



Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del
Instituto Politécnico Nacional

Unidad Saltillo

Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía

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

Tesis que presenta

Nora Mayté Sánchez Padilla

Para Obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

En la especialidad de

Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía

Directores de Tesis:

Dr. Francisco Javier Rodríguez Varela

Dra. Sagrario Martínez Montemayor

A Dios: sin Él nada, con Él todo.

A mi hermosa familia: mi madre Lidia, mis tías Juanita y Cristy y a mi hermano Aarón.
Ellos me impulsan a seguir mis sueños.

"Por mucho que cientos de miles de personas, reunidas en un corto espacio de terreno al que se han apegado, se esfuercen en llenar el suelo de piedras para que no crezca nada en él; por mucho que limpien ese terreno hasta la última brizna de hierba; por mucho que impregnen el aire con el humo del carbón y el petróleo, por mucho que corten los árboles y obliguen a marcharse a todos los animales y aves, la primavera, hasta en la ciudad, siempre es primavera."

León Tolstói

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento a través de los proyectos 252079, 241526 y 252003 y por la beca de otorgada para los estudios de maestría.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Saltillo (Cinvestav) y al Programa de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía por la formación y conocimientos otorgados por los catedráticos y por el personal.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por las facilidades otorgadas para el uso de sus instalaciones. A la University of North Texas (UNT) y al Dr. Sundeep Mukherjee por el recibimiento durante la estancia académica.

Al Dr. Javier Rodríguez Varela y a la Dra. Sagrario M. Montemayor, los directores de esta tesis. Muchísimas gracias por el apoyo otorgado, por los consejos, la guía y las oportunidades que me han brindado. Mi agradecimiento para ustedes es grandísimo.

A mis amigos de la maestría por el apoyo, ánimo y comprensión dados durante este período: Nelson, Carlos, Mayra, Luisa, Luis, Gregorio, Yesenia, Daniela, Margarito y en especial a Perla, gracias por estar siempre ahí conmigo.

A mis compañeros de laboratorio: Sirenia, Anayantzin, Adriana, Selvia, Wilian, Alan, Juan Carlos, y a la Dra. Diana Morales por el soporte, ayuda, consejos, debates y discusiones constructivas.

A los técnicos del CIQA que me apoyaron con la caracterización: Lic. Julieta Sánchez Salazar del FI-IR, a la M.C. María del Rosario Rangel Ramírez del Raman, al M.C. Enrique Díaz Barriga Castro del TEM y a la M.C. Bertha Alicia Puente Urbina técnico encargada del laboratorio donde se llevó a cabo la síntesis de los materiales presentados en este trabajo.

¡Muchas gracias!

Contenido

Introducción	2
Capítulo 1. Antecedentes	5
1.1 El agotamiento de los combustibles fósiles: La búsqueda de nuevas vías de suministro de energía.....	6
1.2 Nuevas fuentes de energía: energía sustentable	8
1.3 Generalidades de las celdas de combustible	9
1.4 Componentes de una celda de combustible.....	11
1.5 Electrocatálisis de la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)	12
1.5.1 Mecanismo de la RRO	14
1.5.2 Parámetros cinéticos en la RRO y cálculos electroquímicos.....	15
1.5.3 El fenómeno del <i>crossover</i>	17
1.6 Nanoestructuras núcleo-coraza	18
1.6.1 Métodos de síntesis	19
1.6.2 Uso de soportes carbonosos	21
1.7 Celdas de combustible alcalinas.....	22
1.8 Razones de estudio	22
Capítulo 2. Justificación y objetivos	25
2.1 Justificación	25
2.2 Objetivos	26
Capítulo 3. Metodología.....	28
3.1 Materiales, reactivos y equipos.	28
3.2 Síntesis de catalizadores	28
3.3 Síntesis de Carbón Mesoporoso Ordenado (CMO).....	32
3.4 Caracterización fisicoquímica.....	32
3.5 Evaluación de la actividad electrocatalítica de los catalizadores M@Pt/C.....	34
Capítulo 4. Caracterización fisicoquímica	38
4.1 Estructura cristalina e identificación de núcleos mediante DRX.....	38
4.2 Identificación de los grupos funcionales de los surfactantes en los núcleos mediante FT-IR	43
4.3 Diferenciación de los núcleos de Fe ₃ O ₄ y γ-Fe ₂ O ₃ mediante espectroscopia Raman	44
4.4 Estructura cristalina e identificación de catalizadores núcleo-coraza mediante DRX	46
4.5 Análisis morfológico de catalizadores núcleo-coraza mediante TEM.....	52
4.7 Conclusiones particulares	55

Capítulo 5. Evaluación de la actividad catalítica de M@Pt/C para la RRO en medio ácido	58
5.1 Evaluación de la actividad de los catalizadores para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)	62
5.2 Evaluación de la tolerancia de los materiales a la presencia de etanol	69
5.3 Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores soportados en CMO	73
5.4 Comparación de las actividades másica y específica de los catalizadores.....	76
5.6 Conclusiones particulares	77
Capítulo 6. Evaluación de la actividad catalítica para la RRO en medio alcalino	80
6.1 Evaluación de la actividad de los catalizadores para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)	83
6.2 Evaluación de la tolerancia de los cátodos a la presencia de etanol	89
6.3 Evaluación de la actividad catalítica para la RRO de los catalizadores soportados en CMO ..	92
6.4 Comparación de actividades másica y específica de los catalizadores	94
6.4 Conclusiones particulares	95
Capítulo 7. Conclusiones	97
Referencias bibliográficas	99

Lista de Figuras

Figura 1.1. El pico de petróleo calculado por la Oficina de Petróleo y Petróleo de Esquisto del DOE y basado en el estudio de Hubbert	7
Figura 1.2. La primer demostración de producción de energía a partir de la electrolisis de agua, hecha por Sir William Grove	9
Figura 1.3. Esquema básico de una celda de combustible de membrana polimérica (PEMFC).	11
Figura 1.4. Representación gráfica de los sitios catalíticos en una nanopartícula	13
Figura 1.5. Actividad de la reducción del oxígeno en función de la energía de enlace de éste sobre varias superficies metálicas	13
Figura 1.6. Mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno propuesto por Damjanovic	14
Figura 3.1. Diagrama de flujo de la obtención de Fe_3O_4 empleando tres diferentes surfactantes por separado.....	29
Figura 3.2. Diagrama de flujo de la obtención de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ partiendo de nanopartículas de Fe_3O_4 con tres diferentes surfactantes.	30
Figura 3.3. Síntesis por coprecipitación de Pd, empleando tres diferentes surfactantes por separado.	30
Figura 3.4. Diagrama de flujo para esquematizar la obtención de los catalizadores núcleo-coraza soportados tipo M@Pt/C mediante impregnación-reducción.	31
Figura 3. 5. Metodología seguida para la evaluación de la RRO y sustracción del background.	36
Figura 4.1. Patrones de difracción de las muestras de Fe_3O_4 obtenidas mediante coprecipitación usando tres diferentes surfactantes.....	38
Figura 4.2. Difractogramas de las muestras de Fe_2O_3 obtenidas mediante la oxidación de las nanopartículas de Fe_3O_4	40
Figura 4.3. Patrones de difracción de los polvos obtenidos mediante la reacción de coprecipitación con el precursor de Pd^{2+}	42
Figura 4.4 Espectros de FT-IR de los nueve núcleos sintetizados con los tres surfactantes empleados para la síntesis.	44
Figura 4.5. Espectros Raman de los 3 núcleos de Fe_3O_4 con sus surfactantes y de los 3 núcleos de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con sus surfactantes.	46
Figura 4.6. Patrón de difracción de Pt/C sintetizado con fines comparativos.	47
Figura 4.7. Patrones de difracción de los catalizadores del sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Pt/C}$	48
Figura 4.8. Patrones de difracción de los catalizadores del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@Pt/C}$	49
Figura 4.9. Patrones de difracción de los catalizadores del sistema Pd@Pt/C	50
Figura 4.10. Patrones de difracción correspondientes a los catalizadores soportados en CMO.	51
Figura 4.11. Micrografía de TEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})\text{@Pt/C}$	53
Figura 4.12. Micrografía de TEM de $\text{Pd}(\text{AC})\text{@Pt/C}$ con SAED insertado en la imagen.	54
Figura 4.13. Micrografía de TEM de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})\text{@Pt/C}$ con SAED insertado en la imagen.	55
Figura 5.1. VCs de Pt/C y Pt/C comercial de la marca ETEK a 20 mV s^{-1} en H_2SO_4 saturado con N_2	58
Figura 5.2. VCs de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})\text{@Pt/C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{EG})\text{@Pt/C}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AO})\text{@Pt/C}$ a 20 mV s^{-1} en H_2SO_4 saturado con N_2	59

Figura 5.3. VCs de Pd(AC)@Pt/C, Pd(EG)@Pt/C y Pd(AO)@Pt/C a 20 mV s ⁻¹ en H ₂ SO ₄ saturado con N ₂	60
Figura 5.4. VCs de Fe ₂ O ₃ (AC)@Pt/C, Fe ₂ O ₃ (EG)@Pt/C y Fe ₂ O ₃ (AO)@Pt/C a 20 mV s ⁻¹ en H ₂ SO ₄ saturado con N ₂	61
Figura 5.5. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación: a) Pt/C y b) Pt/C ETEK. ν : 5 mV s ⁻¹ . Electrolito: 0.5 M H ₂ SO ₄ saturado con O ₂	63
Figura 5.6. Curvas de Koutecký-Levich de a) Pt/C y b) Pt/C ETEK.....	63
Figura 5.7. Curvas de polarización para la RRO a diferentes velocidades de rotación con el correspondiente análisis de Koutecký-Levich. a-b) Fe ₃ O ₄ (AC)@Pt/C, c-d) Fe ₃ O ₄ (EG)@Pt/C y e-f) Fe ₃ O ₄ (AO)@Pt/C. ν : 5 mV s ⁻¹ . Electrolito: 0.5 M H ₂ SO ₄ saturado con O ₂	64
Figura 5.8. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación con el correspondiente análisis de Koutecký-Levich. a-b) Pd(AC)@Pt/C, c-d) Pd(EG)@Pt/C y e-f) Pd(AO)@Pt/C. ν : 5 mV s ⁻¹ . Electrolito: 0.5 M H ₂ SO ₄ saturado con O ₂	66
Figura 5.9. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación con el correspondiente análisis de Koutecký-Levich. A-b) Fe ₂ O ₃ (AC)@Pt/C, c-d) Fe ₂ O ₃ (EG)@Pt/C y e-f) Fe ₂ O ₃ (AO)@Pt/C. ν : 5 mV s ⁻¹ . Electrolito: 0.5 M H ₂ SO ₄ saturado con O ₂	67
Figura 5.10. Curvas de polarización de la RRO de a) Pt/C y b) Pt/C ETEK en presencia de etanol. ν : 5 mV s ⁻¹ a 2000 rpm. Electrolito: 0.5 M H ₂ SO ₄ más 0.5 M etanol a temperatura ambiente. Como comparación, se presenta la curva para la RRO en un electrolito sin etanol bajo las mismas condiciones.....	70
Figura 5.11. Curvas de polarización de la RRO de a) Fe ₃ O ₄ (AC)@Pt/C, b) Fe ₃ O ₄ (EG)@Pt/C y c) Fe ₃ O ₄ (AO)@Pt/C en presencia de etanol. ν : 5 mV s ⁻¹ a 2000 rpm. Electrolito: 0.5 M H ₂ SO ₄ más 0.5 M etanol a temperatura ambiente. Como comparación, se presenta la curva para la RRO en el electrolito sin etanol bajo las mismas condiciones.....	71
Figura 5.12. Curvas de polarización de la RRO de a) Pd(AC)@Pt/C, b) Pd(EG)@Pt/C y c) Pd(AO)@Pt/C en presencia de etanol. ν : 5 mV s ⁻¹ a 2000 rpm. Electrolito: 0.5 M H ₂ SO ₄ más 0.5 M etanol a temperatura ambiente. Como comparación, se presenta la curva para la RRO en el electrolito sin etanol bajo las mismas condiciones.....	71
Figura 5.13. Curvas de polarización en la RRO de a) Fe ₂ O ₃ (AC)@Pt/C, b) Fe ₂ O ₃ (EG)@Pt/C y c) Fe ₂ O ₃ (AO)@Pt/C en presencia de etanol. ν : 5 mV s ⁻¹ a 2000 rpm. Electrolito: 0.5 M H ₂ SO ₄ más 0.5 M etanol a temperatura ambiente. Como comparación, se presenta la curva para la RRO en el electrolito sin etanol bajo las mismas condiciones.....	72
Figura 5.14. VCs de: Fe ₃ O ₄ (AC)@Pt/CMO, Fe ₂ O ₃ (AC)@Pt/CMO, Pd(AC)@Pt/CMO y Pt/CMO a 20 mV s ⁻¹ en H ₂ SO ₄ saturado con N ₂ . ν : 20 mV s ⁻¹ . Electrolito: H ₂ SO ₄ saturado con N ₂	74
Figura 5.15. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación para a) Pt/CMO, b) Fe ₃ O ₄ (AC)@Pt/CMO, c) Fe ₂ O ₃ (AC)@Pt/CMO y d) Pd(AC)@Pt/CMO. ν : 5 mV s ⁻¹ . Electrolito: 0.5 M H ₂ SO ₄ saturado con O ₂	75
Figura 5. 16. Curvas de actividad a) másica y b) específica de los catalizadores más activos en medio ácido.....	76
Figura 6.1. VC de Pt/C y Pt/C ETEK en KOH 0.5 M saturado de N ₂ . ν : 20 mV s ⁻¹	80
Figura 6.2. VC de Fe ₃ O ₄ (AC)@Pt/C, Fe ₃ O ₄ (EG)@Pt/C y Fe ₃ O ₄ (AO)@Pt/C en KOH 0.5 M, saturado de N ₂ . ν : 20 mV s ⁻¹	81
Figura 6.3. VC de Pd(AC)@Pt/C, Pd(EG)@Pt/C y Pd(AO)@Pt/C en KOH 0.5 M saturado de N ₂ . Velocidad de barrido: 20 mV s ⁻¹	82

Figura 6.4. VC de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ en KOH 0.5 M saturado de N_2 . ν : 20 mV s^{-1} .	83
Figura 6.5. Curvas de polarización de a) Pt/C y b) Pt/C ETEK para la reducción de oxígeno en KOH 0.5 M saturado con O_2 a 5 mV s^{-1} .	84
Figura 6.6. Curvas de Koutecký-Levich de a) Pt/C y b) Pt/C ETEK.	84
Figura 6.7. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación, con las correspondientes gráficas de Koutecký-Levich. A-b) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, c-d) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ y d-f) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$. Electrolito: KOH 0.5 M saturado con O_2 . ν : 5 mV s^{-1} .	85
Figura 6.8. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación, con las correspondientes gráficas de Koutecký-Levich. a-b) Pd(AC)@Pt/C, c-d) Pd(EG)@Pt/C y d-e) Pd(AO)@Pt/C. Electrolito: KOH 0.5 M saturado con O_2 . ν : 5 mV s^{-1} .	86
Figura 6.9. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación con las correspondientes gráficas de Koutecký-Levich. a-b) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, c-d) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ y d-e) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$. Electrolito KOH 0.5 M saturado con O_2 . ν : 5 mV s^{-1} .	87
Figura 6.10. Curvas de polarización de la RRO de a) Pt/C y b) Pt/C ETEK en presencia de etanol. ν : 5 mV s^{-1} a 2000 rpm. Electrolito: 0.5 M H_2SO_4 más 0.5 M etanol a temperatura ambiente. Como comparación, se presenta la curva de la RRO en un electrolito sin etanol bajo las mismas condiciones (de la Figura 6.5).	90
Figura 6.11. Curvas de polarización de la RRO de los catalizadores núcleo-coraza en presencia de etanol. ν : 5 mV s^{-1} a 2000 rpm. Electrolito: 0.5 M H_2SO_4 más 0.5 M etanol a temperatura ambiente. Como comparación, se presenta la curva para la RRO en el electrolito sin etanol bajo las mismas condiciones.	91
Figura 6.12. VC de Pt/CMO, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$, Pd(AC)@Pt/CMO. ν : 20 mV s^{-1} . Electrolito: KOH saturado con N_2 .	92
Figura 6.13. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación para a) Pt/CMO, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$, c) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$ y d) Pd(AC)@Pt/CMO. ν : 5 mV s^{-1} . Electrolito: 0.5 M KOH saturado con N_2 .	93
Figura 6.14. Curvas de a) actividad másica y b) actividad específica de los catalizadores más activos.	94

Lista de tablas

Tabla 3.1. Reactivos utilizados para este estudio.....	28
Tabla 4.1. Tamaños de cristalita y parámetros de red calculados para Fe_3O_4 con sus tres diferentes surfactantes.....	39
Tabla 4.2. Tamaños de cristalita y parámetros cristalinos calculados para Fe_2O_3 con sus tres diferentes surfactantes.....	41
Tabla 4. 3. Tamaños de cristalita y parámetros cristalinos calculados para Pd con sus tres diferentes surfactantes.....	42
Tabla 4.4. Tamaños de cristalita del Pt en el catalizador M@Pt/C calculados a partir de la ecuación de Scherrer.	50
Tabla 4.5. Tamaños de cristalita del Pt en los catalizadores soportados en CMO, calculados a partir de la ecuación de Scherrer.....	51
Tabla 5.1. Carga de Pt, áreas geométricas (S) y áreas electroquímicamente activas (ECSA) de los catalizadores.....	61
Tabla 5.2. Parámetros electroquímicos de la RRO en los catalizadores en medio ácido.....	68
Tabla 5.3. Parámetros electroquímicos asociados a la presencia de etanol durante la RRO.....	73
Tabla 5.4. Carga de Pt, áreas geométricas (S) y áreas electroquímicamente activas (ECSA) de los catalizadores.....	74
Tabla 5. 5. Parámetros electroquímicos de la RRO en los catalizadores en medio ácido.....	76
Tabla 6.1. Carga de Pt, áreas geométricas (S) y electroquímicamente activas (ECSA) de los catalizadores.....	81
Tabla 6.2. Parámetros de la RRO en los catalizadores en medio alcalino.	88
Tabla 6. 3. Parámetros electroquímicos asociados a la presencia de etanol durante la RRO.....	91
Tabla 6. 4. Parámetros de la RRO en los catalizadores soportados en CMO en medio alcalino.	93

Glosario de términos y abreviaturas

% at.	Porcentaje atómico
% e.p.	Porcentaje en peso
a	Parámetro de red “a”
AC	Ácido cítrico
AFC	Celdas de combustible alcalinas
Ag	Área geométrica, en cm ²
AO	Ácido oleico
BLP	Barrido lineal de potencial
CMO	Carbón mesoporoso ordenado
crossover	Difusión de combustible atraviesa del ánodo al cátodo
d	Distancia interplanar
DAFC	Celdas de combustible de uso directo de alcoholes, <i>Direct Alcohol Fuel Cells</i>
DEFC	Celdas de combustible de uso directo de etanol, <i>Direct Ethanol Fuel Cells</i>
ΔE_{RRO}	Desplazamiento del potencial del inicio de la reacción de reducción de oxígeno
DRX	Difracción de rayos X
ECSA	Área electroquímicamente activa, <i>Electrochemically Active Surface Area</i>
EDR	Electrodo de disco rotatorio
EG	Etilenglicol
E_{RRO}	Potencial de inicio de la reacción de reducción de oxígeno
FFT	Transformada de Fourier rápida, <i>Fast Fourier Transform</i>
FT-IR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
i	Corriente, en A
i_k	Corriente cinética, en A
i_m	Corriente másica, en A mg ⁻¹ Pt
i_s	Corriente específica, en $\mu\text{A cm}^{-2}\text{Pt}$
j	Densidad de corriente, en mA cm ⁻²
j_d	Densidad de corriente límite
j_k	Densidad de corriente cinética
L_{Pt}	Carga de Pt ajustada al área geométrica, en mg cm ⁻² Pt
M@Pt	Denominación de los materiales núcleo-coraza
M@Pt/C	Denominación de los catalizadores sintetizados en este estudio
PEMFC	Celda de combustible de membrana polimérica, <i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i>
Q_H	Carga asociada a la formación de una monocapa de H ₂ en Pt, en $\mu\text{C cm}^{-2}$
Q_{Hads-des}	Carga promedio de adsorción-desorción de H ₂ en el voltamperograma cíclico
RHE	Electrodo reversible de hidrógeno, <i>Reversible Hydrogen Electrode</i>
ROE	Reacción de Oxidación de Etanol
ROH	Reacción de Oxidación de Hidrógeno
ROM	Reacción de Oxidación de Metanol
RRO	Reacción de Reducción de Oxígeno
S	Área real del catalizador, en cm ²
SAED	Difracción de electrones en áreas seleccionadas, <i>Selected Area Electron Diffraction</i>
stack	Apilamiento de dos o más celdas que forman una batería
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
VC	Voltamperograma cíclico
v	Velocidad de barrido
ω	Velocidad de rotación, en rpm
$j_{RRO}^{0.1V}$	Densidad de corriente “j” medida a 0.1 V y a 2000 rpm
J_{RRO}^{EtOH}	Corriente de oxidación de etanol en la reducción de oxígeno

Resumen

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas con estructura núcleo-coraza a través de una ruta de dos pasos. Mediante coprecipitación se obtuvieron núcleos de Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Pd, utilizando tres diferentes surfactantes: ácido cítrico, etilenglicol o ácido oleico. La coraza fue de Pt, obtenida a través de un método de impregnación-reducción. Las nanopartículas núcleo-coraza fueron soportadas en una matriz carbonosa de Vulcan XC-72 o carbón mesoporoso ordenado (CMO) para ser evaluadas como cátodos en celdas de combustible.

La caracterización fisicoquímica de los núcleos permitió confirmar su naturaleza nanométrica. A través de difracción de rayos X (DRX) se corroboró la formación de partículas cristalinas con tamaños de cristalita menores a 10 nm. Mediante espectroscopia Raman se logró diferenciar las fases de Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El análisis de DRX de los materiales núcleo-coraza confirmó la presencia de los núcleos y la formación de Pt metálico con tamaños de cristalita menores a 8 nm. Mediante las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión en alta resolución (HRTEM) se confirmó la formación de nanoestructuras núcleo-coraza así como el tamaño nanométrico de estos materiales, también se confirma la presencia de las fases de interés a través del patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED).

Los catalizadores fueron evaluados como cátodos para celdas de combustible en medio ácido y alcalino. Se compararon con materiales tipo Pt/C. Los resultados mostraron que los materiales núcleo-coraza presentan alta actividad catalítica para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) en ambos medios. En algunos casos, como en el sistema de catalizadores $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Pt/C}$, su desempeño fue similar e incluso mayor que Pt/C. De igual manera se evaluó el comportamiento de los cátodos en presencia de etanol, en donde la mayoría de los catalizadores núcleo-coraza mostró mayor tolerancia a dicha molécula orgánica que los cátodos Pt/C. Por otro lado, la actividad másica y específica de los catalizadores núcleo-coraza fue similar, e incluso superior en algunos casos, a la de los cátodos Pt/C. En general, los resultados indican un mejor desempeño de los materiales en medio alcalino.

Abstract

In this work, the synthesis of core-shell nanostructures is presented. A two-step route was followed to obtain the materials. First, Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Pd cores were obtained via a coprecipitation method using citric acid, ethylene glycol and oleic acid as surfactants. In a second step, the deposition of the Pt shell was performed via impregnation-reduction. The nanoparticles were supported on two different carbons: Vulcan XC-72 and ordered mesoporous carbon to be evaluated as cathodes for fuel cells.

The crystalline structure of the cores has been confirmed by XRD, showing crystallite sizes of less than 10 nm. By Raman spectroscopy a broadening of some peaks allowed to infer the structural change of Fe_3O_4 to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (since both materials have similar crystalline structure). XRD patterns of the core-shell catalysts showed the presence of the core material and also the reflections of fcc Pt, having crystallite size below 8 nm. The nanometric size of the materials was confirmed by TEM, while the crystalline features were confirmed by SAED analysis. The HRTEM analysis showed the formation of core-shell nanostructures.

The electrochemical characterizations of the core-shell materials were carried out in acid and in alkaline media. They were compared with commercial and home-obtained Pt/C cathodes. The results showed that core-shell materials have high catalytic activity for the Oxygen Reduction Reaction (ORR). In the case of the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Pt/C}$ system, an enhanced catalytic activity was obtained. Meanwhile, the core-shell cathodes demonstrated enhanced tolerance to ethanol compared to Pt/C cathodes. Moreover, the mass and specific activities of the core-shell catalysts were similar, and in some cases higher than those of Pt/C. Overall, the results showed a better performance of the materials in alkaline media.



Introducción

Introducción

En las últimas décadas, la población mundial ha crecido a un ritmo acelerado. Para el año 2050, los reportes prevén que el número de habitantes aumente de 7 a 9 mil millones [1]. Lo anterior, aunado a la necesidad de mejorar la calidad de vida y las actividades diarias del ser humano, conlleva cambios perjudiciales en el medio ambiente. Por ello, es necesario tomar medidas que protejan al ambiente de las consecuencias que el desarrollo de dichas actividades producen tales como el calentamiento global, el cambio climático, la contaminación, entre otras. Una estrategia crucial, que permitiría satisfacer las necesidades de la humanidad sin dañar al medio ambiente, es la generación de energía sustentable.

La energía sustentable es la energía producida sin comprometer el suministro de la misma para futuras generaciones. El uso de energía renovable es una práctica sustentable. En la actualidad, el esquema general para la producción de energía es mediante la explotación de hidrocarburos (no renovables). Sin embargo, algunos estudios han estimado que por el acelerado crecimiento poblacional, este modelo energético no podrá satisfacer las demandas de energía en el futuro, se calcula que las reservas de hidrocarburos pueden durar hasta 2030 al ritmo de demanda actual [2,3,4]. La propuesta de planteamientos que den solución a los retos que enfrentará la humanidad próximamente, en este caso, nuevos modelos energéticos, recae particularmente en la comunidad científica.

Uno de los grandes retos es la generación de nuevas fuentes de energía que sean seguras, renovables, confiables y altamente eficientes. Las celdas de combustible, precisamente por poseer las características antes mencionadas, se presentan como uno de los potenciales candidatos para formar parte del nuevo modelo energético, indispensable para asegurar un futuro sustentable. La transición energética requiere que las fuentes alternativas de energía se desarrollen lo suficientemente rápido para satisfacer la futura falta de energía debida a la fuerte dependencia y al agotamiento de los hidrocarburos.

Aunque las celdas de combustible son una de las opciones sustentables más viable, requieren de la resolución de problemas técnicos; para ello se requiere de investigación y desarrollo, avances tecnológicos, estímulos político-económicos, así como promoción y difusión de la tecnología para que sea una opción altamente competitiva. Entre los retos a superar, en

cuestión de avances tecnológicos, es el desarrollo de catalizadores que tengan un alto desempeño y que selectivos para las reacciones llevadas a cabo en la celda de combustible.

En este proyecto de tesis se desarrollarán catalizadores nanoestructurados para su aplicación como cátodos que mejoren el desempeño de una celda de combustible. Estos serán de tipo núcleo-coraza $M@Pt/C$ ($M=Fe_3O_4$, Fe_2O_3 o Pd ; $C=Vulcan\ XC-72$ o CMO). Este tipo de estructuras poseen una actividad másica mayor que los catalizadores comerciales que contienen solo platino, tipo Pt/C . Los métodos de síntesis propuestos aseguran la formación de nanopartículas con tamaño promedio menor a 10 nm, distribución estrecha de tamaño de partícula y dispersión altamente homogénea sobre el material soporte de carbón, características que mejoran el desempeño de las celdas de combustible. Los nanocatalizadores se dispersarán en Vulcan XC-72 y carbón mesoporoso ordenado (CMO) para evaluar el efecto que tiene el material soporte en la actividad catalítica para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) del catalizador.

La estructura de los catalizadores será diseñada con una relación $M:Pt$ de 1:1 (% at.). Del mismo modo, tendrán una relación $M@Pt:C$ de 20:80 (% e.p.), por lo tanto la nomenclatura utilizada en esta tesis será del tipo 20 % $M@Pt/C$. Su desempeño será comparado con el de catalizadores 20 % Pt/C . Los materiales serán evaluados como cátodos para la RRO en medio ácido y alcalino. Serán caracterizados empleando técnicas tales como voltamperometría cíclica (VC), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia Raman, entre otras.

Capítulo 1. Antecedentes

Capítulo 1. Antecedentes

La energía es vital para la preservación de la vida en el planeta y es, además, uno de los recursos más importantes para el desarrollo de una nación. *La energía transforma la vida, el comercio y la economía. También transforma nuestro planeta: el clima, los recursos naturales y los ecosistemas. El desarrollo no es posible sin energía* [5]. Teniendo en cuenta esto, y con el fin de tomar las medidas necesarias, se han realizado diversos estudios estadísticos que tienen como fin predecir el crecimiento de la población y su necesidad de energía para las próximas décadas. Algunos de estos datos se presentan a continuación:

- Las proyecciones de población para el año 2050 se estiman en 9 mil millones de habitantes en el planeta, esto quiere decir que se necesitará más energía, puesto que también se requerirá un aumento en la calidad de vida al buscar mayor confort [1]. Otro estudio calcula que para 2100 el total de habitantes será de 11 mil millones [6].
- La demanda de electricidad en el año 2000 fue de 35 % con respecto a la demanda energética total y se estima que para este año (2015) aumente a 60 %, un aumento significativo. Expresado en consumo de petróleo, equivale a un incremento de 350 a 700 millones de barriles diarios. Considerando que una persona tiene un consumo promedio de 2 kWh de electricidad, la demanda global crecerá de 20.4 a 90 TWh; lo que no podría ser satisfecho con hidrocarburos como única fuente de energía [7]. Lo anterior indica que es necesario plantear un cambio en el escenario energético mundial.

La seguridad energética y la disponibilidad de energía son temas que llaman la atención tanto de políticos como de investigadores. Por lo tanto, es necesaria una revolución energética en la cual se de cabida a energías renovables y/o alternativas. Especialmente en una sociedad donde los combustibles fósiles son el mayor suministro de energía, las cantidades crecientes de dióxido de carbono representan para la humanidad un riesgo, por ello la necesidad de crear una base completamente nueva para el suministro de energía que sea más amigable con el ambiente [8].

1.1 El agotamiento de los combustibles fósiles: La búsqueda de nuevas vías de suministro de energía

La principal vía actual de suministro de energía es mediante la quema de combustibles fósiles. Dicha vía es altamente contaminante, ya que la quema de estos produce gases de efecto invernadero que contribuyen al cambio climático y al calentamiento global [9]. Estos últimos dos son de las peores consecuencias de este modelo energético [10].

Desde la revolución industrial, el humano ha generado un mayor número de contaminantes que dañan al ambiente debido al uso indiscriminado de combustibles fósiles. La concentración de gases de efecto invernadero ha aumentado hasta 390 ppm desde entonces, lo que equivale a 0.8 °C más en la temperatura global desde hace un siglo y medio. Desde 1992, la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC por sus siglas en inglés) reconoció la necesidad de reducir estas emisiones y tratar de no llegar a 450 ppm, que equivaldría a 2 °C más en la temperatura global, lo cual es peligroso para la humanidad y el medio ambiente [11], [12].

Además de los efectos negativos al ambiente, otro problema es su uso indiscriminado. Estos combustibles son denominados no renovables porque las fuentes de ellos son finitas. Las reservas conocidas del mundo (81 % del petróleo, 89 % del carbón y 70 % del gas natural) están repartidas en unos cuantos países [7]. Además, existen varios estudios que predicen su agotamiento.

El primero en proponer una teoría acerca de la cantidad disponible de combustible fósil fue M. K. Hubbert en la década de los 50's [13]. Él proponía en su teoría una tasa de agotamiento de combustibles fósiles a largo plazo. El modelo preparado por Hubbert consistía en una curva con forma de campana con una distribución normal, de la cual se predecía un crecimiento de producción hasta llegar al límite o cenit, y después una declinación en la obtención de estos (Figura 1.1).

La Agencia Internacional de Energía (IEA por sus siglas en inglés), en su reporte anual “*World Energy Outlook*” del 2010 estableció que el pico del petróleo se alcanzó en el 2006 con una producción de 70 millones de barriles por día [15, 16]. Organizaciones como la

Asociación para el Estudio del Pico de Petróleo (ASPO por sus siglas en inglés) considera que la producción máxima se produjo en 2010.

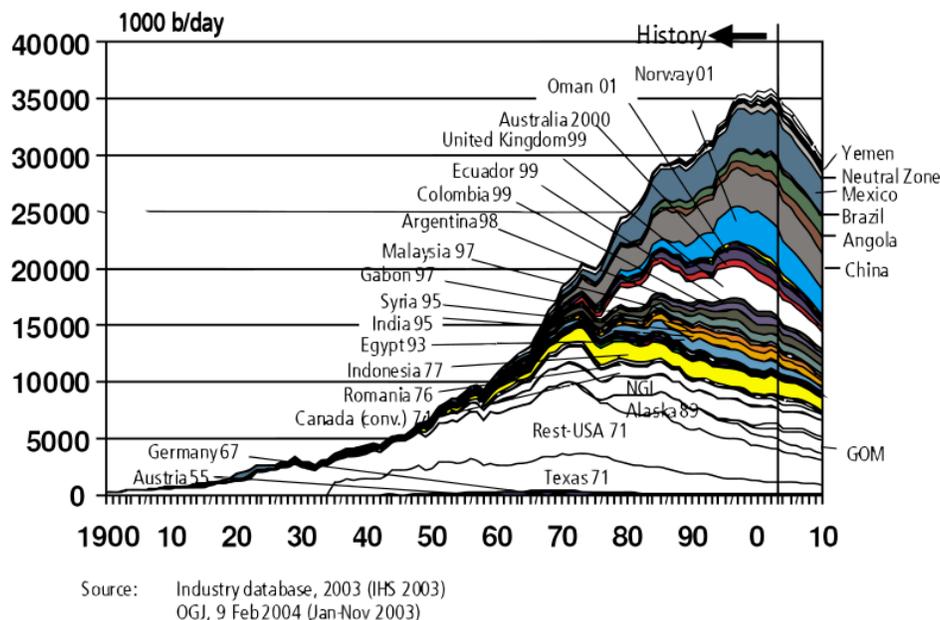


Figura 1.1. El pico de petróleo calculado por la Oficina de Petróleo y Petróleo de Esquisto del DOE y basado en el estudio de Hubbert [16].

De esta manera, la dependencia geopolítica por el uso de petróleo y otras fuentes de energía está en pleno apogeo. Por una parte, es importante comprender que el agotamiento de las reservas de petróleo no significa que desaparezca el cambio climático. Por otro lado, también se debe crear consciencia que el uso de nuevas fuentes de energía que sean más eficientes y que contaminen menos es la vía de salvación de la sociedad actual [17]. Esto se ve cada vez más claro en la relación de la demanda de energía versus el déficit de suministro [17, 18].

Establecido de esta manera, la fuerte dependencia mundial a los hidrocarburos no va conforme con el concepto de desarrollo sustentable definido en el Informe Bruntland de 1987: “*El desarrollo sustentable es un desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de futuras generaciones de satisfacer sus propias necesidades*”[20].

1.2 Nuevas fuentes de energía: energía sustentable

Las energías renovables y sustentables son la alternativa ideal para lograr este cambio que es necesario. El claro ejemplo es Estados Unidos, donde la producción de energía renovable ha ido incrementado, estimándose en 300 % más que la década pasada [21]. Por otro lado, durante la Cumbre de Conciencia sobre el Clima, llevada a cabo en julio de 2015, Francia anunció las medidas que tomará con respecto al cambio climático. Estas consisten en reducir un tercio su producción de energía nuclear para 2015, incrementar un 32 % la producción de energía limpia para el 2030, así como impulsar una Ley de transición energética [22].

La transición energética requiere que las fuentes alternativas de energía se desarrollen lo suficientemente rápido para compensar la futura falta de energía debida a los problemas ya planteados con el uso de los hidrocarburos. Principalmente, este tipo de energías deben ser limpias e inagotables (o renovables) para encajar con el concepto de desarrollo sustentable. Las fuentes de energía sustentable deben [23]:

- Promover el ahorro energético
- Tener un principio de conversión eficiente
- Provenir de una fuente renovable
- Incluir preferentemente dispositivos de captura de carbono
- Tener capacidad de distribución homogénea entre toda la población
- Estar en constante desarrollo tecnológico e investigación continua
- Ser disponibles para todos los habitantes.

En la actualidad, los hidrocarburos proveen el 80 % de la energía del mundo. Siendo: 32.8 % del petróleo, 27.2 % del carbón mineral y 20.9 % del gas natural. Los combustibles renovables más usados después de los hidrocarburos son: biomasa con 10.2 %, energía nuclear con 5.8 % e hidroeléctrica con 2.3 %. Sin embargo, solo representan una proporción pequeña en el total de la oferta mundial de la demanda energética. Las energías renovables y sustentables son la alternativa ideal para lograr este cambio energético que es necesario, e incluso pueden ayudar a abastecer la demanda requerida para el 2050.

Una de las alternativas viables por su alta eficiencia son las celdas de combustible. Estos dispositivos son parte de las denominadas tecnologías del hidrógeno y pueden abastecer

semejante demanda de energía ya que hacen un uso más eficiente del combustible que utilicen. Incluso si son alimentadas con combustibles fósiles son de 10 a 1000 veces menos contaminantes [7].

1.3 Generalidades de las celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico en el que se produce energía eléctrica mediante la conversión de la energía química que poseen los combustibles, sin pasar por un proceso de combustión. Este principio de operación da como resultado un uso eficiente de los combustibles.

Existe una controversia sobre quién fue el primero en inventar la celda de combustible. Según el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE por sus siglas en inglés), Christian Friedrich Schönbein, un químico alemán descubre en 1838 el fenómeno que se lleva a cabo en una celda de combustible. Es decir, la producción de energía eléctrica en una celda electroquímica [24]. Sin embargo, es más conocido que Sir William Grove desarrolla en 1839 la primera celda de combustible, al conectar cuatro celdas de hidrógeno y oxígeno separadas por un electrolito (Figura 1.2). Grove demostró que la reacción que ocurría entre ambos elementos producía energía eléctrica [25].

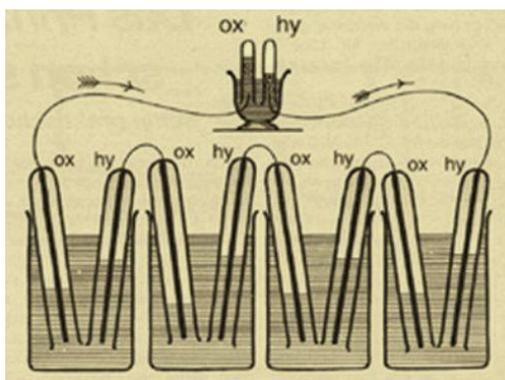


Figura 1.2. La primer demostración de producción de energía a partir de la electrólisis de agua, hecha por Sir William Grove [26].

Varios experimentos y desarrollos fueron llevados a cabo hasta que, en el siglo XX, William Jacques construye un sistema de celdas con un alta potencia, 1.5 kW, haciendo un apilamiento de 100 unidades tubulares (una celda o pila es la unidad básica, el apilamiento de dos o más celdas forman una batería llamada comúnmente *stack*). En 1933, Thomas Francis Bacon diseña una celda a la que se le da un uso más práctico, por lo que en la segunda guerra mundial se usaron sus prototipos. Después de años de intensa investigación, en 1959 construye una celda con 60 % de eficiencia y una potencia de 5 kW haciendo un *stack* de 40 celdas.

En la década de los 50's aparece el teflón (un polímero perfluorado) que ayuda a mejorar el desarrollo de celdas en medios acuosos. De esta manera *General Electric* crea una celda de combustible de electrolito polimérico (PEMFC) que es utilizada en 1960 en la misión espacial *Gemini*, en la cual el agua generada por la celda es empleada como agua potable por los tripulantes. Después de todos estos desarrollos, los esfuerzos de los científicos se han enfocado en la mejora del desempeño y la eficiencia, así como en resolver problemas de comercialización [27].

Una celda de combustible es altamente eficiente debido a que la conversión es únicamente en un paso, de la energía química a la eléctrica. La eficiencia de un motor de diésel es de aproximadamente 35 % mientras que la de una celda de combustible es cercana a 60 % [28]. Cuando se considera un proceso de co-generación potencia-calor, la eficiencia pueda alcanzar valores cercanos al 80 %. Además, el uso de las celdas de combustible puede llegar a reducir las emisiones de contaminantes hasta en un 90 % [29].

Las aplicaciones de las celdas de combustibles son variadas debido a sus características, propiedades y a que trabajan en un rango de temperatura de 50 a 1000 °C. Es por ello que existen varios tipos de celdas de combustible que pueden ser clasificadas, principalmente, por el electrolito utilizado o la temperatura de operación. Las celdas más comunes son: de óxidos sólidos (SOFC), de carbonatos fundidos (MCFC), de ácido fosfórico (PAFC), alcalinas (AFC) y de membrana polimérica (PEMFC). Estas últimas han sido modificadas para poder usar directamente, sin llevar a cabo un proceso de reformado, combustibles alternativos al hidrógeno, por ejemplo alcoholes, y son llamadas DAFC (del inglés *Direct Alcohol Fuel Cells*).

Debido a sus propiedades, las celdas tipo PEM llaman mucho la atención. Alcanzan altas densidades de potencia (del orden de kWh kg⁻¹); además resultan interesantes debido a las aplicaciones que se les pueden dar, tanto en sistemas fijos como portátiles [30, 31].

1.4 Componentes de una celda de combustible

Una celda de combustible tipo PEM tiene los elementos esquematizados en la Figura 1.3. Este dispositivo es una celda galvánica que consta, básicamente, de un ánodo y un cátodo separados por una membrana.

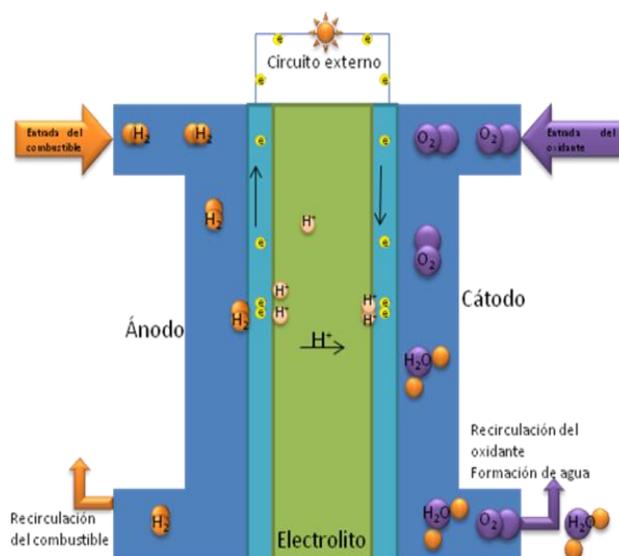


Figura 1.3. Esquema básico de una celda de combustible de membrana polimérica (PEMFC).

La membrana más común usada en estos dispositivos es la de Nafion[®] [32], un polímero alifático perfluorado que contiene grupos sulfónicos, lo que permite el paso de los protones al cátodo. Dicho polímero fue descubierto en la década de los 60's por trabajadores de la compañía *DuPont*. En la actualidad, la estructura exacta de esta membrana es desconocida, es decir, sigue siendo una patente de la compañía, por lo que los precios de la celda aún son elevados [33].

En el ánodo de la celda se lleva a cabo la reacción de oxidación del hidrógeno (ROH) [34], esta reacción debe ser catalizada por metales con superficies activas [35], de esta manera el

hidrógeno se separa en protones, que atraviesan el electrolito, y electrones que viajan por el circuito externo para ser aprovechados como energía eléctrica. Sin embargo, el hidrógeno aún presenta ciertos problemas; como por ejemplo su almacenamiento [36], por lo que hay diversos grupos de investigación que estudian la posibilidad de utilizar compuestos orgánicos de bajo peso molecular como combustibles alternos al hidrógeno.

En el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO), que al igual que en los procesos de oxidación del ánodo, debe catalizarse por materiales activos. El elemento más activo para ambas reacciones es el platino (Pt). Es importante comentar que los catalizadores de los electrodos y la membrana polimérica representan cerca del 50 % del costo de la celda PEM [37].

1.5 Electrocatálisis de la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)

La RRO sigue siendo el reto más grande para los investigadores que se dedican al área de catálisis en celdas de combustible, debido a que es una reacción relativamente lenta, lo que genera una importante pérdida de voltaje. Los esfuerzos se han enfocado a incrementar el área superficial del catalizador, puesto que es bien conocido que esta es inversamente proporcional al tamaño de partícula y se ha establecido que el tamaño óptimo de los catalizadores de Pt es entre 2 y 5 nm [38].

Partículas por debajo de este tamaño presentan una actividad catalítica más baja, debido a que un alto número de átomos pueden situarse en sitios *en los bordes*, lo que limita su participación en la reacción. Por el contrario, átomos situados en sitios comúnmente conocidos como *terrazas* en superficies de Pt catalíticamente activas participan eficientemente en la reacción (Figura 1.4). Sin embargo, la actividad no sólo depende del tamaño, sino del arreglo de las partículas y de los sitios cristalinos catalíticamente preferidos [39].

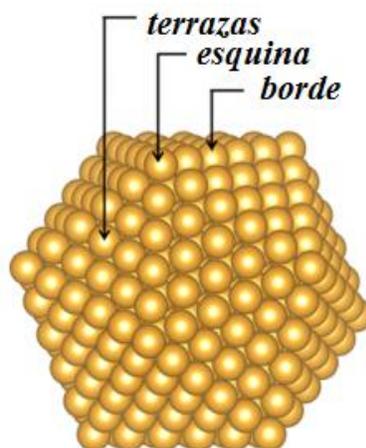


Figura 1.4. Representación gráfica de los sitios catalíticos en una nanopartícula (modificado de la referencia [40]).

Las reacciones de la celda de combustible se llevan a cabo por catálisis heterogénea. Esta ocurre en diversos pasos: i) la difusión de las especies a los sitios catalíticos, ii) la adsorción de estas sobre el catalizador, iii) el rompimiento de los enlaces del reactivo (proceso de adsorción disociativa), iv) formación de nuevas especies (productos) y v) la difusión de estas al seno de la solución [41]. Para que estos procesos se lleven a cabo, las superficies deben cumplir el principio de Sabatier [42], es decir, que tengan una energía de adsorción de reactivos óptima. La Figura 1.5 muestra la gráfica de Volcano para la RRO, en la cual se observa que el material monometálico con mayor actividad es el Pt.

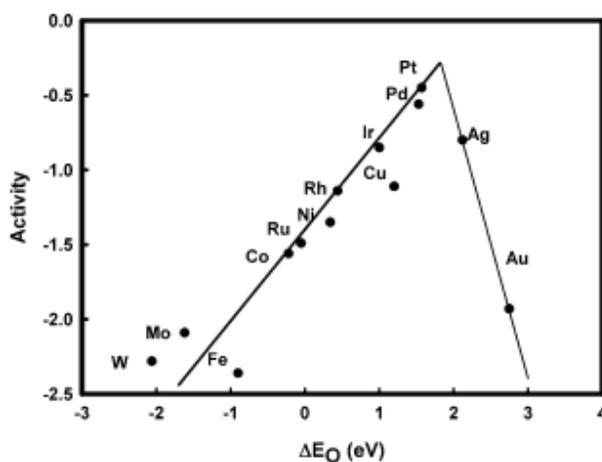


Figura 1.5. Actividad de la reducción del oxígeno en función de la energía de enlace de este sobre varias superficies metálicas [42].

1.5.1 Mecanismo de la RRO

La reacción global del cátodo (Ecuación 1.1 en medio ácido y Ecuación 1.2 en medio alcalino) es una reacción multielectrónica que incluye varios pasos, pero que en electrolitos acuosos pueden proceder en dos mecanismos globales. Entre las vías propuestas se encuentra la de Damjanovic en la Figura 1.6 [43]. El primer mecanismo involucra una transferencia de 4 electrones, que lleva a la producción directa de agua con una constante cinética k_1 . El segundo mecanismo es el de 2 electrones (con constantes k_2 y k_3), que lleva a producción de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como etapa previa a la formación de agua. La vía deseada en celdas de combustible es la de 4 electrones, puesto que la formación de H_2O_2 conlleva a la generación de sobrepotenciales, además de que este compuesto daña los componentes de la celda.

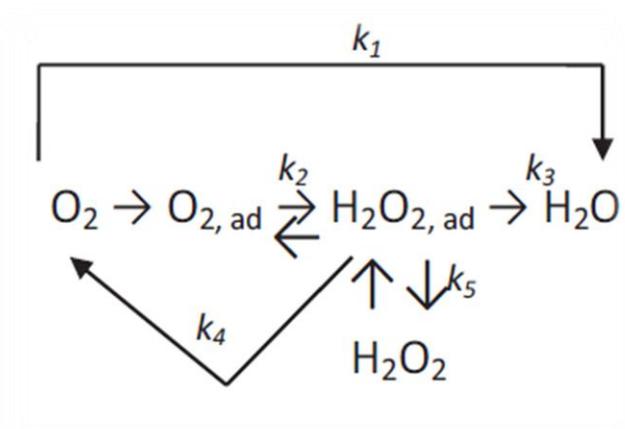


Figura 1.6. Mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno propuesto por Damjanovic [43].

1.5.2 Parámetros cinéticos en la RRO y cálculos electroquímicos

Cálculo del área electroquímicamente activa (ECSA)

El ECSA, lo mismo que el área real (S) son parámetros importantes para conocer las características catalíticas de un material. El ECSA está relacionado con los sitios de Pt disponibles para la adsorción de especies y el S se relaciona con el área geométrica total expuesta del catalizador [44]. El primero se calcula mediante la Ecuación 1.3 donde $Q_{Hads-des}$ es la carga promedio de adsorción y desorción de H_2 (porción comprendida entre 0.05 \rightarrow \sim 0.3 V vs. el electrodo reversible de hidrógeno, RHE, por sus siglas en inglés) sobre la superficie del catalizador y se calcula integrando el área bajo la curva del voltamperograma cíclico (VC) restando la doble capa; Q_H , en $\mu C\ cm^2$, es la carga asociada con la formación de una monocapa de H_2 sobre la superficie de Pt con un valor teórico de $210\ \mu C\ cm^2$; L_{Pt} , en $mg\ cm^{-2}$, es la carga de Pt en el catalizador ajustada al área y A_g el área geométrica del electrodo. El área real del catalizador puede ser medida dividiendo la carga promedio de adsorción-desorción entre $210\ \mu C\ cm^2$ (Ecuación 1.4).

$$ECSA = \frac{Q_{Hads-des}}{Q_H * L_{Pt} * A_g} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

$$S = \frac{Q_{Hads-des}}{Q_H} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

Electrodo de disco rotatorio (EDR)

El mecanismo de la RRO no está completamente dilucidado. Sin embargo, se sabe que es la reacción que determina todos los procesos de la celda debido a su cinética lenta. Es conocido que la RRO está asociada con la adsorción de O_2 en uno o dos sitios catalíticamente activos de Pt. Existen dos factores principales que afectan su cinética: i) la velocidad a la cual se transfieren los electrones desde el electrodo al seno de la solución (y viceversa) y ii) la

velocidad con la que el O₂ llega a la superficie del electrodo, reacciona y los productos viajan a la solución [45].

Con ayuda de un electrodo de disco rotatorio (EDR) es posible disminuir el efecto del segundo factor, al controlar el transporte de masa a través de la convección del oxígeno a la superficie del electrodo. Los resultados obtenidos por la técnica de EDR sirven de base para obtener parámetros cinéticos de la RRO.

Análisis de Koutecký-Levich

Como se ha establecido en este documento, trabajos previos demuestran que la RRO es la reacción más importante de la celda, debido a que puede limitar su eficiencia. Idealmente, la reacción debe llevarse a cabo con una transferencia de 4 electrones para la producción directa de agua. En la RRO, el recíproco de la densidad de corriente experimental (j) medida en el potenciostato corresponde a la suma de los recíprocos de las densidades de corrientes cinética (j_k) y la de difusión (j_d) [46]. La ecuación de Koutecký-Levich relaciona la densidad de corriente con la velocidad de rotación del electrodo, y es la base para determinar parámetros cinéticos (Ecuación 1.5) [47,48].

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad \text{Ecuación 1.5}$$

$$B = 0.2nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2} \quad \text{Ecuación 1.6}$$

donde B es el valor de la pendiente y se calcula mediante la Ecuación 1.6, 0.2 es una constante utilizada cuando la velocidad de rotación (ω) está dada en rpm, n es el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday (96,500 C), D es el coeficiente de difusión del oxígeno ($1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en H₂SO₄, $1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en KOH), ν es la viscosidad cinemática ($1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en ambos medios), y C es la concentración del oxígeno en bulto $1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ [46].

Los gráficos de Koutecký-Levich sirven para determinar si el material cataliza la RRO en un proceso de transferencia de 4 electrones.

Actividad másica y específica

Entre los enfoques deseados para mejorar la actividad catalítica de los catalizadores para la RRO se encuentra el de la implementación de aleaciones de Pt con altas actividades másicas. De esa manera se puede disminuir la carga de Pt y al mismo tiempo hacer un uso más eficiente de este.

Una manera de comparar la actividad catalítica de los catalizadores, es calculando su actividad específica (i_s) y la actividad másica (i_m) a altos sobrepotenciales (alrededor de 0.9 V). El cálculo de estos parámetros se hace a partir de los datos experimentales haciendo la corrección del transporte de masa en el EDR según la Ecuación 1.7, donde i corresponde a los datos experimentales obtenidos, i_d es la corriente límite medida e i_k es la corriente cinética libre del transporte de masa.

$$i_k = \frac{i_d i}{i_d - i} \quad \text{Ecuación 1.7}$$

Para obtener la actividad específica se normalizan los valores de i_k con el área real del catalizador (S) y para obtener la actividad másica se normalizan los valores de i_k con la carga de Pt (L_{Pt}) en cada material [49].

1.5.3 El fenómeno del *crossover*

El cátodo de una celda es susceptible de sufrir envenenamiento cuando en lugar de H_2 se utilizan moléculas orgánicas como combustible. En ese escenario ocurre un fenómeno denominado *crossover*, definido como la permeación del combustible a través la membrana polimérica junto con los protones, llegando hasta el cátodo.

El *crossover* de combustible reduce notablemente el potencial generado en el cátodo, debido a que el catalizador promueve la RRO, además de oxidar la fracción de combustible presente. Esto se ve reflejado en el desempeño final de la celda de combustible.

Por lo tanto, es importante que el catalizador sea altamente tolerante a la presencia de moléculas orgánicas y que sea selectivo a la RRO [50].

1.6 Nanoestructuras núcleo-coraza

Las propiedades catalíticas de un material son debidas a su estructura electrónica. Por lo tanto, es posible diseñar materiales que puedan mejorar su actividad catalítica para la RRO al cambiar su composición, morfología o el arreglo de sus átomos. Se han realizado un gran número de investigaciones en cuanto a síntesis de nuevos materiales basados en platino: aleaciones metálicas o con compuestos, materiales bimetálicos en diferentes proporciones entre otras estructuras.

El uso de estructuras novedosas, como las llamadas núcleo-coraza, es una alternativa viable para incrementar la actividad catalítica de catalizadores. En un material de este tipo, solo la coraza (formada comúnmente por Pt) está en contacto con los reactantes y es quien promueve las reacciones electroquímicas.

Los catalizadores núcleo-coraza son de peculiar interés por las propiedades resultantes debido a la unión entre los dos materiales que lo conforman, así como a la existencia de una interfaz entre ambos que modifica favorablemente la estructura de la coraza [51] para promover la reacción electrocatalítica. Entre las propiedades más importantes que poseen las estructuras núcleo-coraza destacan su alta estabilidad electroquímica, ya que se reducen los problemas de corrosión; su durabilidad, puesto que se disminuyen los problemas por segregación; y el incremento en la actividad electrocatalítica en relación a catalizadores monometálicos y aleaciones [52].

Recientemente, este tipo de estructuras ha mostrado mejores desempeños que catalizadores Pt/C usados en celdas de combustible, tanto como ánodos para la ROM [53], como en cátodos para la RRO [54]. Esta mejora en la actividad es debida a los efectos sinérgicos entre la capa

expuesta de Pt y el núcleo. Es posible también que la mejora en la actividad catalítica sea debida a la reestructuración electrónica debido al re-arreglo de los átomos en la superficie [55].

Teóricamente, la formación de una capa de Pt en una estructura núcleo-coraza conlleva a hacer un uso más eficiente de este metal. Al mismo tiempo, su estructura electrónica y por lo tanto sus propiedades catalíticas se ven modificadas debido a la interacción con los átomos del núcleo [52]. El que sólo un tipo de átomos esté presente en la superficie evita las complicaciones mecánicas de bifuncionalidad que existen al utilizar aleaciones donde dos o más metales participan en la reacción. De esta manera la alta actividad catalítica y durabilidad de las estructuras núcleo-coraza son debidas a efectos de contracción en su estructura cristalina y al efecto de ligando [56].

Sasaki *et. al*, sintetizaron nanopartículas núcleo-coraza IrFe@Pt, las cuales mostraron una mayor actividad catalítica para la RRO que un catalizador de Pt en HClO₄ 1 M, además de mejorar notablemente su estabilidad electroquímica [51]. Por otro lado, Wang *et. al*, lograron mejorar la actividad catalítica para la RRO con un catalizador de Ni@Pt con relación atómica Ni:Pt 5:1 sintetizado utilizando una reducción química secuencial. Las curvas de polarización muestran un mejor desempeño de Ni@Pt comparado con un catalizador de Pt comercial en H₂SO₄ 0.5 M [57].

Li *et. al*, probaron el efecto de la composición atómica de Au@Pt/C, variando la relación atómica Au:Pt de 1:2 hasta 4:1. En la mayoría de los casos, la actividad específica de los catalizadores con estructura núcleo-coraza fue mejor que la de Pt/C, siendo el catalizador con composición Au:Pt de 2:1 el que mostró el mejor desempeño en un electrolito HClO₄ 0.1 M [58].

1.6.1 Métodos de síntesis

Para su aplicación en celdas de combustible, es necesario que los catalizadores sean sintetizados empleando metodologías que permitan obtener materiales en escala nanométrica. Los métodos de síntesis que permiten controlar el tamaño de partícula y la morfología son muy importantes, puesto que prácticamente cualquier propiedad en la escala

nanométrica depende de estas características. De este modo se garantiza un uso más eficiente de la superficie del material.

Las partículas anisotrópicas ofrecen diversas superficies cristalinas y como cada plano cristalino ofrece diferentes arreglos atómicos, la geometría de la partícula tiene un efecto en sus propiedades catalíticas. Esto significa que un buen control en la síntesis conlleva también a geometrías deseadas para la mejora de la actividad catalítica.

Generalmente, los catalizadores para celdas de combustible están basados en Pt. Estos a su vez se depositan en materiales de gran área superficial, lo que asegura una dispersión homogénea. Además del Pt, los materiales más utilizados son metales nobles como Pd, metales de transición como Ru, Sn o Fe, además de algunos compuestos como los calcogenuros [59].

Unir dos materiales diferentes en una sola nanopartícula deriva en propiedades y características únicas y diferentes. Un ejemplo de este tipo de uniones son los materiales núcleo-coraza. La manera más general de prepararlos es sintetizando nanopartículas de un material que después será utilizado como núcleo para depositar una coraza de un segundo material. Para la síntesis de materiales tipo núcleo-coraza (tales como M@Pt) se deben tener en cuenta factores como: i) el crecimiento epitaxial o no epitaxial de la película de Pt que se depositará sobre el núcleo; ii) la monodispersidad de los núcleos; iii) el control del tamaño de partícula empleando agentes surfactantes, entre otros.

Reacción de coprecipitación

La reacción de coprecipitación es ampliamente usada para la obtención de óxidos como magnetita (Fe_3O_4) o maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) puesto que es bastante sencilla y lleva a la producción efectiva de estos materiales tipo espinela inversa [60]. Esta reacción se lleva a cabo en soluciones acuosas en ambientes alcalinos a baja temperatura. El control del tamaño de partícula, la forma o la composición son determinadas por los parámetros experimentales [61].

Para preparar nanopartículas monodispersas, se han hecho grandes avances utilizando surfactantes, aditivos, o agentes reductores. Dichos agentes pueden disminuir la energía superficial de las partículas y por lo tanto evitar aglomeraciones.

Impregnación-Reducción

En el caso de la preparación de estructuras núcleo-coraza, es común emplear metodologías en las cuales la coraza crece sobre un núcleo que sirve como semilla [62]. El método de impregnación-reducción es el más utilizado por su simpleza y se lleva a cabo en dos etapas, primero la impregnación del soporte o de los núcleos de crecimiento con el precursor del producto deseado, posteriormente la reducción de este con un agente reductor.

1.6.2 Uso de soportes carbonosos

Para mejorar la dispersión de las nanopartículas y la conductividad de los catalizadores se utiliza un soporte comúnmente formado por materiales carbonosos, lo que da como resultado un mejor desempeño de electrodos de celdas de combustible. Las características que deben poseer los soportes son: i) alta estabilidad térmica y química, ii) alta conductividad eléctrica, iii) gran área superficial, y iv) estructura porosa. El material más utilizado en estas aplicaciones es el Vulcan XC-72, un carbón amorfo de alta área superficial. Sin embargo, es un soporte que tiende a oxidarse en las condiciones de operación típicas del cátodo en una PEMFC (0.8-1.2 V vs. RHE en H_2SO_4 a 65 °C) [18].

Debido a ello, se busca desarrollar nuevos materiales que sirvan de soporte de catalizadores para celdas de combustible, que mejoren el desempeño del Vulcan XC-72. Tal es el caso del carbón mesoporoso ordenado (CMO), un material que en años recientes ha sido propuesto para esta aplicación [63]. Debido a su estructura abierta y su gran área superficial, los materiales de carbono poroso han sido propuestos para diversas aplicaciones [64] [65]. Algunas de las características que hacen del CMO un material potencialmente útil en celdas de combustible se describen a continuación:

El CMO posee alta área superficial ($600-650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), una distribución de tamaño y forma de poro uniforme (diámetro entre 2 y 50 nm y volumen de $0.6 - 0.7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), así como un arreglo regular de poro. Posee buena conductividad eléctrica (superior a los 20 S cm^{-1}), buena estabilidad térmica, es inerte, entre otras características que lo hacen apropiado para aplicaciones en campos como la catálisis (como soporte o como electrodo), almacenamiento de gases y energía. Dichas propiedades son mantenidas aún después de un proceso de carbonización [66]. Debido a ello, sus características son adecuadas para aplicación como soporte en celdas de combustible.

1.7 Celdas de combustible alcalinas

La membrana polimérica usada en una celda tipo PEM tiene ciertas desventajas, por ejemplo: i) el alto precio del Nafion[®] [67], y ii) su alta permeabilidad a moléculas orgánicas cuando se usan combustibles líquidos. Debido a ello, existe un interés creciente en las celdas de combustible alcalinas (AFC). Además, la RRO en medio alcalino es más rápida debido a la presencia de especies oxidrilo (OH) en el medio, lo que incrementa su cinética de reacción.

1.8 Razones de estudio

Los materiales más utilizados en cátodos para celdas de combustible se basan en metales nobles. El monometálico Pt/C ha demostrado una alta actividad catalítica para la RRO tanto en medio ácido como alcalino. En la literatura se pueden encontrar muy pocos reportes de co-catalizadores como Fe_3O_4 , que en combinación con Pt, han mostrado un desempeño importante para aplicación en celdas de combustible [67, 68]. En nuestro grupo de trabajo se han sintetizado y evaluado nanomateriales $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ con resultados que indican una actividad catalítica másica similar a la del Pt para la RRO [69, 70]. Además, el desempeño de las estructuras núcleo-coraza puede incrementarse al controlar sus características morfológicas, a través de la modificación de la ruta de síntesis. Por lo mismo, se propone en esta tesis un método de síntesis en dos etapas para la obtención de estructuras núcleo-coraza: 1) coprecipitación para la obtención de los núcleos con el uso de tres surfactantes para evaluar su efecto sobre sus características y propiedades finales, 2) impregnación-reducción para la deposición de la coraza de Pt empleando NaBH_4 como agente reductor.

Con el objetivo de mejorar la actividad electrocatalítica y disminuir la carga de Pt en electrodos con aplicación en celdas PEMFC, en este trabajo se plantea una metodología simple que nos permitirá obtener nanoestructuras tipo M@Pt soportadas en carbón (donde M=Fe₃O₄, Fe₂O₃ y Pd) con alta actividad catalítica para la RRO en medio ácido y alcalino. Con el propósito de evaluar el efecto que tiene el soporte en la actividad catalítica se empleó Vulcan XC-72 y CMO.

Capítulo 2. Justificación y objetivos

Capítulo 2. Justificación y objetivos

2.1 Justificación

Actualmente la humanidad se enfrenta a problemas serios como la contaminación, el cambio climático y el calentamiento global, sobre los cuales es necesario tomar medidas para contrarrestarlos. Una de las maneras en que se puede realizar un cambio en la tendencia a afectar el medioambiente es disminuyendo la cantidad de combustibles fósiles que se utilizan para generar energía. La seguridad energética y la disponibilidad inmediata de energía son temas que interesan tanto a científicos como a políticos, por lo que es necesaria una transición energética en la cual se tome en cuenta la producción de energía sustentable, es decir, que sea renovable y eficiente.

De esta manera las celdas de combustible han llegado a ser una de las principales alternativas de suministro de energía, ya que son eficientes y cuyo combustible puede provenir de una fuente renovable. Sin embargo, para diversas aplicaciones aún están en etapa de pre-comercialización, por lo que son necesarios esfuerzos multidisciplinarios para superar dicha fase.

Algunas de las áreas en las cuales se pueden hacer mejoras para que esta tecnología sea competitiva, son el alcanzar una mayor durabilidad y el reducir su costo por kW. Si se desarrollan nuevos catalizadores en los cuales se mejore la eficiencia añadiendo un segundo material más económico, se podrían reducir también los costos, ya que se estaría disminuyendo la cantidad de Pt.

Las nanoestructuras tipo núcleo-coraza ofrecen ventajas sobre otras configuraciones de catalizadores. Debido a que la catálisis que sucede en los electrodos de la celda de combustible es un fenómeno de superficie, el uso del Pt puede ser definido como el porcentaje de átomos expuestos en el catalizador que participan en la reacción [30], por lo que en una nanoestructura tipo núcleo-coraza se hace un uso más eficiente del metal que forma la coraza. Esto simplifica complicaciones mecánicas que presentan aleaciones y otras estructuras. Las nanoestructuras núcleo-coraza presentan propiedades como alta actividad catalítica, durabilidad y estabilidad electroquímica, que dependen, entre otras cosas, de la naturaleza de los materiales que son usados como núcleos. De esta manera, es

posible reducir aún más la cantidad de metales de costo elevado si se utilizan núcleos de materiales relativamente económicos como lo son los óxidos de hierro (Fe_3O_4 o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

En este trabajo se presenta la propuesta para la obtención y aplicación de nanoestructuras núcleo-coraza tipo M@Pt/C ($\text{M}=\text{Fe}_3\text{O}_4$, Fe_2O_3 y Pd , $\text{C}=\text{Vulcan XC-72}$ y CMO), para su uso como cátodos para la RRO en medio ácido y alcalino. La obtención de los núcleos de la estructura M@Pt será a través de coprecipitación usando tres diferentes surfactantes y el depósito de la coraza de Pt mediante impregnación-reducción. Su desempeño será comparado con el de catalizadores Pt/C .

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo general

Sintetizar nanoestructuras tipo núcleo-coraza M@Pt (donde $\text{M}=\text{Fe}_3\text{O}_4$, Fe_2O_3 y Pd) soportadas en Vulcan XC-72 y CMO, para su evaluación como cátodos en celdas de combustible.

2.2.2 Objetivos específicos

1. Diseñar e implementar una metodología sencilla que permita la obtención de nanoestructuras núcleo-coraza tipo M@Pt/C (donde $\text{M}=\text{Fe}_3\text{O}_4$, Fe_2O_3 y Pd) con una relación M:Pt 1:1 (% at.) y una relación M@Pt:C 1:4 (% e.p.).
2. Evaluar la actividad catalítica de las nanoestructuras para la RRO en medio ácido y alcalino. Comparar su desempeño con el de catalizadores Pt/C .
3. Estudiar su tolerancia a la presencia de moléculas orgánicas.
4. Evaluar el efecto del soporte en la actividad catalítica de los materiales.

Capítulo 3. Metodología

Capítulo 3. Metodología

3.1 Materiales, reactivos y equipos.

Para sintetizar los catalizadores se utilizaron los reactivos mostrados en la Tabla 3.1. Todos los materiales fueron utilizados tal y como se recibieron de los proveedores. Para los experimentos de este proyecto se utilizó agua destilada y desionizada.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados para este estudio.

Nombre	Proveedor	Pureza/ presentación	Nombre	Proveedor	Pureza/ presentación	
FeCl ₃ •6H ₂ O	Aldrich	97 %	Acetona	Aldrich	99.5 %	
FeCl ₂ •3H ₂ O		99 %	Etanol		Anhidro	
PdCl ₂		99 %	Resorcinol		99 %	
H ₂ PtCl ₆ •6H ₂ O		37.5 % de Pt	Formaldehido		37 % (e. p.) en agua	
NaBH ₄		12% (e. p.), solución en NaOH 14 M	Pluronic F127		NA	
NH ₄ OH		28 % (e. p.) en agua	Nafion®		5 % (e. p.) en solución alcohólica.	
Ácido oleico		90%	Metanol		Anhidro	
Ácido cítrico monohidratado		99.5 %	N ₂		Infra	UHP
KOH		97 %	O ₂		Infra	UHP
H ₂ SO ₄		18 M	Isopropanol		J. T. Baker	99.96 %
HCl	37 %	HNO ₃	J. T. Baker	69 – 70 %		
Na ₂ CO ₃	99.5 %	Vulcan XC-72	Cabot Corp.	NA		

3.2 Síntesis de catalizadores

3.2.1 Síntesis de núcleos

Para obtener los núcleos se utilizó el método de coprecipitación. En el caso de la magnetita (Fe₃O₄) se preparó una solución con los precursores de hierro Fe²⁺:Fe³⁺ en una relación molar

1.5:2, la cual se añadió al agente precipitante hidróxido de amonio (NH_4OH) que también funcionaba como solvente. La relación molar $\text{NH}_4\text{OH}:\text{Fe}_3\text{O}_4$ utilizada fue de 14:1. La mezcla se agitó por 5 min, para enseguida añadir el surfactante correspondiente (por separado ácido cítrico-AC, etilenglicol-EG o ácido oleico-AO) en relación molar surfactante: Fe_3O_4 de 5 a 1, respectivamente. La mezcla se mantuvo bajo agitación por 1 h, se calentó a $95\text{ }^\circ\text{C}$ e inmediatamente se retiró del calor para dejarla enfriar en agitación continua. Durante todo el proceso se conservó el pH a 10 con NH_4OH . Una vez a temperatura ambiente, se neutralizó con una solución de ácido nítrico (HNO_3) al 10 %. Se lavaron las partículas con agua y acetona de manera intercalada, con ayuda de un magneto se recuperaron por decantación y se dejaron secar a temperatura ambiente. Un diagrama de flujo de la síntesis se muestra en la Figura 3.1.

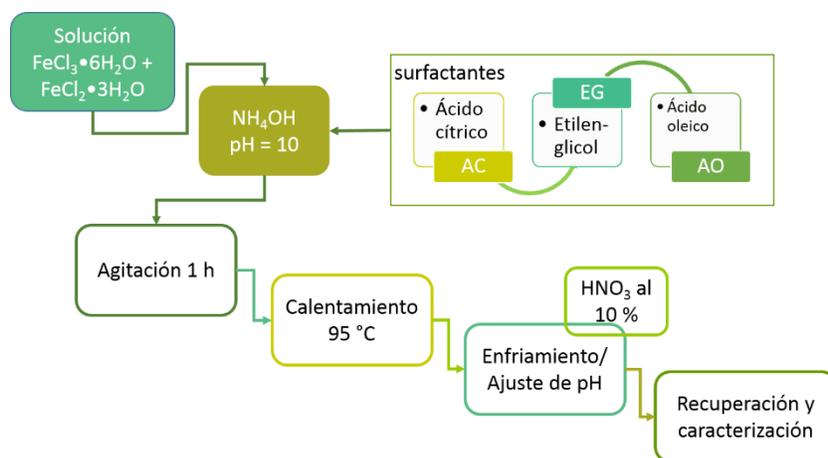


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la obtención de Fe_3O_4 empleando tres diferentes surfactantes por separado.

La maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se obtuvo a partir de la oxidación de partículas de Fe_3O_4 previamente sintetizadas. Se realizó una suspensión de estas últimas en agua (3 mg/100 mL) y se ajustó el pH a 3 con una solución 0.1 M de (HCl). Enseguida, la suspensión se calentó a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h con burbujeo constante de aire con ayuda de una bomba. Los polvos obtenidos se lavaron con agua y se secaron para su posterior uso. Un diagrama de flujo de la síntesis de maghemita se muestra en la Figura 3.2.

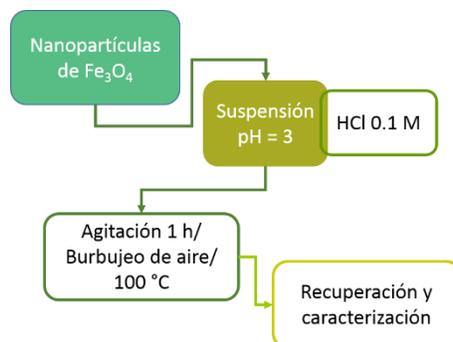


Figura 3.2. Diagrama de flujo de la obtención de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ partiendo de nanopartículas de Fe_3O_4 con tres diferentes surfactantes.

Los núcleos de paladio (Pd) se obtuvieron mediante un procedimiento similar al de Fe_3O_4 . Se preparó una solución conteniendo PdCl_2 , a la cual se agregó al NH_4OH en relación 14:1 ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{Pd}^{2+}$). Se añadió cada surfactante (AC, EG y AO) por separado manteniendo bajo agitación por 1 h. Después de este lapso, se elevó la temperatura a $95\text{ }^\circ\text{C}$ e inmediatamente se retiró del calor en continua agitación. Durante todo el proceso se conservó el pH a 10 con NH_4OH .

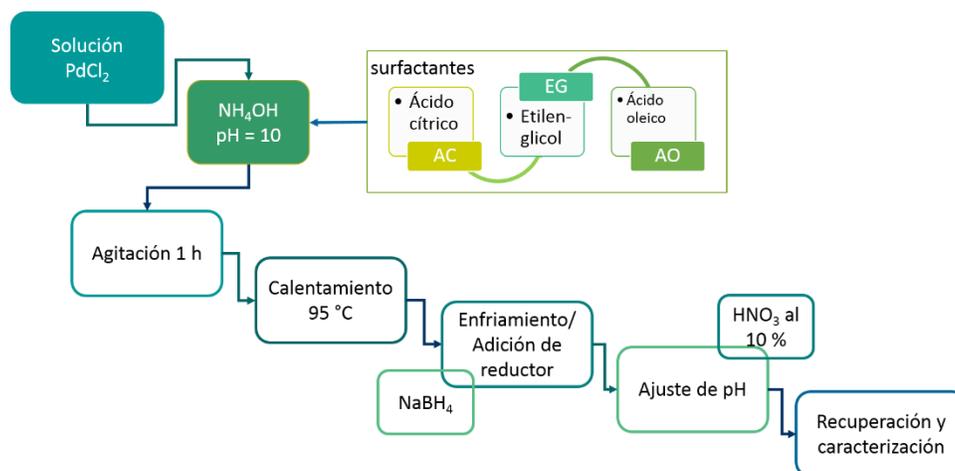


Figura 3.3. Síntesis por coprecipitación de Pd, empleando tres diferentes surfactantes por separado.

Una vez a temperatura ambiente, se añadió borohidruro de sodio (NaBH_4) en relación 2:1 ($\text{NaBH}_4:\text{Pd}^{2+}$) para llevar a cabo la reducción del Pd. La mezcla se neutralizó con HNO_3 al

10 %. Los polvos obtenidos se lavaron 3 veces con agua y acetona de manera intercalada. Fueron recuperados por decantación y secados a temperatura ambiente.

3.2.2 Síntesis de estructuras núcleo-coraza soportadas

Para la obtención de las nanoestructuras núcleo-coraza se siguió el método de impregnación-reducción, utilizando como agente reductor NaBH_4 . Las partículas usadas como núcleos se suspendieron por separado en una solución acuosa con agitación magnética conteniendo al precursor de Pt (ácido hexacloroplatínico hexahidratado, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con la concentración deseada para obtener un material M:Pt de 1:1 (% at.). La mezcla se agitó durante 10 min y enseguida se le agregó lentamente el agente reductor en relación molar 2:1 ($\text{NaBH}_4:\text{Pt}^{4+}$). Después se añadió el soporte (Vulcan XC-72), manteniendo agitación durante 1 h. Los polvos obtenidos se lavaron con agua hasta alcanzar un pH neutro, se filtraron y secaron.

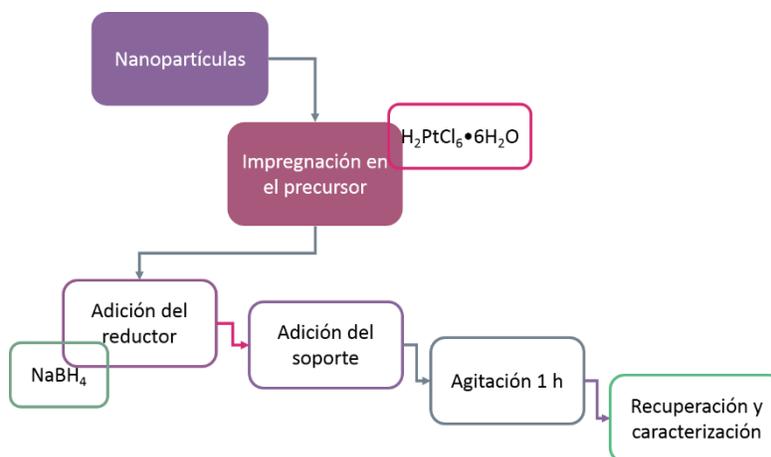


Figura 3.4. Diagrama de flujo del procedimiento para la obtención de los catalizadores núcleo-coraza soportados tipo M@Pt/C mediante impregnación-reducción.

En el caso de los catalizadores soportados en CMO se siguió el procedimiento anterior. Sin embargo, se realizó únicamente con los materiales núcleo-coraza cuyo surfactante usado para la obtención del núcleo fue AC. Esto debido a los buenos resultados obtenidos en la evaluación electroquímica al emplear dicho surfactante (presentados en los capítulos 5 y 6).

3.3 Síntesis de Carbón Mesoporoso Ordenado (CMO)

El CMO fue obtenido mediante la ruta de autoensamblaje orgánico-orgánico utilizando surfactantes como agentes directores de mesoporos. Se siguió una ruta que ha sido establecida en el grupo de trabajo. En una primera etapa de pre-polimerización fueron mezclados resorcinol (8.8 g), formaldehído (24 mL) y carbonato de sodio (0.04 g, usado como catalizador básico) en agitación magnética por 1 h. Por aparte, se preparó una mezcla con agua (32 mL) y etanol (25 mL) que contenía al agente direccionador Pluronic F127 (12.8 g), que fue agregada lentamente a la primer solución y se dejó agitando por una hora más. En una segunda etapa de condensación, se agregaron 8 mL HCl 2 M y se dejó en agitación vigorosa por 1 h. La resina obtenida mediante este proceso fue secada a 80 °C durante 24 horas y posteriormente calcinadas a 900 °C en atmósfera de N₂ en un horno tubular por tres horas. El sólido obtenido fue molido en un molino planetario a 5000 rpm por dos periodos de 10 minutos.

Para funcionalizar el CMO, se realizó una suspensión del carbón de una solución 4 M de metanol que fue dispersada con un baño ultrasónico por una hora. Después se llevó a un sistema de reflujo por 4 horas a 80 °C. El CMO fue recuperado por filtración.

3.4 Caracterización fisicoquímica

3.4.1 Difracción de Rayos X

Para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales se utilizó la técnica de DRX. En este estudio se utilizó un difractómetro *Philips Xpert Pw3040*, utilizando una lámpara de CuK α con una radiación de $\lambda=1.5418$ Å. Con esta técnica se puede calcular el tamaño de cristalita mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 3.1).

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos\theta}$$

Ecuación 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 (1.5418 Å). Para calcularlos, se tomó el pico principal de cada material en cada difractograma.

Se determinaron también los parámetros de red (a) de acuerdo a la Ecuación 3.2 (donde h , k , y l son los índices de Miller) y la distancia interplanar (d) con la Ecuación 3.3.

$$d = \frac{a}{((h * h) + (k * k) + (l * l))^{1/2}}$$

Ecuación 3.2

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin\theta}$$

Ecuación 3.3

3.4.2 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier

Para corroborar la presencia del surfactante en los materiales se utilizó la técnica de FT-IR. Para este estudio se utilizó un Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier con un aditamento de Reflexión Total Atenuada (ATR) de la marca *Nicolet*, modelo *Spectra 550*.

3.4.3 Espectroscopia Raman

Los espectros de Raman fueron tomados a temperatura ambiente en un espectrómetro Microscopio Raman marca *Horiba*, modelo *Xplora*. Se utilizó un láser de radiación de 532 nm. Los tiempos de exposición fueron menores a 10 s para evitar la oxidación de la muestra debido al láser y se utilizó un filtro de 10 %.

3.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión fueron tomadas en la University of Texas at Arlington (UT Arlington) en un equipo HITACHI modelo H 9500 EDAX y también en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) en un equipo FEI modelo TITAN.

Para la preparación de las muestras se utilizaron rejillas de cobre con recubrimiento de carbón. Se molió una pequeña cantidad de muestra en un mortero de ágata al cual se le agregó isopropanol para seguir moliendo en húmedo. Se tomó el sobrenadante con una pipeta pasteur y se depositó en un vial plástico. Se sonificó por 20 minutos, para enseguida depositar una alícuota en la rejilla de cobre.

3.5 Evaluación de la actividad electrocatalítica de los catalizadores M@Pt/C

La evaluación de los materiales se realizó en media celda electroquímica con un montaje de tres electrodos conectados a un potenciostato marca *Pine Inst.*, modelo *WaveDriver 20*. Como electrodo de trabajo se utilizó un carbón vítreo (área geométrica = 0.196 cm²) pulido en acabado espejo montado en un soporte de Teflón conectado en un sistema de disco rotatorio (EDR, marca *Pine Inst.*); el electrodo auxiliar fue una espiral de alambre de Pt; el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl en una solución saturada de KCl suspendido en un capilar de Luggin. Se evaluaron los catalizadores en KOH 0.5 M como electrolito alcalino y H₂SO₄ 0.5 M como electrolito ácido.

3.5.1 Preparación del electrodo de trabajo

Para la preparación de las tintas catalíticas empleadas para obtener los electrodos de trabajo se realizaron dispersiones con 10 mg de cada catalizador, 1 mL de propanol y 5 µL de Nafion. La mezcla se colocó en un baño ultrasónico por 30 min, se tomó una alícuota de 10 µL y se depositó sobre el carbón vítreo utilizado como electrodo de trabajo. Se dejó evaporar el solvente para obtener una película delgada.

3.5.2 Activación del catalizador y obtención de perfiles de voltamperometría cíclica

La activación del catalizador se realizó mediante voltamperometría cíclica (VC) en atmósfera de N₂ en un rango de potencial de 0.05 → 1.2 V vs. RHE. Para determinar los potenciales vs. Ag/AgCl en cada medio se utilizó la ecuación de Nernst (Ecuación 3.4), tomando en cuenta el pH de cada electrolito (0 para H₂SO₄ y 13.69 para KOH) y el valor de potencial del electrodo de referencia (0.197 V para Ag/AgCl en KCl saturado).

$$E = E^0 + 0.059(pH) + E_{Ag/AgCl} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Se realizó una activación del material en el rango de potencial mencionado a una velocidad de barrido (ν) de 50 mV s⁻¹ por 40 ciclos. Se observó que este número de ciclos fue suficiente para obtener voltamperogramas reproducibles. Para obtener los perfiles de VC de los materiales se repitió el procedimiento anterior, pero a 20 mV s⁻¹ por 3 ciclos. Esta activación se hizo con cada material, previo a su evaluación como cátodos.

Todos los valores de potencial referidos en este estudio son presentados versus el electrodo reversible de hidrógeno (RHE por sus siglas en inglés), así mismo los valores de corriente se presentan ajustados al área geométrica del electrodo (0.196 cm²).

3.5.3 Evaluación de la actividad del catalizador para la RRO

La evaluación de los catalizadores en la RRO fue evaluada mediante VC entre 0.05 → 1.2 V vs. RHE. Previo a las mediciones, se determinó la corriente de fondo (*background current*) adquiriendo un VC a 2000 rpm y 5 mV s⁻¹ en atmósfera de N₂ para conocer las contribuciones de las corrientes capacitivas.

Posteriormente, se evaluó la actividad catalítica para la RRO con electrolito saturado de O₂ (25 minutos de saturación) a 5 mV s⁻¹. Con el propósito de obtener un modelo mecanístico y parámetros cinéticos, así como evaluar el efecto de la difusión de O₂ en el desempeño

electrocatalítico de los cátodos, se emplearon cinco velocidades de rotación ($\omega = 400, 800, 1200, 1600$ y 2000 rpm) asistidos mediante un EDR.

La corriente de fondo fue sustraída de los VC de la RRO medida en cada velocidad de rotación para eliminar las contribuciones capacitivas como es mostrado en la Figura 3.5. Al final, las curvas son mostradas únicamente en el sentido catódico.

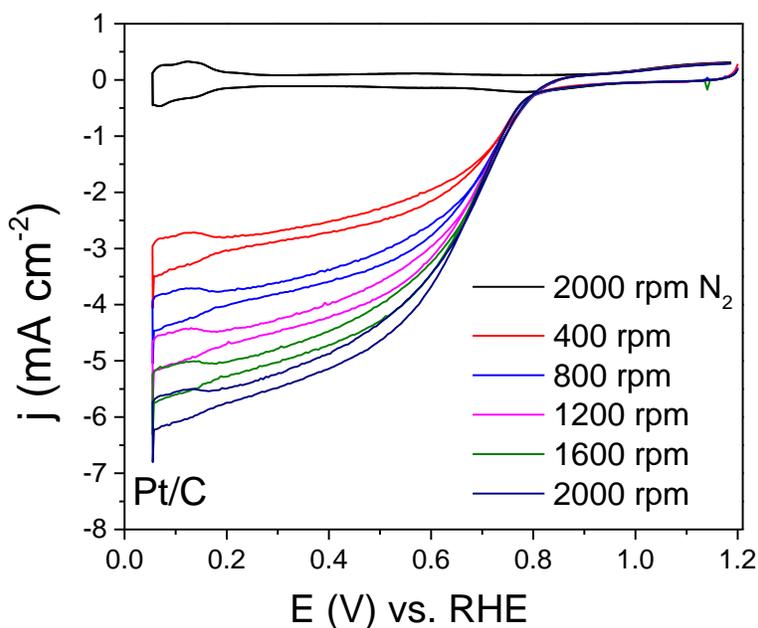


Figura 3. 5. Metodología seguida para la evaluación de la RRO y sustracción del background.

3.5.4 Evaluación de la tolerancia del catalizador a la oxidación de etanol en el cátodo

Para evaluar el grado de tolerancia de los catalizadores a la presencia de etanol se adquirió un barrido lineal de potencial (BLP). Al electrolito saturado con O_2 se le añadió etanol en una concentración 0.5 M para obtener una curva de polarización en el sentido catódico, entre $1.2 \rightarrow 0.05 \text{ V vs. RHE}$ a 2000 rpm y 5 mV s^{-1} . Esta curva se comparó con la obtenida a 2000 rpm en ausencia de etanol.

Capítulo 4. Caracterización fisicoquímica

Capítulo 4. Caracterización fisicoquímica

4.1 Estructura cristalina e identificación de núcleos mediante DRX

El resultado de la reacción de coprecipitación de los precursores de hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}) con el NH_4OH da como resultado la formación de un precipitado negro que es fuertemente atraído hacia un campo magnético. La Figura 4.1 muestra los patrones de difracción de los materiales obtenidos con cada uno de los surfactantes utilizados: ácido cítrico-AC (Figura 4.1 a)), etilenglicol-EG (Figura 4.1 b)) y ácido oleico-AO (Figura 4.1 c)). En los tres materiales se pueden observar los picos característicos de la magnetita, un óxido férrico-ferroso con estructura cúbica tipo espinela inversa ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS 19-0629).

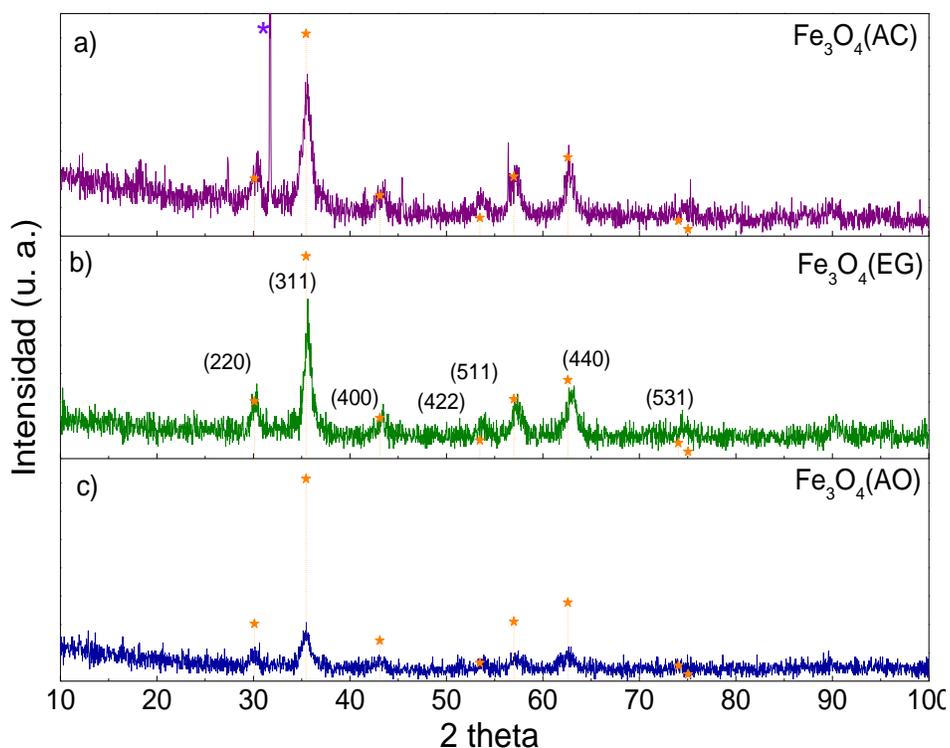


Figura 4.1. Patrones de difracción de las muestras de Fe_3O_4 obtenidas mediante coprecipitación usando tres diferentes surfactantes.

Los tres patrones presentan diferencias en la intensidad de sus señales debido a la presencia del surfactante, lo cual se debe probablemente a la suma de dos factores principales; 1) el tamaño de cristalita obtenido (asociado a la eficiencia del surfactante para evitar el

crecimiento y/o aglomeración de partículas); y 2) el efecto dilución que genera la cantidad de surfactante (especie amorfa) adsorbida en la superficie del núcleo (especie cristalina). Para evaluar el efecto que cada surfactante tiene sobre el tamaño de cristalita se utilizó la ecuación de Scherrer (Ecuación 3.1). Estos valores se calcularon utilizando la información del ajuste Gaussiano del pico principal de cada difractograma. En el caso de Fe_3O_4 fue el asociado al conjunto de planos (311) que se encuentra en $\sim 35.45^\circ$ (en la escala 2θ). Los tamaños de cristalita calculados son menores a 10 nm (ver Tabla 4.1), lo que confirma la naturaleza nanométrica de los materiales sintetizados.

Tanto por el grado de cristalinidad como por los tamaños de partícula observamos que los materiales se ven afectados según el surfactante que fue utilizado, las partículas con recubrimientos de EG tienen tamaños de partícula mayores comparados con aquellos materiales que tienen AC o AO como surfactante, esto puede ser asociado a diferentes grados de afinidad (adsorción) entre el surfactante y las partículas bajo las condiciones de síntesis propuestas y utilizadas en este trabajo. Utilizando los datos del ajuste Gaussiano del pico principal (311) y la Ecuación 3.3 (sección 3.4.1) se calculó el parámetro de red “ a ” de la magnetita obtenida con cada uno de los surfactantes empleados. Los resultados muestran una buena concordancia con el reportado en la literatura ($a = 0.8396$ nm) en la tarjeta JCPDS 19-0629.

Es importante mencionar que la organización ordenada y repetitiva de los átomos en una estructura tipo espinela es compleja y que el método de síntesis utilizado en este estudio es sencillo y se obtienen muy buenos resultados comparado con otros métodos que emplean condiciones de reacción mucho más “duras” que incluyen temperaturas cercanas a los 1000 °C y tiempos de reacción mucho más largos que el empleado en este trabajo [72].

Tabla 4.1. Tamaños de cristalita y parámetros de red calculados para Fe_3O_4 con sus tres diferentes surfactantes.

<i>Surfactante empleado</i>	Tamaño de cristalita (nm)	Distancia interplanar d (nm)	Parámetro a (nm)
<i>Ácido cítrico</i>	8.3	0.2526	0.8378
<i>Etilenglicol</i>	10	0.2518	0.8352
<i>Ácido oleico</i>	8.7	0.2545	0.8439

La oxidación de las partículas de magnetita mediante el proceso elegido, da lugar a un cambio de color, lo que sugiere una modificación en el estado de oxidación del hierro, asociado a la formación de maghemita, como ha sido reportado en trabajos previos [73]. Se parte de una suspensión de partículas color negro y después del proceso, se obtienen partículas de color café-rojizo. En los difractogramas de los materiales sintetizados con AC (Figura 4.2 a)), EG (Figura 4.2 b)) y AO (Figura 4.2 c)) como surfactantes, se presenta una serie de picos que se identificaron como los picos característicos de la maghemita (Fe_2O_3 JCPDS 39-1346). En el caso particular de la muestra con AC como surfactante, el difractograma muestra además la presencia de una segunda fase cristalina identificada como cloruro de sodio o halita (NaCl JCPDS 83-1728), subproducto de la reacción (marcado con asteriscos en el difractograma), difícil de remover. Particularmente, dicha muestra forma una suspensión coloidal altamente estable, por lo que la separación de las fases para obtener el polvo resultó compleja.

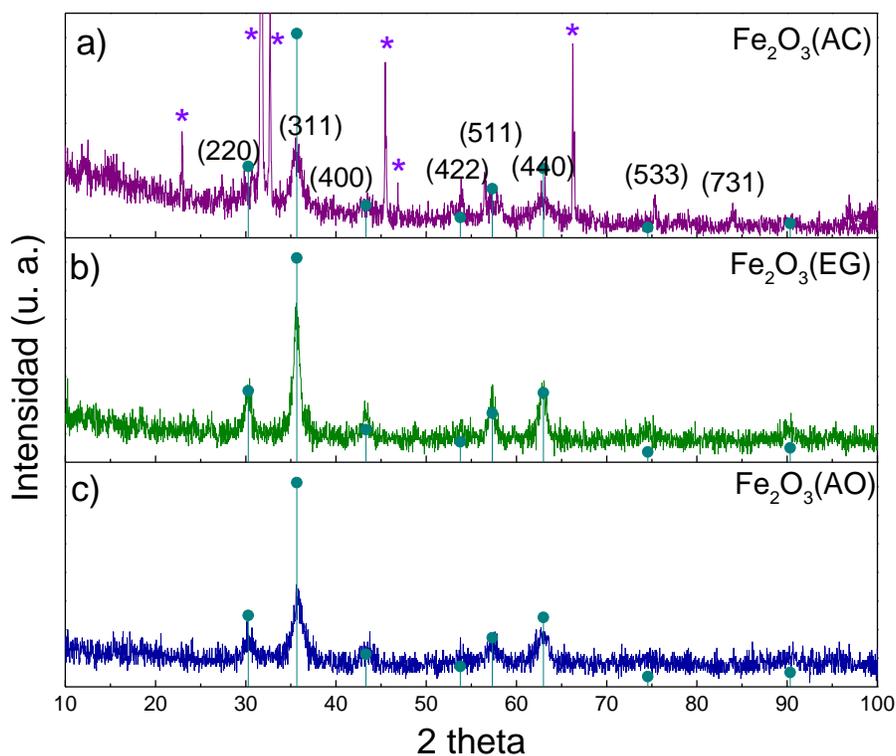


Figura 4.2. Difractogramas de las muestras de Fe_2O_3 obtenidas mediante la oxidación de las nanopartículas de Fe_3O_4 .

En la Tabla 4.2 se muestran los tamaños de cristalita calculados a partir del ajuste Gaussiano del conjunto de planos (311) de los patrones de la Figura 4.2. Se presenta una tendencia similar a la observada en el sistema de magnetita, en los cuales había diferencias entre los materiales según el surfactante: aquellas muestras con EG tienen un tamaño mayor que las muestras con AC y AO. Se presenta también el parámetro de red calculado a partir de los datos del ajuste en el pico (311), encontrando valores relacionados a los reportados en la literatura (JCPDS39-1346): parámetro a de 0.8339 nm y distancia interplanar d de 0.2514 nm.

Tabla 4.2. Tamaños de cristalita y parámetros cristalinos calculados para Fe_2O_3 con sus tres diferentes surfactantes.

<i>Surfactante empleado</i>	Tamaño de cristalita (nm)	Distancia interplanar d (nm)	Parámetro a (nm)
<i>Ácido cítrico</i>	6.4	0.2506	0.8312
<i>Etilenglicol</i>	10.1	0.2511	0.8326
<i>Ácido oleico</i>	7.3	0.2512	0.8330

El resultado de la reacción del precursor de Pd es la formación de un precipitado negro. Los patrones de difracción de este núcleo se muestran en la Figura 4.3. La identificación de las señales presentes en el difractograma muestra la presencia de los picos característicos del Pd metálico cuya estructura cúbica centrada en las caras, con un parámetro a de 0.38902 nm y distancia interplanar d de 0.2246 nm se encuentran reportados en la base de datos del JCPDS en la tarjeta 46-1043. La Tabla 4.3 muestra los tamaños de cristalita y parámetros de red calculados a partir de los datos obtenidos del ajuste Gaussiano del pico (111) de Pd, los valores calculados concuerdan con los previamente reportados. Para este material los tamaños obtenidos están por debajo de 5 nm en los tres casos, los cuales son inferiores que Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Cabe mencionar que en la muestra de Pd(AO) se observa la presencia de una segunda fase semi-cristalina con una reflexión única cerca de $22^\circ 2\theta$, esto es debido a la presencia de un subproducto carbonoso que se forma durante la reducción de Pd en presencia de AO. Lo que

es confirmado más adelante mediante FT-IR (sección 4.2). Este subproducto es difícil de remover, incluso con varios lavados de acetona, por ello su presencia en los patrones de DRX y FT-IR.

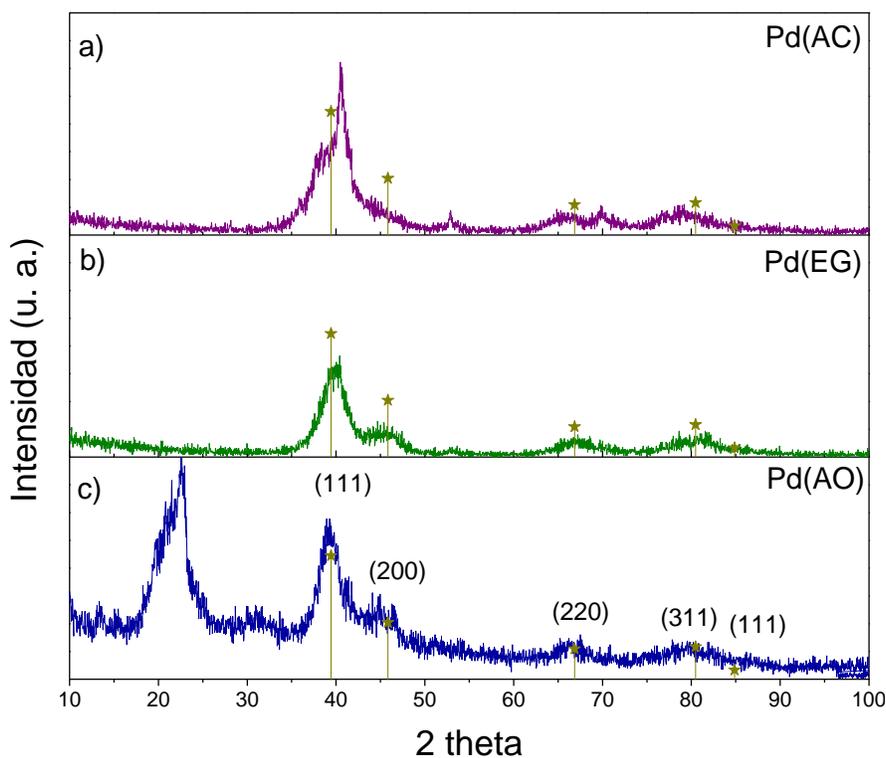


Figura 4.3. Patrones de difracción de los polvos obtenidos mediante la reacción de coprecipitación con el precursor de Pd^{2+} .

Tabla 4. 3. Tamaños de cristalita y parámetros cristalinicos calculados para Pd con sus tres diferentes surfactantes.

<i>Surfactante empleado</i>	Tamaño de cristalita (nm)	Distancia interplanar d (nm)	Parámetro a (nm)
<i>Ácido cítrico</i>	2	0.2224	0.3851
<i>Etilenglicol</i>	3	0.2253	0.3902
<i>Ácido oleico</i>	3	0.2259	0.3913

4.2 Identificación de los grupos funcionales de los surfactantes en los núcleos mediante FT-IR

Con el fin de determinar si la metodología propuesta permite la adsorción del surfactante sobre los núcleos se analizaron, por espectroscopia infrarroja (utilizando el accesorio de Reflectancia Total Atenuada), cada uno de los núcleos: Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Pd recubiertos con cada uno de los surfactantes estudiados: AC, EG y AO.

En el inciso a) de la Figura 4.4 se observan los núcleos de Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Pd sintetizados en presencia de AC. En los primeros dos casos se observan principalmente tres bandas en: ~ 3400 , 1630 y 1370 cm^{-1} , asociadas a la presencia del ácido cítrico. Estas bandas corresponden a la vibración por estiramiento de los enlaces O-H, C=O y C-O, respectivamente [74].

En el caso de la muestra Pd(AC) se observa un comportamiento distinto, ya que el espectro no muestra ninguna banda característica del surfactante. Este resultado puede deberse a una atracción electrostática débil (entre las nanopartículas de Pd y el AC), que permitiría que los lavados arrastren por completo el surfactante, dejando como producto únicamente Pd; o bien, a la acción del NaBH_4 utilizado en la obtención de los núcleos de Pd para asegurar la reducción completa del Pd^{2+} a Pd^0 , que de manera simultánea puede reducir grupos ácidos para dar como producto grupos alcohol [75].

En la Figura 4.4 b) se observa que tanto la Fe_3O_4 como la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presentan bandas asociadas con estiramientos del enlace O-H alrededor de $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, pertenecientes a los grupos funcionales oxidrilos pertenecientes al etilenglicol. Se observan algunas señales entre $1000\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$, asociadas con movimientos de flexión y estiramiento de los enlaces C-H y C-O, respectivamente. De manera similar al sistema sintetizado con AC como surfactante, la presencia de EG durante la síntesis de Pd da como resultado un espectro que no muestra ninguna banda que pueda ser asociada a la presencia de EG en el polvo obtenido.

Por último, la Figura 4.4 c) muestra los espectros obtenidos de los tres núcleos sintetizados con AO como surfactante. El producto obtenido de la síntesis de magnetita, maghemita y paladio, en presencia de AO, da como resultado espectros en los que se observan señales similares; aunque en el caso del núcleo de Pd se presentan algunas bandas adicionales. Las

señales encontradas en los espectros de los tres polvos obtenidos de este sistema se encuentran en dos regiones principalmente; la primera, alrededor de 3000 cm^{-1} está asociada con estiramientos de enlaces C-H, y la segunda, entre 1700 y 1500 cm^{-1} , puede ser asociada, por su posición, a flexiones y estiramientos de enlaces C-H y C-C, respectivamente.

La presencia de estas señales en los espectros es indudablemente asociada a materia orgánica presente en la superficie de las partículas y proveniente del AO. Cabe mencionar que la ausencia de una banda fina e intensa en $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ y la presencia de dos bandas (anchas y de poca intensidad) entre 1700 y 1500 cm^{-1} permite inferir una probable interacción fuerte entre las partículas que forman el núcleo y el surfactante, probablemente a través de enlaces de coordinación. Un efecto similar en el espectro de FTIR del oleato férrico se ha reportado previamente en la literatura [76]. Las señales adicionales encontradas en el núcleo de Pd pueden ser consecuencia de la reducción de los grupos ácido (del AO) a grupos alcohólicos [75]; esto es especialmente evidente por la presencia de una banda ancha en $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$.

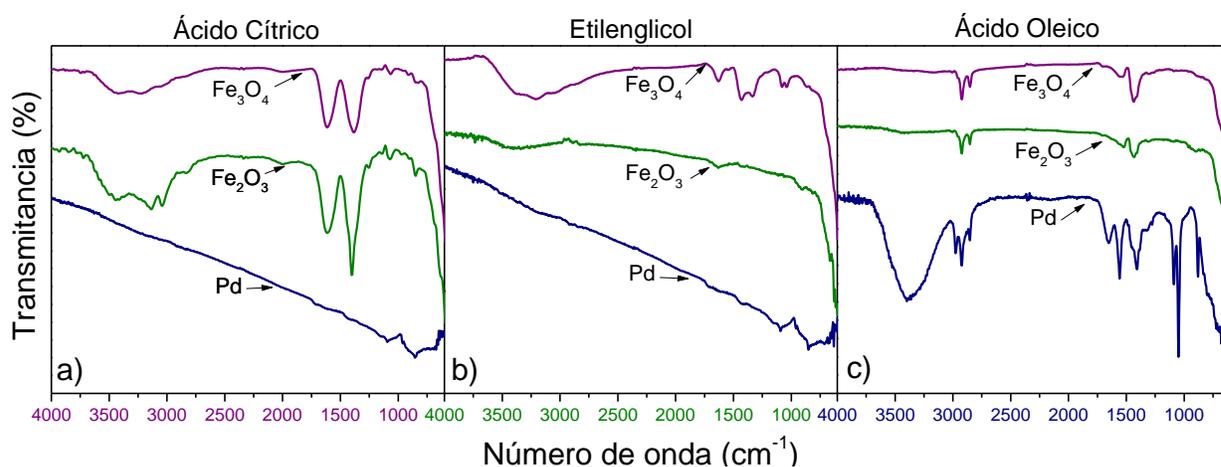


Figura 4.4 Espectros de FT-IR de los nueve núcleos sintetizados con los tres surfactantes empleados para la síntesis.

4.3 Diferenciación de los núcleos de Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mediante espectroscopia Raman

La magnetita es un óxido férrico-ferroso de estructura cúbica tipo espinela inversa, de fórmula general AB_2O_4 , donde **A** son los cationes divalentes que ocupan, idealmente, los sitios octaédricos y **B** los cationes trivalentes que ocupan tanto sitios tetraédricos como

octaédricos, con un parámetro de red $a = 0.8396$ nm. Mientras que la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que tiene la misma estructura (cúbica con fase espinela inversa), se puede considerar como una magnetita deficiente de cationes Fe^{2+} y posee un parámetro de red $a = 0.8339$. Debido a que poseen la misma estructura cristalina, mediante DRX no es posible diferenciar ambos materiales. Una manera de diferenciarlos es por el color de los polvos, mientras que Fe_3O_4 es un polvo negro la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es color café-rojizo.

Otra manera es mediante espectroscopia Raman [77-78]. Es importante mencionar que existe solo una diferencia significativa entre ambas estructuras: en la Fe_3O_4 las 16 posiciones octaédricas son ocupadas por ambos iones Fe^{2+} o Fe^{3+} , en la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, estas posiciones son ocupadas por 13 iones Fe^{3+} y 3 vacancias sistemáticas. Adicionalmente a esto, una distribución aleatoria de estas vacancias, a través de las posiciones octaédricas (todas ellas equivalentes) de la maghemita, llevan a la misma simetría de la magnetita [79]. Por espectroscopia Raman, un ensanchamiento en algunos picos permite inferir un cambio de Fe_3O_4 a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que se puede estar dando como consecuencia de la oxidación de los iones Fe^{2+} (a Fe^{3+}) de la magnetita [80].

La Figura 4.5 muestra los espectros Raman de los óxidos de hierro sintetizados por coprecipitación con cada uno de los surfactantes. Como es esperado, los espectros son muy similares. Sin embargo, en los polvos rojos (pertenecientes al producto de la oxidación de la magnetita: Figura 4.5 b) con AC, Figura 4.5 d) con EG y Figura 4.5 f) con AO) la señal cercana a 350 cm^{-1} muestra un sutil ensanchamiento con respecto a los espectros de los polvos negros (pertenecientes a la magnetita: Figura 4.5 a) con AC, Figura 4.5 c) con EG y Figura 4.5 e) con AO). Este ensanchamiento, aunado al cambio de color de las muestras, nos permite confirmar que el procedimiento seguido permite obtener $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a partir de Fe_3O_4 .

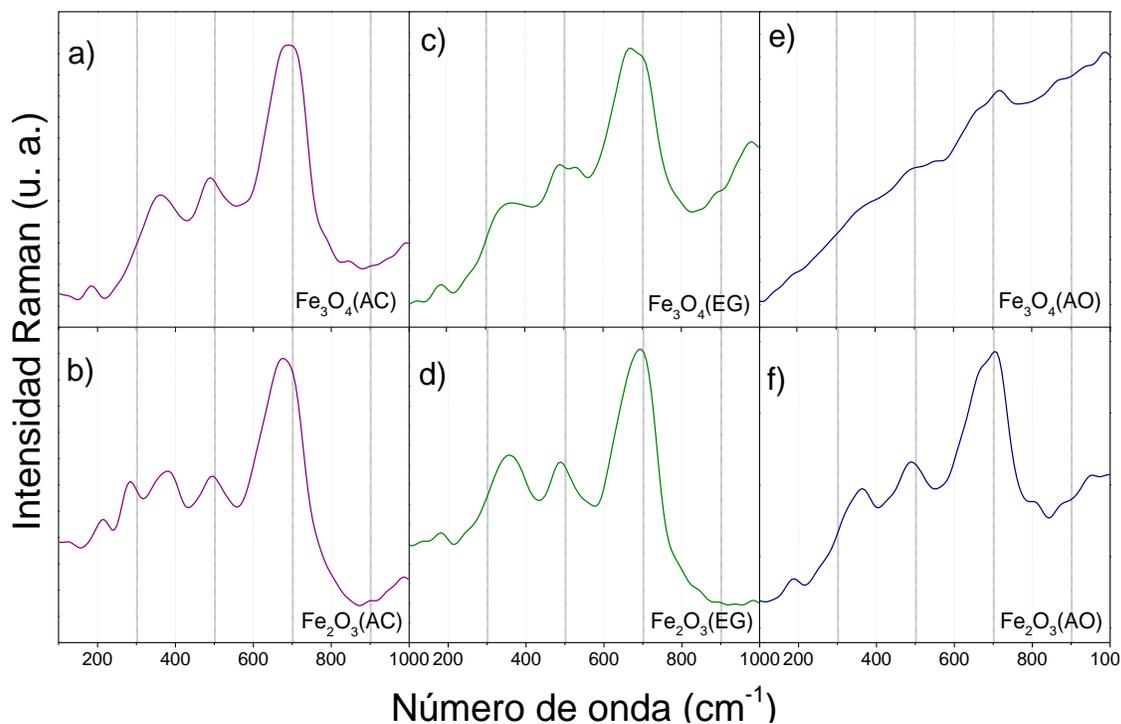


Figura 4.5. Espectros Raman de los 3 núcleos de Fe_3O_4 con sus surfactantes y de los 3 núcleos de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con sus surfactantes.

4.4 Estructura cristalina e identificación de catalizadores núcleo-coraza mediante DRX

La Figura 4.6 muestra el difractograma del producto obtenido de la reducción del precursor de Pt con NaBH_4 para obtener un material tipo Pt/C, sintetizado con fines comparativos. Se observan las reflexiones típicas (111), (200), (220), (311) y (222) del Pt (Pt JCPDS 4-0802), un metal con estructura cúbica centrada en las caras. El tamaño de cristalita calculado utilizando los datos obtenidos del ajuste Gaussiano del pico (111) es de 7.1 nm, valor inferior a los 10 nm el cual es aceptable para aplicaciones en celdas de combustible.

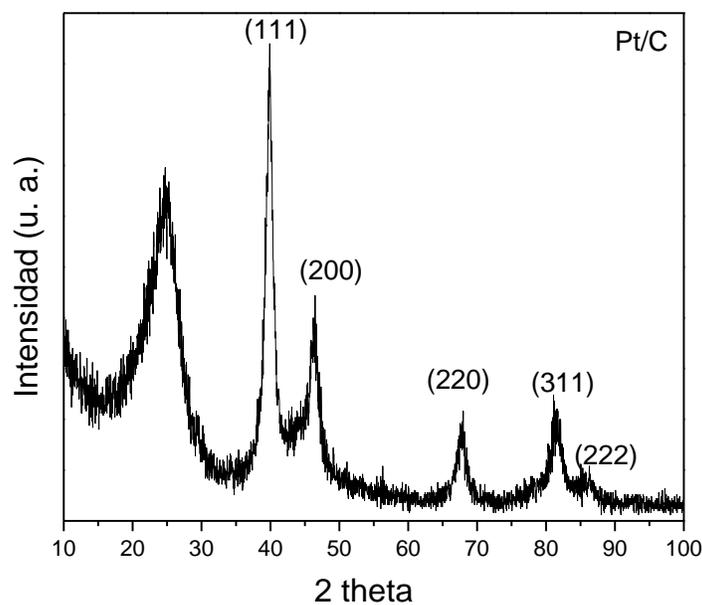


Figura 4.6. Patrón de difracción de Pt/C sintetizado con fines comparativos.

Los difractogramas de los materiales del sistema denominado como $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$ se muestran en la Figura 4.7. En los difractogramas se aprecia la presencia de tres fases. Alrededor de 25 grados (2θ) se observa el plano (002) que es la única reflexión asociada a la fracción cristalina del grafito contenido en el Vulcan XC-72 (COD 9012706). Los picos (220), (311), (511) y (440) en ángulos (2θ) de 30.1, 35.4, 56.9 y 62.5, respectivamente, se asocian a la presencia de Fe_3O_4 ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS 19-0629). Mientras que las reflexiones en $2\theta = 39.8, 46.3, 67.6, 81.5$ y 86 se asocian a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) del Pt (Pt JCPDS 4-0802).

Es posible observar una diferencia importante entre la intensidad de las señales de la magnetita y el Pt, debido a que éste último es altamente cristalino a causa del fuerte efecto atómico [81] [82]. Se observan también diferencias entre los tres materiales según el surfactante empleado. La muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ (Figura 4.7 a)) tiene intensidades menores. Por otro lado, entre $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ (Figura 4.7 b) y c)) no hay grandes diferencias en cuanto a la intensidad de las señales.

Los tamaños de cristalita calculados para el platino presente en los materiales denominados como $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$, calculados a partir de los picos (111), se presentan en la Tabla 4.4. En

general, con los 3 surfactantes empleados para la síntesis de los núcleos, se tienen tamaños de 4, 4 y 5 nm. Es decir, menores a los 10 nm, una característica deseable para celdas de combustible en materiales bimetálicos y trimetálicos.

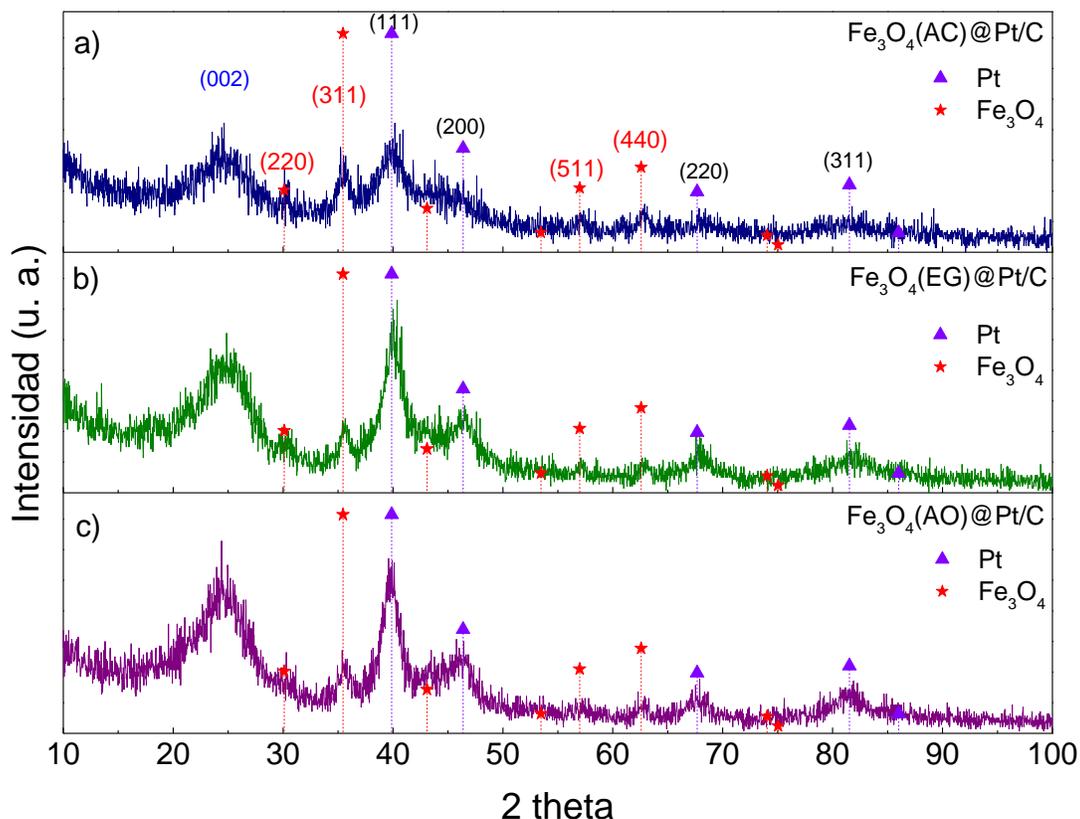


Figura 4.7. Patrones de difracción de los catalizadores del sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt/C$.

La Figura 4.8 muestra los patrones de difracción del sistema denominado $\text{Fe}_2\text{O}_3@Pt/C$. Se observa la presencia de los tres materiales de interés en el catalizador: i) el carbón Vulcan XC-72 con el plano (002) relacionado al grafito, ii) los planos correspondientes a la maghemita (311), (511) y (440) y iii) el Pt con los planos (111), (200), (220) y (311). De manera similar, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@Pt/C$ tiene las intensidades menores en este sistema, mientras entre $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@Pt/C$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AO})@Pt/C$ no hay grandes diferencias en términos de cristalinidad e intensidad de los picos de reflexión. Los tamaños de cristalita del platino en la muestra, calculados a partir del pico (111), para $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@Pt/C$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@Pt/C$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AO})@Pt/C$ son 6, 6 y 5 nm, respectivamente (Tabla 4.4).

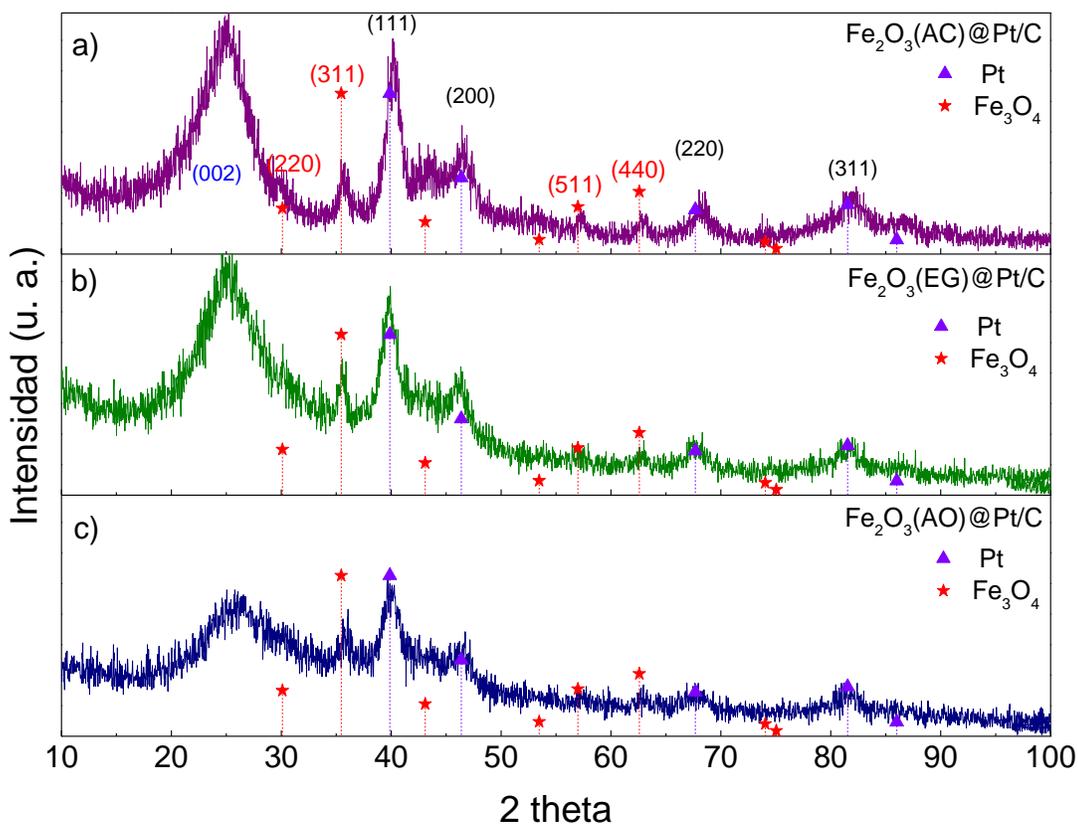


Figura 4.8. Patrones de difracción de los catalizadores del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3@Pt/C$.

La Figura 4.9 muestra los patrones de difracción de Pd(AC)@Pt/C (Figura 4.9 a)), Pd(EG)@Pt/C (Figura 4.9 b)) y Pd(AO)@Pt/C (Figura 4.9 c)) en los cuales se observa el plano (002) asociado al grafito, así como las reflexiones asociadas al Pt y Pd, ya que ambos metales tienen características estructurales muy similares. No se aprecian diferencias significativas en cuanto a cristalinidad e intensidad de los picos de los materiales Pd(AC)@Pt/C y Pd(EG)@Pt/C , sin embargo Pd(AO)@Pt/C tiene un patrón cuyas señales de difracción son más intensas. Los tamaños de cristalita del platino, en este sistema de estructuras núcleo-coraza soportadas en Vulcan son de: 6, 6 y 7 nm para Pd(AC)@Pt/C , Pd(EG)@Pt/C y Pd(AO)@Pt/C , respectivamente (ver Tabla 4.4).

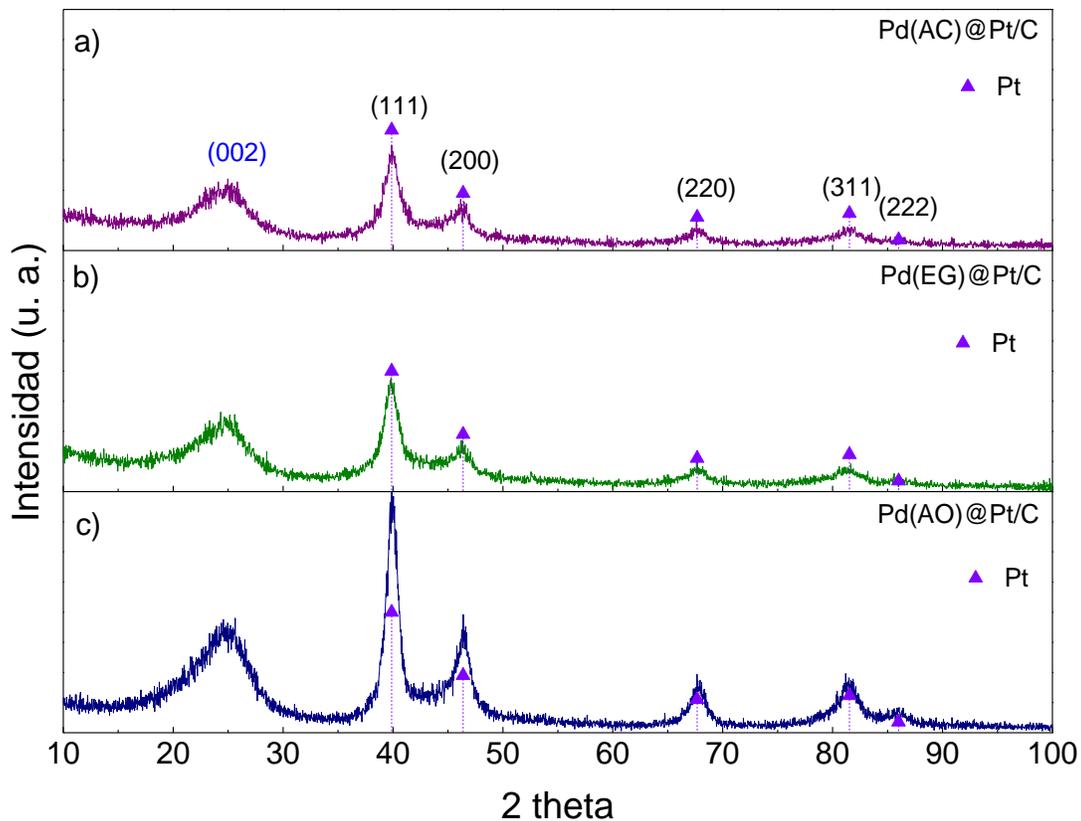


Figura 4.9. Patrones de difracción de los catalizadores del sistema Pd@Pt/C.

Tabla 4.4. Tamaños de cristalita del Pt en el catalizador M@Pt/C calculados a partir de la ecuación de Scherrer.

Catalizador	Tamaño de cristalita (nm)		
	Surfactante empleado en síntesis del núcleo		
	AC	EG	AO
$Fe_3O_4@Pt/C$	4	5	5
$Fe_2O_3@Pt/C$	6	6	5
$Pd@Pt/C$	6	6	7

El conjunto de estructuras M@Pt soportadas en CMO es mostrado en la Figura 4.10. Estos materiales se sintetizaron de acuerdo a la sección 3.2.2, seleccionando únicamente los núcleos con AC como surfactante, esto debido a los buenos resultados obtenidos y mostrados

en los capítulos 5 y 6. Se observan las reflexiones típicas (111), (200), (220), (311) y (222) del Pt (Pt JCPDS 4-0802) en los cuatro patrones. Además, en la Figura 4.10 a) y b), pertenecientes las muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt/CMO$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3@Pt/CMO$, respectivamente, es posible identificar las reflexiones asociadas a los óxidos de hierro (señalados con asteriscos). Los tamaños de cristalita del Pt, calculados en el pico (111), son mostrados en la Tabla 4.5.

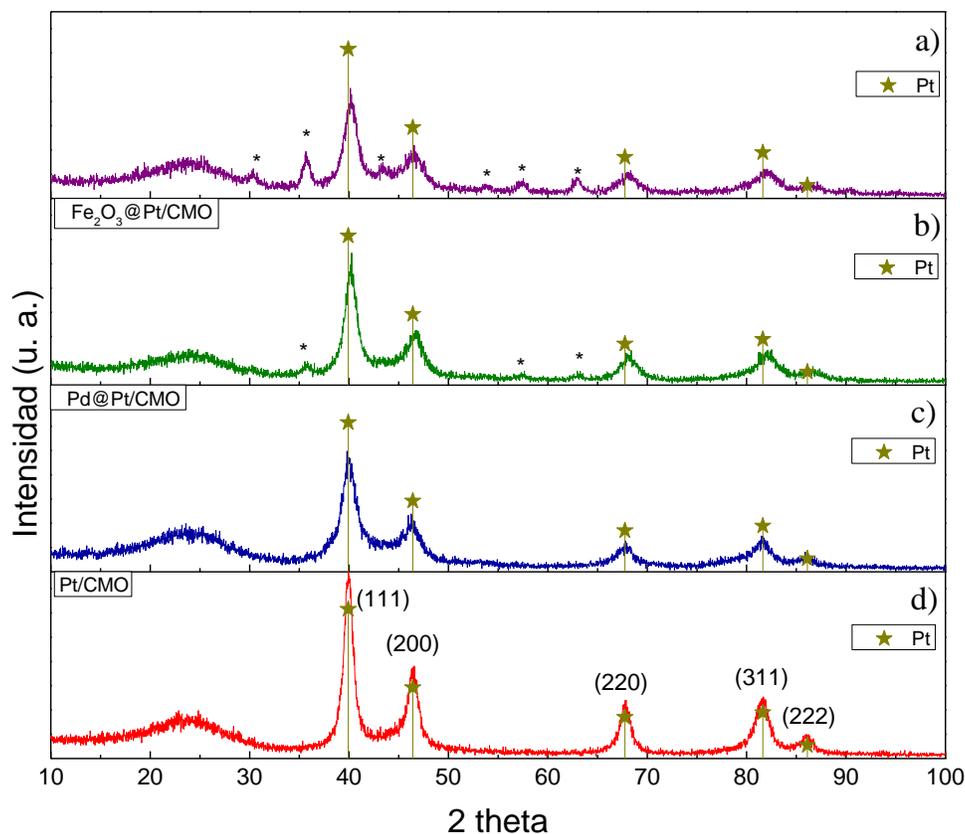


Figura 4.10. Patrones de difracción correspondientes a los catalizadores soportados en CMO.

Tabla 4.5. Tamaños de cristalita del Pt en los catalizadores soportados en CMO, calculados a partir de la ecuación de Scherrer.

Catalizador	Tamaño de cristalita (nm)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt/CMO$	5.8
$\text{Fe}_2\text{O}_3@Pt/CMO$	6.3
$Pd@Pt/CMO$	6
Pt/CMO	7.8

4.5 Análisis morfológico de catalizadores núcleo-coraza mediante TEM

La microscopía electrónica de transmisión o TEM (por sus siglas en inglés) es una importante técnica de caracterización estructural y morfológica de materiales en escala nanométrica, que hace uso del carácter ondulatorio de los electrones así como la transmisión/dispersión de estos para formar imágenes, y estas son obtenidas de los electrones que la atraviesan. La técnica de alta resolución (HRTEM) nos permite evaluar detalles de la morfología y la cristalinidad de los materiales. Por ejemplo, mediante análisis de difracción de electrones en áreas seleccionadas (SAED, por sus siglas en inglés), es posible calcular distancias interplanares [83] y definir los planos cristalinos presentes debido a que se trabaja a escalas del orden de 2 nm de longitud.

En la Figura 4.11 se observan las imágenes obtenidas para la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$. En el inciso a) se muestra la dispersión de las nanopartículas sobre el Vulcan XC-72. Se observa que el material forma aglomerados, que puede ser consecuencia del carácter magnético del Fe_3O_4 , además de que el proceso de síntesis da lugar a partículas muy pequeñas, con elevada área superficial, que tienden a aglomerarse para minimizar su energía potencial.

Debido a esta tendencia a la aglomeración la determinación de la distribución del tamaño de partícula sería poco confiable, sin embargo en el inciso b) se observa que se tienen partículas de tamaño inferior a 5 nm, resultado que coincide con el tamaño de cristalita calculado mediante DRX y mostrado en la Tabla 4.4. En el mismo inciso b) se muestran las distancias interplanares con el análisis de la imagen usando la transformada rápida de Fourier (FFT insertado en la imagen) y se encuentran dos distancias: i) 0.2503 nm, distancia interplanar asociada al plano (311) de Fe_3O_4 y ii) 0.2217 nm, asociado a la reflexión (111) del Pt.

La imagen en alta resolución mostrada en la Figura 4.11 c) muestra una nanopartícula de este catalizador, en donde se observa un núcleo rodeado por una coraza, lo que podría confirmar la formación de la estructura núcleo coraza que, de acuerdo al procedimiento experimental utilizado, debe formarse.

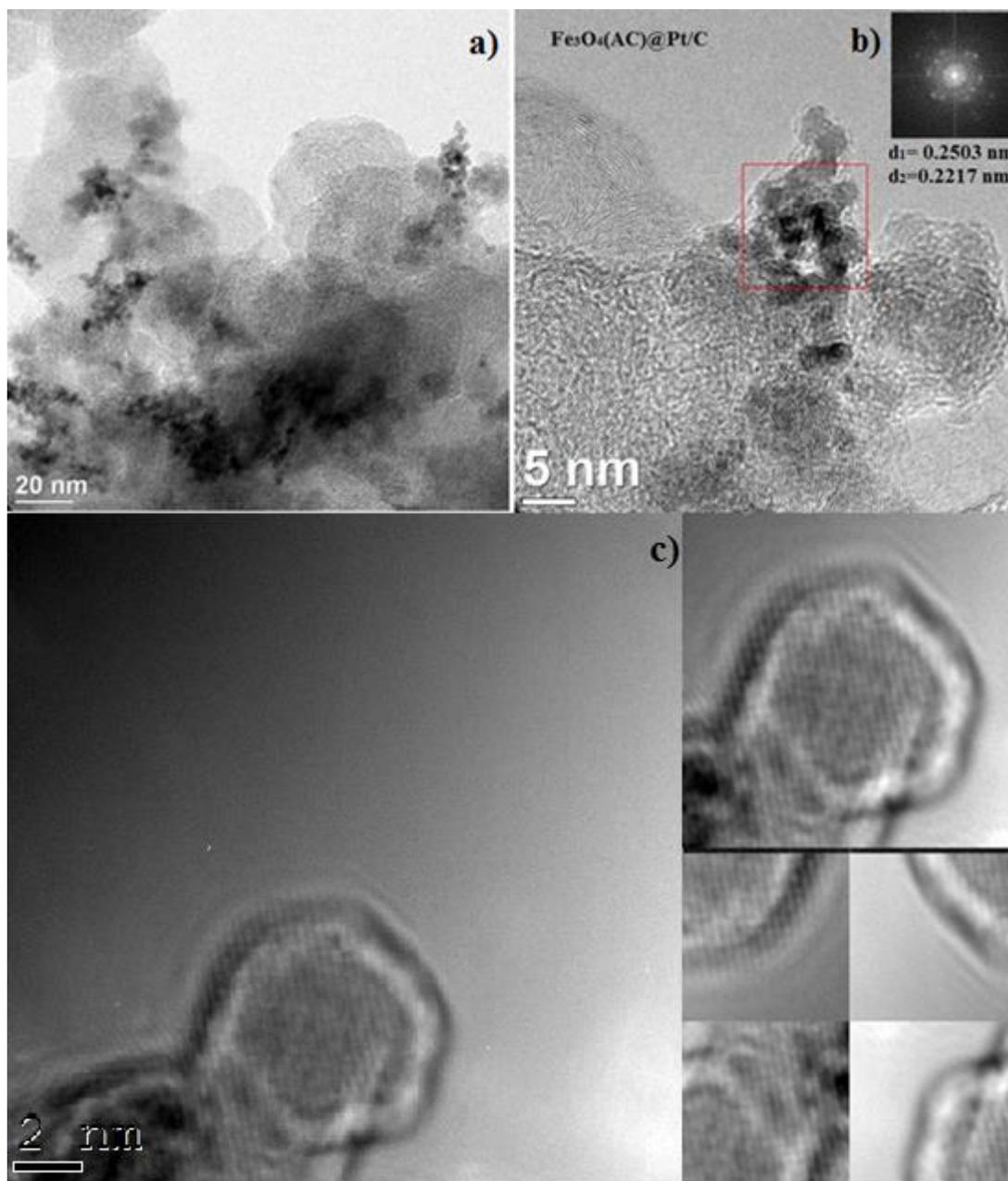


Figura 4.11. Micrografía de TEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$.

La Figura 4,12 muestra la micrografía de alta resolución de $\text{Pd}(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$. Se calculan las distancias interplanares mediante el SAED insertado en la misma figura, encontrando un valor de 0.2200 nm el cual está asociado al plano (111) de Pt o Pd. De igual manera, en la figura se observa que la nanopartícula está formada por un núcleo recubierto, lo que nos

indica la formación de la estructura núcleo-coraza buscada en estos materiales para su uso como catalizadores.

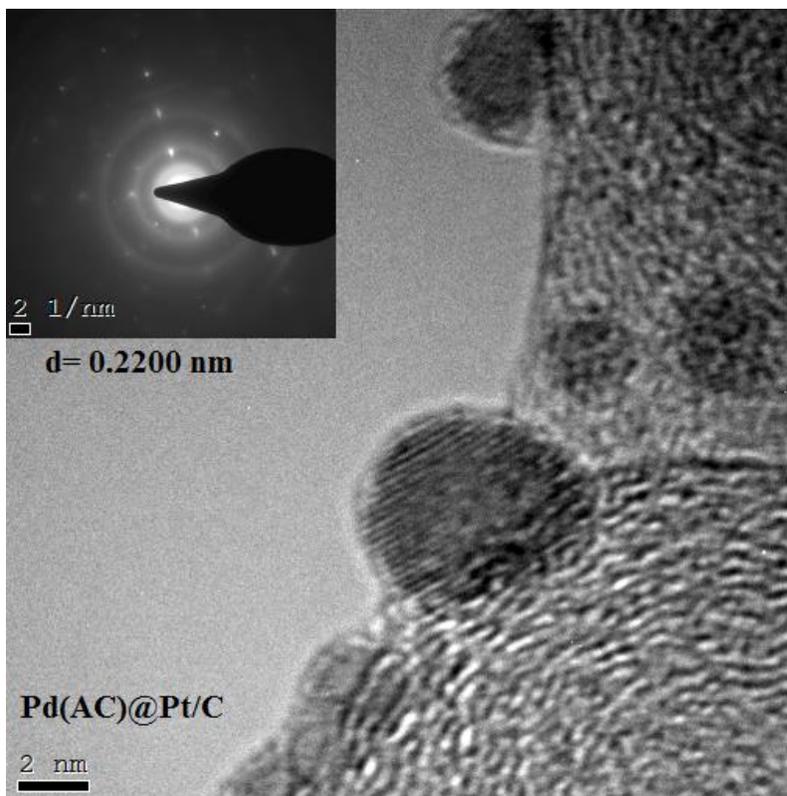


Figura 4.12. Micrografía de TEM de Pd(AC)@Pt/C con SAED insertado en la imagen.

Por último, en la Figura 4.13 se observa una micrografía de alta resolución para la muestra $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})\text{@Pt/C}$, en donde el análisis FFT de la imagen de alta resolución insertado muestra la presencia de dos fases: i) 0.2560 nm, asociado el plano (311) de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y ii) 0.2298 nm asociado al plano (111) del Pt.

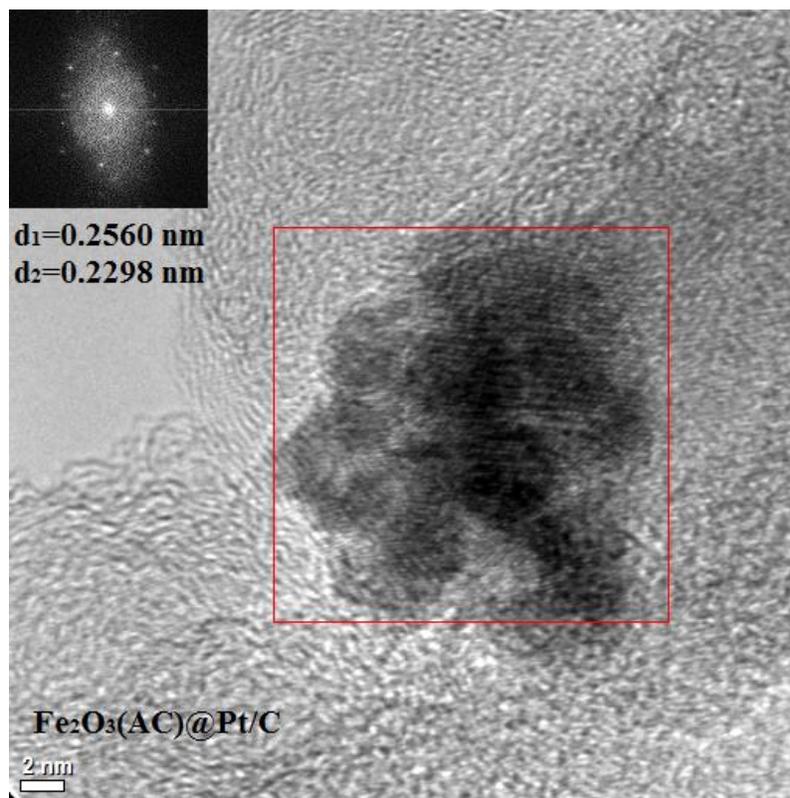


Figura 4.13. Micrografía de TEM de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ con SAED insertado en la imagen.

4.7 Conclusiones particulares

La ruta de coprecipitación modificada, que en este trabajo se propone y mediante el uso de AC, EG y AO como surfactantes, resulta útil para la obtención (en condiciones muy suaves de reacción) de las fases cristalinas de Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Pd con tamaños de cristalita de entre 6 y 10 nm para la magnetita y la maghemita, respectivamente, y de entre 2 y 4 nm para el paladio. Cabe mencionar que, en el caso de la magnetita y la maghemita, la obtención de tamaños de cristalita tan pequeños se atribuye a la presencia de los surfactantes.

El estudio mediante FT-IR confirmó que en el caso de los sistemas de Fe_3O_4 y Fe_2O_3 , la presencia de una fase orgánica asociada a los grupos funcionales de los surfactantes utilizados.

La metodología propuesta para la obtención de núcleos recubiertos por tres tipos distintos de surfactantes (AC, EG y AO) fue exitosa en el caso de la obtención de magnetita y maghemita. En el caso del Pd, el uso de NaBH_4 (que asegura la reducción completa de los iones Pd^{4+}) dio lugar también a la reducción de la materia orgánica.

Mediante espectroscopia Raman fue posible confirmar la formación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a partir de Fe_3O_4 debido a un cambio en las señales del espectro, sugiriendo un cambio en el estado de oxidación de los iones Fe^{2+} presentes en la magnetita para dar lugar a la obtención de la maghemita.

La obtención de estructuras núcleo coraza soportadas, M@Pt/C (donde $\text{M} = \text{Fe}_3\text{O}_4, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Pd y $\text{C} = \text{Vulcan}$ o CMO), fue posible utilizando la metodología propuesta en este trabajo. Los tamaños de cristalita calculados con la ecuación del Scherrer a partir del pico (111) del Pt en los difractogramas, mostraron que todos los materiales tienen un tamaño promedio de 5 nm lo que está dentro de lo reportado en la literatura de tamaños óptimos para la RRO.

Mediante las técnicas de TEM y HRTEM se corroboró la obtención de materiales nanoestructurados ($\theta \leq 10$ nm), con morfología esférica (M), con disposición núcleo-coraza (M@Pt), y soportados sobre materiales de carbón (M@Pt/C). Asimismo, se corroboró la presencia de las fases cristalinas, identificadas previamente por DRX, de muestras representativas.

Capítulo 5. Evaluación de la actividad catalítica de M@Pt/C para la RRO en
medio ácido

Capítulo 5. Evaluación de la actividad catalítica de M@Pt/C para la RRO en medio ácido

Para determinar el comportamiento electroquímico de los catalizadores se utilizó voltamperometría cíclica (VC). Esta técnica nos permite observar los procesos ocurridos en la interfase electrodo-electrolito, que son reflejados en picos de corriente positivos y negativos en el voltamperograma.

La Figura 5.1 muestra el VC típico del platino: Pt/C sintetizado en el laboratorio y Pt/C comercial de la marca ETEK, en los cuales se observan tres regiones características de los materiales platinoides: I) entre 0.05 y 0.3 V vs. RHE se encuentra la región de adsorción (pico de corriente negativa) y desorción (pico de corriente positiva) de hidrógeno; II) a partir de 0.3 V vs. RHE se ubica la región de la doble capa donde no ocurre ningún proceso faradaico; III) por último se encuentra la región de formación de óxidos de Pt, mostrados en el VC como un incremento de corriente a partir de 0.8 V vs. RHE en el sentido anódico, y la posterior reducción como un pico de corriente negativo poco antes de 0.8 V vs. RHE.

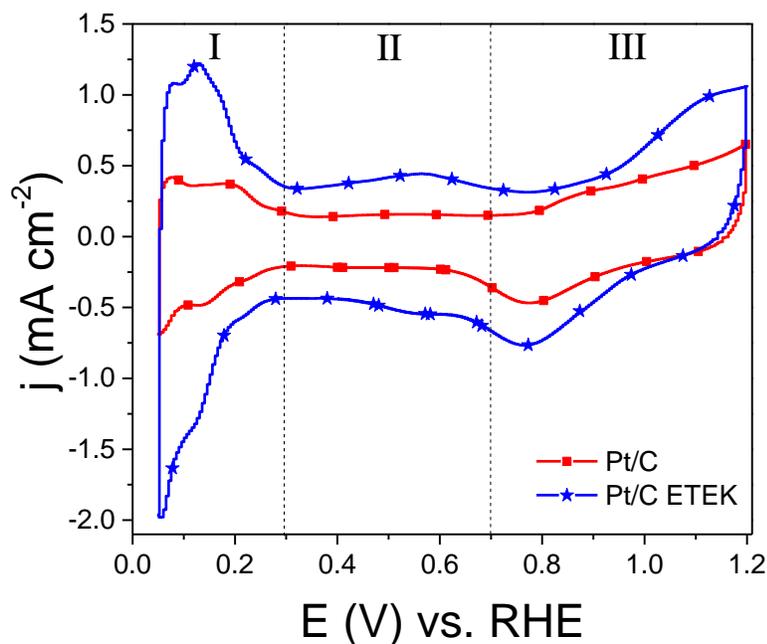


Figura 5.1. VCs de Pt/C y Pt/C ETEK a 20 mV s^{-1} en H_2SO_4 saturado con N_2 .

A partir del VC de los catalizadores es posible calcular el área electroquímica activa en $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$ (ECSA con la Ecuación 1.2) y el área real del catalizador en cm^2_{Pt} (S, con la Ecuación 1.3), parámetros importantes para cálculos cinéticos posteriores. La ECSA calculada para Pt/C ETEK es de $27.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$, mientras que para Pt/C es de $16.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$.

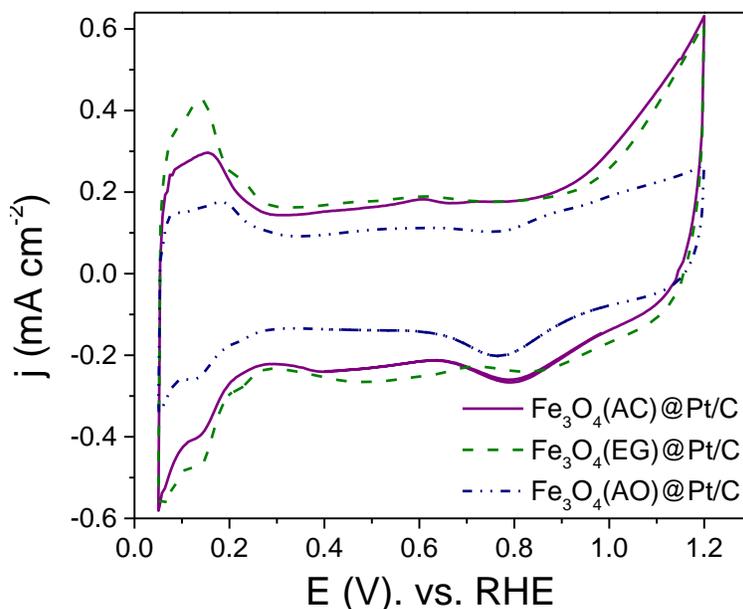


Figura 5.2. VCs de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ a 20 mV s^{-1} en H_2SO_4 saturado con N_2 .

En la Figura 5.2 se muestran los VC del sistema de catalizadores núcleo-coraza $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$, con los tres surfactantes utilizados durante la síntesis de los núcleos. Los tres materiales muestran el comportamiento típico de los materiales platinoides, es decir, en sus VC se observan las tres regiones previamente descritas. El cálculo del ECSA mediante la Ecuación 1.2 da como resultado catalizadores con áreas similares entre ellos, siendo los valores de 25.5 , 23.9 y $21.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$ para $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$, respectivamente (Tabla 5.1). Los valores de ECSA están relacionados a los sitios de platino disponibles para participar en la reacción. Por cada átomo de Pt disponible en la superficie un átomo de hidrógeno es adsorbido [44]. El valor de ECSA de los catalizadores núcleo-coraza es ligeramente menor que el de Pt/C ETEK (evidenciada por la menor carga bajo la curva en la región de hidrógeno de los primeros), aunque mayor que el de Pt/C. Por lo tanto,

como cabe esperar, el área de los catalizadores es menor que Pt/C ETEK y esto es debido a la carga disminuida del Pt en cada catalizador.

El siguiente sistema presentado es Pd@Pt/C, con los tres surfactantes usados (Figura 5.3). Los catalizadores muestran las regiones características de los materiales platinoides. En el caso de este sistema, los valores de ECSA calculados son 31.3, 24 y 12.7 m² g⁻¹_{Pt} para Pd(EG)@Pt/C, Pd(AC)@Pt/C y Pd(AO)@Pt/C respectivamente. La diferencia entre los valores obtenidos sugiere que el surfactante tiene un efecto en el ECSA. De esta manera el área de Pd(EG)@Pt/C es mayor que la de Pt/C ETEK y la de Pd(AC)@Pt/C mayor que la de Pt/C.

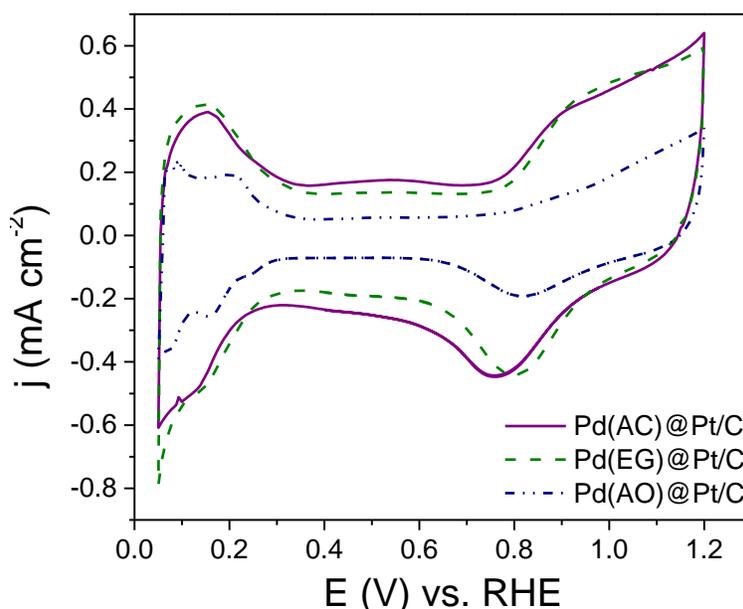


Figura 5.3. VCs de Pd(AC)@Pt/C, Pd(EG)@Pt/C y Pd(AO)@Pt/C a 20 mV s⁻¹ en H₂SO₄ saturado con N₂.

La Figura 5.4 muestra los resultados del sistema Fe₂O₃@Pt/C, igualmente con los tres diferentes surfactantes usados para la obtención de los núcleos. Los tres materiales presentan las regiones características de un material que contiene Pt, aunque con bajas densidades de corriente. Los valores de ECSA calculados son menores en comparación con los dos sistemas anteriores. Se obtienen valores de 17.3, 9.1 y 7.5 m² g⁻¹_{Pt} para Fe₂O₃(AO)@Pt/C, Fe₂O₃(AC)@Pt/C y Fe₂O₃(EG)@Pt/C respectivamente.

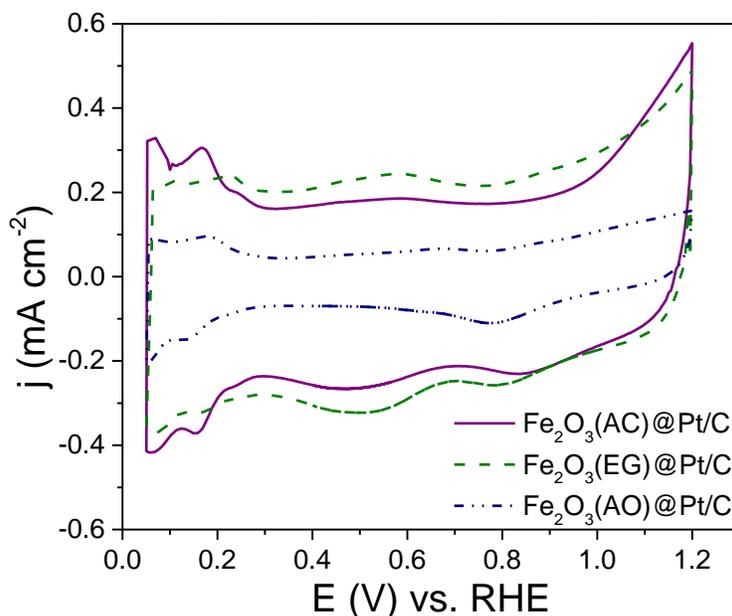


Figura 5.4. VCs de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ a 20 mV s^{-1} en H_2SO_4 saturado con N_2 .

En la Tabla 5.1 se presentan los valores de la carga de Pt, S y ECSA de los materiales sintetizados con diferentes surfactantes. Los valores de S de los catalizadores dependen principalmente del tamaño de partícula y los diferentes planos cristalinos del Pt[84]; este valor, así como la carga del Pt en el catalizador son utilizados para cálculos de actividad másica y específica de los materiales.

Tabla 5.1. Carga de Pt, área geométrica (S) y área electroquímicamente activas (ECSA) de los catalizadores.

Catalizador	Surfactante	Carga de Pt (mg)	S (cm^2)	ECSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}\text{Pt}$)
<i>Pt/C</i>	--	0.013	2.8	16.8
<i>Pt/C ETEK</i>	--	0.02	5.5	27.5
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$	AC	0.00466	1.1	23.9
	EG	0.0061	1.6	25.5
	AO	0.00338	0.7	21.6
<i>Pd@Pt/C</i>	AC	0.00718	1.7	24.0
	EG	0.00766	2.4	31.3
	AO	0.01142	1.4	12.7
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{C}$	AC	0.01116	1	9.1
	EG	0.00435	0.3	7.5
	AO	0.00282	0.5	17.3

En los sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Pd}@\text{Pt}/\text{C}$ se observa una tendencia similar, en donde los catalizadores con los núcleos sintetizados utilizando AC y EG como surfactantes muestran valores de ECSA más altos en relación a los materiales cuyos núcleos fueron sintetizados con AO. Caso contrario, el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{C}$ con núcleo con AO muestra un ECSA mayor comparado con los núcleos con AC y EG (ver Tabla 5.1).

5.1 Evaluación de la actividad de los catalizadores para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)

La Figura 5.5 muestra la curva de la curva de polarización a diferentes velocidades de rotación (barrido catódico) de a) Pt/C y b) Pt/C ETEK. Hay tres regiones identificables: I) la región cinética entre 0.85 a 1.2 V vs. RHE, la cual indica que la reacción está controlada por procesos cinéticos; II) la región mixta, parte de las curvas donde se observa un cambio de pendiente, alrededor de 0.75 a 0.85 V vs. RHE, donde ocurren procesos tanto cinéticos como de transporte de masa; y por último III) la región controlada por la difusión en donde gobiernan los procesos de transporte de masa, claramente identificada por un incremento en la densidad de corriente (j) entregada con respecto al aumento en la velocidad de rotación (ω).

De la región cinética es posible determinar el potencial de inicio de la RRO (E_{RRO}), que en ambos catalizadores está entre 0.8 y 0.83 V vs. RHE para Pt/C ETEK y Pt/C , respectivamente. De la región controlada por la difusión se observa un incremento en las densidades de corriente con el aumento de ω . Por ejemplo, para Pt/C a un potencial de 0.1 V, a $\omega = 2000$ rpm, la densidad de corriente ($j_{RRO}^{0.1V}$) = 4.4 mA cm⁻², mientras que para Pt/C ETEK, $j_{RRO}^{0.1V} = 5.7$ mA cm⁻² (ver Tabla 5.2).

La Figura 5.6 muestra las curvas de Koutecký-Levich (ver Ecuación 1.5) calculadas a diferentes potenciales de la región mixta (Figura 5.5). Las pendientes experimentales se aproximan a la pendiente teórica calculada para una transferencia de 4 electrones, lo que indica que Pt/C y Pt/C ETEK, catalizan la reducción de oxígeno para formar agua sin pasar por la generación de H_2O_2 , de acuerdo a la Ecuación 1.1.

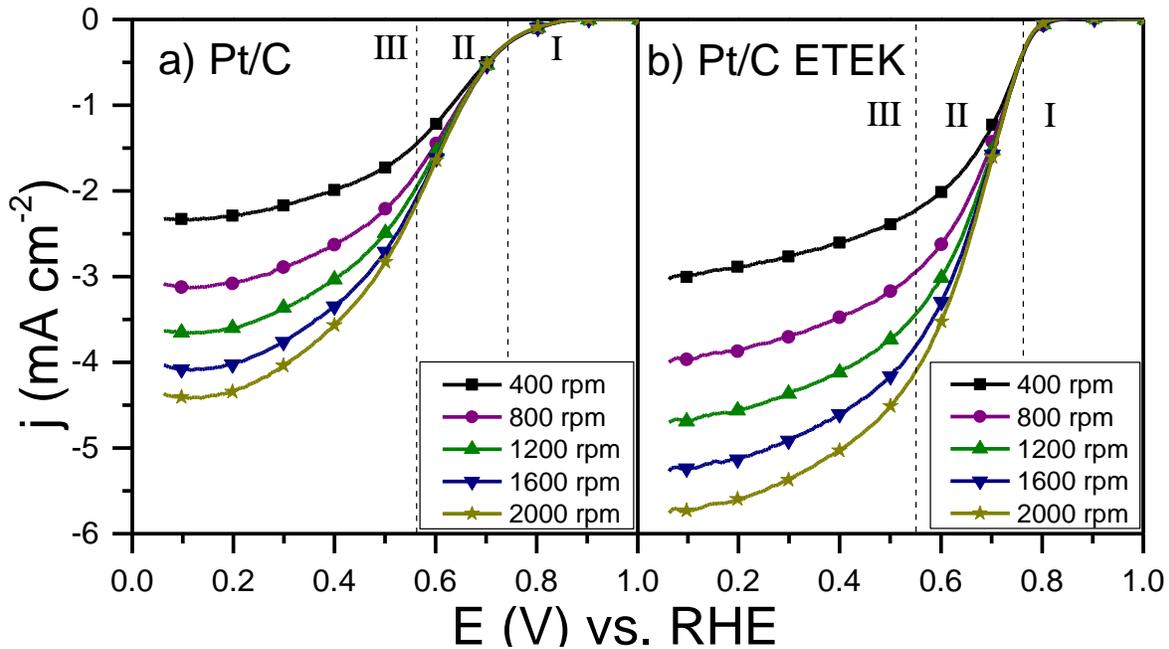


Figura 5.5. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación: a) Pt/C y b) Pt/C ETEK. ν : 5 mV s⁻¹. Electrolito: 0.5 M H₂SO₄ saturado con O₂.

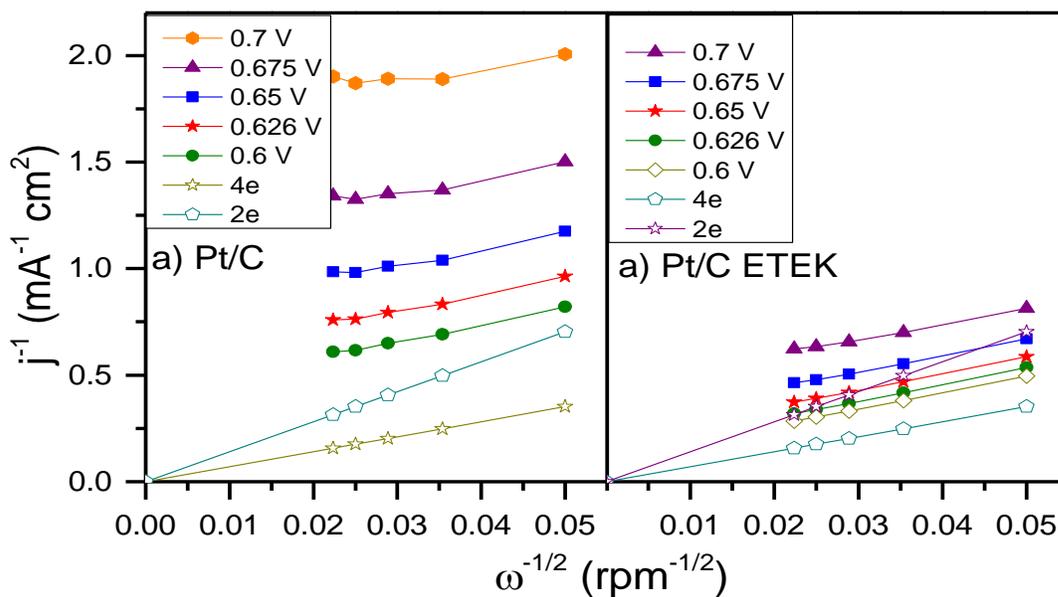


Figura 5.6. Curvas de Koutecký-Levich de a) Pt/C y b) Pt/C ETEK.

Los materiales del tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ son sistemas que hasta el momento han sido poco estudiados para este tipo de aplicaciones. En la literatura hay poca información acerca de ellos y su uso en celdas de combustible [79,80]. Previamente, se ha estudiado el comportamiento de estos catalizadores no soportados para la RRO, mostrando una buena actividad catalítica [70].

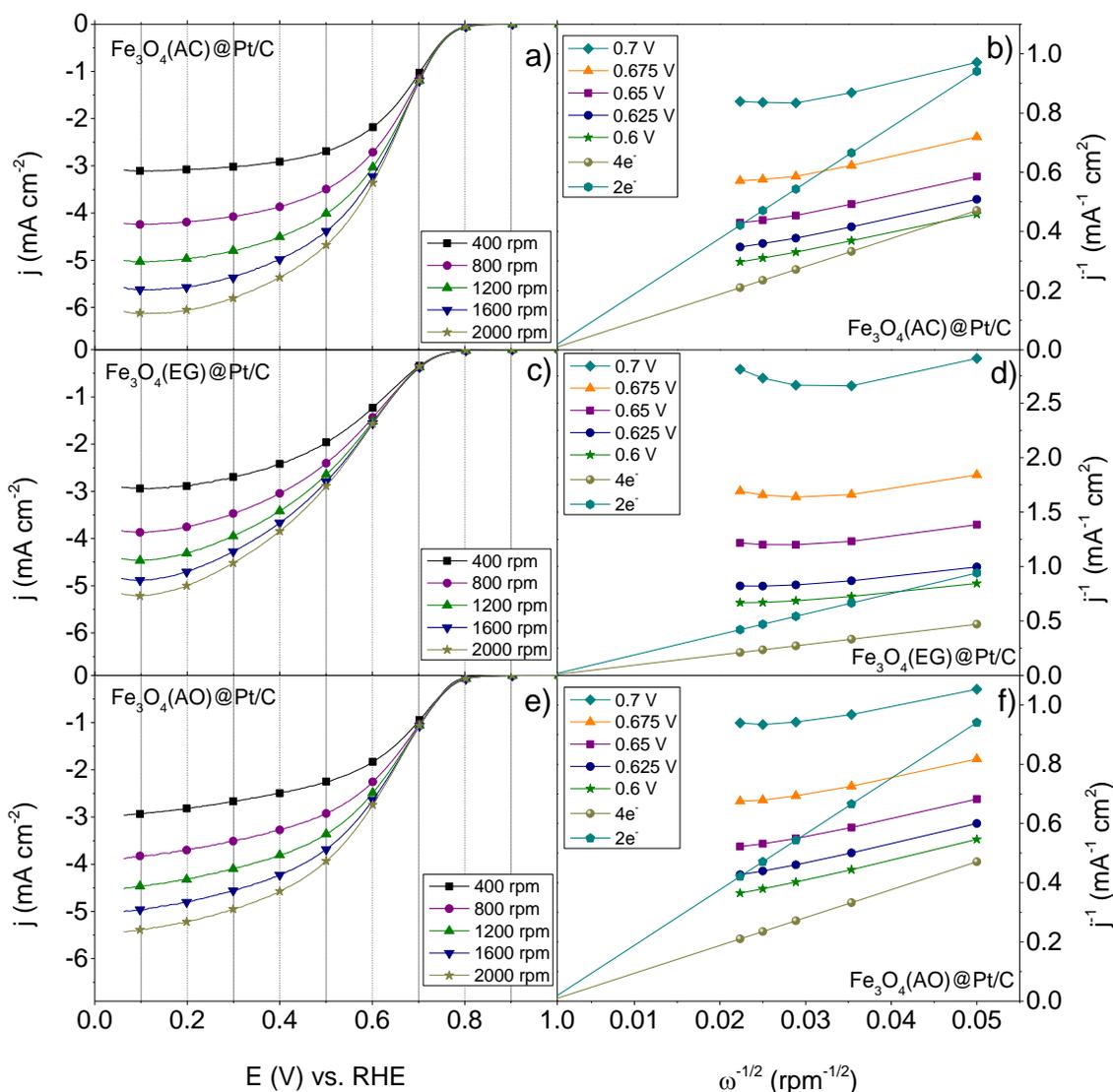


Figura 5.7. Curvas de polarización para la RRO a diferentes velocidades de rotación con el correspondiente análisis de Koutecký-Levich. a-b $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, c-d $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ y e-f $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$. Electrolito: 0.5 M H_2SO_4 saturado con O_2 . v : 5 mV s^{-1} .

La Figura 5.7 muestra los VC de la RRO, junto con las curvas de Koutecký-Levich de los catalizadores $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ (a-b), $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ (c-d) y $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ (e-f). Los tres cátodos presentan las regiones cinética, mixta y controlada por la difusión, con un E_{RRO} cercano a 0.8 V vs. RHE. Sin embargo, el material que muestra mejor desempeño en cuanto a densidad de corriente es $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, con $j_{RRO}^{0.1V} = 6.1 \text{ mA cm}^{-2}$ (ver Tabla 5.2).

Las curvas de Koutecký-Levich fueron obtenidas con potenciales de 0.7, 0.675, 0.65 0.625 y 0.6 V vs. RHE (región mixta). Los tres materiales muestran pendientes experimentales similares a la pendiente teórica calculada para un mecanismo de transferencia electrónica de 4 electrones. Ello sugiere que el mecanismo de la RRO en estos materiales se lleva a cabo de acuerdo a la Ecuación 1.1, es decir, sin la formación de H_2O_2 .

La actividad catalítica para la RRO de los materiales núcleo-coraza en la Figura 5.7 es alta, de acuerdo con los valores de j , los cuales son similares a los reportados en la literatura. Yu y colaboradores [87] reportaron la síntesis de $\text{Ag}@\text{Pt}/\text{MWCNTs}$ utilizando una relación porcentual en peso $\text{Ag}:\text{Pt}:\text{C}$ de 10:30:60, obteniendo densidades de corriente a $\omega = 1600 \text{ rpm}$ de 4 mA cm^{-2} valores inferiores a los aquí reportados. Es importante tener en cuenta la diferencia entre los núcleos utilizados (Ag y Fe_3O_4), este último siendo significativamente más económico.

Los resultados indican que materiales tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ pueden ser una opción viables para utilizarse en cátodos en celdas de combustible.

En la Figura 5.8 se muestra el comportamiento para la RRO y las curvas de Koutecký-Levich de $\text{Pd}(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ (a-b), $\text{Pd}(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ (c-d) y $\text{Pd}(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ (e-f). El material que muestra un mejor desempeño en términos de j es $\text{Pd}(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ (Figura 5.8 e) cuyo $j_{RRO}^{0.1V}$ es de 6.5 mA cm^{-2} (ver Tabla 5.2).

En lo que se refiere al análisis de Koutecký-Levich (a los mismos potenciales de la región mixta que los casos anteriores), para los tres catalizadores, las pendientes experimentales se acercan mucho a la pendiente teórica de 4 electrones. Lo que sugiere que, sin importar el surfactante empleado para la obtención del núcleo, el mecanismo de la RRO en este sistema de catalizadores núcleo-coraza procede mediante la formación de agua (Ecuación 1.1).

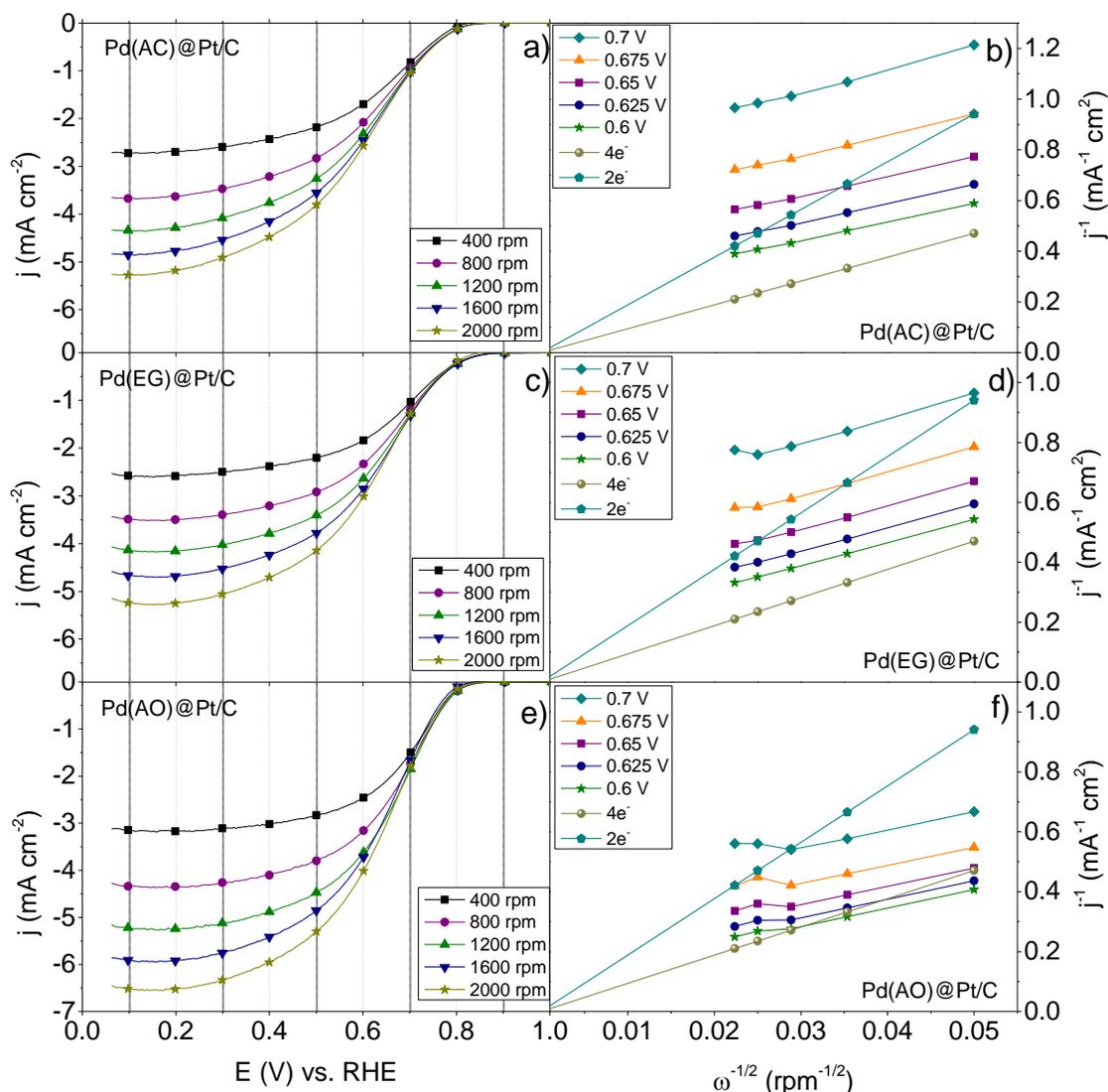


Figura 5.8. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación con el correspondiente análisis de Koutecký-Levich. a-b) Pd(AC)@Pt/C, c-d) Pd(EG)@Pt/C y e-f) Pd(AO)@Pt/C. Electrolito: 0.5 M H_2SO_4 saturado con O_2 . v : 5 mV s^{-1} .

La Figura 5.9 muestra el comportamiento para la RRO y las curvas de Koutecký-Levich de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ (a-b), $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ (c-d) y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ (e-f). En reportes previos se han sintetizado materiales de tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Pt}$ para aplicaciones en oxidación de metanol [88], para la electrólisis de agua [89] o reacciones de hidrogenación [90]. En el campo de celdas de combustible, Dhavale y Kurungot sintetizaron catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{C}$ para la RRO, los cuales mostraron actividad similar y bajo ciertas condiciones experimentales, superior a Pt/C [91].

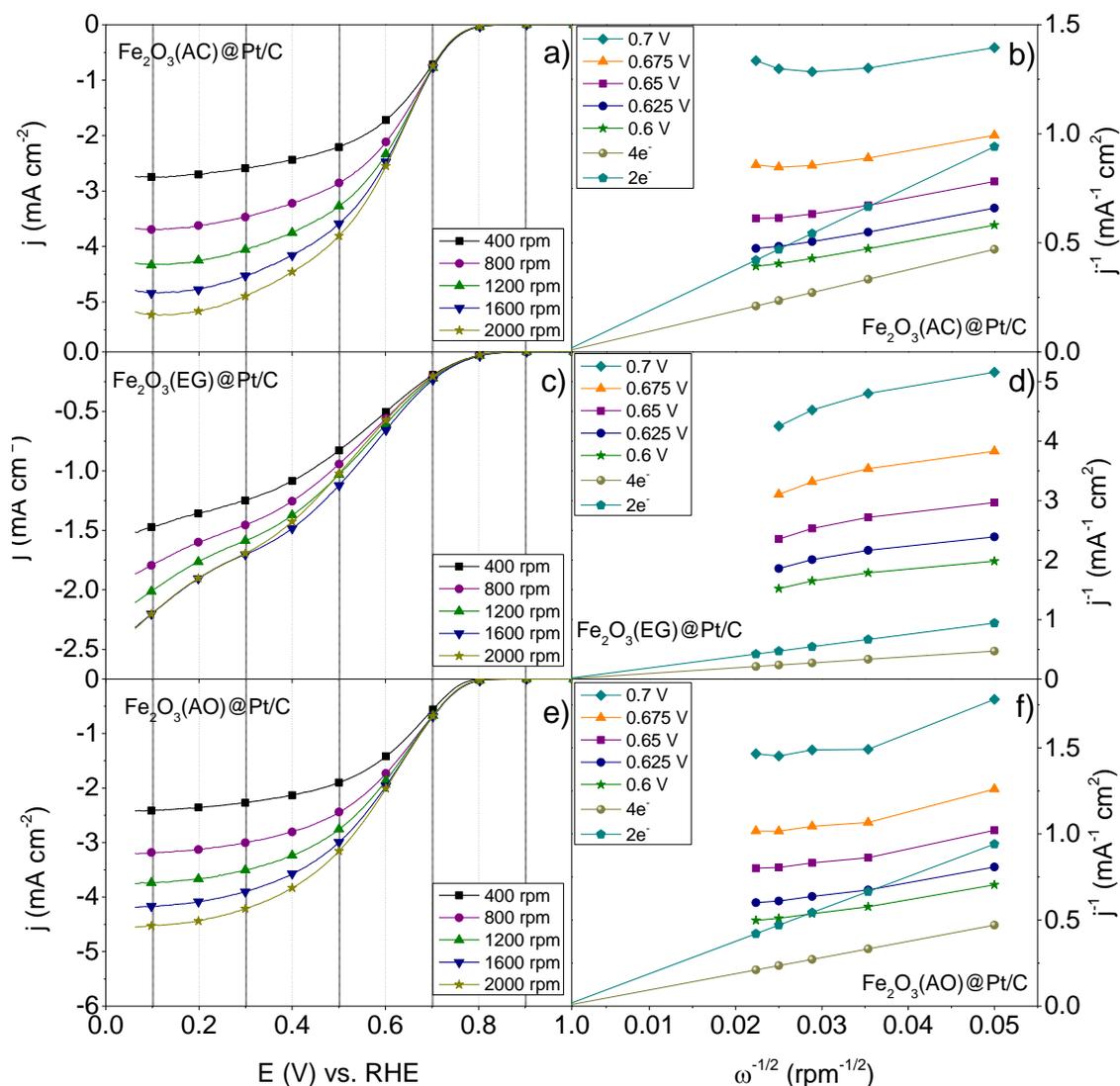


Figura 5.9. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación con el correspondiente análisis de Koutecký-Levich. A-b) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, c-d) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ y e-f) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$. Electrolito: 0.5 M H_2SO_4 saturado con O_2 . v : 5 mV s^{-1} .

Los tres catalizadores tienen un E_{RRO} cercano a 0.8 V vs. RHE. Los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ muestran las tres regiones típicas de los materiales con actividad catalítica para la RRO, mientras que el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ (Figura 5.8 c)) posee un comportamiento que indica baja actividad para la reacción, es decir, no alcanza corrientes límites, por ejemplo a 2000 rpm tiene valores más bajos que otras a menores ω indicando limitaciones para responder al transporte de masa. De los materiales

de la Figura 5.9, el más activo para la RRO es $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, con un valor de $j_{\text{RRO}}^{0.1\text{V}} = 5.2$ mA cm^{-2} (ver Tabla 5.2).

El análisis de Koutecký-Levich confirma que la RRO se lleva a cabo en $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ mediante un mecanismo de transferencia de 4 electrones, al comparar su pendiente con la teórica para $n=4$. Por su parte, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ es un material con baja actividad catalítica para la RRO, puesto que las pendientes experimentales calculadas se asemejan más a la pendiente teórica de 2 electrones. Esto significa que el material reduce el oxígeno mediante un mecanismo de transferencia de 2 electrones, es decir, con la producción de H_2O_2 que es un subproducto dañino para la celda de combustible debido a que genera sobrepotenciales y daña los componentes de la misma [92].

Tabla 5.2. Parámetros electroquímicos de la RRO en los catalizadores en medio ácido.

<i>Catalizador</i>	<i>Surfactante</i>	Potencial de inicio de la RRO E_{RRO} (V vs. RHE)	Corriente a 0.8 V $j_{\text{RRO}}^{0.8\text{V}}$ (mA cm^{-2})	Corriente a 0.1 V $j_{\text{RRO}}^{0.1\text{V}}$ (mA cm^{-2})
<i>Pt/C</i>	--	0.83	-0.09	-4.4
<i>Pt/C ETEK</i>	--	0.80	-0.04	-5.7
<i>Fe₃O₄@Pt/C</i>	AC	0.80	-0.05	-6.1
	EG	0.77	-0.02	-5.2
	AO	0.81	-0.07	-5.4
<i>Pd@Pt/C</i>	AC	0.76	-0.12	-5.3
	EG	0.83	-0.17	-5.2
	AO	0.83	-0.14	-6.5
<i>Fe₂O₃@Pt/C</i>	AC	0.80	-0.03	-5.2
	EG	0.78	-0.03	-2.2
	AO	0.80	-0.03	-4.5

En la Tabla 5.2 se presentan algunos parámetros importantes acerca de la actividad para la RRO de todos los catalizadores evaluados en medio ácido. $\text{Pd}(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ presentan la actividad catalítica más alta para la RRO (E_{RRO} y j). Es interesante que ambos catalizadores presenten actividades similares teniendo en cuenta que la magnetita no es un material que por sí solo sea catalíticamente activo. Además, es

importante resaltar la diferencia de costo entre Pd y Fe_3O_4 , siendo el óxido de hierro significativamente más económico.

En la misma Tabla se observa la tendencia previamente descrita, en donde el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{C}$ es aquel con menor actividad catalítica, puesto que la densidades de corriente a 0.9 y 0.1 V vs. RHE (regiones cinética y controlada por la difusión respectivamente) son menores comparadas con los sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/$ y $\text{Pd}@\text{Pt}/\text{C}$.

Existe una diferencia significativa en la actividad catalítica al utilizar un núcleo de Fe_3O_4 , comparado con uno de Fe_2O_3 en las estructuras $\text{M}@\text{Pt}$. Ambos óxidos de hierro poseen estructura cristalina similar, aunque el estado de oxidación del hierro es diferente. Un estudio más profundo podría revelar si efectivamente la diferencia en el estado de oxidación puede modificar favorablemente o negativamente las propiedades electrónicas de Pt y por lo tanto su actividad catalítica para la RRO.

5.2 Evaluación de la tolerancia de los materiales a la presencia de etanol

Además de la actividad catalítica de los materiales, un aspecto relevante es su selectividad para la RRO. En celdas que utilizan combustibles líquidos es posible que una fracción de este atraviese hasta el cátodo. De esta manera, en celdas DEFC, el etanol usado como combustible puede ser oxidado en el cátodo debido al efecto *crossover*. Por ello, es importante sintetizar catalizadores altamente tolerantes o selectivos para la RRO, de manera que no haya una competencia entre las reacciones de oxidación y reducción.

En la Figura 5.10 se muestra el comportamiento de a) Pt/C y b) Pt/C ETEK en presencia de etanol en la celda electroquímica. Las pruebas fueron realizadas añadiendo el combustible en una concentración 0.5 M al electrolito saturado de O_2 con $\omega = 2000$ rpm y el resultado se compara con la curva de polarización a la misma v , en ausencia de etanol (de la Figura 5.5).

Se observa que ambos cátodos no son tolerantes a la presencia del combustible puesto que el potencial de inicio de la reacción es desplazado a potenciales más negativos. Al mismo tiempo, aparece una densidad de corriente positiva en un amplio intervalo de potencial, asociado al proceso de oxidación de etanol (j_{RRO}^{EtOH}). Los valores de j_{RRO}^{EtOH} y del

desplazamiento de potencial (ΔE_{RRO}) hacia valores más negativos, se presentan en la Tabla 5.3.

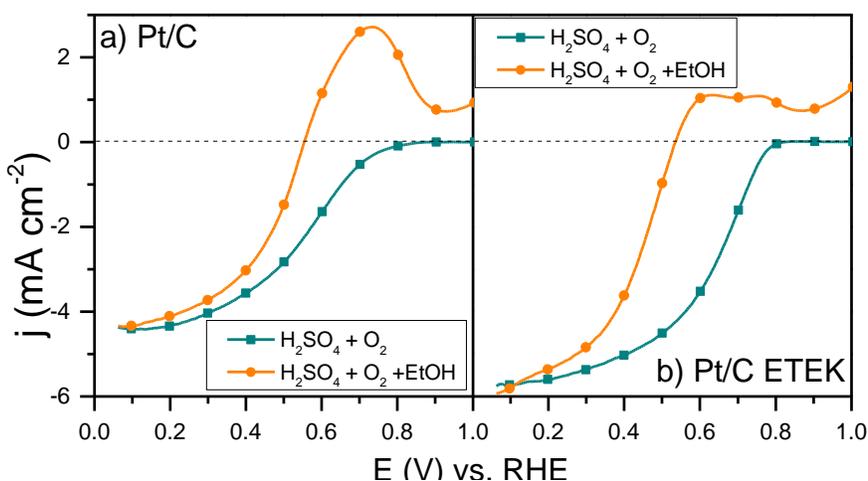


Figura 5.10. Curvas de polarización de la RRO de a) Pt/C y b) Pt/C ETEK en presencia de etanol. ν : 5 mV s^{-1} a 2000 rpm. Electrolito: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ más 0.5 M etanol a temperatura ambiente. Como comparación, se presenta la curva para la RRO en un electrolito sin etanol bajo las mismas condiciones.

La Figura 5.11 muestra el comportamiento del sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$. La respuesta electroquímica muestra catalizadores con mayor grado de tolerancia al etanol que los materiales de la Figura 5.10, es decir, selectivos hacia RRO. $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ (Figura 5.11 a)) presenta un pico de j_{RRO}^{EtOH} de baja intensidad, lo que provoca un ligero ΔE_{RRO} . Por su parte, la Figura 5.11 b) muestra que $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ es altamente tolerante a la presencia de etanol ya que las dos curvas de polarización son muy similares. Por otro lado $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ presenta un pico de densidad de corriente positiva más intenso y un mayor desplazamiento del E_{RRO} que los otros dos catalizadores (Figura 5.11 c)). En orden descendiente de selectividad se encuentran $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ y por último $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ (ver Tabla 5.3).

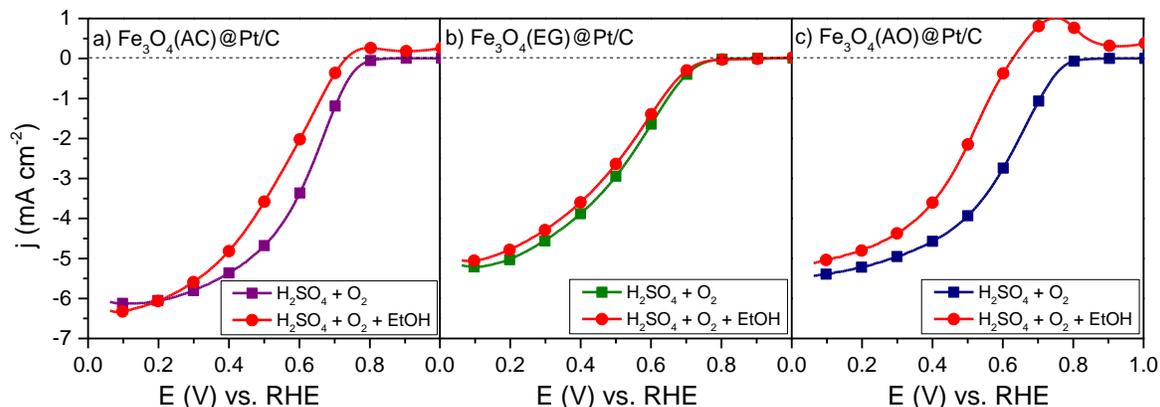


Figura 5.11. Curvas de polarización de la RRO de a) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ y c) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ en presencia de etanol. ν : 5 mV s^{-1} a 2000 rpm. Electrolito: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ más 0.5 M etanol a temperatura ambiente. Como comparación, se presenta la curva para la RRO en el electrolito sin etanol bajo las mismas condiciones.

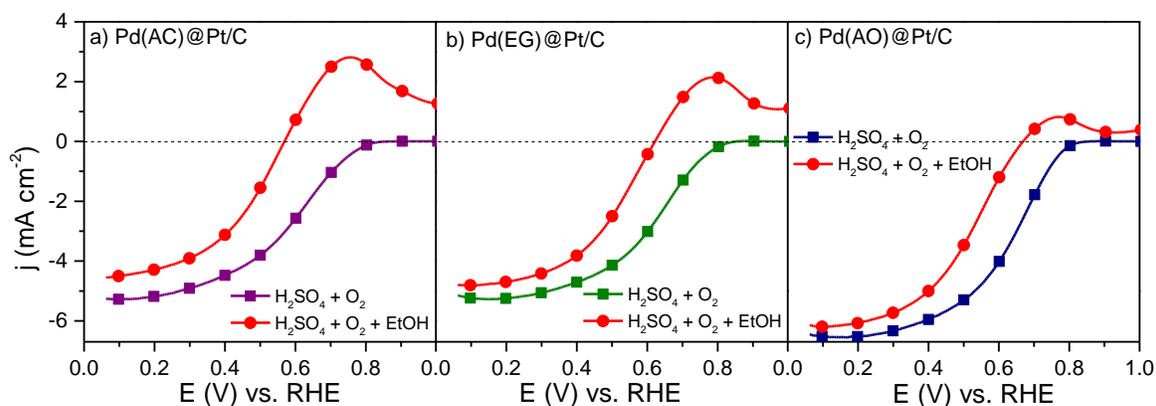


Figura 5.12. Curvas de polarización de la RRO de a) $\text{Pd}(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, b) $\text{Pd}(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ y c) $\text{Pd}(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ en presencia de etanol. ν : 5 mV s^{-1} a 2000 rpm. Electrolito: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ más 0.5 M etanol a temperatura ambiente. Como comparación, se presenta la curva para la RRO en el electrolito sin etanol bajo las mismas condiciones.

La Figura 5.12 muestra el comportamiento de los materiales del sistema $\text{Pd}@\text{Pt}/\text{C}$ sintetizados con los tres surfactantes para la RRO en presencia de etanol. Este sistema es menos tolerante comparado con el de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$. Los tres catalizadores conteniendo Pd presentan j_{RRO}^{EtOH} positivas debidas a la oxidación de etanol, así como un mayor ΔE_{RRO} (ver Tabla 5.3). El catalizador relativamente más tolerante es $\text{Pd}(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ (Figura 5.12 c)), seguido de $\text{Pd}(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Pd}(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ (Figuras 5.12 a) y b), respectivamente).

La Figura 5.13 muestra el comportamiento de los materiales del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3@Pt/C$. En la Figura 5.13 a), $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@Pt/C$ presenta una alta tolerancia a etanol, con un ligero ΔE_{RRO} . $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@Pt/C$ genera una j_{RRO}^{EtOH} positiva, además de un gran ΔE_{RRO} (Figura 5.13 b)). Del mismo modo, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AO})@Pt/C$ tiene una baja selectividad hacia la RRO en presencia de etanol en la Figura 5.13 c) (ver Tabla 5.3).

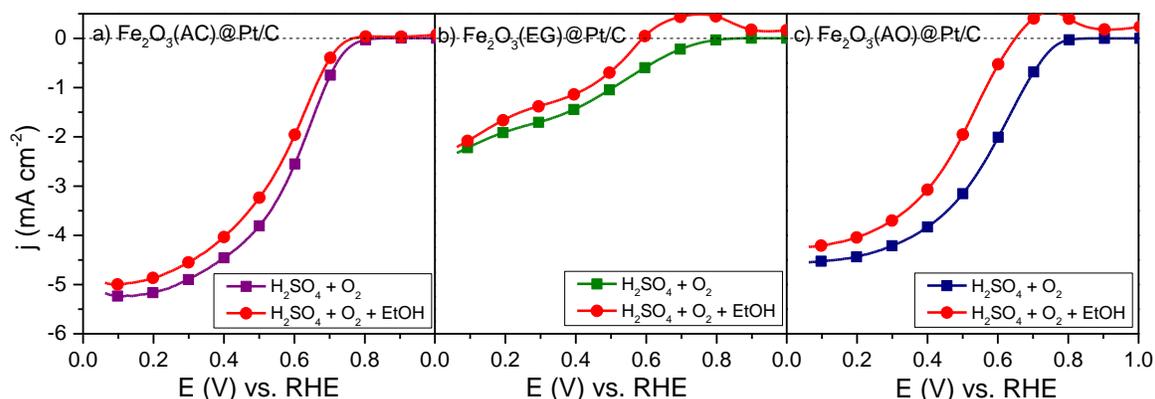


Figura 5.13. Curvas de polarización en la RRO de a) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@Pt/C$, b) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@Pt/C$ y c) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AO})@Pt/C$ en presencia de etanol. ν : 5 mV s^{-1} a 2000 rpm. Electrolito: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ más 0.5 M etanol a temperatura ambiente. Como comparación, se presenta la curva para la RRO en el electrolito sin etanol bajo las mismas condiciones.

En la Tabla 5.3 se presentan algunos parámetros importantes de la tolerancia de los catalizadores a la presencia de etanol. Como es posible observar, los materiales de los sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt/C$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3@Pt/C$ son más tolerantes que el sistema $\text{Pd}@Pt/C$ y que los catalizadores Pt/C . En general los cátodos conteniendo óxidos de hierro, presentan valores de ΔE_{RRO} pequeños en relación a los monometálicos y las núcleo-coraza con Pd. Los mejores desempeños con $\text{Fe}_3\text{O}_4@Pt/C$ se obtienen empleando EG como surfactante. Mientras tanto, AC mejora las propiedades de $\text{Fe}_2\text{O}_3@Pt/C$ en presencia de etanol.

Tabla 5.3. Parámetros electroquímicos asociados a la presencia de etanol durante la RRO.

<i>Catalizador</i>	<i>Surfactante usado para la preparación del núcleo</i>	j_{RRO}^{EtOH} ($mA\ cm^{-2}$)	ΔE_{RRO} (V)
<i>Pt/C</i>	--	2.6	0.28
<i>Pt/C ETEK</i>	--	0.6	0.25
<i>Fe₃O₄@Pt/C</i>	AC	0.2	0.08
	EG	0	0
	AO	1.1	0.19
<i>Pd@Pt/C</i>	AC	2.8	0.2
	EG	2.1	0.21
	AO	0.8	0.16
<i>Fe₂O₃@Pt/C</i>	AC	0	0
	EG	0.5	0.2
	AO	0.5	0.15

5.3 Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores soportados en CMO

En la Figura 5.14 se presentan los VC de Pt/CMO y los materiales núcleo-coraza obtenidos empleando AC como surfactante. Los materiales presentan las tres regiones características de materiales platinoides, aunque tienen una doble capa más ancha que los materiales soportados en Vulcan XC-72 (ver figura 5.1). Por lo tanto, la región de adsorción-desorción de hidrógeno es más pequeña o prácticamente inexistente para los catalizadores con óxidos de hierro. Esta amplitud en la doble capa puede deberse al comportamiento capacitivo que tiene el CMO y por el cual tiene aplicaciones en otras áreas, como en la de capacitores [93]. Los valores de ECSA calculados son de 22.9, 4.4, 14.2 y 5 $m^2\ g^{-1}_{Pt}$ para Pt/CMO, Fe₃O₄(AC)@Pt/CMO, Pd(AC)@Pt/CMO y Fe₂O₃(AC)@Pt/CMO, respectivamente (ver Tabla 5.4), valores menores que los obtenidos por sus homólogos soportados en Vulcan XC-72 (Tabla 5.4).

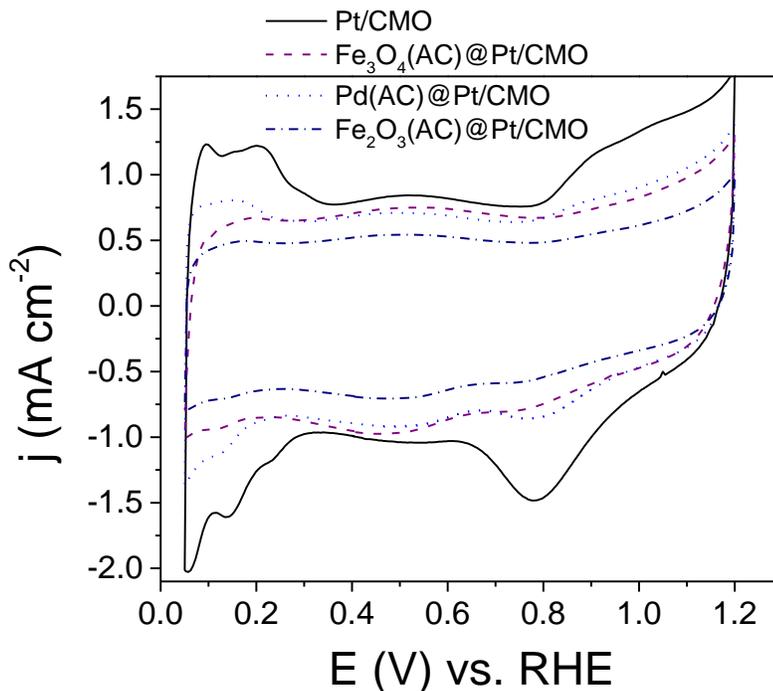


Figura 5.14. VCs de: $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$, $\text{Pd}(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$ y Pt/CMO a 20 mV s^{-1} en H_2SO_4 saturada con N_2 . v : 20 mV s^{-1} . Electrolito: H_2SO_4 saturada con N_2 .

En la Tabla 5.4 se presentan los valores de la carga de Pt, S y ECSA de los catalizadores núcleo-coraza empleando AC como surfactante soportados en CMO.

Tabla 5.4. Carga de Pt, área geométrica (S) y área electroquímicamente activas (ECSA) de los catalizadores.

Catalizador	Carga de Pt (mg)	S (cm^2)	ECSA ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}\text{Pt}$)
<i>Pt/CMO</i>	0.019	4.5	22.9
<i>Fe₃O₄(AC)@Pt/CMO</i>	0.008	0.38	4.4
<i>Pd(AC)@Pt/CMO</i>	0.01	1.5	14.23
<i>Fe₂O₃(AC)@Pt/CMO</i>	0.012	0.62	5

En la Figura 5.15 se muestran las curvas de polarización para la RRO de: a) Pt/CMO , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$, c) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$ y d) $\text{Pd}(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$, los cuales presentan las tres regiones características: cinética, mixta y controlada por la difusión. Los E_{RRO} de los

catalizadores núcleo-coraza son similares a los de los materiales soportados en Vulcan XC-72 (sección 5.1), es decir, cercanos a 0.8 V vs. RHE (ver Tabla 5.5). Por su parte Pt/CMO presenta el E_{RRO} más alto de todos los catalizadores, es decir, de 0.85 V vs. RHE. Sin embargo, la j alcanzada en los cuatro catalizadores en este soporte es menor (siendo $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$ el catalizador con la mayor densidad de corriente, $j_{RRO}^{0.1V} = 3.6 \text{ mA cm}^{-2}$) que los catalizadores soportados en Vulcan, lo que puede ser debido a una baja difusión del oxígeno sobre la superficie del electrodo o a una baja conductividad eléctrica del CMO.

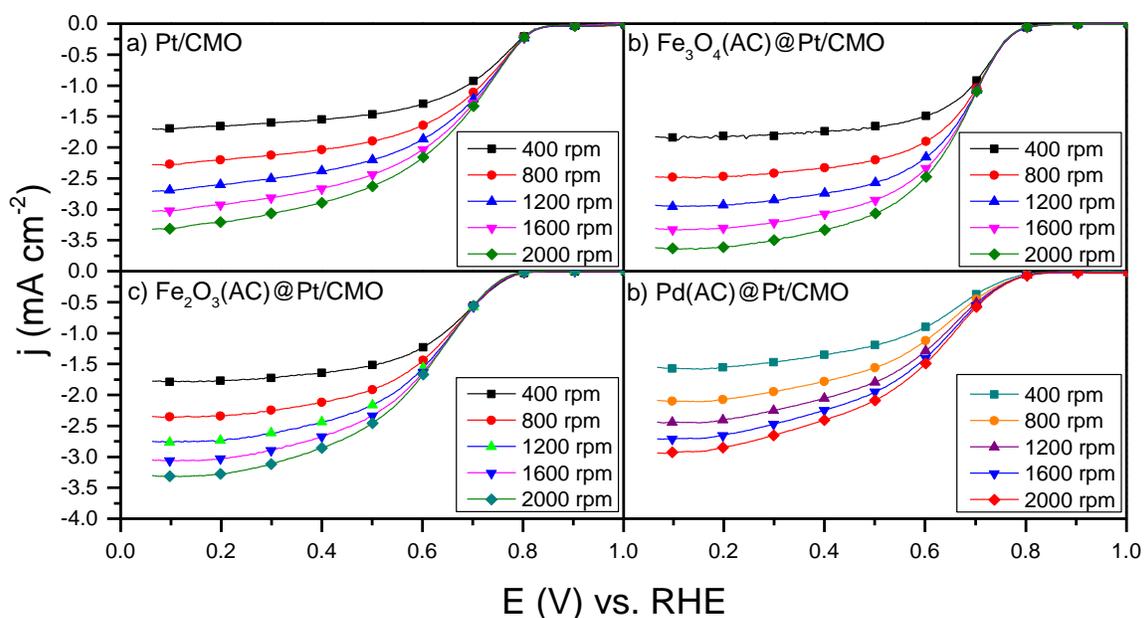


Figura 5.15. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación para a) Pt/CMO, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$, c) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$ y d) $\text{Pd}(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$. v : 5 mV s^{-1} . Electrolito: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ saturado con O_2 .

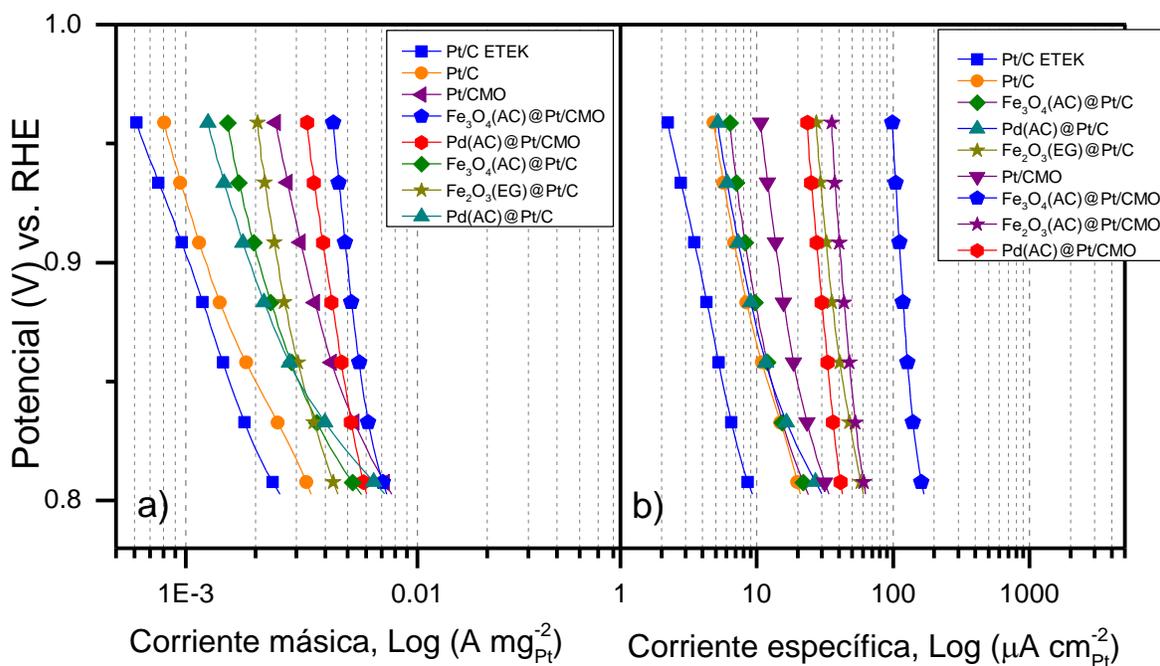
En la Tabla 5.5 se presentan algunos parámetros importantes acerca de la actividad para la RRO de los catalizadores núcleo-coraza soportados en CMO evaluados en medio ácido.

Tabla 5. 5. Parámetros electroquímicos de la RRO en los catalizadores en medio ácido.

Catalizador	Potencial de inicio de la RRO	Corriente a 0.8 V	Corriente a 0.1 V
	ERRO (V vs. RHE)	$j_{RRO}^{0.8V}$ (mA cm ⁻²)	$j_{RRO}^{0.1V}$ (mA cm ⁻²)
<i>Pt/CMO</i>	0.85	-0.22	-3.3
<i>Fe₃O₄(AC)@Pt/CMO</i>	0.82	-0.05	-3.6
<i>Pd(AC)@Pt/CMO</i>	0.82	-0.07	-2.9
<i>Fe₂O₃(AC)@Pt/CMO</i>	0.8	-0.02	-3.3

5.4 Comparación de las actividades másica y específica de los catalizadores.

Para una comparación más detallada de la actividad catalítica de los nanomateriales para la RRO se pueden graficar curvas de actividad másica y actividad específica. Esto se realiza corrigiendo los datos medidos para la RRO de acuerdo a Ecuación 1.7 y normalizando los valores de corriente entre la carga de Pt (másica) y su área real (específica), como está descrito en la sección 1.52.

**Figura 5. 16.** Curvas de actividad a) másica y b) específica de los catalizadores más activos en medio ácido.

En la Figura 5.16 a) se muestra la actividad másica de los materiales más activos. Para estos cálculos se tomaron valores de potencial entre 0.95 y 0.85 V vs. RHE. Se observa que todos los catalizadores soportados en CMO presentan la mayor actividad másica en relación a los catalizadores soportados en Vulcan XC-72 e incluso mayores que Pt/C.

De la misma manera, en la Figura 5.16 b) se muestra la actividad específica siguiendo una tendencia similar a la observada anteriormente. Esta mejora en la actividad másica y específica puede ser debida a los mesoporos del carbón, que mejoran la interacción en la interfase ionomero-catalizador-reactantes [94].

5.6 Conclusiones particulares

Los VCs en H_2SO_4 0.5 M mostraron que los catalizadores sintetizados presentan las regiones típicas de los materiales platinoides.

Los valores de ECSA de los sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Pd}@\text{Pt}/\text{C}$ fueron similares a los de Pt/C y Pt/C ETEK (entre los 20 y los $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$).

Los catalizadores del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{C}$ presentaron los valores más bajos de ECSA (entre 7 y $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$).

Pt/C y Pt/C ETEK presentaron valores de E_{RRO} cercanos a 0.85 V. Por su parte, el valor en los materiales núcleo-coraza fue de 0.8 V (vs. RHE).

Los valores de j más altos fueron los generados por los catalizadores núcleo-coraza $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Pd}(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ (6.1 y 6.5 mA cm^{-2} a 2000 rpm, respectivamente)

El análisis de Koutecký-Levich mostró que todos los materiales, a excepción de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$, promueven la RRO mediante un mecanismo de transferencia de 4 electrones, lo que significa la producción directa de H_2O .

El estudio de tolerancia a etanol indicó que el uso de nanoestructuras $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{C}$ incrementa la selectividad hacia la RRO. Los catalizadores $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ mostraron un mayor grado de tolerancia al alcohol.

Los catalizadores soportados en CMO presentaron valores de E_{RRO} cercanos a 0.8 V (vs. RHE). Sin embargo, los valores de j fueron menores que los generados por los cátodos soportados en Vulcan.

Los catalizadores soportados en CMO presentaron mayores actividades másica y específica. Particularmente, el núcleo-coraza $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ fue el de mejor desempeño.

Capítulo 6. Evaluación de la actividad catalítica para la RRO en medio alcalino

Capítulo 6. Evaluación de la actividad catalítica para la RRO en medio alcalino

El uso de celdas alcalinas AFC tiene ciertas ventajas en relación a las celdas tipo PEM, como la mejora en la cinética de las reacciones. Por ello, para este estudio se evaluaron los catalizadores en KOH 0.5 M. La Figura 6.1 muestra los VC del Pt/C y Pt/C ETEK. Se observa la presencia de las tres regiones características: i) adsorción y desorción de H₂, ii) doble capa y iii) formación/reducción de óxidos. Los valores ECSA calculados para estos materiales son de 21.8 y 23.8 m² g⁻¹_{Pt} para Pt/C y Pt/C ETEK, respectivamente (Tabla 6.1). Estos valores son similares a los calculados para estos materiales durante su evaluación en electrolito ácido (Tabla 5.1).

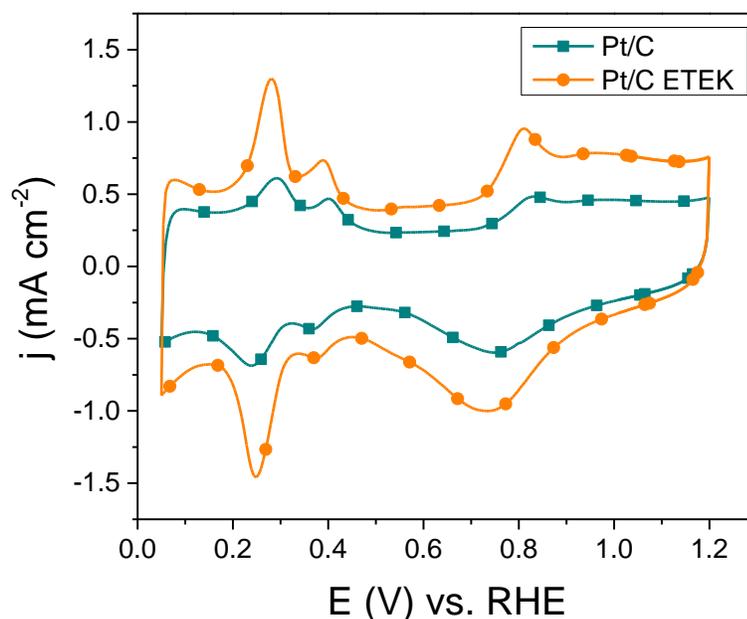
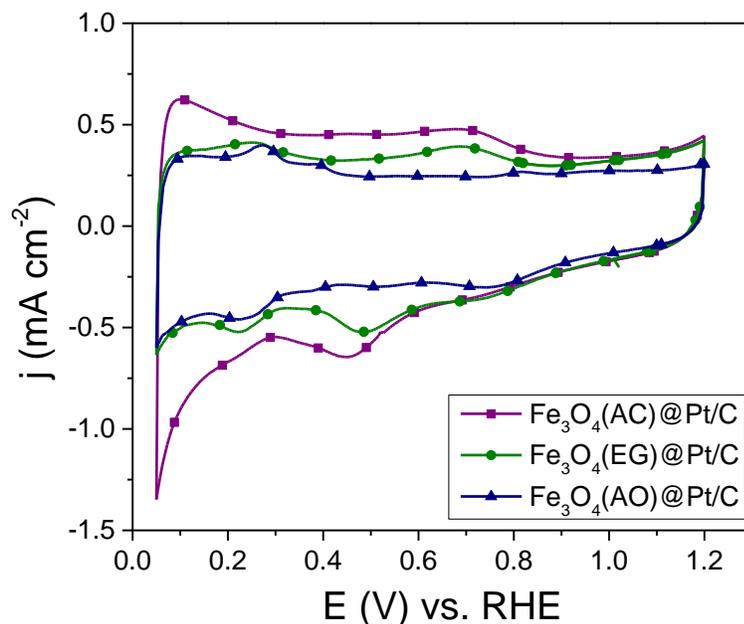


Figura 6.1. VC de Pt/C y Pt/C ETEK en KOH 0.5 M saturado de N₂. ν : 20 mV s⁻¹.

En la Tabla 6.1 se presentan los valores de la carga de Pt, S y ECSA de los catalizadores, identificados por el surfactante utilizado para la síntesis de los núcleos. Los valores de S (calculados a partir de la Ecuación 1.4) así como la carga del Pt en el catalizador son utilizados para cálculos de actividad másica y específica de los materiales.

Tabla 6.1. Carga de Pt, área geométrica (S) y electroquímicamente activa (ECSA) de los catalizadores.

Catalizador	Surfactante	Carga de Pt (mg)	S (cm ²)	ECSA (m ² g ⁻¹ Pt)
Pt/C	--	0.07	2.8	21.8
Pt/C ETEK	--	0.1	4.8	23.8
Fe ₃ O ₄ @Pt/C	AC	0.0046	1.1	24.2
	EG	0.006	1	15.3
	AO	0.0034	1.8	54.3
Pd@Pt/C	AC	0.007	2	27.6
	EG	0.0076	2.5	32.4
	AO	0.011	1.8	15.9
Fe ₂ O ₃ @Pt/C	AC	0.011	0.9	7.9
	EG	0.0044	0.8	19.1
	AO	0.003	0.7	26

**Figura 6.2.** VC de Fe₃O₄(AC)@Pt/C, Fe₃O₄(EG)@Pt/C y Fe₃O₄(AO)@Pt/C en KOH 0.5 M, saturado de N₂.
v: 20 mV s⁻¹.

En la Figura 6.2 se muestran los VC del sistema de catalizadores núcleo-coraza Fe₃O₄@Pt/C (soportados en Vulcan). En los tres materiales se observa la formación de las tres regiones características de los materiales platinoides, aunque estas no están tan bien definidas como

en la Figura 6.1). Los valores de ECSA de estos materiales son presentados en la Tabla 6.1. Los resultados varían con respecto a medio ácido en el capítulo 5. Mientras $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$ tiene un ECSA cercano en ambos electrolitos, el de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ es menor y el de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ es significativamente mayor ($54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}\text{Pt}$). El comportamiento de los catalizadores en la Figura 6.1 puede ser atribuido a la formación de la nanoestructura núcleo-coraza.

El siguiente sistema presentado es el de los catalizadores núcleo-coraza tipo $\text{Pd}@\text{Pt}/\text{C}$ soportados en XC-72 en la Figura 6.3. Se observan las regiones características, con picos de adsorción-desorción bien definidos. Los valores de ECSA calculados para estos materiales son presentados en la Tabla 6.1. En este caso, los valores determinados se aproximan a los obtenidos en medio ácido.

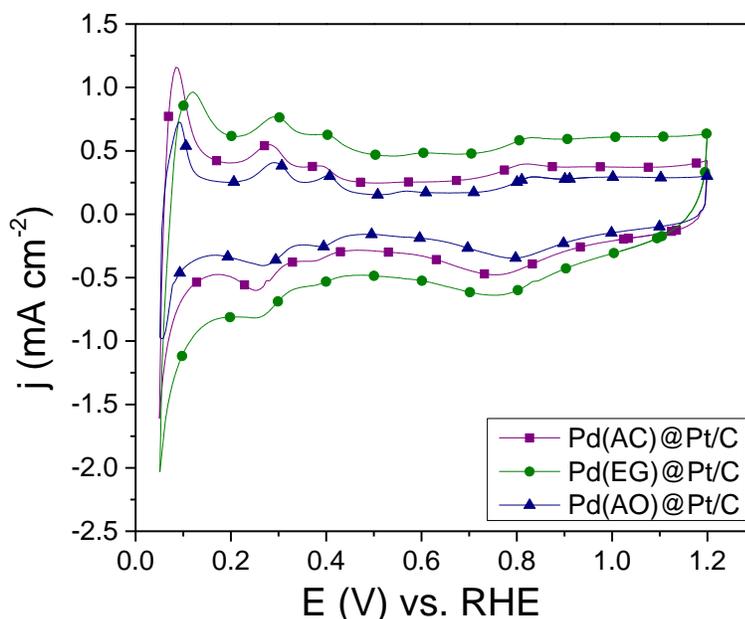


Figura 6.3. VC de $\text{Pd}(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Pd}(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Pd}(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ en KOH 0.5 M saturado de N_2 . v : 20 mV s^{-1} .

En la Figura 6.4 se muestran los VC de los catalizadores núcleo-coraza del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{C}$, los cuales tienen una región de doble capa más ancha que los materiales del sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$ (Figura 6.2). Los valores de ECSA calculados para este sistema son

presentados en la Tabla 6.1. En general, tienen los valores más bajos de área electroquímicamente activa, como fue el caso en medio ácido en el capítulo anterior.

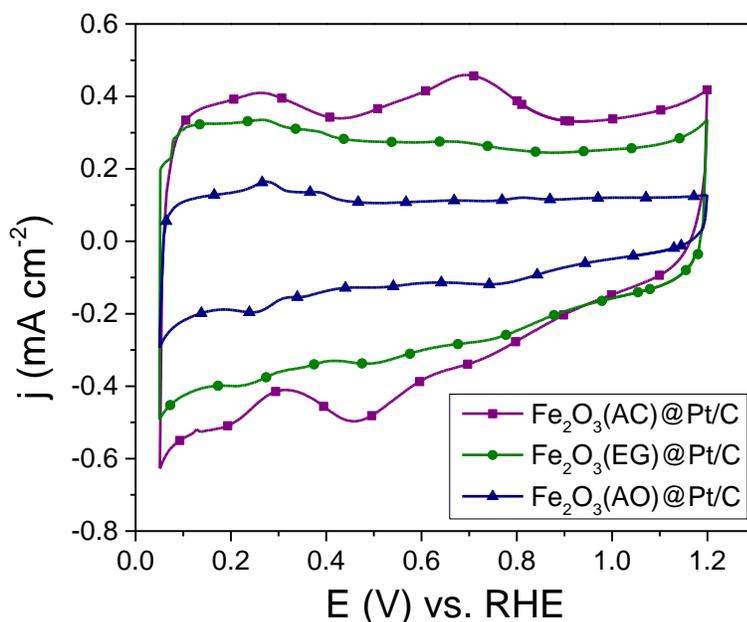


Figura 6.4. VC de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ en KOH 0.5 M saturado de N_2 . v : 20 mV s^{-1} .

En los tres sistemas se observa que los catalizadores cuyos núcleos fueron sintetizados con AO como surfactante tienen una doble capa menor. Esta tendencia también es observada en medio ácido.

6.1 Evaluación de la actividad de los catalizadores para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)

En la Figura 6.5 se presentan las curvas de polarización de los catalizadores a) Pt/C y b) Pt/C ETEK. Los valores de E_{RRO} son 0.958 y 0.968 V vs. RHE para Pt/C y Pt/C ETEK, respectivamente. La densidad de corriente entregada de estos cátodos es de $j_{RRO}^{0.1V} = 5.15 \text{ mA cm}^{-2}$ para Pt/C, mientras que para Pt/C ETEK es $j_{RRO}^{0.1V} = 4.97 \text{ mA cm}^{-2}$. Los resultados se muestran en la Tabla 6.2.

El análisis de Koutecký-Levich, realizado en la región de potencial entre 0.825 a 0.7 V vs. RHE, es mostrado en la Figura 6.6. Las pendientes obtenidas presentan linealidad y paralelismo a la pendiente teórica de 4 electrones, lo que sugiere que ambos materiales llevan a cabo la RRO de acuerdo a la Ecuación 1.2.

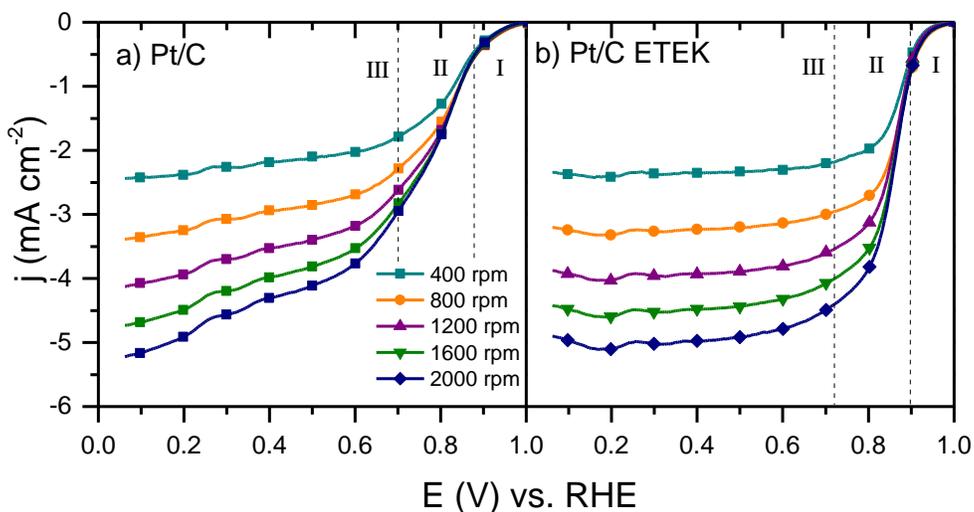


Figura 6.5. Curvas de polarización de a) Pt/C y b) Pt/C ETEK para la reducción de oxígeno en KOH 0.5 M saturado con O_2 a 5 mV s^{-1} .

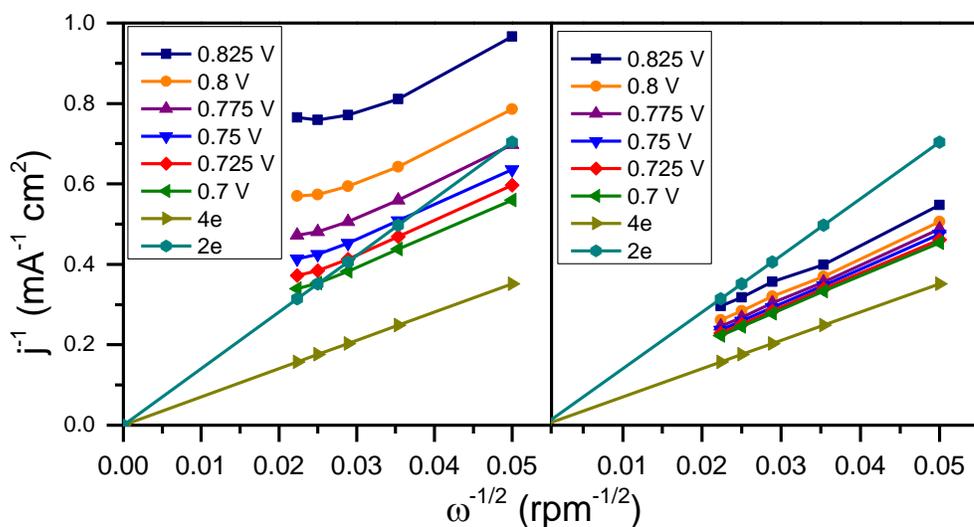


Figura 6.6. Curvas de Koutecký-Levich de a) Pt/C y b) Pt/C ETEK.

Los materiales como Fe_3O_4 han sido poco estudiados para estas aplicaciones. Sin embargo, existe un interés creciente en evaluar su desempeño para la RRO, lo mismo que para la reacción evolución de oxígeno [95]. Debido a que en medio alcalino la cinética de la RRO es más rápida que en ácido, en las siguientes figuras se estudia el comportamiento de materiales abundantes y de bajo costo (como Fe_3O_4) en estructuras núcleo-coraza conteniendo Pt. El objetivo es mantener una alta actividad catalítica, disminuyendo la carga de metal precioso.

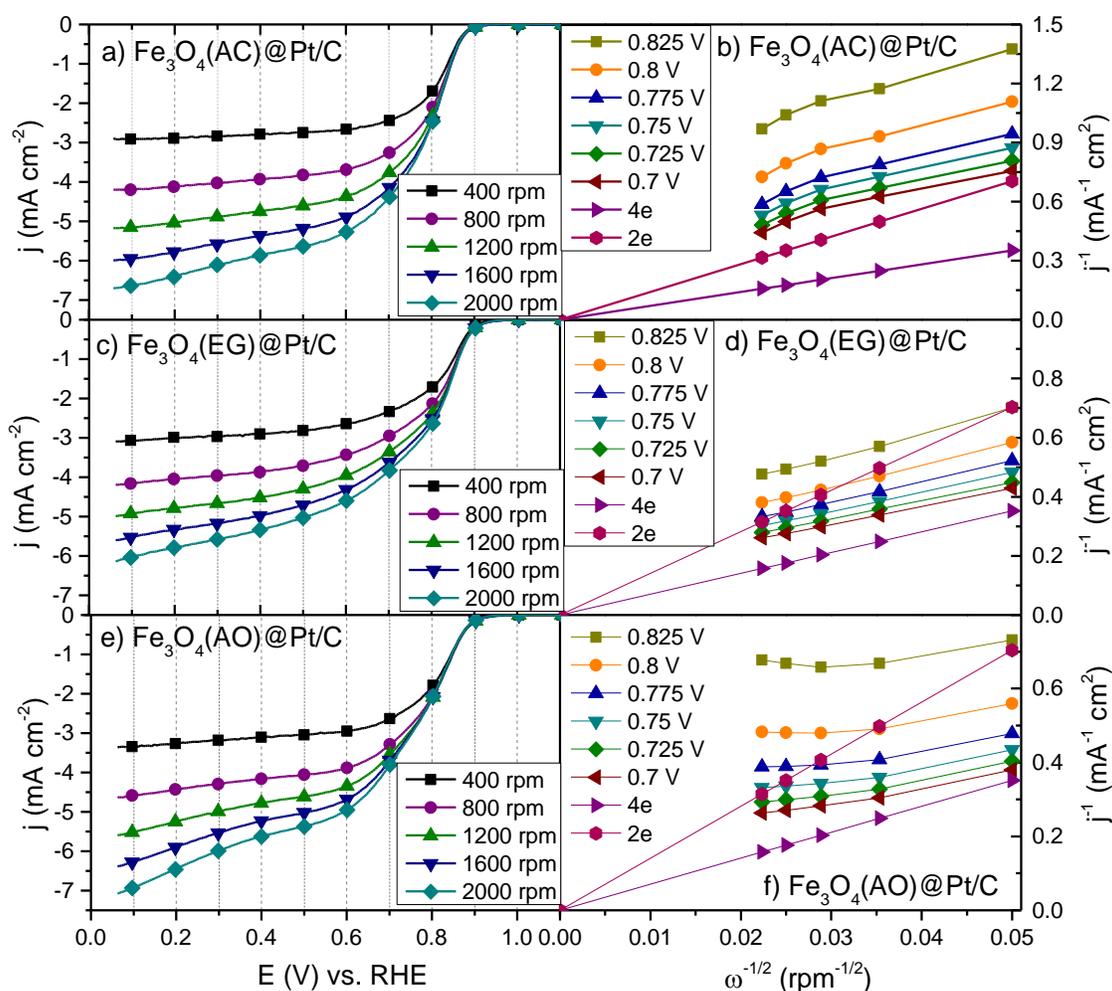


Figura 6.7. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación, con las correspondientes gráficas de Koutecký-Levich. A-b) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, c-d) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ y d-f) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$. Electrolito: KOH 0.5 M saturado con O_2 . ν : 5 mV s^{-1} .

En la Figura 6.7 se muestra la actividad catalítica de los catalizadores del sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$ para la RRO, junto con las curvas de Koutecký-Levich correspondientes: a-b) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, c-d) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ y e-f) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$. Los valores de E_{RRO} en estos catalizadores son entre 0.902 y 0.923 V vs. RHE (Tabla 6.2). El material que entregó la mayor densidad de corriente fue $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ con $j_{\text{RRO}}^{0.1\text{V}} = 6.9 \text{ mA cm}^{-2}$. Al mismo tiempo, los gráficos de Koutecký-Levich indican que el mecanismo de la RRO en los tres materiales procede mediante una transferencia de 4 electrones, de acuerdo a la Ecuación 1.2.

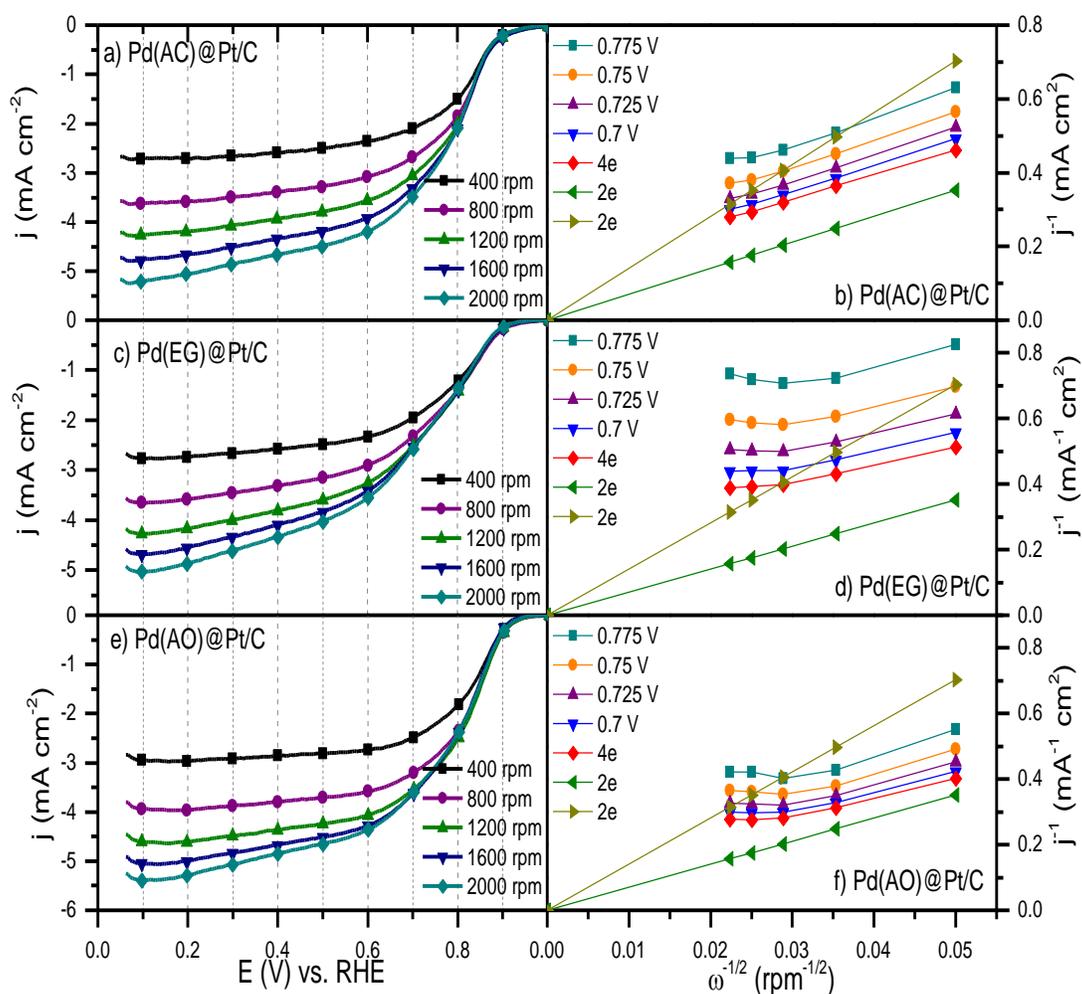


Figura 6.8. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación, con las correspondientes gráficas de Koutecký-Levich. a-b) Pd(AC)@Pt/C, c-d) Pd(EG)@Pt/C y d-e) Pd(AO)@Pt/C. Electrolito: KOH 0.5 M saturado con O_2 . v : 5 mV s^{-1} .

En la Figura 6.8 se muestra el sistema de catalizadores Pd@Pt/C. Los valores de E_{RRO} son más altos que aquellos de los cátodos conteniendo magnetita y comparables con los de Pt/C. Por ejemplo, $E_{RRO} = 0.966$ V vs. RHE en Pd(AC)@Pt/C. En cambio, es Pd(AO)@Pt/C aquel cátodo que alcanza la mayor j en este sistema, sin embargo, sus valores son menores que el sistema que contiene Fe_3O_4 , con $j_{RRO}^{0.1V} = 5.4$ mA cm⁻². El análisis de Koutecký-Levich indica que este sistema de catalizadores promueve la RRO mediante un mecanismo de 4 electrones.

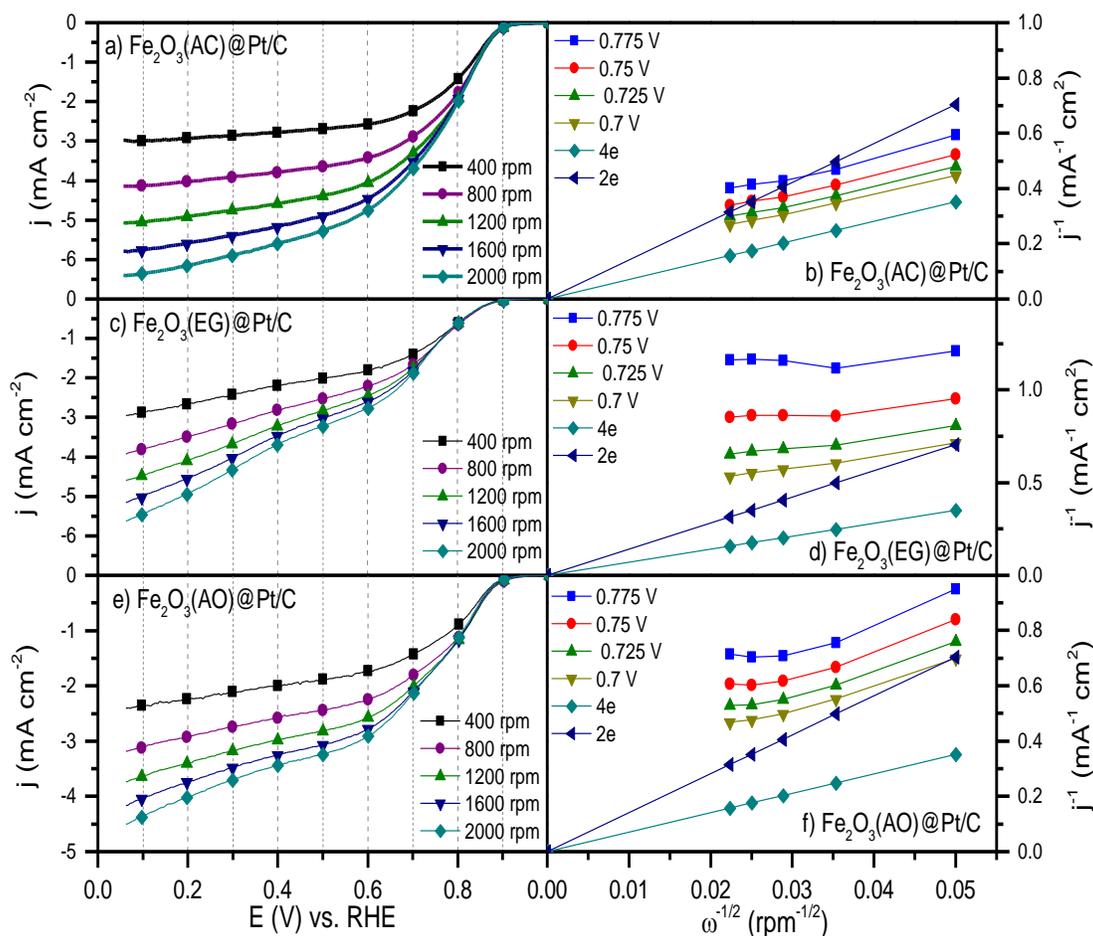


Figura 6.9. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación con las correspondientes gráficas de Koutecký-Levich. a-b) $Fe_2O_3(AC)@Pt/C$, c-d) $Fe_2O_3(EG)@Pt/C$ y d-e) $Fe_2O_3(AO)@Pt/C$. Electrolito KOH 0.5 M saturado con O_2 . v : 5 mV s⁻¹.

Algunos compuestos conteniendo Fe_2O_3 como catalizador para esta reacción en medio alcalino, han sido estudiados previamente. Re et. al. estudiaron la actividad catalítica de un

compuesto de Fe_2O_3 /polipirrol/óxido de grafeno para la reducción de oxígeno en 0.1 M de KOH, obteniendo actividades catalíticas similares a las de Pt/C [96]. Además, materiales núcleo-coraza de Fe_2O_3 @Pt han incrementado el desempeño y la actividad catalítica para la RRO comparado con un cátodo de Pt/C en electrolito ácido [91]. Sin embargo, hasta donde se ha podido revisar en la literatura, esta sería la primera ocasión que se evalúa el desempeño de un catalizador basado en Fe_2O_3 y Pt para la RRO en medio alcalino.

En la Figura 6.9 se muestra la actividad catalítica del sistema de catalizadores Fe_2O_3 @Pt/C para la RRO. En el caso de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})$ @Pt/C y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AO})$ @Pt/C (Figuras 6.9 a) y c) respectivamente), se observan curvas de polarización características de la RRO. Por su parte $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})$ @Pt/C (Figura 6.9 b)) presenta un comportamiento atípico, con curvas de polarización sin una corriente límite bien definida. La E_{RRO} es 0.922, 0.897 y 0.912 V vs. RHE para $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})$ @Pt/C, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})$ @Pt/C y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AO})$ @Pt/C, respectivamente. Además, el material que mostró mejor desempeño a lo largo de la curva es $\text{Fe}_2\text{O}_4(\text{AC})$ @Pt/C con $j_{\text{RRO}}^{0.1\text{V}} = 6.4 \text{ mA cm}^{-2}$. Así mismo, las gráficas de Koutecký-Levich muestran un mecanismo de la RRO predominantemente de 4 electrones.

Tabla 6.2. Parámetros de la RRO en los catalizadores en medio alcalino.

Catalizador	Surfactante usado para la preparación del núcleo	E_{RRO} (V vs. RHE)	Corriente medida a 0.9 V	Corriente medida a 0.1 V
			$j_{\text{RRO}}^{0.9\text{V}}$ (mA cm^{-2})	$j_{\text{RRO}}^{0.1\text{V}}$ (mA cm^{-2})
Pt/C	--	0.968	-0.4	-5.2
Pt/C ETEK	--	0.973	-0.8	-5.0
Fe_3O_4 @Pt/C	AC	0.902	-0.1	-6.6
	EG	0.922	-0.2	-6.0
	AO	0.923	-0.1	-6.9
Pd@Pt/C	AC	0.966	-0.2	-5.2
	EG	0.932	-0.1	-5.0
	AO	0.948	-0.3	-5.4
Fe_2O_3 @Pt/C	AC	0.922	-0.1	-6.4
	EG	0.897	-0.02	-5.4
	AO	0.912	-0.06	-4.3

En la Tabla 6.2 se muestran parámetros electroquímicos de la RRO en medio alcalino. De los valores de la Tabla se puede concluir que algunos de los catalizadores núcleo-coraza presentan una actividad catalítica tan alta como Pt/C y Pt/C ETEK. El sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$ tiene valores de E_{RRO} ligeramente más bajos que los monometálicos, aunque $j_{RRO}^{0.1V}$ más altos. El sistema $\text{Pd}@\text{Pt}/\text{C}$ tiene valores de E_{RRO} y $j_{RRO}^{0.1V}$ similares en relación a Pt/C y Pt/C ETEK, aunque se puede concluir que el desempeño de $\text{Pd}(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ es ligeramente más bajo que los otros dos catalizadores conteniendo Pd. En el caso de los materiales con maghemita, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ tiene el mejor desempeño, con E_{RRO} y $j_{RRO}^{0.1V}$ similares a los obtenidos con magnetita. $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ presenta un potencial de inicio muy negativo, mientras que $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ genera una densidad de corriente muy baja.

Resulta interesante que tanto Fe_3O_4 y Fe_2O_3 presenten un alto desempeño como co-catalizadores, ya que su actividad catalítica (junto con Pt) para la RRO es comparable con $\text{Pd}@\text{Pt}/\text{C}$, Pt/C y particularmente con el catalizador comercial Pt/C ETEK. Como ya se ha mencionado, estos materiales han sido poco estudiados para la RRO en medio alcalino, en nanoestructuras núcleo-coraza. Además, es importante resaltar la diferencia de costo entre los materiales aquí presentados, siendo los óxidos de hierro significativamente más económicos que Pt y Pd, lo que implica una reducción importante en el costo final de una celda de combustible.

6.2 Evaluación de la tolerancia de los cátodos a la presencia de etanol

Como quedó establecido en el capítulo 5, es importante sintetizar cátodos altamente tolerantes o selectivos para la RRO, de manera que no haya una competencia de reacciones de oxidación y reducción.

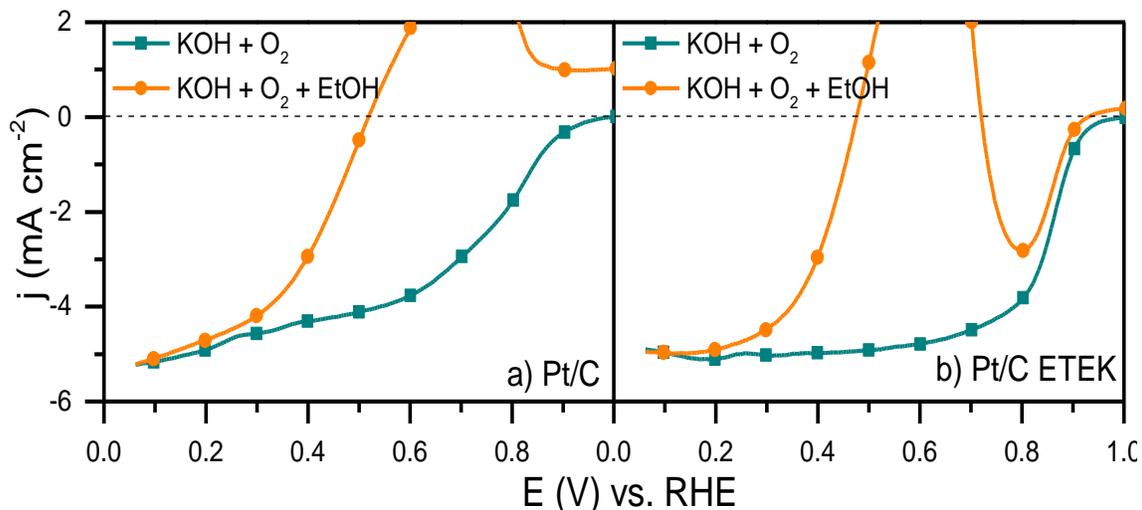


Figura 6.10. Curvas de polarización de la RRO de a) Pt/C y b) Pt/C ETEK en presencia de etanol. ν : 5 mV s^{-1} a 2000 rpm. Electrolito: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ más 0.5 M etanol a temperatura ambiente. Como comparación, se presenta la curva de la RRO en un electrolito sin etanol bajo las mismas condiciones (de la Figura 6.5).

En la Figura 6.10 se muestra el comportamiento de los materiales monometálicos en presencia de etanol en KOH saturado de O_2 : a) Pt/C y b) Pt/C ETEK. Se observa que ambos cátodos presentan una alta intensidad de j_{RRO}^{EtOH} (atribuida a la oxidación de etanol): 4.4 y 7.6 mA cm^{-2} para Pt/C y Pt/C ETEK, respectivamente (Tabla 6.3). Además, Pt/C tiene un desplazamiento importante de potencial, indicado por el valor de $\Delta E_{RRO} = 0.448 \text{ V}$, mientras que para Pt/C ETEK el valor es de 0.04 V .

En la Figura 6.11 se muestran las curvas de polarización de la RRO de los nueve catalizadores núcleo-coraza soportados en Vulcan, en ausencia y presencia de etanol ($\omega = 2000 \text{ rpm}$). La mayoría de los materiales presentan alta selectividad a la RRO, indicando tolerancia a la presencia de etanol debido a bajos valores de ΔE_{RRO} y la ausencia de j_{RRO}^{EtOH} con valores positivos (Tabla 6.3). Únicamente Pd(AC)@Pt/C presenta un comportamiento similar al Pt/C. Los materiales más tolerantes de cada sistema son: $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ y Pd(EG)@Pt/C. Es apreciable que los catalizadores núcleo-coraza resultan más tolerantes en medio alcalino que en medio ácido.

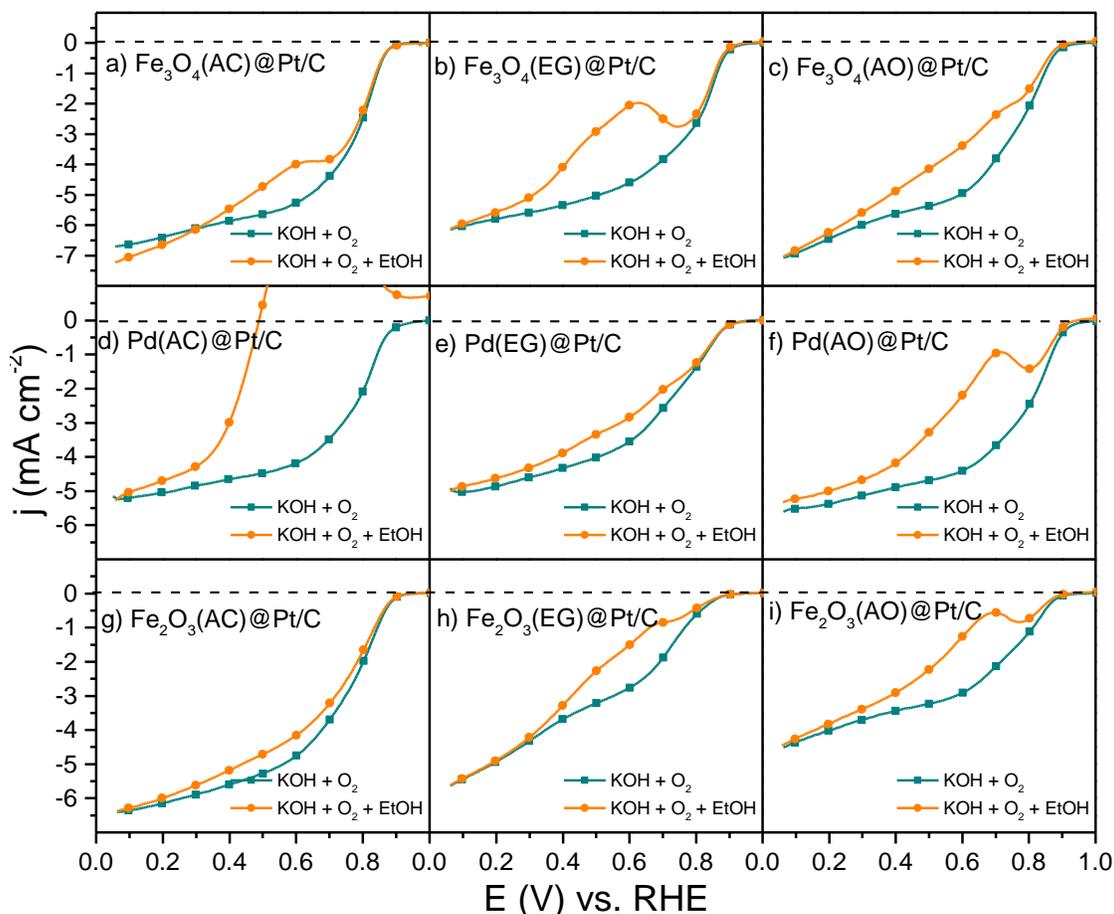


Figura 6.11. Curvas de polarización de la RRO de los catalizadores núcleo-coraza en presencia de etanol. ν : 5 mV s^{-1} a 2000 rpm. Electrolito: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ más 0.5 M etanol a temperatura ambiente. Como comparación, se presenta la curva para la RRO en el electrolito sin etanol bajo las mismas condiciones.

Tabla 6. 3. Parámetros electroquímicos asociados a la presencia de etanol durante la RRO.

Catalizador	Surfactante usado para la preparación del núcleo	j_{RRO}^{EtOH} (mA cm^{-2})	ΔE_{RRO} (V)
Pt/C	--	+4.4	0.448
Pt/C ETEK	--	+7.6	0.04
Fe_3O_4 @Pt/C	AC	-3.9	0
	EG	-1.8	0
	AO	-2.2	0.018
Pd@Pt/C	AC	+7.2	0.476
	EG	0	0
	AO	-0.9	0.02
Fe_2O_3 @Pt/C	AC	0	0.005
	EG	-0.8	0
	AO	-0.6	0.015

6.3 Evaluación de la actividad catalítica para la RRO de los catalizadores soportados en CMO

En la Figura 6.12 se muestran los VC de los catalizadores Pt/CMO, Fe₃O₄(AC)@Pt/CMO, Fe₂O₃(AC)@Pt/CMO y Pd(AC)@Pt/CMO. En el caso de Pt/CMO, es apreciable la formación de las tres regiones características de los materiales platinoides, mientras que en los catalizadores núcleo-coraza algunos picos característicos son ocultos debido a su nanoestructura. Los valores de ECSA obtenidos son de 47.8, 38.8, 20.8 y 6.8 m² g⁻¹Pt para Pt/CMO, Fe₃O₄(AC)@Pt/CMO, Fe₂O₃(AC)@Pt/CMO y Pd(AC)@Pt/CMO.

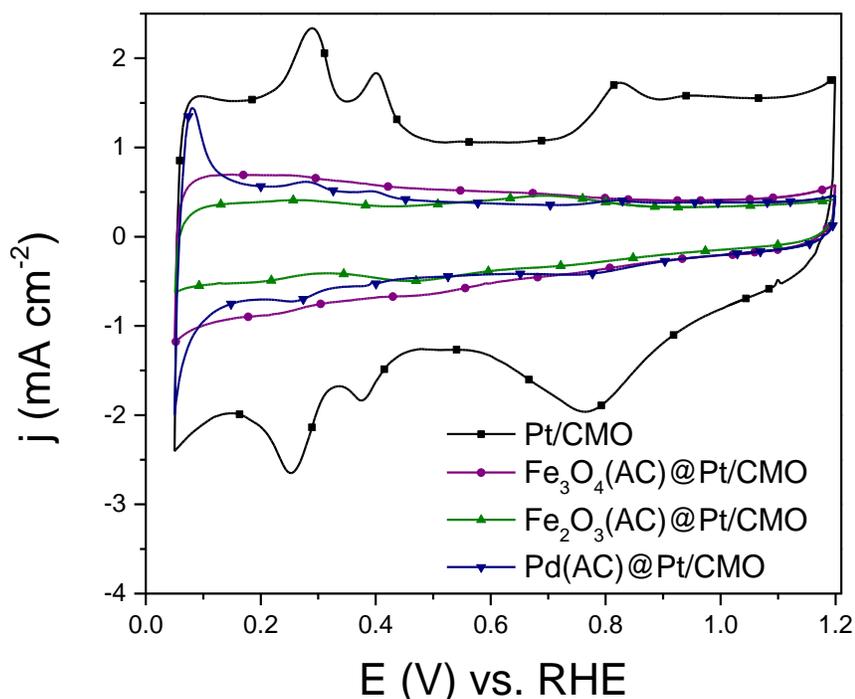


Figura 6.12. VC de Pt/CMO, Fe₃O₄(AC)@Pt/CMO, Fe₂O₃(AC)@Pt/CMO, Pd(AC)@Pt/CMO. ν : 20 mV s⁻¹. Electrolito: KOH saturado con N₂.

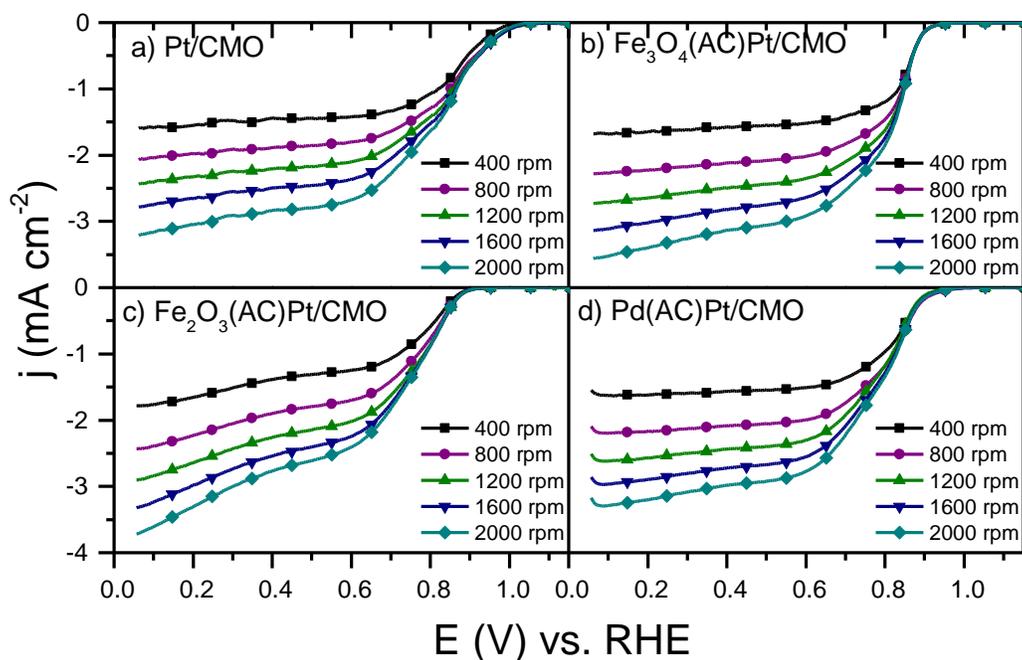


Figura 6.13. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación para a) Pt/CMO, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})\text{Pt}/\text{CMO}$, c) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})\text{Pt}/\text{CMO}$ y d) $\text{Pd}(\text{AC})\text{Pt}/\text{CMO}$. ν : 5 mV s^{-1} . Electrolito: 0.5 M KOH saturado con N_2 .

En la Figura 6.13 se muestran las curvas de polarización de la RRO de: a) Pt/CMO, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})\text{Pt}/\text{CMO}$, c) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})\text{Pt}/\text{CMO}$ y d) $\text{Pd}(\text{AC})\text{Pt}/\text{CMO}$. Los E_{RRO} de los cátodos núcleo-coraza son similares a los de los materiales soportados en Vulcan (capítulo 5), es decir, entre 0.943 V y 0.897 vs. RHE . Sin embargo, para Pt/CMO el E_{RRO} es mayor, de 1 V vs. RHE . Por su parte, la corriente alcanzada en los cuatro catalizadores en este soporte es menor, teniendo valores de $j_{RRO}^{0.1V}$ de entre 3.2 y 3.5 mA cm^{-2} (ver Tabla 6.4), lo que puede ser debido a una baja difusión del oxígeno sobre la superficie del electrodo.

Tabla 6. 4. Parámetros de la RRO en los catalizadores soportados en CMO en medio alcalino.

Catalizador	Surfactante usado para la preparación del núcleo	E_{RRO} (V vs. RHE)	$j_{RRO}^{0.9V}$ (mA cm^{-2})	$j_{RRO}^{0.1V}$ (mA cm^{-2})
Pt/OMC	--	1.015	-0.63	-3.2
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Pt}/\text{OMC}$	AC	0.928	-0.12	-3.5
$\text{Pd}/\text{Pt}/\text{OMC}$	AC	0.945	-0.14	-3.3
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Pt}/\text{OMC}$	AC	0.892	-0.03	-3.5

6.4 Comparación de actividades másica y específica de los catalizadores

En la Figura 6.14 se muestra las actividades másica a) y específica b) de los catalizadores más activos, en un rango de potencial entre 0.95 y 0.85 V vs. RHE. A bajos sobrepotenciales, Pt/CMO posee la mayor actividad másica, seguido de Pt/C, Pd(AC)@Pt/C y Fe₃O₄(AO)@Pt/C. Sin embargo, a partir de 0.91 V, Pt/C tiene una actividad másica más alta. Es interesante notar que a partir de aproximadamente 0.9 V, Fe₃O₄(AO)@Pt/C tiene la segunda actividad másica más alta, superando a Pt/C ETEK.

En cuanto a la actividad específica Pt/C y Fe₃O₄(EG)@Pt/C son los materiales con mejor desempeño, seguidos de Pt/CMO y Pd(AC)@Pt/C (a bajos sobrepotenciales), así como Fe₂O₃(AC)@Pt/C y Pt/C ETEK (a altos sobrepotenciales). Los resultados muestran que la interacción de Fe₃O₄ con Pt promueve la actividad másica y específica a niveles comparables que el de catalizadores conteniendo solo Pt. Esto indica que se puede disminuir la carga de Pt sin sacrificar el desempeño de los catalizadores.

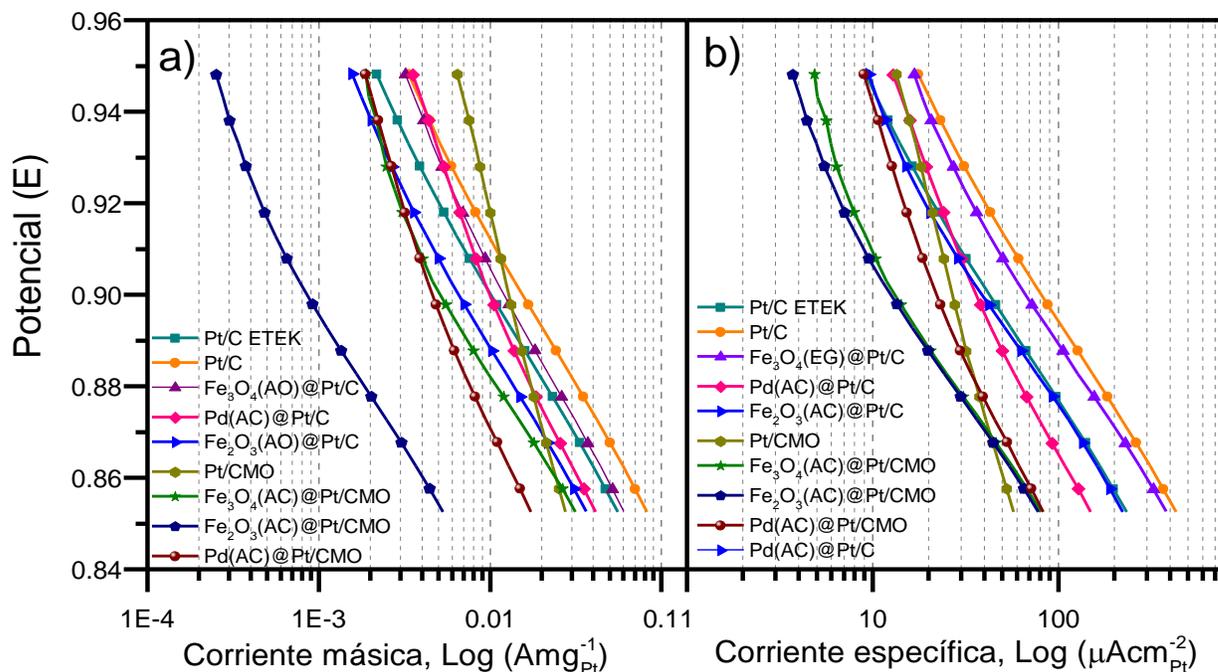


Figura 6.14. Curvas de a) actividad másica y b) actividad específica de los catalizadores más activos.

6.5 Conclusiones particulares

Los catalizadores mostraron perfiles característicos de Pt en medio alcalino.

$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AO})@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Pd}(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ presentaron valores de ECSA más altos que Pt/C y Pt/C ETEK.

Algunas estructuras núcleo-coraza mostraron actividad catalítica para la RRO tan alta como los cátodos tipo Pt/C.

La actividad catalítica para la RRO fue mayor en medio alcalino.

Se demostró mediante el análisis de Koutecký-Levich que el mecanismo de la RRO en cátodos núcleo-coraza procedió mediante la transferencia de 4 electrones.

La tolerancia de los catalizadores núcleo-coraza es más alta que la de cátodos Pt/C.

El uso de CMO incrementa los valores de E_{RRO} , pero disminuye la densidad de corriente generada.

La actividad másica y específica de diversos cátodos núcleo-coraza fue similar o mayor que la mostrada por cátodos Pt/C, particularmente en materiales conteniendo Fe_3O_4 .

Capítulo 7. Conclusiones

Capítulo 7. Conclusiones

Se sintetizaron materiales núcleo-coraza en una ruta de dos etapas. Primero, se obtuvieron núcleos de Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Pd mediante coprecipitación usando tres diferentes surfactantes (ácido cítrico, etilenglicol y ácido oleico). Después, se depositó la coraza de Pt mediante impregnación-reducción. De igual manera, se obtuvo un catalizador tipo Pt/C. Estos catalizadores fueron soportados en Vulcan XC-72 y carbón mesoporoso ordenado (CMO).

La caracterización fisicoquímica de los núcleos indicó que:

- Se obtuvieron nanoestructuras cristalinas de Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Pd, con tamaño de cristalita menor a 10 nm.
- Ha sido posible diferenciar las fases Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La caracterización fisicoquímica de los catalizadores mostró que:

- Se obtuvieron materiales cristalinos, con tamaño de cristalita menor a 7 nm.
- El análisis mediante HRTEM corroboró la formación de estructuras con tamaño de partícula nanométrico. Las imágenes en alta resolución confirmaron la formación de nanoestructuras núcleo-coraza.

La caracterización electroquímica de los catalizadores para la RRO indicó que:

- En medio ácido, las nanoestructuras $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Pd}@\text{Pt}/\text{C}$ presentaron una actividad catalítica similar o superior que los monometálicos Pt/C.
- En medio alcalino, las nanoestructuras $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Pd}@\text{Pt}/\text{C}$ mostraron una actividad catalítica similar o superior que los monometálicos Pt/C.
- Los materiales núcleo-coraza promovieron la RRO mediante un mecanismo de transferencia de 4 electrones, en ambos electrolitos, con la excepción de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$ en medio ácido.
- Las nanoestructuras núcleo-coraza mostraron una mayor tolerancia a la presencia de etanol, en relación a Pt/C.
- El grado de tolerancia fue mayor en medio alcalino, en comparación con electrolito ácido.

- En medio ácido, la actividad másica y específica de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$, $\text{Pd}(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$, fue mayor que la de Pt/C y Pt/C ETEK.
- En medio alcalino, la actividad másica y específica de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AC})@\text{Pt}/\text{CMO}$, $\text{Pd}(\text{AC})@\text{Pt}/\text{C}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{EG})@\text{Pt}/\text{C}$, fue comparable a la de Pt/C y Pt/C ETEK.

Se demostró que los óxidos de hierro Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son una alternativa viable para ser utilizados como co-catalizadores (junto con Pt) para promover la RRO.

Referencias bibliográficas

- [1] G.M. Mace, E. Terama, T. Coulson. Perspectives on International Trends and Dynamics in Population and Consumption, *Environ. Resour. Econ.* 55 (2013) 555–568.
- [2] S. Sorrell, J. Speirs, R. Bentley, R. Miller, E. Thompson. Shaping the global oil peak: A review of the evidence on field sizes, reserve growth, decline rates and depletion rates, *Energy*. 37 (2012) 709–724.
- [3] I. Chapman. The end of Peak Oil? Why this topic is still relevant despite recent denials. *Energy Policy*. 64 (2014) 93–101.
- [4] S. Shafiee, E. Topal. When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy*. 37 (2009) 181–189.
- [5] B. Ki-Moon, Powering Sustainable Energy for All, *New York Times*. (2012). http://www.nytimes.com/2012/01/12/opinion/powering%20sustainable%20energy%20for%20all.html?_r=0.
- [6] P. Gerland, N. Li, D. Gu, T. Spoorenberg, L. Alkema, B.K. Fosdick, et al. World population stabilization unlikely this century. *Science*. 346 (2014).
- [7] B. Stambouli, Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 4507–4520.
- [8] A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, et al. High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review. *J. Power Sources*. 231 (2013) 264–278.
- [9] P. de Almeida, P.D. Silva. Timing and future consequences of the peak of oil production. *Futures*. 43 (2011) 1044–1055.
- [10] M. Höök, X. Tang. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review *Energy Policy*. 52 (2013) 797–809.
- [11] L. Chiari, A. Zecca. Constraints of fossil fuels depletion on global warming projections. *Energy Policy*. 39 (2011) 5026–5034.
- [12] S. Teske, T. Pregger, S. Simon, T. Naegler, W. Graus, C. Lins, *Energy [R]evolution 2010— a sustainable world energy outlook*. *Energy Effic.* 4 (2010) 409–433.
- [13] P. de Almeida, P.D. Silva. The peak of oil production—Timings and market recognition. *Energy Policy*. 37 (2009) 1267–1276.
- [14] OECD/IEA, *World Energy Outlook 2010*, 2010.
- [15] H. Khatib, *IEA World Energy Outlook 2010—A comment*. *Energy Policy*. 39 (2011) 2507–2511.
- [16] I. Harry R. Johnson, INTEK, I. Peter M. Crawford, INTEK, I. James W. Bunker, JWBA, *Strategic Significance of America’s Oil Shale Resource*, Washington, D.C., 2004. [http://www.osti.gov/home/sites/www.osti.gov/home/files/Strategic Significance of America’s Oil Shale Resource Volume I Assessment of Strategic Issues.pdf](http://www.osti.gov/home/sites/www.osti.gov/home/files/Strategic%20Significance%20of%20America's%20Oil%20Shale%20Resource%20Volume%20I%20Assessment%20of%20Strategic%20Issues.pdf).

- [17] M.Z. Jacobson, M. Delucchi. Providing all global energy with wind, water, and solar power, Part I: Technologies, energy resources, quantities and areas of infrastructure, and materials. *Energy Policy*. 39 (2011) 1154–1169.
- [18] R. Baños, F. Manzano-Agugliaro, F.G. Montoya, C. Gil, a. Alcayde, J. Gómez. Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 1753–1766.
- [19] A.A. Bazmi, G. Zahedi. Sustainable energy systems: Role of optimization modeling techniques in power generation and supply—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 3480–3500.
- [20] G. Harlem Brundtland. *Our Common Future*. Oxford University Press, New York, 1987.
- [21] A.R. Milbrandt, D.M. Heimiller, A.D. Perry, C.B. Field. Renewable energy potential on marginal lands in the United States. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29 (2014) 473–481.
- [22] G. Cañas, Francia acelera el paso para salvar el planeta en la Cumbre de París, *El País*. (2015). http://internacional.elpais.com/internacional/2015/07/24/actualidad/1437758671_492388.html.
- [23] H.-J. Neef. International overview of hydrogen and fuel cell research. *Energy*. 34 (2009) 327–333.
- [24] J.M. Andújar, F. Segura. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 2309–2322.
- [25] A.J. Appleby. From sir William Grove to today: fuel cells and the future. *J. Power Sources*. 29 (1990) 3–11.
- [26] F.T. Bacon. Fuel cells, past, present and future. *Electrochim. Acta*, 14 (1969).
- [27] T. Mayer, D. Kreyenberg, J. Wind, F. Braun, Feasibility study of 2020 target costs for PEM fuel cells and lithium-ion batteries: A two-factor experience curve approach, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 14463–14474.
- [28] A. Kirubakaran, S. Jain, R.K. Nema. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 2430–2440.
- [29] Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S.C. Cho, X.C. Adroher. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Appl. Energy*. 88 (2011) 981–1007.
- [30] P.R. Jothi, S. Dharmalingam. An efficient proton conducting electrolyte membrane for high temperature fuel cell in aqueous-free medium, *J. Memb. Sci.* 450 (2014) 389–396.
- [31] J.E. Hu, J.B. Pearlman, G.S. Jackson, C.J. Tesluk. Evaluating the impact of enhanced anode CO tolerance on performance of proton-exchange-membrane fuel cell systems fueled by liquid hydrocarbons. *J. Power Sources*. 195 (2010) 1926–1935.
- [32] I. Get. Preparation of Nafion/Poly (ether(amino sulfone)) acid-base blend polymer electrolyte membranes and their application to DMFC. *Macromolecular Research*. 21 (2013) 1–11.
- [33] T.-C. Jao, G.-B. Jung, S.-C. Kuo, W.-J. Tzeng, A. Su. Degradation mechanism study of PTFE/Nafion membrane in MEA utilizing an accelerated degradation technique. *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 13623–13630.

- [34] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *J. Memb. Sci.* 377 (2011) 1–35.
- [35] W.D. Michalak, G.A. Somorjai. Catalysis in Energy Generation and Conversion: How Insight Into Nanostructure, Composition, and Electronic Structure Leads to Better Catalysts (Perspective). *Top. Catal.* 56 (2013) 1611–1622.
- [36] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D.J. Siegel. High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 656–75.
- [37] Y. Sun, M. Delucchi, J. Ogden. The impact of widespread deployment of fuel cell vehicles on platinum demand and price. *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 11116–11127.
- [38] S. Mukerjee, S. Srinivasan, Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells, *J Electroanal Chem.* 357 (1993) 201–224.
- [39] R.R.A. Y. Xu, M. Shao, M. Mavrikakis, in: M.T. Koper (Ed.), *Fuel Cell Catalysts. A Surface Science Approach*, John Wiley and Sons, Inc, New Jersey, 2009: pp. 271–315.
- [40] S. Back, M.S. Yeom, Y. Jung. Active Sites of Au and Ag Nanoparticle Catalysts for CO₂ Electroreduction to CO. *ACS Catal.* 5 (2015) 5089–5096.
- [41] B. Hammer, J.K. Nørskov. Theoretical Surface Science and Catalysis — Calculations and Concepts. *Advances in Catalysis.* 45 (2000) 71–129.
- [42] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 17886–17892.
- [43] A. Damjanovic, M.A. Genshaw, J.O. Bockris. Distinction between Intermediates Produced in Main and Side Electrode Reactions. *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 4057.
- [44] J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña. Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* 77 (2000) 1195.
- [45] W. Xing, G. Yin, J. Zhang. *Rotating electrode methods and oxygen reduction*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2014.
- [46] J.Z. Lei Zhang, Hui Li. Kinetics of oxygen reduction reaction on three different Pt surfaces of Pt/C catalyst analyzed by rotating ring-disk electrode in acidic solution. *J. Power Sources.* 255 (2014) 242–250.
- [47] S.J. Amirfakhri, J.-L. Meunier, D. Berk. A comprehensive study of the kinetics of hydrogen peroxide reduction reaction by rotating disk electrode. *Electrochim. Acta.* 114 (2013) 551–559.
- [48] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz. Errors in the use of the Koutecky–Levich plots. *Electrochem. Commun.* 15 (2012) 42–45.
- [49] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl. Catal. B Environ.* 56 (2005) 9–35.

- [50] C.H. Wan, C. Lou Chen Mitigating ethanol crossover in DEFC: A composite anode with a thin layer of Pt₅₀-Sn₅₀ nanoparticles directly deposited into Nafion membrane surface. *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 9515–9522.
- [51] K. Sasaki, K.A. Kuttiyiel, D. Su, R.R. Adzic. Platinum Monolayer on IrFe Core–Shell Nanoparticle Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Electrocatalysis*. 2 (2011) 134–140.
- [52] S. Alayoglu, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis, B. Eichhorn. Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nat. Mater.* 7 (2008) 333–8.
- [53] N.V. Long, T.D. Hien, T. Asaka, M. Ohtaki, M. Nogami. Synthesis and characterization of Pt-Pd alloy and core-shell bimetallic nanoparticles for direct methanol fuel cells (DMFCs): Enhanced electrocatalytic properties of well-shaped core-shell morphologies and nanostructures. *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 8478–8491.
- [54] Z. Peng, H. Yang. Synthesis and Oxygen Reduction Electrocatalytic Property of Pt-on-Pd. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 7542–7543.
- [55] P. Ochal, J.L. Gomez de la Fuente, M. Tsytkin, F. Seland, S. Sunde, N. Muthuswamy, et al. CO stripping as an electrochemical tool for characterization of Ru@Pt core-shell catalysts, *J. Electroanal. Chem.* 655 (2011) 140–146.
- [56] M. Luo, L. Wei, F. Wang, K. Han, H. Zhu. Gram-level synthesis of core–shell structured catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*. 270 (2014) 34–41.
- [57] G. Wang, H. Wu, D. Wexler, H. Liu, O. Savadogo. Ni@Pt core–shell nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction. *J. Alloys Compd.* 503 (2010) L1–L4.
- [58] X. Li, J. Liu, W. He, Q. Huang, H. Yang. Influence of the composition of core-shell Au-Pt nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Colloid Interface Sci.* 344 (2010) 132–136.
- [59] A.W. Lewera, J. Inukai, W.P. Zhou, D. Cao, H.T. Duong, N. Alonso-Vante. Chalcogenide oxygen reduction reaction catalysis: X-ray photoelectron spectroscopy with Ru, Ru/Se and Ru/S samples emersed from aqueous media. *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 5759–5765.
- [60] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. Connor. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* 104 (2004) 3893–3946.
- [61] F. Yazdani, M. Edrissi. Effect of pressure on the size of magnetite nanoparticles in the coprecipitation synthesis. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 171 (2010) 86–89.
- [62] K.Y. Suh, Y.S. Kim, H.H. Lee. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Adv. Mater.* 13 (2001) 1389–1393.
- [63] S.H. Joo, C. Pak, D.J. You, S.A. Lee, H.I. Lee, J.M. Kim, et al. Ordered mesoporous carbons (OMC) as supports of electrocatalysts for direct methanol fuel cells (DMFC): Effect of carbon precursors of OMC on DMFC performances, *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 1618–1626.

- [64] E.W.S. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C.T. Chu, D. H. Olson. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834–10843.
- [65] J. Xu, A. Wang, T. Zhang. A two-step synthesis of ordered mesoporous resorcinol-formaldehyde polymer and carbon. *Carbon* 50 (2012) 1807–1816.
- [66] I. Muylaert, A. Verberckmoes, J. De Decker, P. Van Der Voort. Ordered mesoporous phenolic resins: Highly versatile and ultra stable support materials. *Adv. Colloid Surfaces Sci.* 175 (2012) 39–51.
- [67] S.D. Sajjad, D. Liu, Z. Wei, S. Sakri, Y. Shen, Y. Hong, et al. Guanidinium based blend anion exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells (DMAFCs). *J. Power Sources.* 300 (2015) 95–103.
- [68] L. Lai, G. Huang, X. Wang, J. Weng. Preparation of Pt nanoparticle-loaded three-dimensional Fe₃O₄/carbon with high electro-oxidation activity. *Carbon.* 49 (2011) 1581–1587.
- [69] H. Sun, J. You, M. Yang, F. Qu. Synthesis of Pt/Fe₃O₄-CeO₂ catalyst with improved electrocatalytic activity for methanol oxidation. *J. Power Sources.* 205 (2012) 231–234.
- [70] N. Sanchez-Padilla, S.M. Montemayor, F.J. Rodriguez Varela, An Easy Route to Synthesize Novel Fe₃O₄@Pt Core-shell Nanostructures with High Electrocatalytic Activity. *New Mater. Electrochem. Syst.* 15 (2012) 171–179.
- [71] N.M. Sánchez-Padilla, D. Morales-Acosta, M.D. Morales-Acosta, S.M. Montemayor, F.J. Rodríguez-Varela, Catalytic activity and selectivity for the ORR of rapidly synthesized M@Pt (M = Pd, Fe₃O₄, Ru) core-shell nanostructures. *Int. J. Hydrogen Energy.* (2014) 1–9.
- [72] O.U. Rahman, S.C. Mohapatra, S. Ahmad. Fe₃O₄ inverse spinel super paramagnetic nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 196–202.
- [73] Y. Sun, M. Ma, Y. Zhang, N. Gu, Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects.* 245 (2004) 15–19.
- [74] T.K. Mahto, A. Roy, B. Sahoo, S.K. Sahu. Citric Acid Functionalized Magnetic Ferrite Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Azo Dye. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 273–280.
- [75] L. Wade, *Química Orgánica*, 5th ed., Pearson Education, Cd. de México, 2004.
- [76] R.K. Chiang, C.J. Chen, H.Y. Lai, C.C. Lin, J.S. Wang. Preparation of Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles via the Synthesis and Decomposition of Iron Fatty Acid Complexes. *Nanoscale Res Lett.* 4 (2009) 1343–1350.
- [77] Y.E. Mendili, J.F. Bardeau, N. Randrianantoandro, A. Gourbil, J.M. Greneche, A.M. Mercier, et al. New evidences of in situ laser irradiation effects on γ -Fe₂O₃ nanoparticles: a Raman spectroscopic study. *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 239–242.
- [78] L. Slavov, M.V. Abrashev, T. Merodiiska, C. Gelev, R.E. Vandenberghe, I. Markova-Deneva, et al. Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids. *J. Magn. Mater.* 322 (2010) 1904–1911.
- [79] O.N. Shebanova, P. Lazor, Raman study of magnetite (Fe₃O₄): Laser-induced thermal effects and oxidation. *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003) 845–852.

- [80] G. Colombari, P. Cherifi, S. Despert. Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets. *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 881–886.
- [81] R.P. Mark Ladd, *Structure Determination by X-ray Crystallography*, 4th ed., Springer Science Business Media, New York, 2013.
- [82] X. Teng, D. Black, N.J. Watkins, Y. Gao, H. Yang. Platinum-Maghemite Core–Shell Nanoparticles Using a Sequential Synthesis, *Nano Lett.* 3 (2003) 261–264.
- [83] C.G. Andrzej Wieckowski, Elena R. Savinova. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*. CRC Press, New York, 2003.
- [84] J. Prabhuram, T.S. Zhao, C.W. Wong, J.W. Guo, Synthesis and physical/electrochemical characterization of Pt/C nanocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources.* 134 (2004) 1–6.
- [85] C. Wang, H. Daimon, S. Sun. Dumbbell-like Pt-Fe₃O₄ nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction. *Nano Lett.* 9 (2009) 1493–1496.
- [86] L. Lai, G. Huang, X. Wang, J. Weng, Preparation of Pt nanoparticle-loaded three-dimensional Fe₃O₄/carbon with high electro-oxidation activity. *Carbon* 49 (2011) 1581–1587.
- [87] S. Yu, Q. Lou, K. Han, Z. Wang, H. Zhu. Synthesis and electrocatalytic performance of MWCNT-supported Ag@Pt core-shell nanoparticles for ORR. *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 13365–13370.
- [88] Y.T. Liu, Q.B. Yuan, D.H. Duan, Z.L. Zhang, X.G. Hao, G.Q. Wei, et al. Electrochemical activity and stability of core-shell Fe₂O₃/Pt nanoparticles for methanol oxidation. *J. Power Sources.* 243 (2013) 622–629.
- [89] X. Li, Z. Wang, Z. Zhang, L. Chen, J. Cheng, W. Ni, et al. Light Illuminated α -Fe₂O₃/Pt Nanoparticles as Water Activation Agent for Photoelectrochemical Water Splitting. *Sci. Rep.* 5 (2015) 9130.
- [90] X.G. Yanping, J. Chung, Y. Jang, S. Mao, B.M. Kim, Y. Wang. Magnetically Recoverable Nanoflake-Shaped Iron Oxide/Pt Heterogeneous Catalysts and Their Excellent Catalytic Performance in the Hydrogenation Reaction. *Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 1887–1892.
- [91] V.M. Dhavale, S. Kurungot. Tuning the Performance of Low-Pt Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrodes Derived from Fe₂O₃@Pt/C Core–Shell Catalyst Prepared by an in Situ Anchoring Strategy. *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 7318–7326.
- [92] M.S. Ono, Y. Yasuda, K. Sekizawa, N. Takeuchi, T. Yoshida. Evaluation of Pt/C catalyst degradation and H₂O₂ formation changes under simulated PEM fuel cell condition by a rotating ring-disk electrode. *Electrochim. Acta.* 97 (2013) 58–65.
- [93] F.K. Yu, J. Wang, Z.H. Huang, W. Shen. Ordered mesoporous carbon nanospheres as electrode materials for high-performance supercapacitors. *Electrochem. Commun.* 36 (2013) 66–70.
- [94] W. He, M. Chen, Z. Zou, Z. Li, X. Zhang, S.A. Jin, et al. Oxygen reduction on Pd₃Pt₁ bimetallic nanoparticles highly loaded on different carbon supports. *Appl. Catal. B Environ.* 97 (2010) 347–353.
- [95] W. Bian, Z. Yang, P. Strasser, R. Yang. A CoFe₂O₄/graphene nanohybrid as an efficient bi-functional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution. *J. Power Sources.* 250 (2014) 196–203.

[96] C.H. Suzhen Re, Shaobo Ma, Ying Yang, Qing Mao. Hydrothermal synthesis of Fe_2O_3 /polypyrrole/graphene oxide composites as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte. *Electrochim. Acta.* 178 (2015) 179-189.