



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD SALTILLO

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y
ENERGÍA**

“Desarrollo de electrocatalizadores núcleo-coraza Sn@Pt/C y Sn@Pt/NG para las reacciones de oxidación de hidrógeno y de etilenglicol, y de evolución de hidrógeno”

TESIS

Que presenta

GERARDO HERNÁNDEZ VÁZQUEZ

Para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

En Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía

Directores de Tesis:

Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus

Dr. Francisco Javier Rodríguez Varela

A mis padres

...

Maruca Vázquez Hernández y Gerardo Hernández Vázquez por apoyarme desde el primer día de mi existencia, con ellos todo sin ellos nada.

Que tu búsqueda por la naturaleza te conduzca hacia ti mismo

Jacques Cousteau

Agradecimientos

A Conacyt por el apoyo otorgado mediante los proyectos CB 105-250632, CB 24152 y CONACYT-253986 para la culminación de esta tesis.

A CINVESTAV Unidad Saltillo por ser mi casa durante los años de maestría y a todo su personal. En especial al Programa de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía por proveerme de sus conocimientos.

Al Centro Investigación Científica de Yucatán (CICY) por permitirme realizar parte de la caracterización fisicoquímica en especial a la Dra. Beatriz Escobar Morales.

A el Dr. Francisco Javier Rodríguez Varela y la Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus por la excelente conducción de esta tesis y por todos sus conocimientos aportados, así como su paciencia y comprensión.

A Rebeca Vite por el apoyo incondicional en los días alegres y no tan amenos durante la maestría.

A mis compañeros de maestría Rodrigo, Omar, Maricruz, Andrés, Carlos, Vianey, Ana, Jesús, Gabriela, Camilo, por su amistad brindada, así como todas las adversidades que me ayudaron a superar. En verdad gracias.

A mis compañeros y amigos de laboratorio Carlos, Omar, Eréndira, Juan Carlos, Jesús, Cesar, Maricruz, y Perla a ellas ultimas por sus grandes aportaciones y paciencia.

A los padres de Rodrigo por acogerme como si fuera de su familia en mi estancia fuera de casa.

A Cesar Roberto por abrir las puertas de su casa y brindarme su amistad.

A mis amigos de toda la vida Ángel, Emanuel, José Luis, y Ángel por su siempre sincera y cruda amistad.

Y a todos los que aportaron su apoyo o indirectamente durante mi tesis o estancia.

¡Gracias !

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	IX
ABSTRACT	X
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES	4
1.1 FUNDAMENTOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE	4
1.1.1 CELDAS TIPO PEMFC	5
1.1.1.1 <i>Reacción de oxidación de hidrógeno</i>	6
1.1.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETILENGLICOL DIRECTO	6
1.1.2.1 <i>Reacción de oxidación de etilenglicol</i>	7
1.2 ELECTROLIZADORES	9
1.2.1 <i>Electrolizadores de membrana de intercambio protónico, PEM</i>	9
1.2.1.1 <i>Reacción de evolución de hidrógeno</i>	10
1.3 ELECTROCATALIZADORES CON ESTRUCTURA NÚCLEO-CORAZA	10
1.4 SOPORTES DE ELECTROCATALIZADORES	11
CAPÍTULO 2: JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	13
JUSTIFICACIÓN	13
OBJETIVOS	15
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA CIENTÍFICA	16
3.1 REACTIVOS Y GASES	16
3.2 SÍNTESIS DE GRAFENO DOPADO CON NITRÓGENO (NG)	16
3.3 SÍNTESIS DE LOS ELECTROCATALIZADORES NÚCLEO-CORAZA	16
3.3.1 <i>Síntesis por el método de Poliol</i>	16
3.3.2 <i>Síntesis por el método de Intercambio Aniónico de Bromuro</i>	17
3.4 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA	18
3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	19
3.5.1 <i>Evaluación de la Reacción de Oxidación de Etilenglicol</i>	20
3.5.2 <i>Evaluación de la Reacción de Oxidación de Hidrógeno</i>	23
3.5.3 <i>Evaluación de la Reacción de Evolución de Hidrógeno</i>	23
CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE SOPORTES Y ELECTROCATALIZADORES	24
4.1 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DE LOS SOPORTES MEDIANTE ANÁLISIS BET	24
4.2. ANÁLISIS DE SOPORTES POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	24
FIGURA 4.1. ESPECTROS RAMAN DE GRAFITO, NG Y C	25
4.3 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE SOPORTES Y ELECTROCATALIZADORES	25
4.4. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ELECTROCATALIZADORES	28
4.5. ANÁLISIS MEDIANTE TEM DE NANOESTRUCTURAS NÚCLEO-CORAZA	29
CAPÍTULO 5. EVALUACIÓN DE ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ETILENGLICOL	34
5.1 VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS Y DETERMINACIÓN DE ECSA _H DE LOS ELECTROCATALIZADORES	34

5.2 ADT DE LOS ELECTROCATALIZADORES	36
5.3 COMPORTAMIENTO DURANTE CO-STRIPPING Y DETERMINACIÓN DE $EC_{SA_{CO}}$ DE LOS ELECTROCATALIZADORES	38
5.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LA EGOR	40
CAPÍTULO 6: EVALUACIÓN DE ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE HIDRÓGENO	45
6.1 COMPARACIÓN DE ACTIVIDADES MÁSICA Y ESPECÍFICA DE LOS ELECTROCATALIZADORES	49
CAPÍTULO 7: EVALUACIÓN DE ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO	52
CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES	56
BIBLIOGRAFÍA	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama esquemático de una PEMFC.....	5
Figura 1.2. Diagrama del mecanismo de reacción de la EGOR.....	8
Figura 1.3. Esquema del principio de funcionamiento de un electrolizador tipo PEM.....	10
Figura 3.1. (a) Señal de excitación aplicada en voltamperometría cíclica. (b) CV de un electrocatalizador Pt/C. Velocidad de barrido: 20 mV s ⁻¹ . Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M. Atmósfera de N ₂	20
Figura 3.2. CV de Pt/C, en el cual se ilustran las tres regiones típicas de este tipo de materiales. Velocidad de barrido: 20 mV s ⁻¹ . Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M. Atmósfera de N ₂	21
Figura 3.3. Curva de polarización de CO-stripping en un electrocatalizador Pt/C. Velocidad de barrido: 20 mV s ⁻¹ . Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M. Atmósfera de N ₂	22
Figura 4.1. Espectros Raman de Grafito, NG y C.....	25
Figura 4.2. Patrones de difracción de Grafito, NG y Vulcan.....	26
Figura 4.3 Patrones XRD de a) Pt/C-P, Pt/C-B, Sn@Pt/C-P y Sn@Pt/C-B; b) Pt/NG-P, Pt/NG-B, Sn@Pt/NG-P y Sn@Pt/NG-B. (*) y (**) indican reflexiones de Pt y carbono, respectivamente.....	27
Figura 4.4. Micrografías de Sn@Pt/C-B. a) Imagen TEM en campo claro, con inserto mostrando el histograma de distribución de tamaño de partícula. b) Imagen HR-TEM con patrón SAED obtenido de la nanopartícula marcada con cuadro rojo. c) Misma imagen que en b) en campo oscuro.....	30
Figura 4.5. Figura 3.5. Micrografías de Sn@Pt/NG-B. a) Imagen TEM en campo claro, con inserto mostrando el histograma de distribución de tamaño de partícula. b) Imagen HR-TEM con patrón SAED obtenido de la nanopartícula marcada con cuadro rojo. c) Misma imagen que en b) en campo oscuro.....	31
Figura 4.6. Micrografías de Sn@Pt/C-P. a) Imagen TEM en campo claro, con inserto mostrando el histograma de distribución de tamaño de partícula. b) Imagen HR-TEM con patrón SAED obtenido de la nanopartícula marcada con cuadro rojo. c) Misma imagen que en b) en campo oscuro.....	32
Figura 4.7. Micrografías de Sn@Pt/NG-P. a) Imagen TEM en campo claro, con inserto mostrando el histograma de distribución de tamaño de partícula. b) Imagen HR-TEM con patrón SAED obtenido de la nanopartícula marcada con cuadro rojo. c) Misma imagen que en b) en campo oscuro.....	33

Figura 5.1. CVs de a) Pt/C-P, Pt/NG-P, Pt/C, Sn@Pt/C-P y Sn@Pt/NG-P; b) Pt/C-B, Pt/NG-B, Sn@Pt/C-B y Sn@Pt/NG-B. Velocidad de barrido: 20 mV s ⁻¹ . Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M. Atmósfera de N ₂	34
Figura 5.2. CVs de electrocatalizadores antes (línea en negro) y después (línea en rojo) de ADT a) Pt/C-P, b) Pt/NG-P, c) Pt/C-B, d) Pt/NG-B, e) Sn@Pt/C-P, f) Sn@Pt/NG-P, g) Sn@Pt/C-B y h) Sn@Pt/NG-B. Velocidad de barrido: 20 mV s ⁻¹ . Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M Saturado en N ₂	37-38
Figura 5.3. Curvas de CO-stripping en a) Pt/C-P, Pt/NG-P, Sn@Pt/C-P y Sn@Pt/NG-P; b) Pt/C-B, Pt/NG-B, Sn@Pt/C-B y Sn@Pt/NG-B. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M. Barrido de potencial: 20 mV s ⁻¹ . Atmósfera de N ₂ . Previamente se burbujeó CO por 10 min, polarizando el electrodo de trabajo a 0.05 V vs RHE.....	39
Figura 5.4. Curvas de polarización de la EGOR en Pt/C-P, Pt/NG-P, Sn@Pt/C-P y Sn@Pt/NG-P. a) Actividad másica; b) actividad específica. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M + EG 0.5 M saturado con N ₂ . Velocidad de barrido: 20 mV s ⁻¹	41
Figura 5.5. Curvas de polarización de la EGOR en Pt/C-B, Pt/NG-B, Sn@Pt/C-B y Sn@Pt/NG-B. a) Actividad másica; b) actividad específica. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M + EG 0.5 M saturado con N ₂ . Velocidad de barrido: 20 mV s ⁻¹	42
Figura 5.6. Curvas de cronoamperometría de la EGOR. a) Pt/C-P, Pt/NG-P, Sn@Pt/C-P y Sn@Pt/NG-P; b) Pt/C-B, Pt/NG-B, Sn@Pt/C-B y Sn@Pt/NG-B. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M + EG 0.5 M. Potencial de polarización: 0.5 V.....	44
Figura 6.1. Curvas de polarización de la HOR, en términos de actividad específica de a) Pt/C-B, b) Pt/C-P, c) Pt/NG-B y d) Pt/NG-P. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M saturado con H ₂ . Velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹ . Velocidades de rotación: 200, 400, 800, 1200 y 1600 rpm.....	46
Figura 6.2. Curvas de polarización de la HOR en términos de actividad específica de a) Sn@Pt/C-B, b) Sn@Pt/C-P, c) Sn@Pt/NG-B y d) Sn@Pt/NG-P. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M saturado con H ₂ . Velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹ . Velocidades de rotación: 200, 400, 800, 1200 y 1600 rpm.....	47
Figura 6.3. Curvas de polarización de la HOR en términos de actividad másica de a) Pt/C-B, b) Pt/C-P, c) Pt/NG-B y d) Pt/NG-P. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M saturado con H ₂ . Velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹ . Velocidades de rotación: 200, 400, 800, 1200 y 1600 rpm.....	48

Figura 6.4 Curvas de polarización de la HOR en términos de actividad másica de a) Sn@Pt/C-B, b) Sn@Pt/C-P, c) Sn@Pt/NG-B y d) Sn@Pt/NG-P. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M saturado con H ₂ . Velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹ . Velocidades de rotación 200, 400, 800, 1200 y 1600 rpm.....	49
Figura 6.5. Gráficas de Tafel de actividad a) específica y b) másica de los electrocatalizadores para la HOR. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M saturado en con H ₂ . Velocidad de rotación: 1600 rpm.....	50
Figura 7.1. Curvas de polarización de actividad específica de la HER en a) Pt/C-B, Pt/C-P, Pt/NG-B y Pt/NG-P, y b) Sn@Pt/C-B, Sn@Pt/C-P, Sn@Pt/NG-B y Sn@Pt/NG-P. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M saturado con H ₂ . Velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹ . Velocidad de rotación 1600 rpm.....	53
Figura 7.2. Curvas de polarización de actividad másica de la HER en a) Pt/C-B, Pt/C-P, Pt/NG-B y Pt/NG-P, y b) Sn@Pt/C-B, Sn@Pt/C-P, Sn@Pt/NG-B y Sn@Pt/NG-P. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M saturado con H ₂ . Velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹ . Velocidad de rotación 1600 rpm.....	53
Figura 7.3. Gráficas de Tafel de actividad a) específica y b) másica de los electrocatalizadores para la HER. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M saturado con H ₂ . Velocidad de rotación: 1600 rpm.....	54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Área superficial específica BET de C y NG determinada de la adsorción/desorción de N ₂	24
Tabla 4.2. Parámetros de los electrocatalizadores determinados mediante XRD y TEM.....	28
Tabla 4.3 Composición química de los electrocatalizadores determinada por EDS.....	29
Tabla 5.1. Valores de L _{Pt} , Q, Área real y ECSA _H de los electrocatalizadores.....	35
Tabla 5.2. Parámetros electroquímicos de CO-stripping en los electrocatalizadores...	40
Tabla 5.3. Parámetros electroquímicos másicos y específicos de la EGOR en los electrocatalizadores.....	43
Tabla 6.1. Actividad másica y específica de los electrocatalizadores para la HOR a 0.01 V vs. RHE.....	51
Tabla 7.1. Actividad másica y específica de los electrocatalizadores para la HER a -0.05 V vs. RHE.....	55

GLOSARIO DE TÉRMINOS

ADT	<i>Accelerated Degradation Tests</i> (Pruebas de Degradación Acelerada).
AEMFC	<i>Anion Exchange Membrane Fuel Cells</i> (Celdas de combustibles de membrana de intercambio aniónico).
AEM	<i>Anion Exchange Membrane</i> (membrana de intercambio aniónico)
BAE	<i>Bromide Anion Exchange</i> (Intercambio Aniónico de Bromuro)
CV	<i>Cyclic Voltammetry/Voltammogram</i> (Voltamperometría/voltamperograma cíclico).
DAFC	<i>Direct Alcohol Fuel Cells</i> (Celdas de Combustible de Alcohol Directo)
DEGFC	<i>Direct Ethylene Glycol Fuel Cells</i> (Celdas de Combustible de Etilenglicol Directo).
ECSA	<i>Electrochemically Active Surface Area</i> (Área Superficial Electroquímicamente Activa).
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopía de energía dispersiva)
RHE	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i> (Electrodo Reversible de Hidrógeno)
EGOR	<i>Ethylene Glycol Oxidation Reaction</i> (Reacción de Oxidación de Etilenglicol).
FC	<i>Fuel Cells</i> (Celdas de Combustible).
GHG	<i>Greenhouse gases</i> (Gases de Efecto Invernadero).
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i> (Reacción de Evolución de Hidrógeno).
HOR	<i>Hydrogen Oxidation Reaction</i> (Reacción de Oxidación de Hidrógeno).
IEO	<i>International Energy Outlook</i> .
MEA	<i>Membrane Electrodes Assembly</i> (Ensamble membrana-electrodos)
ORR	<i>Oxygen Reduction Reaction</i> (Reacción de Reducción de Oxígeno).
PEMFC	<i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells</i> (Celdas de combustible de de membrana polimérica).
RDE	<i>Rotating Disk Electrode</i> (electrodo de disco rotatorio)
RHE	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i> (Electrodo Reversible de Hidrógeno).
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia Electrónica de Barrido).
Sn@Pt/C	Nomenclatura de nanoestructuras núcleo-coraza (C= Vulcan).
Sn@Pt/NG	Nomenclatura de nanoestructuras núcleo-coraza (NG= Grafeno).
SOE	<i>Solid Oxide Electrolysis</i> (Electrolizadores de Óxido Sólido)
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopia Electrónica de Transmisión).
Vulcan XC-72	Material carbonoso comercial.
XRD	<i>X-Ray diffraction</i> (Difracción de Rayos X)

RESUMEN

En esta tesis se evaluó la actividad catalítica de electrocatalizadores con nanoestructura núcleo-coraza sintetizados por los métodos Poliol y BAE (*Bromide Anion Exchange*), para las reacciones de oxidación de etilenglicol (*Ethylene glycol Oxidation Reaction*, EGOR) y de hidrógeno (*Hydrogen Oxidation Reaction*, HOR), así como la reacción de evolución de hidrógeno (*Hydrogen Evolution Reaction*, HER), en medio ácido. Los electrocatalizadores fueron soportados en Vulcan (C) y grafeno dopado con nitrógeno (NG), e identificados como Sn@Pt/C-P, Sn@Pt/NG-P, Sn@Pt/C-B y Sn@Pt/NG-B. Para fines de comparación se sintetizaron los electrocatalizadores monometálicos Pt/C-P, Pt/NG-P, Pt/C-B y Pt/NG-B. La relación nominal metal:soporte en todos los casos fue de 20:80 (% e.p.), mientras que en los núcleo-coraza la relación teórica atómica Pt:Sn fue de 1:1.

El análisis por Espectroscopía de energía dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS) mostró un contenido de C aproximado a 80 % e.p., aunque en general la concentración experimental de los metales no se acercó a la nominal. Mediante Difracción de Rayos X (*X-Ray diffraction*, XRD) se determinó la estructura cristalina de los electrocatalizadores con tamaños de cristalita menores a 7 nm. Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) se confirmó la formación de nanoestructuras núcleo-coraza, con un tamaño promedio de partícula de ~ 2.3 nm.

El análisis de la EGOR indicó que en términos de actividad másica el electrocatalizador más activo es Sn@Pt/C-P. En cuanto a actividad específica, el mejor electrocatalizador fue Sn@Pt/C-B. Por su parte, la mayor actividad másica para la HOR fue mostrada por el electrocatalizador Sn@Pt/C-B, mientras que en términos de actividad específica éste tuvo un desempeño similar al de Sn@Pt/C-P. Finalmente, la evaluación de la HER indicó que el mejor electrocatalizador tomando en cuenta actividad específica es Sn@Pt/NG-B, el cual también tiene la mayor actividad másica (similar a la de Sn@Pt/NG-B a bajos sobrepotenciales).

Es decir, los resultados de evaluación de actividad catalítica mostraron que las nanoestructuras núcleo-coraza tienen un mejor desempeño para las tres reacciones, comparadas con los electrocatalizadores monometálicos. Esto indica que pueden tener aplicación en celdas tipo DEGFC (*Direct Ethylene Glycol Fuel Cells*), PEMFC (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*), así como en electrolizadores tipo PEM en medio ácido.

ABSTRACT

In this thesis, the catalytic activity of nanostructured core-shell electrocatalysts synthesized by the polyol and bromide anion exchange (BAE) methods was evaluated for the ethylene glycol and hydrogen oxidation reactions (EGOR and HOR, respectively), as well as the hydrogen evolution reaction (HER). The electrocatalysts were supported on Vulcan (C) and nitrogen-doped graphene (NG), and labeled as Sn@Pt/C-P, Sn@Pt/NG-P, Sn@Pt/C-B and Sn@Pt/NG-B. For comparison purposes, the monometallic electrocatalysts Pt/C-P, Pt/NG-P, Pt/C-B and Pt/NG-B were synthesized. The nominal metal:support ratio in all cases was 20:80 (wt. %), while the theoretical Pt:Sn atomic relationship at the core-shell nanostructures was 1:1.

The *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) analysis showed a C content of approximately 80 wt. %, although in general, the experimental metals concentration was not closed to the nominal one. The *X-Ray diffraction* (XRD) analysis indicated the crystalline structure of the electrocatalysts, with a crystallite size of less than 7 nm. *Transmission Electron Microscopy* (TEM) analysis confirmed the formation of core-shell nanostructures, with an average particle size of ~ 2.3 nm.

The analysis of the EGOR indicated that in terms of mass activity the most active electrocatalyst is Sn@Pt/C-P. Regarding the specific activity, the best electrocatalyst was Sn@Pt/C-B. On the other hand, the highest mass activity for the HOR was shown by the Sn@Pt/C-B electrocatalyst, while in terms of specific activity its performance was like that of Sn@Pt/C-P. Finally, the evaluation of the HER indicated that the best electrocatalyst considering specific activity is Sn@Pt/NG-B, which has also the highest mass activity (like that of Sn@Pt/NG-B at low overpotentials).

The results of the evaluation of catalytic activity showed that the core-shell nanostructures have an enhanced performance for the three reactions, compared with the monometallic electrocatalysts. This indicates that they can be applied in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC), polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) cells, as well as in acid PEM electrolyzers.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la energía es un factor determinante para el desarrollo de la sociedad [1]. En este sentido, el cambio climático global causado por grandes emisiones de CO₂ y gases de efecto invernadero (*Green house gases*, GHG), han obligado a investigadores y fabricantes a buscar fuentes alternativas de generación de energía. Dentro de éstas se encuentran la energía solar, eólica, mareomotriz, geotérmica y las tecnologías del hidrógeno (celdas de combustible, electrolizadores, etc.) que son las más prometedoras en cuanto a energía renovable y limpia [2-5].

La celda más común es la PEMFC. Dentro de sus principales ventajas ofrece densidades de potencia y eficiencias de conversión de energía mucho más altas (del orden de 55%) en comparación con otros sistemas convencionales de energía [6]. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes con las PEMFC está asociado con la producción, el almacenamiento y la distribución de hidrógeno, tanto como gas comprimido y como líquido a muy bajas temperatura [7]. Esto debido que las PEMFC utilizan hidrógeno como combustible en el ánodo, en donde se lleva a cabo la HOR. Cuando se utiliza hidrógeno de ultra alta pureza el desempeño de la celda es alto. Sin embargo, en la mayoría de los sistemas prácticos el combustible contiene trazas principalmente de CO, lo que causa que los sitios activos del electrocatalizador (comúnmente Pt/C) se desactiven y no catalicen la HOR [8]. El desarrollo de electrocatalizadores de alta actividad catalítica para la HOR sigue siendo de interés en el área de PEMFC, aunque debe evaluarse también su tolerancia a la presencia de CO.

Otro tipo de celdas de combustible son las llamadas de alcohol directo (DAFC, *Direct Alcohol Fuel Cells*), las cuales pueden utilizar como combustible metanol, etanol, etilenglicol, glicerol, entre otros. De éstos, el etilenglicol es un combustible atractivo que presenta ventajas como: alta reactividad para su electro-oxidación, menor grado de toxicidad que metanol y etanol (las moléculas orgánicas más estudiadas en estos dispositivos), además de un alto punto de ebullición, lo que permite su fácil manipulación y almacenamiento [9]. Sin embargo, debe mencionarse que en DAFC, el combustible debe oxidarse completamente a CO₂ (o cerca del 100%) para evitar la formación de CO y otros intermediarios de reacción. Caso particular en las celdas DEGFC, ésta es una tarea desafiante ya que se generan intermediarios tales como ácido glioxílico y el ácido oxálico [10]. Esta problemática hace que el desarrollo de nuevos electrocatalizadores (principalmente aleaciones de Pt) para la oxidación completa de etilenglicol sea extremadamente importante [5].

Por otra parte, la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua es una de las formas más prácticas y limpias para producir gas hidrógeno. Se lleva a cabo empleando sistemas electroquímicos llamados electrolizadores, que pueden operar utilizando energía eléctrica (que puede provenir de fuentes alternativas como la solar o la eólica). El hidrógeno obtenido es de alta pureza y se puede utilizar para alimentar una PEMFC [11]. Los electrolizadores pueden ser alcalinos o ácidos, éstos últimos llamados tipo PEM debido a que emplean una membrana ácida PEM. Comparados con los alcalinos, los electrolizadores PEM pueden operar a densidades de corrientes más altas, lo que puede resultar en costos operativos bajos [12]. Sin embargo, debido a las condiciones de operación se requiere el que los electrocatalizadores empleados sean resistentes a un pH bajo, y que soporten altos voltajes a densidades de corrientes altas. Por lo cual la selección de electrocatalizadores es de gran interés en el desarrollo de electrolizadores PEM [12], particularmente en el cátodo donde se lleva a cabo HER.

En general, tanto en PEMFC como en DEGFC el reto del diseño de electrocatalizadores es el de minimizar el contenido de Pt y aumentar la actividad catalítica en el ánodo [13]. De igual manera, los nuevos materiales deben mostrar una alta tolerancia a la presencia de intermediarios de reacción, particularmente CO que inhiben los sitios catalíticos de Pt [8]. En el caso de los electrolizadores PEM, se busca diseñar electrocatalizadores con alta actividad catalítica en un medio de operación corrosivo.

En este sentido, el desarrollo de electrocatalizadores con estructura núcleo-coraza (*core-shell*) resulta prometedor para activar las reacciones HOR, EGOR y HER, ya que una mejora en actividad catalítica con respecto a Pt monometálico ha sido reportada [14-19] Los electrocatalizadores de este tipo tienen una nanoestructura compuesta por un núcleo (preferentemente metal no noble, para disminuir costos) y una coraza (típicamente un metal noble).

A diferencia de catalizadores bimetálicos o aleaciones, en las nanoestructuras núcleo-coraza solo el material de coraza (Pt, por ejemplo) entra en contacto con la reacción electroquímica [20]. Esto le otorga ventajas, ya que la cinética de la reacción está relacionada con las propiedades catalíticas del Pt. Sin embargo, la presencia del segundo material modifica las propiedades electrónicas del Pt, lo que provoca un cambio en la energía de enlace de las moléculas reactantes (hidrógeno, etilenglicol, etc.) en los sitios activos aumentando su actividad catalítica y estabilidad electroquímica. Por otro lado, también se disminuye la carga de Pt en relación con electrocatalizadores compuestos únicamente por el metal noble, siendo una

propuesta interesante como electrocatalizadores en PEMFC, DEGFC y electrolizadores PEM [20, 21].

Este proyecto de tesis se enfoca al desarrollo de electrocatalizadores con estructuras tipo núcleo-coraza Sn@Pt (Sn núcleo, Pt coraza) soportados en Vulcan XC-72 (C, comercial) y grafeno dopado con nitrógeno (NG, sintetizado en el laboratorio). Dos métodos de síntesis han sido seleccionados: Poliol y BAE. De este modo, los nanomateriales han sido identificados como Sn@Pt/C-P y Sn@Pt/NG-P (PolioI), así como Sn@Pt/C-B y Sn@Pt/NG-B (BAE). La composición química nominal de los electrocatalizadores es de una relación Sn:Pt de 1:1 (% at.) y una relación Sn@Pt:soporte de 20:80 (% e.p.). Su desempeño es comparado con el de electrocatalizadores de Pt monometálicos (Pt/C-P y Pt/NG-P; Pt/C-B y Pt/NG-B), con una relación teórica Pt:soporte de 20:80 (% e.p.).

El desempeño electroquímico de los electrocatalizadores ha sido evaluado en medio ácido para la HOR y la EGOR (ánodos en FCs), así como la HER cátodos en electrolizadores). Además, su tolerancia al CO ha sido caracterizada. La caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores incluye las técnicas XRD, EDS, Raman y TEM.

CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

1.1 Fundamentos de celdas de combustible

Las Celdas de Combustible (*Fuel Cells*, FC) son dispositivos electroquímicos (galvánicos) que producen electricidad a partir de reacciones químicas entre un combustible y un oxidante [22, 23].

Estas son una alternativa surgida en el siglo XIX y en la actualidad se consideran parte de las tecnologías del hidrógeno. La primera celda de combustible fue construida por Grove con un voltaje de circuito abierto de 0.8 V, empleando Pt como catalizador tanto de ánodo como de cátodo. Uno de los inconvenientes principales de la celda de Grove, fue precisamente el alto contenido de Pt en los electrodos [22, 23, 8].

Dentro de los factores más importantes que han impulsado el desarrollo de las FC en el siglo XX es la baja o nula emisión de GHG, al ser empleadas como fuentes de potencia para la generación de electricidad o para la propulsión de vehículos [8]. Esto ha llevado a considerar su comercialización. Sin embargo, debido a los altos costos implicados, se ha promovido la investigación para disminuir el uso de Pt sin sacrificar el desempeño de las FC.

Las FC son clasificadas por el tipo de electrolito utilizado y la temperatura de operación. Las celdas más comunes son: de membrana polimérica (PEMFC), de membrana de intercambio aniónico (alcalinas, AEMFC), de óxido sólido (SOFC), de carbonato fundido (MCFC), de ácido fosfórico (PAFC) y microbianas (MFC) [8]. Una excepción a este tipo de clasificación son las celdas de combustible de alcohol, que son una subdivisión de las celdas PEMFC. Estas celdas pueden utilizar como combustible metanol (DMFC), etanol (DEFC), etilenglicol (DEGFC), glicerol (DGFC), entre otros [9].

La estructura básica de una FC, independientemente de su tipo, consiste en: dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito, los cuales se conectan mediante un circuito externo. Los electrodos están expuestos a flujos de gas o líquido para suministrarles el combustible u oxidante. Una característica de los electrodos de FC que operan a baja temperatura (ej. PEMFC), es que cuentan con una capa de difusión (principalmente de Teflón) que promueve una mejor distribución de combustibles u oxidantes en su superficie. La capa de difusión también permite un mejor manejo de líquidos, evitando la inundación de los electrodos. Este tipo de electrodos, llamados electrodos a difusión de gas, tienen una estructura porosa, adecuada para las reacciones que tienen lugar en las FC [8].

1.1.1 Celdas tipo PEMFC

En las PEMFC el combustible es gas hidrógeno, el cual se oxida en el ánodo. Los protones generados se difunden hacia al cátodo a través del electrolito (membrana polimérica), como se observa en la Figura 1.1 [8].

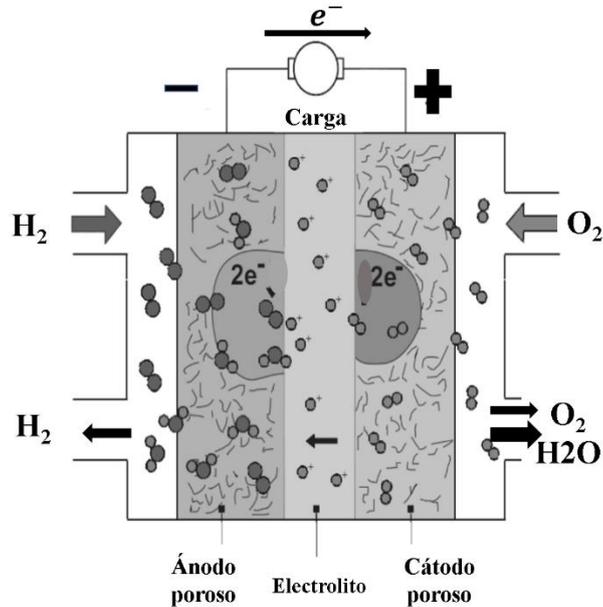


Figura 1.1. Diagrama esquemático de una PEMFC. Adaptada de [8].

Las reacciones que ocurren en el ánodo y cátodo de una PEMFC, así como la general, se muestran en las reacciones (1.1), (1.2) y (1.3), respectivamente [24]:



El componente más importante de una FC es el ensamble membrana-electrodos (MEA, *Membrane Electrodes Assembly*) [23], ya que contiene a los electrodos en donde se llevan a cabo la ORR y la HOR, para la generación de energía eléctrica. La composición de estos electrodos, que contienen al electrocatalizador, está directamente ligada al desempeño de la celda.

En principio, el Pt es el material más utilizado como electrocatalizador en el ánodo y el cátodo de celdas PEMFC por su alta actividad catalítica [25]. En las primeras celdas de combustible la cantidad de Pt era elevada, del orden de $50\text{-}60 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, siendo una desventaja desde el punto de vista económico y desfavoreciendo la aceptación de estas tecnologías. Una aportación

relevante por investigadores de los Alamos National Laboratory, consistió en agregar Nafion® líquido en la superficie del electrodo para aumentar la conductividad protónica en la interfaz del electrodo-electrolito, creando una capa catalítica de tres fases. Esto permitió que electrodos con menor cantidad de Pt tuvieran desempeños similares a los obtenidos con electrodos con altas cargas de Pt (ej. 0.35 vs 4 mg_{Pt} cm⁻²) [23].

1.1.1.1 Reacción de oxidación de hidrógeno

Los requisitos en el ánodo y cátodo en PEMFC son muy diferentes, debido a que la cinética de la HOR es más rápida que en el caso de la ORR. Típicamente, la densidad de corriente de intercambio para la oxidación de hidrógeno es tres órdenes de magnitud mayor que la de la reducción de oxígeno, por ejemplo, 1 mA cm⁻² (H₂) frente a 10⁻³ mA cm⁻² (O₂) [10], lo cual deja ver una ligera ventaja, ya que en principio es factible tener un menor contenido de Pt en el electrocatalizador del ánodo.

El H₂ es usado como combustible en el ánodo en donde es oxidado de acuerdo la reacción 1.1 en medio ácido. Debido a la rápida cinética, es posible catalizar la reacción con electrodos conteniendo bajas cantidades de Pt (~ 0.05 mg_{Pt} cm_{geo}⁻²) [26]. Ello sin provocar ninguna disminución en la eficiencia general de la celda. Sin embargo, se debe mencionar que en presencia de CO (es decir, con hidrógeno producido de reformado de hidrocarburos) el Pt/C tiene problemas de estabilidad debido a envenenamiento de los sitios activos [26].

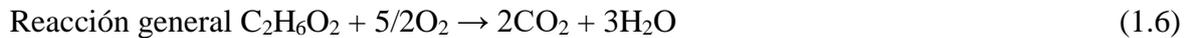
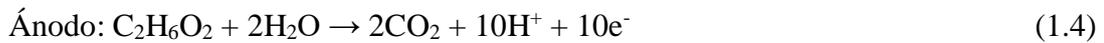
Debido a ello, es necesario utilizar aleaciones de Pt o en estructuras núcleo-coraza, que mantengan una mayor actividad catalítica que Pt/C. Por ejemplo, Wang *et al.*, mencionan que las estructuras núcleo-coraza Pt@Sn con morfología bien definida, tienen aplicación potencial en FC con problemas de estabilidad y con presencia de CO, por lo que investigaciones con respecto a su aplicación en la HOR pudieran resultar factibles [27].

1.1.2 Celdas de combustible de etilenglicol directo

Recientemente, las DAFC han atraído enorme atención por su alta densidad de energía, eficiencia y operación simple a temperatura ambiente [28]. Dentro de estas, las DEGFC están siendo consideradas como una alternativa a las celdas de metanol (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cells*), que son más comunes y mayormente estudiadas. Esto se debe en parte a que el etilenglicol (C₂H₆O₂), un diol alifático, tiene alta solubilidad en medios acuosos, además de ser menos tóxico que el metanol [29]. Además, el etilenglicol es utilizado ampliamente en la industria automotriz, y por tanto la cadena de suministro ya está establecida, lo que no ocurre

con el metanol. Todos estos beneficios hacen que las DEGFC sean una fuente prometedora de energía alternativa [5].

El principio de funcionamiento de las DEGFC se describe por las reacciones de ánodo y cátodo, así como la reacción general en medio ácido (ecuaciones 1.4, 1.5 y 1.6) [29]:



Por lo tanto, si durante la EGOR la molécula se oxidara completamente a CO_2 , se obtendrían 10 electrones (6 en el caso de metanol, lo cual representa otra ventaja del etilenglicol). Sin embargo, la oxidación es compleja, generando intermediarios de reacción en donde la energía necesaria para romper los enlaces C—C es la principal barrera durante la EGOR [29]. La mayoría de los estudios de celdas DEGFC se han basado en electrolitos ácidos tipo PEM [25].

1.1.2.1 Reacción de oxidación de etilenglicol

El mecanismo de reacción de la EGOR más aceptado se muestra en la Figura 1.2 [25]. El proceso de oxidación implica varios pasos de adsorción-desorción consecutivos y paralelos que forman compuestos intermedios. La reacción puede progresar fácilmente y detenerse con la formación de ácido oxálico u oxalatos, debido a la imposibilidad de romper los enlaces C—C. Algunos productos C_2 también se han detectado de la EGOR principalmente ácido fórmico y formaldehído [25].

La oxidación parcial de etilenglicol hasta ácido oxálico (que implica la transferencia de ocho electrones) genera $3,840 \text{ Ah L}^{-3}$ ($3,450 \text{ Ah kg}^{-1}$), un valor comparable con el de la oxidación completa de metanol a CO_2 , es decir, $3,970 \text{ Ah L}^{-3}$ ($5,019 \text{ Ah kg}^{-1}$). La oxidación parcial a productos intermedios no es deseable, no solo por la pérdida de energía, sino también por la toxicidad de sustancias como el ácido glioxílico y el ácido oxálico. Una alternativa ante esto es elevar la carga de Pt en el electrocatalizador del ánodo, lo que aumenta la probabilidad de readsorción de tales intermedios y conduce a una oxidación más completa [25], aunque aumenta los costos. Por lo cual, el progreso de las celdas DEGFC principalmente se basa en el desarrollo de nuevos electrocatalizadores anódicos con bajo contenido de Pt que presenten alta actividad catalítica para la EGOR y alta tolerancia al envenenamiento por intermediarios de reacción, particularmente CO [30, 31].

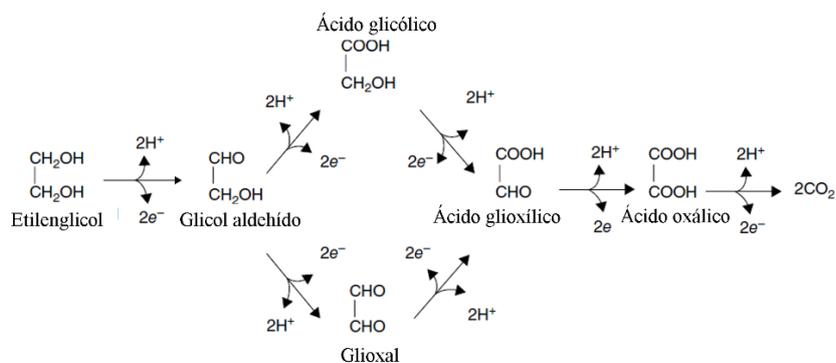


Figura 1.2. Diagrama del mecanismo de reacción de la EGOR. Adaptada de [25].

En este sentido, dichas mejoras se han logrado con: i) aleaciones de Pt con otros elementos tales como Ru, Sn, o Au, Ag, Pd; ii) el uso de materiales soporte alternativos al Vulcan (ej. grafeno); iii) el desarrollo de estructuras novedosas tipo núcleo-coraza [32, 28].

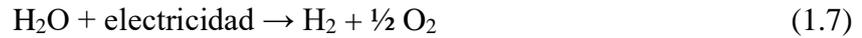
Xu *et al.*, reportaron que nanoestructuras núcleo-coraza Au@Pd no soportadas tienen 6.3 y 2.3 mayor actividad catalítica (másica y específica) comparado con el electrocatalizador Pd/C comercial para la EGOR [33]. Liu *et al.*, desarrollaron nanopartículas de PtPd@Pt/rGO con 1.3 veces mayor actividad catalítica másica comparada con Pt/C comercial para la EGOR en medio ácido [28]. En ambos casos sugieren que existe un efecto electrónico del material utilizado como núcleo en aquel empleado como coraza, lo cual mejora su actividad catalítica.

Respecto a la tolerancia de estructuras núcleo-coraza a la presencia de CO, Xu *et al.*, comprobaron que nanocatalizadores Pd@Pt/GN mejoran la electro-oxidación de CO a potenciales más negativos, con respecto a electrocatalizadores Pt/C (comercial) y Pt/GN [34].

Ochal *et al.*, indicaron que electrocatalizadores núcleo-coraza Ru@Pt/C muestran una mejor electro-oxidación y mayor resistencia al envenenamiento por CO comparada con los electrocatalizadores Pt/C y Ru/C, atribuyendo esto a un efecto de mecanismo bifuncional entre el material Ru (núcleo) y el Pt (coraza) [35]. Recientemente, Ehab *et al.*, estudiaron electrocatalizadores Ir@Pt/C, en donde se le atribuye una mejor electro-oxidación de CO a un efecto electrónico del Ir en Pt, a potenciales más negativos, comparados con los electrocatalizadores Pt/C e Ir/C [36].

1.2 Electrolizadores

Un electrolizador es un dispositivo electroquímico que, aplicando energía eléctrica, lleva a cabo la electrólisis del agua para producir hidrógeno, como se muestra en la reacción (1.7) [37]:

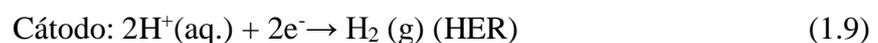
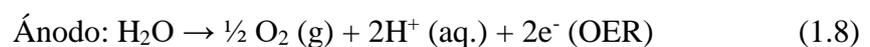


Existen varios tipos de electrolizadores para la producción de hidrógeno: i) de electrolito alcalino líquido, que se encuentran en una etapa comercial, aunque aún requieren de electrocatalizadores que produzcan H_2 con menores sobrepotenciales y a presiones de trabajo más bajas; ii) de óxido sólido (SOE, *solid oxide electrolysis*), los cuales son una tecnología en desarrollo y no comercializada; iii) de membrana polimérica de intercambio aniónico (AEM, *anion exchange membrane*), una tecnología en temprana etapa de desarrollo; y iv) los de membrana polimérica de intercambio protónico (PEM, *proton exchange membrane*), que se encuentran en una fase pre-comercial con aplicación a pequeña escala. En los últimos, las investigaciones se han dirigido principalmente hacia la reducción de costos de componentes y el aumento en el desempeño de electrocatalizadores [37, 38].

1.2.1 Electrolizadores de membrana de intercambio protónico, PEM

En electrolizadores PEM, el electrolito es una membrana polimérica delgada típicamente menos de 200 μm de espesor), con baja permeabilidad a los gases debido a la presencia de grupos funcionales del tipo de ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), una estructura reticulada, además de ser fuertemente ácidas. Los grupos ($-\text{SO}_3\text{H}$) son responsables de la capacidad de conducción de protones (H^+) a través de un mecanismo de intercambio iónico. La membrana más comúnmente utilizada es Nafion (una marca registrada de DuPont). El conjunto de ánodo, cátodo y membrana constituye el denominado MEA. Los electrocatalizadores PEM normalmente se basan en metales nobles como Pt e Ir [38].

El principio de funcionamiento de los electrolizadores PEM se basa en la electrólisis del agua (Figura 1.3). En el ánodo, H_2O se oxida mediante la reacción de evolución de oxígeno (OER, por siglas en inglés), generando oxígeno, protones y electrones (reacción 1.8). Los electrones recorren un circuito externo mientras que los protones difunden a través de la membrana. En el cátodo, ocurre la HER, de acuerdo con la reacción 1.9 [38]:



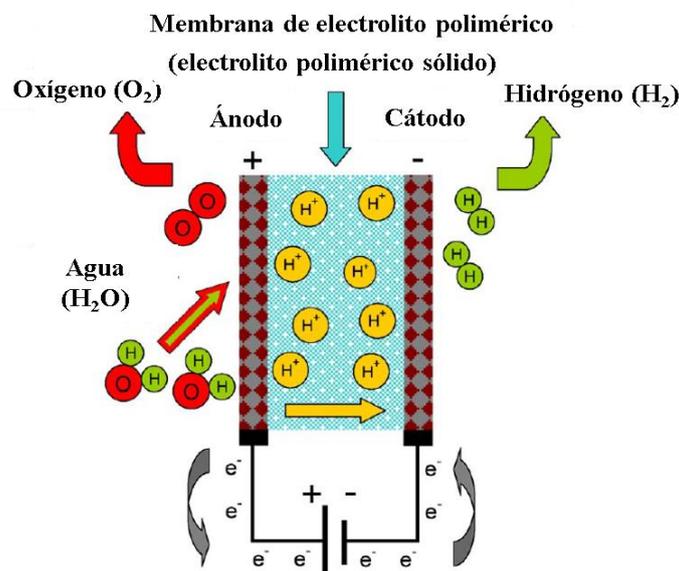


Figura 1.3. Esquema del principio de funcionamiento de un electrolizador tipo PEM. Adaptada de [38].

1.2.1.1 Reacción de evolución de hidrógeno

Hoy en día se usan típicamente metales nobles como nanocatalizadores en electrolizadores PEM, siendo Pt y Pd los más activos y con mayor resistencia a la corrosión. En particular, nanopartículas de Pt/C son utilizadas como electrocatalizadores estándar para la HER. Al igual que en las celdas de combustible, la investigación en electrolizadores se ha orientado a disminuir el contenido de Pt en los nanocatalizadores, sin disminuir su actividad catalítica y estabilidad electroquímica [38].

Por ejemplo, Weng *et al.*, desarrollaron recientemente nanoestructuras núcleo-coraza Ag@Pt sin soporte, las cuales mostraron mayor actividad catalítica para la HER que Pt/C comercial en 0.5 M de H₂SO₄. Los autores concluyen que el mejor desempeño es debido al efecto sinérgico entre Au y Pt, lo que mejora la utilización de este último para catalizar la reacción [39].

1.3 Electrocatalizadores con estructura núcleo-coraza

Las estructuras núcleo-coraza son un tipo de nanopartículas en multicapas concéntricas desarrolladas en la década de 1990 [40]. Se pueden definir en su modo más general como: un núcleo (material interno) y una coraza (material de capa externa). Estos (núcleo o coraza) pueden consistir en una amplia gama de combinaciones diferentes en interacción cercana. Los materiales pueden ser: materiales inorgánicos-inorgánicos, inorgánicos-orgánicos, orgánicos-inorgánicos y orgánicos-orgánicos. La elección del material de coraza de la nanopartícula depende generalmente de la aplicación y el uso final [40].

Los enfoques para la síntesis de nanomateriales se pueden dividir en dos categorías: i) “top-down” o descendente; ii) “botton-up” o ascendente. Particularmente la síntesis de nanopartículas núcleo-coraza, requiere de un control adecuado para lograr un recubrimiento uniforme de los materiales del núcleo durante la formación de la partícula, siendo el enfoque ascendente generalmente el más adecuado [40] Los métodos ascendentes más comunes incluyen síntesis química, física o electroquímica.

En particular, para las partículas en el rango de tamaño menor a 5 nm, las propiedades ópticas, químicas y físicas de la superficie del nanocrystal están fuertemente alteradas en comparación con las partículas de mayor tamaño. Para fines de catálisis, en metales, las propiedades físicas de la superficie son esenciales y por tanto se ha prestado especial atención a las nanopartículas de núcleo-coraza, ya que dichas partículas maximizan el uso del material de superficie lo que lo hace altamente catalítico [41].

Al cubrir el núcleo con un material de coraza, las propiedades electrónicas de este último se modifican, lo que incrementa su actividad catalítica, funcionalidad y estabilidad. En general, también se tiene la ventaja de que se disminuye el uso de metales nobles, por ejemplo, Pt [40], siendo esto muy importante por ejemplo en la electrocatálisis de las reacciones electroquímicas HOR, EGOR y HER.

Recientemente, Dessources *et al.*, encontraron que el método de síntesis denominado BAE forma nanopartículas núcleo-coraza Pt@Ni/C con tamaños de partícula de 3-5 nm, con mayor alta actividad catalítica para la HER y la HOR que Pt/C [42]. Por su parte, González-Quijano encontró que los electrocatalizadores Sn@Pt/C y Ru@Pt/C sintetizados por el método de polirol convencional son más activos para la EGOR que Pt/C [43].

1.4 Soportes de electrocatalizadores

La actividad catalítica y la estabilidad electroquímica de electrocatalizadores usados en PEMFC, DEGFC y electrolizadores PEM dependen en cierta medida de los materiales de soporte. Materiales comerciales tipo Vulcan XC-72, de área superficial específica relativamente grande ($\sim 250 \text{ g m}^{-2}$) y de bajo costo ($\sim 1 \text{ dólar/g}$) [44], son utilizados comúnmente como soportes de catalizadores. Sin embargo, el Vulcan tiene una baja resistencia a la corrosión a ciertos potenciales en medio ácido, lo que a su vez provoca la degradación del catalizador. Ante esto, se buscan soportes con mejores propiedades químicas y electroquímicas [45]. Otro material interesante es el grafeno, con alta área superficial específica teórica ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y alta conductividad térmica ($500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en el caso de grafeno monocapa), módulo de Young

de 1.0 TPa y conductividad eléctrica de 106 S cm^{-1} . Estas características lo hacen un material base carbón con propiedades muy atractivas para su uso como soporte en FC [46].

Finalmente, en el Laboratorio de Sistemas Alternativos de Energías (LSAE) del Cinvestav Unidad Saltillo, se ha trabajado con nanoestructuras núcleo-coraza como cátodos para la ORR y como ánodos en las reacciones de oxidación de etanol y metanol [47, 48]. Respecto a la EGOR, en el LSAE se han reportado estudios de aleaciones Pt-Sn/C, Pt-Mo/C, Pt-Ru/C y Pt-CeO₂, con mejor actividad catalítica en comparación con el catalizador Pt/C [30, 49-51]. Por su parte, la HER y la HOR ha sido estudiada en menor medida a la fecha.

En resumen, la literatura muestra que las nanoestructuras núcleo-coraza presentan mayor actividad catalítica para la HOR, la HER y la EGOR que Pt/C. Su alto desempeño se asocia a un efecto sinérgico entre los materiales que conforman la estructura, lo que mejora las propiedades electrónicas y geométricas de Pt para catalizar las reacciones.

CAPÍTULO 2: Justificación y Objetivos

Justificación

Las necesidades energéticas de la población actual deben ser resueltas de manera eficiente y minimizando el daño al medioambiente. Las PEMFC y DEGFC se encaminan a resolver dichas necesidades, debido a que, como producto de la combustión durante la generación de electricidad, tienen cero o muy bajas emisiones de contaminantes con relación a los sistemas tradicionales. Esto evita que se emitan GHG a la atmósfera (como con los combustibles fósiles) que son causa del calentamiento global.

Sin embargo, desde las primeras FC han existido dificultades con respecto a la carga de Pt en sus electrodos, debido a su alto costo, lo que dificulta su comercialización a gran escala. En cuanto a las PEMFC, el Departamento de Energía de EE.UU. (DOE) [52], ha establecido una meta para 2020 de 0.125 mg PGM/cm² en ambos electrodos (PGM: Platinum Group Metals). En la actualidad, el estatus es de 0.13 mg PGM/cm². Por lo mismo, aún se requiere de estudios para disminuir el uso de Pt en estos dispositivos.

En el ánodo de las PEMFC se lleva a cabo la HOR, con una cinética más rápida comparada con la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) en el cátodo. Por su parte, en las DEGFC, se cataliza la EGOR. En ambos casos, una desventaja de electrocatalizadores conteniendo únicamente platino (tipo Pt/C) es la baja tolerancia a la presencia de CO.

Ante esto, la investigación sobre materiales para ánodos, además de la tolerancia a CO y otros intermediarios de reacción en PEMFC y DEGFC, se enfoca al desarrollo de electrocatalizadores con alta actividad catalítica, menor contenido de Pt y alta estabilidad electroquímica.

Por otra parte, la generación de hidrógeno de manera sustentable también es un importante tema de investigación en la actualidad. Este gas puede ser generado mediante electrolizadores de membrana polimérica, sea ácida o alcalina. En este aspecto, las investigaciones se orientan al desarrollo de electrocatalizadores para promover la HER en el cátodo, igualmente con menor contenido de Pt, alta actividad catalítica y estabilidad en ambientes ácidos.

Los tres aspectos anteriores pueden abordarse mediante el diseño de nanocatalizadores donde se pueda controlar el tamaño de partícula, la morfología, la estructura y composición química durante su proceso de síntesis. En este sentido, esta propuesta se orienta al diseño de nanocatalizadores núcleo-coraza con propiedades físico y electroquímicas para promover las tres reacciones (HOR, EGOR y HER) en medio ácido. Debido a su estructura, en primer lugar, se reduce el contenido de Pt. Adicionalmente, se modifica la estructura electrónica del Pt, incrementando su actividad catalítica para las reacciones mencionadas. Además, como mínimo

requerimiento se pretende mantener el mismo nivel de estabilidad electroquímica que un nanocatalizador monometálico (conteniendo solo Pt) en un pH agresivo.

Los nanocatalizadores desarrollados tienen el potencial de incrementar el desempeño de sistemas electroquímicos sustentables, de mayor eficiencia de conversión de energía que dispositivos convencionales que emplean combustibles fósiles.

Objetivos

Objetivo general

Desarrollar nanoestructuras núcleo-coraza de alto desempeño Sn@Pt soportadas en Vulcan y grafeno dopado con nitrógeno, para su aplicación como ánodos en celdas de combustible PEM y DEG, así como cátodos para electrolizadores PEM.

Objetivos específicos

- 1) Evaluar el comportamiento de grafeno dopado con nitrógeno (NG) desarrollado en el laboratorio como soporte de electrocatalizadores.
- 2) Estudiar el efecto en actividad catalítica al modificar Pt con Sn en nanoestructuras núcleo-coraza, en medio ácido.
- 3) Comparar la actividad catalítica de los electrocatalizadores núcleo-coraza con la de materiales de Pt monometálicos para la EGOR, la HOR y la HER, en medio ácido.

Capítulo 3: Metodología científica

3.1 Reactivos y gases

Ácido hexacloroplatinico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloruro de estaño II dihidratado ($\text{SnCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bromuro de potasio (KBr), etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), borohidruro de sodio (NaBH_4), hidróxido de sodio (NaOH), 2-Propanol, ácido sulfúrico (H_2SO_4) y solución de Nafion® (5 % e.p.) fueron adquiridos con Sigma-Aldrich. Urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), hojuelas de grafito y etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), fueron comprados a JALMEK. Los reactivos químicos fueron grado analítico. Se utilizaron también nitrógeno de ultra alta pureza (>99 %, Infra) y CO (grado investigación, AOC).

3.2 Síntesis de grafeno dopado con nitrógeno (NG)

Para obtener el soporte NG se mezclaron hojuelas de grafito y urea en una relación 10:90 (e.p.). Posteriormente, la mezcla se colocó en un vial de ágata con una relación bolas:materia 5:1 (e.p.), para proceder a la molienda mecánica en un molino planetario *Restch PM 200* a 300 rpm durante 8 h, con 30 min de pausa por cada hora de trabajo. El material resultante fue pasivado en atmósfera inerte de N_2 durante 12 h. Finalmente, el polvo se recuperó y sometió a tratamiento por pirólisis a 500 °C en atmósfera de N_2 durante 1 h, con rampa de calentamiento de 10 °/min. Para fines de comparación se empleó el soporte comercial Vulcan XC-72 (C), al cual se le dio un tratamiento térmico que consistió en un calentamiento a 400 °C durante 4 h en atmósfera de N_2 , con el objetivo de eliminar impurezas superficiales generadas durante su producción [53].

3.3 Síntesis de los electrocatalizadores núcleo-coraza

3.3.1 Síntesis por el método de Poliol

La composición química nominal fue de una relación metal:soporte de 20:80 (% e.p.), así como una relación Sn:Pt de 1:1 (% at.). En este método se utilizó etilenglicol como solvente y agente reductor para obtener electrocatalizadores Sn@Pt/C-P y Sn@Pt/NG-P mediante dos pasos sucesivos.

En el primero, se obtuvo un material conteniendo el núcleo soportado en el carbón (Sn/C o Sn/NG) disolviendo 43.1 mg de $\text{SnCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 1.52 ml de etanol y dispersando el material de soporte (C o NG) en 36.69 ml de EG. Ambas soluciones se sonicaron durante 30 min por separado, para ser mezcladas y agitadas magnéticamente durante 1 h. Después, se añadió NaOH 1 M hasta alcanzar un pH de 12. Posteriormente, la solución se calentó a 130 °C con un sistema de reflujo en agitación magnética por 3 h. El polvo obtenido se lavó con agua desionizada, se filtró y secó.

Como segundo paso se procedió a depositar la coraza de Pt en el material obtenido en el primer paso como se sigue: se disolvieron 98.8 mg de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 1.52 ml de etanol y se dispersaron 155.9 mg del material obtenido en el primer paso (Sn/C o Sn/NG) en 36.64 ml de EG. Ambas soluciones se mantuvieron en sonificación durante 30 min por separado, para ser mezcladas y agitadas magnéticamente durante 1 h. A la mezcla, se añadió NaOH 1 M hasta alcanzar un pH de 12. Posteriormente, se calentó a 130 °C bajo condiciones de reflujo y agitación magnética por 3 h. El polvo obtenido se lavó con agua desionizada, se filtró y se secó.

Con fines de comparación se sintetizaron los electrocatalizadores monometálicos Pt/C-P y Pt/NG-P con relación metal:soporte de 20:80 (% e.p.) por el mismo método como sigue: por separado se sometieron a sonificación 159 mg de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2.46 ml de etanol y 240 mg del material soporte (C o NG) en 59 ml de etilenglicol. Posteriormente, se mezclaron y agitaron durante 1 h. Finalmente, se siguió el mismo procedimiento descrito en los párrafos previos para obtener los materiales Sn/C o Sn/NG.

3.3.2 Síntesis por el método de Intercambio Aniónico de Bromuro

En este procedimiento se empleó KBr como solvente y NaBH_4 como agente reductor. Las relaciones nominales metal:soporte y Sn:Pt fueron las mismas que con Poliol. De igual forma la síntesis siguió dos pasos sucesivos.

El primero para obtener Sn/C o Sn/NG fue como se sigue: 21.57 mg de $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se agitaron en 95.6 ml de agua desionizada por 5 min, seguido de agitación magnética con 16.6 mg de KBr por 10 min, a 25 °C (relación $n_{\text{KBr}}/n_{\text{sal metálica}} = 1.46$). A la mezcla se añadió una solución conteniendo el soporte de 120 mg de C o NG, para ser sometida a sonificación por 45 min. Enseguida, se agregó una solución de 14.3 ml de NaBH_4 0.1 M ($n_{\text{NaBH}_4}/n_{\text{sal metálica}} = 15$), manteniendo en agitación magnética a 40 °C durante 2 h. El material obtenido fue filtrado, lavado con agua desionizada y secado a 50 °C.

En el segundo paso se procedió a depositar la coraza de Pt como sigue: 48.2 mg de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se agitaron con 92.9 ml de agua desionizada por 5 min, seguido de agitación magnética con 16.15 mg de KBr por 20 min, a 25 °C ($n_{\text{KBr}}/n_{\text{sal metálica}} = 1.46$). A la mezcla se añadió una solución conteniendo 128 mg de Sn/C o Sn/NG, para ser sometida a sonificación por 45 min. Enseguida, se agregaron 13.9 ml de NaBH_4 0.1 M ($n_{\text{NaBH}_4}/n_{\text{sal metálica}} = 15$), manteniendo agitación magnética a 40 °C durante 2 h. El material obtenido fue filtrado, lavado con agua desionizada y secado a 50 °C.

Para fines de comparación se sintetizaron los electrocatalizadores monometálicos Pt/C-B y Pt/NG-B con relación metal:soporte de 20:80 (% e.p.) por el mismo método como sigue: 159.2 mg de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ se agitaron con 307.6 ml de agua desionizada por 5 min, seguido de agitación magnética con 53.34 mg de KBr por 20 min, a 25 °C ($n_{KBr}/n_{sal\ metálica} = 1.46$). Posteriormente, a la mezcla se añadió C o NG, para ser sometida a sonificación por 45 min. Enseguida, se agregaron 46.13 ml de $NaBH_4$ 0.1 M ($n_{NaBH_4}/n_{sal\ metálica} = 15$), manteniendo agitación magnética a 40 °C durante 2 h. El material obtenido fue filtrado, lavado con agua desionizada y secado a 50 °C.

3.4 Caracterización fisicoquímica

Las mediciones por rayos X se realizaron con el fin de obtener información sobre la estructura cristalina y tamaño de cristalita de los electrocatalizadores. El análisis se realizó en un difractómetro *Bruker* modelo *D2 PHASER* utilizando una fuente de radiación de Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0.154184$ nm). El escaneo se realizó en ángulos 2θ de 10 a 100°. El cálculo de tamaño de cristalita se realizó mediante la ecuación de Scherrer [54]: que se presente en la ecuación (3.1).

$$d = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (3.1)$$

donde: B es el ancho del pico de difracción a media altura, θ es el ángulo de difracción de dicho pico, k es una constante (0.9 para partículas con estructura esférica) y λ es la longitud de onda de los rayos X. El cálculo se realizó con los datos del plano (220) de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras de Pt.

El cálculo de los parámetros de red (α) se realizó mediante la ecuación (3.2), en donde h , k , y l son los índices de Miller, mientras que representado por b_{hkl} es la distancia interplanar y fue determinada con la ecuación (3.3) [55]:

$$\alpha = (b_{hkl}) \cdot (\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) \quad (3.2)$$

$$b_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (3.3)$$

donde: n número de entero considerando los primeros picos = 1, λ y θ tienen el mismo significado que en la ecuación 3.1

Los espectros Raman fueron obtenidos a temperatura ambiente en un equipo *Thermo Scientific*, modelo *DRX Raman*. El láser utilizado fue He-Ne con una radiación de 632.8 nm, la potencia del láser para los materiales con Vulcan XC-72 fue de 0.5 mW y para los materiales con NG

fue de 3 mW. El tiempo de exposición fue de 5 s para para materiales con NG y 10 s para materiales con Vulcan XC-72.

El área superficial específica de Vulcan y NG se determinó mediante un análisis de adsorción de nitrógeno, empleando un equipo ASAP 2050 V1.00 E de Micromeritics.

La composición química de los electrocatalizadores se determinó mediante análisis EDS en un equipo *Philips* modelo *XL30 ESEM* con un voltaje de aceleración de 20 kV. De este análisis se tomó el promedio de 5 áreas analizadas en cada material

Para el análisis TEM de las partículas se utilizó un microscopio *JEOL COM* operado a 200 kV de aceleración.

3.5 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de los electrocatalizadores se realizó en media celda con un montaje de tres electrodos, en donde se empleó un alambre en espiral de platino como contraelectrodo; un electrodo de referencia de Ag/AgCl (Sat. en KCl); y carbón vítreo que sirvió para obtener el electrodo de trabajo (área=0.196 cm²). Para fabricar el electrodo de trabajo, primero se prepararon tintas catalíticas conteniendo cada uno de los electrocatalizadores a evaluar. La composición de cada tinta fue de 5 µL de solución de Nafion®, 1 mL de 2-propanol y 10 mg de electrocatalizador. Las tintas se dejaron en baño ultrasónico durante 30 min, para enseguida depositar 10 µl sobre el carbón vítreo. El electrolito empleado fue H₂SO₄ 0.5 M. En este trabajo, los potenciales se presentaron con respecto a la escala del Electrodo Reversible de Hidrógeno (RHE, *Reversible Hydrogen Electrode*). Las pruebas electroquímicas se realizaron con un equipo bipotenciostato marca *Pine Inst. modelo WaveDriver 20*.

Primeramente, los electrocatalizadores se evaluaron mediante la técnica de voltamperometría cíclica. Una breve explicación de esta técnica se describe a continuación: consiste en aplicar una señal de excitación (un barrido de potencial) al electrodo de trabajo en forma de onda triangular entre dos potenciales del mismo electrodo (E₁ y E₂) respecto al tiempo, cuyo punto de excitación se invierte de E₂ a E₁ como se observa en la Figura 3.1 (a). De este modo, se obtiene un voltamperograma cíclico (CV) midiendo la corriente que se genera como respuesta en el electrodo de trabajo, Figura 3.1 (b).

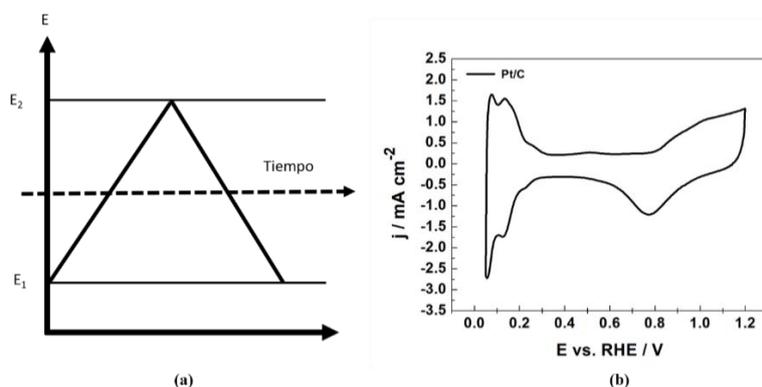


Figura 3.1. (a) Señal de excitación aplicada en voltamperometría cíclica. (b) CV de un electrocatalizador Pt/C. Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1} . Electrolito: H_2SO_4 0.5 M. Atmósfera de N_2 .

3.5.1 Evaluación de la Reacción de Oxidación de Etilenglicol

Para obtener los CVs de la EGOR en los electrocatalizadores se empleó un electrolito H_2SO_4 0.5 M. Primeramente, se realizó una activación de los electrocatalizadores aplicando un barrido de potencial durante 50 ciclos en atmósfera inerte de N_2 , en una ventana de potencial de 0.05-1.2 V vs RHE y con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . Esto permitió eliminar impurezas y activar los sitios metálicos de los electrocatalizadores, así como asegurar la limpieza del montaje de la celda. Enseguida, se obtuvieron tres CVs bajo las mismas condiciones, pero con una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , de los cuales se reporta únicamente el tercero en este trabajo.

Cálculo del área electroquímicamente activa (ECSA) de la adsorción/desorción de hidrógeno

Mediante la técnica de CV se obtuvieron parámetros electroquímicos de relevancia como el ECSA. Principalmente por que los electrocatalizadores Pt/C presentan tres regiones características [2, 43, 56, 57], como se muestra en la Figura 3.2.

- 1) Región de hidrógeno: correspondiente a la adsorción/desorción de hidrógeno (H_{des}/H_{ads}) en el platino, con densidades de corriente negativas (sentido catódico) y positivas (sentido anódico) respectivamente. En esta región se pueden obtener los valores de la $ECSA_H$ (en $\text{m}^2 g_{Pt}$) de los electrocatalizadores mediante la ecuación 3.4:

$$ECSA_H = \frac{Q}{Q_H \cdot L_{Pt}} \quad (3.4)$$

donde: Q = carga eléctrica del área bajo la curva en la región de H_{des} ($\mu\text{C cm}^{-2}$); Q_H = carga teórica asociada con la formación de una monocapa de hidrógeno sobre Pt ($210 \mu\text{C cm}^{-2}$); L_{Pt} = carga de platino en el electrodo ($\mu\text{g}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$).

Del mismo modo se puede obtener el área real (en cm_r^{-2}) de los electrocatalizadores mediante la ecuación (3.5), donde Q y Q_H tienen el mismo significado que en la ecuación 3.4:

$$\text{Área real} = \frac{Q}{Q_H} \quad (3.5)$$

- 2) Región de la doble capa: presenta densidades de corriente no Faradáticas (capacitivas) debidas a la carga/descarga de la interfaz electrocatalizador-electrolito. En esta región no ocurren reacciones electroquímicas.
- 3) Región de formación/reducción de óxidos de Pt: a altos potenciales se forman óxidos de Pt, debido a la adsorción de especies oxigenadas en el metal (barrido de potencial positivo). Durante el barrido de potencial negativo, los óxidos se reducen, generando una corriente negativa.

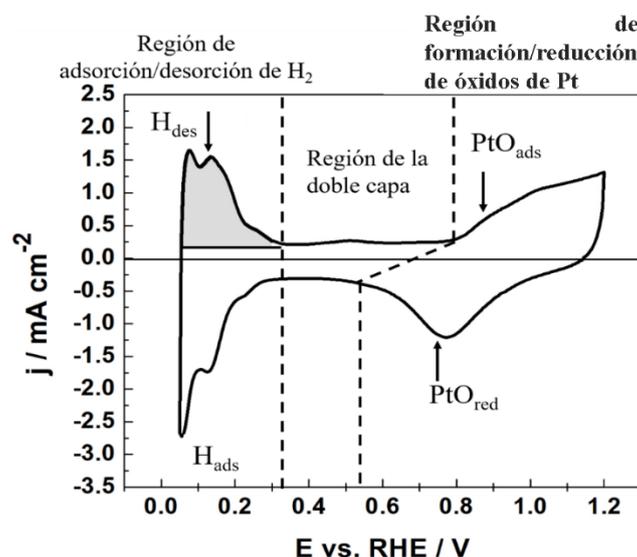


Figura 3.2. CV de Pt/C, en el cual se ilustran las tres regiones típicas de este tipo de materiales. Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1} . Electrolito: H_2SO_4 0.5 M. Atmósfera de N_2 .

Pruebas de degradación acelerada (ADT, *Accelerated Degradation Tests*)

Dichas pruebas consistieron en obtener el CV de los catalizadores bajo las condiciones experimentales descritas en la sección 3.5.1. Posteriormente, los catalizadores fueron sometidos a 1000 ciclos en el mismo intervalo de potencial, con una velocidad de barrido de 200 mV s^{-1} . Enseguida, se obtuvo un CV a 20 mV s^{-1} , para determinar la variación de densidad de corriente

principalmente en la región (H_{des}/H_{ads}) con respecto al CV obtenido antes de los 1000 ciclos, y por lo tanto la pérdida de $ECSA_H$. De este modo, se evalúa su estabilidad electroquímica.

Pruebas de adsorción/oxidación de CO (CO-stripping)

Los electrocatalizadores fueron evaluados mediante CO-stripping para determinar su tolerancia a este gas, uno de los principales intermediarios de reacción de la EGOR y un elemento presente en hidrógeno de baja pureza. Las pruebas se realizaron en el montaje de tres electrodos descrito en la sección 3.5. Al electrolito H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} se burbujeó CO durante 10 min, polarizando el electrodo de trabajo a un potencial constante de 0.05 V , con el objetivo de adsorber el CO en la superficie del electrocatalizador. A continuación, se burbujeó N_2 (cesando el flujo de CO) durante 20 min para remover el CO disuelto en la celda, para enseguida obtener un CV a 20 mV s^{-1} . El CV obtenido típicamente presenta un pico de desorción de CO como se muestra en la Figura 3.3.

Cálculos de área electroquímicamente activa (ECSA) de la oxidación de CO

Al igual que de la región H_{des}/H_{ads} , mediante la prueba de CO-stripping se pueden calcular los valores de $ECSA_{CO}$ ($m^2 g_{Pt}$) de los electrocatalizadores [2], integrando el área bajo la curva del pico de oxidación de CO (Figura 2.3) por medio de la ecuación (3.6):

$$ECSA_{CO} = \frac{Q_{CO,Int}}{L_{Pt}Q_{CO}} \quad (3.6)$$

donde $Q_{CO,Int}$ = carga eléctrica calculada del área bajo la curva en la región de oxidación de CO ($\mu\text{C cm}^{-2}$); L_{Pt} tiene el mismo significado que en la ecuación (3.4); Q_{CO} = carga teórica asociada con la oxidación de una monocapa de monóxido de carbono sobre Pt ($420 \mu\text{C cm}^{-2}$).

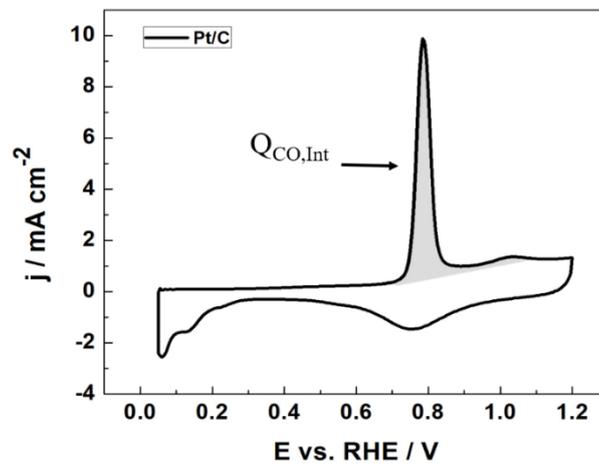


Figura 3.3. Curva de polarización de CO-stripping en un electrocatalizador Pt/C. Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1} . Electrolito: H_2SO_4 0.5 M . Atmósfera de N_2 .

Evaluación de actividad catalítica para la EGOR

Las curvas de polarización de la EGOR se obtuvieron en un electrolito H_2SO_4 0.5 M + 0.5 M EG saturado con N_2 , en la misma ventana de potencial que los CVs en ausencia de etilenglicol, con una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . La actividad catalítica de los electrocatalizadores para la EGOR se evaluó en función de varios parámetros electroquímicos, tales como: potencial de inicio de oxidación (E_{onset}), densidad de corriente máxima en el barrido positivo (j_f) y relación de densidades de corriente máxima en los barridos positivo y negativo (j_f/j_b) [58]. Adicionalmente, se obtuvieron curvas de cronoamperometría en el mismo electrolito, aplicando un potencial constante de 0.5 V vs RHE durante 1 h, con el fin de evaluar la estabilidad de la densidad de corriente de los electrocatalizadores para esta aplicación.

3.5.2 Evaluación de la Reacción de Oxidación de Hidrógeno

Primeramente, los electrocatalizadores fueron activados como se describe en la sección 3.5.1, bajo atmósfera de N_2 . Enseguida, se burbujeó H_2 durante 20 min para obtener las curvas de polarización de la HOR mediante la técnica de electrodo de disco rotatorio (RDE, *Rotating Disk Electrode*), a velocidades de rotación (ω) de 200, 400, 800, 1200 y 1600 rpm. La ventana de potencial fue de -0.05 a 0.65 V vs RHE.

3.5.3 Evaluación de la Reacción de Evolución de Hidrógeno

Los electrocatalizadores fueron activados de igual forma como se describe en la sección 3.5.1, bajo atmósfera de N_2 . Las curvas de polarización de la HER se obtuvieron con $\omega = 1600$ rpm en el intervalo de potencial de -0.45 a 0.2 V vs RHE, al burbujear H_2 durante 20 min al electrolito.

CAPÍTULO 4. Caracterización Físicoquímica De Soportes Y Electrocatalizadores

4.1 Área superficial específica de los soportes mediante análisis BET

La Tabla 4.1 muestra los valores de área superficial específica de los soportes. El valor determinado para C y NG es de 216.46 y 17.11 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente, es decir, 12.6 veces mayor para C. Sin embargo, el valor de NG obtenido por exfoliación mecánica a partir de hojuelas de grafito en este trabajo es comparable con el reportado en la literatura por diferentes métodos de síntesis [59, 60].

Tabla 4.1. Área superficial específica BET de C y NG determinada de la adsorción/desorción de N_2 .

Soporte	Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Vulcan	216.46
NG	17.11

4.2. Análisis de soportes por espectroscopía Raman

La Figura 4.1 muestra los espectros Raman de los soportes. Grafito presenta señales atribuidas a las bandas D, G y 2D a 1350, 1580 y 2670 cm^{-1} , respectivamente [61, 62]. La banda G se origina debido al estiramiento en el plano del enlace C-C sp^2 del modo E_{2g} y se relaciona con el orden estructural del material [62, 63]. Las bandas D y 2D se relacionan con la vibración de estiramiento de los enlaces hibridizados sp^2 y sp^3 , indicando el grado de desorden estructural de la muestra [64]. Por lo mismo, la relación de la intensidad relativa de las bandas D y G (I_D/I_G) es un indicador del grado de desorden estructural [65]. Un bajo valor se relaciona con una estructura gráfica ordenada, mientras que un valor alto se asocia con una estructura más desordenada. En este sentido, para Grafito la relación $I_D/I_G = 0.04$, lo que confirma su alto ordenamiento.

Por su parte, NG presenta las mismas señales que Grafito, con una intensidad relativa de la banda D más intensa y una relación $I_D/I_G = 0.86$. Este resultado muestra la modificación estructural de NG al ser sintetizado a partir de Grafito, con un incremento en el grado de desorden. Ello sugiere la formación de grafeno o de grafito exfoliado a partir de molienda mecánica. Incluso, una modificación de este tipo ha sido atribuida a la presencia de

heteroátomos (ej. N) [62, 64]. Mientras tanto, C muestra únicamente las bandas D y G con $I_D/I_G = 0.86$, es decir un alto grado de desorden. Este es un resultado esperado debido a que se trata de un material básicamente amorfo.

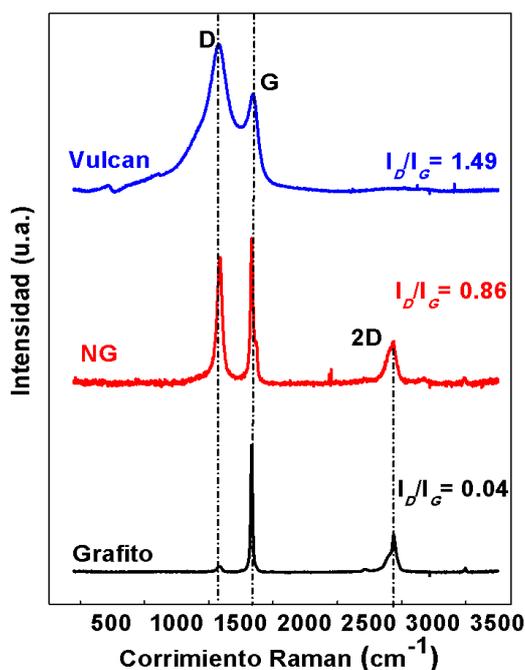


Figura 4.1. Espectros Raman de Grafito, NG y C.

4.3 Caracterización mediante Difracción de rayos X de soportes y electrocatalizadores

En la Figura 4.2 se muestran los patrones XRD de C (Vulcan), grafeno dopado con nitrógeno (NG) y Grafito (precursor de NG). El pico a $2\theta = 26.5^\circ$ en los patrones de Grafito y NG es característico de la matriz gráfitica correspondiente al plano (002) de carbono [66]. Grafito y NG también presentan un pico atribuido al plano (004) en $2\theta = 54.54^\circ$, común en materiales gráfiticos [66]. En el caso de C, el plano (002) fue detectado a $2\theta = 25^\circ$, lo cual coincide con lo reportado por Evangelista *et al.* [67]. También aparece una reflexión en $2\theta = 44.39^\circ$, debida al plano (101) de carbono. Los planos en la Figura se indexan con respecto a la tarjeta PDF-00-041-1487. En general, Grafito y NG tienen una estructura cristalina, mientras que C presenta características estructurales de carbón amorfo.

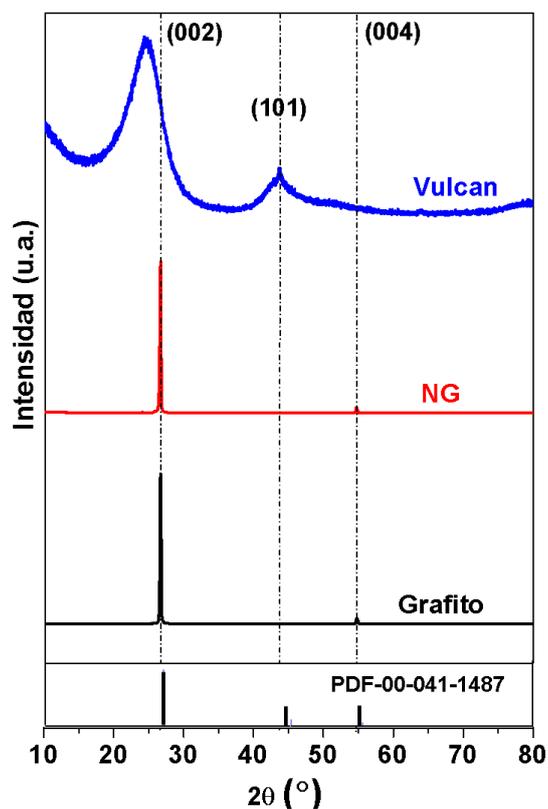


Figura 4.2. Patrones de difracción de Grafito, NG y Vulcan.

En la Figura 4.3 a) se muestran los patrones XRD de los electrocatalizadores soportados en C y sintetizados por ambos métodos. Pt/C-P y Pt/C-B muestran, además del plano (002) discutido en la Figura 3.1, picos a $2\theta = 40.11, 46.57, 44.87, 67.82$ y 81.70° debidos a las reflexiones (111), (200), (220) y (311), respectivamente (PDF-00-004-0802), características de la estructura cubica centrada en las caras (fcc) de Pt. Sn@Pt/C-P y Sn@Pt/C-B tienen los mismos picos de difracción que los monometálicos, sin la aparición de reflexiones debidas a estaño, lo que sugiere la presencia de una coraza de Pt recubriendo al núcleo de Sn.

En la Figura 4.3 b) se presentan los patrones de difracción de los electrocatalizadores soportados en NG y sintetizados por ambos métodos, los cuales tienen las reflexiones (002) y (004) atribuidas al soporte y discutidos en la Figura 3.2. Debido a su alta intensidad, se hizo un recorte al plano (002). Del mismo modo que los electrocatalizadores en la Figura a), muestran las señales características de la estructura fcc de Pt con los planos de difracción (111), (200), (220) y (311) en $2\theta = 40.02, 46.18, 67.59$ y 81.34° , respectivamente.

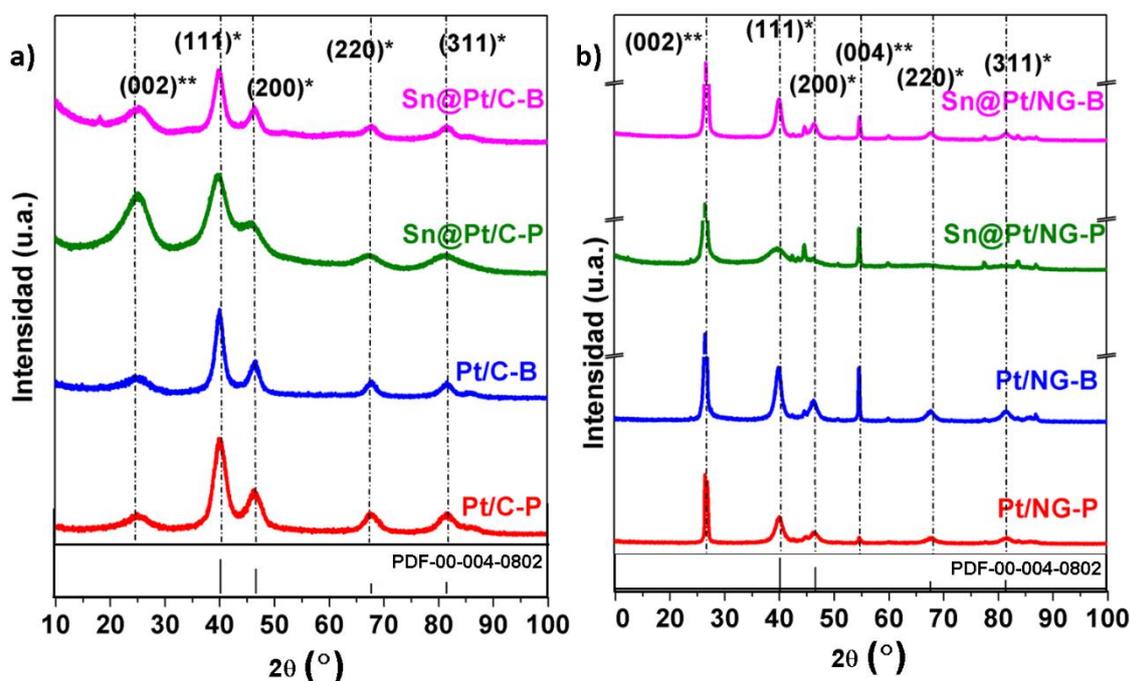


Figura 4.3 Patrones XRD de a) Pt/C-P, Pt/C-B, Sn@Pt/C-P y Sn@Pt/C-B; b) Pt/NG-P, Pt/NG-B, Sn@Pt/NG-P y Sn@Pt/NG-B. (*) y (**) indican reflexiones de Pt y carbono, respectivamente.

En los electrocatalizadores núcleo-coraza de las Figuras 4.3 a) y b), no se observa un corrimiento en los picos con relación a los monometálicos, algo esperado en nanoestructuras núcleo-coraza donde a diferencia de las aleaciones, no se modifica la estructura de Pt [43, 68].

El tamaño de cristalita (d) de los electrocatalizadores, determinado con la ecuación (2.1) empleando datos del plano (220) de Pt se muestra en la Tabla 4.2. Los resultados indican que se trata de materiales nanoestructurados, con valores de d que oscilan entre 2.76 (Sn@Pt/C-P) y 8.18 nm (Sn@Pt/NG-B).

A partir de las ecuaciones 3.2 y 3.3 se determina el valor del parámetro de red (a) de los electrocatalizadores, con datos de la reflexión (220). Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.2 donde se observa una variación despreciable no solo entre monometálicos, sino también de las nanoestructuras núcleo-coraza. Estos resultados confirman que la estructura de Pt permanece sin modificación al sintetizar los electrocatalizadores núcleo-coraza, es decir, no se forman aleaciones empleando el procedimiento de síntesis propuesto en esta tesis.

Tabla 4.2. Parámetros de los electrocatalizadores determinados mediante XRD y TEM.

Electrocatalizador	d, XRD (nm)	α (nm)	d, TEM (nm)
Pt/C-P	4.20	1.104	-
Pt/C-B	5.36	1.096	-
Sn@Pt/C-P	2.76	1.104	2.30
Sn@Pt/C-B	4.27	1.096	2.10
Pt/NG-P	6.13	1.096	-
Pt/NG-B	7.43	1.104	-
Sn@Pt/NG-P	3.51	1.112	2.34
Sn@Pt/NG-B	8.18	1.104	2.30

4.4. Análisis de composición química de electrocatalizadores

En la Tabla 4.3 se muestra la composición química de los electrocatalizadores sintetizados mediante los métodos de Poliol y BAE. El contenido de Pt en los electrocatalizadores monometálicos es menor al esperado nominalmente (20 % e.p.), aunque cabe mencionar que se cuantificó O (2.30 a 4.05 % e.p.) que es atribuido a oxígeno derivado de los precursores metálicos de Pt y Sn [69], así como al contenido en los propios soportes. Por otro lado, el contenido de C de carbón en los cuatro electrocatalizadores monometálicos es cercano al esperado teóricamente muy próxima a la esperada (80 % e.p.). La presencia de N en Pt/NG-B y Pt/NG-P con (3.27 y 4.33 % e.p., respectivamente), es atribuida al proceso de dopado con nitrógeno del soporte NG (Tabla 4.3).

Por su parte, el contenido de Pt en los electrocatalizadores núcleo-coraza (% e.p.) se presenta en un rango de 6.25 a 8.98 (en Sn@Pt/C-P), mientras que el de Sn varía de 0.82 a 1.60 (caso de Sn@Pt/C-B). La presencia de O en los electrocatalizadores núcleo-coraza de igual forma se atribuye a los precursores y al oxígeno contenido en los soportes. Al igual que en el caso de los electrocatalizadores monometálico soportados en NG, se tiene la presencia de N. Cabe resaltar que la relación atómica Sn:Pt en las nanoestructuras núcleo-coraza es más alta que la 1:1

esperada nominalmente. Por ejemplo, es de 1:6.7 en Sn@Pt/C-P. Este resultado indica la pérdida de Sn en ambos métodos de síntesis.

Tabla 4.3 Composición química de los electrocatalizadores determinada por EDS.

Electrocatalizador	Pt	Sn	C	O	N	Radio
	(% e.p.)					Sn:Pt
						(% at.)
Pt/C -B	14.18	-	83.50	2.32	-	-
Pt/C -P	11.64	-	84.30	4.05	-	-
Pt/NG-B	14.89	-	79.16	2.68	3.27	-
Pt/NG-P	15.02	-	78.35	2.30	4.33	-
Sn@Pt/C-B	8.29	1.60	86.22	3.89	-	1:3.1
Sn@Pt/C-P	8.98	0.82	86.61	3.60	-	1:6.7
Sn@Pt/NG-B	6.25	1.43	81.81	4.83	5.68	1:2.7
Sn@Pt/NG-P	6.33	1.14	81.72	4.82	5.99	1:3.3

- = no se determinó

4.5. Análisis mediante TEM de nanoestructuras núcleo-coraza

Durante la caracterización de electrocatalizadores nanoestructurados tipo núcleo-coraza es difícil distinguir entre el material del núcleo y el material de la coraza. El análisis mediante TEM puede proporcionar información de la morfología a través de la diferencia de contrastes. Además, al tratarse de nanopartículas de tamaño típicamente menor a 5 nm [70], el análisis Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (*High-resolution Transmission Electron Microscopy*, HR-TEM) es necesario para proporcionar información más detallada. Por ejemplo, mediante la obtención de un patrón de difracción de electrones en un área seleccionada (patrón SAED), es posible determinar las distancias interplanares y definir los planos cristalinos presentes en los electrocatalizadores [71, 55].

La Figura 4.4 muestra las micrografías TEM de Sn@Pt/C-B. Una buena dispersión de partículas sobre el soporte C se observa en la Figura 3.4 a), con algunos aglomerados. El histograma insertado en la Figura muestra una distribución estrecha de partícula, con un tamaño promedio $d = 2.10 \text{ nm}$ (Tabla 4.2). Dicho valor es incluso menor que el tamaño de cristalita calculado mediante XRD (también Tabla 4.2), lo que confirma el carácter nanoestructurado del electrocatalizador. A partir de la síntesis de partículas bimetálicas por el método BAE, es posible limitar el crecimiento de tamaño de partícula y obtener una buena dispersión en el soporte, como ha sido reportado por Holade *et. al* [72]. En la Figura 4.4 b), se muestra una micrografía HR-TEM de Sn@Pt/C-B, donde se aprecian con mayor detalle las nanopartículas.

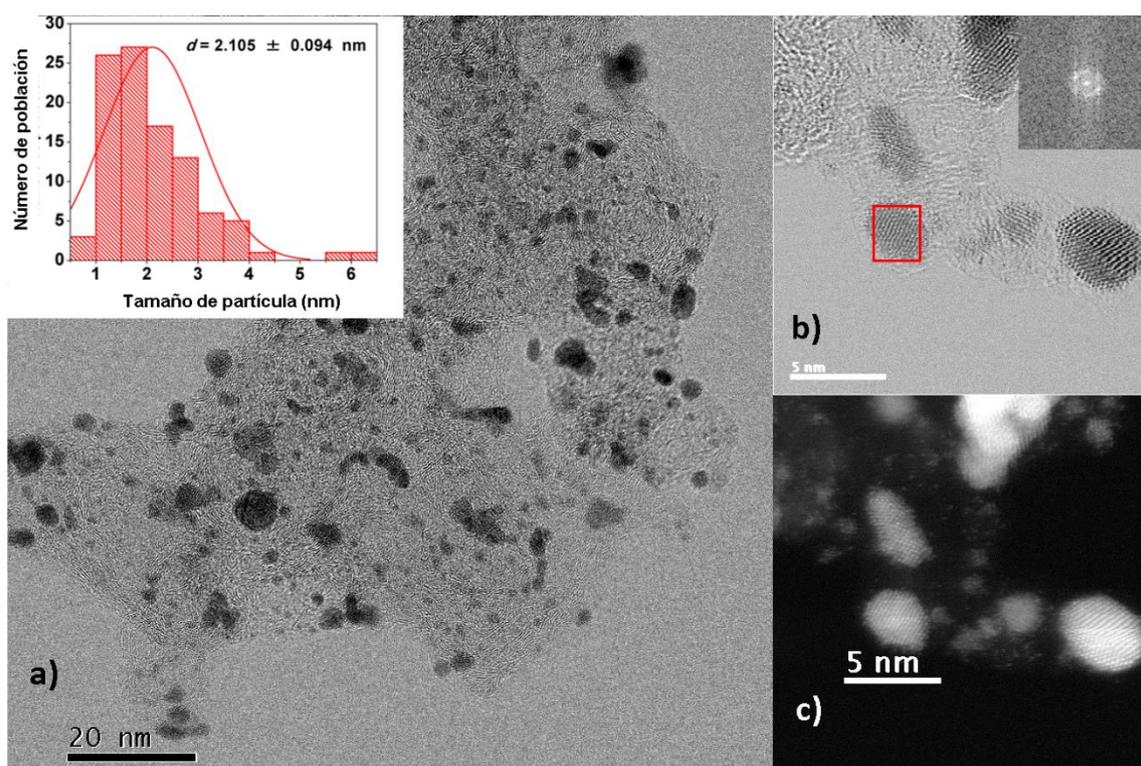


Figura 4.4. Micrografías de Sn@Pt/C-B. a) Imagen TEM en campo claro, con inserto mostrando el histograma de distribución de tamaño de partícula. b) Imagen HR-TEM con patrón SAED obtenido de la nanopartícula marcada con cuadro rojo. c) Misma imagen que en b) en campo oscuro.

El inserto muestra el patrón SAED obtenido de la nanopartícula marcada con el cuadro rojo, a partir del cual se determinan dos distancias interplanares empleando un análisis de transformada rápida de Fourier (*FFT*): i) la distancia interplanar en TEM $b = 0.190 \text{ nm}$ en el centro de la nanopartícula, atribuido al plano de difracción (211) de Sn [61] (aunque también debe mencionarse que es la distancia del plano (200) de Pt) [73]; ii) $b = 0.220 \text{ nm}$ en los bordes de la nanopartícula, atribuido al plano de difracción (111) de Pt [74]. Este resultado sugiere

fuertemente la formación de nanoestructura núcleo-coraza en el electrocatalizador Sn@Pt/C-B al confirmarse la presencia de Sn, lo que no pudo determinarse mediante análisis de XRD. La Figura 4.4 c) muestra la misma micrografía HR-TEM en campo oscuro (*Dark Field*), para mostrar la presencia de nanopartículas de menor tamaño.

La Figura 4.5 a) muestra una micrografía TEM de Sn@Pt/NG-B, con una menor dispersión de nanopartículas en el soporte que en el caso anterior. Sin embargo, el histograma insertado muestra una distribución estrecha, con un tamaño promedio de partícula $d = 2.305 \pm 0.070$ nm. Este valor es claramente menor que el obtenido mediante XRD para este electrocatalizador (Tabla 4.2). La Figura 4.5 c) muestra una imagen HR-TEM del electrocatalizador con el patrón SAED de la nanopartícula marcada con el cuadro rojo, a partir del cual se determinaron las distancias interplanares: 0.190 nm en el centro de la nanopartícula, debida a Sn (211) [61]; y 0.216 nm, en los bordes de esta, atribuida a Pt (111) [74]. El análisis también sugiere la formación de una nanoestructura núcleo-coraza de Sn@Pt/NG-B. La Figura 4.5 c) muestra una micrografía HR-TEM *Dark Field* del electrocatalizador.

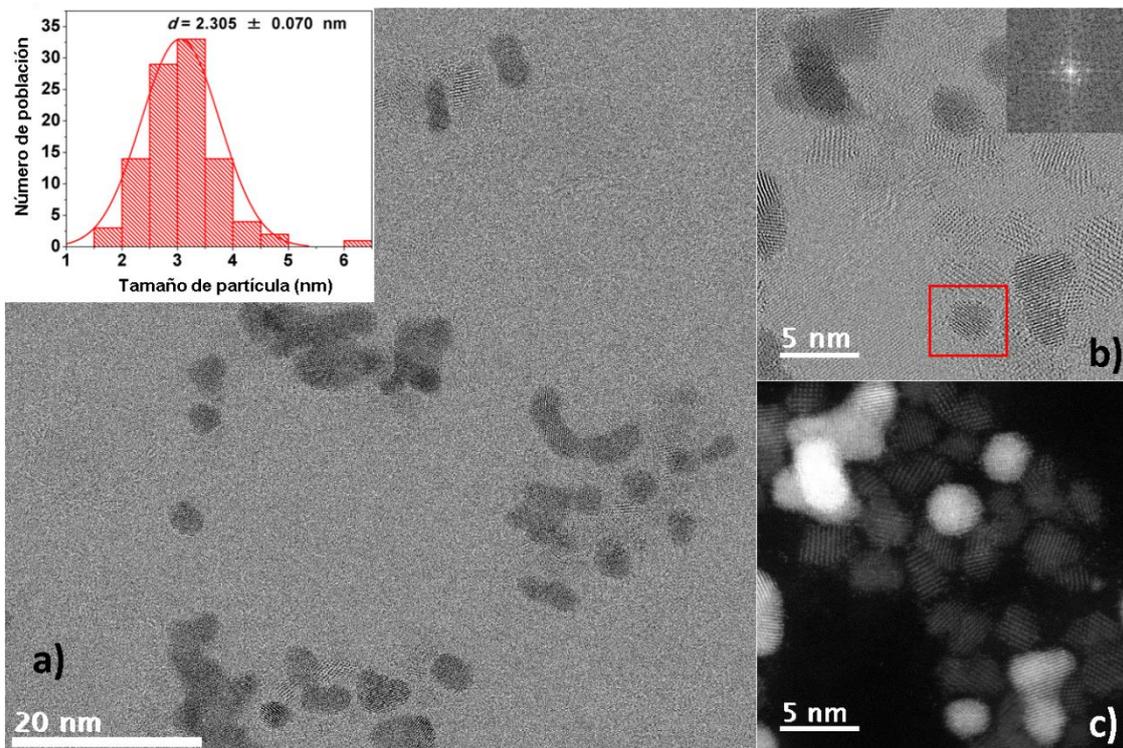


Figura 4.5. Micrografías de Sn@Pt/NG-B. a) Imagen TEM en campo claro, con inserto mostrando el histograma de distribución de tamaño de partícula. b) Imagen HR-TEM con patrón SAED obtenido de la nanopartícula marcada con cuadro rojo. c) Misma imagen que en b) en campo oscuro.

La Figura 4.6 a) muestra la dispersión homogénea de nanopartículas en el soporte Vulcan del electrocatalizador Sn@Pt/C-P, con un tamaño promedio de partícula $d = 2.30 \text{ nm}$ (histograma). Este valor se correlaciona bien con el obtenido mediante XRD (Tabla 4.2) y confirma los reportes previos donde se indica que el método de Polioliol limita el crecimiento de tamaño de partícula [72]. La imagen HR-TEM y el patrón SAED en la Figura 4.6 b) muestran también las distancias interplanares 0.190 nm y 0.233 nm , atribuidas a Sn (211) y Pt (111). Por su parte, la Figura 4.6 c) es una imagen HR-TEM *Dark Field* del electrocatalizador

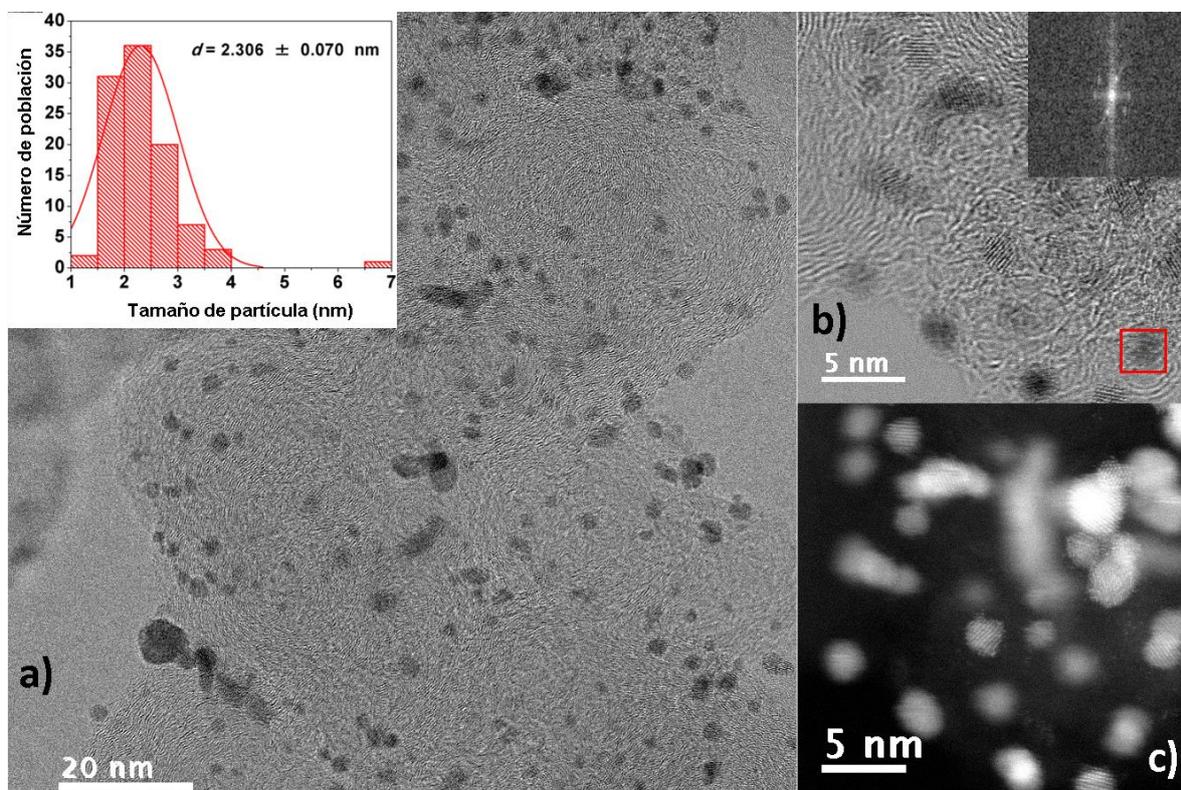


Figura 4.6. Micrografías de Sn@Pt/C-P. a) Imagen TEM en campo claro, con inserto mostrando el histograma de distribución de tamaño de partícula. b) Imagen HR-TEM con patrón SAED obtenido de la nanopartícula marcada con cuadro rojo. c) Misma imagen que en b) en campo oscuro.

La micrografía TEM en la Figura 4.7 a) muestra la alta dispersión de nanopartículas en el soporte NG de Sn@Pt/NG-P, con un histograma que indica $d = 2.34 \text{ nm}$, menor al determinado mediante XRD (Tabla 4.2). El análisis de la imagen HR-TEM muestra un patrón SAED (inserto) igualmente con dos distancias interplanares: 0.190 nm atribuida a Sn (211), y 0.232 nm debida a Pt (111). La Figura 4.7 c) muestra una micrografía HR-TEM *Dark Field* de Sn@Pt/NG-P.

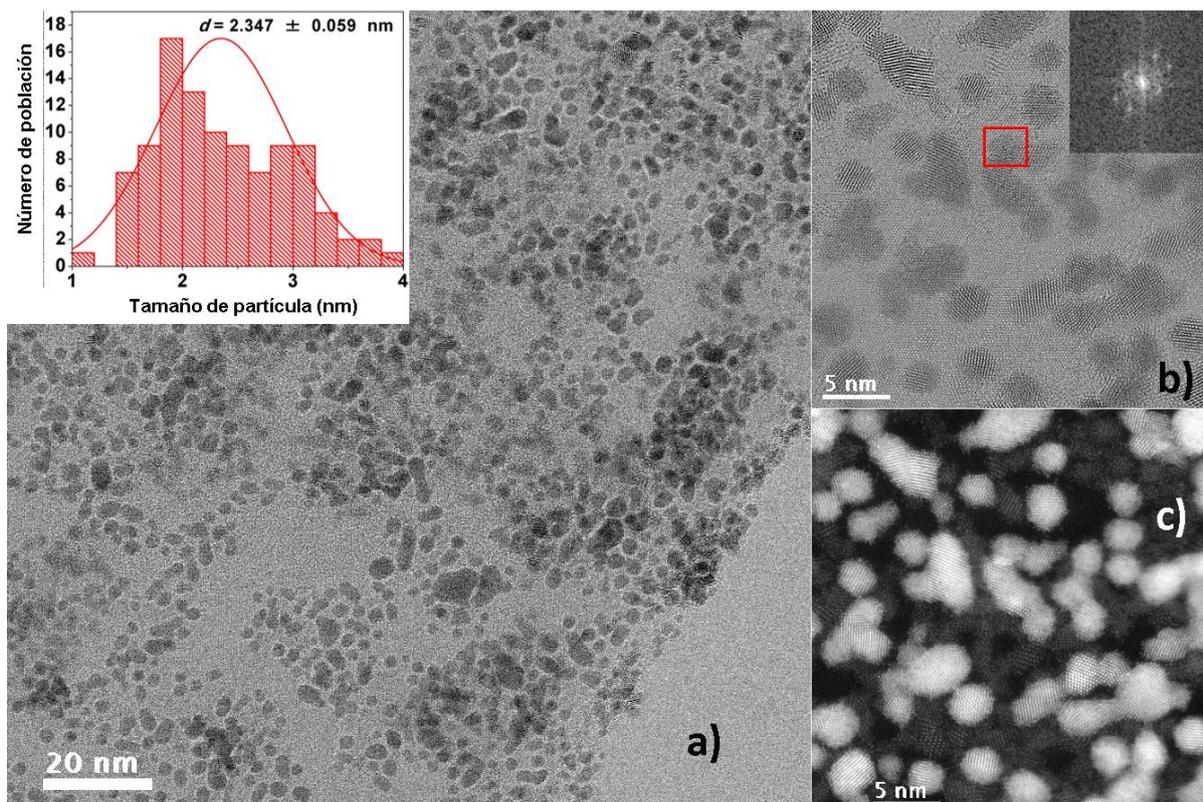


Figura 4.7. Micrografías de Sn@Pt/NG-P. a) Imagen TEM en campo claro, con inserto mostrando el histograma de distribución de tamaño de partícula. b) Imagen HR-TEM con patrón SAED obtenido de la nanopartícula marcada con cuadro rojo. c) Misma imagen que en b) en campo oscuro.

CAPÍTULO 5. EVALUACIÓN DE ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ETILENGLICOL

5.1 Voltamperogramas cíclicos y determinación de ECSA_H de los electrocatalizadores

En la Figura 5.1 a) se muestran los CV de los electrocatalizadores núcleo-coraza Sn@Pt y monometálicos de Pt, sintetizados por el método de Poliol. En ellos se observa que todos los electrocatalizadores presentan las tres regiones características de materiales de Pt: de adsorción/desorción de hidrógeno ($H_{ads/des}$), de la doble capa y de formación/oxidación de óxidos de platino. Los electrocatalizadores soportados en C muestran en general densidades de corriente (j) en las distintas regiones (en $\text{mA cm}_{\text{geo}}^{-2}$, considerando el área geométrica del carbón vítreo), más altas que los materiales soportados en NG.

En la Figura 5.1 b) se presentan los CV de los electrocatalizadores sintetizados por BAE. Pt/C-B genera valores de j más altos que el resto de los materiales. Llama la atención que a diferencia de la Figura a), el segundo electrocatalizador soportado en C (Sn@Pt/C-B) tiene un comportamiento similar al de aquellos sobre NG, lo que sugiere un efecto del método de síntesis en sus características fisicoquímicas y electroquímicas. La Figura 4.4 muestra una morfología con aglomerados de nanopartículas de este electrocatalizador, lo que puede influir en su comportamiento electroquímico al ser evaluado por CV.

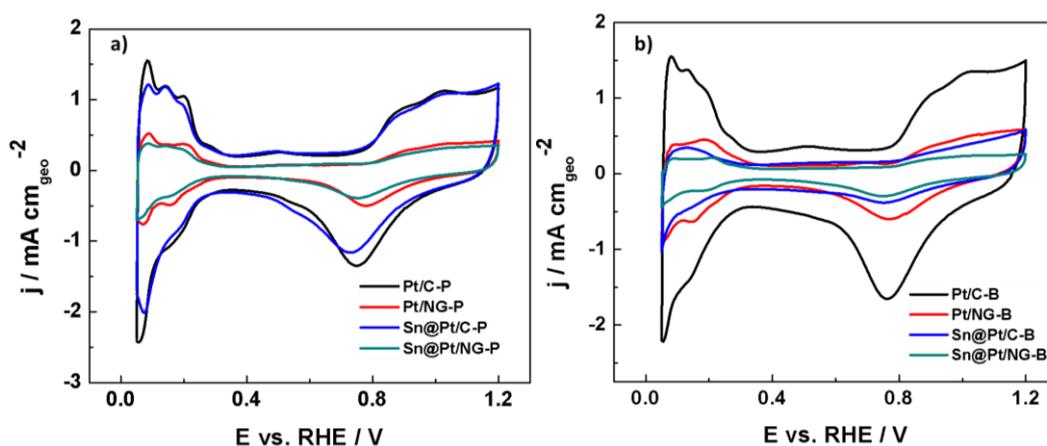


Figura 5.1. CVs de a) Pt/C-P, Pt/NG-P, Pt/C, Sn@Pt/C-P y Sn@Pt/NG-P; b) Pt/C-B, Pt/NG-B, Sn@Pt/C-B y Sn@Pt/NG-B. Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1} . Electrolito: H_2SO_4 0.5 M. Atmósfera de N_2 .

La Tabla 5.1. muestra los parámetros físicos (L_{Pt}) y electroquímicos (Q , área real y $ECSA_H$) de los electrocatalizadores, descritos en la sección 3.5.1. L_{Pt} se obtiene de la composición química experimental de los electrocatalizadores (Tabla 4.3) y la cantidad de tinta catalítica añadida a los electrodos de trabajo (10 μ L, Sección 3.5) y se emplea para determinar los valores de $ECSA_H$ (Ecuación 3.4). De igual forma este parámetro es tomado en cuenta para evaluar la actividad másica de los electrocatalizadores. Para electrocatalizadores monometálicos L_{Pt} se encuentra en un rango de 0.0150 y 0.0116 mg_{Pt} , siendo mayores que los electrocatalizadores núcleo-coraza (rango de 0.0089-0.0062 mg_{Pt}^{-1}), algo esperado debido a la composición química nominal de Pt:Sn 1:1.

Tabla 5.1. Valores de L_{Pt} , Q , Área real y $ECSA_H$ de los electrocatalizadores.

Electrocatalizador	L_{Pt} (mg_{Pt})	Q (mC cm^{-2})	Área real (cm_r^{-2})	$ECSA_H$ ($m^2 g_{Pt}^{-1}$)	Q^* (mC cm^{-2})	$ECSA_H^*$ ($m^2 g_{Pt}^{-1}$)	Variación de $ECSA$ (%)
Pt/C-P	0.0116	11.63	10.80	89.05	8.6	66.57	-25.20
Pt/NG-P	0.0150	3.80	3.60	17.32	2.9	18	-23.07
Pt/C-B	0.0141	8.62	8.05	57.10	5.8	38.43	-32.7
Pt/NG-B	0.0148	3.02	2.82	19.06	3.14	19.82	3.9
Sn@Pt/C-P	0.0089	5.10	4.70	76.39	3.1	31.1	-38.76
Sn@Pt/NG-P	0.0063	3.50	3.20	39.12	2.3	32.18	-34.28
Sn@Pt/C-B	0.0082	1.43	1.33	16.32	1.3	15.80	-3.2
Sn@Pt/NG-B	0.0062	1.34	1.25	20.18	1.14	17.18	-14.87

* valores después de ADT

La carga Q determinada de la región $H_{ads/des}$ muestra la tendencia de los CVs en la Figura 5.1, es decir, salvo Sn@Pt/C-B los electrocatalizadores soportados en C tienen valores más altos Q es un parámetro electroquímico que se emplea para determinar Área real y $ECSA_H$. a partir de las ecuaciones 3.5 y 3.4, respectivamente. El valor de Área real más alto es de Pt/C-P 10.8 cm_r^{-2}

². Por su parte, siguiendo la misma tendencia, el valor de $ECSA_H$ más alto es el de Pt/C-P seguido de Sn@Pt/C-P (89.05 y 76.39 $m^2 g_{Pt}^{-1}$, respectivamente).

5.2 ADT de los electrocatalizadores

En la Figura 5.2 se muestran los CV de los electrocatalizadores antes (línea en negro) y después (línea en rojo) de ADT, con el objetivo de evaluar la estabilidad electroquímica de los electrocatalizadores analizando la variación en Q (nuevamente, de la región $H_{ads/des}$) y determinando la pérdida de $ECSA_H$. En tres de los electrocatalizadores monometálicos se observa una disminución de j después de ADT, comparado con el CV antes. Únicamente, Pt/NG-B muestra un ligero incremento de j , lo que sugiere una mayor estabilidad electroquímica y una activación de los sitios catalíticos después de la prueba. En el caso de los electrocatalizadores núcleo-coraza, el que tiene una menor disminución de j (y por consiguiente de Q) después de ADT es Sn-Pt/C-B. En la Tabla 5.1, se presentan los valores Q^* y $ECSA_H^*$ (es decir, después de ADT), además del % de variación de ECSA después de la prueba.

Los electrocatalizadores más estables son Pt/NG-B y Sn@Pt/C-B, seguidos de Sn@Pt/NG-B (3.9, -3.2 y -14.87 % de pérdida de ECSA, respectivamente), un resultado que sugiere que el método de síntesis BAE otorga mayor estabilidad a los electrocatalizadores que el Poliol. En el caso de Pt/NG-B, la alta estabilidad y activación de sitios activos puede deberse también al uso de NG. En la literatura se ha sugerido que el dopaje de soportes con N puede mejorar la interacción entre las nanopartículas de Pt y el enlace π deslocalizado de NG. Debido a la existencia de un par libre de electrones en átomos de N, se promueve la estabilización, además de que existen más sitios para el anclaje de nanopartículas de Pt en el soporte [75].

Los valores de variación de ECSA de Pt/NG-B, Sn@Pt/C-B y Sn@Pt/NG-B en la Tabla 5.1 son menores que los reportados previamente para electrocatalizadores similares [43]. En general, la estabilidad de estas estructuras núcleo-coraza es alta.

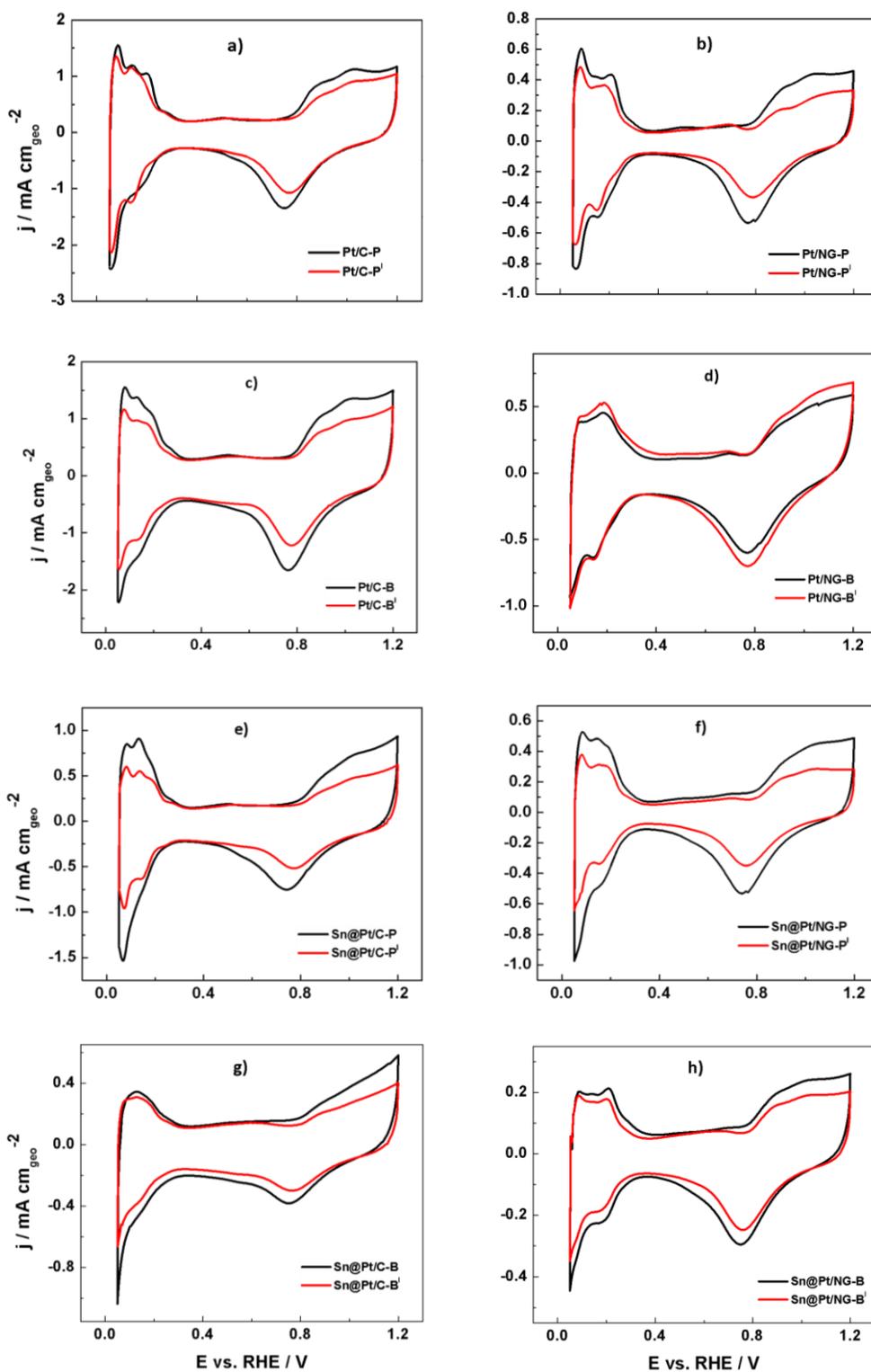


Figura 5.2. CVs de electrocatalizadores antes (línea en negro) y después (línea en rojo) de ADT a) Pt/C-P, b) Pt/NG-P, c) Pt/C-B, d) Pt/NG-B, e) Sn@Pt/C-P, f) Sn@Pt/NG-P, g) Sn@Pt/C-B y h) Sn@Pt/NG-B. Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1} . Electrolito: H_2SO_4 0.5 M Saturado en N_2 .

5.3 Comportamiento durante CO-stripping y determinación de ECSA_{CO} de los electrocatalizadores

En la Figura 5.3 a) se muestran las curvas de CO-stripping de los electrocatalizadores monometálicos y núcleo-coraza sintetizados por Poliol. Se observa que la oxidación de la molécula procede a potenciales más negativos en Sn@Pt/C-P, con un potencial de inicio (E_{inicioCO}) de 0.32 V vs RHE (Tabla 5.2). Este desempeño es seguido de Sn@Pt/NG-P y Pt/NG-P, igualmente con valores de E_{inicioCO} más negativos que Pt/C-P (0.33, 0.34 y 0.68 V vs RHE, respectivamente). Es decir, que la oxidación de CO, un intermediario de reacción que despolariza los sitios activos de Pt, es promovida por la presencia de Sn en las nanoestructuras núcleo-coraza. Por su parte, la densidad de corriente de oxidación de CO (j_{maxCO}) es más alta y a potenciales más positivos en Pt/C-P, por lo que requiere de más energía para oxidar CO respecto con a Sn@Pt/C-P, Sn@Pt/NG-P y Pt/NG-P.

En la Figura 5.3 b), se muestran las curvas de CO-stripping de los electrocatalizadores sintetizados por BAE. Sn@Pt/NG-B y Sn@Pt/C-B oxidan el CO con $E_{\text{inicio,CO}} = 0.40$ V vs RHE, además de generar valores de j_{maxCO} muy bajos (Tabla 5.2). Pt/NG-B lleva a cabo la reacción incluso a potenciales más bajos ($E_{\text{inicio,CO}} = 0.35$ V vs RHE, Tabla 5.2). En estos tres electrocatalizadores, se observan dos picos durante la oxidación de CO (más claros en Pt/NG-B). Aunque la discusión acerca a la aparición de multi-picos durante las pruebas de CO-stripping sigue abierta, algunos autores lo atribuyen a la adsorción de CO sobre distintos planos de Pt [76]. Mientras tanto, Pt/C-B oxida el CO con $E_{\text{inicioCO}} = 0.54$ V vs RHE, con el valor más alto de j_{maxCO} y a potenciales más positivos. El comportamiento de Pt/C-B es similar al de los electrocatalizadores de la Figura 5.3 a) en el sentido de la oxidación de CO con un solo pico de densidad de corriente.

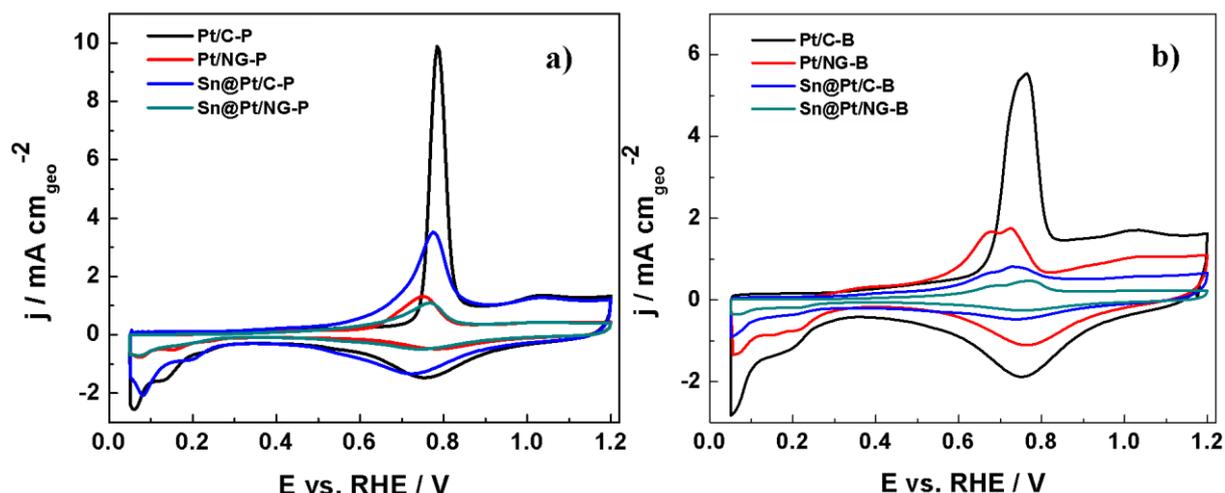


Figura 5.3. Curvas de CO-stripping en a) Pt/C-P, Pt/NG-P, Sn@Pt/C-P y Sn@Pt/NG-P; b) Pt/C-B, Pt/NG-B, Sn@Pt/C-B y Sn@Pt/NG-B. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M. Barrido de potencial: 20 mV s^{-1} . Atmósfera de N_2 . Previamente se burbujeó CO por 10 min, polarizando el electrodo de trabajo a 0.05 V vs RHE.

Estos resultados indican un efecto positivo de formar nanoestructuras núcleo-coraza, particularmente en las sintetizadas por Polioliol, ya que se incrementa su tolerancia al CO oxidándolo a potenciales más negativos. La mejora en el desempeño de los electrocatalizadores núcleo-coraza puede atribuirse a la presencia de Sn, que modifica la estructura electrónica del Pt. Este tipo de modificación mejora la electro-oxidación de CO en la superficie de Pt [77].

Para explicar esto, se han propuesto dos teorías [78]: 1) el efecto de ligando (electrónico y de tensión) en donde la energía de adsorción del CO en los sitios activos de Pt es más débil debido a la presencia de Sn, lo que facilita su remoción a potenciales más negativos; 2) el mecanismo bifuncional, mediante el cual los átomos de Sn (material más oxofílico que el Pt) proporcionan especies oxigenadas a potenciales más negativos para oxidar el CO en los sitios de Pt. Este proceso se lleva a cabo a potenciales más bajos en los electrocatalizadores núcleo-coraza que en el caso del Pt monometálico.

Por otro lado, el soporte NG tiene un efecto favorable en los monometálicos Pt/NG-B y Pt/NG-P, con valores de $E_{\text{inicio,CO}}$ similares a algunos núcleo-coraza. Lo anterior se debe a un efecto metal-soporte en el comportamiento de las nanopartículas de Pt. Se ha propuesto que las interacciones de CO con los sitios de Pt son más débiles al emplear soportes que tienen más nanodominios sp^2 [79]. La relación I_D/I_G de NG es 0.86, mientras que la de Vulcan es 1.49 (Figura 3.1). Por lo tanto, al tener una banda G más intensa, NG tiene una estructura más ordenada (es decir, más nanodominios sp^2) lo que explica en parte el efecto positivo de este

soporte en las nanopartículas de Pt para oxidar el CO más fácilmente que el soportado en Vulcan.

Tabla 5.2. Parámetros electroquímicos de CO-stripping en los electrocatalizadores.

Electrocatalizador	$E_{\text{inicio,CO}}$ (V vs RHE)	$j_{\text{max,CO}}$ (mA cm _{geo} ⁻²)	$Q_{\text{CO,Int}}$ (mC cm ⁻²)	ECSA_{CO} (m ² g _{Pt} ⁻¹)
Pt/C-P	0.68	9.87 a 0.78 V	25.28	96.80
Pt/NG-P	0.34	1.31 a 0.74 V	6.50	19.74
Pt/C-B	0.54	5.54 a 0.76 V	25.73	85.17
Pt/NG-B	0.35	1.75 a 0.72 V	8.26	26.07
Sn@Pt/C-P	0.32	3.51 a 0.76 V	17.72	88.03
Sn@Pt/NG-P	0.33	1.09 a 0.76 V	6.40	45.08
Sn@Pt/C-B	0.40	0.81 a 0.72	4.10	21.89
Sn@Pt/NG-B	0.40	0.44 a 0.74 V	3.00	22.50

Los valores de la carga debida a la oxidación de CO ($Q_{\text{CO,Int}}$), así como los de ECSA_{CO} (ver correlación en ecuación en la ecuación 3.6), se presentan en la Tabla 5.2. En general, se observa una tendencia en ECSA_{CO} , similar a la de ECSA_{H} en la Tabla 5.1 (antes de ADT). Los valores varían ligeramente debido a la naturaleza de la prueba, ya que en el caso de CO-stripping se adsorbe una molécula orgánica en los electrocatalizadores durante un tiempo determinado, mientras que en la región $H_{\text{ads/des}}$ de las Figuras 5.1 y 5.2 se evalúan especies adsorbidas del electrolito. Pt/C-P y Sn@Pt/C-P tienen los valores de ECSA_{CO} más altos (96.80 y 88.03 m² g_{Pt}⁻¹, respectivamente).

5.4 Evaluación catalítica de la EGOR

En la Figura 5.4, se presentan las curvas de polarización de la EGOR en los electrocatalizadores sintetizados por el método de Poliol, en términos de a) actividad másica (mA mg_{Pt}⁻¹), considerando el contenido de Pt en los electrodos de trabajo; y b) actividad específica (mA cm_r⁻²), considerando el área real de Pt en cada electrocatalizador obtenida a partir de la región $H_{\text{ads/des}}$ de la Figura 5.1, cuyos valores se muestran en la Tabla 5.1. En ambos análisis, el

electrocatalizador más activo es Sn@Pt/C-P, con valores de potencial de inicio de la EGOR. $E_{\text{onset}} = 0.54$ V vs RHE, y densidades de corriente másica y específica de $j_m = 382.75$ mA mg_{Pt}⁻¹ (1.9 veces mayor que la de Pt/C-P, el monometálico másicamente más activo) y $j_s = 0.76$ mA cm_r⁻² (2.2 veces que la de Pt/NG-P, el monometálico específicamente más activo), como se presenta en la Tabla 5.3. Sn@Pt/C-P es también claramente más activo que Sn@Pt/NG-P. En los electrocatalizadores se observa un pre-pico de oxidación en ~0.71 V vs RHE, característico de la EGOR, atribuido a la oxidación parcial de etilenglicol a productos C₂ y/o su disociación a CO [50].

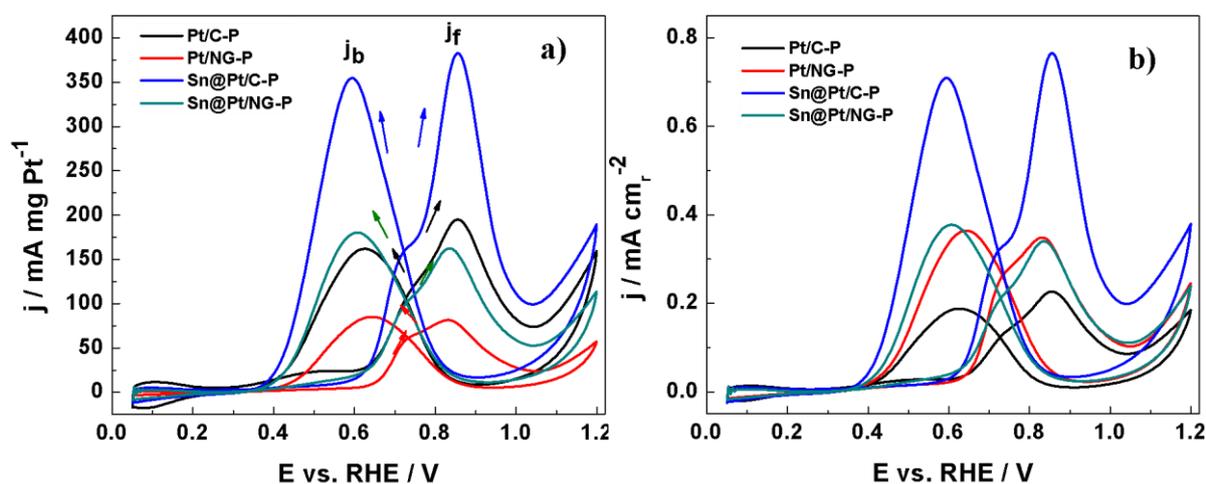


Figura 5.4. Curvas de polarización de la EGOR en Pt/C-P, Pt/NG-P, Sn@Pt/C-P y Sn@Pt/NG-P. a) Actividad másica; b) actividad específica. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M + EG 0.5 M saturado con N₂. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹.

Por otro lado, la relación entre la densidad de corriente en el barrido positivo, considerada en su definición más general como j_f , y aquella en el barrido negativo o j_b , es un indicador de la eficiencia de los electrocatalizadores para llevar a cabo la reacción, así como de su tolerancia a la presencia de especies intermediarias formadas durante la misma. Como aclaración, j_f es equivalente a j_m o j_s en la Tabla 5.3, dependiendo si el análisis es másico o específico. Sn@Pt/C-P tiene una relación $j_f/j_b = 1.07$, que, si bien es más baja que otros electrocatalizadores, indica una buena eficiencia para la EGOR y tolerancia a especies intermediarias. El CO es uno de los intermediarios de la reacción [80], y Sn@Pt/C-P tiene alta actividad para oxidarlo (Figura 5.3), lo que explica en parte su alta actividad para la EGOR.

En la Figura 5.5 se presentan las curvas de polarización de la EGOR en los electrocatalizadores sintetizados por BAE: a) actividad másica y b) actividad específica. En el primer análisis, Pt/C-

B tiene la actividad catalítica másica más alta, con $E_{\text{onset}} = 0.56 \text{ V vs RHE}$ y $j_m = 299.30 \text{ mA mg Pt}^{-1}$, seguido de Sn@Pt/C-B (Tabla 5.3). Este resultado es sorprendente, ya que se espera mayor actividad de las nanoestructuras núcleo-coraza. Por otro lado, la actividad específica es mayor en Sn@Pt/C-B, con $E_{\text{onset}} = 0.58 \text{ V vs RHE}$ y $j_s = 0.99 \text{ mA cm}_r^{-2}$, con relación a Pt/NG-B, Pt/C-B y Sn@Pt/NG-B. En resumen, tomando en cuenta el comportamiento de los electrocatalizadores en las Figuras 5.4 y 5.5, los más activos para la EGOR son aquellas nanoestructuras núcleo-coraza soportadas en C, sean sintetizadas por Poliol o BAE (Sn@Pt/C-P y Sn@Pt/C-B). Sin embargo, debe destacarse la alta actividad másica de Pt/C-B en la Figura 5.5 a).

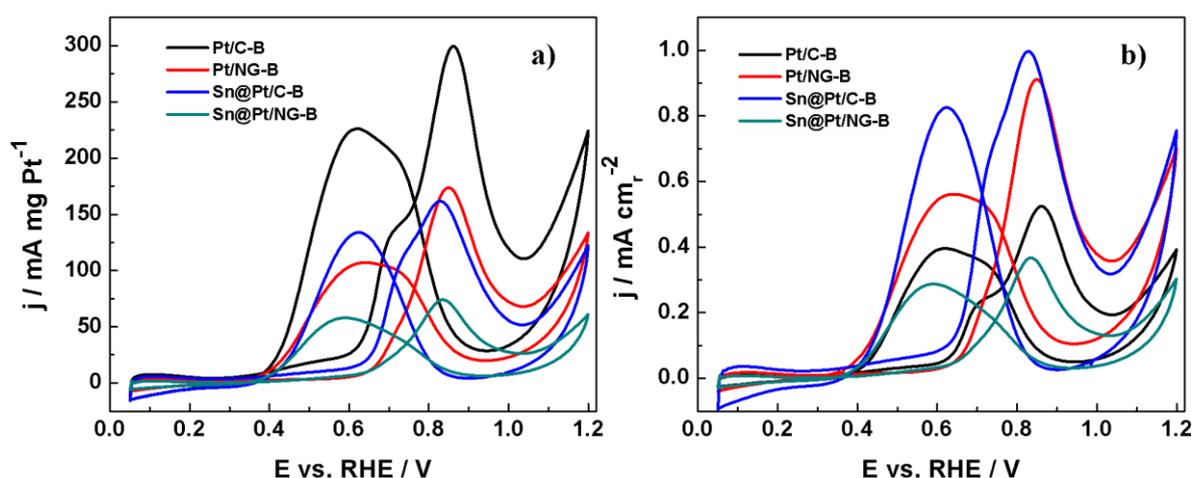


Figura 5.5. Curvas de polarización de la EGOR en Pt/C-B, Pt/NG-B, Sn@Pt/C-B y Sn@Pt/NG-B. a) Actividad másica; b) actividad específica. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M + EG 0.5 M saturado con N_2 . Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1} .

Tabla 5.3. Parámetros electroquímicos másicos y específicos de la EGOR en los electrocatalizadores.

Electrocatalizador	E_{onset} (V vs RHE)	Actividad másica j_m (mA mg _{Pt} ⁻¹)	Actividad específica j_s (mA cm _r ⁻²)	j_t/j_b
Pt/C-P	0.59	195.02 a 0.85 V	0.22 a 0.85 V	1.20
Pt/NG-P	0.59	81.54 a 0.82 V	0.34 a 0.82 V	0.95
Pt/C-B	0.56	299.30 a 0.85 V	0.54 a 0.85 V	1.32
Pt/NG-B	0.59	173.70 a 0.84 V	0.91 a 0.84 V	1.62
Sn@Pt/C-P	0.54	382.75 a 0.85 V	0.76 a 0.85 V	1.07
Sn@Pt/NG-P	0.55	162.50 a 0.83 V	0.34 a 0.83 V	0.90
Sn@Pt/C-B	0.58	161.70 a 0.82 V	0.99 a 0.82 V	1.20
Sn@Pt/NG-B	0.59	74.10 a 0.82 V	0.36 a 0.82 V	1.27

En la Figuras 5.6 a) y b) se muestran las curvas de cronoamperometría (considerando valores de j_m) de los electrocatalizadores sintetizados por Poliol y BAE, respectivamente. La disminución rápida de la densidad de corriente resulta del envenenamiento del electrocatalizador por intermediarios de reacción en su superficie [28]. En el primer caso, Sn@Pt/C-P genera densidades de corriente más altas durante la prueba, lo que indica su estabilidad electroquímica que se relaciona con su desempeño másico para la EGOR en la Figura 5.4 a). Por su parte, Pt/C-B genera valores de j_m más altos en los primeros 25 min (Figura 5.6 b), acorde a su desempeño másico para la EGOR en la Figura 5.5 b). Sin embargo, después de ese tiempo, muestra un mayor decaimiento con relación a Pt/NG-B, lo que muestra su baja estabilidad.

Se puede concluir que ambos métodos de síntesis producen electrocatalizadores con alta actividad másica y específica para la EGOR. Sin embargo, el material con mayores ventajas para esta aplicación es en general Sn@Pt/C-P.

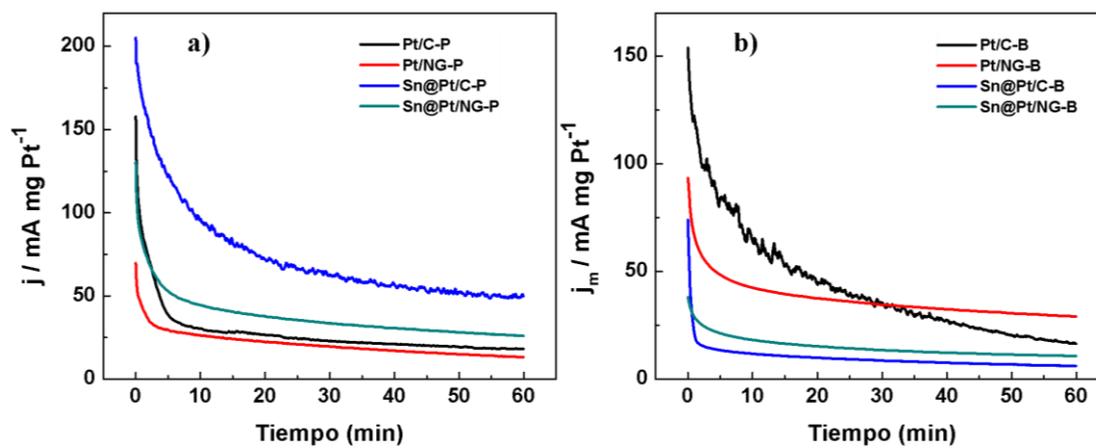


Figura 5.6. Curvas de cronoamperometría de la EGOR. a) Pt/C-P, Pt/NG-P, Sn@Pt/C-P y Sn@Pt/NG-P; b) Pt/C-B, Pt/NG-B, Sn@Pt/C-B y Sn@Pt/NG-B. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M + EG 0.5 M. Potencial de polarización: 0.5 V.

CAPÍTULO 6: EVALUACIÓN DE ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE HIDRÓGENO

La HOR en superficies Pt ha sido ampliamente investigada, a partir de lo cual se han propuesto tres pasos de reacciones elementales basados en los mecanismos propuestos por Tafel, Heyrovsky y Volmer. Estos se presentan en las ecuaciones (6.1), (6.2) y 6.3, respectivamente [81]:



En medios ácidos, el mecanismo más aceptado para HOR incluye dos pasos: i) paso 1: adsorción de H_{ad} en un sitio de superficie de catalizador activos mediante la disociación de moléculas de hidrógeno o mediante la disociación en iones y el átomo adsorbido (proceso Heyrovsky); ii) paso 2: referido a la transferencia de carga (proceso de Volmer) [81].

Las curvas de polarización típicas corriente-potencial y su dependencia con la velocidad de rotación, obtenidas con la técnica de RDE (Rotating Disc Electrode) generalmente incluyen tres regiones: I) cinética donde la reacción está controlada por procesos cinéticos (j_k , densidad de corriente cinética, libre de transporte de masa); II) mixta, parte de las curvas donde se observa un cambio de pendiente, donde ocurren procesos tanto cinéticos como de transporte de masa.; y por último III) controlada por la difusión en donde gobiernan los procesos de transporte de masa, claramente identificada por un incremento en la densidad de corriente j_d (corriente de difusión limitada por el transporte de masa la cual aumenta proporcionalmente con la velocidad de rotación [23]).

La Figura 6.1 muestra la actividad específica de los electrocatalizadores monometálicos para la HOR, calculada considerando su área real (Tabla 5.1). Se puede ver que la densidad de corriente (j) se incrementa de inmediato al realizar el barrido en el sentido positivo, debido a la rápida cinética de la HOR. Además, claramente se observa que la densidad de corriente en la región controlada por transporte de masa en la región de difusión (j_d) se incrementa al aumentar la velocidad de rotación del electrodo. Al comparar el desempeño de Pt/C-B y Pt/C-P (Figuras a y b, respectivamente) con el Pt/NG-B y Pt/NG-P (Figuras c y d, respectivamente), estos últimos generan valores de j más altos. Por ejemplo, a 1600 rpm y 0.3 V vs. RHE, Pt/NG-B genera $j=$

0.13 mA cm_r⁻² (Figura 6.1 c), mayor que la de Pt/NG-P y de los electrocatalizadores soportados en C.

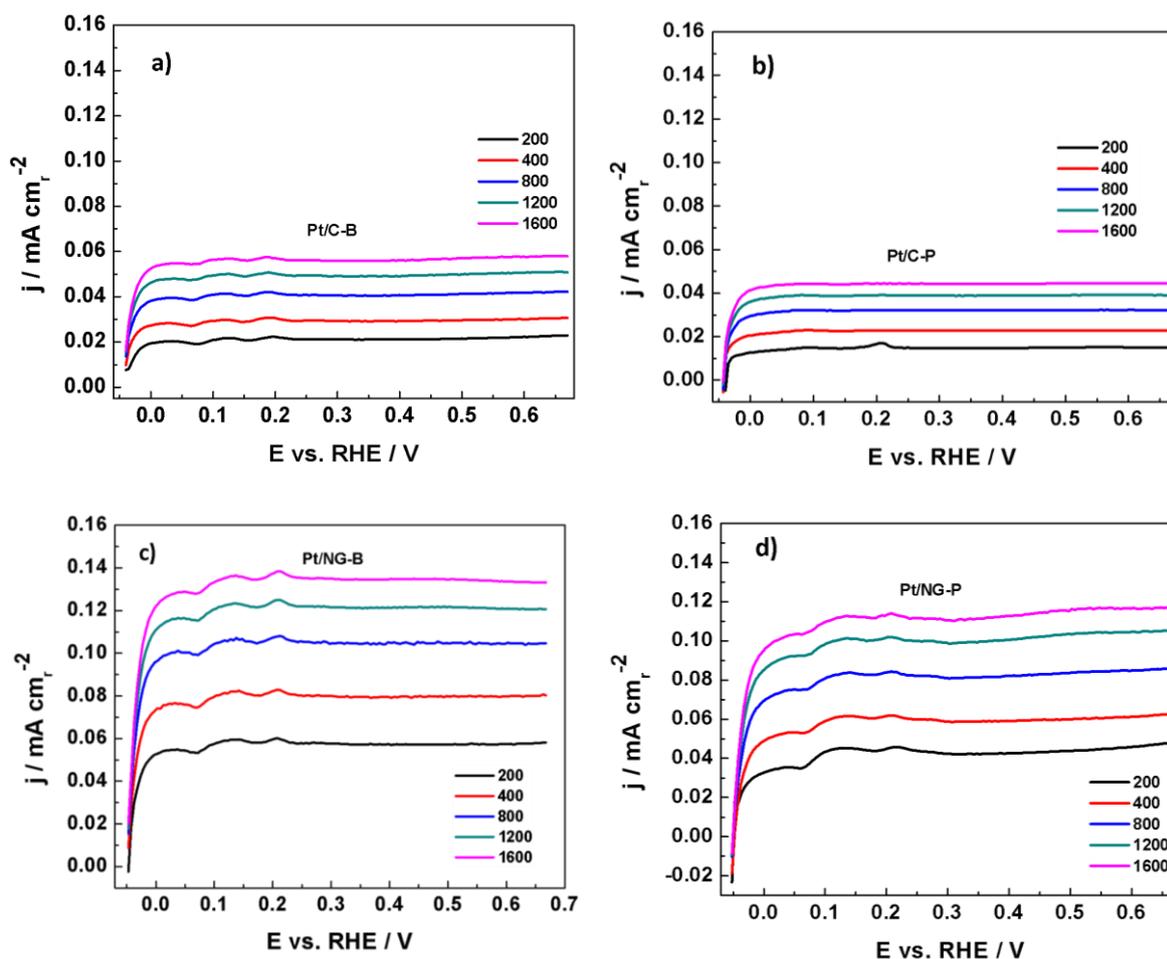


Figura 6.1. Curvas de polarización de la HOR, en términos de actividad específica de a) Pt/C-B, b) Pt/C-P, c) Pt/NG-B y d) Pt/NG-P. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M saturado con H₂. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹. Velocidades de rotación: 200, 400, 800, 1200 y 1600 rpm.

La Figura 6.2 muestra la actividad específica para la HOR de a) Sn@Pt/C-B, b) Sn@Pt/C-P, c) Sn@Pt/NG-B y d) Sn@Pt/NG-P. En general, su desempeño es mejor que el presentado por los electrocatalizadores monometálicos en la Figura 6.1. De entre las nanoestructuras núcleo-coraza, la más activa es Sn@Pt/C-B. Por ejemplo, a 1600 rpm y 0.3 V vs. RHE, Sn@Pt/C-B genera $j_d = 0.37 \text{ mA cm}_r^{-2}$ un valor 2.84 veces mayor que Pt/NG-B (0.13 mA cm_r⁻²).

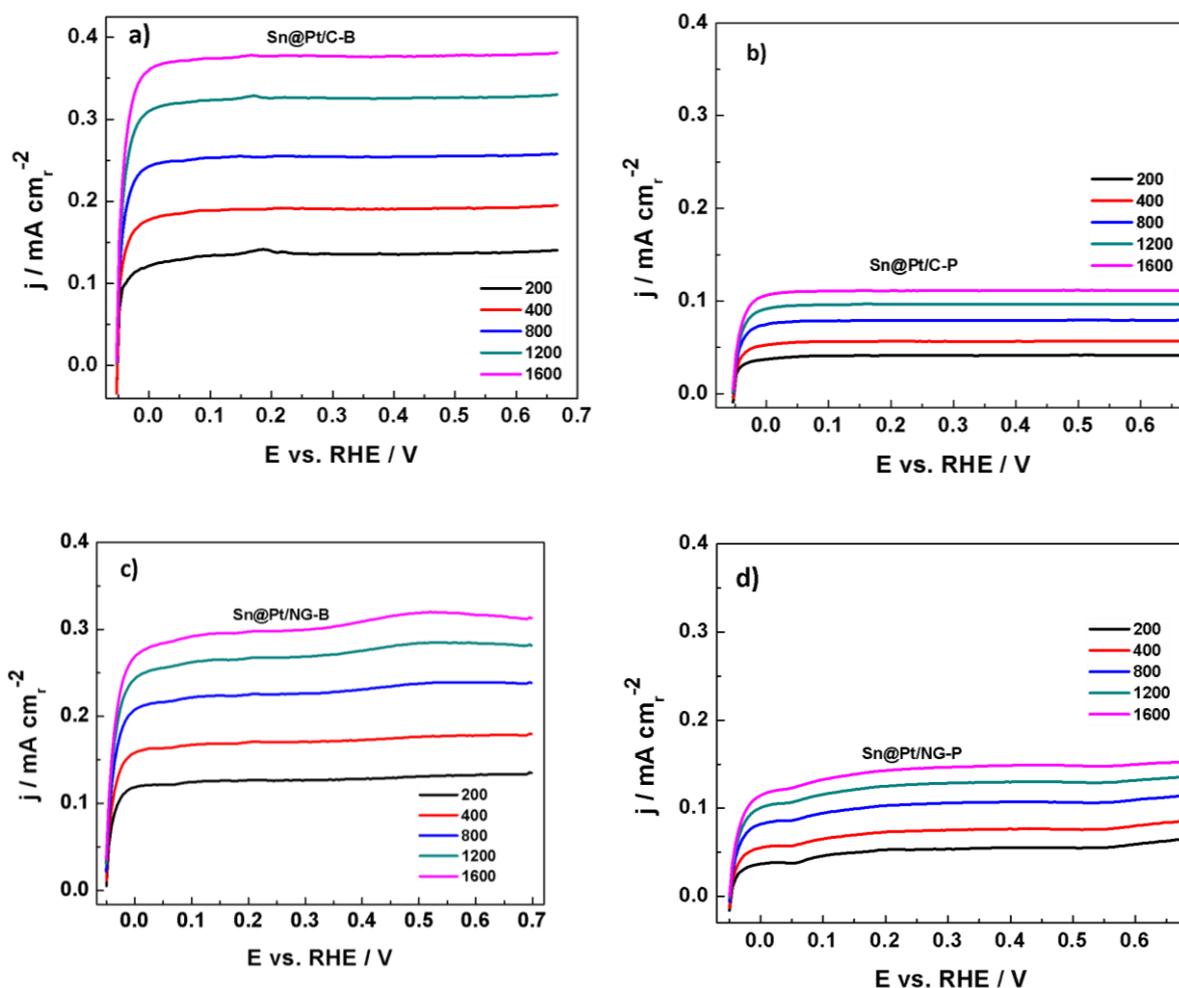


Figura 6.2. Curvas de polarización de la HOR en términos de actividad específica de a) Sn@Pt/C-B, b) Sn@Pt/C-P, c) Sn@Pt/NG-B y d) Sn@Pt/NG-P. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M saturado con H₂. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹. Velocidades de rotación: 200, 400, 800, 1200 y 1600 rpm.

La Figura 6.3 muestra la actividad másica de los electrocatalizadores monometálicos para la HOR, utilizando su contenido de Pt (L_{Pt}) de la Tabla 4.1. Se puede observar que, a diferencia de la actividad específica, Pt/C-P genera $j = 39.2 \text{ mA mg}_{Pt}^{-1}$ a 0.3 V vs. RHE y 1600 rpm (Figura b), seguido de Pt/NG-B con $j = 31.9 \text{ mA mg}_{Pt}^{-1}$ (Figura a). Ambos generan valores de j mayores que Pt/NG-B y Pt/NG-P (Figuras c y d, respectivamente).

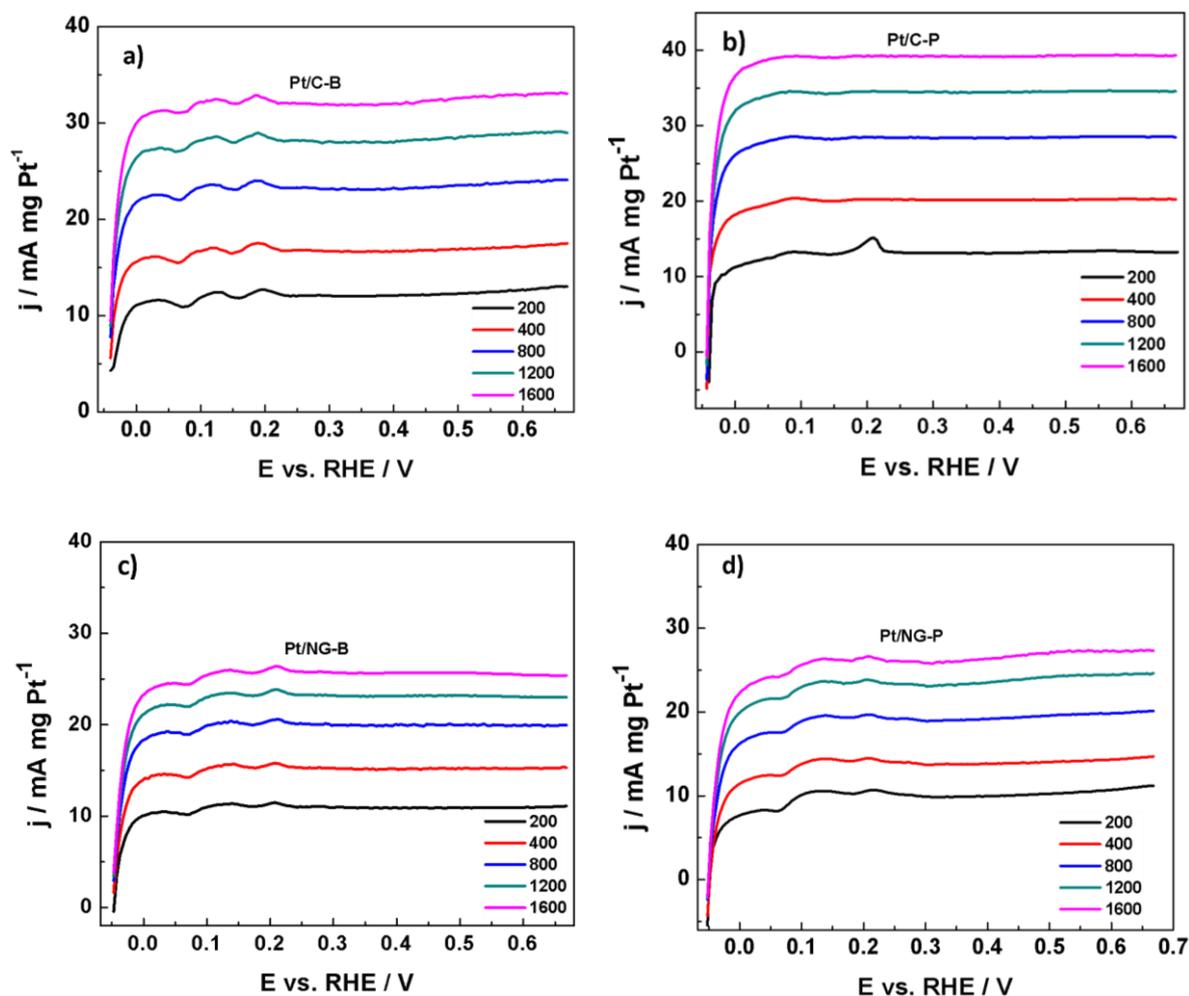


Figura 6.3. Curvas de polarización de la HOR en términos de actividad másica de a) Pt/C-B, b) Pt/C-P, c) Pt/NG-B y d) Pt/NG-P. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M saturado con H_2 . Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} . Velocidades de rotación: 200, 400, 800, 1200 y 1600 rpm.

La Figura 6.4 muestra la actividad másica de los electrocatalizadores núcleo-coraza, que generan valores de j mayores que los monometálicos en la Figura 6.3. Por ejemplo, Sn@Pt/NG-P en la Figura 6.4 d) genera $j = 70.1 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ a 0.3 V vs. RHE y 1600 rpm, 1.7 veces más alta que Pt/C-P ($j = 39.2 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$).

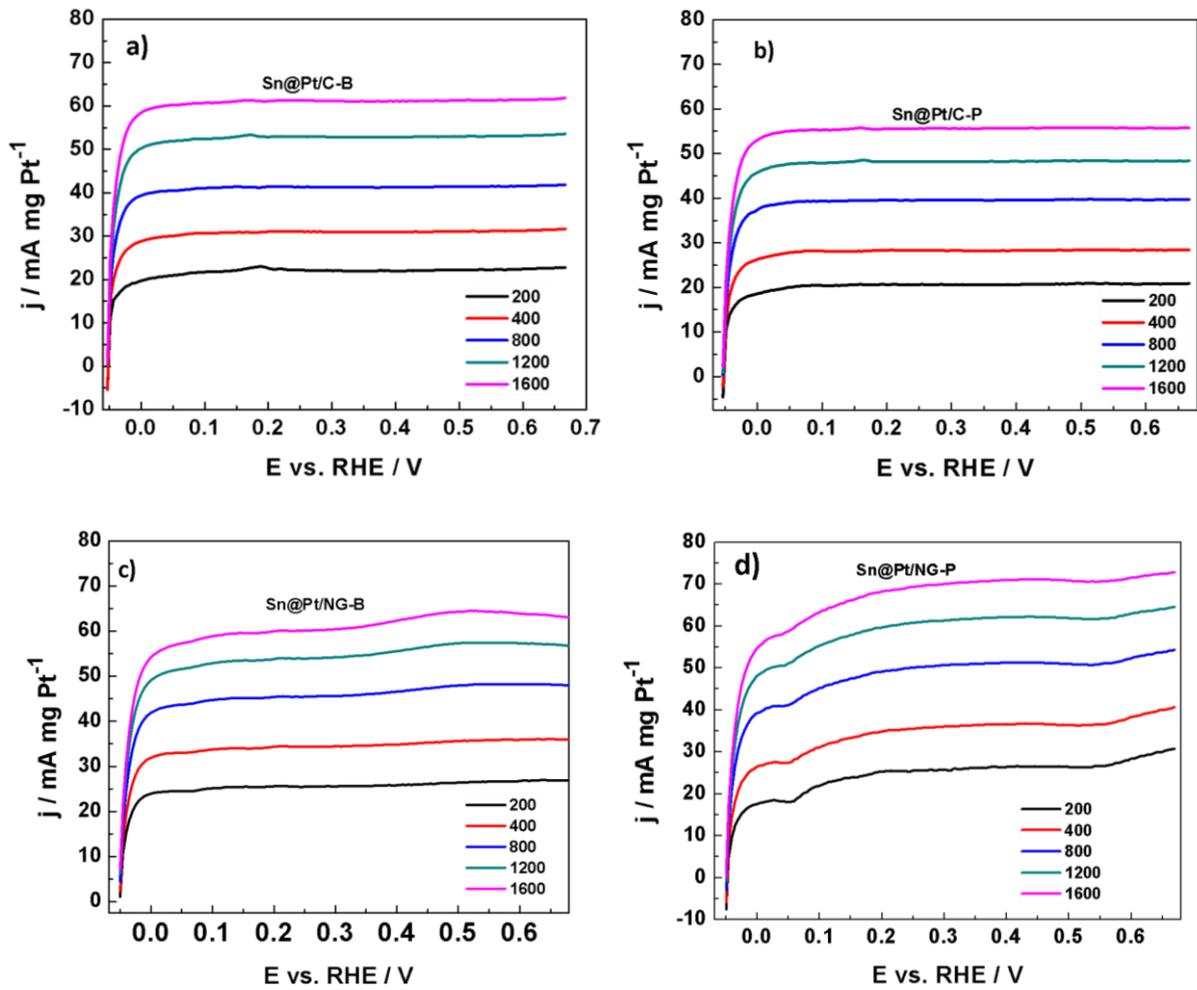


Figura 6.4 Curvas de polarización de la HOR en términos de actividad másica de a) Sn@Pt/C-B, b) Sn@Pt/C-P, c) Sn@Pt/NG-B y d) Sn@Pt/NG-P. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M saturado con H₂. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹. Velocidades de rotación 200, 400, 800, 1200 y 1600 rpm.

6.1 Comparación de actividades másica y específica de los electrocatalizadores

Las Figuras 6.1-6.4 muestran el comportamiento de los electrocatalizadores para la HOR en un amplio intervalo de potencial, que permite en lo general comparar su actividad catalítica. Sin embargo, la obtención de gráficas de Tafel en la región cinética es importante ya que permite determinar la actividad catalítica con mayor detalle a bajos sobrepotenciales, es decir, en los valores de potencial de interés para aplicación en PEMFC. Para ello, se debe determinar la corriente cinética (i_k), corrigiendo la aportación de la corriente por difusión de especies (i_d), con la ecuación [55, 81, 82]:

$$i_k = \frac{i_d i}{i_d - i} \quad (6.4)$$

donde i es la densidad de corriente medida durante las pruebas e i_d es la corriente controlada por el transporte de masa. El valor de i_k está relacionado con la velocidad de transferencia de carga en la superficie del catalizador, y es un indicador de la cinética de la reacción electrocatalítica, por lo tanto, está directamente relacionada con la actividad del electrocatalizador [81]. A partir de su obtención, se hacen las correcciones pertinentes para determinar las densidades de corriente específica (j_s , tomando en cuenta el área real, con unidades de mA cm_r^{-2}) y másica (j_m , considerando la carga de Pt, con unidades de $\text{A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) de los electrocatalizadores.

La Figura 6.5 a) muestra las gráficas de Tafel de la actividad específica de los electrocatalizadores para la HOR, con valores a 1600 rpm en la región cinética de las Figuras 6.1-6.2. Tres de los electrocatalizadores núcleo-coraza presentan la actividad catalítica más alta, siendo Sn@Pt/C-B el de mejor desempeño, con $j_s = 11904.5 \text{ mA cm}_r^{-2}$ a un potencial de 0.01 V vs. RHE, significativamente más alta que la de Sn@Pt/C-P con $j_s = 3321.3 \text{ mA cm}_r^{-2}$ y la del resto de los electrocatalizadores (Tabla 6.1). La Figura 6.5 b) muestra las gráficas de actividad másica, donde los electrocatalizadores con mayor actividad catalítica son Sn@Pt/C-B y Sn@Pt/C-P (1.93 y 1.75 $\text{A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ a 0.01 V vs. RHE, respectivamente).

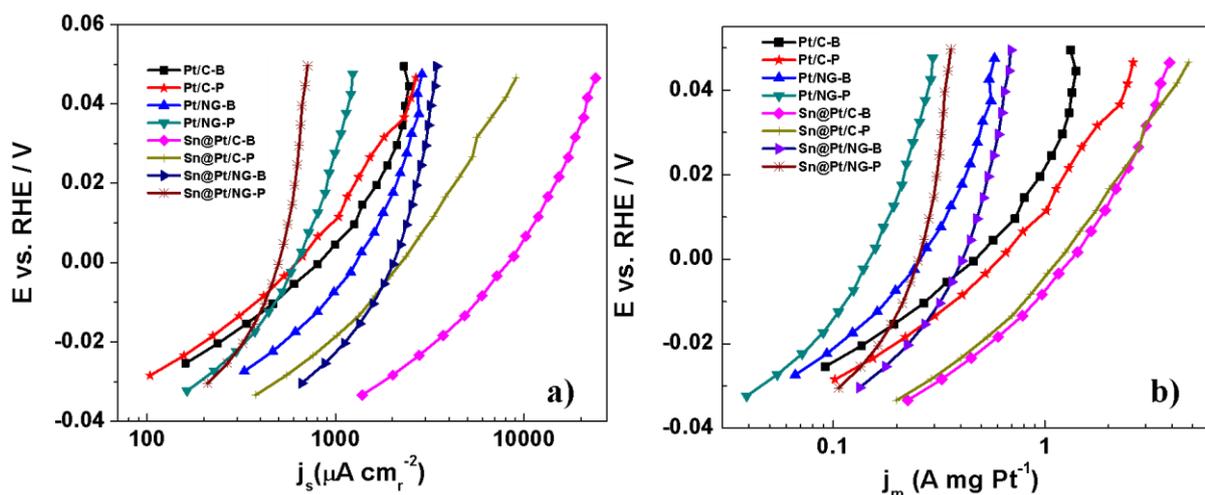


Figura 6.5. Gráficas de Tafel de actividad a) específica y b) másica de los electrocatalizadores para la HOR. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M saturado en con H_2 . Velocidad de rotación: 1600 rpm.

Tabla 6.1. Actividad másica y específica de los electrocatalizadores para la HOR a 0.01 V vs. RHE.

Electrocatalizador	j_s (mA cm _r ⁻²)	j_m (A mg _{Pt} ⁻¹)
Pt/C-P	1036.5	1.01
Pt/NG-P	806.5	0.19
Pt/C-B	1390.0	0.79
Pt/NG-B	1788.7	0.36
Sn@Pt/C-P	3321.3	1.75
Sn@Pt/NG-P	587.6	0.29
Sn@Pt/C-B	11904.5	1.93
Sn@Pt/NG-B	2534.6	0.51

En resumen, el uso de nanoestructuras núcleo-coraza, en particular las soportadas en C, incrementa la actividad catalítica tanto específica como másica para HOR en medio ácido. Además, el método de síntesis BAE tiene un efecto positivo en su actividad catalítica. Por otro lado, el estudio de la interacción metal-soporte debe ser mayormente estudiado, ya que para esta reacción los electrocatalizadores soportados en NG tienen un bajo desempeño. Finalmente, se puede concluir que además de una excelente actividad másica y específica de las estructuras núcleo-coraza, una gran ventaja se presenta con los bajos contenidos de Pt en estos electrocatalizadores, lo cual ayudaría a reducir los costos en el ánodo de una PEMFC.

CAPÍTULO 7: EVALUACIÓN DE ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO

En solución ácida, la HER tiene lugar a través de los siguientes pasos elementales en la superficie de Pt [83]:

- 1) Descarga inicial de protón o paso de Volmer



- 2) Formación de H₂ siguiendo el paso Volmer ya sea a través de Heyrovsky o átomo + paso de iones



- 3) O la formación de H₂ mediante paso Tafel o átomo + átomo



Ante esto se han propuesto dos mecanismos de reacción: i) Volmer-Tafel: primeramente, la descarga de protones, y posterior a eso una cobertura de hidrógeno lo aumenta en la superficie del catalizador (con mayores posibilidades de formación de dos H_{ads}; ii) En esta vía, la probabilidad de colisiones de protones en el propio H adsorbido aumenta con la cobertura H [84].

La Figura 7.1 a) muestra las curvas de polarización de actividad específica de los electrocatalizadores monometálicos para la HER. Se observa que Pt/NG-B genera $j = -14.8 \text{ mA cm}_r^{-2}$ a un potencial de -0.3 V vs RHE , el valor más alto en la gráfica. La Figura 7.1 b) muestra las curvas de polarización de actividad específica de las nanoestructuras núcleo-coraza para la HER. Sn@Pt/NG-B genera $j = -36.9 \text{ mA cm}_r^{-2}$ a -0.3 V vs RHE , la densidad de corriente más alta en comparación con el resto de los núcleo-coraza y los monometálicos en la Figura a). Es decir, además de la ventaja de utilizar nanoestructuras Sn@Pt (con menor contenido de Pt), también se observa un efecto positivo de emplear el soporte NG ya que se generan mayores valores de j en toda la ventana de potencial, comparado con C.

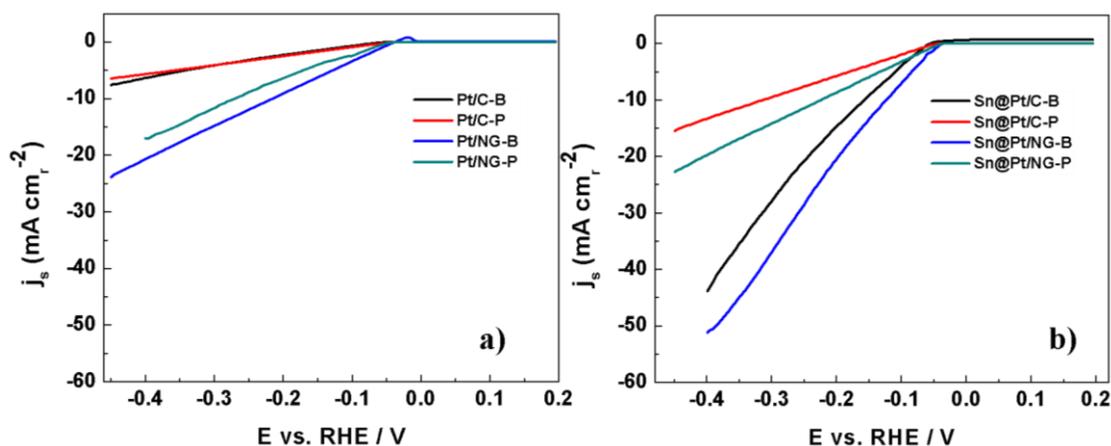


Figura 7.1. Curvas de polarización de actividad específica de la HER en a) Pt/C-B, Pt/C-P, Pt/NG-B y Pt/NG-P, y b) Sn@Pt/C-B, Sn@Pt/C-P, Sn@Pt/NG-B y Sn@Pt/NG-P. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M saturado con H_2 . Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} . Velocidad de rotación 1600 rpm.

La Figura 7.2 muestra las curvas de polarización de actividad másica para la HER de a) los electrocatalizadores monometálicos, y b) las nanoestructuras núcleo-coraza. En el caso de los monometálicos, a -0.3 V vs. RHE Pt/C-P genera $j = -3618.2 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, la más alta de entre estos electrocatalizadores. Sin embargo, se observa que las nanoestructuras núcleo-coraza tienen una mayor actividad catalítica másica para la HER. De entre éstos, Sn@Pt/NG-B produce $j = -7423.5 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ al mismo potencial, respectivamente. Este valor es cerca de 2 veces más alto que el de Pt/C-P.

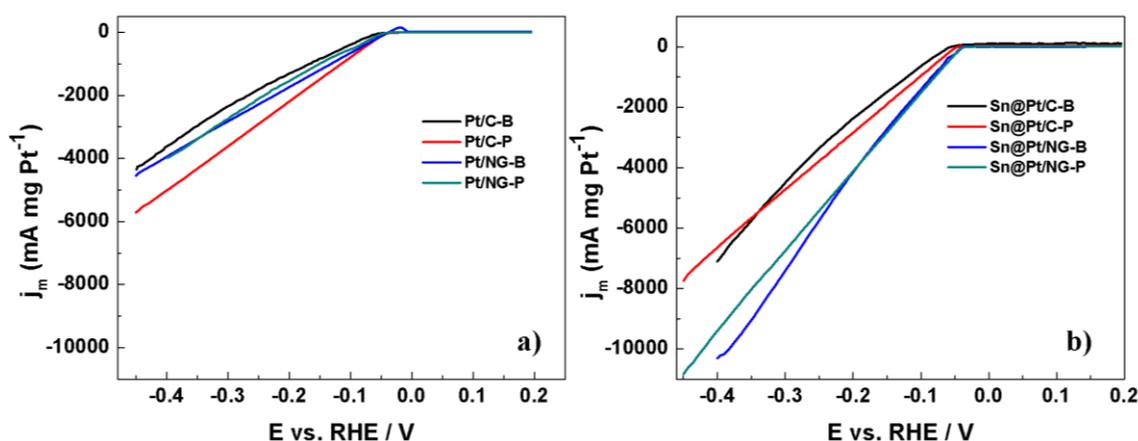


Figura 7.2. Curvas de polarización de actividad másica de la HER en a) Pt/C-B, Pt/C-P, Pt/NG-B y Pt/NG-P, y b) Sn@Pt/C-B, Sn@Pt/C-P, Sn@Pt/NG-B y Sn@Pt/NG-P. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M saturado con H_2 . Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} . Velocidad de rotación 1600 rpm.

Al igual que en Capítulo anterior, es importante obtener las actividades másica y específica de los electrocatalizadores en la región cinética, para evaluar su posible desempeño como cátodo en un electrolizador PEM. Las Figuras 7.3 a y b) muestran las gráficas de Tafel de actividad específica y másica de los electrocatalizadores para la HER, respectivamente. Para graficar, se han empleado datos de las Figuras 7.1 y 7.2 a bajos sobrepotenciales. A un potencial de -0.05 V vs. RHE, Sn@Pt/NG-B genera $j_s = -1.2116$ mA cm_r⁻², la más alta en términos de actividad específica (ver Tabla 7.1). En lo que se refiere a actividad másica, Sn@Pt/NG-P y Sn@Pt/NG-B producen $j_s = -261.10$ y -244.27 A mg_{Pt}⁻¹ respectivamente (Tabla 7.1). Es decir, las nanoestructuras tienen una actividad catalítica claramente más alta que los monometálicos para la HER en medio ácido. Considerando ambos análisis, se puede concluir que el electrocatalizador más activo para la HER es Sn@Pt/NG-B.

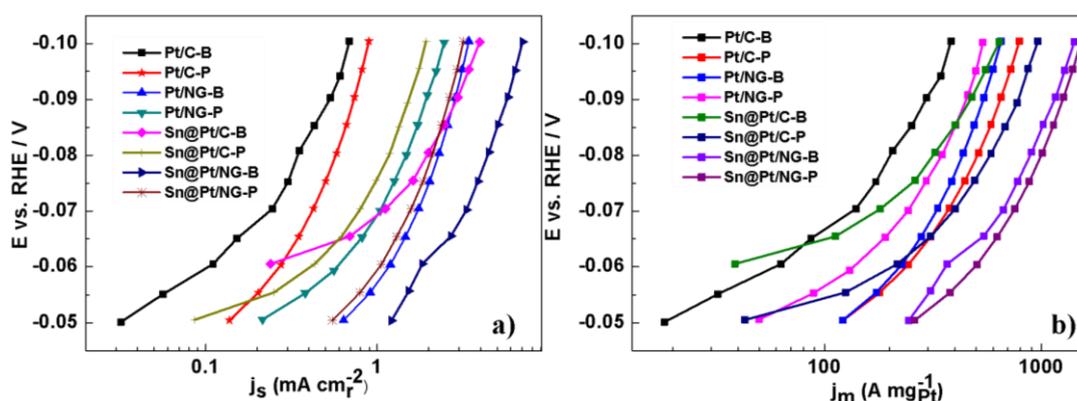


Figura 7.3. Gráficas de Tafel de actividad a) específica y b) másica de los electrocatalizadores para la HER. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M saturado con H₂. Velocidad de rotación: 1600 rpm.

Tabla 7.1. Actividad másica y específica de los electrocatalizadores para la HER a -0.05 V vs. RHE.

Electrocatalizador	j_s (mA cm _r ⁻²)	j_m (A mg _{Pt} ⁻¹)
Pt/C-P	-0.13	-121.81
Pt/NG-P	-0.21	-50.09
Pt/C-B	-0.03	-18.30
Pt/NG-B	-0.63	-121.39
Sn@Pt/C-P	-0.08	-43.03
Sn@Pt/NG-P	-0.54	-261.10
Sn@Pt/C-B*	-	-
Sn@Pt/NG-B	-1.21	-244.27

* A -0.05 V genera una corriente positiva.

El alto desempeño de los electrocatalizadores soportados en NG en las Figuras 7.1 y 7.2 se correlaciona con el reportado en la literatura para un material similar [85]. En dicho estudio, la alta actividad del cátodo Pt/NG se atribuye en parte al dopaje del soporte con especies N, lo que a su vez modifica la estructura electrónica de Pt para promover la reacción. En esta tesis, la composición química de los electrocatalizadores en la Tabla 4.3 indica la presencia de N al emplear NG como soporte, lo que sugiere también la modificación de la estructura electrónica de Pt. El efecto es una modificación en la energía de adsorción de hidrógeno en los sitios catalíticos de Pt, para facilitar su evolución a menores sobrepotenciales. Sin embargo, estudios de Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) son necesarios para determinar las especies de N, y correlacionarlas con el comportamiento de los electrocatalizadores durante la HER.

CAPÍTULO 8: Conclusiones

El procedimiento de síntesis propuesto generó un material NG con más nanodominios sp^3 , es decir, más desordenado que el Grafito.

Las síntesis por Poliol y BAE son capaces de formar nanoestructuras núcleo-coraza Sn@Pt con tamaño de partícula del orden de entre 2.1 y 2.3 nm, con alto grado de dispersión sobre C y NG.

Las nanoestructuras núcleo-coraza Sn@Pt tuvieron actividades catalíticas específica y másica más altas que los monometálicos de Pt para la EGOR, la HOR y la HER. Esto implicó un efecto positivo de modificar la estructura electrónica de Pt con un elemento más económico como lo es Sn.

El efecto de los soportes y los métodos de síntesis en la actividad catalítica de los electrocatalizadores fue variado. Los catalizadores más activos fueron: Sn@Pt/C-P (EGOR), Sn@Pt/C-B (HOR), Sn@Pt/NG-B (HER). Se recomienda realizar estudios de XPS para discernir las diferencias en estado de oxidación de los electrocatalizadores, lo que tiene un efecto en su actividad catalítica para las diferentes reacciones.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Simon, Y. Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* 7 (2008) 845-854.
- [2] S. T. Revankar, P. Majumdar, Fuel cells: principles, design, and analysis, 1^{ra}. ed., Broken, NY, 2014.
- [3] A. Bocarsly, D.M.P. Mingos, Fuel cells and hydrogen storage, 1^{ra}. ed., New York, NY, 2011.
- [4] M. I. Ahmad, M. Ismail, S. Riffat, Renewable Energy and Sustainable Technologies for Building and Environmental Applications: Options for a Greener Future, 1^{ra}. ed., Switzerland, 2016.
- [5] A. Serov y C. Kwak. Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC). *Appl. Catal B-Environ.* 97 (2010) 1-12.
- [6] S. Sharma y B. G. Pollet. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—a review. *J. Power Sources.* 208 (2012) 96-119.
- [7] H. R. Corti y E. R. Gonzalez, Direct alcohol fuel cells: materials, performance, durability and applications, 1^{ra}. ed., Netherlands (2014).
- [8] L. Carrette, K. Friedrich, U. Stimming. Fuel cells—fundamentals and applications. *Fuel Cells.* 1 (2001) 5-39.
- [9] Q. Lin, Y. Wei, W. Liu, Y. Yu, J. Hu. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol and glycerol on nickel ion implanted-modified indium tin oxide electrode. *Int. J. Hydrogen Energ.* 42 (2017) 1403-1411.
- [10] A. Dicks y D. A. J. Rand, Fuel cell systems explained, 3^{ra}. ed., Glasgow, UK, 2018.
- [11] Y. Terayama, S. Furukawa, M. Nomura, T. Haji, M. Nishihara, O. Mendoza, Y. Sone y H. Matsumoto. Preparation of hydrophobic electrocatalyst layer and inorganic porous electrolyte layer for water absorbing porous electrolyte electrolysis cell. *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 11903-11912.
- [12] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, y D. Stolten. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy.* 12 (2013) 4901-4934.
- [13] N. Jung, D.Y. Chung, J. Ryu, S.J. Yoo, Y.E. Sung. Pt-based nanoarchitecture and catalyst design for fuel cell applications. *Nano Today.* 9 (2014) 433-456.
- [14] H. Lv, Z. Xi, Z. Chen, S. Guo, Y. Yu, W. Zhu, Q. Li, X. Zhang, M. Pan, G. Lu, S. Mu, S. Sun. A new core/shell NiAu/Au nanoparticle catalyst with Pt-like activity for hydrogen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 5859-5862.

- [15] X. Ma, K. Zhao, H. Tang, Y. Chen, C. Lu, W. Liu, Y. Gao, H. Zhao, Z. Tang. New insight into the role of gold nanoparticles in Au@ CdS core–shell nanostructures for hydrogen evolution. *Small*. 10 (2014) 4664-4670.
- [16] X.X. Liu, J.B. Zang, L. Chen, L.B. Chen, X. Chen, P. Wu, S. Zhou, Y.H. Wang. A microwave-assisted synthesis of CoO@ Co core–shell structures coupled with N-doped reduced graphene oxide used as a superior multi-functional electrocatalyst for hydrogen evolution, oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 5865-5872.
- [17] L. Gao, Y. Wang, H. Li, Q. Li, N. Ta, L. Zhuang, Q. Fu, X. Bao. A Nickel nanocatalyst within h-BN shell for enhanced hydrogen oxidation reactions. *Chem. Sci*. 8 (2017) 5728-5734.
- [18] Q. Liu, Y.R. Xu, A.J. Wang, y J.J. Feng. Simple wet-chemical synthesis of core–shell Au–Pd@ Pd nanocrystals and their improved electrocatalytic activity for ethylene glycol oxidation reaction. *Int. J. Hydrogen Energ.* 41 (2016) 2547-2553.
- [19] F.Q. Shao, X.X. Lin, J.J. Feng, J. Yuan, J.R. Chen, A.J. Wang. Simple fabrication of core-shell AuPt@ Pt nanocrystals supported on reduced graphene oxide for ethylene glycol oxidation and hydrogen evolution reactions. *Electrochim. Acta*. 219 (2016) 321-329.
- [20] A. Aguilar, R. Zanella. Las nanopartículas bimetálicas y algunas aplicaciones. *Mundo nano*. 10 (2017) 72-92.
- [21] M.M. Pupo, F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, C.T. Meneses, K.I. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda. Sn@Pt and Rh@Pt core–shell nanoparticles synthesis for glycerol oxidation. *J. Appl. Electrochem.* 45 (2015) 139-150.
- [22] E. Santos, W. Schmickler, *Catalysis in electrochemistry: from fundamental aspects to strategies for fuel cell development*, 1^{ra}. ed., Hoboken, New Jersey, 2011.
- [23] F.J. Rodríguez Varela, O. Solorza Feria, E. Hernández Pacheco, *Celdas de combustible*, 1^{ra} ed., Canada, 2010.
- [24] N.V. Long, Y. Yang, C.M. Thi, N. Van Minh, Y. Cao, M. Nogami. The development of mixture, alloy, and core-shell nanocatalysts with nanomaterial supports for energy conversion in low-temperature fuel cells. *Nano Energy*. 2 (2013) 636-676.
- [25] E. Antolini. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.* 88 (2009) 1-24.
- [26] J. Durst, C. Simon, F. Hasché, y H. A. Gasteiger. Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on carbon supported Pt, Ir, Rh, and Pd electrocatalysts in acidic media. *J. Electrochem Soc.* 1 (2015) F190-F203.

- [27] X. Wang, L. Altmann, J.R. StöVer, V. Zielasek, M. BäUmer, K. Al-Shamery, H. Borchert, J.R. Parisi, J. Kolny-Olesiak. Pt/Sn intermetallic, core/shell and alloy nanoparticles: colloidal synthesis and structural control. *Chem. Mater.* 25 (2012) 1400-1407.
- [28] L. Liu, X.X. Lin, S.Y. Zou, A.J. Wang, J.R. Chen, J.J. Feng. One-pot- wet-chemical synthesis of PtPd@Pt nanocrystals supported on reduced graphene oxide with highly electrocatalytic performance for ethylene glycol oxidation. *Electrochim. Acta.* 187 (2016) 576-583.
- [29] O. Solorza Feria, F.J. Rodríguez Varela, in: H.R. Corti, E.R. Gonzalez (Eds), *Direct alcohol Fuel Cells*, Springer, Netherlands, 2014, pp. 63-78.
- [30] D. González-Quijano, W.J. Pech-Rodríguez, J.I. Escalante-García, G. Vargas-Gutiérrez, F.J. Rodríguez-Varela. Electrocatalysts for ethanol and ethylene glycol oxidation reactions. Part I: Effects of the polyol synthesis conditions on the characteristics and catalytic activity of Pt–Sn/C anodes. *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 16676-16685.
- [31] J. Qi, N. Benipal, C. Liang, W. Li. PdAg/CNT catalyzed alcohol oxidation reaction for high-performance anion exchange membrane direct alcohol fuel cell (alcohol= methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol). *Appl. Catal. B-Environ.* 199 (2016) 494-503.
- [32] J. H. Kim, S. M. Choi, S. H. Nam, M. H. Seo, S. H. Choi y W. B. Kim. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *Appl. Catal. B-Environ.* 82 (2008) 89-102.
- [33] H. Xu, B. Yan, K. Zhang, J.Wang, S. Li, C. Wang, Y. Shiraishi, Y. Du, P. Yang. Synthesis and characterization of core-shell PdAu convex nanospheres with enhanced electrocatalytic activity for ethylene glycol oxidation. *J. Alloys Compd.* 723 (2017) 36-42.
- [34] S. Xu, Z. Li, F. Lei, Y. Wang, Y. Xie, S. Lin. Facile synthesis of hydrangea-like core-shell Pd@Pt/graphene composite as an efficient electrocatalyst for methanol oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 426 (2009) 351-359.
- [35] P. Ochal, J.L.G. de la Fuente, M. Tsyppkin, F. Seland, S. Sunde, N. Muthuswamy, M. Ronning, D. Chen, S. García, S. Alayoglu, B. Eichhorn. CO stripping as an electrochemical tool for characterization of Ru@Pt core-shell catalysts. *J. Electroanal. Chem.* 655 (2011) 140-146.
- [36] E. El Sawy, V. Birss. Nano-engineered Ircore@ Ptshell Nanoparticles with Controlled Pt Shell Coverages for Direct Methanol Electro-oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 3459-3469.
- [37] D. Bessarabov, H. Wang, H. Li y N. Zhao, *PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications*, 1^{ra}. ed., Broken Sound Parkway, NW, 2016.

- [38] A. Ursua, L. M. Gandia y P. Sanchis. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. P. IEEE. 2 (2012) 410-426.
- [39] X. Weng, Q. Liu, A.J. Wang, J. Yuan, J.J. Feng. Simple one-pot synthesis of solid-core@porous-shell alloyed PtAg nanocrystals for the superior catalytic activity toward hydrogen evolution and glycerol oxidation. J. Colloid. Interf. Sci. 494 (2017) 15-21.
- [40] R. Ghosh Chaudhuri y S. Paria. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. Chem. Rev. 4 (2011) 2373-2433.
- [41] E. Westsson y K. J. Koper. How to determine the core-shell nature in bimetallic catalyst particles?. Catalysts.4 (2014) 375-396.
- [42] S. Dessources, C. Morais, T.W. Napporn, K.B. Kokoh. Reversible Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Pt_xNi_{1-x} in Hydrogen Reactions. ChemPhysChem. 17 (2016) 3964-3973.
- [43] D. González Quijano. Tesis doctoral. Desing of electrocatalysts and anode electrodes for direct alcohol fuel cells. CINVESTAV, Unidad Saltillo, 2016.
- [44] FUEL CELL STORE, Carbon Black - Vulcan XC 72R, <http://www.fuelcellstore.com/vulcan-xc-72r>, (2018).
- [45] E. Antolini, E.R. Gonzalez. Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts. Solid State Ionics. 180 (2009) 746-763.
- [46] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.J. Choi, J.B. Baek. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. Chem. Rev. 115 (2015) 4823-4892.
- [47] N.M. Sánchez-Padilla, S.M. Montemayor, F.J. Rodríguez Varela. An easy route to synthesize novel $Fe_3O_4@Pt$ core-shell nanostructures with high electrocatalytic activity. J. New Mater. Electrochem. Syst. 15 (2012) 171-179.
- [48] N.M. Sánchez-Padilla, S.M. Montemayor, L.A. Torres, F.J. Rodríguez Varela. Fast synthesis and electrocatalytic activity of $M@Pt$ ($M= Ru, Fe_3O_4, Pd$) core-shell nanostructures for the oxidation of ethanol and methanol. Int. J. Hydrogen Energ. 38 (2013) 12681-12688.
- [49] W.J. Pech-Rodríguez, C. Calles-Arriaga, D. González-Quijano, G. Vargas-Gutiérrez, C. Morais, T.W. Napporn, F.J. Rodríguez-Varela. Electrocatalysis of the Ethylene glycol oxidation reaction and in situ Fourier-transform infrared study on PtMo/C electrocatalysts in alkaline and acid media. J. Power Sources. 375 (2018) 335-344.
- [50] D. González-Quijano, W.J. Pech-Rodríguez, J.A. González-Quijano, J.I. Escalante-García, G. Vargas-Gutiérrez, I. Alonso-Lemus, F.J. Rodríguez-Varela. Electrocatalysts for ethanol and ethylene glycol oxidation reactions. Part II: Effects of the polyol synthesis conditions on the

characteristics and catalytic activity of Pt–Ru/C anodes. *Int. J. Hydrogen Energ.* 40 (2015) 17291-17299.

[51] A.F. Chávez Villanueva, A.M. Ramirez, G. Vargas Gutiérrez, L.A. Torres, F.J. Rodríguez Varela. Synthesis of Unsupported Pt-based Electrocatalysts and Evaluation of Their Catalytic Activity for the Ethylene Glycol Oxidation Reaction. *J. New. Mat. Elect. Syst.* 16 (2013) 171-173.

[52] Energy. GOV, DOE Technical Targets for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Components, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components> (2018).

[53] Y. Holade, N. E. Sahin, K. Servat, T. W. Napporn, K. B. Kokoh. Recent advances in carbon supported metal nanoparticles preparation for oxygen reduction reaction in low temperature fuel cells. *Catal.* 5 (2015) 310-348.

[54] Y. Zhou y J.A. Switzer. Growth of cerium (IV) oxide films by the electrochemical generation of base method. *J. Alloys Compd.* 237 (1996) 1-5.

[55] N. M. Sánchez-Padilla Tesis de maestría. Desarrollo de nanoestructuras núcleo-coraza M@Pt/C (M= Fe₃O₄, Fe₂O₃, Pd; C= Vulcan y CMO) para su aplicación como cátodos en celdas de combustible. CINVESTAV, Unidad Saltillo, 2015.

[56] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2^{da} ed., New York, NY, 2001.

[57] W. J. Pech Rodríguez. Tesis doctoral. Development of electrocatalysts and components for direct alcohol fuel cells. CINVESTAV, Unidad Saltillo, 2016.

[58] J. E. Solis-Tobías, J. A. Díaz-Guillén, P. C. Meléndez-González, N. M. Sánchez-Padilla, R. Pérez-Hernández, I. L. Alonso-Lemus, F. J. Rodríguez-Varela. Enhanced catalytic activity of supported nanostructured Pd for the oxidation of organic molecules using γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ as co-electrocatalysts. *Int. J. Hydrogen Energ.* 42 (2017) 1-9.

[59] N. E. Sorokina, A. V. Redchitz, S. G. Ionov y V. V. Avdeed. Different exfoliated graphite as a base of sealing materials. *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 1202-1204.

[60] O. N. Shornikova, E.V. Kogan, N. E. Sorokina y V. V. Avdeev. The specific surface area and porous structure of graphite materials. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 83 (2009) 1022-1025.

[61] J.C. Carrillo-Rodríguez. Tesis de maestría. Desarrollo de electrocatalizadores basados en grafeno y Pd: Evaluación para su uso como cátodos en celdas de combustible microbianas. CINVESTAV, Unidad Saltillo, 2016.

- [62] L. Wang, Y. Wang, M. Wu, Z. Wei, C. Cui, M. Mao, J. Zhang, X. Han, Q. Liu y J. Ma. Nitrogen, Fluorine, and Boron Ternary Doped Carbon Fibers as Cathode Electrocatalysts for Zinc–Air Batteries. *Small*. 14 (2018) 1800737.
- [63] A. Jorio, Raman spectroscopy in graphene-based systems: prototypes for nanoscience and nanometrology, 1^{ra}. ed., Weinheim, Germany, 2011.
- [64] P. C. Meléndez-González. Tesis de maestría. Síntesis y Evaluación de Electrocatalizadores Pd-M/C, Pd-M/MWCNT (M= Fe₃O₄, Au y CeO₂) y Pd-Fe₃O₄/G para la Reacción de Oxidación de Ácido Fórmico en Medio Ácido y Alcalino. CINVESTAV, Unidad Saltillo, 2015.
- [65] R. Wang, H. Wang, H. Li, W. Wang, J. Key, L. Khotseng, y S. Ji. An Fe@ Fe₃C-inserted carbon nanotube/graphite composite support providing highly dispersed Pt nanoparticles for ethanol oxidation. *Electrochim acta*. 132 (2014) 251-257.
- [66] Y. Li, L. Tang y J. Li. Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of Pt/graphene nanocomposites. *Electrochem. Commun*. 11 (2009) 846-849.
- [67] T. C. S. Evangelista, G. T. Paganoto, M. C. C. Guimarães y J. Ribeiro. Raman spectroscopy and electrochemical investigations of Pt electrocatalyst supported on carbon prepared through plasma pyrolysis of natural gas. *J. Spectrosc*. 2015 (2015) 1-7.
- [68] F. Bortoloti, N. A. Ishiki, M. L., Della-Costa, K. O. Rocha y A. C. Angelo. Influence of Pt-Sn System Nanostructure on the Electronic Conditions at a Pt Adsorption Surface Site. *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 11371-11377.
- [69] A. A. Siller-Ceniceros, M. E. Sánchez-Castro, F. J. Rodríguez-Varela, D. Morales-Acosta y E. Martínez-Guerra, en: XVI International Congress of The Mexican Hydrogen Society, Organometallic functionalization of graphene: Novel route to form Pt-Ru alloys as electrocatalyst for Methanol Oxidation Reaction, Querétaro, Qro., 2016, pp. 172–176.
- [70] H. Yang. Platinum-Based Electrocatalysts with Core–Shell Nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed*. 50 (2011) 2674-2676.
- [71] R. Ghosh Chaudhuri y S. Paria. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chem. Rev*. 4 (2011) 2373-2433.
- [72] Y. Holade, N. E. Sahin, K. Servat, T. W. Napporn y K. B. Kokoh. Recent advances in carbon supported metal nanoparticles preparation for oxygen reduction reaction in low temperature fuel cells. *Catalysts*. 1 (2015) 310-348.

- [73] F. Trombetta, D. W. Lima, F. Fiegenbaum, M.R. Becker, M.O. de Souza y E.M. Martini. C16MI. OTf ionic liquid on Pt/C and PtMo/C anodes improves the PEMFC performance. (2018). *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 6945-6953.
- [74] V. Radmilovic, H. A. Gasteiger y P. N. Ross. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation. *J. Catal.* 154 (1995) 98-106.
- [75] D. Geng, Y. Hu, Y. Li, R. Li y X. Sun. One-pot solvothermal synthesis of doped graphene with the designed nitrogen type used as a Pt support for fuel cells. *Electrochem. Commun.* 22 (2012) 65-68.
- [76] J. Solla-Gullón, F.J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J.M. Feliu y A. Aldaz. CO monolayer oxidation on semi-spherical and preferentially oriented (1 0 0) and (1 1 1) platinum nanoparticles. *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 189– 194.
- [77] A.E. Alvarez, J.M. Sieben y M.M. Duarte. Synthesis and Characterization of Three-Dimensional Porous Cu@Pt and Cu@Pt-Ru Catalysts for Methanol Oxidation. *ChemCatChem.* 9 (2017) 853-861.
- [78] P.Y. Olu, T. Ohnishi., D. Mochizuki, W. Sugimoto. Uncovering the real active sites of ruthenium oxide for the carbon monoxide electro-oxidation reaction on platinum: The catalysts acts as a co-catalysts. *J. Electroanal. Chem.* 810 (2018) 109-118.
- [79] Carlos A. Campos-Roldán, Guadalupe Ramos-Sánchez, Rosa G. Gonzalez-Huerta, Jorge R. Vargas García, Perla B. Balbuena y Nicolas Alonso-Vante. Influence of sp^3 - sp^2 carbon nanodomains on metal/support interaction, catalyst durability, and catalytic activity for the oxygen reduction reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 23260-23269.
- [80] V.L. Marinho, L.A. Pocrifka y R.R Passos. Electrochemical study of PtRh/C and PtRhNi/C electrocatalysts for ethylene glycol oxidation. *J. Solid State Electrochem.* 22 (2018) 1517-1524.
- [81] F. Tzorbatzoglou, A. Brouzgou, S. Jing, Y. Wang, S. Song y P. Tsiakaras. Oxygen reduction and hydrogen oxidation reaction on novel carbon supported PdxIry electrocatalysts. *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 11766-11777.
- [82] A. Hernández-Ramírez, M. E. Sánchez-Castro, I. Alonso-Lemus, K. K. Aruna, P. Karthikeyan, R. Manoharan y F. J. Rodríguez-Varela. Evaluation of the nickel titanate-modified Pt nanostructured catalyst for the ORR in alkaline media. *J. Electrochem. Soc.* 2 (2016) F16-F24.
- [83] M. C. Tavares, S. A. S. Machado y L. H. Mazo. Study of hydrogen evolution reaction in acid medium on Pt microelectrodes. *Electrochim. Acta.* 28 (2001) 4359-4369.

[84] A. P. Murthy, J. Madhavan y K. Murugan. Recent advances in hydrogen evolution reaction catalysts on carbon/carbon-based supports in acid media. *J. Power Sources*. 398 (2018) 9-26.

[85] D. Liu, L. Li y T. You. Superior catalytic performances of platinum nanoparticles loaded nitrogen-doped graphene toward methanol oxidation and hydrogen evolution reaction. *J. Colloid. and Interface Sci.* 487 (2017) 330-335.