglas en inglés, con una relación 1:1M con respecto al Co. El TBAB es empleado como tensoactivo para mejorar la dispersión del Co en el carbón, así como del carbón en agua debido a que el carbón es hidrofóbico.

3.5 Desplazamiento Galvánico para decorado con Pt

Una vez que los polvos metálicos molidos de los 5 sistemas son dispersados sobre carbón (Ni₁₀₀/C, Co₃₀Ni₇₀/C, Co₅₀Ni₅₀/C, Co₇₀Ni₃₀/C y Co₁₀₀/C) mediante procesos de sonicación, estos son inmediatamente preparados para el proceso de reflujo químico, el cual permite el desplazamiento galvánico de los metales para decorarlos con 20% en masa de Pt, así como la impregnación de los mismos sobre el carbón. La preparación consta de someter a la mezcla de carbón Vulcan y los polvos metálicos molidos a la acción de una lanza ultrasónica durante aproximadamente 15 minutos, mientras es adicionada por goteo la sal precursora de Pt, K₂PtCl₆, previamente dispersa y disuelta en agua ultra pura, mientras que para el caso del sistema Co₁₀₀ se adiciona además un tensoactivo, TBAB. Posteriormente se somete a reflujo durante 5 horas con

agitación magnética (este tipo de agitación es empleada sólo cuando el precursor ha sido adicionado en su totalidad y para el caso del sistema Co₁₀₀ cuando el tensoactivo ha sido adicionado también). Al final del reflujo las soluciones son centrifugadas para separar la fase sólida de la líquida, los sedimentos obtenidos son lavados repetida y alternadamente con agua ultra pura y alcohol isopropílico y secados en atmósfera de Ar en 2 etapas, la primera etapa a 80 °C por 90 minutos y en una segunda etapa a 110 °C por otros 90 minutos. Los 5 electrocatalizadores sintetizados, Co₁₀₀-20Pt/C, Co₇₀Ni₃₀-20Pt/C, Co₅₀Ni₅₀-20Pt/C, Co₃₀Ni₇₀-20Pt/C y Ni₁₀₀-20Pt/C, así llamados después del reflujo químico, son almacenados para ser caracterizados física y electroquímicamente.

3.6 Caracterización física

3.6.1 Análisis por DRX

La caracterización por medio de difracción de rayos X, DRX, de todas las muestras molidas se llevó a cabo en un difractómetro Bruker AXC Model D8 Focus con una fuente de Cu K_α ($\lambda = 15.418$ nm) a temperatura ambiente. En todos los casos el amperaje fue de 25 mA y el voltaje de 35 kV.

3.6.2 Análisis por XPS

Los polvos molidos, Co₁₀₀ y Ni₁₀₀ fueron caracterizados por XPS para descartar la presencia de contaminantes provenientes del medio de molienda y los viales (Fe o alguno de sus óxidos), ya que cuando estos aparecen en concentraciones menores a 3%, no son detectables por DRX. Sólo son mostrados los análisis de XPS de Co₁₀₀ y Ni₁₀₀, ya que las mezclas entre Co y Ni muestran el mismo comportamiento con respecto a la contaminación de Fe y sus óxidos. Las mediciones de XPS fueron llevadas a cabo en un espectrómetro Thermo Scientific K-Alpha X-Ray Photoelectron equipado con una fuente de Rayos X de Al K_α y un monocromador micro-enfocado.

3.6.3 Análisis por MEB-ERX e ICP-AA

Los polvos obtenidos de las moliendas, así como los electrocatalizadores sintetizados (metales decorados con Pt e impregnados en carbón), fueron analizados por espectrometría de rayos X, ERX, mediante un detector acoplado a un microscopio electrónico de barrido, MEB (Auriga Carl Zeiss modelo 3916).

Imágenes de MEB de la materia prima (Co y Ni sin moler) y de Co₁₀₀ y Ni₁₀₀ (Co molido por 30 horas y Ni molido por 20 horas, respectivamente) fueron obtenidas con la finalidad de realizar análisis composicionales de la materia prima y de los sistemas molidos para monitorear la concentración de oxígeno antes y después del proceso de molienda, así como la presencia de posibles contaminantes.

Ninguna imagen de MEB con mapeos composicionales de los metales decorados con Pt e impregnados en carbón es presentada, sólo datos numéricos de composición elemental para ser comparados con ICP-AA.

La composición química elemental de los metales decorados con Pt e impregnados en carbón fue analizada, sin cuantificar carbón, por las técnicas combinadas de espectrometría de emisión óptica por plasma (ICP por sus siglas en inglés, acrónimo que es utilizado en todo el texto) y Absorción Atómica, AA. La técnica de ICP fue empleada para el análisis de Pt mientras que la técnica de AA fue usada para el análisis de Co y Ni.

3.6.4 Análisis por MET-ERX

Los 5 nanocatalizadores sintetizados (metales decorados con Pt e impregnados en carbón) fueron analizados en un microscopio electrónico de transmisión, MET, (ARM200F-JEOL operado a 200 keV) para determinar principalmente el tamaño de partícula en modo METB tanto en campo oscuro como campo claro.

Análisis de perfil composicional a lo largo de partículas decoradas con Pt de 2 sistemas (Co₁₀₀-20Pt/C, Ni₁₀₀-20Pt/C) son presentadas. Cálculos de distancia interplanar a partir de difracción de

electrones del sistema $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$ son empleados para confirmar que partículas nanométricas de Co y Ni son decoradas con Pt.

3.6.5 Análisis por área BET

Cinco materiales ($\text{Ni}_{100}\text{-20Pt}$, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-20Pt}$, $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-20Pt}$ y $\text{Co}_{100}\text{-20Pt}$) que no fueron dispersados ni impregnados en carbón y que también presentan 20% en peso de Pt fueron sintetizados de manera alternativa a los 5 electrocatalizadores principales y analizados en este trabajo de investigación. La intención de sintetizar este grupo de materiales sin carbón fue para medir su área superficial antes y después del decorado con Pt y entender cómo esta se modifica con el proceso de desplazamiento galvánico. Los materiales que están impregnados en carbón no fueron analizados por la técnica de BET debido a que el área superficial de estos se vería fuertemente influenciada por el área superficial del carbón, la cual es aproximadamente 10 veces más grande que la de los metales decorados con Pt.

Las áreas superficiales fueron medidas usando un análisis Brunauer-Emmett-Teller y un analizador BET, Gemini II-2370 de Micromeritics. Las muestras fueron degasificadas a 150°C por 12 horas continuas en vacío antes de cada medición.

3.7 Caracterización electroquímica de electrocatalizadores

Una vez que los electrocatalizadores fueron sintetizados se procedió a la caracterización electroquímica de los mismos, la cual consiste en evaluar estos materiales por medio de voltamperometría cíclica y lineal. Las mediciones electroquímicas de estos materiales fueron conducidas en un potenciostato/galvanostato PARSTAT 2273. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente en una celda típica de tres electrodos, empleando como electrólito HClO_4 0.1M. Una malla de Pt fue empleada como contra-electrodo y como electrodo de referencia un electrodo normal de hidrógeno, ENH. El electrodo de trabajo fue fabricado con carbón vítreo de 0.196 cm^2 de superficie sobre el cual se depositaron tintas catalíticas [57,58] fabricadas a partir de los materiales sintetizados y nafión al 5% en masa. Estas tintas fueron secadas a 80°C y calculadas para cargas nominales de Pt de $30\text{ }\mu\text{g/cm}^2$.

Para todas las mediciones de Voltamperometría fue empleada una solución HClO_4 0.1M. Para el experimento de VC, la solución es saturada con N_2 para desplazar el O_2 de la solución y 30 ciclos a 50 mVs^{-1} son realizados, el barrido se hace en sentido anódico entre 0.05 y 1.2V/ENH. Para los experimentos de CO stripping, la solución es saturada de CO y es aplicado y fijado un potencial de 0.1V durante 300 segundos, después el potencial es retirado y la solución es burbujeada con N_2 por 600 segundos para desplazar el CO remanente de la solución, el barrido de potencial se hace en sentido anódico a 20 mVs^{-1} .

Para las mediciones cinéticas de la reducción de oxígeno, voltamperometría lineal en combinación con la técnica electrodo de disco rotatorio son empleadas. El electrodo de trabajo fue montado en un holder intercambiable (Pine instruments) y sumergido en una solución de HClO_4 0.1M saturada de O_2 con velocidades de rotación de 400, 900, 1600 y 2500 rpm. El barrido de potencial fue en el sentido catódico o sea de 0.05V a 1.0V/NHE.

3.8 Simulación y modelado computacional

Los cálculos en la simulación computacional se realizaron mediante el empleo del programa deMon2k, el cual hace uso de la teoría de los funcionales de la densidad auxiliar, ADFT [100,101]. Todos los cálculos se llevaron a cabo empleando el funcional de intercambio y correlación PBE98-PBE96 [177, 178]. Los átomos de Pt fueron descritos usando un potencial efectivo quasi-relativistas de 18 electrones (QECP|LANL2DZ) [179]. Para los átomos de Co, Ni, O y H se emplearon las bases orbitales DZVP-GGA [180]. Los cálculos fueron desarrollados con la metodología ROKS (restricted open-shell Kohn-Sham) [181]. A todas las estructuras se les realizó una optimización de geometría sin ninguna restricción usando el método de optimización quasi-Newton en coordenadas internas deslocalizadas [182].

Para el modelado computacional se establecieron 8 sistemas octaédricos con 44 átomos cada uno, partiendo de un sistema de Pt puro, Pt_{44} , que sirve como punto de comparación con los otros siete sistemas, los cuales presentan una combinación entre átomos de Co, Ni y Pt en donde el número de átomos de Pt se mantuvo fijo en 38, $\text{Co}_n\text{Ni}_{6-n}\text{-Pt}_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$). Estos siete modelos emulan la cobertura de los átomos de metales de transición con Pt, ya que experimentalmente los átomos de Co y Ni fueron efectivamente envueltos por el metal noble, siendo la única variación, el número

de átomos de Co con respecto a Ni, todo esto para simular el efecto que tiene la composición de los sistemas (relación entre metales de transición y Pt) sobre la actividad electrocatalítica mediante el estudio de las energías de enlace de las especies intermedias O y OH de la RRO.

Para calcular las energías de adsorción de O y OH sobre las nanopartículas modeladas $\text{Co}_n\text{Ni}_{6-n}\text{Pt}_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$) y Pt_{44} , el átomo O y la molécula OH fueron adsorbidos sobre cada faceta del octaedro de la nanopartícula. Un total de ocho especies fueron adsorbidas al mismo tiempo para cada nanopartícula. La nanopartícula modelada Pt_{44} es utilizada como ejemplo y mostrada en la Fig. 3.1. Los átomos de O fueron adsorbidos sobre sitios huecos mientras que las moléculas de OH fueron adsorbidas sobre sitios llenos.

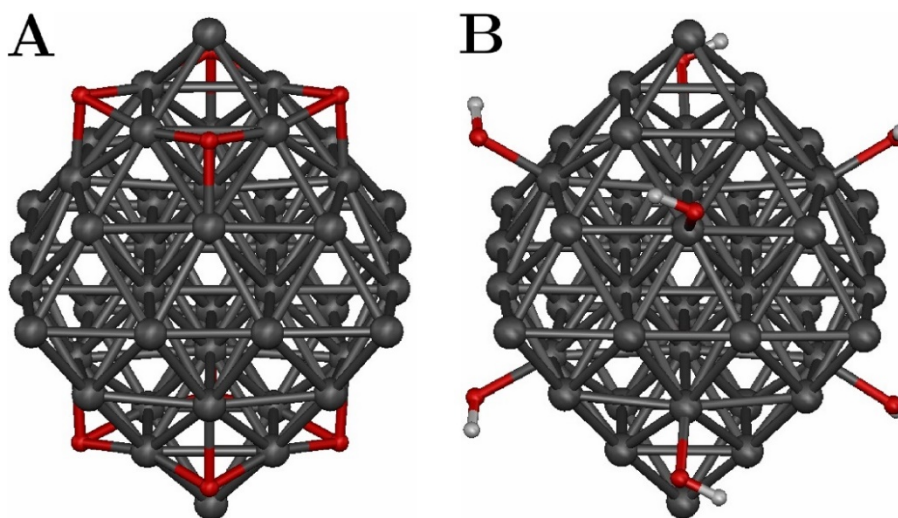


Figura 3.1. Nanopartículas octaédricas modeladas de Pt_{44} con los sitios de adsorción de A) O, átomos en color rojo y B) OH, molécula en bicolor rojo-blanco.

Las energías de adsorción (E_{ads}) fueron calculadas promediando los ocho sitios de adsorción usando un protocolo ya reportado [183]. La E_{ads} del O es calculada según la siguiente ecuación:

$$E_{\text{ads}}(\text{O}) = \frac{1}{8}(E_{\text{NP}+8\text{O}} - E_{\text{NP}} - 8E_{\text{O}}) \quad (\text{ec. 3.1})$$

donde “ $E_{\text{NP}+8\text{O}}$ ” es la energía de la nanopartícula con 8 átomos adsorbidos, “ E_{NP} ” es la energía de la nanopartícula optimizada y “ E_{O} ” es la energía del átomo libre de oxígeno.

El promedio de las energías de adsorción de OH “ $E_{\text{ads}}(\text{OH})$ ” fue calculado promediando los 8 sitios de adsorción como es mostrado a continuación:

$$E_{\text{ads}}(\text{OH}) = \frac{1}{8}(E_{\text{NP}+8\text{OH}} - E_{\text{NP}} - 8E_{\text{OH}}) \quad (\text{ec. 3.2})$$

donde “ $E_{\text{NP}+8\text{OH}}$ ” es la energía de la nanopartícula con 8 moléculas OH adsorbidas, “ E_{NP} ” es la energía de la nanopartícula optimizada, “ E_{OH} ” es la energía de la molécula libre OH.

Las energías de adsorción de O y OH de las nanopartículas $\text{Co}_n\text{Ni}_{6-n}\text{-Pt}_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$) con respecto a las nanopartículas Pt_{44} fueron estudiadas mediante la energía de adsorción relativa definida en la ecuación 3.3.

$$E_{\text{ads,rel}} = E_{\text{ads}}(\text{sys}) - E_{\text{ads}}(\text{Pt}) \quad (\text{ec. 3.3})$$

Donde “ $E_{\text{ads,rel}}$ ” puede ser la energía de adsorción de O u OH de las nanopartículas $\text{Co}_n\text{Ni}_{6-n}\text{-Pt}_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$) con respecto a la nanopartícula de Pt puro, Pt_{44} , “ $E_{\text{ads}}(\text{sys})$ ” es la energía de adsorción de O u OH sobre el sistema seleccionado y “ $E_{\text{ads}}(\text{Pt})$ ” es la energía de adsorción de O u OH sobre la nanopartícula de Pt puro, Pt_{44} , respectivamente.

3.9 Análisis de desempeño en celda

Para el análisis de desempeño en CCP, dos grupos de ensambles membrana electrodo, EME, fueron preparados. En todos los EME, la membrana comercial de Nafion[®] fue empleada como electrólito sólido. El primer grupo empleó sólo Pt-Etek[®], Pt/C, tanto en ánodo como en cátodo, ánodos con cargas de 0.03, 0,04 y 0.05 $\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ y cátodos con cargas de 0.075 $\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ en todos los casos para evaluar la carga óptima. Un segundo grupo con cátodos a base de los electrocatalizadores sintetizados de $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$ y $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$ así como uno de Pt/C con cargas de 0.075 $\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ en los tres casos y ánodos con cargas de 0.05 $\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ en todos los casos. El área de todos los ensambles fue de 5 cm^2 .

Los materiales usados para la preparación y caracterización de los ensambles fue:

- Membrana Nafion NR-212[®], resina perfluorinada de intercambio iónico Nafion[®] (50 μm de espesor).

- Difusores de tela de carbón FuelCellsEtc (356 μm de espesor).

-Tintas catalíticas a partir de los electrocatalizadores Ni₁₀₀-20Pt/C y Co₃₀Ni₇₀-20Pt/C soportados sobre Carbón Vulcan XC-72R (relación en peso metal/catalizador 50/50) así como de Pt/C, Pt-Etek[®] para la preparación de cátodos, mientras que para todos los ánodos se empleó únicamente Pt-Etek[®] con 20% en masa de Pt. Las tintas fueron preparadas a base de una mezcla de gua ultra pura, etilenglicol y 2-propanol con una relación de fracción en volumen de 0.45, 0.20 y 0.35 respectivamente. Nafion[®] al 5% en peso es adicionado para asegurar la conducción protónica equivalente al 30% en peso con respecto al catalizador.

Para la preparación de las tintas se emplearon tres etapas, cada etapa duro 60 minutos. Durante todas las etapas se mantuvo refrigeración a ~5°C y agitación constante, en la primera etapa se mezclan el electrocatalizador con el etilenglicol, en la segunda etapa se adiciona agua ultrapura y en la tercera se adiciona el 2-propanol y se homogeneiza la mezcla durante 60 minutos más, para inmediatamente emplear la tinta para pintado.

NOTA: La aplicación de todas las tintas catalíticas se realizó mediante pintado a mano con un pincel directamente sobre los difusores. Para el pintado, el pincel (~1cm de ancho X ~1cm de longitud de las cerdas) impregnado con la tinta es deslizado sobre la tela de carbón de tal manera que en tres deslizamientos se pueda cubrir el área total de la tela de carbón, esta acción se repite cuatro veces ya que la tela de carbón es girada a 90°cada vez. Inmediatamente después, la tela pintada es sometida a secado en una estufa a ~100°C, esto se repite hasta que se consuma el volumen total de la tinta.

-Hidrógeno (Infra 99.99 %) y oxígeno (Infra 99 %).

El equipo usado para la preparación y caracterización de los ensambles fue:

-Una prensa (SPECAC) con control de temperatura.

-Módulo y celda de pruebas Electrochem con control de humidificación, flujo, temperatura y presión de gases.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan los resultados y la discusión de la caracterización física y electroquímica de cinco materiales sintetizados, así como los resultados de la simulación computacional y la aplicación de tres electrocatalizadores usados como cátodos en una mono-celda de combustible, el orden de la discusión es cronológico, comenzando por la síntesis de los materiales, seguido por su caracterización física y electroquímica y posteriormente por la simulación computacional, para finalizar con la discusión del desempeño de los electrocatalizadores empleados como cátodos en ensambles para las mono-celdas de combustible tipo PEM.

Con respecto a la caracterización física, se analiza primero, la materia prima; después se discuten los resultados del tratamiento de esta materia prima a través de molienda de alta energía para obtener polvos nanométricos; posteriormente la dispersión de estos mismos polvos metálicos sobre carbón y, finalmente, se analizan y discuten los resultados de los electrocatalizadores (los polvos metálicos ya decorados con Pt e impregnados sobre carbón).

Para la discusión de los resultados electroquímicos, es necesario mencionar que en este trabajo de investigación se sintetizaron 3 grupos diferentes de electrocatalizadores, cada grupo se diferencia del otro sólo por el contenido de carbón. Esta distinción entre cada grupo de materiales es pertinente debido a que puede evitar confusiones durante la lectura del texto.

El primer grupo contiene cinco electrocatalizadores, $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$ y $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$. Cada catalizador de este grupo tiene una relación en peso

metal/carbón, 50/50, este grupo es el más importante ya que toda la caracterización física y electroquímica presentada en esta tesis está basada en estos materiales.

El segundo grupo de materiales sólo contiene tres electrocatalizadores, los cuales son etiquetados como $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}_{70}$, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}_{70}$ y $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}_{70}$ porque presentan una relación en peso metal/carbón 30/70. Este grupo se sintetizó con una única y exclusiva razón demostrativa ya que sólo se quería conocer el efecto que tiene la cantidad de carbón sobre los electrocatalizadores y su comportamiento electrocatalítico.

El tercero y último grupo también está compuesto por cinco materiales, $\text{Co}_{100}\text{-20Pt}$, $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-20Pt}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-20Pt}$, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt}$ y $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt}$, en este grupo ningún material está dispersado sobre carbón y cada uno de estos materiales fue sintetizado para conocer el efecto que tiene el desplazamiento galvánico sobre el área superficial de cada sistema mediante el cálculo del área BET antes y después del decorado con Pt.

Sólo los grupos primero y segundo fueron sometidos a caracterización electroquímica, y solo para esos materiales se calculó AM y AE.

Después del análisis de los resultados relevantes arrojados por la caracterización electroquímica (AM y AE) se realizaron una serie de cálculos computacionales que sirvieron para explicar y corroborar el comportamiento electrocatalítico de cada uno de los cinco sistemas reportados en esta tesis. Debido a que los sistemas bimetálicos decorados con Pt presentaron los valores de AM y AE más elevados, se decidió evaluar el efecto composicional que los elementos de transición no nobles tienen sobre la actividad electrocatalítica. Para ese fin fueron modeladas nanopartículas con forma de octaedros de 44 átomos cada una, $\text{Co}_n\text{Ni}_{6-n}\text{-Pt}_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$), conteniendo 6 átomos de metales no nobles y 38 átomos de Pt para emular la cobertura en los sistemas sintetizados experimentalmente. Las energías de adsorción de las especies intermedias en la RRO, O y OH, así como las longitudes de enlace Pt-Pt fueron calculados computacionalmente y usados como descriptores de la actividad electrocatalítica

Finalmente, al comparar los resultados obtenidos experimentalmente con los de la simulación computacional se optó por los electrocatalizadores $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$ y $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$ para ser usados, caracterizados y evaluados como cátodos en una CCP además de ser comparados con respecto a un Pt comercial, Pt/C Etek[®] al 20%.

4.1 Síntesis (Molienda Reactiva y Desplazamiento Galvánico)

4.1.1 Análisis de la materia prima por MEB-ERX y DRX.

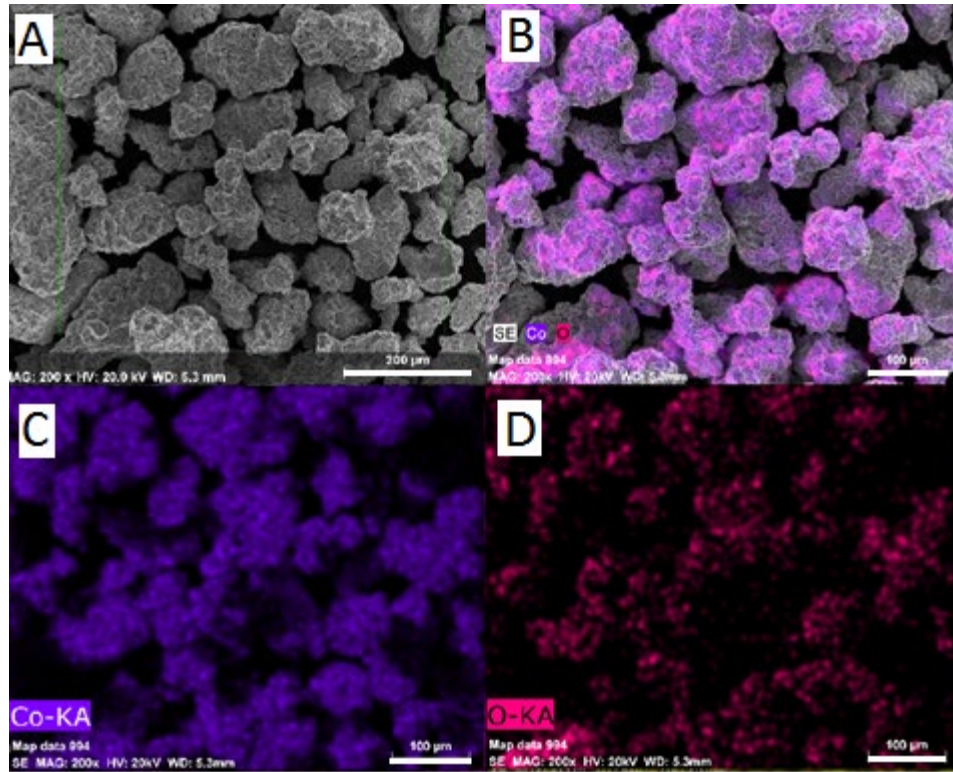
Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran las micrografías de los polvos de Co y Ni sin moler, respectivamente. La Figura 4.1A muestra una imagen formada con electrones secundarios de aglomerados de Co sin moler, la Figura 4.1B muestra un mapeo composicional con la combinación de emisiones de cobalto y oxígeno, mientras que las Figuras 4.1 C y D muestran los mapeos composicionales de cobalto y oxígeno por separado para conocer como está distribuido el cobalto y el oxígeno, así como el porcentaje en masa normalizado de cada uno de los elementos que componen la muestra.

La Figura 4.2 presenta el mismo orden de micrografías sólo que con respecto a níquel.

El porcentaje normalizado en peso de la muestra de Co sin moler (materia prima) es de 95.3 % de cobalto y de 4.6% de oxígeno, mientras que el de Ni sin moler (materia prima) es de 99.14% y de 0.86% de oxígeno.

Es difícil deducir el tamaño de partícula de Co y Ni sin moler de las micrografías de las Figuras 4.1 y 4.2 debido a que las partículas están aglomeradas en cúmulos. Para el caso del Co, estos van de 50 a 200 μm mientras que para el Ni están entre 5 y 20 μm . La morfología de las partículas de Co y Ni individualmente no pueden ser determinadas porque están aglomeradas; sin embargo, la naturaleza de los aglomerados es clara, tipo rosetas para Ni mientras que para Co son aglomerados nodulares.

En todos los análisis por MEB-ERX, al menos 3 zonas aleatorias fueron seleccionadas manteniéndose los parámetros operativos, el voltaje de operación y la magnificación de la imagen fueron los mismos en todos los casos, siendo la distancia de trabajo el único parámetro que osciló entre 5 y 6 mm debida a las necesidades propias del enfoque de la imagen.

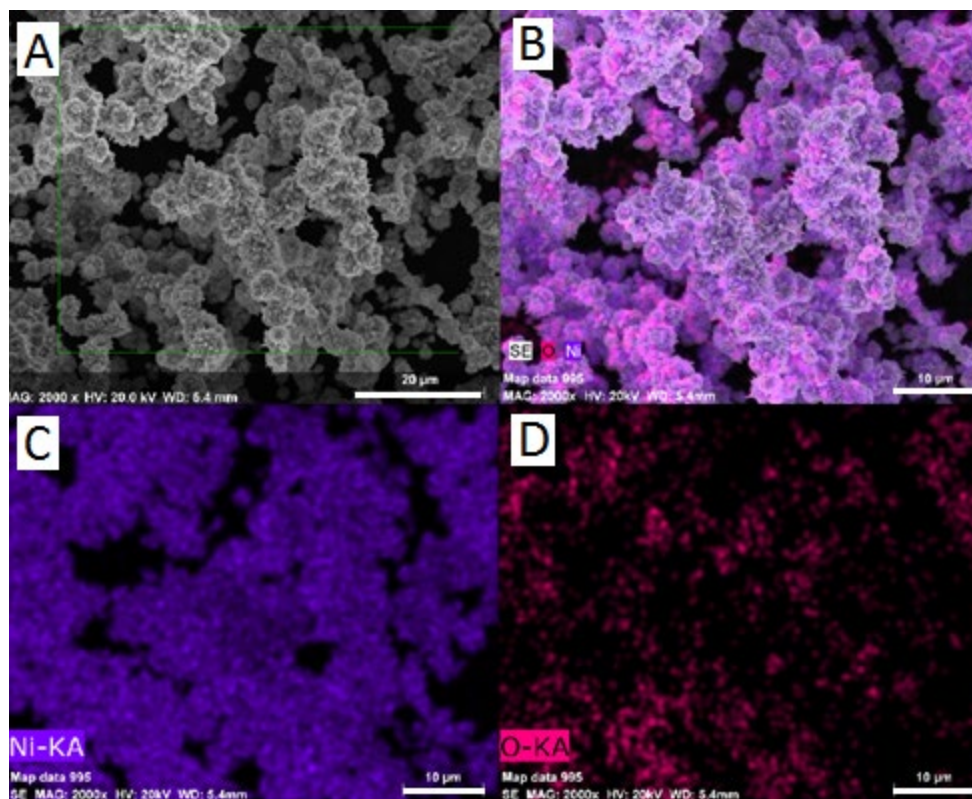


Material	Co (%peso) Promedio $\pm \sigma$	O (%peso) Promedio $\pm \sigma$
Co	95.36 \pm 2.08	4.64 \pm 1.07

Figura 4.1. (A) Micrografía de MEB con electrones secundarios, (B) Superposición de emisiones de cobalto y oxígeno, (C) Mapeo elemental de cobalto sin moler mediante ERX y (D) Mapeo elemental de oxígeno mediante ERX

Los patrones de difracción de rayos X de Co y Ni, ambos sin moler aparecen en las Figuras 4.3 y 4.5, respectivamente. Estos patrones confirman que la materia prima en ambos casos está conformada por los metales propiamente y el oxígeno y ninguna otra contaminación ha sido detectada.

El cobalto molido por 30 horas y el níquel molido por 20 horas son etiquetados también como Co₁₀₀ y Ni₁₀₀ respectivamente.



Material	Co (%peso) Promedio $\pm \sigma$	O (%peso) Promedio $\pm \sigma$
Ni	99.14 \pm 2.18	0.86 \pm 0.07

Figura 4.2. (A) Micrografía de MEB con electrones secundarios, (B) Superposición de emisiones de níquel y oxígeno, (C) Mapeo elemental de níquel sin moler mediante ERX y (D) Mapeo elemental de oxígeno mediante ERX.

4.1.2 Análisis de polvos molidos por DRX, MEB-ERX y XPS

La Fig. 4.3 muestra los patrones de difracción de Rayos X de polvos de Co₁₀₀ (Co molido por 30 horas) y cobalto sin moler (materia prima). Las líneas punteadas en esta Figura corresponden a las 3 reflexiones más intensas de Co HCP (JCPDF 01-089-4308) correspondientes a los planos (100), (002) y (101), que son las mismas reflexiones del Co sin moler, mientras que el patrón de la estructura FCC (JCPDF 01-089-4307) con los planos (111), (200) y (220) corresponde al patrón de la muestra molida por 30 horas. Debido a que las reflexiones más intensas de Co HCP en el patrón de “Co molido 30 h” desaparecen, se deduce que la estructura ha cambiado de HCP a FCC. El análisis cuantitativo de fase realizado en el software MATCH lo confirmó indicando 100 % en

peso de Co FCC en la muestra molida por 30 horas. Aymard et. al. [142] reportaron las mismas transformaciones de Co molido con atmósfera de N_2 . Sin embargo, en este trabajo de investigación todas las moliendas fueron realizadas en atmósfera de aire.

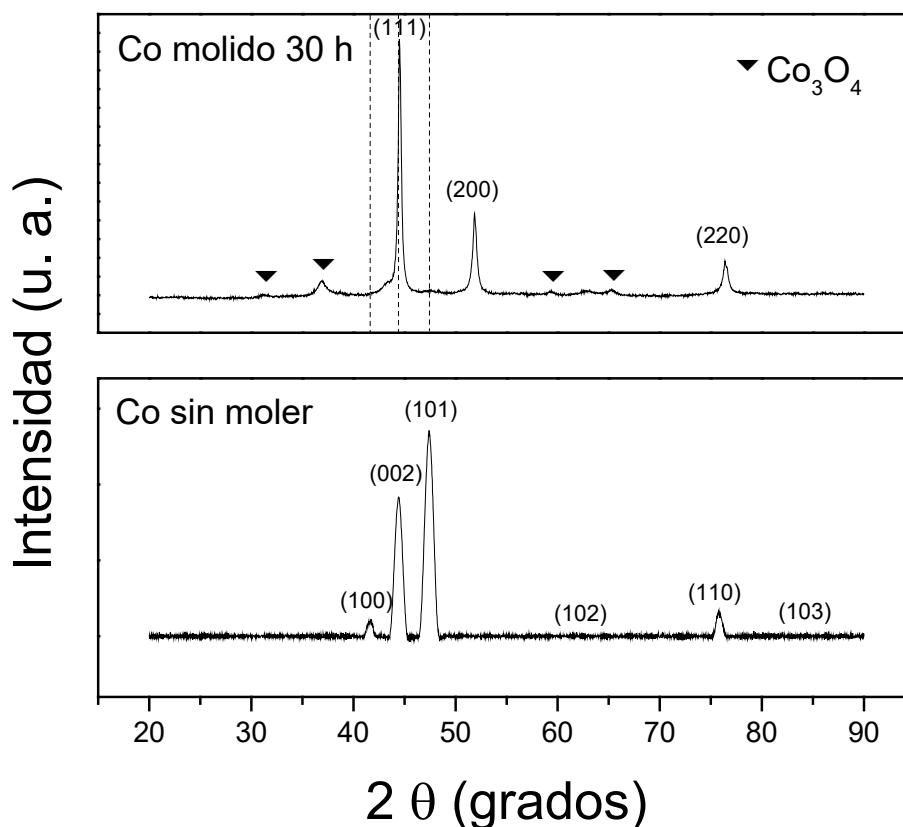
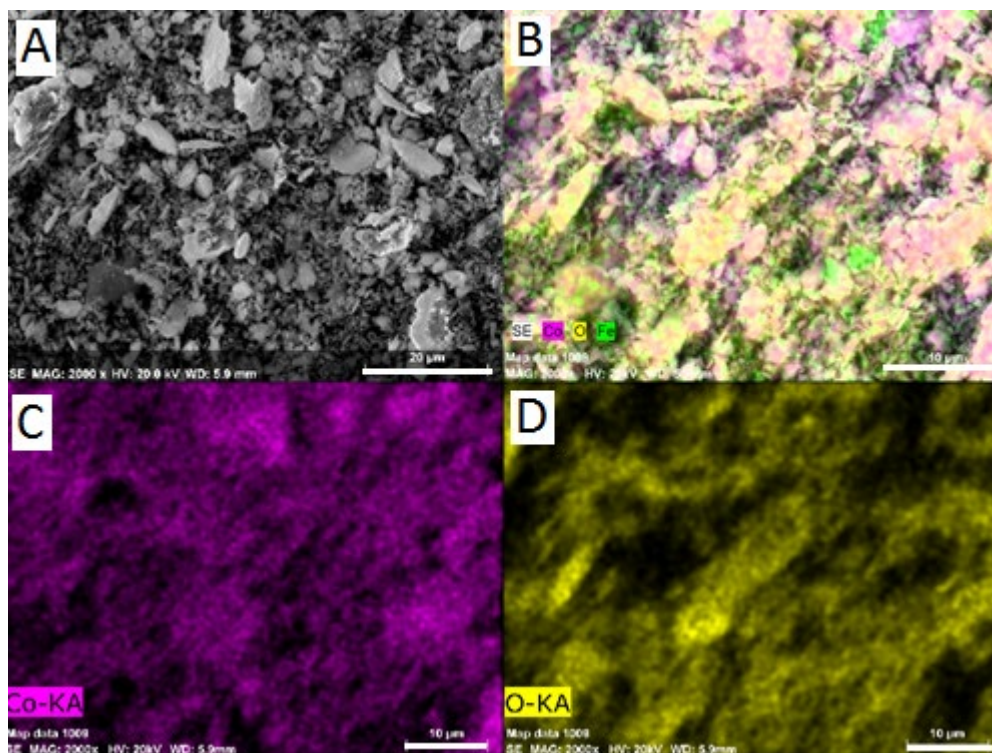


Figura 4.3. Patrón de DRX de Co molido por 30h y sin moler

En el patrón de “Co molido 30 h” de la Figura 4.3 también son detectadas cuatro reflexiones no correspondientes a Co; $\sim 31.2^\circ$, $\sim 36.9^\circ$, $\sim 59.3^\circ$ y $\sim 65.1^\circ$, estas reflexiones son asignadas a óxido de cobalto Co_3O_4 (JCPDF 00-043-1003). El análisis cuantitativo de fase realizado en el software MATCH indica $\sim 10\%$ en peso de Co_3O_4 y $\sim 90\%$ en peso de Co FCC.

Es importante mencionar que los parámetros operativos del proceso de molienda fueron establecidos con la finalidad de evitar, en la medida de lo posible cualquier contaminación proveniente del desgaste del medio de molienda y de los viales, Fe o sus óxidos.



Material	Co (%peso) Promedio $\pm \sigma$	O (%peso) Promedio $\pm \sigma$	Fe (%peso) Promedio $\pm \sigma$
Co₁₀₀	73.28 \pm 3.08	26.70 \pm 3.07	0.05 \pm 0.01

Figura 4.4. (A) Micrografía de MEB de Co₁₀₀ con electrones secundarios, (B) Superposición de emisiones de cobalto, oxígeno y hierro, (C) Mapeo elemental de Co₁₀₀ mediante ERX y (D) Mapeo elemental de oxígeno mediante ERX.

La composición elemental obtenida mediante MEB-ERX y mostrada en la Fig. 4.4 coincide con el patrón de DRX de “Co molido 30 h” mostrado en la Figura 4.3. En ambos estudios son detectados óxidos (oxígeno en el caso de la técnica ERX por ser análisis elemental) y en MEB-ERX se detecta la presencia de Fe menor a 1%. Durante el empleo de MEB-ERX se analizaron 3 zonas aleatorias de la muestra.

La Figura 4.5 muestra los patrones de difracción de Ni₁₀₀ (Ni molido por 20 horas) y Ni sin moler, ambos patrones contienen las mismas reflexiones esperadas de Ni FCC (JCPDF 03-065-2865). El patrón de Ni molido por 20 horas también muestra tres reflexiones $\sim 37.2^\circ$, $\sim 43.3^\circ$ y $\sim 62.8^\circ$ que corresponden a NiO (JCPDF 03-047-1049). Los análisis cuantitativos de fase realizados mediante software indicaron $\sim 5\%$ en peso de NiO y $\sim 95\%$ en peso de Ni FCC.

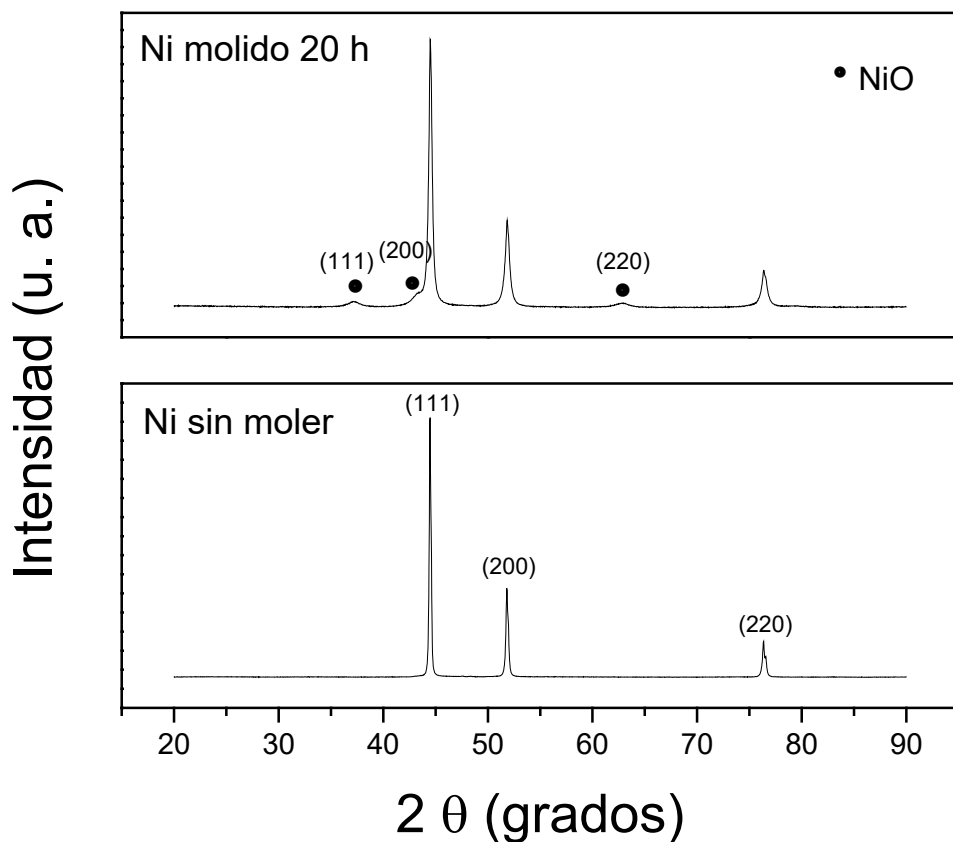
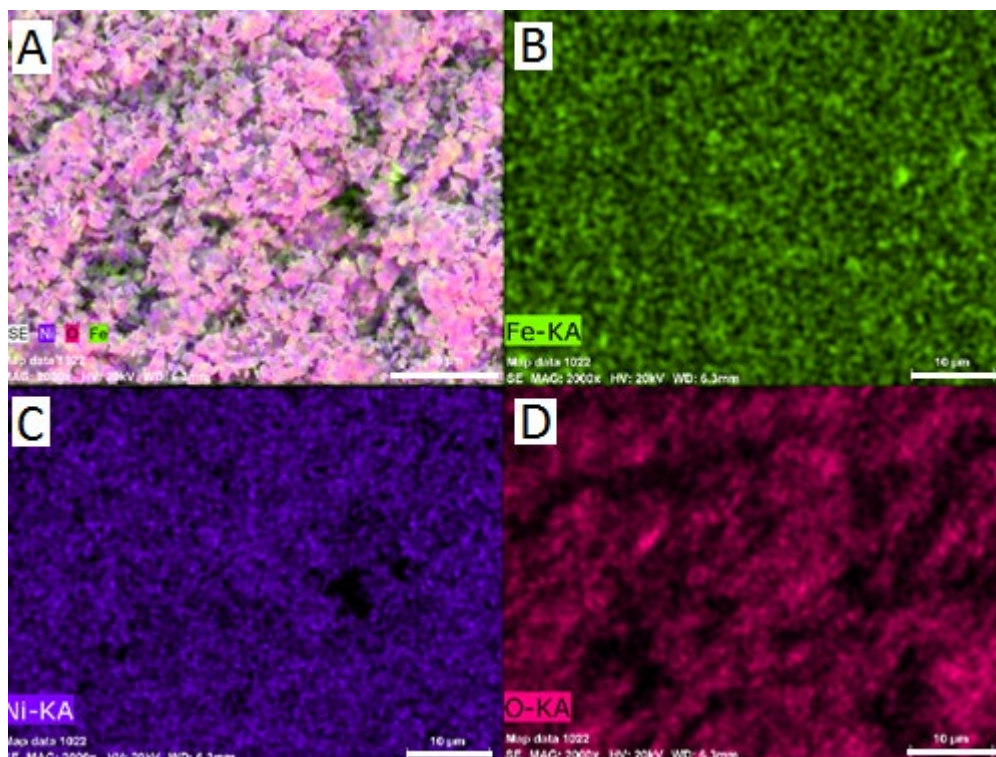


Figura 4.5. Patrón de DRX de Ni molido por 20h y sin moler

El patrón de DRX de “Ni molido 20 h” mostrado en la Figura 4.5 y la composición elemental medida mediante MEB-ERX y mostrada en la Fig. 4.6, también coinciden con respecto a los óxidos de Ni, sin embargo, la técnica ERX detecta Fe en un porcentaje menor a 1%, lo que no puede ser confirmado por DRX. Por esta razón se optó por análisis mediante XPS debido a que esta técnica, a pesar de ser superficial, puede detectar muy bajas concentraciones de elementos, además de que las concentraciones de compuestos pueden ser deducidas por el corrimiento en la energía de enlace.



Material	Ni (%peso) Promedio $\pm \sigma$	O (%peso) Promedio $\pm \sigma$	Fe (%peso) Promedio $\pm \sigma$
Ni₁₀₀	94.15 \pm 1.43	5.39 \pm 1.47	0.45 \pm 0.07

Figura 4.6. (A) Micrografía de MEB de Ni₁₀₀ con electrones secundarios, (B) Superposición de emisiones de níquel y oxígeno, (C) Mapeo elemental de Ni₁₀₀ mediante ERX y (D) Mapeo elemental de oxígeno mediante ERX.

Los análisis químicos cuantitativos (MEB-ERX) del sistema de Ni₁₀₀ mostraron que la contaminación de Fe proveniente de los medios de molienda fue menor a 1% en peso (no detectable por DRX) y el análisis por ERX de Co₁₀₀ detectó muy bajo contenido de Fe, sin embargo, ambos sistemas fueron analizados también por la técnica de XPS para determinar la presencia de Fe o su óxido de hierro III como contaminantes en bajas concentraciones. Esta técnica confirma la presencia de oxígeno en ambas muestras (Fig. 4.7), Co molido 30 h y Ni molido 20 h, además de un pico de carbono proveniente del ambiente, así como los picos pertenecientes a Co_{2p_{3/2}} y Ni_{2p_{3/2}}. El resto de los picos no etiquetados en ambos espectros pertenecen a Co o a Ni según sea el caso, pero corresponden a otros orbitales o a señales Auger. No fueron detectados ni Fe ni óxidos de hierro por esta técnica.

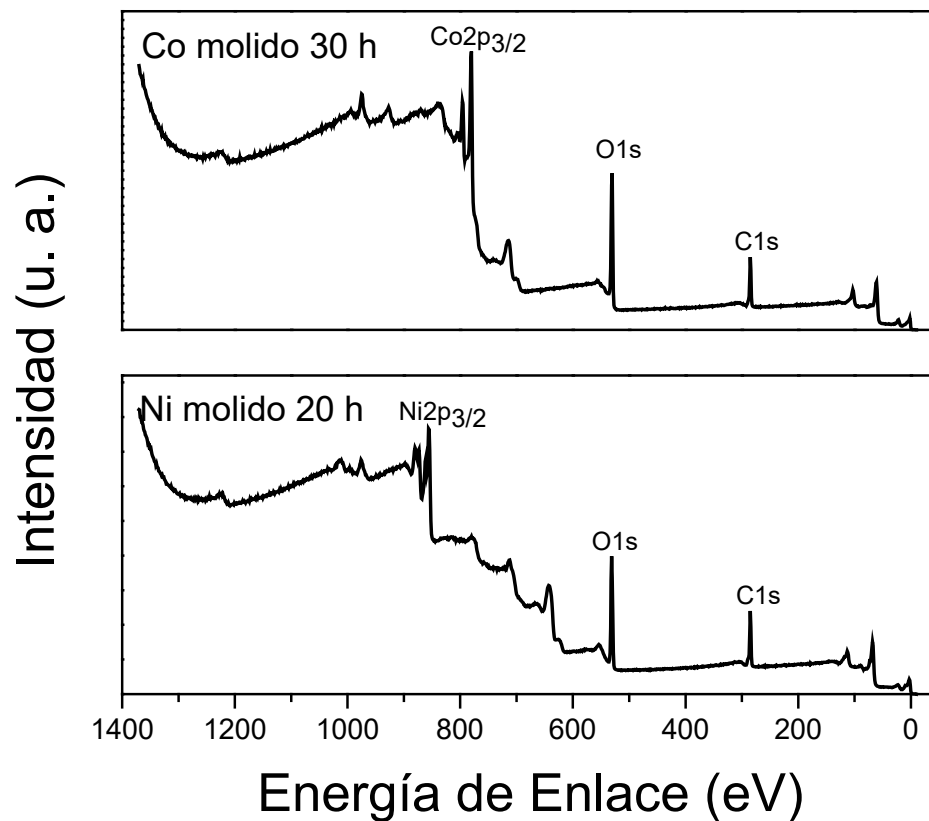


Figura 4.7. Espectro XPS de Co molido por 30 horas y Ni molido por 20 horas.

Los espectros de alta resolución en los intervalos de energía de enlace donde deberían aparecer las bandas de energía (líneas punteadas en la Figura 4.8) correspondientes a Fe o Fe₂O₃ no son detectables y tampoco aparecen los dobletes característicos del Fe ni de sus óxidos, además la señal que aparece en esas regiones parece más bien ser debida a los picos Auger de Co y Ni. Todo lo anterior permite concluir que, si el Fe está presente, este no está distribuido homogéneamente sobre toda la muestra o está en concentraciones tan bajas que estaría en los límites de detección de esta técnica.

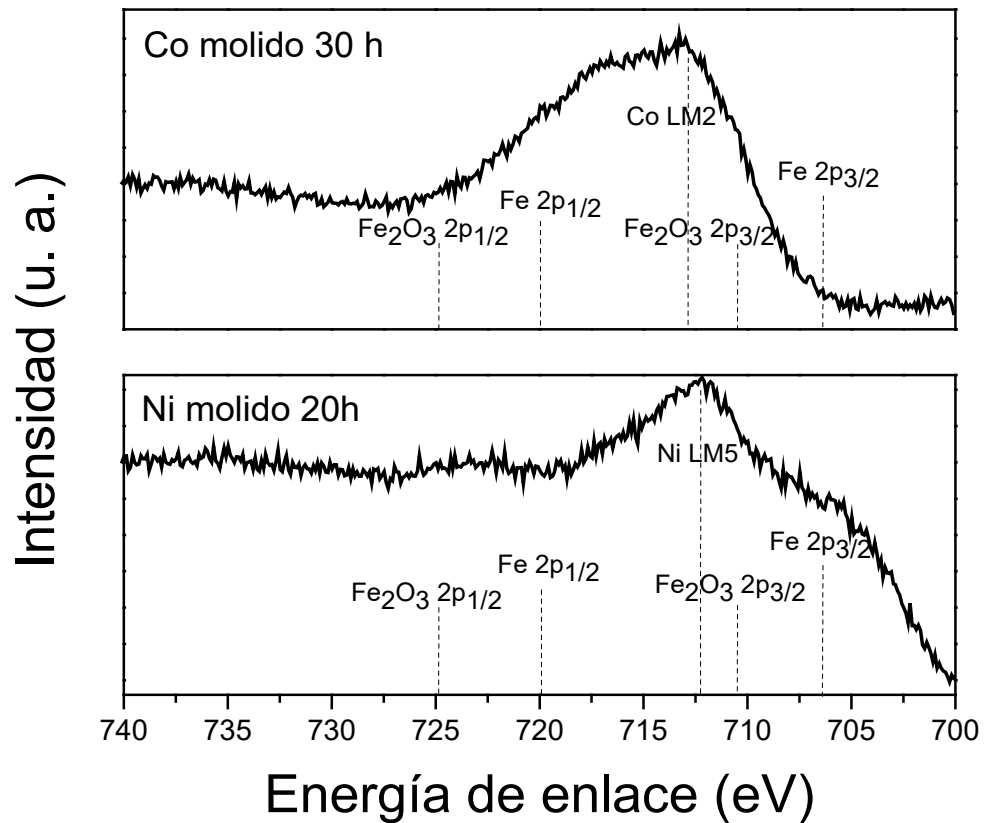


Figura 4.8. Espectros de XPS de alta resolución de Co molido por 30 horas y Ni molido por 20 horas para los picos más intensos de Fe y Fe₂O₃.

La Figura 4.9, por otro lado, muestra los patrones de difracción de las mezclas Co₃₀Ni₇₀, Co₅₀Ni₅₀ y Co₇₀Ni₃₀ molidas cada una por 30 horas.

Las líneas punteadas en los 3 difractogramas de la Figura 4.9 corresponden a las 3 reflexiones más intensas de Co HCP (JCPDF 01-089-4308). Los 3 patrones en esta figura contienen las reflexiones esperadas de Ni FCC (JCPDF 03-065-0380) y Co FCC (JCPDF 01-089-4307), sin embargo, reflexiones de Co HCP también fueron detectadas en los patrones de las mezclas Co₅₀Ni₅₀ y Co₇₀Ni₃₀ molidas por 30 horas, lo cual se toma como evidencia de que la presencia de Ni en las mezclas más ricas en Co retrasa la transformación total de Co HCP a FCC.

NOTA: Moliendas de hasta 45 horas en los tres sistemas fueron realizadas para detectar cambios estructurales de Co, sin embargo, estos no ocurrieron, además de que mayor tiempo de molienda resultó en mayor contaminación de Fe por lo que se optó con trabajar con las muestras molidas por 30 horas.

Cuando se realizaron los análisis cuantitativos de fase en software para la mezcla $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ se consideraron sólo Co FCC y HCP, y los resultados indicaron ~7 % en peso de Co HCP y ~ 93 % en peso de Co FCC, mientras que para las mezclas $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$, los resultados indicaron ~15 % de Co HCP y ~ 85 % en peso de Co FCC. Entre mayor es el contenido de Co HCP (estructura inicial) en la mezcla, mayor es la cantidad de Co HCP que no es transformado a Co FCC.

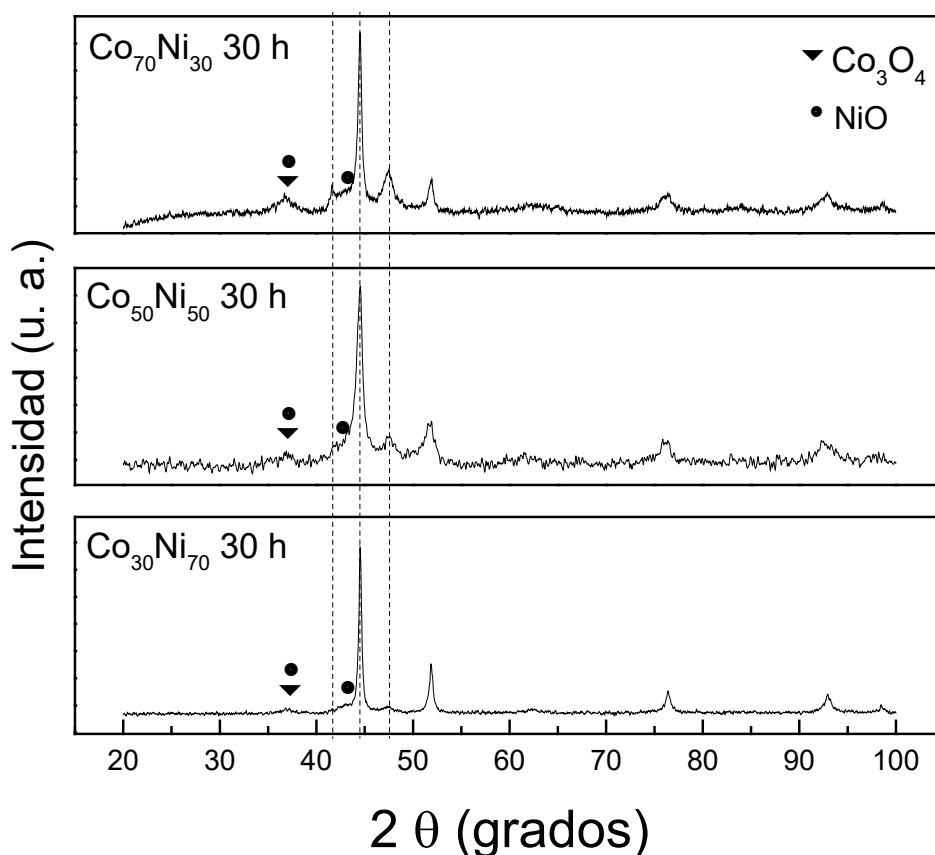


Figura 4.9. Patrones de DRX de $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ molidos por 30h.

Otras reflexiones correspondientes a los óxidos de Co y Ni también están presentes; no obstante, sólo los picos más intensos de estos (Co_3O_4 a $\sim 36.9^\circ$ y NiO a $\sim 37.2^\circ$ y $\sim 43.3^\circ$ pueden ser detectados con precisión debido a las condiciones de barrido de los difractogramas.

Los análisis químicos cuantitativos realizados por la técnica MEB-ERX de los sistemas bimetalicos molidos por 30 horas, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$, son resumidos y mostrados en la Tabla 4.1 (Tres zonas aleatorias de cada muestra fueron seleccionadas para el análisis cuantitativo). Estos resultados están en % en peso de cada elemento que compone cada muestra. El contenido en Co y Ni está en concordancia con la composición nominal calculada inicialmente, mientras que la contaminación por Fe detectado por esta técnica es menor a 1% en peso, como en el caso del Ni. Por esta razón no se realizaron más estudios de XPS.

Tabla 4.1. Análisis composicional mediante MEB-ERX de los sistemas $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ molidos por 30 horas.

Material	Co (%peso)	Ni (%peso)	Fe (%peso)
	Promedio $\pm \sigma$	Promedio $\pm \sigma$	Promedio $\pm \sigma$
$\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$	24.52 ± 0.44	75.21 ± 0.49	0.26 ± 0.10
$\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$	43.25 ± 1.27	56.55 ± 1.26	0.18 ± 0.03
$\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$	64.97 ± 1.30	34.70 ± 0.27	0.31 ± 0.14

Ninguna imagen de MEB de las tres mezclas molidas es presentada en esta sección debido a que nada relevante o fuera de lo común ha sido observado en ellas.

4.1.3 Análisis de los metales decorados con Pt por METB-ERX, XPS, ICP y BET

Después de la molienda de los sistemas monometalicos y bimetalicos se obtuvieron polvos muy finos que fueron dispersados sobre carbón Vulcan y que mediante reflujo (proceso continuo de evaporación y condensación de disolvente en un refrigerante) se logra la impregnación de estos

polvos sobre el carbón al mismo tiempo que se lleva a cabo una reacción de desplazamiento galvánico que permite decorar a los metales con Pt. Imágenes de microscopía de transmisión de barrido (METB) son mostradas en la Figura 4.10 y 4.11.

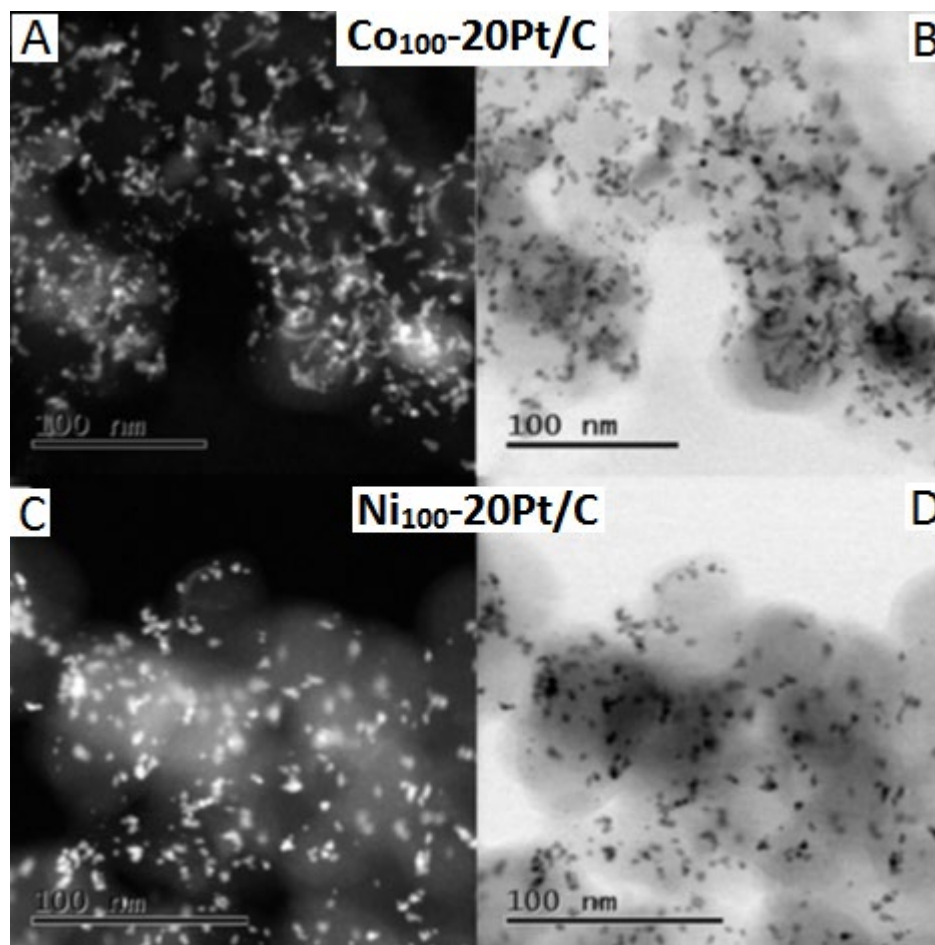


Figura 4.10. Micrografías de METB [57]. (A) Co₁₀₀-20Pt/C (campo oscuro). (B) Co₁₀₀-20Pt/C (campo claro). (C) Ni₁₀₀-20Pt/C (campo oscuro). (D) Ni₁₀₀-20Pt/C (campo claro).

La Figura 4.10 [57] muestra 4 micrografías; las Figuras A (campo oscuro) y B (campo claro) corresponden a partículas de Co molido por 30 horas, decoradas con 20% en masa de Pt, impregnadas sobre carbón. Las Figuras C (campo oscuro) y D (campo claro) pertenecen a la muestra de partículas de Ni molido por 20 horas, decoradas también con 20% en masa de Pt e impregnadas en carbón. Estas micrografías muestran partículas de tamaños nanométricos distribuidas sobre granos de carbón (fase grisácea en las fotos de campo claro).

La Fig. 4.11 [57], muestra imágenes de METB de partículas aisladas de $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$ y $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$ con sus respectivos perfiles composicionales a lo largo de partículas de cada sistema. Los perfiles de composición de cada material muestran la coexistencia de Co con Pt y de Ni con Pt. En cada sistema hay regiones a lo largo de las partículas más ricas en Pt que otras (regiones más brillantes). Esto confirma que tanto las partículas de Co_{100} como las de Ni_{100} fueron decoradas con Pt; sin embargo, la cobertura no es completamente uniforme sobre todas las partículas.

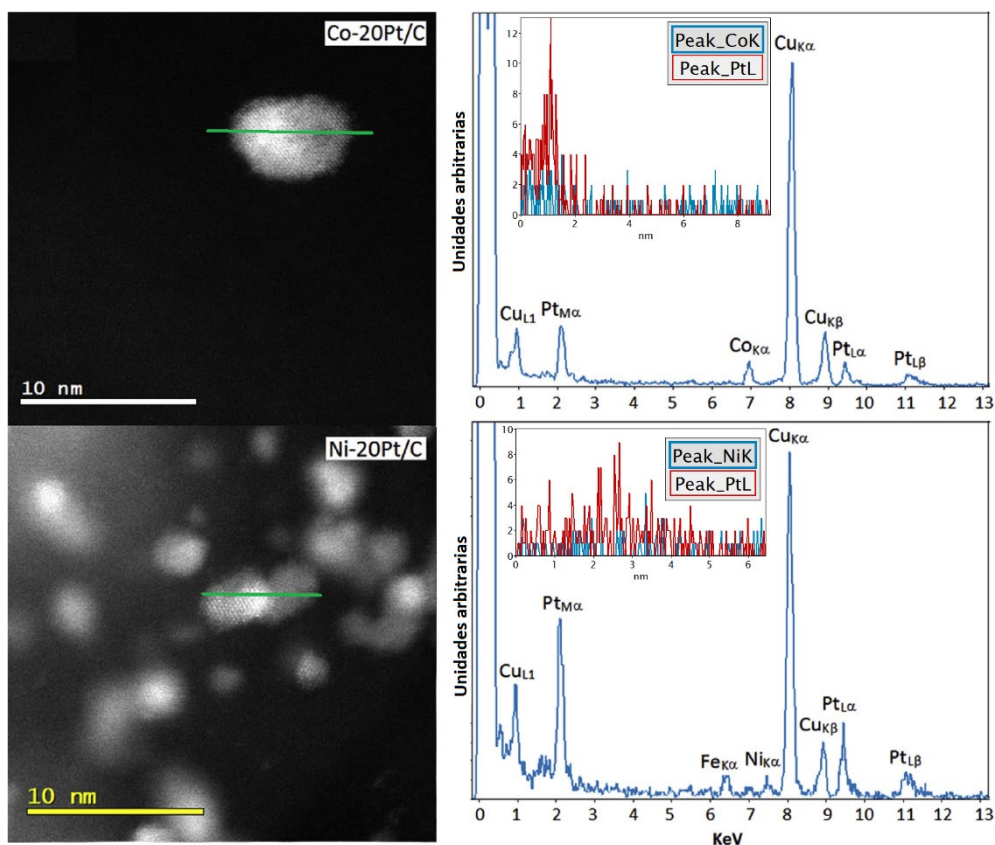


Figura 4.11. Micrografías de METB de $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$ y $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt}$ (campo oscuro) con sus respectivos perfiles composicionales [57].

En ambos espectros composicionales de la Fig. 4.11 también aparecen señales de $\text{Cu}_{K\alpha}$, $\text{Cu}_{K\beta}$ y Cu_{L1} provenientes de la rejilla donde fueron montados los polvos. Una señal de $\text{Fe}_{K\alpha}$ aparece en el espectro del sistema $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$, el cual confirma que una contaminación muy pequeña de Fe proveniente del medio de molienda o los viales está presente tal como fue discutido en la sección 4.1.2.

La Figura 4.12 muestra los espectros de XPS de la muestra $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$. Al igual que los espectros mostrados en la sección 4.1.2, en este también se incluye el espectro ampliado del Co decorado con Pt, así como el espectro de alta resolución entre 90 y 60 eV de la energía de enlace, para intentar detectar específicamente al Br proveniente de TBAB. El aspecto más notable en el espectro ampliado se presenta en la intensidad del pico de carbón, C1s , el cual es más intenso que el propio pico de $\text{Co2p}_{3/2}$ debido a que los metales en esta muestra están impregnados en carbón Vulcan en una relación en peso 50/50; también puede observarse en este espectro el pico característico del Pt, $\text{Pt4f}_{7/2}$. El espectro de alta resolución evidencia que el Br contenido en el compuesto TBAB empleado durante la síntesis del $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$ no está presente al final de la síntesis porque probablemente se descompone a la temperatura empleada durante el proceso de reflujo. De tal suerte que las propiedades electrocatalíticas de este electrocatalizador no se verían influenciadas por la presencia de algún contaminante como podría ser la molécula de TBAB.

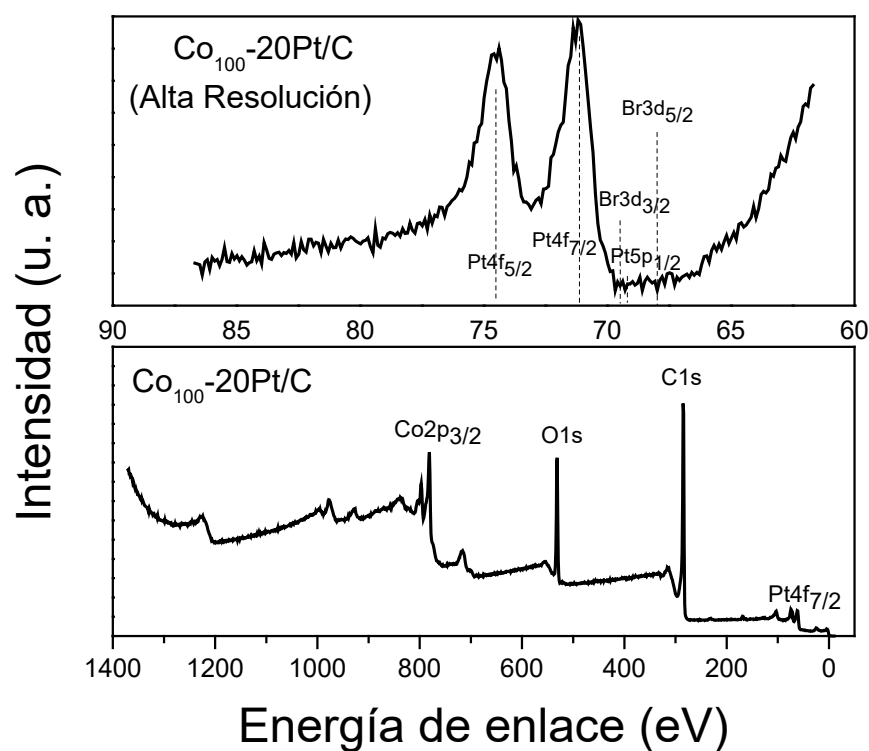


Figura 4.12. Espectro XPS de $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$ y espectro de alta resolución en la zona de los picos más intensos de $\text{Br 3d}_{3/2}$ y $\text{Br 3d}_{5/2}$.

Por otro lado, la Figura 4.13 [59] muestra imágenes de METB de alta resolución de partículas del sistema $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$. La micrografía 4.13A permite identificar la distribución espacial de las partículas metálicas en el carbón, mientras que la Figura 4.13B muestra partículas con zonas brillantes correspondientes a cristalitas de entre 2-5 nm de tamaño. La figura 4.13C es su contraparte de campo claro. La figura 4.13D es el patrón de difracción de electrones construido directamente de la inversión de la transformada de Fourier tomado de la región cuadrada marcada en rojo de la figura precedente. Y la Figura 4.13 E muestra las distancias interplanares construidas directamente del patrón de difracción de los planos (111) de Co mientras que la Figura 4.13 F permite identificar los planos (222) del Pt (recuadro verde de la Fig 4.13 C). Los planos de Ni son indistinguibles de los de Co debido a que la diferencia entre Co (111) y Ni (111) es de apenas 0.058 Å. Estas imágenes permiten corroborar la coexistencia de Co y Pt, sin embargo, se puede asegurar que el Ni también está presente debido a los resultados obtenidos por la técnica de análisis composicional ICP discutida a continuación en esta misma sección.

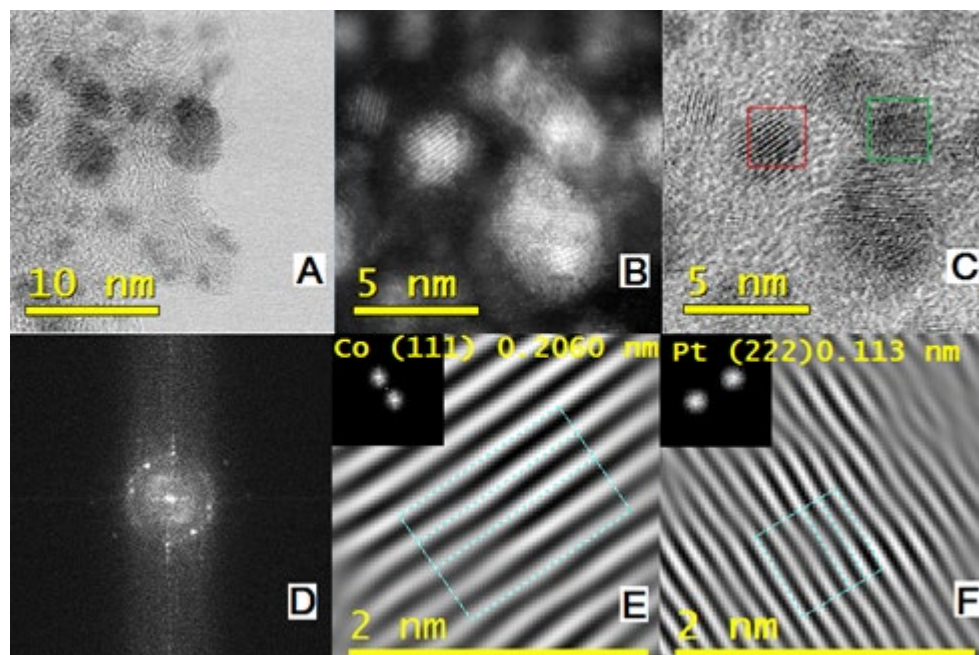


Figura 4.13. Micrografías de METB de $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$. A) Partículas metálicas dispersas sobre carbón, campo claro. B) Partículas de $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$, campo oscuro. C) Partículas de $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$, campo oscuro. D) Patrón de difracción extraída del cuadrado de la figura C. E) y F) Imágenes construidas mediante la inversa de la transformada de Fourier extraídas del patrón de difracción en D [59].

Este tipo de imágenes y análisis fueron realizados en un sistema bimetalico decorado con Pt ($\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$) para demostrar estructuralmente la coexistencia de Co, Ni y Pt, mientras que la técnica de ICP es empleada para demostrar la coexistencia de los mismos metales desde el punto de vista composicional. Sin embargo, los resultados de ambas técnicas se complementan. Un sólo sistema bimetalico es analizado estructuralmente debido a que los otros dos sistemas bimetalicos son muy similares. Sólo un sistema monometalico y otro bimetalico fueron analizados composicionalmente mediante ICP-AA, mientras que los cinco sistemas fueron analizados por MEB-ERX (Tabla 4.2).

La caracterización física realizada y discutida de los sistemas decorados con Pt arroja indicios de la composición química en cada uno de los sistemas analizados; XPS y MEB-ERX son técnicas consideradas para el análisis superficial y focalizado, por tal motivo se optó por complementar la información composicional de los electrocatalizadores, empleando otras técnicas como ICP-AA que arrojan información de la composición promedio de toda la muestra. Dos electrocatalizadores ($\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$ y $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$) fueron caracterizadas por ICP y los resultados fueron comparados con los arrojados por MEB-ERX. La concordancia en los resultados de ambas técnicas permite asumir que la composición superficial de las muestras es similar al resto de la muestra. La Tabla 4.2 muestra las composiciones nominales en porcentaje en peso de cada metal en cada electrocatalizador, así como el promedio de las composiciones de MEB-ERX realizadas en al menos 3 zonas de cada muestra, la desviación estándar no es colocada sin embargo en ningún caso superó el 10%.

Tabla 4.2. Composición química de los cinco electrocatalizadores

Material	Composición nominal/(%peso)	MEB-ERX/(%peso)	ICP-AA (%peso)
	Co-Ni-Pt	Co-Ni-Pt	Co-Ni-Pt
$\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$	0-80-20	0.00-77.01-22.99	0.0-77.3-22.7
$\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$	24-56-20	10.4-64.6-25.0	8.6-68.8-22.6
$\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-20Pt/C}$	40-40-20	42.9-33.9-23.1	-
$\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-20Pt/C}$	56-24-20	37.0-28.5-34.5	-
$\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$	80-0-20	63.75-0.00-36.25	-

De la Tabla 4.2 puede deducirse, al compararse los dos resultados obtenidos por ICP-AA comparados con los resultados de MEB-ERX que las composiciones resultantes de ambas técnicas son muy similares, lo que vuelve a MEB-RX una técnica confiable para cuantificar estos metales. De esta Tabla de resultados también se desprende que cuando se trata de muestras con los mayores contenidos de Co, como es el caso de las muestras Co₇₀Ni₃₀-20Pt/C y Co₁₀₀-20Pt/C, el contenido de Pt resulta por encima del contenido nominal, así como el contenido de Co por debajo del mismo. Esto puede explicarse observando la Tabla 2.3 de la sección 2, en donde es mostrado que el (ΔE^0) entre Co-Pt es mayor que entre Ni-Pt. Esto probablemente lleva a sustituir (disolver) a un mayor número de átomos de Co que átomos de Ni en los sistemas combinados CoNi-Pt durante la reacción de DG.

Después de los análisis composicionales tanto de los polvos metálicos, así como y de los sistemas decorados con Pt y de haber confirmado que la contaminación de Fe en todos los sistemas estuvo restringida a menos de 1% y que la molécula de TBAB no está presente en el sistema Co₁₀₀-20Pt/C se procedió a realizar de los análisis de área superficial en los sistemas decorados con Pt.

Dos mediciones de área BET fueron realizadas por cada material. Los resultados de área BET mostrados en la Tabla 4.3 son el promedio de esas 2 mediciones, además la desviación estándar también es mostrada.

Tabla 4.3. Área BET de los 5 sistemas antes y después del decorado con Pt.

Material	Área BET/ (m²·g⁻¹)-σ	Material	Área BET/ (m²·g⁻¹)-σ
Ni ₁₀₀	2.79-0.61	Ni ₁₀₀ -20Pt	23.96-2.8
Co ₃₀ Ni ₇₀	11.36-0.57	Co ₃₀ Ni ₇₀ -20Pt	20.40-1.25
Co ₅₀ Ni ₅₀	16.85-0.12	Co ₅₀ Ni ₅₀ -20Pt	11.68-1.30
Co ₇₀ Ni ₃₀	16.42-0.83	Co ₇₀ Ni ₃₀ -20Pt	41.38-5.76
Co ₁₀₀	7.47-0.6	Co ₁₀₀ -20Pt	21.62-5.28

Los resultados de área BET muestran una tendencia que se repite en 4 de los 5 sistemas, en donde el área superficial aumenta después del decorado con Pt, excepto en el sistema Co₅₀Ni₅₀, indicando que el tamaño de partícula disminuye cuando el Pt es depositado químicamente sobre

los metales de transición. Este tipo de comportamiento ya ha sido reportado [121] y está asociado a la duración del proceso de desplazamiento galvánico, así como a la concentración de iones en solución. Cuando la combinación entre iones es la adecuada se lleva a cabo un proceso conocido como desaleado que puede llevarse a cabo en una estructura core-shell o una aleación ya formada. El proceso de desaleado consiste *grosso modo* en la generación de vacancias en la red cristalina [146] generando una disminución en el tamaño de partícula y como consecuencia, un aumento en el área superficial de las mismas.

4.2 Caracterización Electroquímica de los electrocatalizadores

Una vez que la caracterización física demostró que los materiales habían sido sintetizados de manera correcta, llamados a partir de este punto “electrocatalizadores”, estos fueron caracterizados electroquímicamente y examinados por voltamperometría cíclica para conocer los perfiles de cada electrocatalizador, mientras que la voltamperometría lineal en combinación con electrodo disco rotatorio se emplearon para determinar si eran activos para la RRO a través de la actividad másica, la actividad específica y el área electroquímicamente activa.

4.2.1 Perfiles de voltamperometría cíclica

Para realizar las pruebas electroquímicas se prepararon tintas catalíticas que fueron depositadas y secadas a 80 °C sobre una superficie de 0.196 cm² de carbón vítreo para ser usados como electrodos de trabajo.

Previo a las pruebas, cada material (electrodo de trabajo) fue ciclado entre 0.05 V y 1.2 V/ENH a 100mVs⁻¹ en una solución de HClO₄ 0.1M saturada en N₂ hasta obtener un voltamperograma estable (usualmente entre 5 y 10 ciclos). Una vez logrado esto se realizaron 30 ciclos a 50mVs⁻¹. El ciclo 30 de cada experimento es el graficado en las Figuras 4.14 y 4.15. Las densidades de corriente de los voltamperogramas mostrados en estas dos figuras están normalizadas por el área superficial geométrica.

La Figura 4.14 muestra los resultados de la voltamperometría cíclica del grupo de electrocatalizadores con una relación en peso, metal/carbón 50/50, o sea los correspondientes a Ni₁₀₀-20Pt/C, Co₃₀Ni₇₀-20Pt/C, Co₅₀Ni₅₀-20Pt/C, Co₇₀Ni₃₀-20Pt/C y Co₁₀₀-20Pt/C mientras que la Figura 4.15 muestra los voltamperogramas del platino comercial Etek[®], etiquetado como Pt/C, el cual tiene una relación en peso metal/carbón 20/80, así como Co₁₀₀-20Pt/C₇₀ y Co₁₀₀-20Pt/C, los cuales presentan una relación en peso metal/carbón 30/70 y 50/50 respectivamente. En ambos grupos de electrocatalizadores, las cargas nominales de Pt son ~30 µg/cm².

El voltamperograma del Pt/C no es presentado con los electrocatalizadores que presentan una relación en peso 50/50 debido a que sus capacitancias son disímiles e impedirían observar las diferencias entre los perfiles de los cinco electrocatalizadores de la Figura 4.14.

Los voltamperogramas de la Figura 4.14 muestran *grosso modo* perfiles de Pt con ligeras diferencias entre cada uno de estos, estas diferencias en los perfiles pueden ser atribuidas a las contribuciones de cada mezcla o metal no noble en cada sistema, además de confirmar lo que la caracterización física ya había demostrado, esto es, que los polvos metálicos de cada sistema están recubiertos o al menos decorados por Pt ya que las señales en los voltamperogramas son propias de Pt.

Las curvas entre 0.4 y 0.05V/ENH de los cinco sistemas sintetizados y mostrados en la Figura 4.14 son los perfiles típicos conocidos como la región de adsorción/desorción de hidrógeno. En 4 de los 5 casos hay características similares, siendo el perfil de Co₁₀₀-20Pt/C el único que muestra características claramente diferentes por no estar bien definida. En los perfiles de Pt policristalino como es el caso del platino comercial Etek[®] etiquetado como Pt/C suelen aparecer 2 picos en esta zona, uno a ~0.24V y otro a ~0.11 V/ENH (ver Figura 4.15), sin embargo, en los perfiles de los cinco electrocatalizadores sintetizados, los picos tanto de adsorción como los de desorción, tienden a aparecer hacia potenciales más positivos, como es el caso del electrocatalizador Co₅₀Ni₅₀-20Pt/C, el cual muestra un pico a 0.29 V en lugar de 0.24V o un pico a 0.13V en lugar de 0.11V, ambos picos comparados con respecto a los del electrocatalizador comercial Pt/C. Otro ejemplo es el electrocatalizador Co₃₀Ni₇₀-20Pt/C, el cual presenta en esta zona, el pico con mayor desplazamiento con respecto a Pt/C, o sea el pico a 0.32V en lugar de 0.24V/ENH.

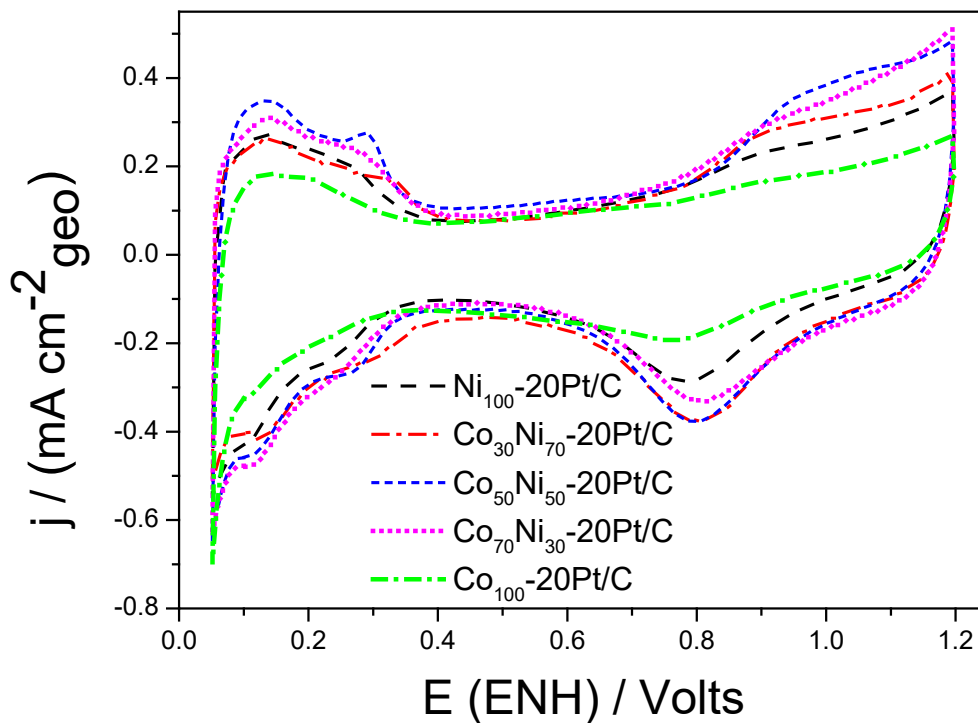


Figura 4.14. Voltamperogramas de Ni₁₀₀-20Pt/C, Co₃₀Ni₇₀-20Pt/C, Co₅₀Ni₅₀-20Pt/C, Co₇₀Ni₃₀-20Pt/C y Co₁₀₀-20Pt/C.

Otra zona representativa de los perfiles como el del Pt policristalino Etek[®] (Figura 4.15) se encuentra entre 0.4V y 0.7V/ENH cuando es barrido en sentido anódico y restringiéndose entre 0.35V y 0.45V/ENH cuando el barrido se da en sentido catódico, la cual es conocida como la zona de la doble capa. En los perfiles de los cinco electrocatalizadores sintetizados de este trabajo de investigación mostrados en la Figura 4.14 esta zona parece desplazarse ligeramente en la parte anódica hacia potenciales más positivos, ~ 0.42V y manteniéndose muy similar en la parte catódica, teniendo una zona de la doble muy parecida a la de Pt comercial.

Otra zona importante en los perfiles de Pt policristalino Etek[®], Pt/C (Fig 4.15) es la que se presenta entre 0.7V y 1.2V/ENH y que se compone de la formación de hidróxido y óxido de Pt cuando la dirección del barrido es anódica y del pico de reducción que se forma cuando el sentido del barrido es catódico. Esta zona al ser comparada con la de los electrocatalizadores sintetizados (Fig. 4.14) también se ve modificada. Las mayores diferencias se registran en la posición y en la corriente de los picos de reducción, apareciendo los picos de Co₁₀₀-20Pt/C y Ni₁₀₀-20Pt/C con los

menores desplazamientos con respecto a Pt/C, mientras que los otros tres electrocatalizadores sintetizados por mezclas CoNi ($\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-20Pt/C}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-20Pt/C}$) son los que presentan los menores valores de sobrepotencial. Sobresale el hecho que el pico de reducción del Pt comercial, Pt/C, aparece a $\sim 0.76\text{V/ENH}$ (Fig. 4.15) mientras que los picos de reducción de los cinco electrocatalizadores aparecen entre 0.78V y 0.81V/ENH . Estas diferencias en potencial de los picos de reducción pueden ser tomadas como indicios cualitativos de que los cinco electrocatalizadores sintetizados son mejores para la RRO que el electrocatalizador comercial, Pt/C. Esto será confirmado más adelante cuando se comparen los resultados de las actividades másicas calculadas a partir de los experimentos de EDR y VL de todos los electrocatalizadores (Tabla 4.1). En cambio, las diferencias en los perfiles de los electrocatalizadores sintetizados en comparación con el perfil del Pt/C sí son tomados directamente como evidencia de que los cinco sistemas han sido decorado con Pt y de que las interacciones en los diversos sistemas entre metales no nobles y Pt resultan en características propias que se reflejan en sus perfiles.

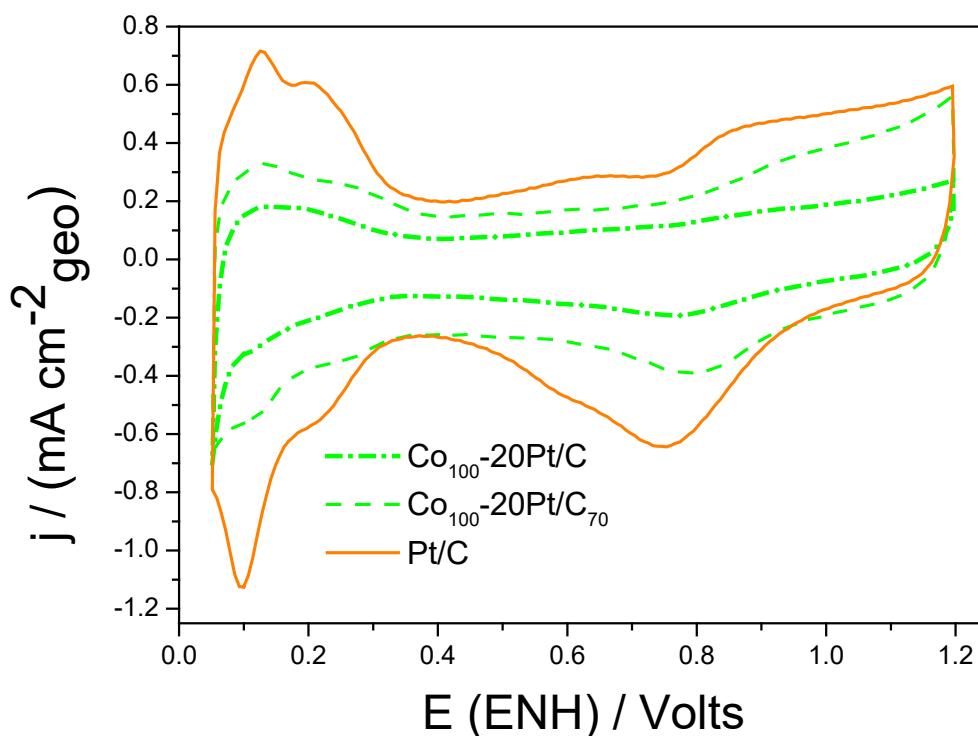


Figura 4.15. Voltamperogramas de $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}_{70}$ y Pt/C.

Por otro lado, la Figura 4.15 pone en evidencia el efecto que tiene el contenido de carbón sobre la capacitancia en los perfiles de cada uno de los electrocatalizadores. En esta Figura son presentados tres electrocatalizadores; el Co₁₀₀-20Pt/C que tiene un contenido de metal carbón 50/50, el Co₁₀₀-20Pt/C₇₀ un contenido de 30/70 y el Pt/C de 20/80.

Los voltamperogramas del grupo de electrocatalizadores con relación metal/carbón 30/70 no son mostrados, pero sus parámetros electroquímicos son reportados en la Tabla 4.5

4.2.2 CO stripping y Área Electroquímicamente Activa

El experimento de CO stripping consiste en obtener un voltamperograma después de burbujear por 5 minutos CO en la solución electrolítica de 0.1M HClO₄ en donde se encuentra sumergido el electrodo de trabajo, al cual se le aplica un potencial de polarización de 0.1V para lograr la adsorción de una monocapa de CO sobre la superficie electroactiva. Del voltamperograma se obtienen picos en intervalos entre 0.5V y 1.0V/NHE que son integrados para calcular su área bajo la curva (Figuras 4.16 y 4.17) y usar esta área para calcular el área electroquímicamente activa.

El área electroquímicamente activa (AEA) expresada en m²·g_{Pt}⁻¹ de Pt de los 5 electrocatalizadores sintetizados, así como la del catalizador comercial Pt/C fueron determinadas usando la ecuación 4.1 [137] que es igual a la ecuación 2.33 [120], siendo la única diferencia, que ésta última, aparece normalizada con la carga de Pt y el área geométrica del electrodo.

$$AEA (m^2 \cdot g_{Pt}^{-1}) = \left(\frac{Q_{CO}}{420 \mu C \text{ cm}^{-2} \cdot L_{Pt} \cdot A_{geo}} \right) \cdot 10^5 \quad (ec. 4.1)$$

Donde Q_{CO} es la carga del CO stripping en μC y 420 μC cm⁻² es la carga teórica para la formación de una capa absorbida de CO, “L_{Pt}” es la carga de Pt en (μg_{Pt} cm⁻²) sobre el electrodo de trabajo y “A_{geo}” es el área de carbón vítreo en el electrodo de trabajo donde está depositado el electrocatalizador que es de 0.196 cm². Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 4.1.

Los voltamperogramas que resultan del experimento de CO Stripping de los electrocatalizadores Co₁₀₀-20Pt/C y Ni₁₀₀-20Pt/C se muestran en la Fig. 4.16. En los voltamperogramas de Co₁₀₀-20Pt/C y Ni₁₀₀-20Pt/C se detectan 2 picos en cada sistema.

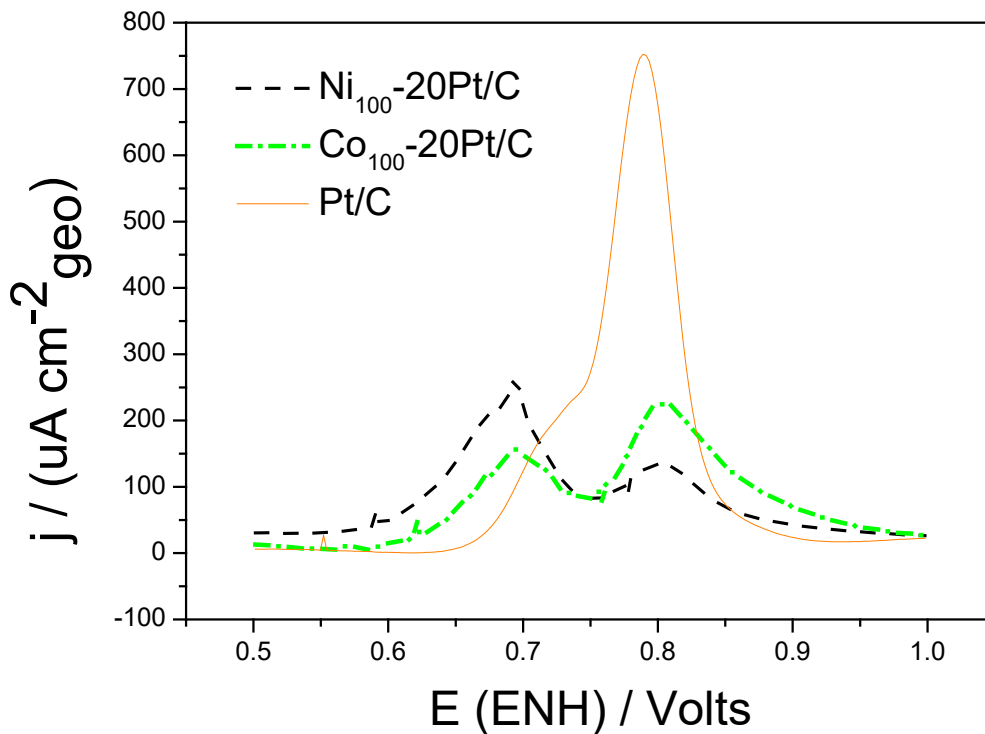


Figura 4.16. Voltamperograma, CO-stripping de Co₁₀₀-20Pt/C y Ni₁₀₀-20Pt/C.

Para la muestra Co₁₀₀-20Pt/C un primer pico aparece a 0.68 V/ENH y un segundo pico con mayor altura aparece hacia potenciales más positivos, a 0.78 V/ENH mientras que para la muestra Ni₁₀₀-20Pt/C, el primer pico y de mayor altura aparece a 0.69 y el segundo a 0.79V/ENH. En general los picos a 0.78 del Co₁₀₀-20Pt/C y el pico a 0.79 V/ENH del Ni₁₀₀-20Pt/C se atribuyen a la adsorción de CO sobre las partículas de Co y Ni decoradas con Pt. Sin embargo, los picos a 0.68 del Co₁₀₀-20Pt/C y 0.69 V/ENH del Ni₁₀₀-20Pt/C permanecen sin una única explicación clara ya que estos podrían estar asociados a posibles aglomeraciones de partículas de Pt tal como lo demostró Maillard et al. [132]. Otra posibilidad que pudiera explicar la existencia de dos picos ha sido también explorada por Urchaga et. al. [121,122], ellos sugirieron que la presencia de dos picos de CO puede presentarse debido a ciertos dominios de la superficie orientados preferencialmente. No obstante, en este trabajo, la presencia de dos picos en los voltamperogramas tiene más que ver con un efecto combinado entre, facetas, límites de grano, orientaciones cristalográficas y defectos

superficiales de las partículas ocasionadas por el mismo método de síntesis, así como de posibles aglomeraciones.

En un voltamperograma de Pt puro, Pt/C policristalino, típico suele aparecer un pico de CO a ~ 0.80 V/ENH como los de las se muestras en las Figuras 4.16 y 4.17.

Los voltamperogramas de CO stripping de los electrocatalizadores $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-20Pt/C}$ y Pt/C se muestran en la Figura 4.17. Los voltamperogramas de los electrocatalizadores sintetizados se comparan entre ellos y estos son contrastados con respecto al de Pt/C.

Los picos de CO de los tres electrocatalizadores sintetizados (Figura 4.17) son muy similares entre ellos y sólo difieren en alturas y por consecuencia en su área bajo la curva. Los picos de CO en esta Figura también muestran un patrón de crecimiento que parece estar asociado a la composición de los metales no nobles en cada electrocatalizador ya que a medida que aumenta la cantidad de Co o disminuye la cantidad de Ni, la altura del pico de CO aumenta.

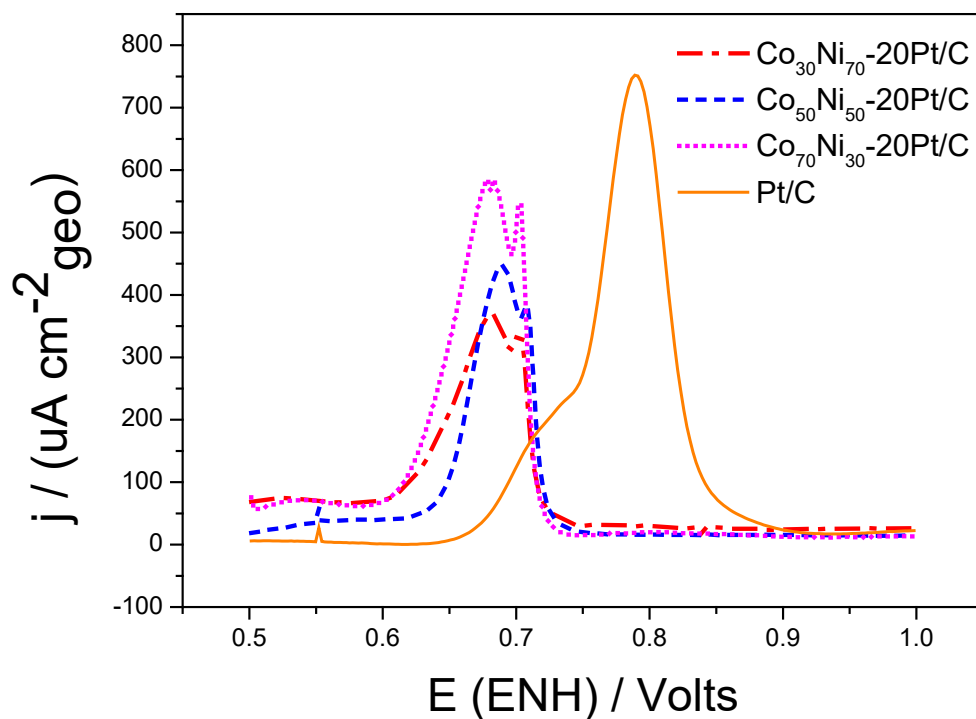


Figura 4.17. Voltamperogramas de CO-stripping de $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-20Pt/C}$ y Pt/C.

Los voltamperogramas de CO de los electrocatalizadores $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-20Pt/C}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-20Pt/C}$, referidos como sistemas bimetalicos, presentan dos picos como en el caso de los sistemas monometalicos ($\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$ y $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$), siin embargo, en estos últimos, la distancia entre picos es mayor, además de que la altura de los picos se invierte dependiendo de si la combinación es Co-Pt o Ni-Pt, mientras que en los electrocatalizadores de sistemas bimetalicos, los picos están muy cercanos uno del otro (a $\sim 0.68\text{V}$ y a $\sim 0.70\text{V/ENH}$).

Al comparar las Figuras 4.16 y 4.17 se nota que la posición de los picos en el eje de potencial de ambas imágenes sigue un patrón y que este es relevante ya que el comportamiento de los picos de CO stripping está claramente asociado a la composición de los metales decorados. Sin embargo, hasta la fecha no se tiene conocimiento de que este tipo asociaciones hayan sido abordados ni reportados por ningún grupo de investigación con los cuales se puedan contrastar los resultados de este trabajo.

La Figura 4.17 también permite reforzar la idea de que existe una influencia debida a la presencia del Co y/o Ni coexistiendo con Pt en los electrocatalizadores ya que ocasiona que los picos de CO aparezcan desplazados $>0.1\text{V/ENH}$ hacia potenciales más negativos comparados con los de Pt puro que suelen estar entre ~ 0.78 y 0.8V/ENH

4.2.3 Actividad Electrocatalítica

Para estudiar la cinética de reducción de oxígeno sobre los cinco electrocatalizadores se empleó la técnica de electrodo disco rotatorio combinada con voltamperometría lineal. Los electrodos de trabajo (materiales sintetizados depositados sobre carbón vítreo) fueron entonces inmersos en una solución de HClO_4 0.1M burbujeada con O_2 hasta saturación, con un OCP's (potenciales a circuito abierto, por sus siglas en inglés) registrados de entre 1.013V y 1.021V/NHE. La Figura 4.18 muestra curvas corriente-potencial, de sólo uno de los 5 materiales sintetizados, el $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$, estas curvas resultan de la voltamperometría lineal realizada a 4 velocidades de rotación diferentes.

Los barridos de potencial fueron catódicos y se realizaron en el intervalo de 1.0V a 0.05V/ENH a 20 mVs⁻¹.

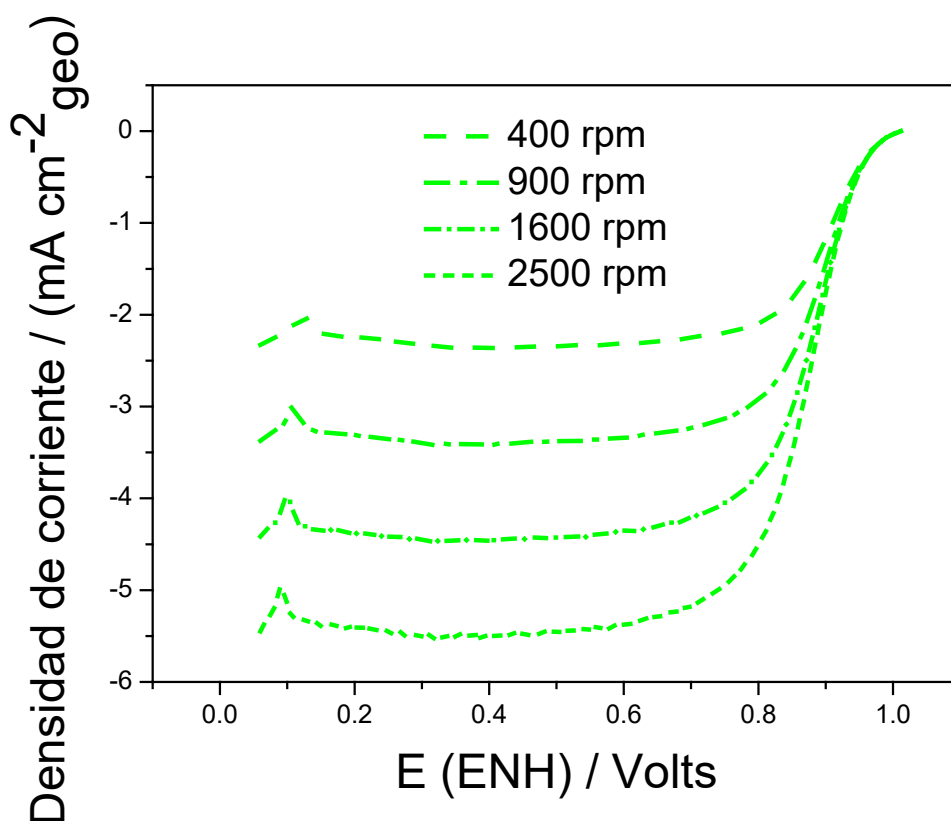


Figura 4.18. Curvas de Polarización a 400, 900, 1600 y 2500 rpm de Co₁₀₀-20Pt/C.

En la Figura 4.19 se presentan las curvas corriente-potencial de los cinco electrocatalizadores sintetizados más la del Pt comercial, realizadas a 1600 rpm cada una. Estas curvas, llamadas también curvas de polarización, se presentan por ser las más importantes debido a que de estas son extraídos los parámetros cinéticos para calcular las actividades másicas y específicas. Estas curvas replican el comportamiento de una típica curva de polarización (ver Figura 2.10). En el rango entre 1.0 y 0.95V/ENH se observa una zona gobernada por transferencia de carga “ j_c ” mientras que entre 0.7 y 0.8V/ENH se observa la típica zona de transferencia de masa “ j_L ”. La zona mixta de donde son extraídos y deducidos los valores cinéticos se encuentra entre 0.8 y 0.95V/ENH. Siendo el potencial de media onda muy similar en los 5 materiales sintetizados.

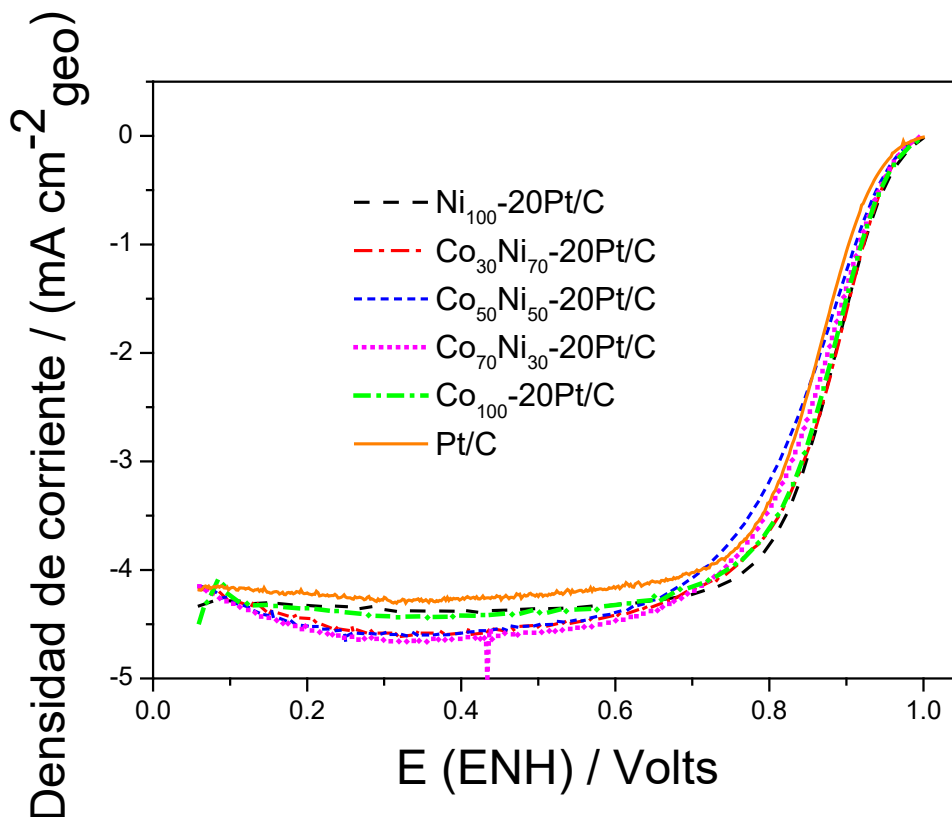


Figura 4.19. Curvas de Polarización a 1600 rpm de Ni₁₀₀-20Pt/C, Co₃₀Ni₇₀-20Pt/C, Co₅₀Ni₅₀-20Pt/C, Co₇₀Ni₃₀-20Pt/C, Co₁₀₀-20Pt/C y Pt/C.

Se realizaron al menos 3 mediciones para cada sistema para demostrar reproducibilidad. Todos los experimentos electroquímicos fueron corregidos por la caída óhmica (de 15 a 23 Ω). Los incrementos en la corriente límite “ j_L ” de los materiales sintetizados están asociados con el incremento de la difusión del oxígeno a través de la superficie del electrodo. Las curvas de reducción de oxígeno de los materiales sintetizados aparecen a aproximadamente 15mV desplazadas hacia más bajos sobrepotenciales (Figura 4.19) con respecto a la de Pt/C.

Los resultados hidrodinámicos de la RRO son mostrados en las gráficas de Koutecky-Levich (Figura 4.20). Esta gráfica relaciona la densidad de corriente “ j ” con la velocidad de rotación del electrodo “ w ”. Las mediciones de densidades de corriente “ j ” pueden ser expresados como corrientes límite “ j_L ” y la rotación como dependientes de esas corrientes límite.

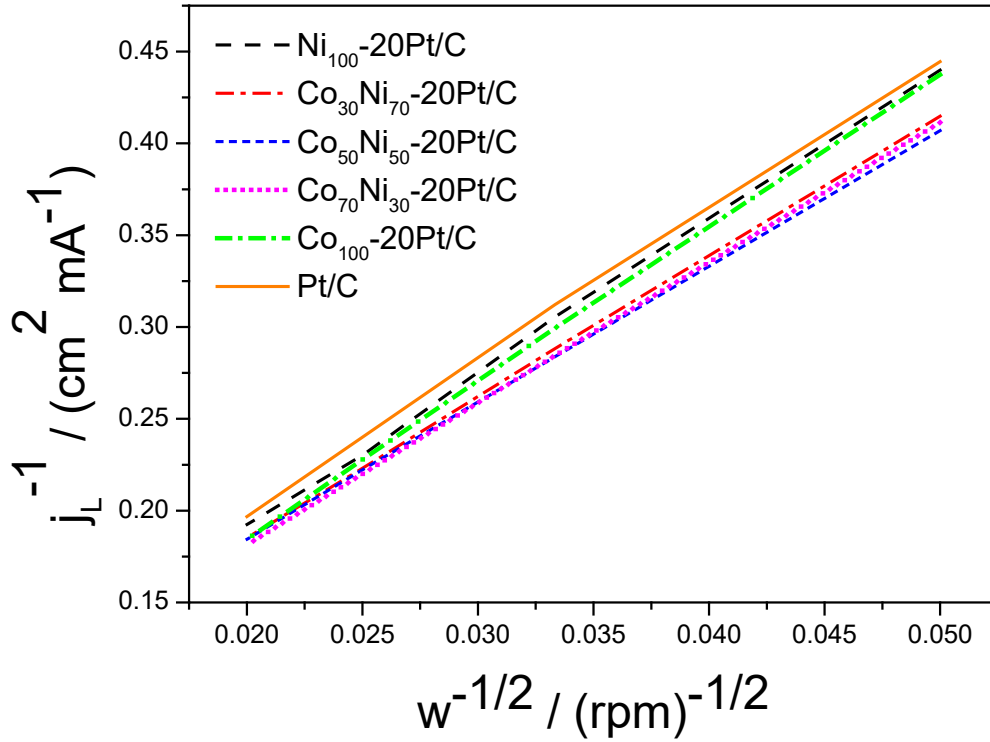


Figura 4.20. Gráficas de Koutecky-Levich de Ni₁₀₀-20Pt/C, Co₃₀Ni₇₀-20Pt/C, Co₅₀Ni₅₀-20Pt/C, Co₇₀Ni₃₀-20Pt/C, Co₁₀₀-20Pt/C y Pt/C.

Para el cálculo de la actividad másica se emplearon las ecuaciones 2.25, 2.26, 2.27 y 2.35 ya discutidas en la sección 2.

$$\frac{1}{j_{Total}} = \frac{1}{j_c} + \frac{1}{j_L} = \frac{1}{j_c} + \frac{1}{0.62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2}} \quad (ec. 2.25)$$

$$j_L = 0.62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} = B \cdot \omega^{1/2} \quad (ec. 2.26)$$

$$\frac{1}{j_{Total}} = \frac{1}{j_c} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_c} + \frac{1}{B \cdot \omega^{1/2}} \quad (ec. 2.27)$$

$$AM = \frac{j_c}{m_{Pt}} = \frac{j_c}{m_{Pt}} = \frac{(mA)}{(mg_{Pt})} \quad (ec. 2.35)$$

Sin embargo, cuando la velocidad de rotación del electrodo se expresa en rpm, la ecuación de la corriente límite queda expresada como:

$$j_L = 0.2 \cdot n \cdot F \cdot C \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \quad (\text{ec. 2.28})$$

Donde 0.2 es una cte. “C” es la concentración de oxígeno en el electrólito, “D” es el coeficiente de difusión del oxígeno en ácido perclórico, y “ ν ” es la viscosidad cinemática del ácido perclórico. “B” puede ser deducido de las gráficas de Koutecky-Levich (gráfica 4.20) y despejando “n” de la ecuación 2.28 podemos conocer el número de electrones transferidos que resultó en 3.8 siendo cercano al patrón de transferencia de 4 electrones.

Los parámetros calculados a partir de la caracterización electroquímica de los cinco electrocatalizadores sintetizados con relación en peso metal/carbón 50/50 se muestran en la Tabla 4.4, en esta tabla también se muestran los parámetros de Pt comercial, Pt/C. Los resultados de los tres electrocatalizadores sintetizados con relación en peso metal/carbón 30/70 se muestran en la Tabla 4.5. Este último grupo está compuesto únicamente por tres electrocatalizadores, un bimetalico Co₇₀Ni₃₀-20Pt/C y los dos monometalicos Co₁₀₀-20Pt/C y Ni₁₀₀-20Pt/C, ya que sus valores sólo se usaron como comparadores de la actividad másica cuando la cantidad de carbón varía. En ambos grupos de electrocatalizadores, las cargas fueron de $\sim 30 \mu\text{gPt} \cdot \text{cm}^{-2}$.

De la comparación entre los valores de las tablas 4.14 (electrocatalizadores con una relación metal/carbón, 50/50) y 4.15 (electrocatalizadores con una relación metal/carbón, 30/70) puede concluirse que la actividad másica no varía sustancialmente cuando se comparan electrocatalizadores con diferente contenido de carbón, pero con la misma composición elemental metálica.

La única diferencia notoria se presenta cuando se comparan las actividades específicas del electrocatalizador Ni₁₀₀-20Pt/C₇₀ comparado con el de Ni₁₀₀-20Pt/C. En general, los resultados numéricos de las Tablas 4.14 y 4.15 son muy similares.

Tabla 4.4. Parámetros obtenidos de la caracterización electroquímica de electrocatalizadores con relación en peso metal/carbón 50/50; AEA, tamaño de partícula, Actividad Específica, Actividad Másica y B_0 .

Catalizador	AEA (m²/g)	Actividad Específica @ 0.9V/RHE (mA/cm²)	Desv. Est. σ	Actividad Másica @ 0.9V/RHE (mA/mgPt)	Desv. Est. σ	$B_0 = 1/m$ (mA·cm²· rpm^{1/2})
Co ₁₀₀ - 20Pt/C	31.20	0.38	0.055	101	9.89	11.06 X 10 ⁻²
Co ₇₀ Ni ₃₀ - 20Pt/C	24.91	0.55	0.040	136	17.78	11.49 X 10 ⁻²
Co ₅₀ Ni ₅₀ - 20Pt/C	18.55	0.75	0.033	89	4.94	10.05 X 10 ⁻²
Co ₃₀ Ni ₇₀ - 20Pt/C	21.05	0.66	0.050	136	15.04	11.40 X 10 ⁻²
Ni ₁₀₀ -20Pt/C	32.30	0.34	0.040	112	10.5	11.23 X 10 ⁻²
Pt/C	49.60	0.18	0.002	103	5.5	12.10 X 10 ⁻²

Tabla 4.5. Parámetros obtenidos de la caracterización electroquímica de electrocatalizadores con relación en peso metal/carbón 30/70; AEA, tamaño de partícula, Actividad Específica, Actividad Másica y B_0 .

Catalizador	AEA (m²/g)	Actividad Específica @ 0.9V/RHE (mA/cm²)	Desv. Est. σ	Actividad Másica @ 0.9V/RHE (mA/mgPt)	Desv. Est. σ	$B_0 = 1/m$ (mA·cm²· rpm^{1/2})
Co ₁₀₀ - 20Pt/C ₇₀	29.95	0.46	0.050	103	8.9	11.06 X 10 ⁻²
Co ₇₀ Ni ₃₀ - 20Pt/C ₇₀	24.65	0.43	0.040	131	11.78	11.97 X 10 ⁻²

Ni ₁₀₀ - 20Pt/C ₇₀	34.65	0.53	0.040	113	11.5	11.37 X 10 ⁻²
---	-------	------	-------	-----	------	--------------------------

4.3. Cálculos computacionales

Después de que los resultados electroquímicos mostraron que los electrocatalizadores Ni₁₀₀-20Pt/C, Co₃₀Ni₇₀-20Pt/C y Co₇₀Ni₃₀-20Pt/C dentro del grupo de cinco electrocatalizadores presentados en esta tesis, eran los más activos para la RRO (basados en los resultados numéricos de AM y AE), se optó por realizar cálculos computacionales que ayudaran a explicar este comportamiento. Los estudios computacionales estuvieron basados en dos tipos diferentes de descriptores de la actividad electrocatalítica; el primero consta de cálculos de longitud de enlace Pt-Pt [185,186] y el segundo, del cálculo de energías de adsorción de dos especies intermedias que participan en la RRO, los adsorbatos O y OH [167-169]. Los resultados de este tipo de cálculos sólo se consideran como una aproximación a los fenómenos catalíticos reales que se llevan a cabo durante la RRO.

4.3.1 Longitud de enlace Pt₄₄ y Co_nNi_{6-n}-Pt₃₈ (0 ≤ n ≤ 6)

Para llevar a cabo los estudios tanto de longitud de enlace Pt-Pt como para el cálculo de energías de adsorción de adsorbatos fue necesario modelar nanopartículas con diferentes composiciones y que además estuvieran envueltas en Pt. Las nanopartículas modeladas Pt₄₄ y Co_nNi_{6-n}-Pt₃₈ (0 ≤ n ≤ 6) son presentadas en la Figura 4.21.

Para el modelado de las nanopartículas, no fue difícil optar por modelos octaédricos, ya que este tipo de configuraciones geométricas tienen expuestas facetas de bajos índices de Miller, tal como los planos (111) en las ocho caras. Además, se ha demostrado, al menos en sistemas basados en Pt, que los planos con los menores índices de Miller [47,187,188], así como tamaños de partícula nanométrico [189,190], son los mayores responsables de la actividad electrocatalítica debido a que estas dos condiciones ocasionan el incremento y disponibilidad de una mayor cantidad de sitios activos.

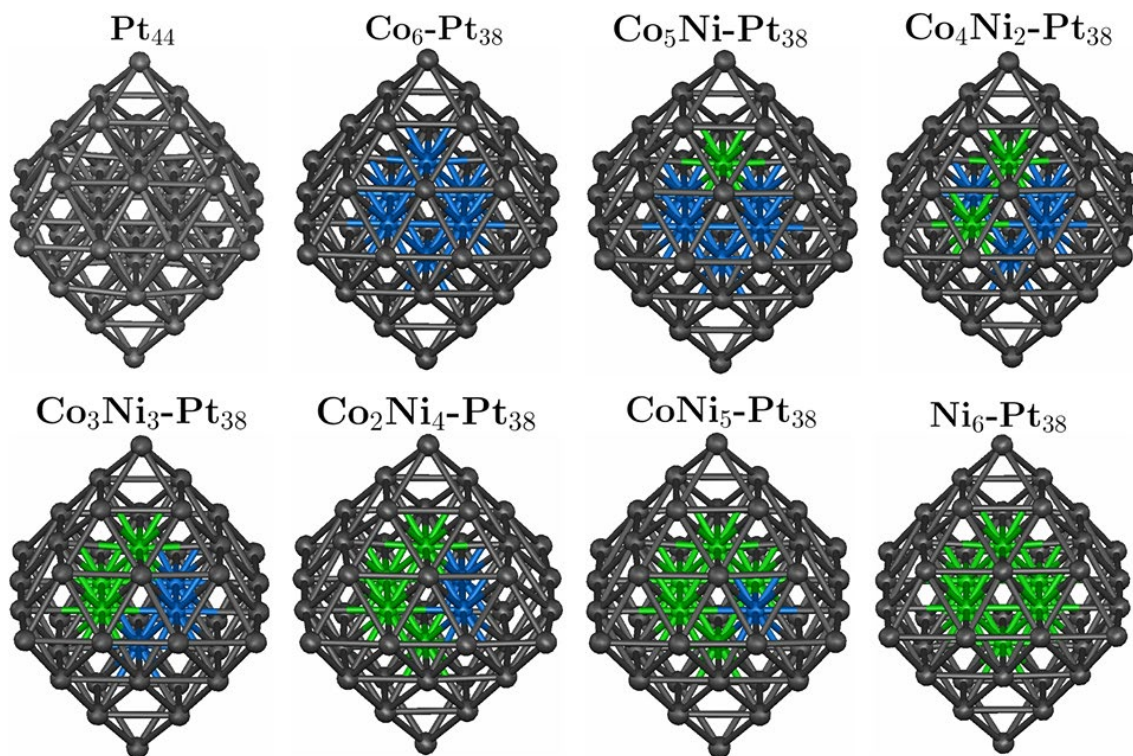


Figura 4.21. Estructuras de las partículas octaédricas modeladas Pt_{44} y $Co_nNi_{6-n}Pt_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$). Las partículas en color negro representan al Pt, las azules al Co y las verdes al Ni.

Cuando las longitudes de enlace Pt-Pt se acortan debido a las combinaciones del Pt con otros metales se ocasionan esfuerzos compresivos; estos esfuerzos ocasionan deformaciones de la misma naturaleza que llegan a ocasionar cambios en la forma geométrica de la nanopartícula, alterando a su vez las interacciones energéticas con los adsorbatos [184, 185]. Esta correlación composición-deformación-actividad puede presentar un comportamiento lineal tal como ha sido demostrado por Mukerjee *et. al.*

La figura 4.22 muestra la gráfica que correlaciona las longitudes de enlace Pt-Pt calculadas con cada una de las nanopartículas octaédricas modeladas, Pt_{44} y $Co_nNi_{6-n}Pt_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$). Las longitudes de enlace Pt-Pt son el valor promedio de todas las distancias de enlace Pt-Pt de los átomos localizados en la superficie de cada nanopartícula modelada.

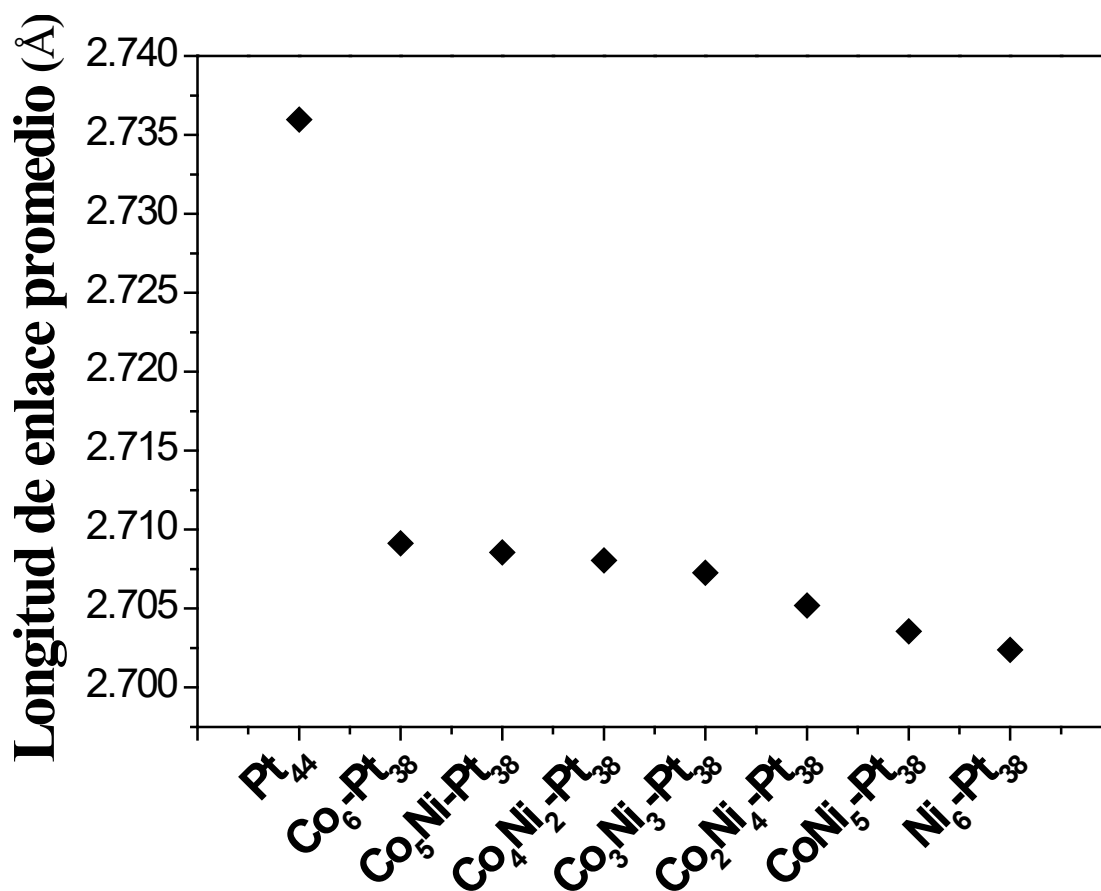


Figura 4.22. Longitudes de enlace Pt-Pt de las partículas octaédricas modeladas Pt₄₄ and Co_nNi_{6-n}-Pt₃₈ (0 ≤ n ≤ 6).

En la gráfica de la Figura 4.22 puede observarse que la longitud de enlace Pt-Pt de cada una de las nanopartículas modeladas, Co_nNi_{6-n}-Pt₃₈ (0 ≤ n ≤ 6), decrece con respecto a la de Pt puro, Pt₄₄. Este decrecimiento se da entre 0.027 y 0.034 Å debido a la combinación de los átomos de Ni y Co con los átomos de Pt. Este decrecimiento en las longitudes de enlace Pt-Pt resulta en una contracción generalizada de cada nanopartícula modelada Co_nNi_{6-n}-Pt₃₈ (0 ≤ n ≤ 6), lo que a su vez ocasiona una modificación en la energía con la cual se enlazarán o adsorberán las especies intermedias que participan en la RRO, como son el O y el OH.

4.3.2 Energías de adsorción de O sobre Pt₄₄ y Co_nNi_{6-n}-Pt₃₈ (0 ≤ n ≤ 6)

Para calcular las energías de adsorción promedio del O, esta especie tuvo que ser adsorbida sobre 8 diferentes sitios de cada nanopartícula modelada Pt₄₄ y Co_nNi_{6-n}-Pt₃₈ (0 ≤ n ≤ 6). En la Figura 3.1 fueron ilustrados mediante la nanopartícula Pt₄₄, las especies O y OH así como sus sitios de adsorción.

La Figura 4.23 por otro lado, muestra las energías relativas de adsorción del O sobre las partículas modeladas Co_nNi_{6-n}-Pt₃₈ (0 ≤ n ≤ 6) con respecto a las energías de la nanopartícula modelada de Pt puro, Pt₄₄.

Las nanopartículas modeladas Ni₆-Pt₃₈ y Co₆-Pt₃₈ de la Figura 4.23 presentan energías de adsorción menor que las de la nanopartícula Pt₄₄. Estos resultados estarían entonces en concordancia con resultados teóricos reportados por algunos investigadores [183,191,192]. Por ejemplo, Norskov et. al. [168] demostraron que los mejores electrocatalizadores para la RRO debían exhibir una energía de adsorción de oxígeno de 0.2 eV menor que la de Pt puro. Respecto de los resultados de los sistemas modelados, Co_nNi_{5-n} (1 ≤ n ≤ 5), que son mostrados en la Figura 4.23, estos también presentan energías relativas de adsorción de O menores (~0.12-0.25 eV) a las de Pt puro, Pt₄₄, al igual que los sistemas Ni₆-Pt₃₈ y Co₆-Pt₃₈. Este tipo de resultados indican que de hecho los sistemas bimetálicos CoNi-Pt deberían ser más activos para la RRO que el Pt puro. Sin embargo, no existen estudios teóricos con dos metales de transición no nobles recubiertos con Pt que pudieran reforzar estos resultados, los pocos estudios reportados que pudieran estar asociados a este trabajo comprenden o combinaciones entre metales nobles recubiertos con Pt [193-195] o combinaciones entre un metal noble y uno no noble recubiertos por Pt.

Por la parte experimental, también ha sido corroborado por Strasser et. al. [196,197] que las partículas bimetálicas M-Pt exhiben mayor actividad electrocatalítica que el Pt puro. Los trabajos de Adzic [164-166] por ejemplo, han corroborado que electrocatalizadores donde una aleación entre un metal noble y uno no noble recubierta con Pt son más activos para la RRO que el Pt puro. Además, este trabajo de tesis reporta el efecto que tiene la composición en sistemas que combinan Co y Ni (metales no nobles) recubiertos con Pt.

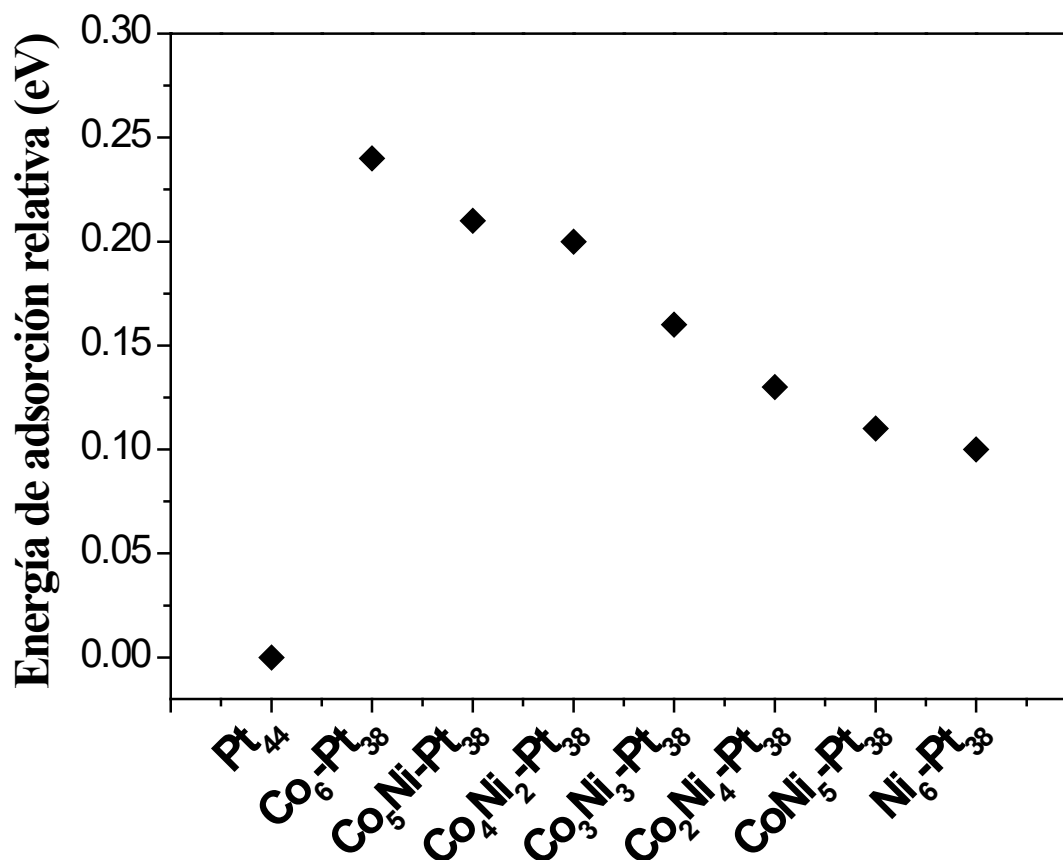


Figura 4.23. Energías relativas de adsorción de O sobre las partículas modeladas $\text{Co}_n\text{Ni}_{6-n}\text{-Pt}_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$) con respecto a la partícula modelada de Pt puro, Pt_{44} .

4.3.3 Energías de adsorción de OH sobre Pt_{44} y $\text{Co}_n\text{Ni}_{6-n}\text{-Pt}_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$)

Otro descriptor comúnmente empleado para estimar la actividad electrocatalítica de nanopartículas, es la energía de adsorción de la especie OH. Como en el caso previo, la molécula OH también fue adsorbida sobre 8 diferentes sitios de cada nanopartícula modelada Pt_{44} y $\text{Co}_n\text{Ni}_{6-n}\text{-Pt}_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$). La gráfica de la Figura 4.24 presenta las energías relativas de adsorción de OH sobre $\text{Co}_n\text{Ni}_{6-n}\text{-Pt}_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$) con respecto a Pt puro, Pt_{44} . En esta Figura se muestra que las nanopartículas $\text{Co}_n\text{Ni}_{6-n}\text{-Pt}_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$) presentan una menor energía de adsorción con respecto a las

de Pt puro, de hecho, las energías de adsorción de esta especie muestran la misma tendencia que la de la especie O discutidas previamente.

Es de hacerse notar, que tanto las energías de adsorción de O como las de OH decrecen cuando el número de átomos de Ni en las nanopartículas modeladas tiende a aumentar (Fig 4.23 y 4.24). Correlaciones entre energías de adsorción de especies intermedias de la RRO y composición de electrocatalizadores han sido poco abordados, sólo algunos trabajos como los de Zhang y Henkelman [194] han sido reportados. Este trabajo de investigación aborda este tipo de correlaciones porque pretende hacer una aportación a este respecto.

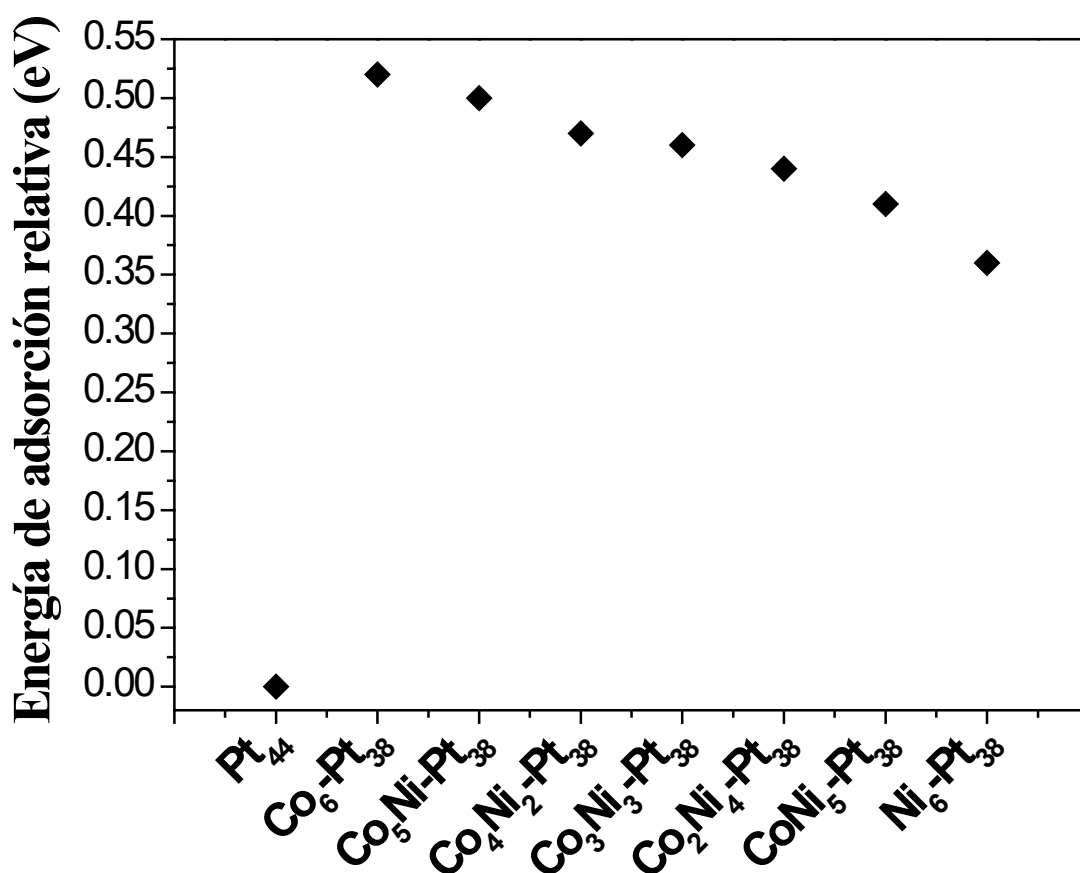


Figura 4.24. Energías relativas de adsorción de OH sobre las partículas modeladas $\text{Co}_n\text{Ni}_{6-n}\text{-Pt}_{38}$ ($0 \leq n \leq 6$) con respecto a la partícula modelada de Pt puro, Pt_{44} .

Por otro lado, los valores de energías relativas de adsorción de O y OH sobre las partículas modeladas $\text{Co}_n\text{Ni}_{5-n}\text{-Pt}_{38}$ ($1 \leq n \leq 5$) se encuentran precisamente entre los valores de $\text{Ni}_6\text{-Pt}_{38}$ y $\text{Co}_6\text{-Pt}_{38}$.

Pt₃₈; estos resultados siguen reforzando la idea de que combinaciones entre elementos de transición como Co y Ni al ser recubiertas con Pt presentan las mayores actividades electrocatalíticas en comparación con el Pt puro, como ya fue comprobado experimentalmente en las secciones anteriores.

4.4 Aplicación de los electrocatalizadores sintetizados como cátodos

Los parámetros cinéticos empleados para calcular la actividad electrocatalítica de los cinco nanocatalizadores sintetizados, así como los resultados de la simulación computacional en conjunto concluyeron que los electrocatalizadores bimetalicos y el monometalico Ni₁₀₀-20Pt/C presentan los valores más altos de AM y AE. La selección final de los electrocatalizadores que fueron empleados como cátodos recayó en los valores de AM y AE efectivamente pero también en los resultados de ICP-AA con los cuales se contaba para normalizar las cargas (Tabla 4.2), es decir, los de un sistema bimetalico Co₃₀Ni₇₀-20Pt/C y los de un sistema monometalico Ni₁₀₀-20Pt/C.

Para el análisis del desempeño (curvas de densidad de corriente-voltaje-densidad de potencia) de los cátodos en CCP, se fabricaron ensambles membrana-electrodo (EME) para ser integrados a una monocelda comercial de pruebas y así evaluar sus curvas de polarización.

En un estudio general de desempeño de EME's resulta complicado abordar todas las variables que afectan el comportamiento de estos, no obstante, muchas de esas variables pueden ser discriminadas o hacer aproximaciones sobre ellas porque ya han sido exploradas y reportadas, tal es el caso de variables como las cargas catalíticas de Pt [198], estudios sobre protocolos de activación [199-201], condiciones de operación de los electrodos de la celda [202], el efecto que tiene en el número de monoceldas apiladas de un stack en su desempeño final [203], etc. Nuestro grupo de investigación también ha reportado [204-206] en el pasado y establecido algunos criterios para analizar ensambles considerando algunas de las variables que afectan el desempeño de una CCP, de tal forma que las únicas variables que se consideraron en esta parte del trabajo fueron las cargas catalíticas de Pt en el ánodo.

La fabricación de un EME se logra mediante la formación de una estructura de tres capas: telas de difusión de gases, dos películas delgadas de electrocatalizador y la membrana polimérica al

centro. Lo anterior se consigue mediante la integración del electrocatalizador en ambas caras de la membrana Nafion® 212 (Dupont™ Fluoro Products) por la compactación ($200 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$) a 120°C de las telas de carbón (5cm^2), una anódica y otra catódica, sobre las cuales previamente han sido aplicadas las tintas catalíticas mediante pintado a mano (ver sección 3.9). Todas las tintas catalíticas para los ánodos del segundo grupo de EME se prepararon usando como catalizador al Pt Etek® mientras que dos tintas para cátodos fueron formadas a base de los electrocatalizadores $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-}20\text{Pt/C}$ y $\text{Ni}_{100}\text{-}20\text{Pt/C}$.

Primero se analizó el desempeño de 3 sistemas formados por Pt Etek® tanto en ánodo como en cátodo. Tres cargas de Pt (0.03 , 0.04 y $0.05 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$) en ánodo fueron evaluadas manteniéndose fija una muy baja carga de Pt en los cátodos ($0.075 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$) para conocer la carga de Pt óptima en ánodo.

Después se evaluaron los desempeños de los dos electrocatalizadores sintetizados seleccionados cómo cátodos. Para estas pruebas se emplearon los electrocatalizadores $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-}20\text{Pt/C}$ y $\text{Ni}_{100}\text{-}20\text{Pt/C}$ cómo cátodos y Pt Etek® como ánodos.

Finalmente se compararon los desempeños de los dos sistemas formados por los electrocatalizadores sintetizados con respecto a un sistema puramente formado por Pt Etek. Las cargas de Pt en estos tres ensambles fueron de $0.05 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ en ánodo y de $0.075 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ en cátodo.

La presión de los gases de alimentación de la monocelda en todas las pruebas fue de 30 PSI y los flujos de alimentación fueron de $150 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ de hidrógeno y de $200 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ de oxígeno, la temperatura de alimentación de ambos gases y la temperatura global de la monocelda fue mantenida durante toda la primera etapa de activación a 25°C mientras que las temperaturas de los gases y la temperatura global de la monocelda fueron mantenidas a 50°C durante la última etapa de activación.

El proceso de activación consistió en aplicar ciclos de voltaje al EME en seis etapas en un rango de 0.4 a 0.8 V , iniciando a un potencial fijo de 0.4 V por 60 minutos para después mantener por 5 minutos un potencial a circuito abierto, PCA, (etapa 1), en seguida a 0.6 V y mantenido durante 60 minutos y 5 minutos a PCA (etapa 2), repitiéndose este procedimiento cómo es mostrado en la Tabla 4.6. En la última etapa (etapa 6) se elevó la temperatura a 50°C tanto de gases de alimentación

como de la temperatura global de la monocelda y se fijó un potencial de 0.5V por 60 minutos para finalmente registrar las curvas de densidad de corriente-voltaje-densidad de potencia.

Tabla 4.6. Parámetros de activación de EME's.

Etapas	E (V)	Tiempo E (minutos)	Tiempo PCA (minutos)	Temperatura de celda (°C)
Etapa 1	0.4	60	5	25
Etapa 2	0.6	60	5	25
Etapa 3	0.8	60	5	25
Etapa 4	0.6	60	5	25
Etapa 5	0.4	60	5	25
Etapa 6	0.5	60	-	50

4.4.1 Desempeño de cátodos en Celda de Combustible

Todos los EME se caracterizaron en una monocelda de combustible con área geométrica activa de 5 cm² (Electrochem modelo EFC-25-04), este tipo de celdas (Fig. 4.25) están constituidas por dos placas colectoras metálicas y dos platos de grafito con un campo de flujo para el transporte de los gases. Para las pruebas de desempeño, se empleó un sistema comercial de celda de combustible marca Compucell GT (Electrochem 890B).

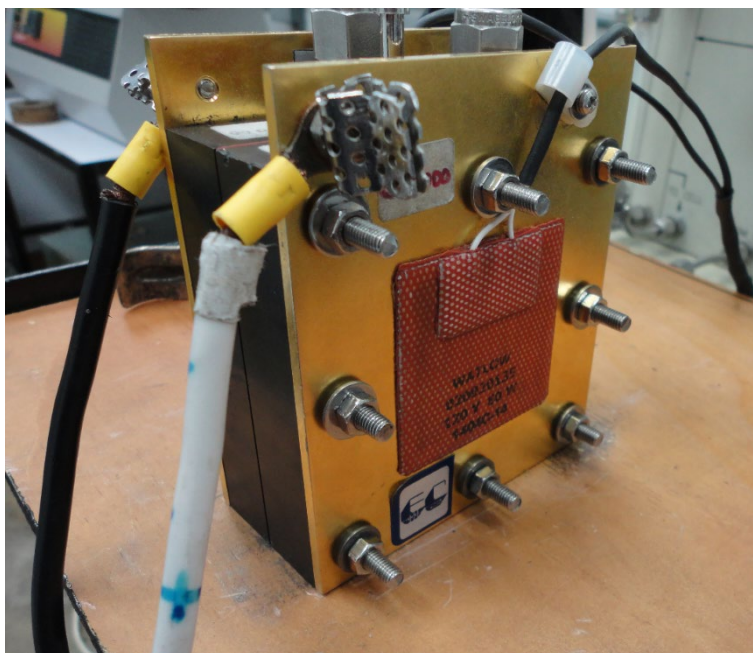


Figura 4.25. Celda Electrochem modelo EFC-25-04

La Figura 4.26 muestra las curvas de desempeño que sirvieron para evaluar los sistemas formados puramente por Pt Etek® (primer grupo). La variable fue la carga de Pt en ánodo. Esta Figura muestra una relación óptima entre densidad de corriente y densidad de potencia para el EME con carga de Pt en el ánodo de $0.05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$.

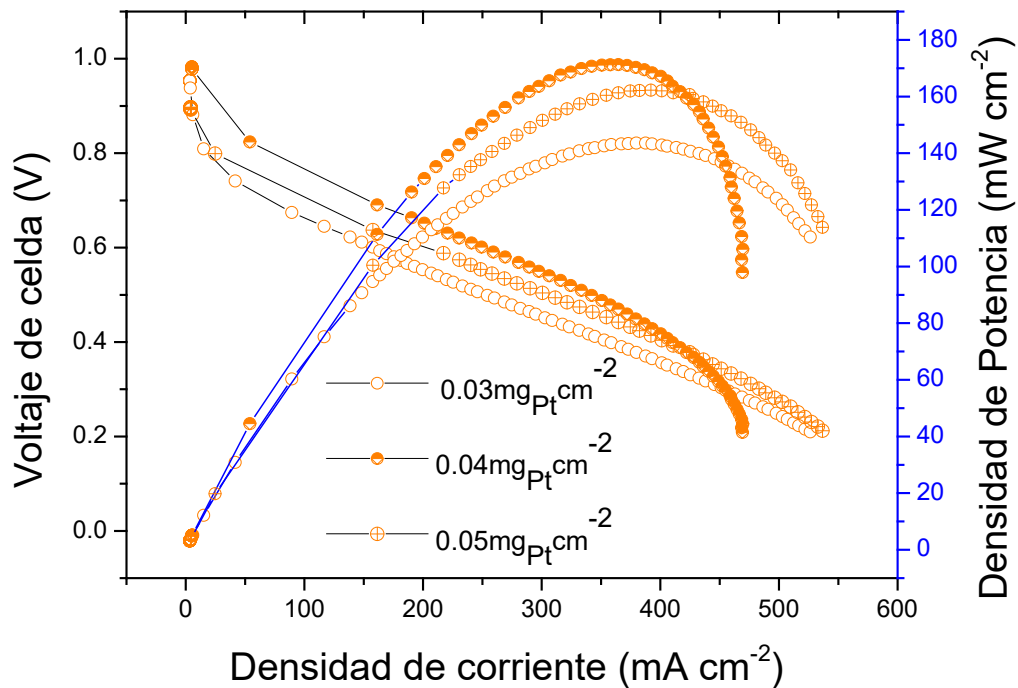


Figura 4.26. Curvas de desempeño con diferentes cargas de Pt en ánodo y con cargas fijas de $0.075 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ en cátodos.

La Figura 4.27 por otro lado muestra las curvas de desempeño del EME formado con cargas de Pt de $0.05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ en ánodo y de $0.075 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ en cátodo antes y después del proceso de activación. En esta Figura puede observarse el efecto que tiene el proceso de activación sobre el EME. Este efecto es claramente positivo ya que permite aumentar su densidad de corriente.

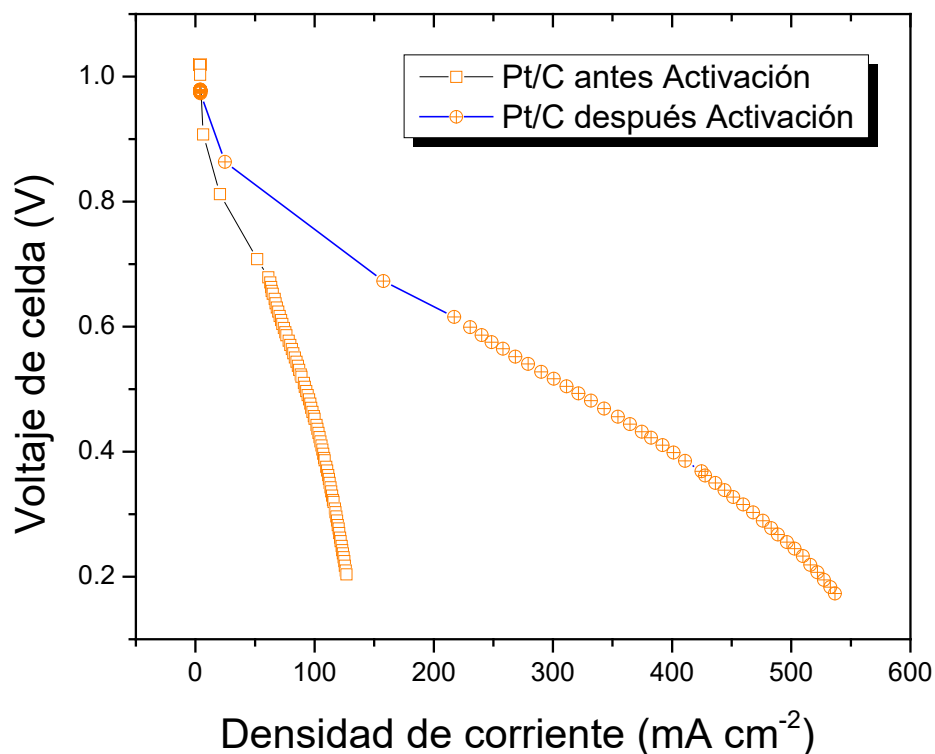


Figura 4.27. Curvas de desempeño de EME formado con carga de Pt en ánodo de $0.05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ y de $0.075 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ en cátodo. Antes y después de la activación

Finalmente, en la Figura 4.28 se observan las dos curvas de desempeño de los EME's formados por los nanocatalizadores $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$ y $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$ usados como cátodos y comparados con un EME formado enteramente por Pt/C ($0.05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ en todos los ánodos y de $0.075 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ en todos los cátodos). En esta Figura se observa que el EME fabricado a base de $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$ es el que presenta la mayor densidad tanto de corriente como de potencia. Los tres EME's fueron fabricados y caracterizados bajo las mismas condiciones.

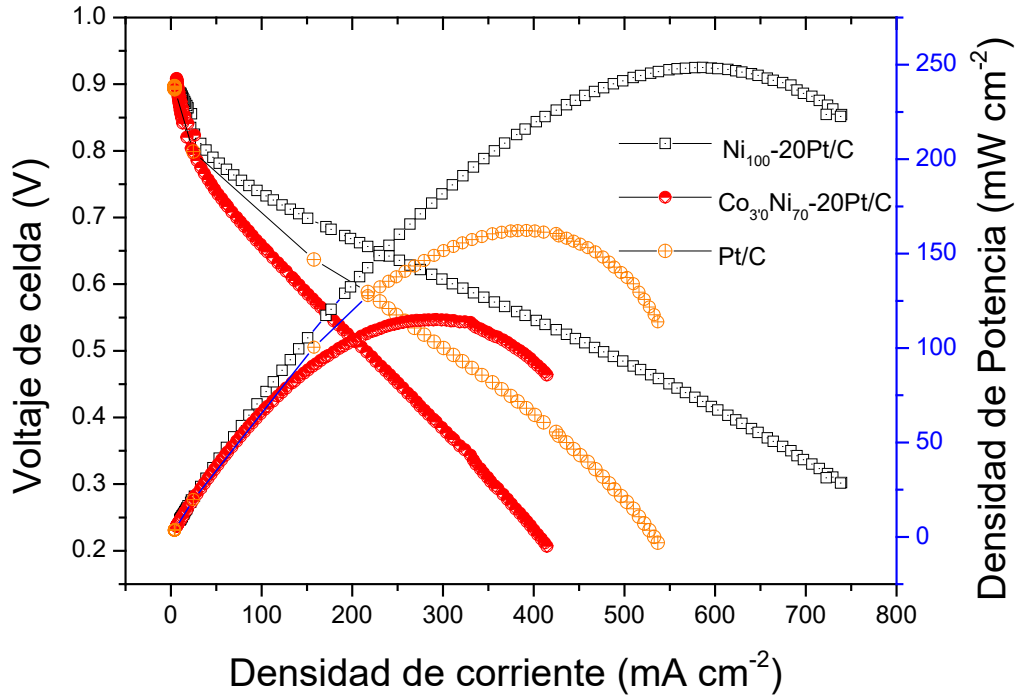


Figura 4.28. Curvas de desempeño de EME formado con carga de Pt en ánodo de $0.05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ y de $0.075 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ en cátodos

El EME fabricado con cátodo a partir de $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$ no logra superar al Pt/C, esto puede deberse a que las condiciones de pintado, así como las de preparación de tinta que deben ser optimizadas para alcanzar un mayor desempeño. Sin embargo, el comportamiento del EME con cátodo fabricado a partir del electrocatalizador $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$ es claramente superior en densidad de corriente y potencia al de Pt/C y por lo tanto resultó ser la mejor opción bajo estas condiciones.

CONCLUSIONES

Los cinco materiales nanocatalizadores sintetizados por mecanoquímica y desplazamiento galvánico, $\text{Co}_{100}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$ y $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$ son presentados en este trabajo de investigación y han mostrado ser activos para la RRO. Se reportan resultados cinéticos obtenidos de técnicas electroquímicas no estacionarias e hidrodinámicas, VL y EDR, logrando establecer que los electrocatalizadores $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-20Pt/C}$ presentan valores de Actividad Másica superiores ($\sim 40\%$) a los del Pt comercial, Pt/C, mientras que los resultados con los electrocatalizador $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$, son superiores en un $\sim 20\%$.

Las técnicas de caracterización física y electroquímica han permitido establecer que los electrocatalizadores sintetizados están conformados por partículas de tamaño nanométricas de metales de transición (Co, Ni y/o sus mezclas), decorados con Pt y dispersas en carbón Vulcan.

La molienda de alta energía y el desplazamiento galvánico han demostrado ser un buen método de síntesis combinado adecuado para obtener partícula de tamaño nanométrico y estas partículas metálicas sean decoradas con Pt, respectivamente, con el fin de fabricar electrocatalizadores en forma masiva.

El modelado de las partículas sintetizadas, así como los cálculos de las energías de adsorción de las especies intermedias de la RRO, O y OH sobre la superficie de esas partículas, han permitido un mejor entendimiento de por qué experimentalmente los sistemas; $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}\text{-20Pt/C}$, $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{-20Pt/C}$ y $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$ son más activos (valores de AM superiores al Pt/C) para la RRO.

El electrocatalizador $\text{Ni}_{100}\text{-20Pt/C}$ al ser empleado como cátodo en un ensamble EME e integrado a una CCP ha mostrado tener un alto desempeño, las mayores densidades tanto de corriente como de potencia. Este comportamiento es consistente con los resultados electroquímicos, ya que también resulta ser de los más activos entre los cinco electrocatalizadores

sintetizados. Y también es consistente con los cálculos teóricos que establecen que este material es el más activo para la RRO.

Bibliografía

- [1] D. Pimentel, L. E. Hurd, A. C. Bellotti, M. J. Forster, I. N. Oka, O. D. Sholes, R. J. Whitman. *Science; Food Production and the Energy Crisis*. 182 (1973) 443-449.
- [2] U. A. Schneider, P. Havlík, E. Schmid, H. Valin, A. Mosnier, M. Obersteiner, H. Böttcher, R. Skalsky, J. Balkovic, T. Sauer y S. Fritz. *Agricultural Systems; Impacts of population growth, economic development, and technical change on global food production and consumption* 104 (2011) 204–215.
- [3] J. R. Murray, M. J. Minor, N. M. Bradburn, R. F. Cotterman, M. Frankel, y A. E. Pisarski. *Science; Evolution of Public Response to the Energy Crisis*. 184 (1974) 257-263.
- [4] Ch. E. Dutilh y K. J. Kramer. *AMBIO; Energy Consumption in the Food Chain*. 29 (2000) 98-101.
- [5] M. King Hubbert. *Science; Energy from Fossil Fuels*. 109 (1949) 103-109.
- [6] M. Kummu, J. H. A. Guillaume, H. de Moel, S. Eisner, M. Flörke, M. Porkka, S. Siebert, T. I. E. Veldkamp y P. J. Ward. *Scientific Reports; The world’s road to water scarcity: shortage and stress in the 20th century and pathways towards sustainability*. 6 (2016) 01-16.
- [7] R. S. DeFries, T. Rudel, M. Uriarte y M. Hansen. *Nat. Geosci.; Deforestation driven by urban population growth and agricultural trade in the twenty-first century*. 3 (2010) 178-181.
- [8] C. McGlade y P. Ekins. *Nature; The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2 °C*. 8 (2015) 187-190.
- [9] G. Marland y R. M. Rotty. *Tellus B Chem Phys Metereol; Carbon dioxide emissions from fossil fuels, a procedure for estimation and results for 1950-1982*. 36B (1984) 232-261.
- [10] S. J. Davis, K. Caldeira, H. D. Matthews. *Science; Future CO₂ Emissions and Climate Change from Existing Energy Infrastructure*. 329 (2010) 1330-33.
- [11] J. W. Lund y T. L. Boyd. *Geothermics; Direct utilization of geothermal energy 2015 worldwide review* 60 (2016) 66-93.
- [12] E. Barbier. *Renew. Sust. Energ. Rev; Geothermal energy technology and current status: an overview*. 6 (2002) 3-65.
- [13] M. Cheng y Y. Zhu. *Energy Convers. Manage.; The state of the art of wind energy conversion systems and technologies: A review* 88 (2014) 332-347.
- [14] G. R. Timilsina, L. Kurdgelashvili y P. A. Narbel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews; Solar energy: Markets, economics and policies* 16 (2012) 449-465.
- [15] T. W. Hudiburg, B. E. Law, C. Wirth y S. Luyssaert. *Nature Climate Change Letter; Regional carbon dioxide implications of forest bioenergy production*. 1 (2011) 419-423.
- [16] H. Haberl, T. Beringer, S. C. Bhattacharya, K.-H. Erb y M. Hoogwijk. *Environmental Sustainability; The global technical potential of bio-energy in 2050 considering sustainability constraints*. 2 (2010) 394–403.

- [17] B. J. M. de Vries, D. P. van Vuuren, M. M. Hoogwijk. *Energy Policy; Renewable energy sources: Their global potential for the first-half of the 21st century at a global level: An integrated approach* 35 (2007) 2590-2610.
- [18] A. Evans, V. Strezov y T. J. Evans. *Renew. Sust. Energ. Rev.; Assessment of sustainability indicators for renewable energy technologies* 13 (2009) 1082-1088.
- [19] P. Friedlingstein, R. M. Andrew, J. Rogelj, G. P. Peters, J. G. Canadell, R. Knutti, G. Luderer, M. R. Raupach, M. Schaeffer, D. P. van Vuuren y C. Le Quéré. *Nature Geoscience; Persistent growth of CO₂ emissions and implications for reaching climate targets.* 7 (2014) 709-715.
- [20] I. Levin. *Nature; The balance of the carbon budget.* 488 (2012) 35-36
- [21] D. J. Wuebbles y A. K. Jain. *Fuel Process. Technology.; Concerns about climate change and the role of fossil fuel use* 71 (2001) 99-119.
- [22] W. J. Baumol. *Am. Econ. Rev.; Productivity Growth, Convergence, and Welfare: What the Long-Run Data Show* 76 (1986) 1072-1085.
- [23] H. Akimoto. *Science; Global Air Quality and Pollution* 302 (2003) 1716-1719
- [24] J. Rogelj, M. den Elzen, N. Höhne, T. Fransen, H. Fekete, H. Winkler., R. Schaeffer, F. Sha, K. Riahi y M. Meinshausen. *Nature; Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 °C.* 534 (2016) 631-639
- [25] P. V. Smith Jr. *Science; The Occurrence of Hydrocarbons in Recent Sediments from the Gulf of Mexico* 116 (1952) 437-439.
- [26] J. W. Swinnerton y V. J. Linnenbom. *Science; Gaseous Hydrocarbons in Sea Water: Determination.* 156 (1967) 1119-1120.
- [27] M. S. O'Neill, D. Loomis, V. H. Borja Aburto, D. Gold, I. Hertz-Picciotto y M. Castillejos. *J. Expo. Analysis Environ. Epidemiol.; Do associations between airborne particles and daily mortality in Mexico City differ by measurement method, region, or modeling strategy?* 14 (2004) 429-439.
- [28] L. W. Davis. *Scientific Reports; Saturday Driving Restrictions Fail to Improve Air Quality in Mexico City.* 7 (2017) 1-9
- [29] R. M. Navarro, M. A. Peña y J. L. G. Fierro. *Chem. Rev; Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass* 107 (2007) 3952-3991.
- [30] J. A. Turner. *Science; Sustainable Hydrogen Production.* 305 (2004) 972-974.
- [31] J. K. Norskov y C. H. Christensen. *Science; Toward Efficient Hydrogen Production at Surfaces* 312 (2006) 1322-1323.
- [32] E. Yeager. *Science; Fuel Cells* 134 (1961) 1178-1186
- [33] J.-H. Wee. *Renew. Sust. Energ. Rev.; Applications of proton exchange membrane fuel cell systems* 11 (2007) 1720-1738
- [34] G. Hoogers. *Fuel Cells Technology Handbook.* Ed. CRC. (2003).

- [35] I. E. L. Stephens, J. Rossmeisl y I. Chorkendorff. *Science*; Toward sustainable fuel Cells. 354 (2016) 1378-1379.
- [36] E. A. Fletcher y R. L. Moen. *Science*; Hydrogen and Oxygen from Water. 197 (1977) 1050-1056
- [37] A. L. Dicks. *J. Power Sources*; Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow 61 (1996) 113-124
- [38] R. D. Cortright, R. R. Davda y J. A. Dumesic. *Nature*; Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water 418 (2002) 964-967
- [39] Y. Wang , K. S. Chen, J. Mishler , S. C. Cho y X. C. Adroher. *Appl. Energy*; A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research. 88 (2011) 981-1007.
- [40] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang y J. Zhang. *J. Power Sources*; A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. 169 (2007) 221-238.
- [41] A. Heinzl y V.M. Barragán. *J. Power Sources*; A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. 84 (1999) 70-74.
- [42] M. K. Debe. *Nature*; Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. 486 (2012) 43-51.
- [43] Ch. Song, J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalyst Layers. Fundamentals and Applications*, Springer, (2003).
- [44] N. Sannes. *Fuel Cell Technology: Reaching towards commercialization*, Cap. 3; Ed. Springer Academic Press. (2006).
- [45] B. C. H. Steele, A. Heinzl. *Nature: Materials for fuel-cell technologies* 414 (2001) 345-352
- [46] O. T. Holton, J. W. Stevenson. *Platinum Metals Rev: The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. 57 (2013) 259–271.
- [47] Ch. Zhang, X. Shen, Y. Pan y Z. Peng. *Front. Energy*; A review of Pt-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction 11 (2017) 268–285
- [48] Y. Bing, H. Liu, L. Zhang, D. Ghosh y J. Zhang. *Chem. Soc. Rev*; Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. 39 (2010) 2184-2202
- [49] H. Yang. *Angew. Chem. Int. Ed*; Platinum-Based Electrocatalysts with Core–Shell Nanostructures 50 (2011) 2674 – 2676.
- [50] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis y R. R. Adzic. *Angew. Chem. Int. Ed.: Controlling the Catalytic Activity of Platinum-Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction with Different Substrates*. 44 (2005) 2132 –2135
- [51] J. J. Salvador-Pascual, S. Citalan-Cigarroa, O. Solorza-Feria. *J. Power Sources*; Kinetics of oxygen reduction reaction on nanosized Pd electrocatalyst in acid media. 172 (2007) 229-234
- [52] M. H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic y R. R. Adzic. *Langmuir*; Palladium Monolayer and Palladium Alloy Electrocatalysts for Oxygen Reduction 22 (2006) 10409-10415.

- [53] S. Alayoglu, P. Zavalij, B. Eichhorn, Q. Wang, A. I. Frenkel, y P. Chupas. ACS Nano; Structural and Architectural Evaluation of Bimetallic Nanoparticles: A Case Study of Pt@Ru Core@Shell and Alloy Nanoparticles 3 (2009) 3127-3137.
- [54] T. Reier, M. Oezaslan, and P. Strasser. ACS Catal; Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials.2 (2012) 1765-1772.
- [55] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe. J. Electrochem. Soc.; Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co. 146 (1999) 3750-3756
- [56] U. A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, Oxygen reduction on carbon supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 4181-4191.
- [57] E. Flores-Rojas, J. G. Cabañas-Moreno, J. F. Perez-Robles, O. Solorza-Feria. Mater Chem Phys; Mechanochemical synthesis of Co and Ni decorated with chemically deposited Pt as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. 183 (2016) 101-109.
- [58] E. Flores-Rojas, H. Cruz-Martinez, M.M. Tellez-Cruz, J. F. Perez-Robles, M.A. Leyva-Ramírez, P. Calaminici y O. Solorza-Feria. Int. J. Hydrogen Energy; Electrocatalysis of oxygen reduction on CoNi-decorated-Pt nanoparticles: A theoretical and experimental study. 41 (2016) 23301-23311.
- [59] E. Flores-Rojas, H. Cruz-Martinez, H. Rojas-Chávez, M. M. Tellez-Cruz, J. L. Reyes-Rodríguez, J. G. Cabañas-Moreno, P. Calaminici y O. Solorza-Feria. Electrocatal.; A combined DFT and experimental investigation of Pt-wrapped CoNi nanoparticles for the oxygen reduction reaction. <https://doi.org/10.1007/s12678-018-0474-2> [in press].
- [60] V. R. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley y J.K. Nørskov. Angew. Chem. Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure. 118 (2006) 2963-2967.
- [61] V. R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Maryrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, P.N. Ross y N.M. Markovic. Nat. Mater.; Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. 6 (2007) 241-247.
- [62] W. Yu, M. D. Porosoff y J. G. Chen. Chem. Rev.; Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts. 112 (2012) 5780-5817
- [63] R. Ghosh Chaudhuri y S. Paria. Chem Rev.; Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. 112 (2012) 2373-433.
- [64] M. Oezaslan, F. Hasché y P. Strasser. J. Phys. Chem. Lett.; Pt-Based Core-Shell Catalyst Architectures for Oxygen Fuel Cell Electrodes. 4 (2013) 3273-3291
- [65] M. Nesselberger, M. Roefzaad, R. F. Hamou, P. U. Biedermann, F. F. Schweinberger, S. Kunz, K. Schloegl, G. K. H.Wiberg, S. Ashton, U.Heiz, K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz. Nature Materials; The effect of particle proximity on the oxygen reduction rate of size-selected platinum clusters. 12 (2013) 919-924.
- [66] DOE-EERE. FCT fuel cells: types of fuel cells; 2009 https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html [05.28.10].

- [67] S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte and Direct Methanol Fuel Cells en A.J. Bard, M. Stratmann (Editores), Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 5, Cap. 8.3. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA. (2007).
- [68] T. J. Peckham, Y. Yang, S. Holdcroft: Proton Exchange Membranes en D.P. Wilkinson, J. Zhang, R. Hui, J. Fergus, X. Li (Eds.), Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance, Cap.3; Ed. CRC. (2010).
- [69] H. L. Yeager y A. Steck, J. Electrochem. Soc.; Electrochemical Science and Technology. 128 (1981) 1880-1888.
- [70] M. Wakizoe, O. A. Velez and S. Srinivasan, Electrochim. Acta; Analysis of proton exchange MEMBRANE FUEL CELL PERFORMANCE WITH ALTERNATE MEMBRANES. 40 (1995) 335-344
- [71] T. Sancho, J. Soler, M.P. Pina, J. Power Sources; Conductivity in zeolite–polymer composite membranes for PEMFCs. 169 (2007) 92-97.
- [72] A. Eguizábal, J. Lemus, M. Urbiztondo, O. Garrido, J. Soler, J.A. Blazquez y M.P. Pina, J. Power Sources; Novel hybrid membranes based on polybenzimidazole and ETS-10 titanasilicate type material for high temperature proton exchange membrane fuel cells: A comprehensive study on dense and porous systems. 196 (2011) 8994-9007.
- [73] S. S. Kosha: Principles of MEA preparation en W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Editores), Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3, Cap.43; Ed. John Wiley & Sons. (2003).
- [74] V. Mehta, J. Smith-Cooper, J. Power Sources; Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. 114 (2003) 32-52.
- [75] T. Cheng: Bipolar Plates and Plate Materials en D.P. Wilkinson, J. Zhang, R. Hui, J. Fergus, X. Li (Editores). Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance, Cap.5; Ed. CRC, (2010).
- [76] D. P. Wilkinson, O. Vanderleeden: Serpentine flow field design en W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Editores). Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3, Cap.27; Ed. John Wiley & Sons. (2003).
- [77] L. Carrette, K.A. Friedric, U. Stimming. Fuel Cells; Fundamentals and Applications. 1 (2001) 5-39.
- [78] T.V. Nguyen, W. He: Interdigitated flow field design en W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3, Cap.28; John Wiley & Sons. (2003).
- [79] R. Chang. Chemistry. 5th Ed. New York: Mc. Graww-Hill. (2000).
- [80] A. J. Appleby. Characteristics of Fuel Cell Systems. En: Blomen LJMJ, Mugerva MN (editors). Fuel cell systems. Ed. New York: Plenum Press (1993) 157-197.
- [81] A. Hamnett A y W. Vielstich. Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications V.1. 1st ed. West Sussex, Ed. John Wiley & Sons; (2003).

- [82] L. Wang, A. Husar, T. Zhou y H. Liu. *Int. J. Hydrogen Energy*; A parametric study of PEM fuel cell performances. 28 (2003) 1263-1272.
- [83] S. Srinivasan, L. Krishnan, C. Marozzi: *Fuel Cell Principles* en S. Srinivasan, *Fuel Cells: from Fundamentals to Applications*, Parte II, Cap. 4; Springer Science, 2006.
- [84] Y. W. Rho, O. A. Velev y S. Srinivasan. *J. Electrochem. Soc.*; Mass Transport Phenomena in Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using O₂/He, O₂/Ar, and O₂/N₂ Mixtures. 141 (1994) 2084-2089.
- [85] P. D. Beattie, V. I. Basura, S. Holdcroft. *J. Electroanal. Chem.*; Temperature and pressure dependence of O₂ reduction at Pt|Nafion® 117 and Pt|BAM® 407 interfaces. 468 (1999) 180-192
- [86] L. R. Jordan, A.K. Shukla, T. Behrsing, N.R. Avery, B.C. Muddle y M. Forsyth. *J. Power Sources*; Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance. 86 (2000) 250-254
- [87] M. Cappadonia, J. W. Erning, S. M. Saberi Niaki y U. Stimming. *Solid State Ion.*; Conductance of Nafion 117 membranes as a function of temperature and water content. 77 (1995) 65-69.
- [88] S. Motupally, A. J. Becker y J. W. Weidner. *J. Electrochem. Soc.*; Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes. 147 (2000) 3171-3177.
- [89] W. K. Lee, C.H. Ho, J.W. Van Zee y M. Murthy. *J. Power Sources*; The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell. 84 (1999) 45-51.
- [90] E. Clementi. *J. Phys. Chem.*; Quantum Mechanical Calculations of Molecular Properties and Mulliken's Influence in Their Developments. 84 (1980a) 2122-2134.
- [91] K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd. Prefacio. *Reviews in Computational Chemistry*. Ed. VCH Publishers Inc. 1 (1989).
- [92] A. J. Hopfinger. *J. Med. Chem.*; Computer-Assisted Drug Design. 28 (1985) 1133.
- [93] J. Cuevas y F. Cortés. *Introducción a la química computacional*. Ed. Fondo de Cultura Económica. (2003).
- [94] J. B. Foresman y Æ Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian Inc. Pitsburg 1995.
- [95] Ira N. Levin. *Química Cuántica*. Ed. Prentice Hall (2001)
- [96] J. Goodisman : *Diatomic Interaction Potential Theory, Vol.2 ; Applications*, Academic Press, New York and Lodon, 1973.
- [97] D. A. McQuaire. *Quantum Chemistry*. University Science Books. 1983.
- [98] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*; Inhomogeneous Electron Gas. 136 (1964) B864.
- [99] M. G. Medvedev, I. S. Bushmarinov, Jianwei Sun, J. P. Perdew y K. A. Lyssenko. *Science*; Density functional theory is straying from the path toward the exact functional 355 (2017) 49-52.

- [100] G. Geudtner, P. Calaminici, J. Carmona-Espindola, J.M. del Campo, V.D. Domínguez-Soria, R.F. Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, A.M. Köster, J.U. Reveles, T. Mineva, J.M. Vásquez-Pérez, A. Vela, Bernardo Zúñiga-Gutierrez, D.R. Salahub, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2 (2012) 548-555.
- [101] A.M. Koster, G. Geudtner, A. Alvarez-Ibarra, P. Calaminici, M.E. Casida, J. Carmona-Espindola, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, A. de la Lande, F. Janetzko, J.M. del Campo, D. Mejia-Rodriguez, J.U. Reveles, J. Vasquez-Perez, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez, D.R. Salahub, deMon2k, Version 4, The deMon developers, Cinvestav, Mexico City (2016).
- [102] W. Kohn y L. J. Sham. Physical Review; Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. 140 (1965) A1133-A1138.
- [103] E.G. Lewars, Computational Chemistry. Cap. 7; Ed. Springer Science+Business Media B.V. 2011.
- [104] G. Kokkinidis. J. Electroanal. Chem.; Underpotetntial deposition and electrocatalysis. 201 (1986) 217-236.
- [105] P. T. Kissinger y W. R. Heineman. J. Chem. Educ.; Cyclic Voltammetry. 60 (1983) 702-706.
- [106] G. A. Mabbott. J. Chem. Educ.; An Introduction to Cyclic Voltammetry Volume 60 (1983) 697-702.
- [107] R. G. Compton y C. E. Banks. Ed. World Scientific. Understanding Voltammetry. 2007
- [108] N. Ramaswamy y S. Mukerjee. Advances in Physical Chemistry; Fundamental Mechanistic Understanding of Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt and Non-Pt Surfaces: Acid versus Alkaline Media. (2012) 1-17.
- [109] H. S. Wroblowa Yen-Chi-Pan y G. Razumney. J. Electroanal. Chem.; Electroreduction of oxygen A New Mechanistic Criterion. 69 (1976) 195-201
- [110] E. Yeager. Electrochim. Acta. Electrocatalysis for O₂ reduction. 29 (1984) 1527-1537
- [111] D. B. Sepa, M. V. Vojnovic, y A. Damjanovic. Electrochim. Acta; Kinetics and mechanism of O₂ reduction at Pt in alkaline solutions. 25 (1980) 1491-1496.
- [112] A. Damjanovic, M. A. Genshaw y J. O'M. Bockris. J. Chem. Phys.; Distinction between Intermediates Produced in Main and Side Electroic Reactions. 45 (1966) 4057-4059.
- [113] D. B. Sepa, M. V. Vojnovic, L. M. Vracar, y A. Damjanovic. Electrochim. Acta; Different views regarding the kinetics and mechanisms of oxygen reduction at Pt and Pd electrodes. 32 (1987) 129-134.
- [114] W. Xia, A. Mahmood, Z. Liang, R. Zou y Sh. Guo. Angew. Chem. Int. Ed; Earth-Abundant Nanomaterials for Oxygen Reduction 54 (2015) 2-29.
- [115] F. Opekar, y P. J. Beran. J. Electroanal, Chem.; Rotating Disks Electrodes 69 (1976) 1-105.
- [116] J. Gonzalez, C. Real, L. Hoyos, R. Miranda y F. Cervantes. J. Electroanal. Chem.; Characterization of the hydrodynamics inside a practical cell with a rotating disk electrode 651 (2011) 150-159.
- [117] J. Masa, C. Batchelor-McAuley, W. Schuhmann, y R. G. Compton. Nano Research; Koutecky–Levich analysis applied to nanoparticle modified rotating disk electrodes: Electrocatalysis or misinterpretation? 7 (2014) 71-78.

- [118] S. Beyhan, N. E. Şahin, S. Pronier, J. M. Léger y F. Kadirgan. *Electrochim. Acta*; Comparison of oxygen reduction reaction on Pt/C, Pt-Sn/C, Pt-Ni/C, and Pt-Sn-Ni/C catalysts prepared by Bönemann method: A rotating ring disk electrode study. 151 (2015) 565-573.
- [119] S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller. *Science*; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. 60 (1938) 309-318.
- [120] J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melian y J. Pérez Peña. *J. Chem. Educ.*; Determination of the real surface area of Pt electrodes by Hydrogen absorption using Cyclic Voltammetry. 77 (2000) 1195-1197.
- [121] P. Urchaga, S. Baranton, C. Coutanceau y G. Jerkiewicz. *Langmuir*; Electro-oxidation of CO_{chem} on Pt nanosurfaces: solution of the peak multiplicity puzzle. 28 (2012) 3658-3663.
- [122] P. Urchaga, S. Baranton y C. Coutanceau. *Electrochim. Acta*; Changes in CO_{chem} oxidative stripping activity induced by reconstruction of Pt (1 1 1) and (1 0 0) surface nanodomains. 92 (2013) 438-445.
- [123] Z. Jussys, J. Kaiser y R.J. Behm. *Chem. Chem. Phys*; Electrooxidation of CO and H₂ mixtures on a carbon-supported /CO Pt catalyst-a kinetic and mechanistic study by differential electrochemical mass spectrometry. 3 (2001) 4650-4660.
- [124] D. Chen, Q. Tao, L. W. Liao, S. X. Liu, Y. X. Chen y S. Ye. *Electrocatalysis*; Determining the active surface area for various platinum electrodes. 2 (2011) 207-2199.
- [125] O. V. Cherstiouk, P. A. Simonov, V. I. Zaikovskii, E.R. Savinova. *J. Electroanal. Chem.*; CO monolayer oxidation at Pt nanoparticles supported on glassy carbon electrodes. 554/555 (2003) 241-251
- [126] K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz, B. B. Blizanac, V. Stamenkovic, P. N. Ross, N. M. Markovic. *Electrochimica Acta*; CO surface electrochemistry on Pt-nanoparticles: A selective review. 50 (2005) 5144–5154
- [127] J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J. M. Feliu y A. Aldaz. *Electrochemistry Communications*; CO monolayer oxidation on semi-spherical and preferentially oriented (100) and (111) platinum nanoparticles. 8 (2006) 189-194.
- [128] Anderson, J. R. *Structure of Metallic Catalysts*; Academic: London, (1975).
- [129] T. Biegler, D. A. J. Rand y R. J. Woods. *Electroanal. Chem.*; LIMITING OXYGEN COVERAGE ON PLATINIZED PLATINUM; RELEVANCE TO DETERMINATION OF REAL PLATINUM AREA HYDROGEN ADSORPTION 29 (1971) 269.
- [130] F. Maillard, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova y U. Stimming. *Faraday Discuss.*; Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility. 125 (2004) 357-377
- [131] M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B. B. Blizanac, T. Tomoyuki, P. N. Ross y N. M. Markovic. *J. Am. Chem. Soc.*; The Effect of the Particle Size on the Kinetics of CO Electrooxidation on High Surface Area Pt Catalysts. 127 (2005) 6819-6829
- [132] F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E. R. Savinova, S. Weinkauff y U. Stimming. *Phys. Chem. Chem. Phys.*; Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation. 7 (2005) 385-393

- [133] C. Coutanceau, P. Urchaga y S. Baranton. *Electrochemistry Communications*; Diffusion of adsorbed CO on platinum (100) and (111) oriented nanosurfaces. 22 (2012) 109-112
- [134] A. B. Anderson y N. M. Neshev. *Journal of The Electrochemical Society*; Mechanism for the Electro-oxidation of Carbon Monoxide on Platinum, Including Electrode Potential Dependence. 149 (2002) E383-E388
- [135] D. F. van der Vliet, Ch. Wang, D. Li, A. P. Paulikas, J. Greeley, R. B. Rankin, D. Strmcnik, D. Tripkovic, N. M. Markovic, y V. R. Stamenkovic. *Angew. Chem.*; Unique Electrochemical Adsorption Properties of Pt-Skin Surfaces. 124 (2012) 3193 -3196
- [136] K. J. J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B.B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz y N.M. Markovic. *Electrochimica Acta*; Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. 53 (2008) 3181-3188.
- [137] Y. Garsany, O.A. Baturina, K.E. Swider-Lyons y S.S. Kocha, *Experimental Methods for quantifying the activity of platinum electrocatalysts for the oxygen reduction reaction*, *Anal. Chem.* 82 (2010) 6321-6328.
- [138] J. S. Benjamin. *Sci Amer.* ;Mechanical alloying. 234 (1976) 40-48.
- [139] J. S. Benjamin, E. Arzt y L. Schultz (editores). *New materials by mechanical alloying techniques*. Oberursel, Germany: DGM Informationgesellschaft, (1989) 03-18.
- [140] J. S. Benjamin. *Metal Powder Rep.*; Mechanical alloying - A perspective. 45 (1990) 122-127
- [141] J. Y. Huang, Y. K. Wu, H. Q. Ye y K. Lu. *Nanostructured Materials*. Allotropic transformation of cobalt induced by ball milling. 6 (1995) 723-726
- [142] L. Aymard, B. Dumont, G. Viau, *Production of Co-Ni alloys by mechanical alloying*, *J. Alloys Compd.* 242 (1996) 108-113.
- [143] C. Suryanarayana. *Progress in Materials Science: Mechanical alloying and milling*. 46 (2001) 1-184.
- [144] C. Suryanarayana, E. Ivanov, V.V. Boldyrev. *Materials Science and Engineering; The science and technology of mechanical alloying*. 304-306 (2001) 151-158.
- [145] E. L. Fokina N. I. BudimV. G. KochnevG. G. Chernik. *Journal of Materials Science: Planetary mills of periodic and continuous action* 39 (2004) 5217-5221 .
- [146] X. Xia , Y. Wang , A. Ruditskiy, Y. Xia. *Adv. Mater: 25th Anniversary Article: Galvanic Replacement: A Simple and Versatile Route to Hollow Nanostructures with Tunable and Well-Controlled Properties* 25 (2013) 6313-6333.
- [147] A. J. Bard y L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. EUA. John Wiley and Sons, Inc. 2001.
- [148] J. M. Petroski, Z. L. Wang, T. C. Green, M. A. El-Sayed , *Surf. Sci: Kinetically Controlled Growth and Shape Formation Mechanism of Platinum Nanoparticles*. 380 (1997) 302-310.

- [149] J. Li, H. Qian, H. Chen, Z. Zhao, K. Yuan, G. Chen, A. Miranda, X. Guo, Y. Chen, N. Zheng, M. S. Wong y J. Zheng. *Nat. commun.*; Two distinctive energy migration pathways of monolayer molecules on metal nanoparticle surfaces. 7 (2016) 10749-10757
- [150] W. Zhang, J. Yang y X. Lu. *ACS Nano*; Tailoring Galvanic Replacement Reaction for the Preparation of Pt/Ag Bimetallic Hollow Nanostructures with Controlled Number of Voids. 6 (2012) 7397-7405.
- [151] D. A. Cantane, F.E.R. Oliveira, S.F. Santos y F.H.B. Lima. *Applied Catalysis B: Environmental.*; Synthesis of Pt-based hollow nanoparticles using carbon-supported Co@Pt and Ni@Pt core-shell structures as templates: Electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction 136-137 (2013) 351–360
- [152] J.L. Reyes-Rodríguez, A. Velázquez-Osorio, D. Bahena-Uribe, J. Roque y O. Solorza-Feria. *MRS Communications*; Influence of the injection temperature on the size of Ni–Pt polyhedral nanoparticles synthesized by the hot-injection method. 7 (2017) 947-952.
- [153] R. Liu y A. Sen. *Chem. Mater.*; Unified Synthetic Approach to Silver Nanostructures by Galvanic Displacement Reaction on Copper: From Nanobelts to Nanoshells. 24 (2012) 48-54.
- [154] C. Chen, Y. Kang, Z. Huo, Z. Zhu, W. Huang, H.L. Xin, J.D. Snyder, D. Li, J.A. Herron, M. Mavrikakis, M. Chi, K.L. More, Y. Li, N.M. Markovic, G.A. Somorjai, P. Yang, V.R. Stamenkovic. *Science*; Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces, 343 (2014) 1339-1343.
- [155] J. Greeley y J.K. Nørskov. *Electrochim. Acta*: Electrochemical dissolution of surface alloys in acids: Thermodynamic trends from first-principles calculations 52 (2007) 5829–5836
- [156] P. J. Ferreira, G. J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha y H. A. Gasteiger. *J. Electrochem. Soc.*; Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells 152 (2005) A2256-A2271.
- [157] K. Sasaki, Y. Mo, J.X. Wang, M. Balasubramanian, F. Uribe, J. McBreen y R.R. Adzic. *Electrochim. Acta.*; Pt submonolayers on metal nanoparticles - novel electrocatalysts for H₂ oxidation and O₂ reduction. 48 (2003) 3841-3849
- [158] S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, S. Riffat y Ch-J Liu. *J. Mater. Chem.*; A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells. 5 (2017) 1808-1825.
- [159] X. Wang, Y. Orikasa y Y. Uchimoto. *ACS Catal.*; Platinum-Based Electrocatalysts for the Oxygen-Reduction Reaction: Determining the Role of Pure Electronic Charge Transfer in Electrocatalysis. 6 (2016) 4195-4198.
- [160] E. Antolini, J.R.C. Salgado, M.J. Giz, E.R. Gonzalez. *Int. J. Hydrogen Energy*; Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt–Co electrocatalysts in PEMfuel cells. 30 (2005) 1213-1220.
- [161] S. Mukerjee, S. Srinivasan y Manuel P. Soriaga. *J. Electrochem. Soc.*; Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction. 142 (1995) 1409-1422.

- [162] V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, y N. M. Markovic. *J. Phys. Chem. B; Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt₃Ni and Pt₃Co Alloy Surfaces*. 106 (2002) 11970-11979
- [163] L. Zhang, R. Iyyamperumal, D. F. Yancey, R. M. Crooks y G. Henkelman. *ACS nano; Design of Pt-Shell Nanoparticles with Alloy Cores for the Oxygen Reduction Reaction*. 7 (2013) 9168-9172.
- [164] K. Gong, W.-F. Chen, K. Sasaki, D. Su, M. B. Vukmirovic, W. Zhou, E. L. Izzo, C. Perez-Acosta, P. Hirunsit, P. B. Balbuena, R. R. Adzic. *J. Electroanal. Chem.; Platinum-monolayer electrocatalysts: Palladium interlayer on IrCo alloy core improves activity in oxygen-reduction reaction*. 649 (2010) 232–237
- [165] K. A. Kuttiyiel, K. Sasaki, Y. M. Choi, D. Su, P. Liu y R. R. Adzic. *Energy Environ. Sci.; Bimetallic IrNi core platinum monolayer shell electrocatalysts for the oxygen reduction reaction*. 5 (2012) 5297-5304.
- [166] Y. M. Choi, K. A. Kuttiyiel, J. P. Labis, K. Sasaki, G.-G. Park, T.-H. Yang y R. R. Adzic. *Top Catal; Enhanced Oxygen Reduction Activity of IrCu Core Platinum Monolayer Shell Nano-electrocatalysts*. 56 (2013) 1059-1064.
- [167] A. B. Anderson. *Electrocatal.; Volcano Plots and Effective Reversible Potentials for Oxygen Electroreduction*. 3 (2012) 176-182
- [168] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard y H. Jónsson. *J. Phys. Chem. B; Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode*. 108 (2004) 17886-17892.
- [169] A. J. Medford, A. Vojvodic , J. S. Hummelshøj, J. Voss, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, A. Nilsson y J. K. Nørskov. *J. Catal.; From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis*. 328 (2015) 36-42.
- [170] A. B. Anderson y T. V. Albu. *J. Am. Chem. Soc.; Ab Initio Determination of Reversible Potentials and Activation Energies for Outer-Sphere Oxygen Reduction to Water and the Reverse Oxidation Reaction* 121 (1999) 11855-11863
- [171] J. Greeley y J. K. Nørskov. *J. Phys. Chem. C; Combinatorial Density Functional Theory-Based Screening of Surface Alloys for the Oxygen Reduction Reaction*. 113 (2009) 4932-4939.
- [172] R. Loukrakpam, J. Luo, T. He, Y. Chen, Z. Xu, P. N. Njoki, B. N. Wanjala, B. Fang, D. Mott, Jun Yin, J. Klar, B. Powell y C.-J. Zhong. *J. Phys. Chem. C; Nanoengineered PtCo and PtNi Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: An Assessment of the Structural and Electrocatalytic Properties*. 115 (2011) 1682–1694.
- [173] M. K. Debe, A. J. Steinbach, G. D. Vernstrom, S. M. Hendricks, M. J. Kurkowsky, R. T. Atanasoski, P. Kadera, D. A. Stevens, R. J. Sanderson, E. Marvel y J. R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.; Extraordinary Oxygen Reduction Activity of Pt₃Ni₇*. 158 (2011) B910-B918.
- [174] C. Wang, N. M. Markovic, y V. R. Stamenkovic. *ACS Catal.; Advanced Platinum Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction*. 2 (2012) 891–898

- [175] Greeley J, Stephens I, Bondarenko A, Johansson T P, Hansen H A, Jaramillo T, Rossmeisl J, Chorkendorff I, Nørskov J K. *Nat. Chem.*; Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. 1 (2009) 552–556.
- [176] T. Nishizawa y K. Ishida. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*; The Co-Ni (Cobalt-Nickel) system. 4 (1983) 390-395.
- [177] Y. Zhang y W. Yang, *Phys. Rev. Lett.*; Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple. 80 (1998) 890.
- [178] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof. *Phys Rev. Lett.*; Generalized Gradient Approximation Made Simple. 77 (1996) 3865-3868.
- [179] K. L. Schuchardt, B.T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun V, Gurumoorthi, J. Chase, J. Li y T.L. Windus. *J. Chem. Inf. Model. Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences.* 47 (2007) 1045-1052.
- [180] P. Calaminici, F. Janetzko, A.M. Köster, R. Mejia-Olvera y B. Zuniga-Gutierrez. *J. Chem. Phys.*; Density functional theory optimized basis sets for gradient corrected functionals: 3d transition metal systems. 126 (2007) 44108(1)-44108(9).
- [181] A. M. Köster, J. U. Reveles y J. M. del Campo. *J. Chem. Phys.*; Calculation of exchange-correlation potentials with auxiliary function densities. 121 (2004) 3417-3424.
- [182] J. U. Reveles y A. M. Köster. *J. Comput. Chem. Geometry Optimization in Density Functional Methods.* 25 (2004) 1109-1116.
- [183] S. Praserthdam P.B. Balbuena, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 5168-5177
- [184] T. Jacob, R. P. Muller y W. A. Goddard. *J. Phys. Chem. B*; Chemisorption of Atomic Oxygen on Pt(111) from DFT Studies of Pt-Clusters. 107 (2003) 9465-9476
- [185] Q. Jia, W. Liang, M.K. Bates, P. Mani, W. Lee y S. Mukerjee, *ACS Nano*; Activity Descriptor Identification for Oxygen Reduction on Platinum-Based Bimetallic Nanoparticles: In Situ Observation of the Linear Composition-Strain-Activity Relationship. 9 (2015) 387-400.
- [186] I. E. L. Stephens, A.S. Bondarenko, U. Gronbjerg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, *Environ. Sci.*; Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. 5 (2012) 6744-6762.
- [187] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. F. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas y N. M. Markovic. *Science.*; Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni (111) via Increased Surface Site Availability 315 (2007) 493-497.
- [188] H. Bönnemanna y G. Khelashvili *Appl. Organometal. Chem.*; Efficient fuel cell catalysts emerging from organometallic chemistry 24 (2010) 257-268.
- [189] J. K. Nørskov, T. Bligaard, B. Hvolbæk, F. Bild-Pedersen, I. Chorkendorff y C. H. Christensen. *Chem. Soc. Rev.*; The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis. 37 (2008) 2163-2171.
- [190] J. Meier, J. Schiøtz, P. Liu, J. K. Nørskov y U. Stimming. *Chem. Phys. Lett.*; Nano-scale effects in electrochemistry. 390 (2004) 440-444.

- [191] C. di Paola y F. Baletto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*; Oxygen adsorption on small PtNi nanoalloys 13 (2011) 7701-7707.
- [192] J. Shin, J. H. Choi, P. R. Cha, S. K. Kim, I. Kim, S. C. Lee y D. S. Jeong. *Nanoscale*; Catalytic activity for oxygen reduction reaction on platinum-based core-shell nanoparticles: all-electron density functional theory. 7 (2015) 15830-15838.
- [193] L. Zhang, R. Iyyamperumal, David F. Yancey, R. M. Crooks y G. Henkelman. *ACS Nano*; Design of Pt-Shell Nanoparticles with Alloy Cores for the Oxygen Reduction Reaction. 10 (2013) 9168–9172.
- [194] L. Zhang y G. Henkelman. *ACS Catal.*; Computational Design of Alloy-Core@Shell Metal Nanoparticle Catalysts. 5 (2015) 655-660
- [195] Y. Sun, Y.-C. Hsieh, L.-C. Chang, P.-W. Wu y J.-F. Lee. *Journal of Power Sources*; Synthesis of Pd9Ru@Pt nanoparticles for oxygen reduction reaction in acidic electrolytes. 277 (2015) 116-123
- [196] J. Zhang, H. Yang, J. Fang y S. Zou, *Nano Lett.*; Synthesis and Oxygen Reduction Activity of Shape-Controlled Pt3Ni Nanopolyhedra. 10 (2010) 638-644.
- [197] C. Cui, L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser, *Nat. Mater.*; Compositional segregation in shaped Pt alloy nanoparticles and their structural behavior during electrocatalysis. 12 (2013) 765-771.
- [198] Z. Qi y a. Kaufman. *J. Power Sources.*; Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells. 113 (2003) 37-43
- [199] Z. Qi y a. Kaufman. *J. Power Sources.*; Activation of low temperature PEM fuel cells. 111 (2002) 181-184.
- [200] Z. Qi y a. Kaufman. *J. Power Sources.*; Quick and effective activation of proton-exchange membrane fuel cells. 114 (2003) 21-31.
- [201] X.-Z. Yuan, S. Zhang, J. C. Sun y H. Wang.; *J. Power Sources.*; A review of accelerated conditioning for a polymer electrolyte membrane fuel cell. 196 (2011) 9097-9106.
- [202] S. Lister and G. McLean. *J. Power Sources.*; PEM fuel cell electrodes. 130 (2004) 61-76.
- [203] Z. Qi y a. Kaufman. *J. Power Sources.*; PEM fuel cell stacks operated under dry-reactant conditions. 109 (2002) 469-476.
- [204] A. Guzmán-Guzmán, Estudio del desempeño del electrocatalizador RuxSeY/C con diferentes cargas en una pila de combustible con membrana de intercambio protónico, Cap. 2-4; Instituto tecnológico de Oaxaca, (2008).
- [205]. G. Ramos-Sánchez, Estudio teórico-experimental de electrocatalizadores en base a Paladio: Avances en el diseño de catalizadores para celdas de combustible, Cap. 5; CINVESTAV (2011).
- [206]. K. Suárez-Alcántara y O. Solorza-Feria, *Fuel Cells*; Evaluation of RuxWySez Catalyst as a Cathode Electrode in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. 10 (2010) 84.

PUBLICACIONES

-E. Flores-Rojas, J. G. Cabañas-Moreno, J. F. Perez-Robles, O. Solorza-Feria. Mater Chem Phys; Mechanochemical synthesis of Co and Ni decorated with chemically deposited Pt as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. 183 (2016) 101-109.

-E. Flores-Rojas, H. Cruz-Martinez, M.M. Tellez-Cruz, J. F. Perez-Robles, M.A. Leyva-Ramírez, P. Calaminici y O. Solorza-Feria. Int. J. Hydrogen Energy; Electrocatalysis of oxygen reduction on CoNi-decorated-Pt nanoparticles: A theoretical and experimental study. 41 (2016) 23301-23311.

-E. Flores-Rojas, H. Cruz-Martinez, H. Rojas-Chávez, M. M. Tellez-Cruz, J. L. Reyes-Rodríguez, J. G. Cabañas-Moreno, P. Calaminici y O. Solorza-Feria. Electrocatal.; A combined DFT and experimental investigation of Pt-wrapped CoNi nanoparticles for the oxygen reduction reaction. <https://doi.org/10.1007/s12678-018-0474-2> [in press].

