



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

UNIDAD SALTILLO

**Funcionalización de Esferas Huecas de Carbono
Mesoporoso Ordenado con compuestos
organometálicos Ru-areno: evaluación electroquímica
para las Reacciones de Evolución de Oxígeno y de
Evolución de Hidrógeno como soportes de
nanocatalizadores de Pt**

Que presenta

Ing. Josué Caleb Martínez Loyola

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

EN

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y
ENERGÍA**

Directores de Tesis:

Dra. María Esther Sánchez Castro

Dr. Francisco Javier Rodríguez Varela

Me entregué de lleno a investigar y estudiar con sabiduría todo lo que se hace en este mundo. ¡Vaya carga pesada ha puesto Dios sobre los hombres para humillarlos con ella!

Agradecimientos

Con total gratitud a Dios, él mira mucho más allá de donde yo puedo ver, pensar e imaginar. Con profunda gratitud a mis padres, Jesús Martínez y Aleida Loyola, quienes me enseñaron por primera vez el valor de la iniciativa, del respeto, de la proactividad, la perseverancia y la pasión por comprender lo conocido y lo futuro a conocer. Sin ustedes nada de esto sería posible.

Mi más sincera gratitud a mis asesores, Dra. María Esther Sánchez Castro y Dr. Francisco Javier Rodríguez Varela. Gracias por ver en mi algo que probablemente no veía yo mismo cuando los conocí. Gracias por la guianza, paciencia y apoyo durante el tiempo que he sido su alumno. Valoro cada oportunidad que me han dado. Así mismo, al CONACyT por la beca otorgada durante el periodo de estudio y al CINVESTAV por la oportunidad y las facilidades para realizar la investigación.

A mis queridos hermanos, la estancia en la tierra no sería igual sin ustedes, sus ocurrencias y también diferencias. Son parte importante de mis logros. Asimismo, agradezco profundamente a mi compañera de vida, tu amor y apoyo incondicional es fundamental para dar pasos en la vida.

Agradezco sinceramente a mis amigos de la generación de maestría. Particularmente a mi amigo extrovertido, a mi amigo minerólogo y a mi amiga colombiana. Su amistad es y ha sido más que tiempos de estudio y presentaciones. Se que esto no terminará junto con la maestría. La vida siempre es mejor con un amigo.

Agradezco al Dr. Román Torres, Dra. Beatriz Escobar, Dra. Ivonne Alonso Lemus, Dra. Padmasree Karinjilottu Padmadas, Dr. Salvador Carlos Hernández y al Dr. Luis Carlos Ordóñez López por sus contribuciones valiosas a este trabajo. Aprecio el tiempo y la disposición para apoyarme y corregirme. Finalmente, agradezco a la Dra. Adriana Siller. El resultado de este trabajo indirectamente es gracias a ti. Gracias por compartir conmigo la pasión por intentar comprender lo que nos rodea.

Índice

Lista de abreviaturas.....	i
Resumen.....	ii
Abstract.....	iii
Capítulo I. Introducción.....	1
Capítulo II. Antecedentes.....	3
2.1. Electrolizadores.....	3
2.1.1. Reacción de Evolución de Oxígeno (OER).....	4
2.1.2. Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER).....	6
2.3. Carbono nanoestructurado como soporte.....	7
2.3.1. Esferas Huecas de Carbono Mesoporoso Ordenado (OMHCS).....	9
2.4. Funcionalización de nanoestructuras de carbono.....	10
2.5. Compuestos organometálicos y su interacción con estructuras de carbono.....	11
2.6. Compuestos organometálicos de Ru con ligantes areno.....	12
2.7. Materiales de carbono funcionalizados con compuestos organometálicos en electroquímica.....	14
2.8. Referencias.....	14
Capítulo III. Objetivos.....	21
3.1. Objetivo general.....	21
3.2. Objetivos específicos.....	21
Capítulo IV. Metodología.....	22
4.1. Reactivos químicos y suministros de laboratorio.....	22
4.2. Síntesis de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$ (Ru-dim) y $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3)\text{RuCl}_2]_2$ (Ru-cym).....	23
4.3. Síntesis y funcionalización de las OMHCS.....	24
4.4. Síntesis de electrocatalizadores Pt/OMHCS, Pt/OMHCS _{Ru-dim} y Pt/OMHCS _{Ru-cym} : método de polirol asistido por microondas.....	25
4.5. Caracterización fisicoquímica.....	25
4.5.1. Resonancia Magnética Nuclear (NMR).....	25

4.5.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	26
4.5.3. Espectroscopía Raman.....	26
4.5.4. Difracción de Rayos X (XRD).....	26
4.5.5. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) y análisis de Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).....	27
4.5.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM).....	27
4.5.7. Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS).....	27
4.6. Caracterización electroquímica.....	27
4.7. Referencias.....	30
Capítulo V. Caracterización fisicoquímica de Ru-dim y Ru-cym.....	32
5.1. NMR.....	32
5.2. FE-SEM y EDS.....	34
5.3. Referencias.....	36
Capítulo VI. Caracterización fisicoquímica de las OMHCS funcionalizadas.....	37
6.1. FTIR.....	37
6.2. Raman.....	38
6.3. FE-SEM y EDS.....	40
6.4. XRD.....	42
6.5. HR-TEM.....	44
6.6. XPS.....	47
6.7. Referencias.....	53
Capítulo VII. Caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores de Pt soportados.....	57
7.1. FTIR.....	57
7.2. Raman.....	58
7.3. FE-SEM y EDS.....	60
7.4. XRD.....	62
7.5. HR-TEM.....	64

7.6. XPS.....	69
7.7. Referencias.....	76

Capítulo VIII. Evaluación de la actividad catalítica de Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} para la HER y la OER.....	79
8.1. CVs de Pt/C Pt/OMHCS, Pt/OMHCS _{Ru-dim} y Pt/OMHCS _{Ru-cym}	79
8.1.1. Efecto de la ADT en el comportamiento electroquímico de Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS _{Ru-dim} y Pt/OMHCS _{Ru-cym}	81
8.2. Prueba de CO-stripping en los electrocatalizadores y el efecto de la ADT en sus valores de ECSA.....	83
8.3. Desempeño de Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS _{Ru-dim} y Pt/OMHCS _{Ru-cym} para la HER.....	86
8.4. Desempeño de Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS _{Ru-dim} y Pt/OMHCS _{Ru-cym} para la OER.....	87
8.4.1. Estimación del potencial para la electrólisis del agua en Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS _{Ru-dim} y Pt/OMHCS _{Ru-cym}	89
8.4.2. Comparación de Pt/OMHCS _{Ru-dim} y Pt/OMHCS _{Ru-cym} con el estado del arte.....	91
8.5. Referencias.....	92
Capítulo IX. Conclusiones.....	96
Productividad académica.....	97

Lista de abreviaturas

(Por sus siglas en inglés)

GHGs	Gases de efecto Invernadero
OER	Reacción de Evolución de Oxígeno
HER	Reacción de Evolución de Hidrógeno
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared simple
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
OMHCS	Esferas Huecas de Carbono Mesoporoso Ordenado
MOR	Reacción de Oxidación de Metanol
EOR	Reacción de Oxidación de Etanol
AEMEC	Celda de Electrólisis Alcalina
PEMEC	Celda de Electrólisis de Membrana de Intercambio de Protones
η^6	Enlace hexahapto coordinado
CVD	Deposición Química de Vapor
C	Vulcan XC-72
rGO	Óxido de Grafeno Reducido
RHE	Electrodo Reversible de Hidrógeno
SAED	Difracción de Electrones en Área Seleccionada
E_{onset}	Potencial de inicio de reacción
j	Densidad de corriente
iFFT	Transformada de Fourier Rápida Inversa
HAADF	Campo oscuro anular de alto ángulo
ECSA	Área Superficial Electroquímicamente Activa
ADT	Prueba de Degradación Acelerada
APT	Prueba de Protones Adjunta

Resumen

En este trabajo, se propone un nuevo procedimiento para la síntesis de electrocatalizadores para la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER) y la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER) en tres etapas: i) la síntesis de los compuestos organometálicos de Ru $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$ (Ru-dim) y $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3)\text{RuCl}_2]_2$ (Ru-cym), ii) la funcionalización de Esferas Huecas de Carbono Mesoporoso Ordenado (OMHCS), previamente sintetizadas en el laboratorio, con Ru-dim y Ru-cym para la obtención de los soportes funcionalizados $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$; y iii) la síntesis de electrocatalizadores con bajo contenido de Pt sobre OMHCS, $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ para la obtención los nanocatalizadores Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}.

En los compuestos dimetálicos de Ru, Ru-dim y Ru-cym, los ligantes areno se encuentran coordinados a los átomos de Ru de forma η^6 y los átomos de Cl puenteando a los centros metálicos. Respecto a la funcionalización de las OMHCS, Ru-cym preserva la hibridación sp^2 de las esferas, mientras que Ru-dim incrementa sus dominios sp^3 . Los análisis mediante XRD, FTIR y FE-SEM muestran la presencia de ambos compuestos organometálicos en $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$. Más aún, XPS corrobora la formación de grupos funcionales promovidos por la funcionalización, así como la presencia de especies Ru-Si debido a la presencia de trazas de Si en las OMHCS.

Después de la etapa iii), los resultados por FE-SEM y EDS sugieren que Ru-dim y Ru-cym promueven el anclaje de nanopartículas de Ru y Pt de forma eficiente sobre las OMHCS. Además, forman grupos funcionales no observados en las OMHCS sin funcionalizar. Por su parte, XRD, TEM y XPS indican la formación de fases aleadas Pt-Ru con $\sim 35\%$ de Ru aleado.

La caracterización electroquímica muestra que Pt/OMHCS_{Ru-dim} es más activo para la HER, mientras que Pt/OMHCS_{Ru-cym} lo es para la OER, respecto a Pt/C y Pt/OMHCS. Al combinar ambas reacciones, Pt/OMHCS_{Ru-cym} es el material más activo para la electrólisis del agua, con un sobrepotencial de 426 mV. Después de ADT, la actividad de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} continúa siendo mayor que la de Pt/C y Pt/OMHCS. La actividad catalítica más alta de Pt/OMHCS_{Ru-cym} y Pt/OMHCS_{Ru-dim} se atribuye en parte al mecanismo bifuncional, promovido por la funcionalización de las OMHCS con Ru-dim y Ru-cym. El mejor desempeño se observa principalmente para la OER. Sin embargo, la estabilidad electroquímica de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} debe ser estudiada con mayor detalle, con el objetivo de mejorarla.

Abstract

Herein, we propose a novel procedure for the synthesis of electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction (HER) and the Oxygen Evolution Reaction (OER) in a three-steps process: i) synthesis of the $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$ (Ru-dim) and $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3)\text{RuCl}_2]_2$ (Ru-cym) organometallic compounds, ii) the functionalization of the Ordered Mesoporous Carbon Hollow Spheres (OMHCS), previously synthesized in our laboratory, with Ru-dim and Ru-cym to obtain the $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ and $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ functionalized supports; and iii) the synthesis of low Pt-content electrocatalysts on OMHCS, $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ and $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ to obtain the Pt/OMHCS, Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ and Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ nanocatalysts.

The organometallic compounds Ru-dim and Ru-cym are dimetallic, where the Ru atoms are coordinated with the arene ligands by η^6 bonds, being amorphous in nature. In the functionalization process, Ru-cym preserve the OMHCS sp^2 hybridization, while Ru-dim increases their sp^3 domains. XRD, FTIR and FE-SEM show the presence of both organometallic compounds at $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ and $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$. Furthermore, XPS corroborates the formation of functional groups promoted by the functionalization, as well as the presence of Ru-Si species due Si presence in OMHCS.

After stage iii), FE-SEM and EDS results show that Ru-dim and Ru-cym efficiently promote the anchoring of Ru and Pt nanoparticles on OMHCS. Additionally, they form surface functional groups not observed in non-functionalized OMHCS. Meanwhile, XRD, TEM and XPS indicate the formation of Pt-Ru alloyed phases with $\sim 35\%$ alloyed Ru.

Electrochemical characterization shows that Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ is more active for HER, while Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ is more active for OER, relative to Pt/C and Pt/OMHCS. By combining both reactions, Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ is the most active material for the water splitting, with an overpotential of 426 mV. After ADT, Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ and Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ activity continues to be higher than that of Pt/C and Pt/OMHCS. The higher catalytic activity of Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ and Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ is attributed in part to the bifunctional mechanism, promoted by functionalization of OMHCS with Ru-dim and Ru-cym. The best performance is observed mainly for the OER. However, the electrochemical stability of Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ and Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ should be studied in greater detail, with the aim of improving it.

Capítulo I. Introducción

La generación de energía limpia y la protección del medio ambiente son dos de los desafíos más urgentes de la sociedad en el siglo XXI. Desde hace décadas, la generación de energía utilizando fuentes alternativas ha tomado una creciente atención debido a la necesidad de reducir las emisiones de GHGs [1]. En este sentido, el uso de las tecnologías del hidrógeno como las celdas electroquímicas exponen una solución prometedora a la generación de energía y a la problemática ambiental, ya que transforman la energía química en electricidad de forma eficiente y con bajas emisiones contaminantes [2].

El hidrógeno es considerado como portador de energía y ha sido utilizado como un combustible verde para la generación de energía en dispositivos como celdas de combustible. En la electrólisis, el hidrógeno puede ser producido utilizando energía generada por fuentes renovables como la solar y eólica; por lo tanto, entre diversos beneficios se considera un proceso prometedor para un futuro energético sustentable.

Dos de las principales reacciones electroquímicas estudiadas e involucradas en la generación de hidrógeno como almacenamiento de energía, son las relacionadas a la electrólisis del agua en los electrolizadores: i) la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER); y ii) la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER) [3,4]. En general, la OER limita la eficiencia de los electrolizadores debido a su cinética de reacción lenta, mientras que la HER resulta ser varios órdenes de magnitud más rápida. Diversos electrocatalizadores han sido estudiados para promover la HER y la OER. Entre ellos, el platino (Pt) es el más utilizado debido a su alta actividad catalítica respecto a otros metales [5], sin embargo, la principal limitante del Pt es su baja disponibilidad y su alto costo respecto a otros materiales [6]. Por ello, se han estudiado diferentes metodologías para reducir la cantidad de Pt en los electrocatalizadores, haciéndolos más económicos y manteniendo (o incrementando en algunos casos) su actividad catalítica.

Recientemente se ha descrito la funcionalización de nanoestructuras de carbono, soportes de nanopartículas, con compuestos organometálicos de rutenio (Ru). Dentro de los principales efectos generados por la funcionalización se encuentran: i) la formación de sitios metálicos así como la creación de fases aleadas Pt-Ru; ii) la formación de grupos funcionales OH, C-H, COOH, que

anclan nanopartículas en la superficie del carbono; y iii) el incremento de interacciones metal-soporte que promueven las reacciones electroquímicas. El resultado electroquímico indica el incremento en la actividad catalítica de los nanocatalizadores soportados en Vulcan y rGO funcionalizados para diferentes reacciones en celdas de combustible [7,8].

La funcionalización de nanoestructuras de carbono es una línea de investigación ampliamente estudiada, sin embargo, la funcionalización de los soportes de carbono con compuestos organometálicos ha sido relativamente poco estudiada. De lo descrito en la literatura, hasta ahora se sabe que los compuestos organometálicos de metales de transición mejoran las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de los soportes. Con base en lo anterior, en este trabajo se describe el efecto de funcionalizar OMHCS con dos compuestos organometálicos de Ru, Ru-dim y Ru-cym, en la síntesis de electrocatalizadores de Pt y en la actividad catalítica para la HER y la OER.

Capítulo II. Antecedentes

La energía y el medio ambiente son dos de las preocupaciones más importantes actualmente en la sociedad. Los combustibles fósiles son la base para la generación de energía eléctrica, lo cual está ligado al cambio climático y a la creciente concentración de GHGs, tópicos que son de preocupación global [9]. Esto ha promovido la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías que generen energía eléctrica utilizando recursos renovables.

Uno de los principales retos relacionados con la generación, conversión y almacenamiento de energía empleando sistemas alternativos es el diseño de nanomateriales activos para las reacciones de conversión de interés. Por ejemplo, en sistemas electroquímicos, la eficiencia de las reacciones está limitada por las propiedades fisicoquímicas y electrocatalíticas de los electrocatalizadores empleados en ánodos y cátodos. En este sentido, uno de los retos en la producción de hidrógeno y oxígeno es el desarrollo de tecnologías eficientes y menos contaminantes. De entre ellas, la electrólisis del agua es un proceso limpio que requiere el uso de electrocatalizadores con alta actividad catalítica y estabilidad electroquímica [10].

2.1. Electrolizadores

Uno de los procesos electroquímicos más conocidos es la electrólisis, que consiste en pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos sumergidos en una sustancia iónica, lo cual separa las moléculas del medio [11]. Dado que los primeros electrolizadores fueron desarrollados a principios del siglo XIX y que utilizaban electrolitos ácidos que corroían los electrodos [12], en 1973 Russell desarrolló el primer electrolito polimérico sólido, presentando ventajas en su uso en electrolizadores como: i) la generación de productos con alta pureza y ii) la capacidad de trabajar a mayor densidad de corriente y mayor presión de operación [13].

En un electrolizador, durante el proceso de electrólisis de moléculas de H₂O, la OER ocurre en el ánodo y la HER en el cátodo, es decir, se producen oxígeno e hidrógeno. Los electrolizadores se clasifican según su temperatura de operación y la membrana utilizada. Dentro de los electrolizadores de baja temperatura se encuentran los de Membrana de Intercambio de Protones

(PEMEC) y los de Membrana de Intercambio Aniónico (AEMEC) [12]. La Figura 2.1 ilustra un electrolizador AEMEC. En medio alcalino ocurren las reacciones 2.1-2.3.

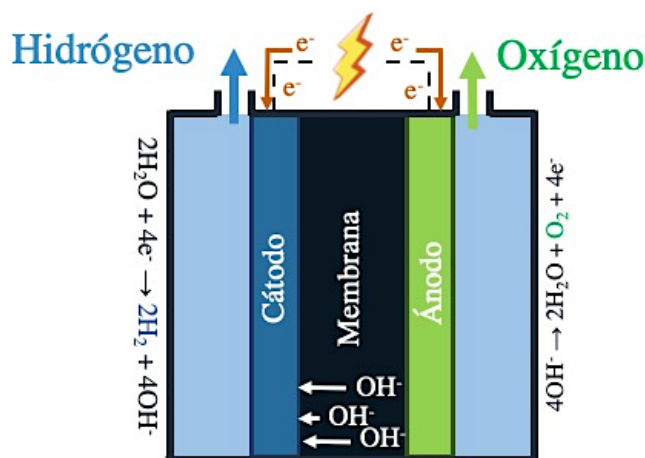
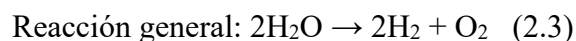
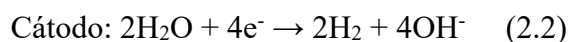
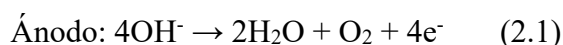


Fig. 2.1. Ilustración de un electrolizador AEMEC.



En los electrolizadores AEMEC, la Membrana de Intercambio de Aniones se encuentra colocada entre el ánodo y el cátodo. Al aplicar una corriente eléctrica en éstos, el agua se electroliza en hidrógeno y oxígeno promoviendo la difusión de iones hidroxilo del ánodo al cátodo [14]. La temperatura del proceso está limitada por las propiedades de la membrana, siendo por lo general menor a 100 °C [12]. En general, la eficiencia de los electrolizadores está limitada por la cinética lenta de la OER. Por ello, se requiere el desarrollo de electrocatalizadores que la promuevan reduciendo su sobrepotencial.

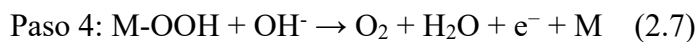
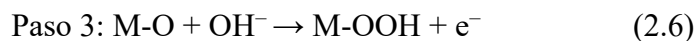
2.1.1. Reacción de Evolución de Oxígeno (OER)

La OER es una reacción importante debido al uso que tiene el oxígeno en la generación de energía alternativa. Una de las ventajas de la electrólisis del H₂O es que el oxígeno generado es de

alta pureza y puede ser utilizado en sistemas de conversión y almacenamiento de energía electroquímica, como celdas de combustible [15] y baterías metal-aire [16], sin necesidad de procesos de purificación.

En condiciones alcalinas, la OER se basa en una reacción de transferencia de 4 electrones donde los grupos OH⁻ se oxidan como se muestra en la reacción (2.1). La reacción es altamente dependiente del pH del electrolito y en condiciones ácidas y neutras dos moléculas de H₂O se oxidan produciendo 4H⁺, O₂ y 4e⁻. El proceso de la OER cinéticamente favorable ocurre a través de reacciones de múltiples pasos con un solo electrón transferido en cada uno [17]. Por lo tanto, la acumulación de energía en cada paso hace que la cinética de la OER sea lenta, dando como resultado un mayor sobrepotencial.

El potencial de inicio teórico de la OER es 1.23 V vs. RHE [18]. Las reacciones 2.4-2.7 muestran uno de los posibles mecanismos de reacción en medio alcalino, donde M representa un sitio catalítico activo en la superficie de un electrocatalizador [19].



En condiciones alcalinas, la oxidación de iones hidroxilo comienza con la formación de especies OH⁻, seguido de su desprotonación y oxidación adicional para generar los intermediarios M-O, M-OOH, resultando finalmente en la producción de O₂.

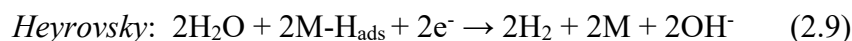
Hasta la fecha, diferentes óxidos metálicos como RuO₂, MnO₂, NiO y Co₃O₄ han sido utilizados como catalizadores para la OER y han mostrado una alta actividad electrocatalítica [20]. Además, metales como Ir y Ru han mostrado una actividad catalítica mayor respecto a los óxidos metálicos, sin embargo, son poco abundantes y por ello son costosos [21]. Por lo tanto, se requiere el

desarrollo de nuevos electrocatalizadores que incrementen la actividad catalítica para la OER y que sean de menor costo que aquellos a base de metal puro.

2.1.2. Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER)

La HER es considerada como uno de los procesos más limpios para la producción de hidrógeno molecular [22]. Hoy en día con la expansión del uso de la energía solar, eólica y otras fuentes de energía alternativa, la electrólisis del agua contribuye con un 4% a la producción de hidrógeno a nivel mundial [23]. Se espera que este porcentaje aumente en las próximas décadas ya que la electrólisis del agua ocurre de forma óptima en un vasto rango de pH y al amplio reservorio de agua en el mundo. Inclusive, la electrólisis es utilizada para la potabilización de agua no apta para consumo humano [24]. Sin embargo, para poder competir con otras tecnologías de producción de hidrógeno, principalmente la de reformado de gas natural con vapor, el costo por producto de la electrólisis del agua debe reducirse en gran medida, lo que depende directamente de la eficiencia de los electrocatalizadores para la OER y HER.

Un electrocatalizador ideal requiere un voltaje teórico de 0 V vs. RHE [25]. Al liberar una molécula de H₂ se transfieren dos electrones. En medio alcalino, la HER puede ser descrita mediante la reacción 2.2. Las reacciones 2.8-2.10 describen los pasos elementales de diferentes mecanismos propuestos por Volmer, Heyrovsky y Tafel respectivamente:



Donde M representa un sitio activo y M-H_{ads} representa un intermediario adsorbido en la superficie del electrodo [26]. De acuerdo a la ecuación 2.8 (paso de Volmer), la especie adsorbida H_{ads} se produce inicialmente luego de la primera transferencia de electrones. La segunda etapa es la generación de hidrógeno molecular (H₂), mediante un mecanismo que puede proseguir por dos posibles rutas: i) la combinación de un protón con una especie de H_{ads} (paso Heyrovsky); y ii) la combinación directa de dos especies de H_{ads} vecinas (paso Tafel).

Algunos metales de transición como Co, Ni, Mn, Fe, Mo y Cu han sido empleados como electrocatalizadores potenciales para la HER. Sin embargo, su baja conductividad y escasos sitios activos han limitado su aplicación a mayor escala [27]. Por otro lado, el Pt es considerado como el electrocatalizador más activo para la HER, debido a su rápida cinética de adsorción y recombinación de intermediarios de reacción [28]. Por ello, parte de la investigación global se ha centrado en el desarrollo de materiales base Pt, considerando la necesidad de reducir los costos de nanocatalizadores basados en este metal. La Figura 2.2 muestra diagramas tipo Volcano de diferentes elementos y óxidos de metal para la OER y HER, donde una posición más cercana a la cima se relacionan con una actividad catalítica mayor para la reacción.

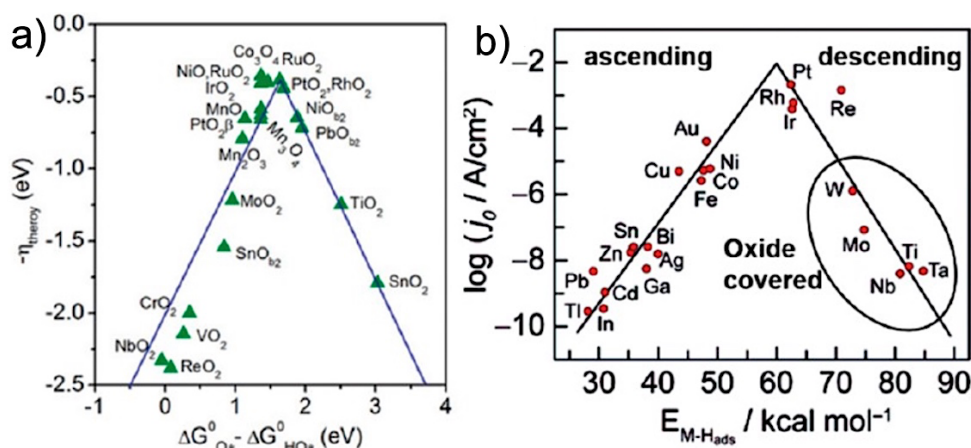


Fig. 2.2. Diagramas tipo Volcano mostrando a) la energías de enlace de M-O/M-OH en algunos óxidos metálicos durante la OER; y b) energías de enlace M-H para varios elementos metálicos durante la HER [20].

2.3. Carbono nanoestructurado como soporte

El desarrollo de materiales de carbono activados comenzó durante la primera guerra mundial. Aunque el propósito de estos materiales inicialmente fue su uso en máscaras de gas, se descubrió que podían ser utilizados como catalizadores y como soportes para metales [29]. La impregnación de metales en materiales de carbono se realizó inicialmente para aumentar la actividad catalítica del carbono en sí. Durante más de un siglo los materiales de carbono se han utilizado industrialmente como catalizadores o soportes de catalizadores.

El desarrollo de la nanotecnología y con ello las técnicas de síntesis y caracterización correspondientes ha dado lugar a rápidos avances tecnológicos y científicos en años recientes [30]. Sin embargo, el mayor logro de la comunidad científica es la aplicación práctica de los nanomateriales. En electrocatálisis, las nanoestructuras de carbono han sido utilizadas ampliamente como soportes debido a sus propiedades físico y electroquímicas. Los materiales de carbono pueden clasificarse de la siguiente forma: i) (0D) negro de carbón, ii) (1D) nanotubos, iii) (2D) grafeno, óxido de grafeno o iv) (3D) carbón mesoporoso o grafito [29].

Además de su estructura porosa y su química de superficie, los materiales de carbono presentan diversas ventajas para ser utilizados como soportes: i) proveen sitios para el anclaje de nanopartículas metálicas, ii) son estables en medios ácidos y alcalinos, iii) son estables a altas temperaturas, iv) se pueden sintetizar para obtener con diferentes morfologías (grafeno, nanotubos, placas, fibras, etc), v) poseen alta área específica, vi) son conductores eléctricos y vii) el costo de algunos materiales como el negro de carbón es generalmente más bajo que el de otros soportes catalíticos convencionales en otras aplicaciones como zeolitas, alúminas, entre otros [29].

Tabla 2.1. Propiedades de diferentes alótropos de carbono [31,32].

Material	Método de síntesis	Área específica (m²/g)	Conductividad eléctrica (S/cm)
SWCNT	CVD	1300	10 ⁷
MWCNT	CVD	450	2.4x10 ⁸
Grafeno	CVD	1500	2x10 ⁹
Óxido de grafeno	Reducción química	423-3100	9.8x10 ⁷
Vulcan XC-72	Horno negro	254	2.8x10 ⁴
Carbón mesoporoso	Pirólisis	3290	10 ⁷

Es bien sabido que las aplicaciones de los materiales se determinan por sus propiedades y éstas están relacionadas principalmente con sus estructuras. Diversos estudios han demostrado el efecto de la geometría del soporte de carbono en sus propiedades fisicoquímicas. Se ha reportado que diferentes características de los soportes como el grosor, topología y volumen influyen en el anclaje de nanopartículas metálicas [29]. En la Tabla 2.1 se muestran algunas propiedades de los principales alótropos del carbono.

De entre los diferentes soportes de carbono nanoestructurado, las propiedades de las Esferas Huecas de Carbono Mesoporoso Ordenado (OMHCS) como su alta área específica (Tabla 2.1), baja densidad, abundante espacio vacío interior, así como sus propiedades ópticas y catalíticas las hacen candidatas para diferentes aplicaciones, entre ellas la electrocatálisis [33,34].

2.3.1. Esferas Huecas de Carbono Mesoporoso Ordenado (OMHCS)

Las OMHCS son esferas de carbono huecas con alta área específica (entre 670 y 1800 m²/g) [35]. La morfología esférica y mesoporosa es un factor que influye en la dispersión de carga y transferencia de iones. En general, los mesoporos poseen mejores propiedades difusivas en comparación a los microporos [36], lo que tiene un efecto positivo para promover reacciones electroquímicas. En la Figura 2.3 se muestran micrografías SEM y TEM de OMHCS.

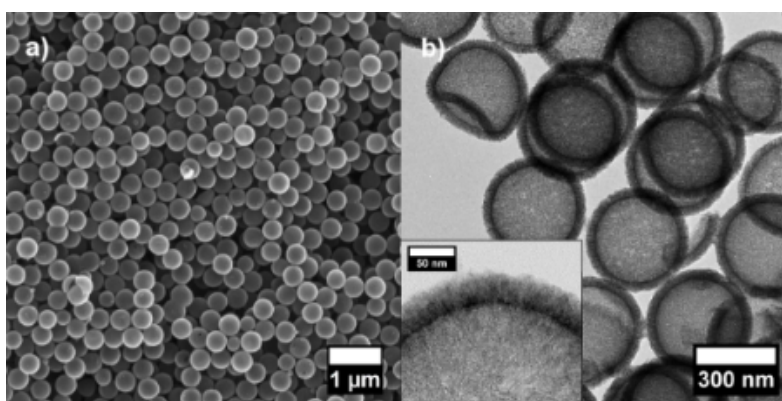


Fig. 2.3. Micrografías a) SEM y b) TEM de OMHCS [37].

Las OMHCS han sido utilizadas como electrocatalizadores libres de metal para diferentes reacciones electroquímicas y como soportes para electrocatalizadores metálicos. El resultado ha sido el incremento en la actividad catalítica [38,39]. Diversos estudios indican la presencia de dominios grafiticos en la red de las OMHCS (un bajo grado de defectos), similar al de estructuras de carbono utilizados ampliamente, como es el caso de Vulcan XC-72 [40,41], lo que influye en su desempeño electroquímico. Por ello, son candidatas prometedoras para su uso como soportes de nanocatalizadores en reacciones electroquímicas.

2.4. Funcionalización de nanoestructuras de carbono

La funcionalización de nanoestructuras de carbono se ha convertido en una estrategia útil para mejorar sus propiedades al modificar su superficie para aplicaciones específicas. Se define como funcionalización al cambio de las propiedades superficiales de un material mediante interacciones químicas [42]. Alrededor de la década de los 60's, W. Coughlin reportó un documento histórico donde describe que la actividad y la selectividad de los catalizadores de carbono están relacionadas con su química superficial y sus propiedades electrónicas [43].

La adición de grupos funcionales en la superficie provoca la modificación de las propiedades del material, es decir, se puede diseñar para permitir su aplicación ventajosa en reacciones previamente establecidas [44]. Por ejemplo, la absorción en materiales de carbono depende de su hibridación sp^2 o sp^3 , lo cual está directamente relacionado con su química superficial. En general, la química del carbono está definida por átomos de carbono basales, de borde y por defectos puntuales tales como vacantes estructurales de carbono o anillos no aromáticos [45].

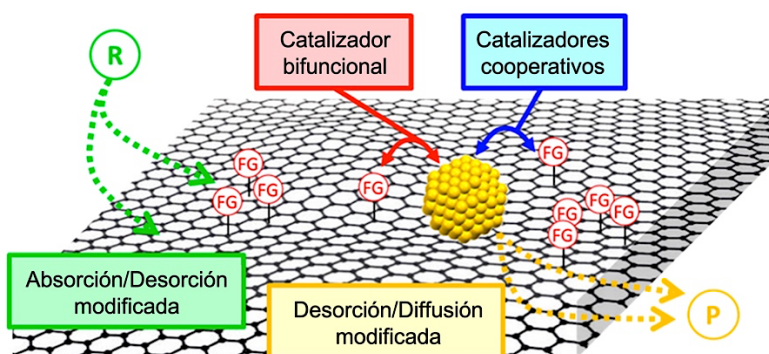


Fig. 2.4. Ilustración de catálisis bifuncional y catálisis cooperativa, donde R es el reactante, FG los grupos funcionales y P los productos [29].

Los grupos funcionales de la superficie del carbono pueden estar involucrados en la etapa de adsorción/desorción o directamente durante la transformación química en reacciones catalizadas por metales presentes. La modificación del mecanismo de adsorción/desorción es principalmente un efecto de la polaridad del soporte. Considerando la reactividad química del soporte, es posible diferenciar entre: i) catálisis bifuncional, donde grupos funcionales superficiales y metal promueven una función catalítica específica cada uno; y ii) catálisis cooperativa, donde los grupos

funcionales y el metal funcionan de forma sinérgica para activar un proceso catalítico [29]. La Figura 2.4 ilustra las diferencias entre catálisis bifuncional y catálisis cooperativa.

Dentro de las principales ventajas que provee la funcionalización de nanoestructuras de carbono que se emplean como soporte se encuentran: i) se estabilizan químicamente; ii) se promueve la formación de sitios de anclaje para las partículas metálicas; y iii) se modifican sus propiedades electrónicas, mejorando su conductividad eléctrica [46].

Las nanoestructuras de carbono se componen de redes hexagonales, que son afines a reacciones con compuestos organometálicos de metales de transición mediante interacciones iónicas o π . Los derivados η^6 -areno-Ru poseen un papel importante en varias ramas de la ciencia por su capacidad de catalizar reacciones en áreas como, catálisis [47], síntesis orgánica [48], medicina [49], química supramolecular [50] y síntesis de polímeros [51]. Por ello, son candidatos potenciales para su uso en la funcionalización de nanoestructuras de carbono.

2.5. Compuestos organometálicos y su interacción con estructuras de carbono

La química organometálica se basa en el estudio de compuestos que contienen al menos un enlace entre un átomo de carbono y un metal [52]. En las últimas cinco décadas, se ha avanzado en su conocimiento y comprensión, así como en su aplicación en procesos catalíticos [53]. La literatura muestra la afinidad que poseen metales de transición como Fe, Ru, Cr, Au, Ir, con estructuras de carbono conjugado, como se ilustra en la Figura 2.5. Una de las principales características de los metales es que conservan su estado de oxidación bajo (I-II) y la interacción tipo π de los ligantes no se modifica [54].

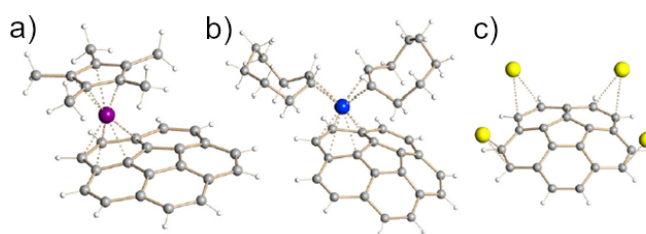


Fig. 2.5. Esquema de la interacción de complejos η^6 -metal de transición de a) Ru^+ , b) Rh^+ y c) Ag^+ , con estructuras de carbono conjugado [54].

Estudios recientes demuestran la formación de enlaces η^6 -metal- η^6 en grafeno y SWCNT mediante interacciones π con compuestos organometálicos de Cr [55]. A este proceso se le llama funcionalización constructiva, la cual se presenta en la Figura 2.6.

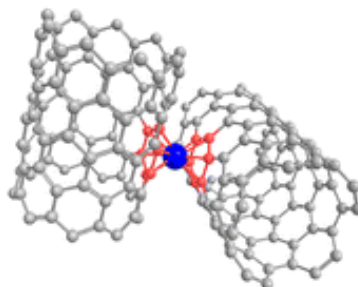


Fig. 2.6. Ilustración de la interacción entre un compuesto organometálico y SWCNT [56].

Los escasos reportes demuestran que la interacción entre compuestos organometálicos con anillos aromáticos y soportes de carbono nanoestructurado incrementa la conductividad eléctrica del soporte [57]. Por ello, el uso de soportes de carbono nanoestructurado con compuestos organometálicos es una propuesta prometedora para diversas reacciones electroquímicas.

2.6. Compuestos organometálicos de Ru con ligantes areno

La química de compuestos organometálicos que contienen ligantes areno (C_6H_6) ha adquirido una atención creciente debido a sus propiedades químicas [58]. En general, la presencia de ligantes areno estabiliza y evita la oxidación del metal [59]. Recientemente se ha enfatizado en el estudio de arenos funcionalizados con grupos polares ya que modula las propiedades estéricas (volumen de la molécula) y electrónicas del compuesto organometálico. Adicionalmente, mejora su solubilidad, estabilidad térmica y promueve su inmovilización sobre un soporte, propiedades relevantes para su uso en catálisis [60,61]. La síntesis de los compuestos η^6 -areno-rutenio más comúnmente utilizada es mediante la reacción de $RuCl_3 \cdot nH_2O$ con ciclohexadienos en etanol, como se muestra en la Figura 2.7 a). Otro de los métodos utilizados implica el intercambio del areno como se muestra en la Figura 2.7 b). Los compuestos diméricos de la Figura 2.7 son materiales de partida para la síntesis de nuevos compuestos organometálicos tipo medio sandwich por medio de la ruptura del enlace Ru-Cl.

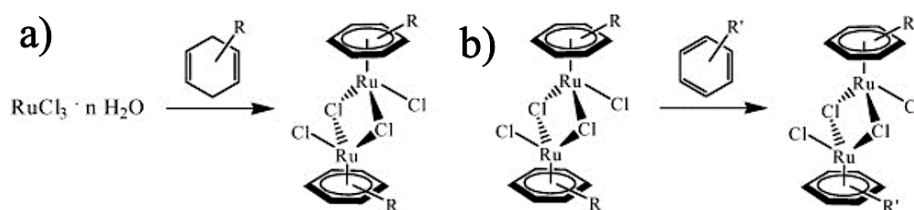


Fig. 2.7. Rutas de síntesis de compuestos η^6 de rutenio por: a) reacción de ciclohexadieno, b) intercambio de areno [59].

El compuesto dimetálico que tiene el areno funcionalizado con el grupo hidroxietoxietilo [$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2$] $_2$ (Ru-dim), se sintetiza partir de la reacción de 1-metoxi-1,4-ciclohexadieno con el RuCl_3 en 1,2-etanodiol. El intercambio del grupo alcoxi da lugar a la formación de compuestos de rutenio con el areno funcionalizado como se muestra en la Figura 2.8.

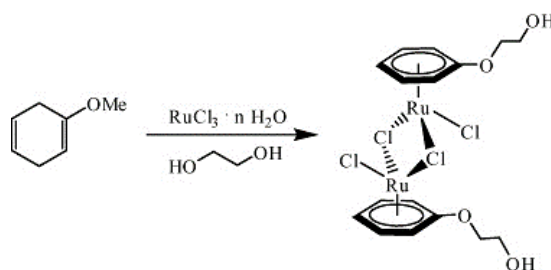


Fig. 2.8. Ruta de síntesis del compuesto [$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2$] $_2$ [62].

Los ligantes areno son relativamente inertes a reacciones de sustitución cuando se encuentran coordinados al metal [59]. Sin embargo, bajo ciertas condiciones de reacción, pueden llegar a funcionalizarse modificando las propiedades de los compuestos organometálicos. En general, las especies resultantes son química y electroquímicamente estables. Esta tendencia de intercambiar ligantes es importante en procesos catalíticos [63].

Por ello, el uso de compuestos organometálicos para modificar nanoestructuras de carbono puede generar estructuras gráficas coordinadas de acuerdo con la regla de los 18 electrones, además de promover interconexiones eléctricas en superficies con anillos bencénicos de los nanotubos de carbono, grafeno y otros materiales de carbono. La modificación química de estos materiales, de una manera racional y predictiva, es una ruta prometedora para producir materiales de carbono procesables con propiedades químicas atractivas para diferentes usos. Sin embargo, la

participación de nanoestructuras de carbono en reacciones de química organometálica ha recibido relativamente poca atención, por lo que se requiere de un entendimiento de las propiedades de los complejos resultantes metálicos-materiales de carbono, así como de sus formas funcionalizadas, para poderlos considerar como soportes catalíticos conjugados.

2.7. Materiales de carbono funcionalizados con compuestos organometálicos en electroquímica

En estudios recientes se ha demostrado la participación de compuestos organometálicos de rutenio con ligantes areno como agentes funcionalizantes de soportes de carbono, en los cuales se depositaron nanopartículas de Pt, en las Reacciones de Oxidación de Metanol (MOR) y de Oxidación de Etanol (EOR) en medio ácido [7,8]. En esos trabajos, Vulcan XC-72[®] y Óxido de Grafeno Reducido (rGO) fueron funcionalizados con compuestos organometálicos de Ru. Los electrocatalizadores tipo Pt/C_{funcionalizado} obtenidos mostraron una actividad catalítica mayor comparado con Pt/C convencional para ambas reacciones. Dado que el estudio de estos materiales se encuentra en un desarrollo inicial, los compuestos organometálicos de rutenio con ligantes areno son candidatos potenciales para la funcionalización de soportes de carbono nanoestructurado y para incrementar la actividad catalítica de Pt/C para la OER y la HER.

2.8. Referencias

- [1] C. Bonnet, E. Hache, G.S. Seck, M. Simoën, S. Carcanague. Who's winning the low-carbon innovation race? An assessment of countries' leadership in renewable energy technologies. *Int. Econ.* 23 (2019) 47-55.
- [2] A. Coralli, B.J.M. Sarruf, P.E. V de Miranda, L. Osmieri, S. Specchia, N.Q. Minh. Chapter 2 - Fuel Cells, in: P.E. V de Miranda (Ed.), *Sci. Eng. Hydrog. Energy Technol.*, Academic Press, 2019: pp. 39–122.
- [3] F. Pan, H. Zhao, W. Deng, X. Feng, Y. Li. A novel N,Fe-Decorated carbon nanotube/carbon nanosheet architecture for efficient CO₂ reduction. *Electrochim. Acta.* 273 (2018) 154–161.
- [4] W. Wu, Y. Wu, D. Zheng, K. Wang, Z. Tang. Ni@Ru core-shell nanoparticles on flower-like carbon nanosheets for hydrogen evolution reaction at All-pH values, oxygen evolution

- reaction and overall water splitting in alkaline solution. *Electrochim. Acta.* 320 (2019) 134568.
- [5] N. Zhang, L. Li, Y. Chu, L. Zheng, S. Sun, G. Zhang, H. He, J. Zhao. High Pt utilization efficiency of electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Catal. Today.* 332 (2019) 101–108.
- [6] S. Yi, H. Jiang, X. Bao, S. Zou, J. Liao, Z. Zhang. Recent progress of Pt-based catalysts for oxygen reduction reaction in preparation strategies and catalytic mechanism. *J. Electroanal. Chem.* 848 (2019) 113279.
- [7] A.A. Siller-Ceniceros, M.E. Sánchez-Castro, D. Morales-Acosta, J.R. Torres-Lubián, E. Martínez G., F.J. Rodríguez-Varela. Functionalizing reduced Graphene Oxide with Ru-organometallic compounds as an effective strategy to produce of high-performance Pt nanocatalysts for the Methanol Oxidation Reaction. *ChemElectroChem.* 6 (2019) 4902–4916.
- [8] A.A. Siller-Ceniceros, M.E. Sánchez-Castro, D. Morales-Acosta, J.R. Torres-Lubian, E.M. G., F.J. Rodríguez-Varela. Innovative functionalization of Vulcan XC-72 with Ru organometallic complex: Significant enhancement in catalytic activity of Pt/C electrocatalyst for the methanol oxidation reaction (MOR). *Appl. Catal. B Environ.* 209 (2017) 455–467.
- [9] V. Kazulis, H. Vigants, I. Veidenbergs, D. Blumberga. Biomass and natural gas co-firing – evaluation of GHG emissions. *Energy Procedia.* 147 (2018) 558–565.
- [10] E.L. V Eriksson, E.M. Gray. Optimization and integration of hybrid renewable energy hydrogen fuel cell energy systems – A critical review. *Appl. Energy.* 202 (2017) 348–364.
- [11] P. Millet. 18 - Membrane electrolysers for hydrogen (H₂) production, in: A. Basile, S.P. Nunes (Eds.), *Adv. Membr. Sci. Technol. Sustain. Energy Environ. Appl.*, Woodhead Publishing, 2011: pp. 568–609.
- [12] M. Cassir, D. Jones, A. Ringuédé, V. Lair. 15 - Electrochemical devices for energy: fuel cells and electrolytic cells, in: A. Basile (Ed.), *Handb. Membr. React.*, Woodhead Publishing, 2013: pp. 553–606.

- [13] G. Yang, S. Yu, Z. Kang, Y. Dohrmann, G. Bender, B.S. Pivovar, J.B. Green, S.T. Retterer, D.A. Cullen, F.-Y. Zhang. A novel PEMEC with 3D printed non-conductive bipolar plate for low-cost hydrogen production from water electrolysis. *Energy Convers. Manag.* 182 (2019) 108–116.
- [14] S. Giddey, S.P.S. Badwal, H. Ju. Chapter 10 - Polymer Electrolyte Membrane Technologies Integrated With Renewable Energy for Hydrogen Production, in: A. Basile, A. Cassano, A. Figoli (Eds.), *Curr. Trends Futur. Dev. Membr.*, Elsevier, 2019: pp. 235–259.
- [15] E. Antolini. Iridium as catalyst and cocatalyst for oxygen evolution/reduction in acidic polymer electrolyte membrane electrolyzers and fuel cells. *ACS Catal.* 4 (2014) 1426–1440.
- [16] A. Eftekhari, B. Ramanujam. In pursuit of catalytic cathodes for lithium-oxygen batteries. *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 7710–7731.
- [17] M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, Z.L. Wang. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. *Nano Energy.* 37 (2017) 136–157.
- [18] Z.F. Huang, J. Wang, Y. Peng, C.Y. Jung, A. Fisher, X. Wang. Design of efficient bifunctional oxygen reduction/evolution electrocatalyst: Recent advances and perspectives. *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–21.
- [19] H. Jin, C. Guo, X. Liu, J. Liu, A. Vasileff, Y. Jiao, Y. Zheng, S.-Z. Qiao. Emerging Two-Dimensional Nanomaterials for Electrocatalysis. *Chem. Rev.* 118 (2018).
- [20] I.C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H.A. Hansen, J.I. Martínez, N.G. Inoglu, J. Kitchin, T.F. Jaramillo, J.K. Nørskov, J. Rossmeisl. Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces. *ChemCatChem.* 3 (2011) 1159–1165.
- [21] J. Béjar, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García, N. Arjona, L.G. Arriaga. Electrocatalytic evaluation of Co_3O_4 and NiCo_2O_4 rosettes-like hierarchical spinel as bifunctional materials for oxygen evolution (OER) and reduction (ORR) reactions in alkaline media. *J. Electroanal. Chem.* 847 (2019) 113190.
- [22] L.M. Gandía, R. Oroz, A. Ursúa, P. Sanchis, P.M. Diéguez. Renewable hydrogen production: Performance of an alkaline water electrolyzer working under emulated wind

- conditions. *Energy and Fuels*. 21 (2007) 1699–1706.
- [23] C. Kalamaras, A. Efstathiou. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. *Conf. Pap. Energy*. 203 (2013) 1–11.
- [24] X. Chen, Y. Wang, W. Li, Z. Ding, Y. Lu, J. Ding, J. Zhang, W. Qi, W. Wei, X. Zhao. Anti-bacterial performance, disinfection by-products control and optimization strategy in distributed potable water supply using electrolysis. *J. Clean. Prod.* 265 (2020) 121810.
- [25] B. You, M.T. Tang, C. Tsai, F. Abild-Pedersen, X. Zheng, H. Li. Enhancing Electrocatalytic Water Splitting by Strain Engineering. *Adv. Mater.* 31 (2019) 1807001.
- [26] X. Yu, J. Zhao, L.R. Zheng, Y. Tong, M. Zhang, G. Xu, C. Li, J. Ma, G. Shi. Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media: Alpha- or Beta-Nickel Hydroxide on the Surface of Platinum? *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 237–244.
- [27] Y. Xie, Y. Liu, Z. Yang. Interfaces engineering of MoNi-based sulfides electrocatalysts for hydrogen evolution reaction in both acid and alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy*. (2020).
- [28] N.M. Markovića, S.T. Sarraf, H.A. Gasteiger, P.N. Ross. Hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution. *J. Chem. Soc. {,} Faraday Trans.* 92 (1996) 3719–3725.
- [29] I.C. Gerber, P. Serp. A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts. *Chem. Rev.* 120 (2020) 1250–1349.
- [30] Y. Yin, D. Talapin. The chemistry of functional nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2484–2487.
- [31] R. Paul, M. Vincent, V. Etacheri, A.K. Roy. Chapter 1 - Carbon nanotubes, graphene, porous carbon, and hybrid carbon-based materials: synthesis, properties, and functionalization for efficient energy storage, in: R. Paul, V. Etacheri, Y. Wang, C.-T. Lin (Eds.), *Carbon Based Nanomater. Adv. Therm. Electrochem. Energy Storage Convers.*, Elsevier, 2019: pp. 1–24.
- [32] Y. Wang, G.J. Weng. Electrical Conductivity of Carbon Nanotube- and Graphene-Based Nanocomposites, in: S.A. Meguid, G.J. Weng (Eds.), *Micromechanics Nanomechanics*

Compos. Solids, Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 123–156.

- [33] J. Du, L. Liu, Y. Yu, Y. Zhang, H. Lv, A. Chen. Interpolation strategy for monodisperse hollow mesoporous carbon spheres in high performance supercapacitor. *J. Power Sources*. 434 (2019) 226720.
- [34] X. Wang, J. Feng, Y. Bai, Q. Zhang, Y. Yin. Synthesis, Properties, and Applications of Hollow Micro-/Nanostructures. *Chem. Rev.* 116 (2016) 10983–11060.
- [35] M. [Zarezadeh Mehrizi], J. Abdi, M. Rezakazemi, E. Salehi. A review on recent advances in hollow spheres for hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 17583–17604.
- [36] Q. Zhang, K. Han, S. Li, M. Li, J. Li, K. Ren. Synthesis of garlic skin-derived 3D hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors. *Nanoscale*. 10 (2018) 2427–2437.
- [37] A.C. Juhl, A. Schneider, B. Ufer, T. Brezesinski, J. Janek, M. Fröba. Mesoporous hollow carbon spheres for lithium-sulfur batteries: Distribution of sulfur and electrochemical performance. *Beilstein J. Nanotechnol.* 7 (2016) 1229–1240.
- [38] L. Chai, L. Zhang, X. Wang, L. Xu, C. Han, T.-T. Li, Y. Hu, J. Qian, S. Huang. Bottom-up synthesis of MOF-derived hollow N-doped carbon materials for enhanced ORR performance. *Carbon N. Y.* 146 (2019) 248–256.
- [39] Z. Li, X. Liang, Q. Gao, H. Zhang, H. Xiao, P. Xu, T. Zhang, Z. Liu. Fe, N co-doped carbonaceous hollow sphere with self-grown carbon nanotubes as a high performance binary electrocatalyst. *Carbon N. Y.* 43 (2019) 543-549.
- [40] B. Şen, A. Aygün, A. Şavk, F. Gülbağça, S.K. Gülbay, M.H. Çalımlı, F. Şen. Binary Palladium–Nickel/Vulcan carbon-based nanoparticles as highly efficient catalyst for hydrogen evolution reaction at room temperature. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 101 (2019) 92–98.
- [41] C.-H. Hsu, T.-R. Du, C.-H. Tsao, H.-P. Lin, P.-L. Kuo. Hollow $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ spheres as cathode and anode material for lithium-ion battery. *J. Alloys Compd.* 797 (2019) 1007–1012.
- [42] M. Laskowska, M. Oyama, I. Kityk, M. Marszalek, M. Dulski, L. Laskowski. Surface

- functionalization by silver-containing molecules with controlled distribution of functionalities. *Appl. Surf. Sci.* 481 (2019) 433–436.
- [43] R.W. Coughlin. Carbon as Adsorbent and Catalyst. *Prod. R&D.* 8 (1969) 12–23.
- [44] P. Topolovsek, F. Lamberti, T. Gatti, A. Cito, J.M. Ball, E. Menna, C. Gadermaier, A. Petrozza. Functionalization of transparent conductive oxide electrode for TiO₂-free perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 11882–11893.
- [45] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V Krasheninnikov. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano.* 5 (2011) 26–41.
- [46] S. Shrestha, Y. Liu, W.E. Mustain. Electrocatalytic Activity and Stability of Pt clusters on State-of-the-Art Supports: A Review. *Catal. Rev.* 53 (2011) 256–336.
- [47] P. Kumar, R.K. Gupta, D.S. Pandey. Half-sandwich arene ruthenium complexes: synthetic strategies and relevance in catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 707–733.
- [48] S. Kotha, M. Meshram. Application of organometallics in organic synthesis. *J. Organomet. Chem.* 874 (2018) 13–25.
- [49] A. [Rilak Simović], R. Masnikosa, I. Bratsos, E. Alessio. Chemistry and reactivity of ruthenium(II) complexes: DNA/protein binding mode and anticancer activity are related to the complex structure. *Coord. Chem. Rev.* 398 (2019) 113011.
- [50] B. Therrien. Chapter Eight - Arene Ruthenium Complexes in Supramolecular Chemistry, in: R. [van Eldik], R. Puchta (Eds.), *Supramol. Chem.*, Academic Press, 2018: pp. 379–402.
- [51] R. Charles, R. González-Hernández, E. Morales, J. Revilla, L.E. Elizalde, G. Cadenas, O. Pérez-Camacho, S. Collins. Novel supported catalysts for ethylene polymerization based on aluminohydride-zirconocene complexes. *J. Mol. Catal. A Chem.* 307 (2009) 98–104.
- [52] J.K.C. Abbott, B.A. Smith, T.M. Cook, Z.-L. Xue. Chapter 10 - Synthesis of Organometallic Compounds, in: R. Xu, Y. Xu (Eds.), *Mod. Inorg. Synth. Chem.* (Second Ed., Second Edi, Elsevier, Amsterdam, 2017: pp. 247–277.
- [53] N.S. Hosmane. Chapter 10 - Organometallic Chemistry, in: N.S. Hosmane (Ed.), *Adv. Inorg. Chem.*, Academic Press, Boston, 2017: pp. 199–208.

- [54] A.S. Filatov, M.A. Petrukhina. Probing the binding sites and coordination limits of buckybowls in a solvent-free environment: Experimental and theoretical assessment. *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 2234–2246.
- [55] S. Sarkar, E. Bekyarova, R.C. Haddon. Chapter 9 - Organometallic Chemistry of Carbon Nanotubes and Graphene, in: K. Tanaka, S. Iijima (Eds.), *Carbon Nanotub. Graphene* (Second Ed., Second Edi, Elsevier, Oxford, 2014: pp. 201–224.
- [56] E. Bekyarova, S. Sarkar, F. Wang, M.E. Itkis, I. Kalinina, X. Tian, R.C. Haddon. Effect of Covalent Chemistry on the Electronic Structure and Properties of Carbon Nanotubes and Graphene. *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 65–76.
- [57] M. Chen, X. Tian, W. Li, E. Bekyarova, G. Li, M. Moser, R.C. Haddon. Application of Organometallic Chemistry to the Electrical Interconnection of Graphene Nanoplatelets. *Chem. Mater.* 28 (2016) 2260–2266.
- [58] J.D. Wilton-Ely. 6.17 - Dinuclear Ru/Os Compounds with Metal–Metal Bonds, in: D.M.P. Mingos, R.H. Crabtree (Eds.), *Compr. Organomet. Chem. III*, Elsevier, Oxford, 2007: pp. 647–715.
- [59] B. Therrien. Functionalised η^6 -arene ruthenium complexes. *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 493–519.
- [60] T.J. Geldbach, P.J. Dyson. A Versatile Ruthenium Precursor for Biphasic Catalysis and Its Application in Ionic Liquid Biphasic Transfer Hydrogenation: Conventional vs Task-Specific Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8114–8115.
- [61] K. Umezawa-Vizzini, T.R. Lee. Reactions of $(\eta^6:\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)\text{Ru}(\text{CH}_3)_2$ (R = Cy, Ph) with $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$ in the Presence of Carbon Monoxide, Acetylene, Ethylene, and Norbornene. *Organometallics.* 22 (2003) 3066–3076.
- [62] J. Soleimannejad, C. White. A Convenient One-Pot Synthesis of a Functionalized-Arene Ruthenium Half-Sandwich Compound $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$. *Organometallics.* 24 (2005) 2538–2541.
- [63] M.A. Bennett. Recent advances in the chemistry of arene complexes of ruthenium(0) and ruthenium(II). *Coord. Chem. Rev.* 166 (1997) 225–254.

Capítulo III. Objetivos

3.1. Objetivo general

Evaluar el efecto de funcionalizar OMHCS con compuestos organometálicos Ru-areno para usarlos en electrocatalizadores que contengan 5 % (e.p.) de Pt mediante la activación de la OER y la HER en medio alcalino.

3.2. Objetivos específicos

- Obtener por la técnica Schlenk los compuestos organometálicos $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$ (Ru-dim) y $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3)\text{RuCl}_2]_2$ (Ru-cym).
- Estudiar la reactividad química de Ru-dim y Ru-cym como agentes funcionalizantes para modificar la superficie de las OMHCS.
- Evaluar la estabilidad química de Ru-dim y Ru-cym después de la síntesis de los electrocatalizadores de Pt.
- Estudiar el efecto de la funcionalización de los soportes en la actividad catalítica de los electrocatalizadores de Pt para la OER y la HER.

Capítulo IV. Metodología

4.1. Reactivos químicos y suministros de laboratorio

Los siguientes reactivos químicos fueron utilizados durante la experimentación: tricloruro de rutenio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (98%), 1-metoxi-1,4-ciclohexadieno ($\text{C}_6\text{H}_7\text{OCH}_3$) (85%), 1-isopropil-4-metilciclohexadieno (85%, α -terpineno), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (99.9%), alcohol isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) (99.97%), éter etílico (C_2H_5)₂ (99.9%), cloroformo (CHCl_3) (99.9%), benzofenona ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$) (99%), tetrahidrofurano (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) (99%), agua deuterada (D_2O) (99.99%), dimetil sulfóxido (DMSO, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) (99.96%), cloroformo deuterado (CDCl_3) (99.8%), ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 37.50\%$ Pt), Nafión 117 (5 %), hidróxido de potasio (KOH) (90%), hidróxido de sodio (NaOH) (97%) y %, ácido sulfúrico (H_2SO_4) (95-99%), tetraetil ortosilicato (TEOS) (98%), CTAC (25%), piridina (99.8%), resorcinol (99%), formaldehído (37%), todos adquiridos de Sigma Aldrich. Sodio metálico (Na^0), agua desionizada y agua destilada adquiridos de Jalmeck. Disoluciones buffer (4.00 ± 0.01 , 7.00 ± 0.01 y 10.00 ± 0.01) obtenidas de Thermo Fisher Scientific. Nitrógeno líquido ($\text{N}_{2(l)}$), argón, ($\text{Ar}_{(g)}$), monóxido de carbono ($\text{CO}_{(g)}$), oxígeno ($\text{O}_{2(g)}$) e hidrógeno ($\text{H}_{2(g)}$) de Ultra Alta Pureza (UHP) adquiridos de INFRA.

Los siguientes suministros de laboratorio fueron utilizados durante la experimentación: sistema de reflujo, termocirculador, bomba de alto vacío (Hanning Elektro-Werke), baño de ultrasonido (Branson), estufa de convección mecánica (Lab-line), balanza digital (Ohaus), desecador electrónico (Sanpla), campana de extracción de acero inoxidable (TecnoLab), jeringas hipodérmicas (Cadence Science), cánula de doble punta (Sigma-Aldrich), cánula filtro y sellos subasiles (Sigma-Aldrich), matraz Dewar y parrilla magnética (Thermo-Scientific), medidor de pH (Conductronic), reóstato (Stuco Energy Products CO.), papel de filtro (Whatman), membrana de filtro (Durapore) y tubo de plástico hermético (Eppendorf). Se utilizó una línea de vacío y la técnica Schlenk para la obtención de los compuestos organometálicos, como se ilustra en la Figura 4.1.

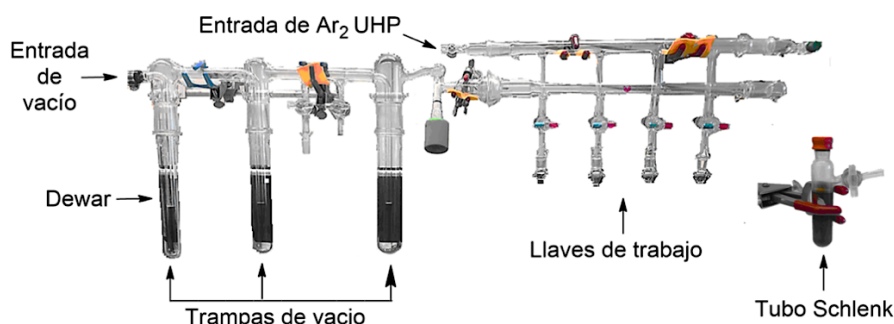


Fig. 4.1. Ilustración de la línea de vacío utilizada con sus especificaciones.

4.2. Síntesis de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$ (Ru-dim) y $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3)\text{RuCl}_2]_2$ (Ru-cym)

Ru-dim fue sintetizado como se reporta en [1] con modificaciones: en un matraz redondo de 100 mL se colocaron 1 g (3.82 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 15 mL de etilenglicol y 2.25 mL (19.2 mmol) de 1-metoxi-1,4-ciclohexadieno. La mezcla se puso en reflujo a 120 °C durante 45 min. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente y se mantuvo en reposo a -20 °C durante 12 h. Precipitó un polvo naranja, el cual fue lavado con 8 mL de etanol y 4 mL de dietiléter seco tres veces. Después, el sólido se filtró vía cánula a un tubo Schlenk y se secó durante 6 h en vacío. Ru-dim fue obtenido como polvo naranja rojizo con un rendimiento del 90 %.

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3)\text{RuCl}_2]_2$ (Ru-cym) fue sintetizado siguiendo la metodología descrita en [2]. En un matraz redondo de 100 mL se colocaron 2 g (9.64 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 40 mL de etanol y 10 mL (61.47 mmol) de α -terpireno vía jeringa hipodérmica. Se agregaron 60 mL de etanol y se mantuvo en reflujo y agitación por 4 h a 80 °C. Después, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se mantuvo a -4 °C durante 12 h. Precipitó un polvo naranja oscuro, el cual fue lavado con 4 mL de hexano y secado a vacío. Para purificar el compuesto, se añadieron 5 mL de cloroformo seco el cual fue congelado con nitrógeno líquido durante 5 min. Posteriormente se secó a vacío durante 6 h. Ru-cym fue obtenido como polvo naranja con un rendimiento del 65.14 %.

4.3. Síntesis y funcionalización de las OMHCS con Ru-dim y Ru-cym

La síntesis de las OMHCS se realizó utilizando la metodología reportada en [3]. Se preparó una disolución coloidal de nanoesferas de sílice con 60 mL de etanol, 11.3 mL de agua desionizada y 1.3 mL de hidróxido de amonio en agitación magnética durante 10 min. Luego se añadieron 2.38 mL de TEOS y la mezcla se agitó durante 7 h a temperatura ambiente.

Posteriormente, se mezclaron 69 mL de la disolución resultante con 174.26 mL de agua desionizada y 35.40 mL de etanol y se agitó durante 15 min. Luego, 6.2 mL de CTAC y 3.56 mL de piridina se adicionaron gota a gota a la disolución, bajo agitación vigorosa durante 30 min. Después, se añadieron 0.62 g de resorcinol y la mezcla se mantuvo en agitación continua durante 30 min más. Finalmente, se adicionaron 0.84 mL de formaldehído y 2.51 mL de TEOS simultáneamente, seguido de agitación magnética durante 12 h.

La mezcla obtenida se transfirió a autoclaves de acero inoxidable recubiertos con teflón y se sometió a un tratamiento hidrotérmico a 100 °C durante 24 h. El material sólido se recuperó por centrifugación a 4000 rpm durante 30 min, se lavó con una mezcla de etanol-agua 1:2 y se secó a 50 °C. Los polvos secos se carbonizaron a 1000 °C en atmósfera de Ar con etapas de 5 °C min⁻¹ durante 4 h.

La plantilla de sílice se eliminó por lixiviación con una disolución de ácido fluorhídrico al 10% durante 2 días. Después de este tiempo, se retiró el sobrenadante y se lavó dos veces con agua desionizada. Finalmente, el material se secó a 75 °C. Las OMHCS resultaron como polvo negro.

La funcionalización de las OMHCS se realizó utilizando la metodología descrita en [4]. OMHCS_{Ru-dim} fue obtenido de la funcionalización de las OMHCS con el compuesto organometálico Ru-dim. En un matraz bola se mezclaron 104.16 mg (0.168 mmol) de Ru-dim, 20 mg (1.68 mmol) de OMHCS y 8 mL de THF en reflujo por 48 h a 130 °C en atmósfera inerte. La mezcla resultante fue trasvasada vía cánula a un tubo Schlenk, lavada con THF y secada en vacío por 12 h, resultando polvo marrón. OMHCS_{Ru-cym} se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, utilizando el compuesto organometálico Ru-cym.

4.4. Síntesis de electrocatalizadores Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}: método de poliol asistido por microondas

Los electrocatalizadores Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} (relación Pt/C de 5:95, % e.p.) fueron sintetizados mediante el método de poliol asistido por microondas, utilizando etilenglicol como agente reductor. En un matraz se dispersaron 80 mg del soporte de carbón (OMHCS, OMHCS_{Ru-dim}, u OMHCS_{Ru-cym}) durante 30 min por ultrasonido en 48 mL de etilenglicol. Por separado, 13.2 mg de H₂PtCl₆·6H₂O fueron mezclados en 2 mL de etilenglicol durante 30 min y añadidos posteriormente a la dispersión de carbón. La mezcla se mantuvo en agitación magnética durante 5 min. Después, se ajustó el pH de la solución a 11 con una disolución de NaOH en etilenglicol (1 mol L⁻¹) y se agitó durante 15 min.

El matraz fue colocado en un microondas que contenía una columna de reflujo y parrilla con agitación constante. El tiempo de reacción fue de 10 min con pulsos on/off cada 60 s controlado con un software y equipo desarrollado por el grupo de investigación. Al terminar, el producto se dejó enfriar a temperatura ambiente bajo agitación. Finalmente, el pH de la disolución se ajustó a 2 con una solución 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ en etilenglicol y se mantuvo en agitación durante 30 min. El producto fue filtrado al vacío, lavado con abundante agua desionizada y colocado en un desecador durante 12 h. Los electrocatalizadores fueron obtenidos como polvos oscuros. Con fines comparativos, su desempeño se comparó con el de un electrocatalizador comercial 20% Pt/C (relación Pt:C de 20:80, % e.p.).

4.5. Caracterización fisicoquímica

4.5.1. Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ¹³C (NMR)

Ru-dim y Ru-cym fueron caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ¹³C NMR en un espectrómetro Bruker Advance III de 500 MHz utilizando una banda ancha de 5 mm. Los desplazamientos químicos de ¹H y ¹³C fueron referenciados según las señales correspondientes a disolventes deuterados. Ru-dim fue analizado en dimetil sulfóxido-d₆ (DMSO) (99.96%) y Ru-cym en cloroformo deuterado (CDCl₃) (99.98%).

4.5.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR fueron adquiridos en un espectrómetro Bruker FTIR Tensor II en un rango de 500-4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} utilizando la técnica de ATR. Los espectros obtenidos fueron evaluados utilizando OMNIC Software.

4.5.3. Espectroscopía Raman

Los microanálisis Raman fueron realizados utilizando un espectrómetro Thermo Scientific DXR Raman en atmósfera de He-Ne con 1.95 eV de potencia de láser (633 nm), intervalos de medición de 400-3500 cm^{-1} , 10 s de exposición, 30 scans de barrido y 50 μm de pinhole. La relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) fue utilizada para estudiar la rehibridación de los soportes de carbono.

4.5.4. Difracción de Rayos X (XRD)

Los patrones de XRD fueron obtenidos en un difractómetro Empyrean PANalytical utilizando $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) como fuente de radiación en un rango $2\theta^\circ$ de 5-90°. Las estructuras de Pt (fcc), Ru (hcp), Ru (fcc) y C (hcp) fueron identificadas utilizando las cartas cristalográficas JCPDS-04-0802, JCPDS-06-0663, JCPDS-88-2333 y JCPDS-41-1487, respectivamente.

4.5.5. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) y análisis de Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

La morfología de los compuestos organometálicos, así como de los soportes funcionalizados y los electrocatalizadores fue caracterizada en un microscopio JEOL JSM 7800f Prime, utilizando un voltaje de 5 kV. La composición química mediante EDS fue determinada utilizando un microscopio Philips XL utilizando un voltaje de 20 kV. Se consideró el promedio de cinco microáreas para el análisis cuantitativo de cada muestra.

4.5.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)

Los soportes funcionalizados y los electrocatalizadores fueron caracterizados por HR-TEM en un microscopio de transmisión FEI Talos F200 en campo claro. El mapeo químico se realizó utilizando la técnica de HAADF-STEM a 30 kV. Las imágenes, el patrón SAED, el histograma de distribución de tamaño de partícula y la reconstrucción iFFT fueron tratados con el software Gatan Digital Micrograph. Se consideraron 10 planos para la estimación de la distancia interplanar.

4.5.7. Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

La composición química superficial fue analizada por XPS en un Thermo Scientific K-Alpha⁺ XPS utilizando compensación de carga, una fuente de rayos X de Al K_α (1486.68 eV) y 400 μm de radio de análisis. Para las regiones de alta resolución se utilizó un pass energy de 50 eV y dwell time de 50 ms. Se obtuvo un escaneo de reconocimiento con paso de energía de 150 eV y tiempo de permanencia de 10 ms, con paso de 1 eV.

Se realizaron deconvoluciones de los espectros con correcciones de línea base utilizando el método de Shirley-Sherwood. Las energías de enlace fueron calibradas a 284.8 eV (pico C 1s). La composición elemental (% at.) de los electrocatalizadores fue calculada utilizando la ecuación 4.1:

$$\% \text{ at.} = \frac{\frac{A_x}{S_x}}{\sum_j^m \frac{A_j}{S_j}} \quad (4.1)$$

donde A_x es el área bajo el pico de fotoelectrones del elemento x ; S_x es la relación entre la intensidad del pico del fotoelectrón del elemento x y el número de átomos por cm³; y j y m representan el número de elementos en la muestra.

4.6. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó en un sistema de media celda de tres electrodos, utilizando un potenciostato Biologic SAS VSP 300, el cual utiliza el software EC-Lab para la adquisición de datos, acoplado a un montaje de disco anillo rotatorio (Pine Inst). El electrodo de

referencia fue de Ag/AgCl con un potencial de 0.196 mV y el contraelectrodo fue un alambre de platino. En la Figura 4.2 se ilustra un montaje de celda de tres electrodos.



Fig. 4.2. Ilustración de un montaje de celda de tres electrodos.

Todos los potenciales se refirieron al Electrodo Reversible de Hidrógeno (RHE) como se muestra en la ecuación 4.2, donde E_{RHE} es el potencial del Electrodo reversible de Hidrógeno, $E^{\circ}_{Ag/AgCl}$ es el potencial del electrodo de referencia, 0.059 es constante y pH es el potencial de hidrógeno del electrolito.

$$E_{Ag/AgCl} = E_{RHE} + 0.059pH + E^{\circ}_{Ag/AgCl} \quad (4.2)$$

Se prepararon tintas catalíticas mezclando 10 mg de Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} o Pt/OMHCS_{Ru-cym}, 1 mL de 2-propanol y 10 μ L de Nafion en un vial Eppendorf. La mezcla se ultrasonizó durante 30 min. Después, se depositaron cuatro alícuotas de 2.5 μ L de la tinta sobre un carbón vítreo en el electrodo de trabajo con un área geométrica de 0.196 cm².

Los voltamperogramas cíclicos (CVs en mA cm⁻²) fueron adquiridos utilizando 0.1 mol L⁻¹ KOH saturado con Ar como electrolito, a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. La ventana de potencial fue de 0.05 a 1.2 V vs. RHE. CVs de la OER se obtuvieron en un intervalo de potencial de 1.1 a 1.9 V vs. RHE a 5 mV s⁻¹, con una velocidad de rotación de 1600 rpm y después de

burbujea O_2 en el electrolito durante 20 min. La HER se evaluó burbujeando el electrolito con H_2 durante 20 min a 1600 rpm. Enseguida, se obtuvo un CV en el intervalo de potencial de 0.2 a -0.45 V vs RHE a 5 mV s^{-1} .

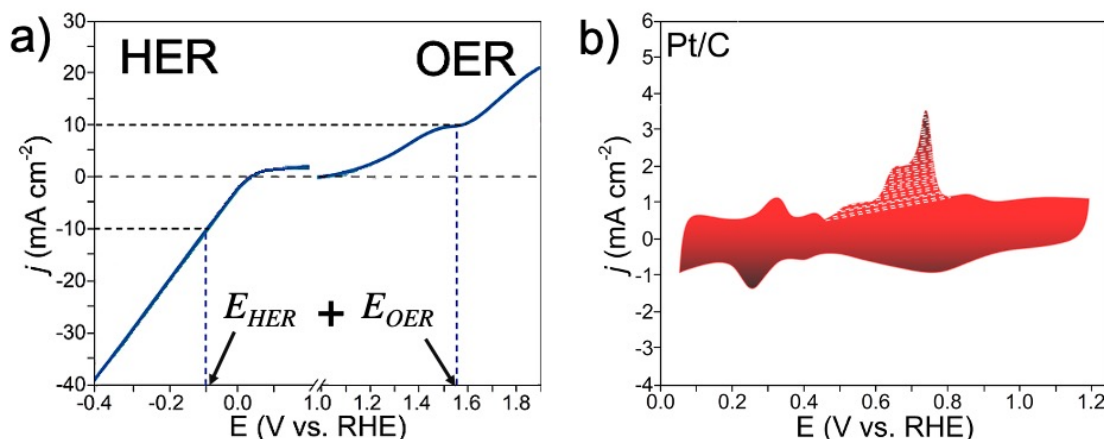


Fig. 4.3. a) Parámetros considerados para la estimación E_{ws} . b) CV de la desorción de CO en Pt/C, obtenida después el análisis de CO-Stripping, que ilustra el área utilizada para obtener el ECSA.

El sobrepotencial para la electrólisis del agua (η_{ws}) fue estimado para cada electrocatalizador utilizando la ecuación 4.3, considerando el sobrepotencial correspondiente a 10 mV cm^{-2} (η_{OER}) y -10 mV cm^{-2} (η_{HER}) [5]. La Figura 4.3 a) ilustra la metodología utilizada. Un menor sobrepotencial (η_{HER} o η_{OER}) se relaciona con una alta actividad electroquímica.

$$\eta_{ws} = \eta_{HER} + \eta_{OER} \quad (4.3)$$

El análisis de CO-stripping se realizó polarizando el electrodo de trabajo a 0.05 V vs. RHE y burbujeando CO durante 10 min. Posteriormente, se purgó la celda durante 20 min con Ar. Al finalizar, se obtuvo un CV de 0.05 a 1.2 V vs. RHE a 20 mV s^{-1} . La Figura 4.3 b) ilustra el CV de CO-stripping en Pt/C, donde el área marcada con líneas blancas representa la desorción de CO (CO_{des}). El área superficial electrocatalíticamente activa (ECSA, en $\text{m}^2 \text{ mgPt}^{-1}$) fue calculada de la región de CO_{des} de cada electrocatalizador utilizando la ecuación 4.4 [6]:

$$ECSA = \frac{Q}{Q_{Hdes} \times L_{Pt}} \quad (4.4)$$

donde Q es la carga eléctrica obtenida del área bajo la curva de la zona de CO_{des} ($\mu C \text{ cm}^{-2}$) ilustrada en la Figura 4.3 b), Q_{Hdes} es la carga teórica requerida para desorber una monocapa de CO de la superficie de un catalizador de Pt ($420 \mu C \text{ cm}^{-2}$) y L_{Pt} es la carga de Pt en el área geométrica del electrodo de trabajo (μg), la cual es considerada a partir del análisis EDS para cada material. Las variables deben de considerarse en las mismas unidades para la estimación del ECSA.

4.7. Referencias

- [1] J. Soleimannejad, C. White. A Convenient One-Pot Synthesis of a Functionalized-Arene Ruthenium Half-Sandwich Compound $[RuCl_2(\eta^6-C_6H_5OCH_2CH_2OH)]_2$. *Organometallics*. 24 (2005) 2538–2541.
- [2] E. Hodson, S.J. Simpson. Synthesis and characterisation of $[(\eta^6\text{-cymene})Ru(L)X_2]$ compounds: single crystal X-ray structure of $[(\eta^6\text{-cymene})Ru(P\{OPh\}_3)Cl_2]$ at 203 K. *Polyhedron*. 23 (2004) 2695–2707.
- [3] M. Salazar-Oropeza, B. Escobar-Morales, E. Reguera, F.J. Rodríguez-Varela, I.L. Alonso-Lemus. Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Hollow Carbon Spheres for the ORR. *ECS Trans*. 86 (2018) 595–602.
- [4] A.A. Siller-Ceniceros, E. Sánchez-Castro, D. Morales-Acosta, J.R. Torres-Lubián, E. Martínez-Guerra, J. Rodríguez-Varela. Functionalizing Reduced Graphene Oxide with Ru-Organometallic Compounds as an Effective Strategy to Produce High-Performance Pt Nanocatalysts for the Methanol Oxidation Reaction. *ChemElectroChem*. 6 (2019) 4902–4916.
- [5] T. Bhowmik, M.K. Kundu, S. Barman. Growth of One-Dimensional RuO_2 Nanowires on g-Carbon Nitride: An Active and Stable Bifunctional Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions at All pH Values. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016)

28678–28688.

- [6] A.A. Siller-Ceniceros, M.E. Sánchez-Castro, D. Morales-Acosta, J.R. Torres-Lubian, E.M. G., F.J. Rodríguez-Varela. Innovative functionalization of Vulcan XC-72 with Ru organometallic complex: Significant enhancement in catalytic activity of Pt/C electrocatalyst for the methanol oxidation reaction (MOR). *Appl. Catal. B Environ.* 209 (2017) 455–467.

Capítulo V. Caracterización fisicoquímica de Ru-dim y Ru-cym

5.1. NMR

La coordinación π del ligante areno al centro metálico en Ru-dim se determinó por medio de NMR de ^1H y ^{13}C . En el espectro de ^1H de la Figura 5.1 a) se observan un doblete en 5.55 ppm y dos tripletes en 6.17 y 5.48 ppm correspondientes a los protones del areno funcionalizado en posiciones orto, meta y para, H_3 , H_4 y H_5 respectivamente. Los tripletes en 3.75 y 4.22 ppm corresponden a los protones H_1 y H_2 del fragmento polar $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ del areno [1].

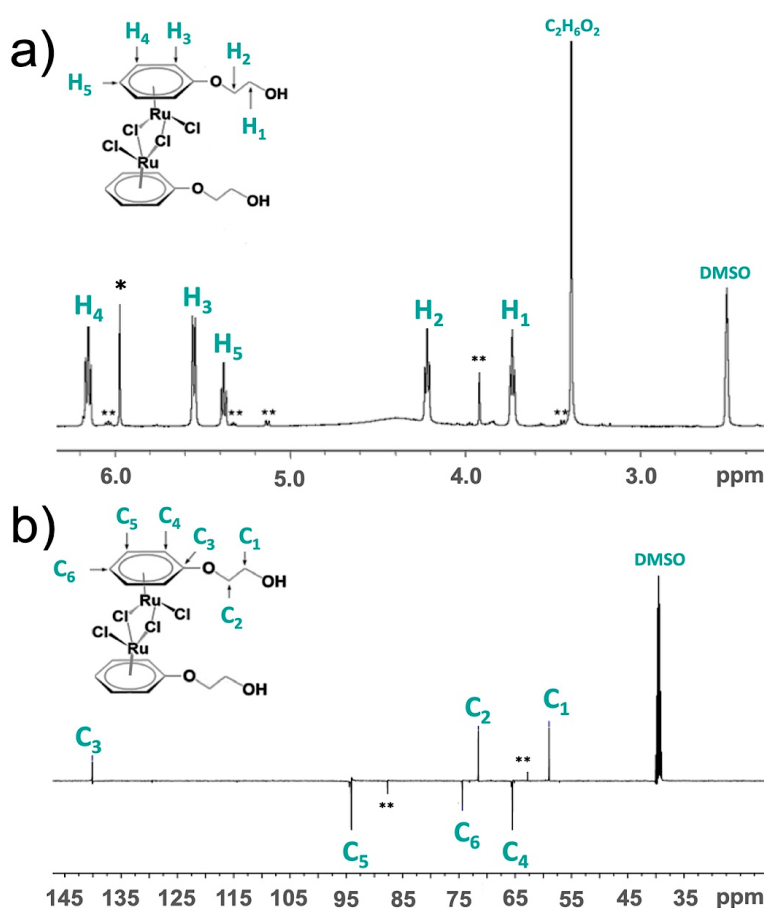


Fig. 5.1. Espectros de NMR: a) ^1H (500 MHz) y b) APT (127.5 MHz) de Ru-dim (DMSO- D_6).

** señales desconocidas.

También se identifica una señal simple en 5.98 ppm correspondiente al compuesto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ (*) además de otras señales no identificadas que están en trazas [2]. Por su parte, en

el espectro APT en la Figura 5.1 b) se observan los desplazamientos químicos correspondientes a los átomos de carbono del anillo aromático coordinado al metal en la región de 65.0-95.0 ppm. Conviene mencionar que el C_{ipso} aparece en 140.1 ppm a diferencia de lo reportado en [2]. Los átomos de carbono de los grupos metileno unidos al areno aparecen en 59.3 y 72.2 ppm, C_1 y C_2 respectivamente.

Respecto a la caracterización de Ru-cym, en la Figura 5.2 a) se muestra el espectro NMR- ^1H . Las señales simples en 1.28, 2.19 y el triplete en 2.95 ppm corresponden a los grupos metilo e isopropilo del ligante areno, H_1 , H_5 y H_2 , respectivamente. Los protones H_3 y H_4 del anillo aromático coordinado aparecen en 5.35 y 5.49 ppm, respectivamente [3].

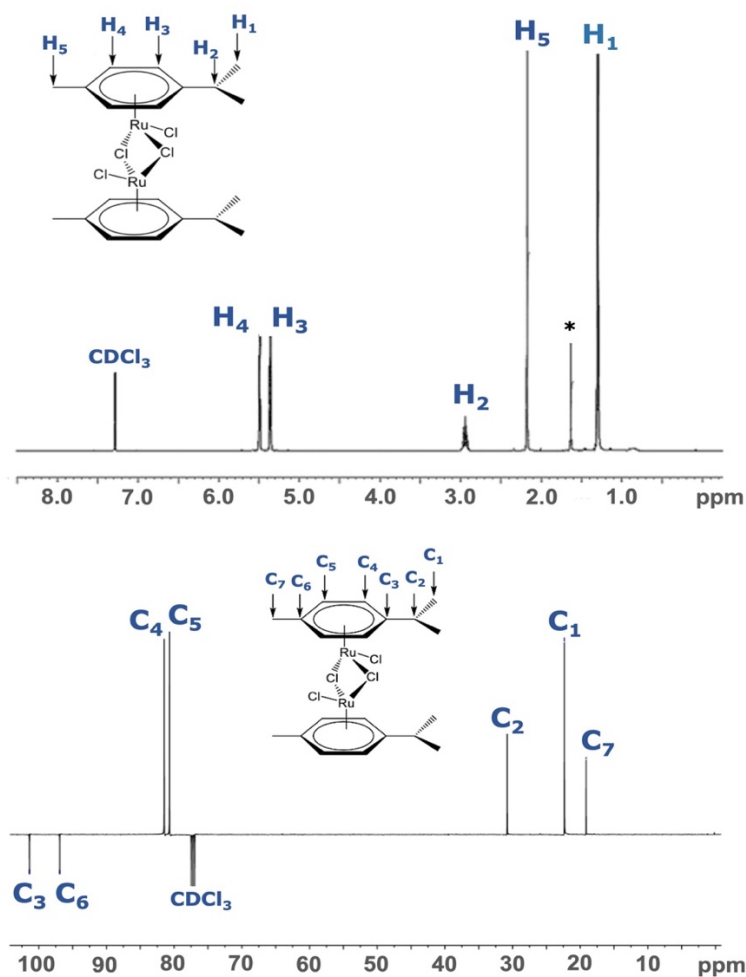


Fig. 5.2. Espectros de NMR: a) ^1H (500 MHz) y b) APT (127.5 MHz) de Ru-cym (CDCl_3).

En el espectro APT en la Figura 5.2 b) se muestran las señales correspondientes a los carbonos aromáticos del areno en Ru-cym en 101.4 y 96.9 ppm, correspondientes a los carbonos cuaternarios C₃ y C₆ respectivamente. Las señales en 81.5 y 80.9 ppm corresponden a C₄ y C₅ respectivamente confirman la coordinación del p-cimeno al átomo de Ru [4]. Los grupos C₂ y C₁ se muestran en 30.9 y 22.2 ppm respectivamente. Además, el pico correspondiente a la resonancia del grupo metilo (C₇) se encuentra en 19.1 ppm [5].

5.2. FE-SEM y EDS

La morfología de Ru-dim se muestra en la Figura 5.3 a). Este presenta estructuras laminares de forma irregular y de tamaño mayor a 100 nm, similares a diferentes compuestos organometálicos de Ru con el ligante areno [3]. Se realizó un mapeo químico el cual se muestra en la Figura 5.3 b), donde es posible detectar la presencia de C, Ru, O y Cl, distribuidos de forma homogénea en la superficie de Ru-dim.

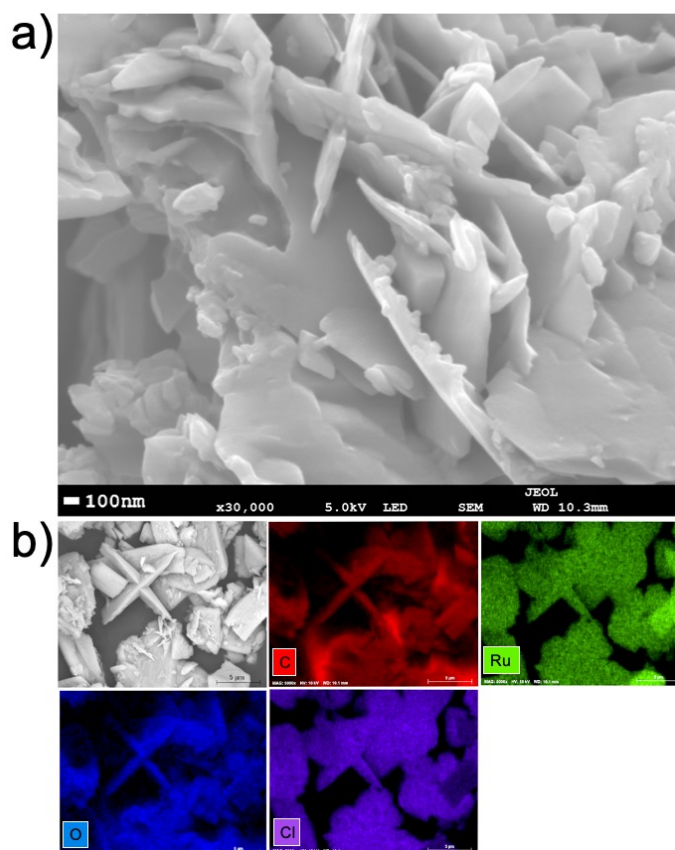


Fig. 5.3. a) Micrografía FE-SEM y b) mapeo químico de Ru-dim.

Por su parte, la morfología de Ru-cym se muestra en la Figura 5.4 a) se observa la mezcla de cristales grandes y pequeños aglomerados. Esta diferencia de tamaño puede ser debido a las condiciones de cristalización [6]. La Figura 5.4 b) muestra el mapeo químico realizado a Ru-cym, los elementos correspondientes a la composición química de Ru-cym se encuentran presentes y dispersos homogéneamente en el material similar al caso de Ru-dim.

Tabla 5.1. Composición química de Ru-dim y Ru-cym.

	C	Ru	O	Cl
	(wt. %)			
Ru-dim	13.38	44.26	7.76	35.59
Ru-cym	14.11	33.74	1.32	50.81

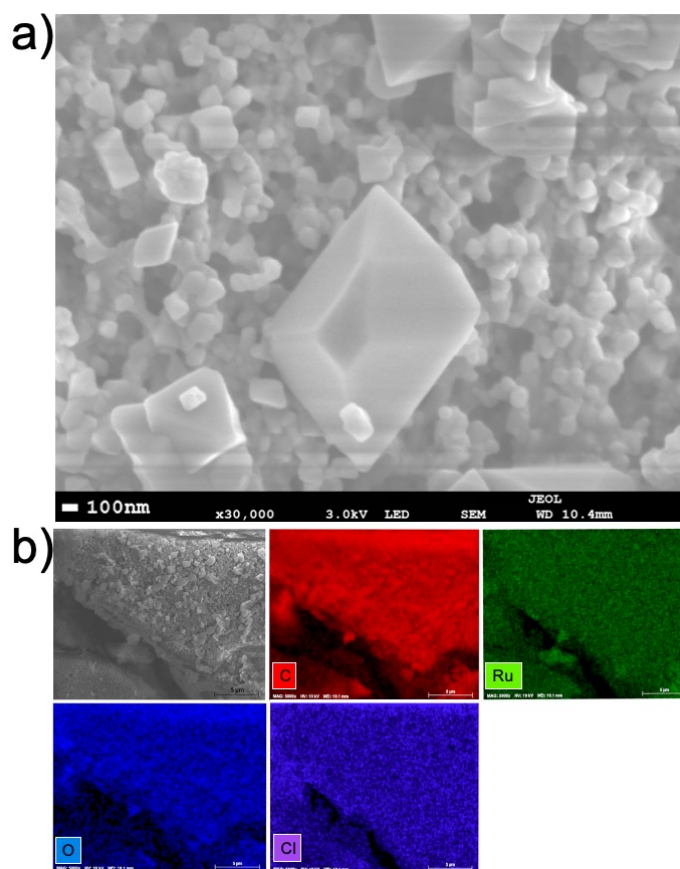


Fig. 5.4. a) Micrografía FE-SEM y b) mapeo químico de Ru-cym.

La cuantificación química muestra porcentajes en peso similares de carbono en Ru-cym y Ru-dim (14.11 % e.p. y 13.38 % e.p. respectivamente), ligeramente mayor en Ru-cym debido a su

ligante hidrocarbonado. El porcentaje de rutenio es mayor en Ru-dim (44.26 % e.p.) y el de cloro mayor en Ru-cym (50.81 % e.p.). Asimismo, para Ru-dim hay un contenido de oxígeno de 7.76 % e.p. debido a la presencia de oxígeno en el fragmento polar -OCH₂CH₂OH del areno.

De acuerdo con los resultados anteriores se confirma la formación de los compuestos dimetálicos de rutenio, Ru-dim y Ru-cym; por primera vez se estudia la morfología de estos por FE-SEM, comprobando que son cristales de tamaño y forma irregular. La composición química de Ru-cim y Ru-cym varió debido a que poseen diferentes grupos sustituyentes en los arenos. Adicionalmente, la variación en la composición química de ambos compuestos se relaciona con el rendimiento de su síntesis, donde Ru-dim se obtuvo con mayor rendimiento que Ru-cym.

5.3. Referencias

- [1] K. Nakamoto. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons Inc. New York, 1986.
- [2] J. Soleimannejad, C. White. A Convenient One-Pot Synthesis of a Functionalized-Arene Ruthenium Half-Sandwich Compound [RuCl₂(η⁶-C₆H₅OCH₂CH₂OH)]₂. *Organometallics*. 24 (2005) 2538–2541.
- [3] M.A. Bennett, A.K. Smith. Arene ruthenium(II) complexes formed by dehydrogenation of cyclohexadienes with ruthenium(III) trichloride. *J. Chem. Soc. {,} Dalt. Trans.* (1974) 233–241.
- [4] T. Arthur, T.A. Stephenson. Synthesis of triple halide-bridged arene complexes of ruthenium(II) and osmium(II). *J. Organomet. Chem.* 208 (1981) 369–387.
- [5] E. Hodson, S.J. Simpson. Synthesis and characterisation of [(η⁶-cymene)Ru(L)X₂] compounds: single crystal X-ray structure of [(η⁶-cymene)Ru(P{OPh}₃)Cl₂] at 203 K. *Polyhedron*. 23 (2004) 2695–2707.
- [6] Y. Xiao, W. Liu, Z. Zhang, J. Liu. Controllable synthesis for highly dispersed ruthenium clusters confined in nitrogen doped carbon for efficient hydrogen evolution. *J. Colloid Interface Sci.* 571 (2020) 205–212.

Capítulo VI. Caracterización fisicoquímica de las OMHCS funcionalizadas.

Esta sección presenta los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de los soportes funcionalizados $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$, $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$, además del no funcionalizado OMHCS.

6.1. FTIR

La Figura 6.1 muestra los espectros FTIR de OMHCS, $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$. El espectro de OMHCS no presenta bandas de absorción, similar a lo reportado en casos diferentes [1].

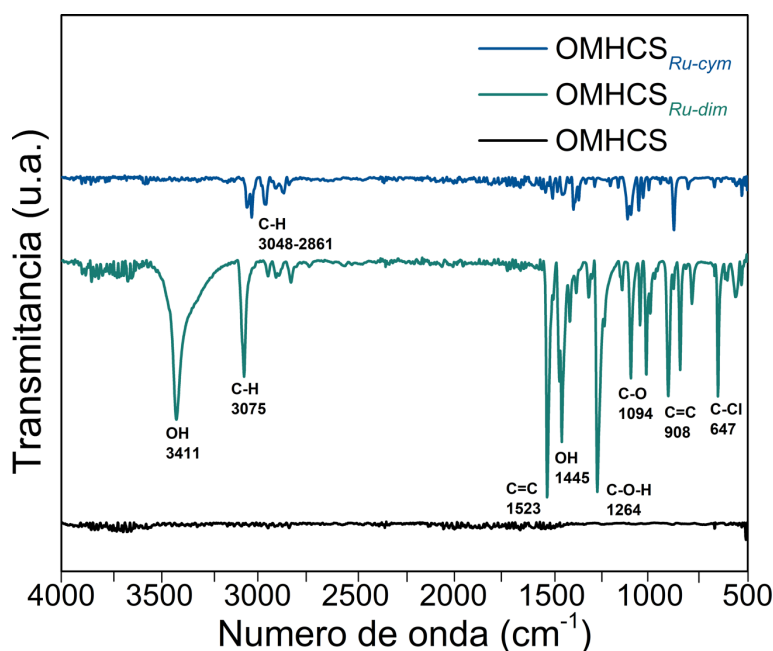


Fig. 6.1. Espectros FTIR de $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$, $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ y OMHCS sin funcionalizar.

El efecto de la funcionalización de las OMHCS se muestra en los espectros FTIR de $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$. El espectro correspondiente a $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ muestra bandas de absorción intensas asignadas a los estiramientos y vibraciones -OH, C=C y C-O-H en 3411, 1523 y 1265 cm^{-1} respectivamente, correspondientes al fragmento $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ unido al ligante orgánico del compuesto organometálico [2]. Así mismo, las bandas en 1094 y 908 cm^{-1} son atribuidas a vibraciones C-O y C=C [3,4]. Por otro lado, $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ muestra un espectro más simple debido al ligante hidrocarbonado p-cimeno. Se observan bandas de estiramiento C-H entre 3048 y 2861 cm^{-1} [5,6]. Cabe resaltar que el enlace C-Cl en $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ es más intenso que el de OMHCS_{Ru} .

_{cym}, lo que sugiere una mayor interacción entre átomos de carbono de las esferas huecas, con Cl y Ru presentes en el Ru-dim.

La presencia de bandas de estiramiento y vibracionales asignadas en los soportes funcionalizados OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym}, sugieren la modificación química superficial de las OMHCS, así como la estabilidad de los compuestos organometálicos. Esto es importante y un efecto positivo de la funcionalización ya que la presencia de grupos funcionales proveen sitios de enlace disponibles para anclar nanopartículas de Pt [7].

6.2. Raman

La Figura 6.2 muestra la deconvolución de los espectros Raman de OMHCS, OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym}. Los tres materiales muestran bandas características de materiales de carbono: i) la banda D a $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ relacionada con el desorden en la red de carbono, provocado por enlaces C-C que crean sitios con defectos sp^3 ; y ii) la banda G a $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ debida a interacciones π correspondientes a hibridación sp^2 de dominios grafiticos C=C [8,9].

Las señales D*, D' y D'' en $\sim 1250\text{-}1520 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a enlaces intrínsecos C=O contenidos en la red grafitica de las OMHCS [10,11]. Además, las señales 2D y D+G en $\sim 2500\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$ indican desorden provocado por enlaces C=O, así como sus interacciones electrónicas respectivamente [12]. El grado de grafitización puede obtenerse considerando las intensidades de las bandas D y G (relación I_D/I_G) deconvolucionadas en cada caso. La Figura 6.2 a) muestra la deconvolucion del espectro Raman de OMHCS, donde la relación I_D/I_G es de 1.21 indicando desorden en la red.

La deconvolución del espectro Raman de OMHCS_{Ru-dim} se muestra en la Figura 6.2 b). Es importante destacar el desplazamiento de las señales D*, D' y D'' a números de onda más altos en comparación con las correspondientes a OMHCS. Esto sugiere que los defectos relacionados con oxígeno en OMHCS fueron sustituidos por Ru-dim durante el proceso de funcionalización, como ha sido reportado anteriormente para la funcionalización de rGO [13].

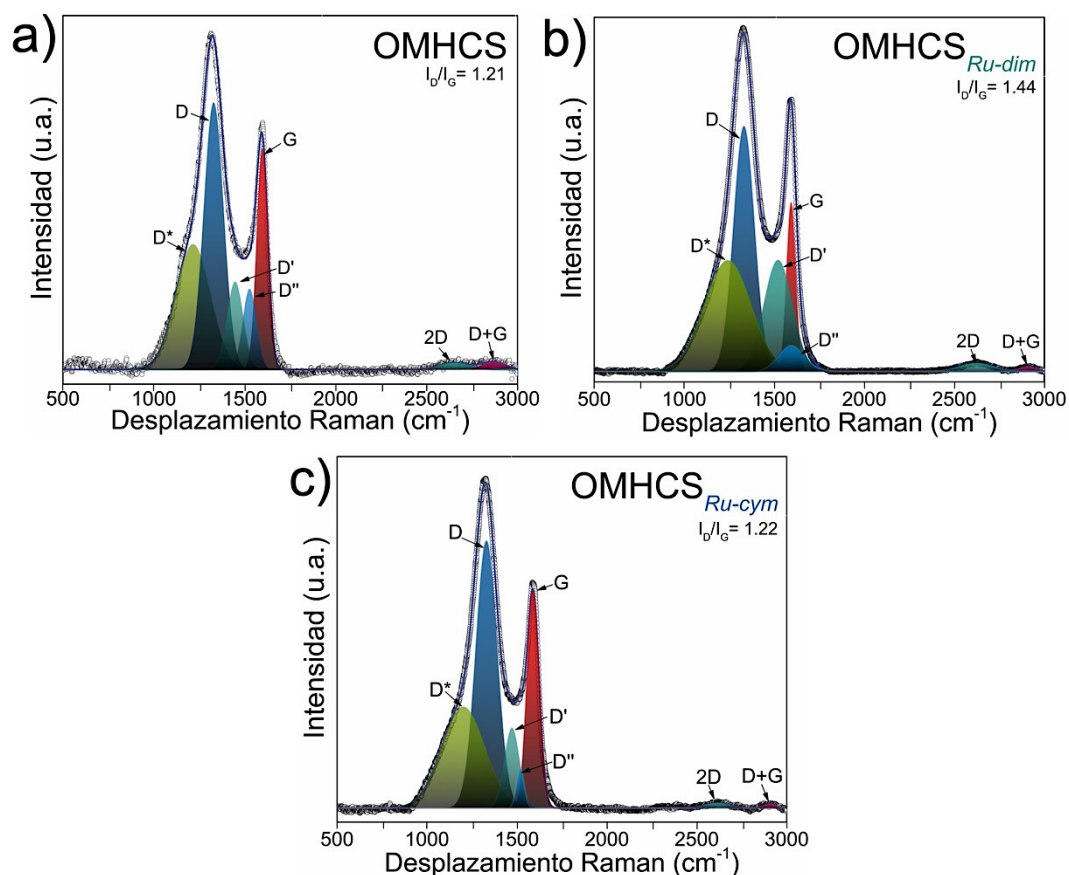


Fig. 6.2. a-c) Espectros Raman de los soportes OMHCS, OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym}. d) Ilustración de interacciones organometálicos-OMHCS.

La relación I_D/I_G de OMHCS_{Ru-dim} es de 1.44 lo cual indica el incremento en los dominios sp^3 de las OMHCS al funcionalizarse. Esto sugiere que en Ru-dim el fragmento polar $-OCH_2CH_2OH$ interactúa de forma iónica mayormente con las OMHCS, y no con el areno mediante interacciones π . La hipótesis anterior concuerda con el incremento en la intensidad de las bandas vibracionales observadas en FTIR [14], en la Figura 6.3 se ilustra esta interacción.

Por otro lado, la deconvolución del espectro de OMHCS_{Ru-cym} en la Figura 6.2 c) muestra una relación I_D/I_G de 1.22, similar a la de OMHCS. A diferencia de OMHCS_{Ru-dim}, esto indica una interacción π - π mayor entre los dominios gráficos de las OMHCS y el ligante areno del Ru-cym, provocando una rehibridación constructiva preservando la hibridación sp^2 de la red gráfica de las OMHCS, como se representa en la Figura 6.3. Este resultado concuerda con lo reportado anteriormente con Vulcan XC-72 y nanotubos de carbono [8,15].

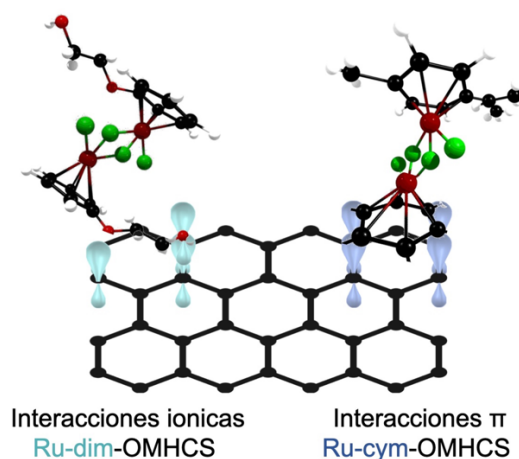


Fig. 6.3. Ilustración de interacciones organometálicos-OMHCS.

Las señales D^* , D' y D'' de $OMHCS_{Ru-cym}$ muestran un cambio de forma y de posición en términos de número de onda, siendo más parecidos en su anchura a las de $OMHCS$, contrario a lo observado en $OMHCS_{Ru-dim}$. Esto es un efecto de la interacción π de las $OMHCS$ con $Ru-cym$ en la funcionalización. Hasta donde se conoce, esta es la primera ocasión donde se demuestra el efecto de los grupos sustituyentes de los arenos de los compuestos organometálicos en la funcionalización de soportes de carbono nanoestructurado.

6.3. FE-SEM y EDS

Las imágenes FE-SEM en las Figuras 6.4 a-b) muestran la morfología de partículas esféricas y de superficie rugosa de las $OMHCS$. Algunas de las esferas se encuentran fragmentadas desde su síntesis debido a la liberación de la matriz de silicio durante el proceso de lixiviación [16].

En las Figuras 6.4 c-d) se muestra la morfología de $OMHCS_{Ru-dim}$. La rugosidad superficial disminuye con respecto a la observada en $OMHCS$ debido a la funcionalización con $Ru-dim$. Adicionalmente, se observan los cristales de $Ru-dim$ al fondo de las $OMHCS$, con una morfología que concuerda con la mostrada en el Capítulo V sección 5.2. Por su parte, $OMHCS_{Ru-cym}$ presenta cambios con relación a $OMHCS$ similares a los de $OMHCS_{Ru-dim}$, incluyendo la presencia de cristales de $Ru-cym$ (Figuras 6.4 e-f). Las imágenes de las Figuras 6.4 c-f) muestran la estabilidad de las $OMHCS$ al ser funcionalizadas, debido a que no se incrementa el número de esferas fragmentadas.

El cambio en la rugosidad superficial de las OMHCS ha sido reportado anteriormente en casos diferentes y sugiere a primera instancia su funcionalización [17,18]. Sin embargo, el que cristales de Ru-dim y Ru-cym estén presentes en las micrografías de $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$, sugiere que una parte de los organometálicos no participa en la funcionalización de las OMHCS. Este resultado también demuestra la estabilidad de Ru-dim y Ru-cym durante el proceso de funcionalización ya que no se descomponen. En la Tabla 6.1 se muestra la composición química de OMHCS, $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ obtenida del análisis EDS.

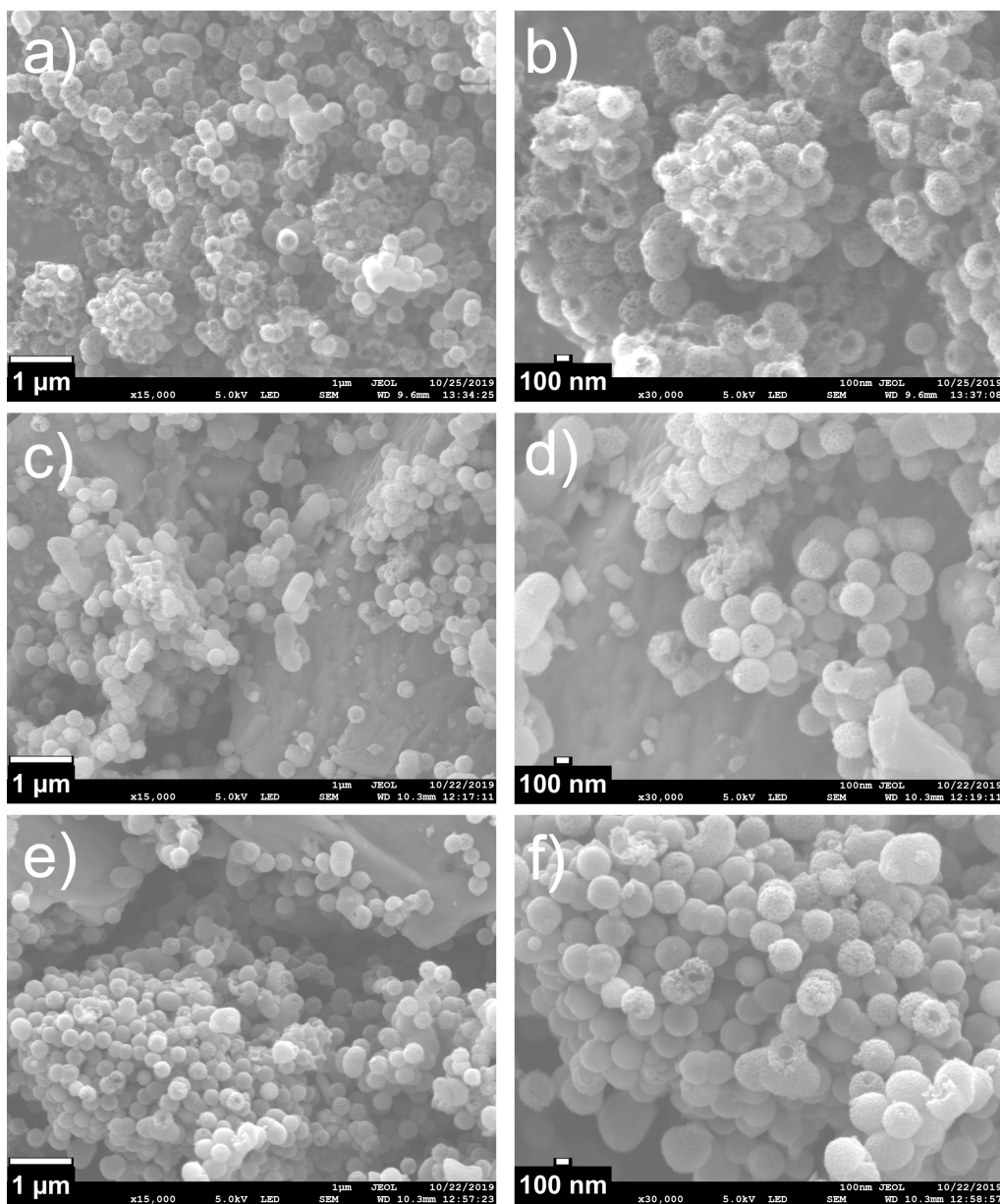


Fig. 6.4. Micrografías FE-SEM de: a-b) OMHCS, c-d) $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y e-f) $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$.

Tabla 6.1. Composición química de OMHCS, OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym}.

	C	O	Ru	Cl	Si
	(wt. %)				
OMHCS	91.68	4.87	-	-	3.45
OMHCS_{Ru-dim}	60.44	2.24	20.93	15.16	1.23
OMHCS_{Ru-cym}	66.48	1.16	19.16	11.70	1.50

Es importante resaltar que el rutenio en OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym} se encuentra en porcentajes similares (20.93 y 19.16 wt. % respectivamente). Esto confirma la estabilidad química de Ru-dim y Ru-cym ya que permanecen en la superficie de las OMHCS. Por otro lado, el decremento del porcentaje de carbono en OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym}, comparado con OMHCS es un resultado esperado, debido a su funcionalización.

El contenido de Cl, O y Si en los soportes nanoestructurados se reporta también en la Tabla 6.1. El porcentaje mayor de cloro en Ru-dim se correlaciona con la mayor intensidad de las vibraciones C-Cl observada en los espectros FTIR para OMHCS_{Ru-dim} (Figura 6.1). Asimismo, OMHCS_{Ru-dim} tiene una mayor concentración de O, atribuido a que contiene oxígeno en su estructura. En el caso del Si, se encuentra presente en los tres soportes debido a que es utilizado como plantilla durante la síntesis de las OMHCS.

6.4. XRD

En lo que se refiere a la caracterización de compuestos organometálicos por XRD, la determinación de parámetros estructurales de algunos de ellos ha sido realizada mediante Difracción de Rayos X de Monocristal (SC-XRD) [19]. SC-XRD es considerada como una técnica adecuada para dilucidar estructuras cristalinas de materiales con menos de 100 átomos por unidad molecular [20]. Sin embargo, la mayoría de los materiales no pueden ser preparados ni cristalizados para ser analizados por SC-XRD, por lo que el uso de XRD de polvos (o policristalino) se convierte en una técnica esencial para el estudio de sus estructuras.

El patrón de XRD de las OMHCS se muestra en la Figura 6.5, donde el hombro entre 20-30° 2θ corresponde a la reflexión (002) del C (JCPDS-41-1487). Esta reflexión demuestra la presencia

de carbono amorfo [21]. Los patrones de XRD de $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ en la Figura 6.5, muestran picos que corresponden a materiales con estructura cristalina, en contraste con lo amorfo de las OMHCS. Tomando en cuenta que los resultados indican que Ru-dim y Ru-cym se encuentran en su forma molecular sobre la superficie de las OMHCS, se realizó la estimación del patrón de difracción de polvos de Ru-dim y Ru-cym, a partir de sus parámetros estructurales obtenidos por SC-XRD reportados en [22,23], con la intención de corroborar la hipótesis de que las reflexiones observadas en $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ en la Figura 6.5 corresponden a los compuestos organometálicos. El método de Rietveld ha sido utilizado para la refinación de los patrones de difracción de polvos, a partir de parámetros estructurales obtenidos por análisis SC-XRD [24,25].

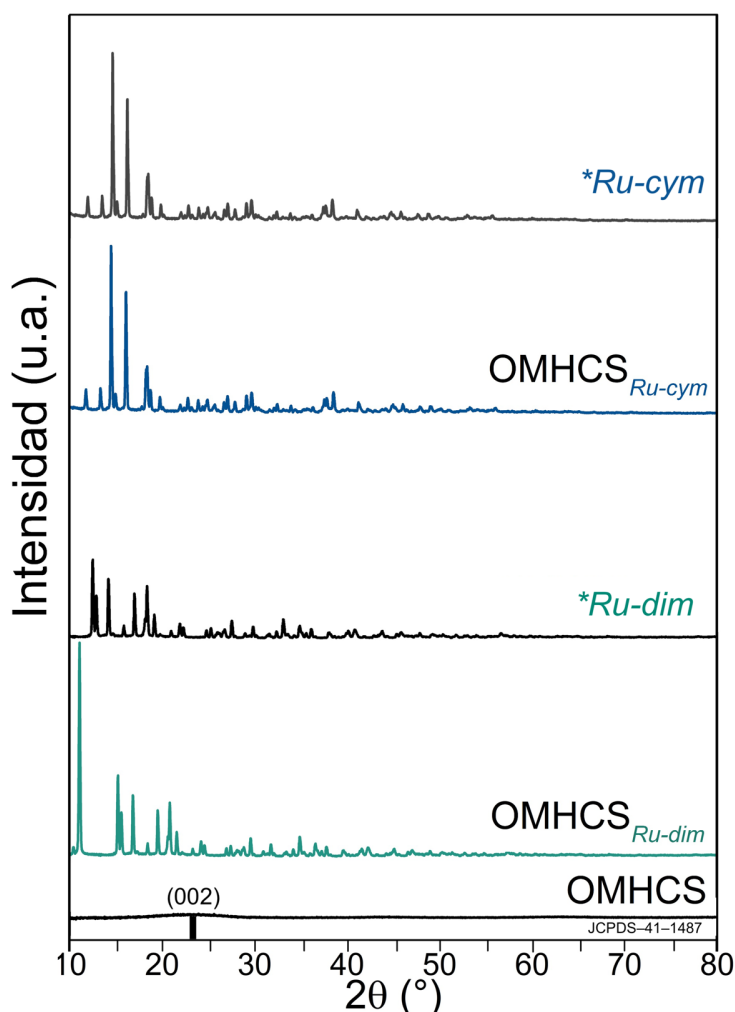


Fig. 6.5. Patrones de difracción de rayos X (policristal) de OMHCS, $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$. Los patrones marcados con * representan el resultado de la simulación a partir de parámetros de SC-XRD de Ru-dim y Ru-cym.

Al comparar los patrones de difracción experimental ($\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$) y simulado de Ru-dim ($^*\text{Ru-dim}$), el primero presenta un desplazamiento de sus reflexiones hacia ángulos mayores (2θ), lo que se atribuye a un cambio en los parámetros de red de Ru-dim al funcionalizar las OMHCS. Ello sugiere que la electronegatividad del grupo polar $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ de Ru-dim promueve la formación de enlaces iónicos con las OMHCS, lo que desfavorece interacciones π - π (areno-OMHCS), como es el caso de $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ y se ilustra en la Figura 6.3. Esto concuerda con la caracterización mediante espectroscopía Raman (Figura 6.2) y la relación I_D/I_G de $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$.

El patrón de XRD de polvos simulado de Ru-cym (marcado como $^*\text{Ru-cym}$) en la Figura 6.5 muestra las mismas reflexiones que el obtenido experimentalmente ($\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$), lo cual sugiere una equivalencia en los parámetros de red entre Ru-cym y $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ [26]. El hecho de que los resultados teóricos y experimentales concuerden, confirma la hipótesis de que Ru-cym funcionaliza a las OMHCS manteniendo su estructura molecular y mediante interacciones π .

Adicionalmente, en los patrones de $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ y $^*\text{Ru-cym}$ el hombro ancho entre 20 y 30° 2θ observado en OMHCS desaparece, predominando las reflexiones a la estructura cristalina del organometálico. En general, este análisis corrobora las diferentes interacciones organometálico-OMHCS provocadas por los grupos funcionales presentes en los anillos aromáticos de los organometálicos.

6.5. HR-TEM

Las micrografías con diferentes magnificaciones de las Figuras 6.6 a-b) muestran la morfología de las OMHCS, las cuales poseen un diámetro exterior e interior de ~ 250 nm y ~ 130 nm, respectivamente, es decir, el espesor de la pared es de ~ 60 nm.

En ninguno de los soportes fue posible obtener el patrón de difracción en el SAED ni calcular la distancia interplanar, debido a que tienen una estructura amorfa. En la Figura 6.6 c) se muestra el mapeo químico por la técnica de formación de imágenes HAADF (campo oscuro angular de alto ángulo). La dispersión de C y O es homogénea en la superficie de las OMHCS. Se observa también la presencia de Si, mayormente en la pared de las esferas.

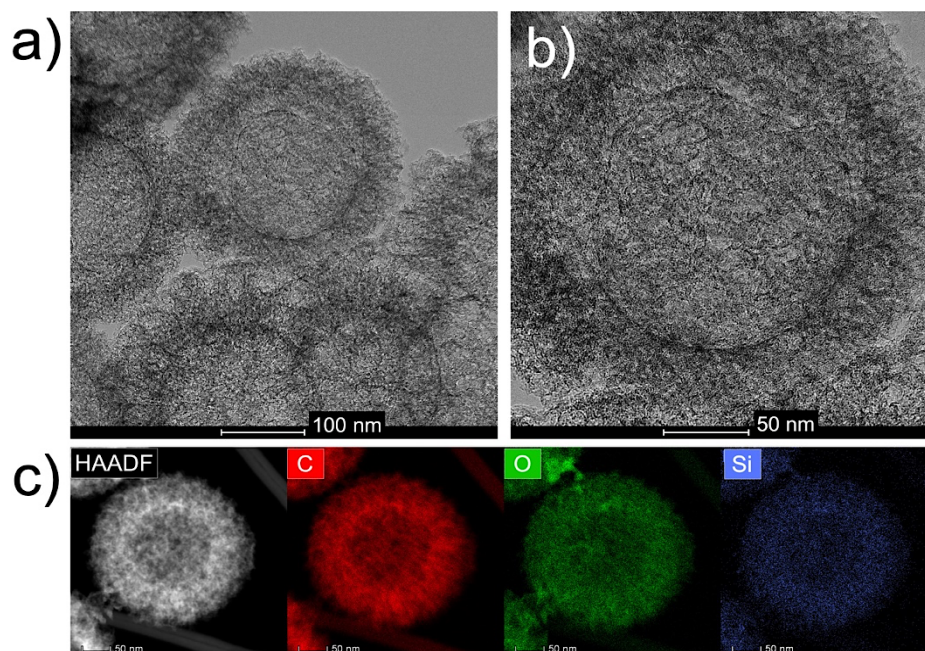


Fig. 6.6. Análisis HR-TEM de OMHCS: a-b) micrografías de campo claro, c) mapeo químico mediante HAADF.

Las Figuras 6.7 presentan el análisis por HR-TEM de $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$. Las micrografías muestran diámetros interno y externo similares a los de OMHCS. No es posible observar claramente partículas metálicas debido a que en esta etapa los organometálicos se encuentran en su forma molecular. La Figura 6.7 c) muestra el mapeo químico por HAADF donde se observa la dispersión homogénea del C, O, Ru, Cl y Si (los diferentes elementos indicados en la Tabla 6.1). Tampoco ha sido posible obtener el patrón SAED de $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ como se esperaba debido a la presencia de Ru-dim, lo que puede deberse a la magnificación de la imagen, que se enfoca en las esferas huecas. Sin embargo, considerando la estructura molecular de Ru-dim, este resultado confirma su presencia funcionalizando las OMHCS.

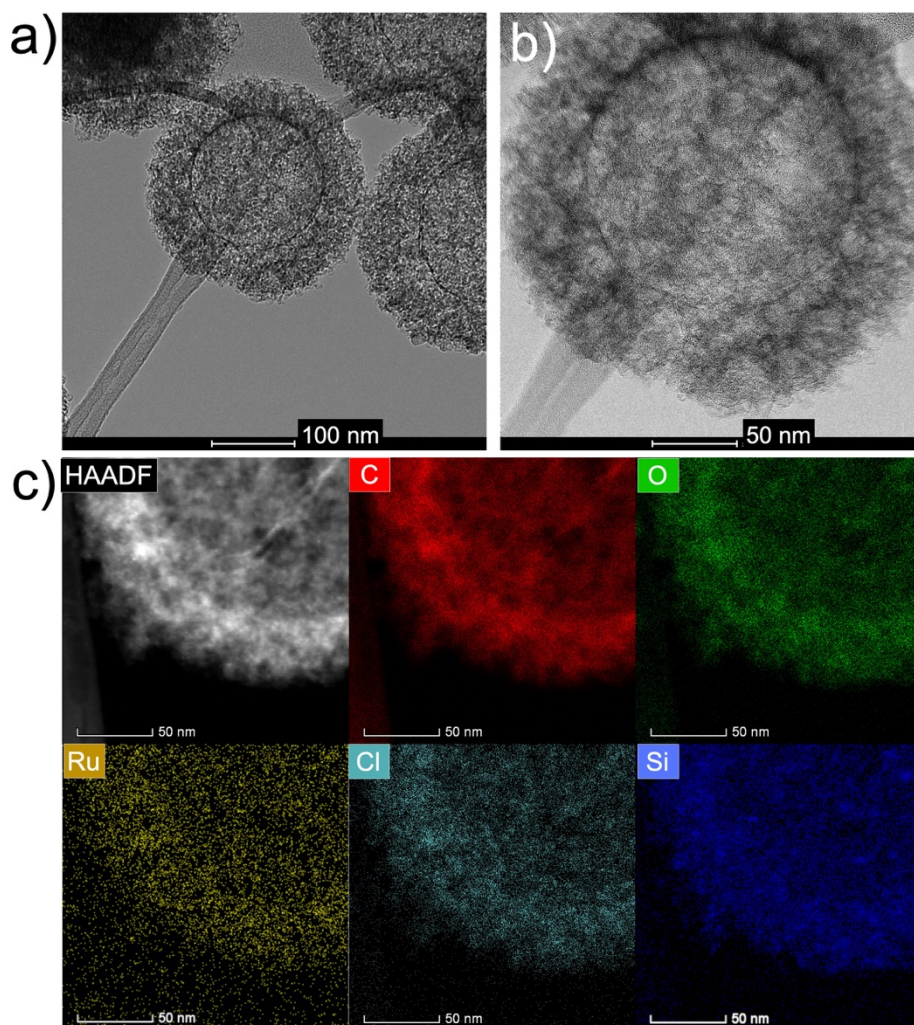


Fig. 6.7. Análisis HR-TEM de $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$: a-b) micrografías de campo claro, c) mapeo químico mediante HAADF.

En el caso de $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$, la morfología mostrada en las Figuras 6.8 a-b) es similar a la de $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$. En el mapeo químico de la Figura 6.8 c), se muestra igualmente la dispersión homogénea de C, O, Ru, Cl y Si. Inclusive, en las imágenes de Ru y Cl es posible observar un aglomerado brillante en la zona media inferior izquierda, lo que sugiere la presencia de enlaces Ru-Cl intrínsecos de Ru-cym. Al igual que en los casos anteriores, no se ha obtenido su patrón SAED a pesar de la presencia del organometálico. Con el análisis realizado hasta este punto, es posible afirmar la modificación química de las OMHCS con Ru-dim y Ru-cym, dada la dispersión de los elementos, las vibraciones asignadas a interacciones OMHCS-organometálicos y la rehibridación constructiva de las OMHCS.

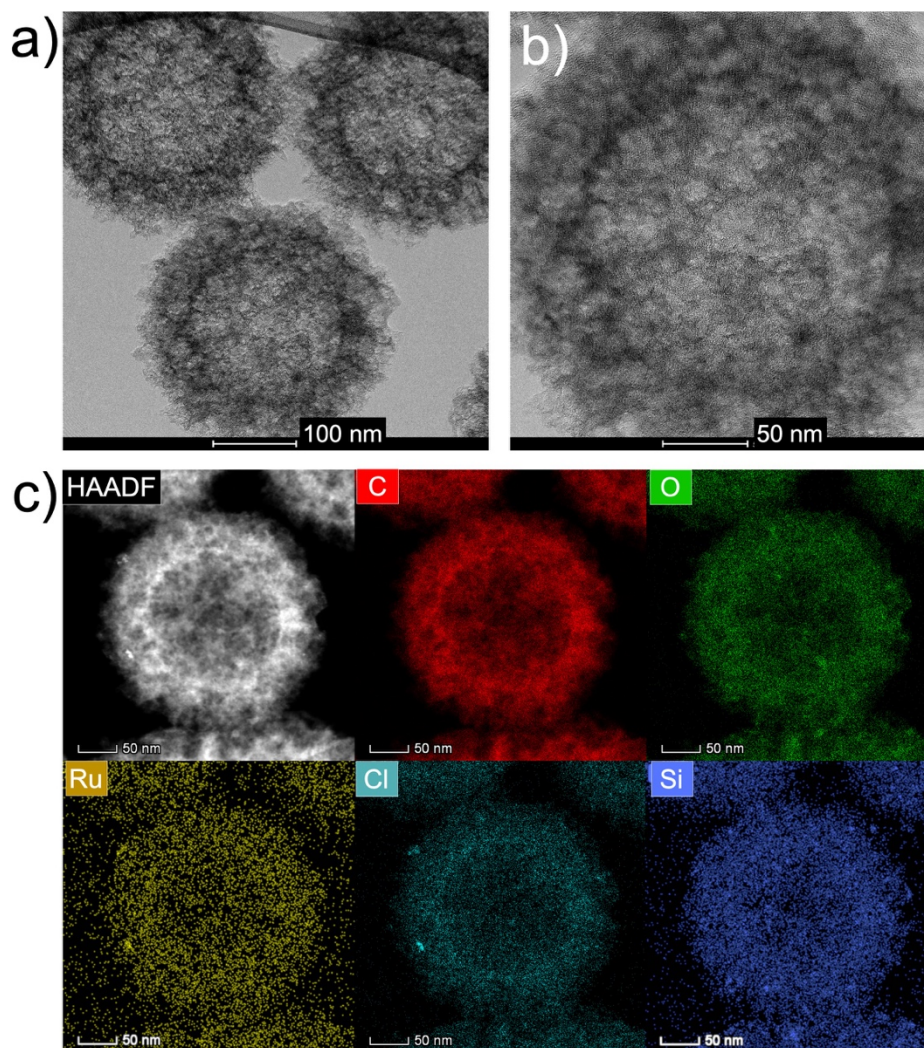


Fig. 6.8. Análisis HR-TEM de $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$: a-b) micrografías en campo claro, c) mapeo químico mediante HAADF.

6.6. XPS

En la Figura 6.9 a) se muestra el espectro de la región de emisión de fotoelectrones C 1s de las OMHCS. El carbono con hibridación sp^2 y una energía de enlace (binding energy, E.E.) de 284.80 eV es más intenso que el sp^3 con $\text{BE}=286.2$ eV. El resultado de la deconvolución es la aparición de las especies C-O-C, C-O y C=O a 285.89, 286.83 y 288.51 eV. Un análisis detallado indica que la mayor concentración de especies es la de los enlaces C=C (63.45 % at., Tabla 6.2). Adicionalmente, se identifican especies C-Si a $\text{BE}=283.80$ eV las cuales se relacionan con interacciones intrínsecas de las OMHCS y la aparición de satélites, relacionada a interacciones π - π .

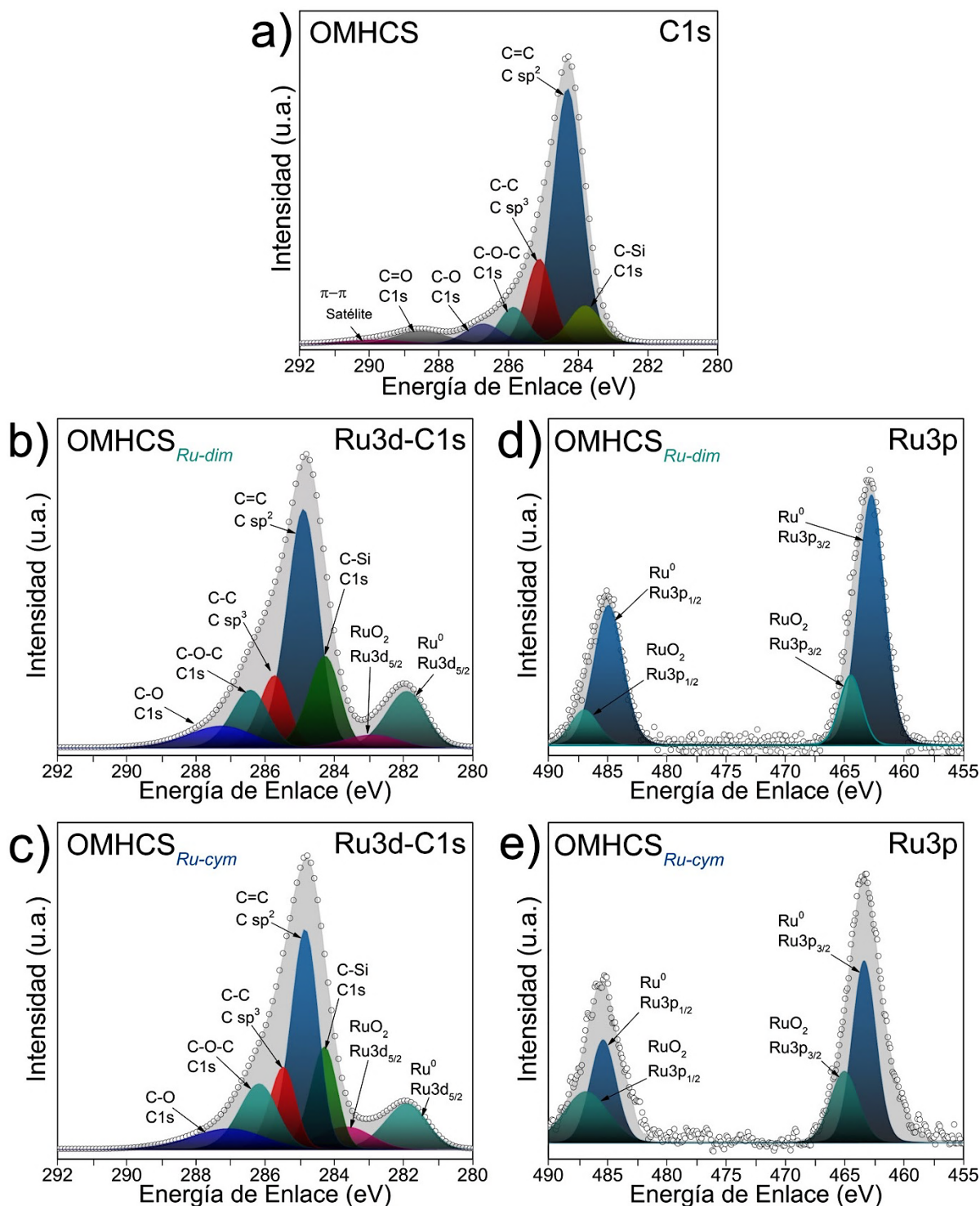


Fig. 6.9. Espectros XPS de OMHCS, OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym}: a) región C1s de OMHCS, b-d) regiones traslapadas de Ru3d-C1s de OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym} respectivamente y c-e) región Ru3p de OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym}.

Los espectros en las Figuras 6.9 b y c) muestran el traslape de las regiones Ru 3d y C 1s de OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym} respectivamente. En ambas, además de las especies de carbono observadas en OMHCS (salvo C=O), aparecen Ru en estado metálico (Ru⁰) y RuO₂ (Ru⁴⁺).

OMHCS_{Ru-dim} también tiene una menor concentración de C sp² que OMHCS_{Ru-cym} (49.07 y 53.17 % at., respectivamente). Esto se correlaciona con los resultados obtenidos del análisis en Raman, donde la relación I_D/I_G es mayor en OMHCS_{Ru-dim} que en OMHCS_{Ru-cym}, demostrando mayor concentración de C sp² en OMHCS_{Ru-cym}. Por su parte, la concentración de la especie C-Si en OMHCS_{Ru-dim} es similar que en OMHCS_{Ru-cym} (3.12 y 3.09 % at., respectivamente, Tabla 6.2) y menor que en OMHCS (4.61 % at.), lo que sugiere que las interacciones C-Ru son más estables que las C-Si.

Las Figuras 6.9 c y d) muestran los espectros de OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym} en la región de Ru 3p, en las cuales se corrobora la presencia de Ru⁰ y RuO₂ en ambos soportes funcionalizados. OMHCS_{Ru-dim} presenta mayor concentración de Ru⁰ y menor de RuO₂ comparado con OMHCS_{Ru-cym} (6.62 y 3.18 vs. 5.12 y 4.48 % at., respectivamente) como se muestra en la Tabla 6.2. La separación de dobletes spin-órbita concuerda con lo reportado en la literatura para especies de Ru [27].

Por otro lado, el espectro de la región O1s de OMHCS que se muestra en la figura 6.10 a). Exhibe la presencia de especies C-O, C=O, Si-O-Si y SiO [28]. El efecto de la funcionalización de las OMHCS (Figuras 6.9 b-c) respectivamente) se muestra en la formación de especies RuO₂, O-C=O, O-Si y C-OH [29,30], no detectadas en OMHCS. Este último, en menor concentración en OMHCS_{Ru-cym} que en OMHCS_{Ru-dim} (1.16 vs. 1.86 % at.), posiblemente a que Ru-dim posee grupos OH en su estructura molecular. Del mismo modo, se analizó la región Si 2p de las OMHCS, cuyo espectro se muestra en la Figura 6.10 d). Este muestra la presencia de especies SiC y SiO₂ en 102.43 y 103.50 eV respectivamente [31]. Estas interacciones pueden atribuirse a la síntesis de las OMCHS. Además, el espectro incluye dos señales SiO, con una separación spin-órbita de Si 2p_{1/2} y Si 2p_{3/2} de 3.24 eV. Al funcionalizar las OMHCS, se promueve la formación de las especies Si₂O₃ y RuSi_xO_y en OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym}, como se muestra en las Figuras 6.10 e y f) [32].

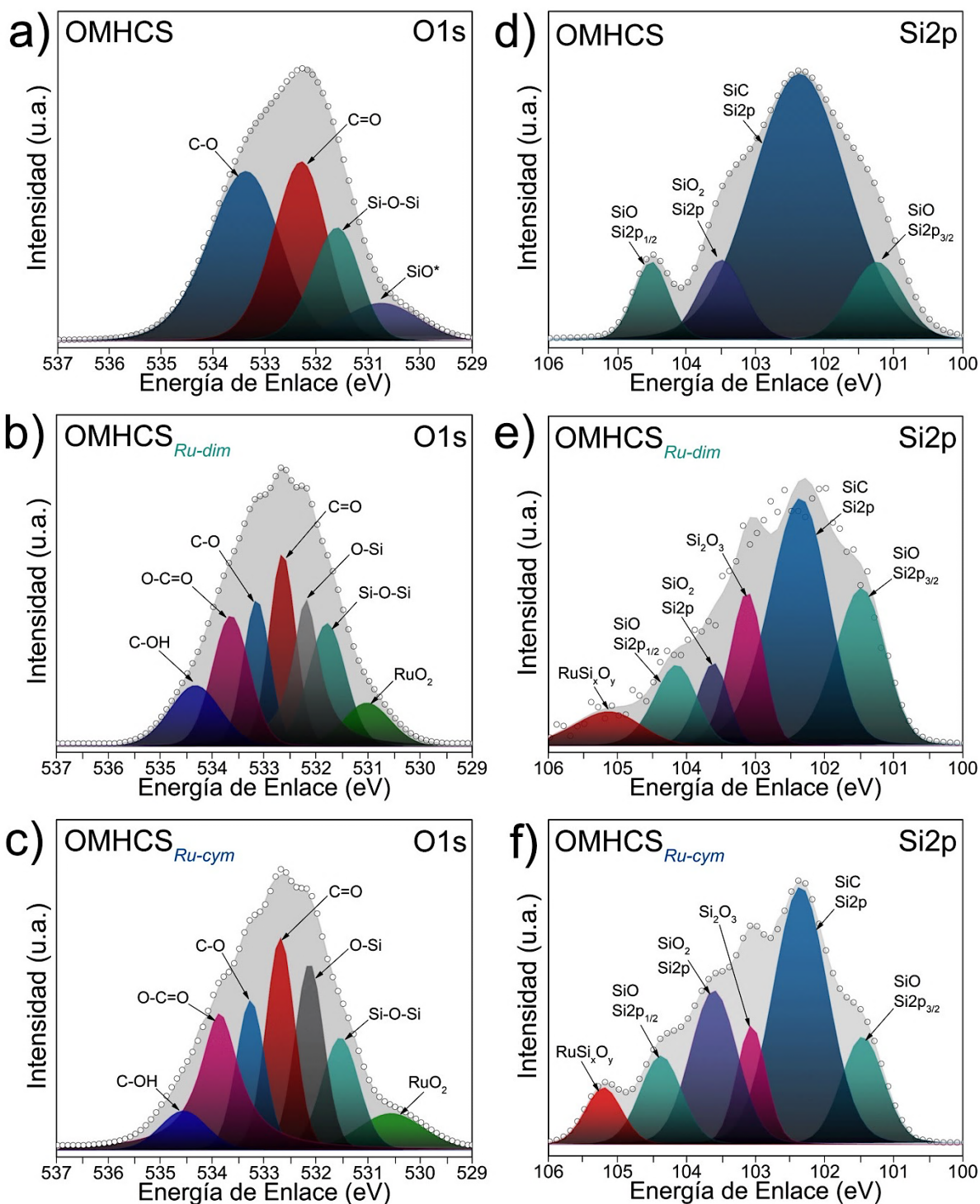


Fig. 6.10. Espectros XPS O 1s y Si 2p de los soportes funcionalizados: a, b, c) región O 1s de OMHCS, OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym} respectivamente; d, e, f) región Si 2p de OMHCS, OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym} respectivamente.

Este resultado sugiere que parte del O presente en especies SiO o SiO₂ reacciona con Ru de Ru-dim y Ru-cym; en este caso, mayormente con Ru-cym [33]. Adicionalmente, la separación de los dobletes de la especie SiO en los estados Si 2p_{3/2} y Si 2p_{1/2} de las OMHCS se reduce de 3.24 eV en OMHCS, a 2.62 y 2.96 eV en OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym} respectivamente (Tabla 6.2). Esta modificación es atribuida a la modificación electrónica del SiO al transferir electrones al Ru [33].

Tabla 6.2. Parámetros XPS de OMHCS, OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym}.

Soporte	Especie	Estado	BE (eV)	División de doblete (eV)	Composición (% at.)	
OMHCS	C-Si	C 1s	283.90		4.61	
	C sp ²	C 1s	284.79		63.45	
	C sp ³	C 1s	285.40		9.34	
	C-O-C	C 1s	285.89		4.09	
	C-O	C 1s	286.83		3.21	
	C=O	C 1s	288.51		3.02	
	SiO	O 1s	530.73		1.21	
	Si-O-Si	O 1s	531.69		1.44	
	C=O	O 1s	532.38		1.83	
	C-O	O 1s	533.41		1.54	
	SiO	Si 2p _{3/2}	101.27	3.24	0.91	
		Si 2p _{1/2}	104.51		0.93	
		SiC	Si 2p	102.43		3.56
		SiO ₂	Si 2p	103.50		0.86
OMHCS _{Ru-dim}	C-Si	C 1s	284.31		3.12	
	C sp ²	C 1s	284.83		49.07	
	C sp ³	C 1s	285.80		9.91	
	C-O-C	C 1s	286.48		2.51	
	C-O	C 1s	287.34		2.02	
	Ru ⁰	Ru 3p _{3/2}	462.55	22.44	3.48	
		Ru 3p _{1/2}	484.99		3.14	
	RuO ₂	Ru 3p _{3/2}	464.76	22.41	1.51	
		Ru 3p _{1/2}	487.17		1.67	
		O 1s	531.10		3.11	
	Si-O-Si	O 1s	531.81		1.97	
	O-Si	O 1s	532.17		2.21	
	C=O	O 1s	532.59		3.98	
	C-O	O 1s	533.10		2.19	

Soporte	Especie	Estado	BE (eV)	División de doblete (eV)	Composición (% at.)
	O-C=O	O 1s	533.60		1.98
	C-OH	O 1s	534.42		1.86
	SiO	Si 2p _{3/2}	101.49	2.62	1.11
		Si 2p _{1/2}	104.11		0.51
	SiC	Si 2p	102.45		2.89
	Si ₂ O ₃	Si 2p	103.06		1.07
	SiO ₂	Si 2p	103.57		0.42
	RuSi _x O _y	Si 2p	105.12		0.33
OMHCS _{Ru-cym}	C-Si	C 1s	284.33		3.09
	C sp ²	C 1s	284.87		53.17
	C sp ³	C 1s	285.51		7.91
	C-O-C	C 1s	286.10		2.41
	C-O	C 1s	287.01		2.15
	Ru ⁰	Ru 3p _{3/2}	463.12	21.94	2.98
		Ru 3p _{1/2}	485.06		2.14
	RuO ₂	Ru 3p _{3/2}	465.01	22.46	2.21
		Ru 3p _{1/2}	487.74		2.27
		O 1s	530.53		3.38
	Si-O-Si	O 1s	531.53		1.65
	O-Si	O 1s	532.10		2.17
	C=O	O 1s	532.67		1.51
	C-O	O 1s	533.31		2.24
	O-C=O	O 1s	533.92		1.83
	C-OH	O 1s	534.51		1.16
	SiO	Si 2p _{3/2}	101.48	2.96	1.09
		Si 2p _{1/2}	104.44		0.48
	SiC	Si 2p	102.42		1.89
	Si ₂ O ₃	Si 2p	103.05		0.77
	SiO ₂	Si 2p	103.61		1.53
	RuSi _x O _y	Si 2p	105.22		0.97

Estudios publicados por Bekyarova *et al.* en los que se funcionalizan nanotubos de carbono y grafeno con $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]$ han demostrado la formación de enlaces hexahapto-metal que preservan la hibridación del soporte de carbono [34]. Los resultados presentados en esta sección indican una reacción similar para las OMHCS. Hasta donde se sabe, la modificación superficial de

estructuras tipo OMHCS con compuestos organometálicos de Ru no ha sido reportada en la literatura.

Es importante resaltar que los resultados mostrados aquí son diferentes a lo reportado con Vulcan XC-72 y óxido de grafeno reducido [8,27], donde no se conocía con claridad la interacción organometálico-soporte. En este sentido, este trabajo aporta en el conocimiento básico y los posibles beneficios del diseño intencional de compuestos organometálicos y su efecto en la funcionalización de soportes de carbono.

6.7. Referencias

- [1] V. Țucureanu, A. Matei, A.M. Avram. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 46 (2016) 502–520.
- [2] A. Obreja, D. Cristea, R. Gavrilă, V. Schiopu-Tucureanu, A. Dinescu, M. Danila, C. Florin. Isocyanate functionalized graphene/P3HT based nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* 276 (2013) 458–467.
- [3] R. Jabari Seresht, M. Jahanshahi, A. Rashidi, A.A. Ghoreyshi. Synthesis and Characterization of Thermally-Reduced Graphene. *Iran. J. Energy Environ.* 4. 4 (2013) 53–59.
- [4] D.W. Lee, L. De Los Santos V., J.W. Seo, L.L. Felix, A. Bustamante D., J.M. Cole, C.H.W. Barnes. The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups. *J. Phys. Chem. B.* 114 (2010) 5723–5728.
- [5] M. Bonelli, A. Ferrari, A. Fioravanti, A. Miotello, P. Ossi. Structural and Mechanical Properties of Diamond-Like Carbon Films Prepared by Pulsed Laser Deposition With Varying Laser Intensity. *MRS Proc.* 593 (2011).
- [6] N.A. Sánchez, C. Rincón, G. Zambrano, H. Galindo, P. Prieto. Characterization of diamond-like carbon (DLC) thin films prepared by r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films.* 373 (2000) 247–250.
- [7] S. Shrestha, Y. Liu, W.E. Mustain. Electrocatalytic Activity and Stability of Pt clusters on State-of-the-Art Supports: A Review. *Catal. Rev.* 53 (2011) 256–336.
- [8] A.A. Siller-Ceniceros, M.E. Sánchez-Castro, D. Morales-Acosta, J.R. Torres-Lubian, E.M. G., F.J. Rodríguez-Varela. Innovative functionalization of Vulcan XC-72 with Ru

- organometallic complex: Significant enhancement in catalytic activity of Pt/C electrocatalyst for the methanol oxidation reaction (MOR). *Appl. Catal. B Environ.* 209 (2017) 455–467.
- [9] M. Dresselhaus, A. Jorio, A. Filho, R. Saito. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* 368 (2010) 5355–5377.
- [10] A. Kaniyoor, S. Ramaprabhu. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Adv.* 2 (2012).
- [11] S. Claramunt, A. Varea, D. Lopez-Diaz, M. Mercedes Velazquez, A. Cornet, A. Cirera. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 10123–10129.
- [12] R.P. Antony, L.K. Preethi, B. Gupta, T. Mathews, S. Dash, A.K. Tyagi. Efficient electrocatalytic performance of thermally exfoliated reduced graphene oxide-Pt hybrid. *Mater. Res. Bull.* 70 (2015) 60–67.
- [13] A.A. Siller-Ceniceros, M.E. Sánchez-Castro, D. Morales-Acosta, J.R. Torres-Lubián, E. Martínez G., F.J. Rodríguez-Varela. Functionalizing reduced Graphene Oxide with Ru-organometallic compounds as an effective strategy to produce of high-performance Pt nanocatalysts for the Methanol Oxidation Reaction. *ChemElectroChem.* 6 (2019) 4902–4916.
- [14] P. Tang, G. Hu, Y. Gao, W. Li, S. Yao, Z. Liu, D. Ma. The microwave adsorption behavior and microwave-assisted heteroatoms doping of graphene-based nano-carbon materials. *Sci. Rep.* 4 (2014) 5901.
- [15] E. Bekyarova, S. Sarkar, F. Wang, M.E. Itkis, I. Kalinina, X. Tian, R.C. Haddon. Effect of Covalent Chemistry on the Electronic Structure and Properties of Carbon Nanotubes and Graphene. *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 65–76.
- [16] T. Xiao, W. Zhang, T. Xu, J. Wu, M. Wei. Hollow SiO₂ microspheres coated with nitrogen doped carbon layer as an anode for high performance lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta.* 306 (2019) 106–112.
- [17] D. Zhang, Y. Jin, H. Chen, Y. Luo, Y. Zhang. Carbon microsphere-templated synthesis of ZnCo₂O₄ hollow spheres functionalized with Ag nanoparticles for sub-ppm-level acetone gas detection. *Ceram. Int.* (2020).
- [18] Q. Shao, P. Lu, L. Xu, D. Guo, J. Gao, Z.-S. Wu, J. Chen. Rational design of MoS₂ nanosheets

- decorated on mesoporous hollow carbon spheres as a dual-functional accelerator in sulfur cathode for advanced pouch-type Li–S batteries. *J. Energy Chem.* 51 (2020) 262–271.
- [19] L. Brammer, G. Mínguez. Structure and bonding in Organometallic Compounds: Diffraction Methods. *Comprehensive Organometallic Chemistry III*. 1 (2007) 573–603.
- [20] K.D.M. Harris, M. Tremayne, B.M. Kariuki. Contemporary Advances in the Use of Powder X-Ray Diffraction for Structure Determination. *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 1626–1651.
- [21] R. Panickar, C.B. Sobhan, S. Chakravorti. Chemical vapor deposition synthesis of carbon spheres: Effects of temperature and hydrogen. *Vacuum*. 172 (2020) 109108.
- [22] J. Soleimannejad, C. White. A Convenient One-Pot Synthesis of a Functionalized-Arene Ruthenium Half-Sandwich Compound $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$. *Organometallics*. 24 (2005) 2538–2541.
- [23] E. Hodson, S.J. Simpson. Synthesis and characterisation of $[(\eta^6\text{-cymene})\text{Ru}(\text{L})\text{X}_2]$ compounds: single crystal X-ray structure of $[(\eta^6\text{-cymene})\text{Ru}(\text{P}\{\text{OPh}\}_3)\text{Cl}_2]$ at 203 K. *Polyhedron*. 23 (2004) 2695–2707.
- [24] Q. Pan, P. Guo, J. Duan, Q. Cheng, H. Li. Comparative crystal structure determination of griseofulvin: Powder X-ray diffraction versus single-crystal X-ray diffraction. *Chinese Sci. Bull.* 57 (2012) 3867–3871.
- [25] E. Hu, Q. Cheng, L. Guo, H. Li. Crystal structure determining of 7-ADCA based on X-ray powder diffraction. *Chinese Sci. Bull.* 51 (2006) 2421–2424.
- [26] O. V Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. *OLEX2*: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 339–341.
- [27] A.A. Siller-Ceniceros, E. Sánchez-Castro, D. Morales-Acosta, J.R. Torres-Lubián, E. Martínez-Guerra, J. Rodríguez-Varela. Functionalizing Reduced Graphene Oxide with Ru-Organometallic Compounds as an Effective Strategy to Produce High-Performance Pt Nanocatalysts for the Methanol Oxidation Reaction. *ChemElectroChem*. 6 (2019) 4902–4916.
- [28] X. Qin, Y. Huang, Y. Wang, T. Xu, M. Zhao. Hollow dual core-shell nanocomposite of nitrogen-doped Carbon@Bi₁₂SiO₂@Nitrogen-doped graphene as high efficiency catalyst for fuel cell. *Electrochim. Acta*. 323 (2019) 134824.

- [29] Q. Zeng. Thermally Induced Superlow Friction of DLC Films in Ambient Air. *High Temp. Mater. Process.* 37 (2018) 725–731.
- [30] V. VanDelinder, D.R. Wheeler, L.J. Small, M.T. Brumbach, E.D. Spoerke, I. Henderson, G.D. Bachand. Simple, Benign, Aqueous-Based Amination of Polycarbonate Surfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 5643–5649.
- [31] P. Han, W. Sun, D. Li, D. Luo, Y. Wang, B. Yang, C. Li, Y. Zhao, L. Chen, J. Xu, C. Zhu. Morphology-controlled synthesis of hollow Si/C composites based on KI-assisted magnesiothermic reduction for high performance Li-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.* 481 (2019) 933–939.
- [32] M. Bashouti, J. Ristein, H. Haick, S. Christiansen. A Non-Oxidative Approach Towards Hybrid Silicon Nanowire- Based Solar Cell Heterojunctions. *Hybrid Mater.* 1 (2014).
- [33] R. Coloma Ribera. Growth and thermal oxidation of Ru and ZrO₂ thin films as oxidation protective layers, 45 (2017) 134-139.
- [34] S. Sarkar, E. Bekyarova, R.C. Haddon. Chapter 9 - Organometallic Chemistry of Carbon Nanotubes and Graphene, in: K. Tanaka, S. Iijima (Eds.), *Carbon Nanotub. Graphene* (Second Ed., Second Edi, Elsevier, Oxford, 2014: pp. 201–224.

Capítulo VII. Caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores de Pt soportados.

Esta sección presenta los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de Pt/OMHCS_{Ru-dim}, Pt/OMHCS_{Ru-cym} y Pt/OMHCS.

7.1. FTIR

La Figura 7.1 muestra los espectros de FTIR de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}. Pt/OMHCS muestra una banda en $\sim 1091\text{ cm}^{-1}$ atribuida a interacciones C-O, no detectada en el espectro de las OMHCS (Figura 6.1). La aparición de esta especie se atribuye a un efecto de utilizar etilenglicol como agente reductor en la síntesis de poliol asistida por microondas, debido a que especies oxigenadas del diol interactúan con átomos de carbono de las OMHCS, promoviendo la formación de enlaces C-O [1].

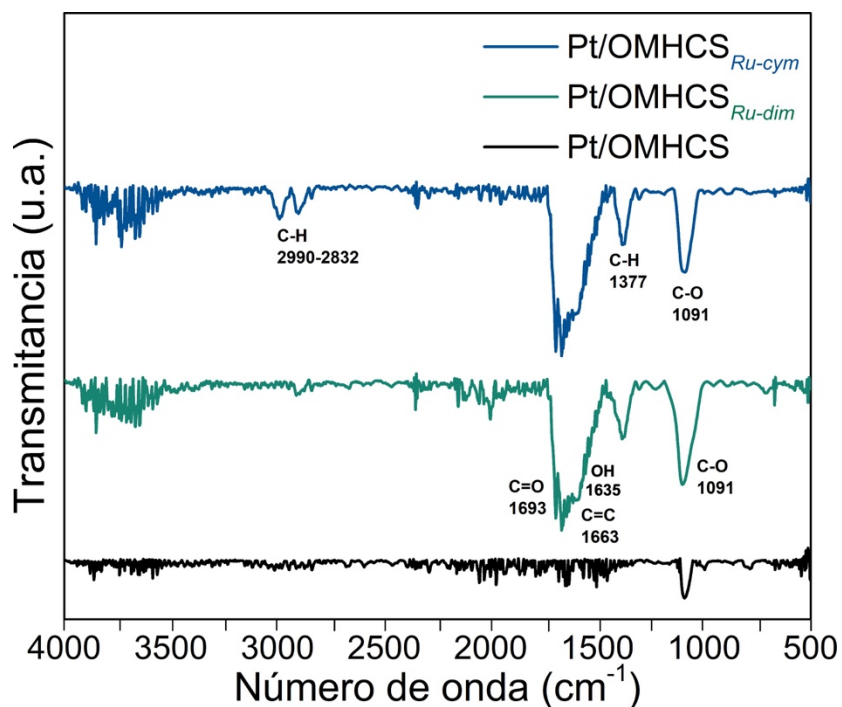


Fig. 7.1. Espectros FTIR de Pt/OMHCS_{Ru-cym}, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS.

El efecto de la funcionalización de las OMHCS se muestra en los espectros FTIR de los electrocatalizadores Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}. En general, las bandas vibracionales intrínsecas relacionadas a Ru-dim y Ru-cym observadas en la Figura 6.1 desaparecen en

Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} como se observa en la Figura 7.1, lo que sugiere la fragmentación de los compuestos organometálicos durante la síntesis por poliol. Ambos nanocatalizadores, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}, muestran bandas de absorción intensas en 1693-1663 cm⁻¹ correspondientes a vibraciones C=O, C=C, O-H y C-H en 1377 cm⁻¹ [2,3]. Asimismo, se muestran bandas débiles correspondientes a vibraciones C-H en 2990-2832 cm⁻¹ las cuales se intensifican en Pt/OMHCS_{Ru-cym} al igual que la banda C-O en 1091 cm⁻¹ debido a un incremento en las interacciones C-O en presencia de los compuestos organometálicos [4].

En general, la presencia de las diferentes bandas de absorción en Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} son resultado de la fragmentación de Ru-dim y Ru-cym y de la interacción de OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym} con el etilenglicol en la síntesis de poliol.

7.2. Raman

La deconvolución del espectro Raman de Pt/OMHCS se muestra en la Figura 7.2 a), en la cual se observan las bandas D y G similares a las descritas en la Figura 6.2. La relación I_D/I_G de este electrocatalizador es de 1.22, similar al determinado para OMHCS. Es decir, en este caso el proceso de poliol para anclar las nanopartículas de Pt no tiene un efecto relevante en la relación de dominios sp³/sp² del soporte.

En la Figura 7.2 b) se muestra la deconvolución del espectro Raman de Pt/OMHCS_{Ru-dim}, donde se aprecian cambios con respecto a OMHCS_{Ru-dim} (Figura 6.2 b). La relación I_D/I_G de Pt/OMHCS_{Ru-dim} disminuye a 1.10 en comparación a 1.44 de OMHCS_{Ru-dim} indicando un aumento en la cantidad de dominios sp². Algunos autores han atribuido la disminución en la relación I_D/I_G a la pérdida parcial de grupos funcionales con oxígeno de la superficie de materiales tipo grafeno después de un tratamiento por microondas [5,6]. En el caso de Pt/OMHCS_{Ru-dim}, se plantea la hipótesis de que las especies oxigenadas interactúan con Ru y Pt mayormente para formar óxidos, debido a que la relación I_D/I_G de Pt/OMHCS no cambia con respecto a OMHCS, ambos sin el compuesto organometálico. Adicionalmente, las bandas D'', 2D y D+G atribuidas a interacciones C=O en el soporte no aparecen en el espectro de Pt/OMHCS_{Ru-dim}, lo que sugiere que tales defectos interactúan con los grupos funcionales o con especies de Ru del organometálico, lo mismo que con nanopartículas de Pt [7,8].

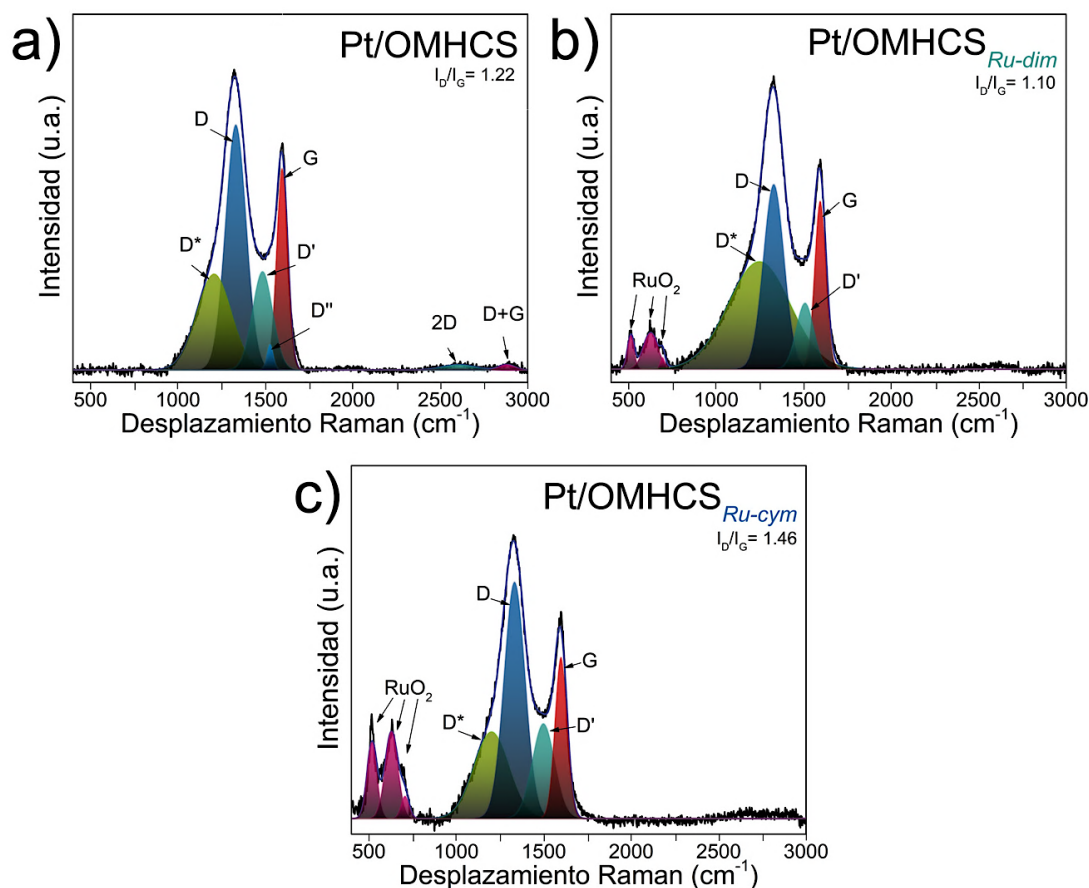


Fig. 7.2. Espectros Raman de a) Pt/OMHCS, b) Pt/OMHCS_{Ru-dim} y c) Pt/OMHCS_{Ru-cym}.

La deconvolución del espectro Raman de Pt/OMHCS_{Ru-cym} se presenta en la Figura 7.2 c). Su relación I_D/I_G de 1.46 aumenta con respecto a OMHCS_{Ru-cym} (1.22, Figura 6.2 c). Comparando con Pt/OMHCS_{Ru-dim}, el aumento en dominios sp^3 de Pt/OMHCS_{Ru-cym} puede deberse a un incremento en la concentración de especies con oxígeno en la superficie luego de la síntesis por poliol asistido por microondas. Una mayor cantidad de sitios sp^3 se relaciona típicamente con electrones no apareados localizados en estos sitios específicos [9], lo que puede influenciar su actividad catalítica. En Pt/OMHCS_{Ru-cym}, la intensidad de las señales relacionadas a RuO₂ es relativamente más alta que en el caso de Pt/OMHCS_{Ru-dim}, lo que puede influenciar positivamente la presencia de especies O en su superficie. Por otro lado, las bandas D'', 2D y D+G tampoco son detectadas en Pt/OMHCS_{Ru-cym}, en un efecto similar al de Pt/OMHCS_{Ru-dim}.

Los resultados de la Figura 7.2 muestran el efecto de la síntesis de nanocatalizadores de Pt por el método de poliol asistido por microondas, así como la influencia de los compuestos

organometálicos en su estructura. En lo particular, hay un efecto de los grupos funcionales oxígeno en la superficie de las OMHCS funcionalizadas, que modifica su hibridación.

7.3. FE-SEM y EDS

Las micrografías FE-SEM de las Figuras 7.3 a-b) muestran la morfología del electrocatalizador Pt/OMHCS. En las mismas, se aprecian las partículas esféricas de OMHCS con superficie rugosa, donde es posible notar que algunas se encuentran fragmentadas, al igual que antes de la síntesis de polioliol (Figura 6.3).

Por su parte, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} (micrografías 7.3 c-d y e-f, respectivamente) tienen una morfología similar a la de Pt/OMHCS, aunque la rugosidad de las OMHCS parece ser menor debido a la previa funcionalización con Ru-dim y Ru-cym. Esto concuerda con lo reportado anteriormente para soportes similares [10,11]. Es importante resaltar que en las micrografías de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} se observan principalmente las OMHCS, a diferencia de la Figura 6.3, donde aparecen también los cristales grandes de Ru-dim y Ru-cym en OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym}. Esta diferencia en morfología sugiere que los compuestos Ru-dim y Ru-cym se fragmentan durante la síntesis por polioliol asistido por microondas, y átomos de Ru se depositan en la superficie de las OMHCS. Lo mismo ocurre con los átomos de Pt debido a la reducción del precursor de platino.

En la Tabla 7.1 se presenta la composición química de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}. El alto contenido de Ru en Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} (18.57 y 19.18% e.p., respectivamente) confirma la deposición de átomos de Ru en los soportes al sintetizar los electrocatalizadores de Pt. Más aún, el porcentaje de Ru en Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} (Tabla 6.3) es similar al obtenido en OMHCS_{Ru-dim} y OMHCS_{Ru-cym} (Tabla 6.1), lo que corrobora la eficiencia de Ru-dim y Ru-cym como precursores de Ru.

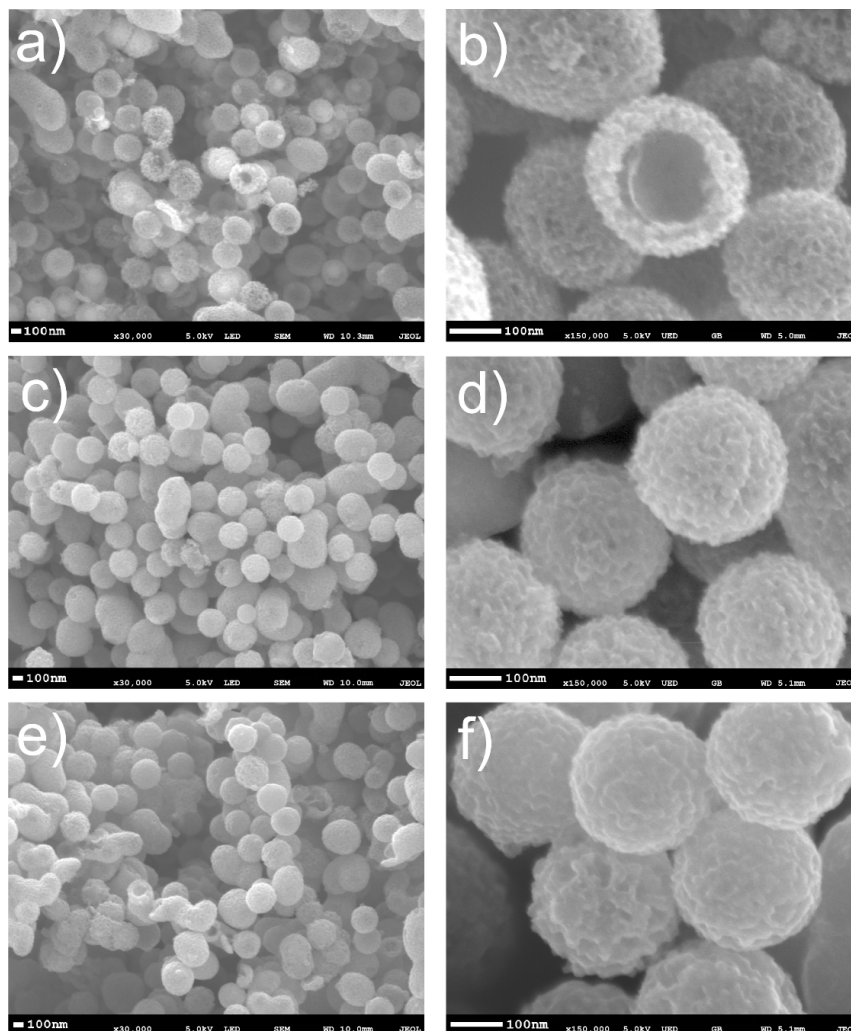


Fig. 7.3. Micrografías FE-SEM de: a-b) Pt/OMHCS, c-d) Pt/OMHCS_{Ru-dim}, e-f) Pt/OMHCS_{Ru-cym}.

Tabla 7.1. Composición química de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}.

	C	O	Pt	Ru	Cl	Si
	(wt. %)					
Pt/OMHCS	92.46	1.97	4.52	-	3.45	1.05
Pt/OMHCS_{Ru-dim}	73.40	1.85	4.21	18.57	1.52	0.45
Pt/OMHCS_{Ru-cym}	72.39	1.76	4.36	19.18	1.95	0.36

El contenido de Pt en Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} es de 4.52, 4.21 y 4.36% e.p., respectivamente, aproximado al valor nominalmente esperado (5% e.p.). Otros elementos, como O, Cl y Si también son detectados en los electrocatalizadores. Debido a la presencia de Ru,

el contenido de C decrece en Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}, comparado con Pt/OMHCS, un resultado esperado debido a la funcionalización del soporte.

7.4. XRD

El patrón de XRD de Pt/OMHCS en la Figura 7.4 a) muestra una reflexión en 22.53° (2θ) la cual corresponde al plano (002) de carbono de las OMHCS [12]. Se observan también reflexiones en 39.52°, 44.56°, 60.31° y 80.15° (2θ) atribuidas a los planos (111), (200), (220) y (311) de Pt fcc, respectivamente.

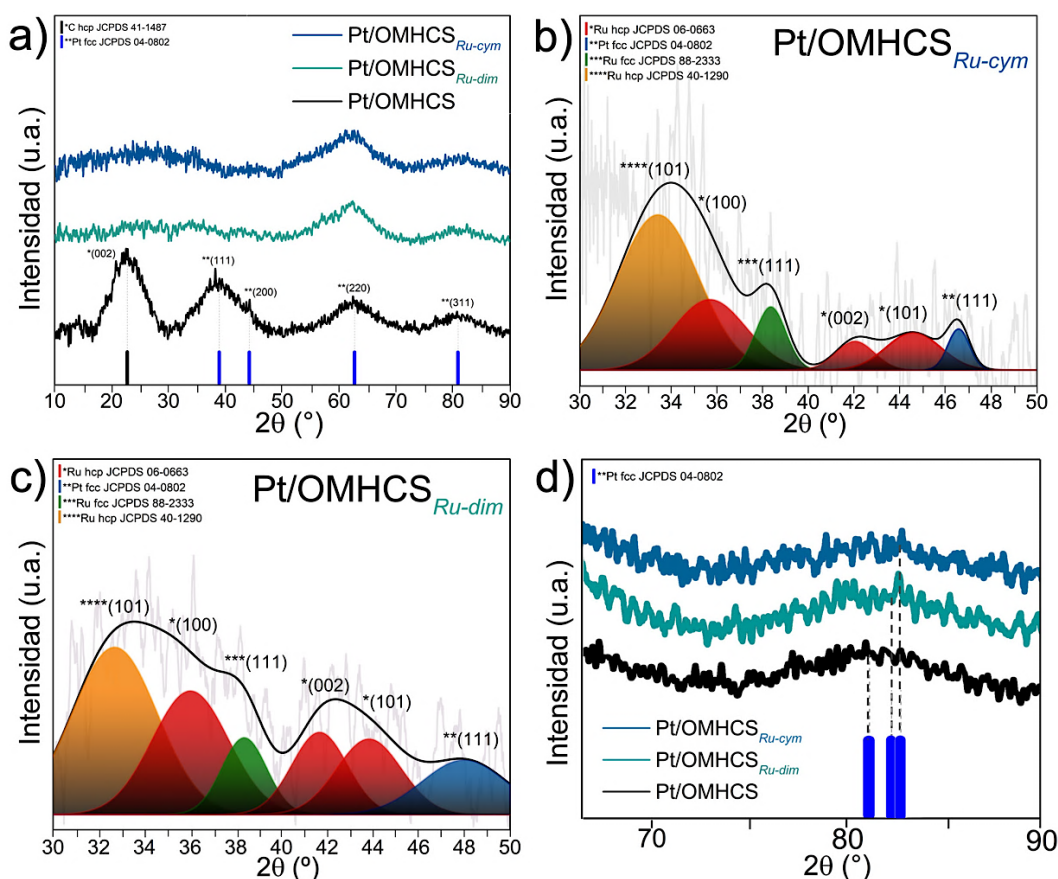


Fig. 7.4. a) Patrones de difracción de los electrocatalizadores. b-c) Deconvolución en el intervalo de 30 a 50° (2θ) de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} respectivamente, d) zoom del plano (311) de Pt de los electrocatalizadores.

En contraste, en la misma Figura Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} exhiben cambios en comparación a Pt/OMHCS. Los planos (002) de C, y (111) y (200) del Pt desaparecen en ambos

casos, formando un hombro amplio entre 30 y 50° en 2θ. Por su parte, las reflexiones asociadas a los planos (200) y (311) aparecen en Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}.

La Figura 7.4 b) muestra la deconvolución del hombro amplio entre 30 y 50 ° (2θ) de Pt/OMHCS_{Ru-dim}, en el cual se identifican las reflexiones (101), (100), (002), (101) de Ru hcp, así como de Ru fcc (111) [13,14]. Así mismo, se observa un desplazamiento en la posición de la reflexión (111) de Pt a ~48° (2θ), debido a la contracción de la red fcc de Pt por la incorporación de átomos de Ru. Debido a este fenómeno, parte de la estructura de Ru se transforma de hcp a fcc [15]. La Figura 7.4 c) muestra la deconvolución del hombro amplio entre 30 y 50° 2θ de Pt/OMHCS_{Ru-cym}. Se identifican las mismas contribuciones de Ru hcp y Ru fcc, así como el desplazamiento de Pt (111) a ~46.5° (2θ), como en el caso de Pt/OMHCS_{Ru-dim}.

Por su parte, la Figura 7.4 d) muestra el desplazamiento del plano (311) de Pt a ángulos mayores en Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}, respecto a Pt/OMHCS. En la Tabla 7.2 se muestran los valores del desplazamiento en 2θ. En el caso de Pt/OMHCS_{Ru-dim} es de 0.79°, mientras que en Pt/OMHCS_{Ru-cym} es de 1.04°. Estos valores son similares a los reportados en la literatura para aleaciones Pt-Ru convencionales sintetizadas por diferentes métodos [16,17].

Los cambios observados en el patrón de difracción de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y de Pt/OMHCS_{Ru-cym}, en relación al de Pt/OMHCS, indican claramente la modificación de la estructura de Pt en los electrocatalizadores soportados en esferas huecas funcionalizadas, debido a la presencia de Ru. Tales modificaciones indican la formación de fases aleadas Pt-Ru [18]. Para corroborarlo, se calcula el grado de aleación a partir de la reflexión (311) de Pt. El parámetro de red (a_{fcc}) de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} es determinado de acuerdo la ecuación (7.1) [17]:

$$a_{fcc} = \frac{\sqrt{2}\lambda_{a1}}{\sin\theta_{max}} \quad (7.1)$$

donde λ_{a1} es la longitud de onda de rayos X (1.54056 Å) y θ_{max} es el ángulo de la reflexión. Además la fracción atómica de Ru aleado (X_{Ru}) se determina utilizando la Ley de Vegard, con la ecuación (7.2) [17]:

$$a_{fcc} = l_{oc} - kX_{Ru} \quad (7.2)$$

donde l_{oc} es el parámetro de red de Pt monometálico soportado en carbono (3.9155 Å) y k es una constante (0.124 Å). Los valores de a_{fcc} y X_{Ru} se muestran en la Tabla 7.2. Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} tienen una ligera contracción de parámetro de red respecto Pt/OMHCS. Pt/OMHCS_{Ru-cym} muestra la mayor reducción resultando $a_{fcc}=0.330$ nm respecto Pt/OMHCS ($a_{fcc}=0.333$ nm). Asimismo, Pt/OMHCS_{Ru-dim} muestra una contracción a $a_{fcc} = 0.331$ nm. Esto es evidencia que los átomos de Ru provenientes de Ru-dim y Ru-cym y las nanopartículas de Pt forman aleaciones Pt-Ru.

Adicionalmente, la fracción atómica de Ru aleado en Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} es de 35.49 y 35.41, respectivamente. Estos porcentajes de X_{Ru} son similares a los reportados en la literatura para aleaciones convencionales de Pt-Ru/C [19], aunque menores a los valores de electrocatalizadores de Pt soportados en Vulcan XC-72 funcionalizado con Ru-dim [20]. Es decir, existe un efecto del soporte de carbono y su interacción con compuestos organometálicos en el grado de aleación de los electrocatalizadores.

Tabla 7.2. Parámetros estructurales de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} obtenidos a partir de la reflexión (311) de Pt.

Electrocatalizador	Posición (°)	a_{fcc} (nm)	X_{Ru} (%)
Pt/OMHCS	81.51	0.333	-
Pt/OMHCS _{Ru-dim}	82.30	0.331	35.49
Pt/OMHCS _{Ru-cym}	82.53	0.330	35.41

7.5. HR-TEM

La Figura 7.5 a) muestra una micrografía HR-TEM de Pt/OMHCS en campo claro, donde se distinguen las nanopartículas de Pt (puntos más oscuros) dispersas homogéneamente en la superficie de las OMHCS. A partir de la medición del diámetro de un número de nanopartículas, se obtiene el histograma de la Figura 7.5 b), que indica un tamaño promedio de nanopartícula (d) de 1.95 nm, lo que confirma su naturaleza nanoestructurada (Tabla 7.3).

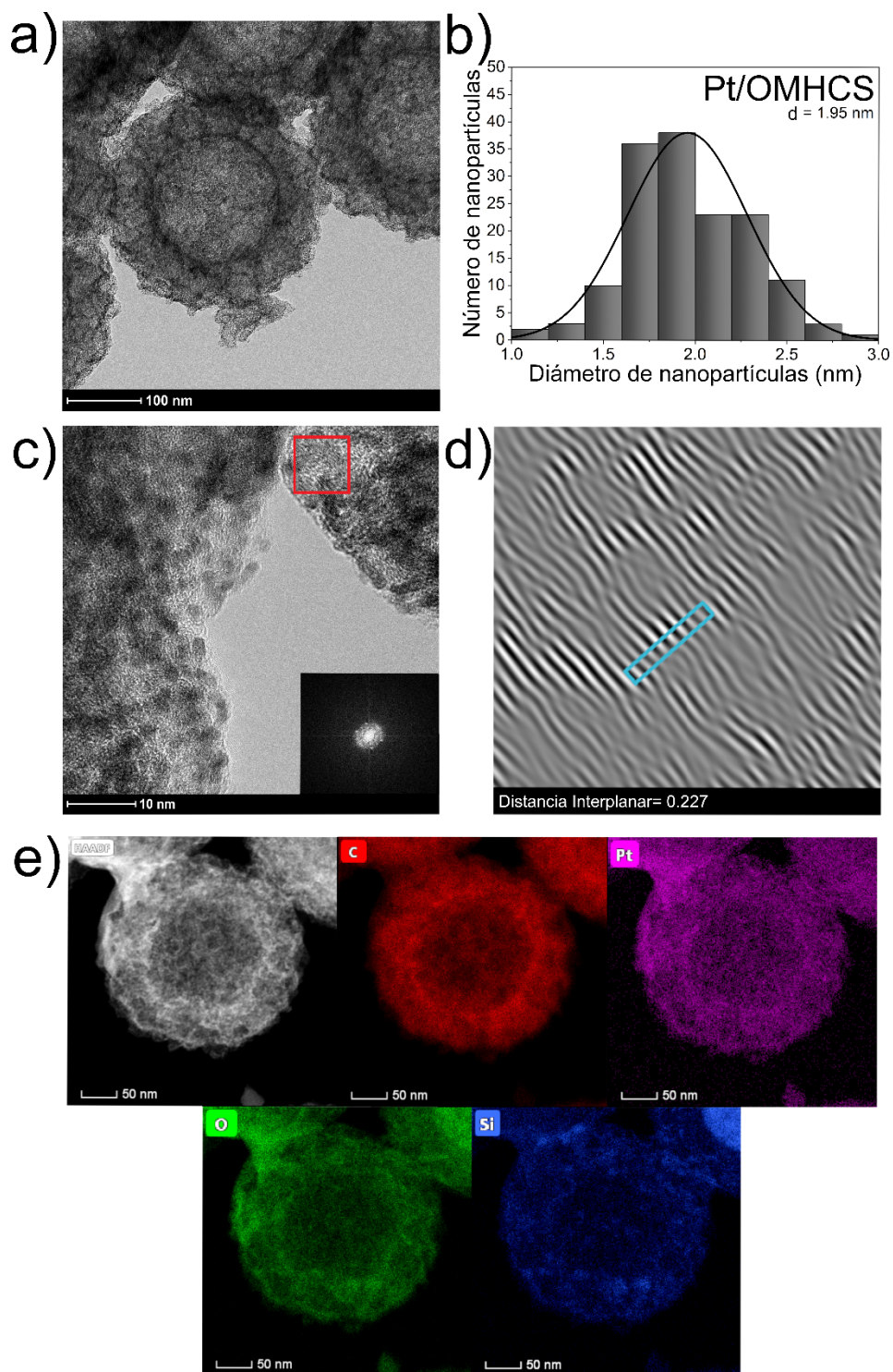


Fig. 7.5. Análisis HR-TEM de Pt/OMHCS: a) micrografía de baja magnificación, b) histograma de distribución de tamaño de partícula, c) micrografía en alta resolución con patrón SAED (inserto), d) imagen iFFT reconstruida del patrón SAED, e) imagen y mapeo químico mediante análisis HAADF.

La micrografía de alta magnificación mostrada en la Figura 7.5 c) corrobora la alta dispersión de nanopartículas de Pt en las OMHCS. La imagen insertada muestra el patrón de difracción SAED obtenido del área marcada con el recuadro rojo. El tratamiento adicional del patrón SAED permite obtener la imagen iFFT que se muestra en la Figura 7.5 d), a partir de la cual se determina una distancia interplanar de 0.227 nm, asignada al plano (111) de Pt fcc [21]. La Figura 7.5 e) muestra una imagen mediante análisis HAADF de Pt/OMHCS. El mapeo químico de la misma permite ver la dispersión homogénea de los sitios de C, Pt, O y Si en la superficie del electrocatalizador. Es posible observar algunas regiones donde el Pt y O se encuentran más intensos en las mismas zonas, lo cual sugiere la existencia de especies PtO.

Tabla 7.3. Tamaño de partícula promedio y distancia interplanar de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} obtenidos a partir del análisis HR-TEM utilizando la reflexión (111) de Pt.

Electrocatalizador	d (nm)	Distancia interplanar (nm)
Pt/OMHCS	1.95	0.227
Pt/OMHCS_{Ru-dim}	2.18	0.215
Pt/OMHCS_{Ru-cym}	2.43	0.203

La Figura 7.6 a) muestra la morfología de Pt/OMHCS_{Ru-dim} con nanopartículas de Ru y Pt dispersas homogéneamente sobre las OMHCS. Del histograma en la Figura 7.6 b) se determina $d=2.18$ nm, un valor más alto que Pt/OMHCS (Tabla 7.3). La imagen de alta resolución que se muestra en la Figura 7.6 c) muestra las nanopartículas dispersas sobre las OMHCS. El inserto es el patrón de difracción SAED obtenido del recuadro rojo. A partir de éste, se reconstruye la imagen iFFT que se muestra en la Figura 7.6 d), de donde se estima una distancia interplanar de 0.215 nm, asignada al plano (111) de Pt fcc.

La distancia interplanar de Pt/OMHCS_{Ru-dim} decrece debido a una contracción de red, comparado con Pt/OMHCS (Tabla 7.3). Este resultado sugiere la formación de fases aleadas Pt-Ru debido a la presencia de Ru del compuesto organometálico que modifica la estructura del Pt, como ha sido reportado en otros casos [15,22–24]. La dispersión homogénea de Ru y Pt en las OMHCS se confirma en el mapeo químico en modo HAADF de Pt/OMHCS_{Ru-dim}, que se muestra en la Figura 7.6 e). De la misma forma, los elementos O, Si y C se encuentran dispersos homogéneamente en el soporte.

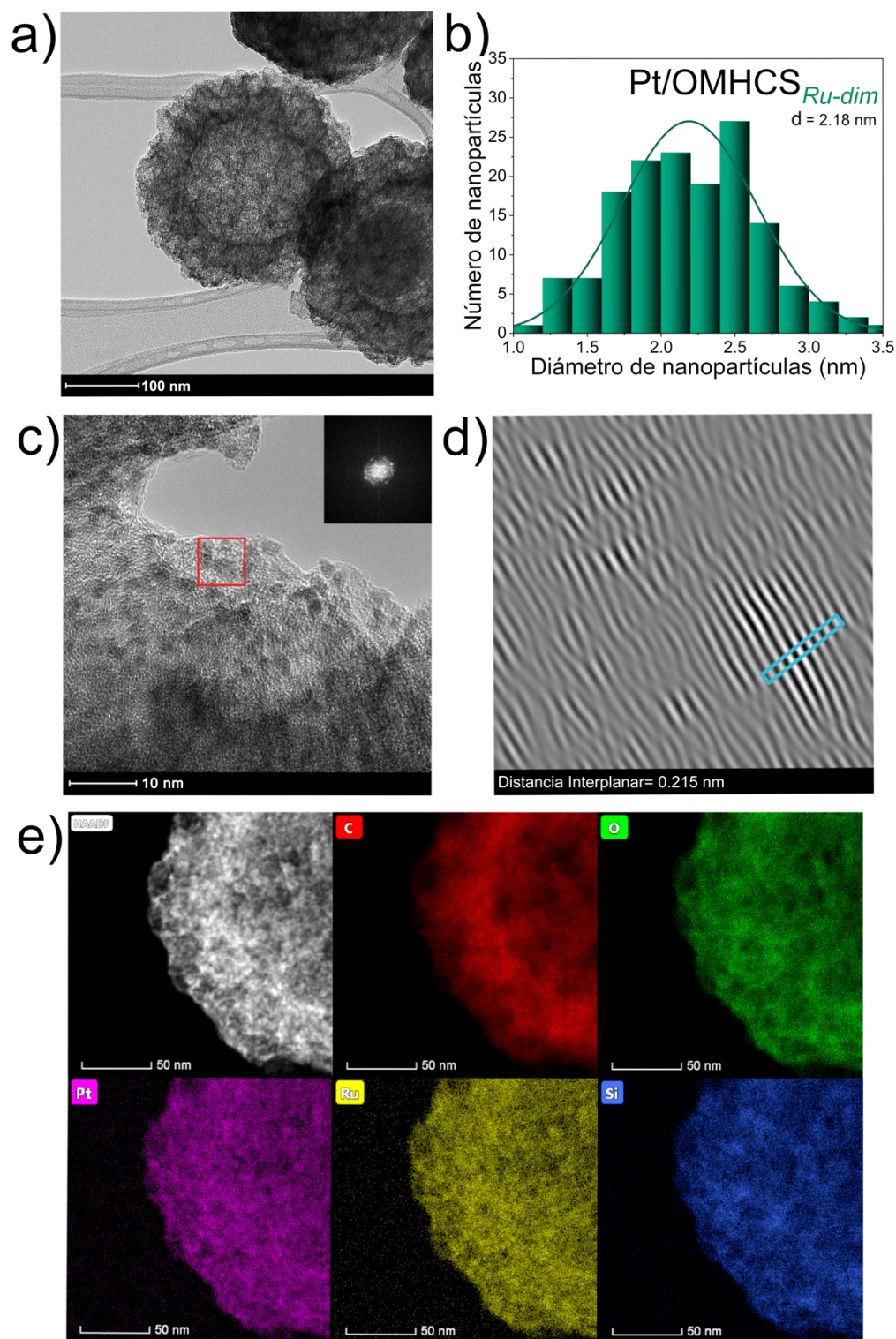


Fig. 7.6. Análisis HR-TEM de Pt/OMHCS_{Ru-dim}: a) micrografía de baja magnificación, b) histograma de distribución de tamaño de partícula, c) micrografía de alta resolución con patrón SAED (inserto), d) imagen iFFT reconstruida del patrón SAED, e) imagen y mapeo químico mediante análisis HAADF.

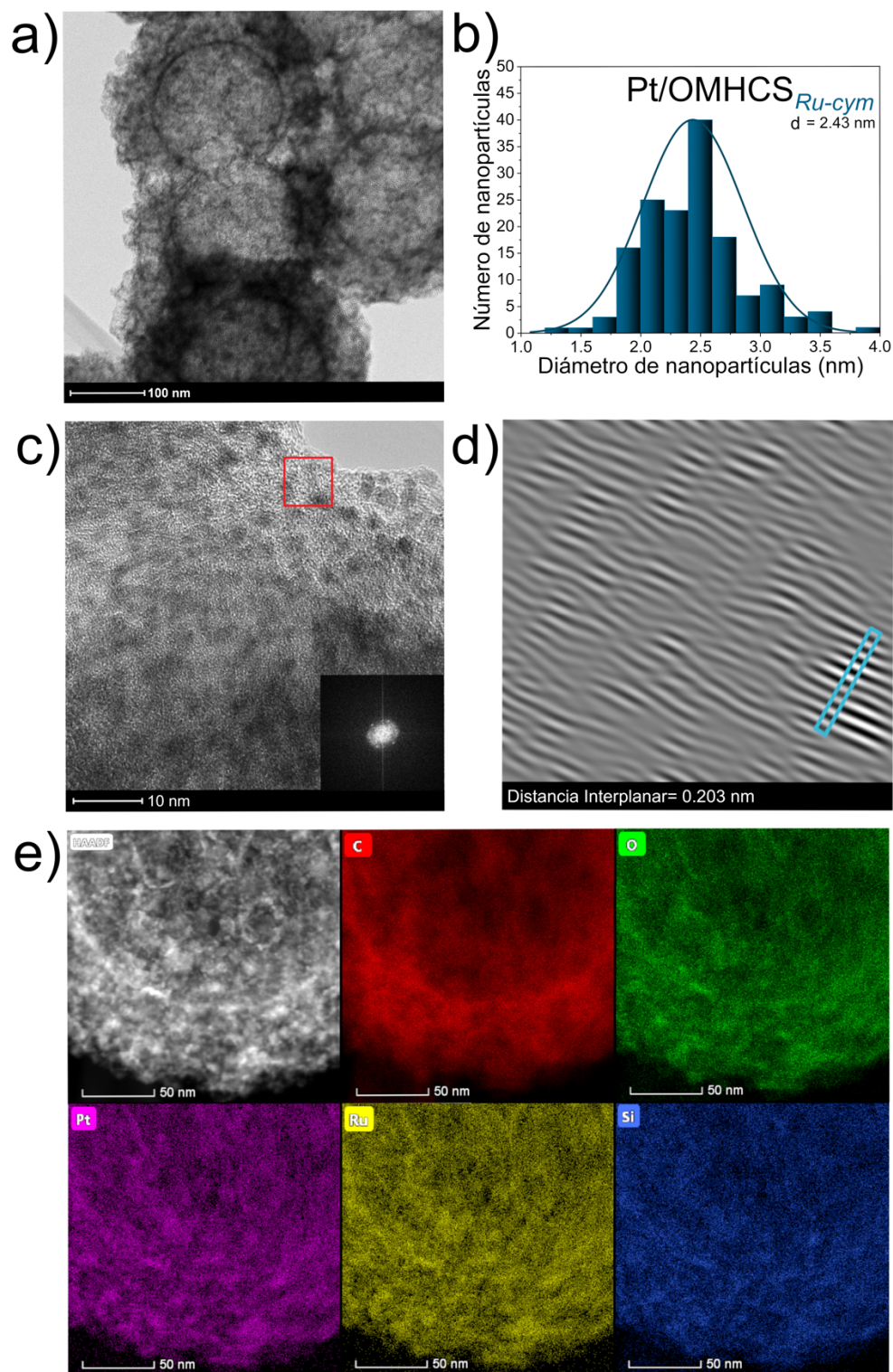


Fig. 7.7. Análisis HR-TEM de Pt/OMHCS_{Ru-cym}: a) micrografía de baja resolución, b) histograma de distribución de tamaño de partícula, c) micrografía de alta resolución con patrón SAED (inserto), d) imagen iFFT reconstruida del patrón SAED, e) imagen y mapeo químico mediante análisis HAADF.

El mismo análisis se realizó para Pt/OMHCS_{Ru-cym} en la Figura 7.7. En este caso, $d = 2.43$ nm, mayor que los otros dos electrocatalizadores (Tabla 7.3). La distancia interplanar de Pt/OMHCS_{Ru-cym} es de 0.203 nm (Tabla 7.3), lo que significa una contracción de red mayor que en el caso de Pt/OMHCS_{Ru-dim}, debido a la formación de fases aleadas Pt-Ru. El mapeo químico realizado a Pt/OMHCS_{Ru-cym} muestra la distribución homogénea de Pt, Ru, así como de C, O y Si en el electrocatalizador [25].

7.6. XPS

La Figura 7.8 a) muestra la deconvolución de la región de fotoemisión C 1s de Pt/OMHCS. Las especies de C sp^2 (C=C) (BE= 284.81 eV) son más intensas y predominan respecto al carbono sp^3 (C-C) (BE=285.88 eV), como se indica en la Tabla 7.4. Se identifican además especies de carbono después de la deconvolución como C-Si, C-O-C, C-O y C=O, (mismas que están presentes en las OMHCS desde antes de la síntesis por polirol, Figura 6.8).

La deconvolución de la región traslapada Ru 3d-C 1s de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} se muestra en las Figuras 7.8 b y c), respectivamente. En el caso de Pt/OMHCS_{Ru-dim}, su concentración relativa de Ru⁰ es mayor a la de Pt/OMHCS_{Ru-cym} (3.9 vs. 3.4 % at., respectivamente) como se muestra en la Tabla 7.4. Por su parte, Pt/OMHCS_{Ru-cym} tiene mayor concentración relativa de RuO₂ (2.57 % at.,) respecto a Pt/OMHCS_{Ru-dim} (2.25 at. %). Este resultado concuerda con lo observado por espectroscopía Raman (Figura 7.2). También se detectan las especies C-Si, C=C, C-C, C-O-C, C-O y C=O. Las Figuras 7.8 d y e) muestran los espectros de la región Ru3p de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}, respectivamente. El análisis corrobora la presencia de las especies Ru⁰ y RuO₂, cuya separación de dobletes se muestran en la Tabla 7.4 coincidiendo con lo reportado en la literatura para interacciones Ru-C [26].

Las Figuras 7.9 a-c) muestran la deconvolución de los espectros de la región de Pt 4f de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}. Éstos muestran en todos los casos dobletes spin-órbita en los estados 4f_{7/2} y 4f_{5/2} debido a la presencia de Pt metálico (Pt⁰) y PtO (Pt²⁺). La concentración de Pt⁰ y PtO en Pt/OMHCS es de 3.25 y 4.76 % at, respectivamente. En Pt/OMHCS_{Ru-dim} es de 1.64 y 6.79 % at., y en Pt/OMHCS_{Ru-cym} de 1.32 y 7.17 % at., respectivamente (Tabla 7.4).

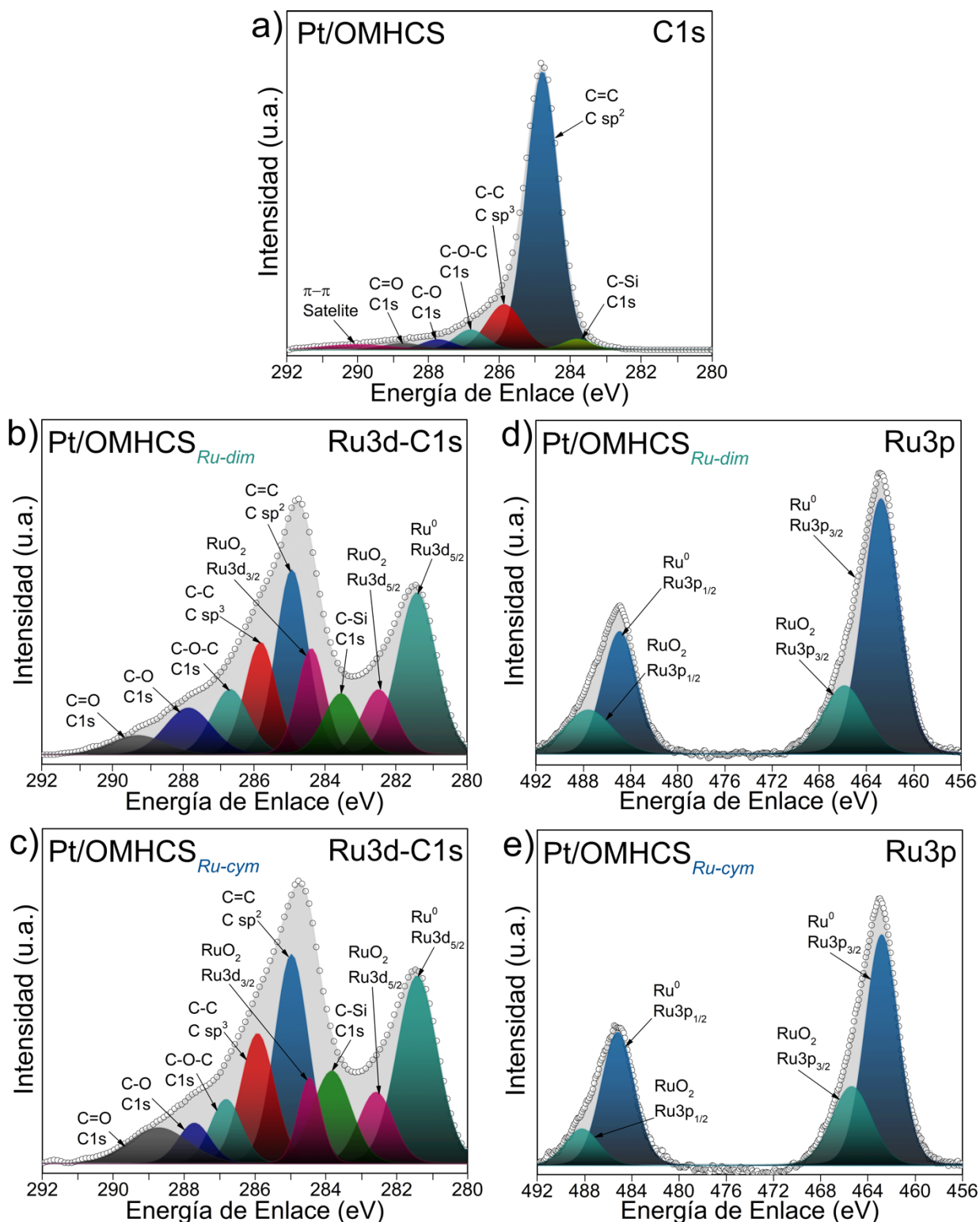


Fig. 7.8. Espectros XPS de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}: a) región C1s de Pt/OMHCS, b-c) regiones traslapadas de Ru3d-C1s de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} respectivamente y d-e) región Ru3p de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}.

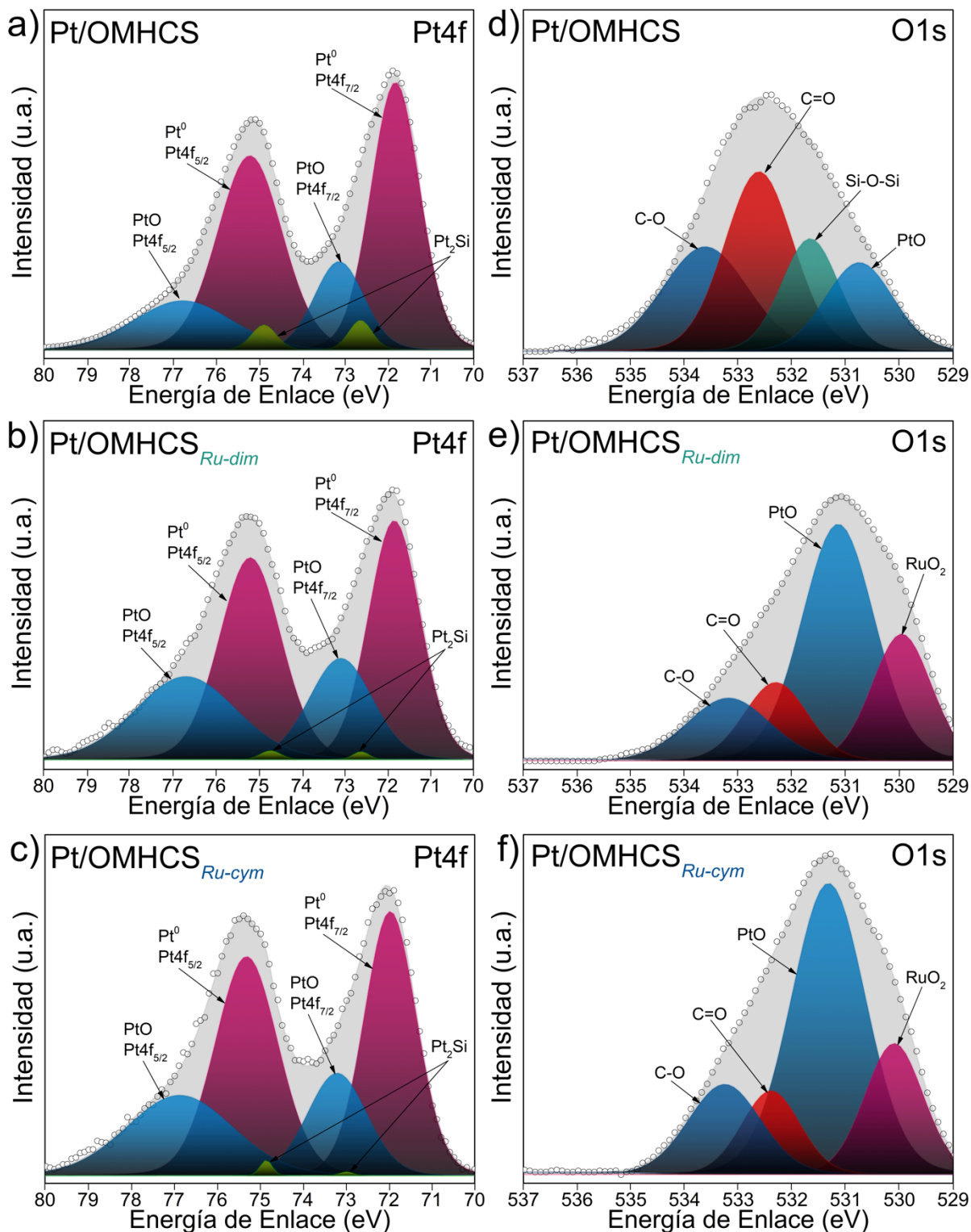


Fig. 7.9. Espectros XPS de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}: a-c) región Pt4f y d-f) región O1s de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} respectivamente.

La separación del doblete de Pt^0 en Pt/OMHCS es de 3.40 eV, mientras que en Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} es de 3.39 y 3.41 respectivamente. Por su parte, la energía de enlace de Pt^0 del estado $4f_{7/2}$ es de 71.82 eV en el caso de Pt/OMHCS, con un cambio a 71.98 eV en Pt/OMHCS_{Ru-dim} (desplazamiento de 0.16 eV) y a 71.96 eV en el caso de Pt/OMHCS_{Ru-cym} (desplazamiento de 0.14 eV). Este efecto en Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} es atribuido a la modificación de la nube electrónica de Pt debido a la transferencia de electrones de Ru, lo cual modifica su banda de valencia d [18].

Se observan también dobletes de especies Pt_2Si debido a la interacción de átomos de Pt con Si presente en las esferas huecas [27]. La concentración de especies Pt_2Si es mayor en Pt/OMHCS comparado con Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} (Tabla 7.4), un decremento atribuido a que se favorecen las interacciones Pt-Ru en los dos últimos. En general, los átomos de Pt entran en los espacios intersticiales de la estructura de Si formando fases Pt_2Si metaestables [28]. El decremento en la concentración de estas especies (Tabla 7.4) es debido a la presencia de Ru en Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}, lo cual sugiere que se favorecen las interacciones Pt-Ru que las correspondientes Pt-Si generadas en la síntesis de Pt/OMHCS.

Las Figuras 7.9 d-f) muestran la región O 1s de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} respectivamente. Pt/OMHCS presenta especies Si-O-Si, C=O y C-O, además de la especie PtO. Adicionalmente, el espectro de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} muestra la presencia de RuO_2 , así como la desaparición de las especies Si-O-Si, lo que sugiere que durante la síntesis se favorecen las interacciones Pt-Ru.

Tabla 7.4. Parámetros XPS de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}.

Electrocatalizador	Especie	Estado	BE (eV)	División de doblete (eV)	Composición (% at.)
Pt/OMHCS	Pt^0	Pt $4f_{7/2}$	71.82	3.40	2.81
		Pt $4f_{5/2}$	75.22		0.44
	PtO	Pt $4f_{7/2}$	73.13	3.65	1.89
		Pt $4f_{5/2}$	76.78		0.12
		O 1s	530.73		3.75
	Pt_2Si	Pt 4f	72.62	2.25	0.45
Pt 4f		74.87	0.49		

Electrocatalizador	Especie	Estado	BE (eV)	División de doblete (eV)	Composición (% at.)
		Si 2p	99.28		1.34
	C-O	O 1s	533.61		3.32
	C=O	O 1s	532.60		5.12
	Si-O-Si	O 1s	531.65		3.98
	C-Si	C 1s	283.78		1.02
	C sp ²	C 1s	284.81		54.78
	C sp ³	C 1s	285.88		7.12
	C-O-C	C 1s	286.82		3.11
	C-O	C 1s	287.72		2.01
	C=O	C 1s	288.77		1.23
	SiO*	Si 2p	97.07		0.27
	SiO	Si 2p _{3/2}	101.18	3.76	1.48
		Si 2p _{1/2}	104.94		1.05
	SiO ₂	Si 2p	103.17		4.22
Pt/OMHCS _{Ru-dim}	Pt ⁰	Pt 4f _{7/2}	71.98	3.39	0.98
		Pt 4f _{5/2}	75.37		0.66
	PtO	Pt 4f _{7/2}	73.19	3.62	0.41
		Pt 4f _{5/2}	76.81		0.17
		O 1s	531.14		6.21
	Pt ₂ Si	Pt 4f	72.63	2.08	0.09
		Pt 4f	74.71		0.11
		Si 2p	99.67		1.56
	Ru ⁰	Ru 3p _{3/2}	462.80	22.16	2.01
		Ru 3p _{1/2}	484.96		1.89
	RuO ₂	Ru 3p _{3/2}	465.88	21.68	1.22
		Ru 3p _{1/2}	487.56		1.03
		O 1s	529.94		4.81
	C-Si	C 1s	283.54		2.42
	C sp ²	C 1s	284.85		52.89
	C sp ³	C 1s	285.82		6.81
	C-O-C	C 1s	286.68		2.02
	C-O	C 1s	287.84		1.81
	C=O	C 1s	289.29		1.56
	C=O	O 1s	532.29		1.23
	C-O	O 1s	533.19		1.04
	SiO*	Si 2p	97.90		0.53
	SiO	Si 2p _{3/2}	101.44	2.96	1.62

Electrocatalizador	Especie	Estado	BE (eV)	División de doblete (eV)	Composición (% at.)
	SiO*	Si2p	97.90		0.53
	SiO	Si2p _{3/2}	101.44	2.96	1.62
		Si2p _{1/2}	104.40		1.41
	SiO ₂	Si2p	103.17		4.26
	RuSi _x O _y	Si2p	105.96		1.25
Pt/OMHCS _{Ru-cym}	Pt ⁰	Pt 4f _{7/2}	71.96	3.41	0.78
		Pt 4f _{5/2}	75.31		0.54
	PtO	Pt 4f _{7/2}	73.20	3.66	0.43
		Pt 4f _{5/2}	76.86		0.21
		O 1s	531.32		6.53
	Pt ₂ Si	Pt 4f	72.97	1.88	0.04
		Pt 4f	74.85		0.15
		Si 2p	99.37		1.68
	Ru ⁰	Ru 3p _{3/2}	462.83	22.39	2.11
		Ru 3p _{1/2}	485.22		1.29
	RuO ₂	Ru 3p _{3/2}	465.36	22.85	1.68
		Ru 3p _{1/2}	488.21		0.89
		O 1s	530.09		4.95
	C-Si	C 1s	283.82		2.66
	C sp ²	C 1s	284.87		52.51
	C sp ³	C 1s	285.93		6.75
	C-O-C	C 1s	286.81		2.14
	C-O	C 1s	287.72		1.40
	C=O	C 1s	288.71		1.76
	C=O	O 1s	532.39		1.03
	C-O	O 1s	533.25		1.51
	SiO*	Si 2p	96.88		0.48
	SiO	Si 2p _{3/2}	101.50	2.57	1.71
		Si 2p _{1/2}	104.07		1.70
	SiO ₂	Si 2p	102.97		4.05
	RuSi _x O _y	Si 2p	105.18		1.02

Del mismo modo, se analizó la región Si2p de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}. La deconvolución de los espectros se muestra en las Figuras 7.10 a-c), respectivamente. El espectro de Pt/OMHCS muestra las especies SiO* y SiO₂, así como la presencia de SiO en los

estados $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$. Además, se confirma la presencia de la especie Pt_2Si (BE= 99.28 eV), misma que aparece en la región de Pt 4f.

En el espectro de $Pt/OMHCS_{Ru-dim}$ y $Pt/OMHCS_{Ru-cym}$ se observa también la especie $RuSi_xO_y$, con una concentración más alta en el primero (Tabla 6.6). Se puede resaltar que las especies $RuSi_xO_y$ se encuentran en mayor concentración en $Pt/OMHCS_{Ru-dim}$ y $Pt/OMHCS_{Ru-cym}$ (1.25 y 1.02 % at., respectivamente) que en $OMHCS_{Ru-dim}$ y $OMHCS_{Ru-cym}$ antes de la síntesis por poliol (0.33 y 0.97 % at., respectivamente). Esto sugiere que las interacciones Ru-Si son estables y se favorecen durante la síntesis de los electrocatalizadores, caso contrario a las interacciones Pt-Si, cuya concentración disminuye.

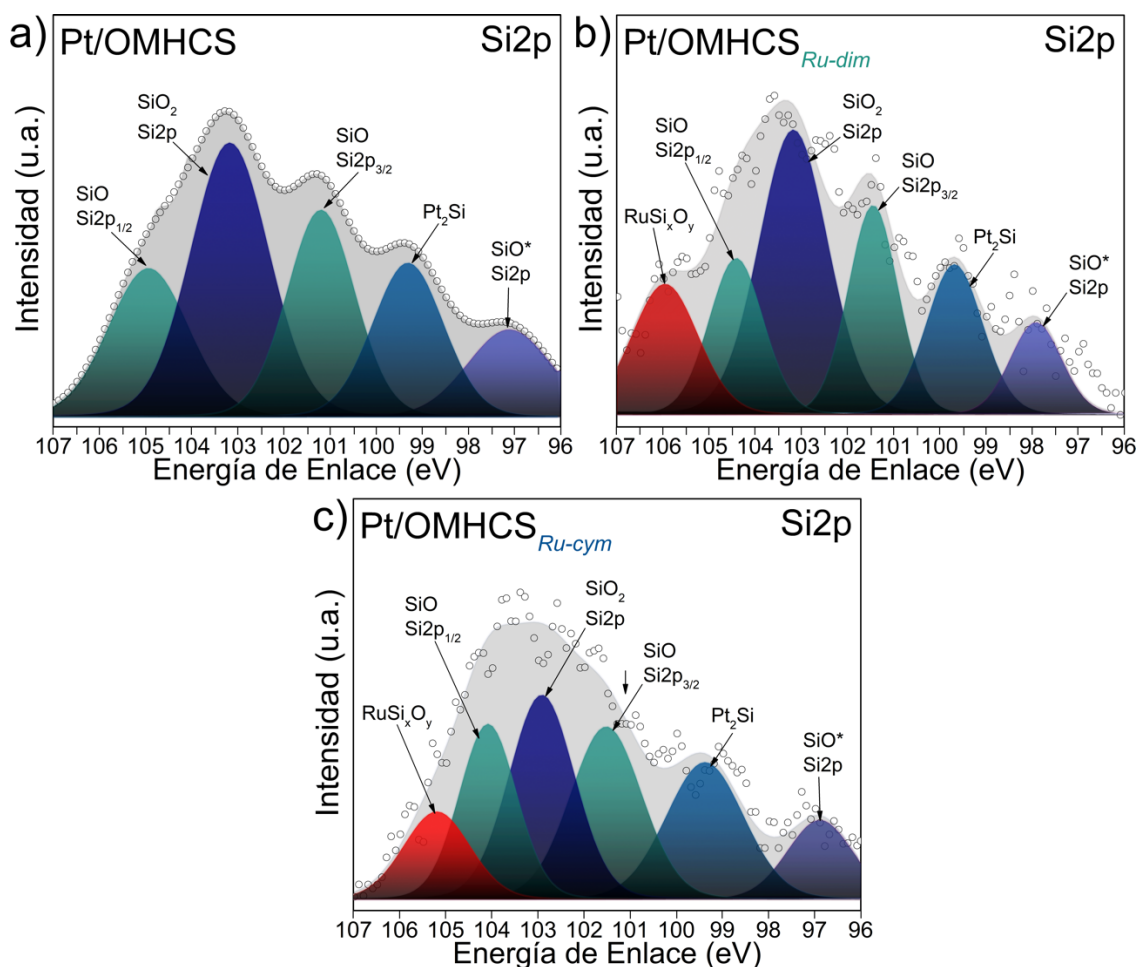


Fig. 7.10. Espectros XPS de la región Si2p de: a) Pt/OMHCS, b) Pt/OMHCS_{Ru-dim} y c) Pt/OMHCS_{Ru-cym}.

La concentración de especies de Ru y Pt, los desplazamientos en energías de enlace de los dobletes de Pt 4f y Ru 3p, la presencia de interacciones intermetálicas Pt-Si, Ru-Si y la formación de aleaciones Pt-Ru, confirman el efecto positivo de sintetizar electrocatalizadores de Pt en soportes funcionalizados con compuestos organometálicos. Tales características típicamente influyen para incrementar su actividad electrocatalítica respecto a Pt/C.

7.7. Referencias

- [1] D. Favero, V.R.R. Marcon, T. Barcellos, C.M. Gómez, M.J. Sanchis, M. Carsí, C.A. Figueroa, O. Bianchi. Renewable polyol obtained by microwave-assisted alcoholysis of epoxidized soybean oil: Preparation, thermal properties and relaxation process. *J. Mol. Liq.* 285 (2019) 136–145.
- [2] B. Zahed, H. Hassan. A comparative study of silver-graphene oxide nanocomposites as a recyclable catalyst for the aerobic oxidation of benzyl alcohol: Support effect. *Appl. Surf. Sci.* 328 (2015) 536–547.
- [3] A. Obreja, D. Cristea, R. Gavrilă, V. Schiopu-Tucureanu, A. Dinescu, M. Danila, C. Florin. Isocyanate functionalized graphene/P3HT based nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* 276 (2013) 458–467.
- [4] D.W. Lee, L. De Los Santos V., J.W. Seo, L.L. Felix, A. Bustamante D., J.M. Cole, C.H.W. Barnes. The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups. *J. Phys. Chem. B.* 114 (2010) 5723–5728.
- [5] H.J. Han, Y.N. Chen, Z.J. Wang. Effect of microwave irradiation on reduction of graphene oxide films. *RSC Adv.* 5 (2015) 92940–92946.
- [6] P. Tang, G. Hu, Y. Gao, W. Li, S. Yao, Z. Liu, D. Ma. The microwave adsorption behavior and microwave-assisted heteroatoms doping of graphene-based nano-carbon materials. *Sci. Rep.* 4 (2014) 5901.
- [7] J. Zheng, Q. Gong, S. Gong, W. Yang, X. Cheng, L. Huang, H. Li. High activity and excellent stability of ternary ru(CoSe_2)/C with enhanced ru utilization. *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) 684–692.
- [8] X. Cheng, L. Chen, C. Peng, Z. Chen, Y. Zhang, Q. Fan. Catalyst microstructure examination of PEMFC membrane electrode assemblies vs. time. *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) 48–52.
- [9] M. Acik, Y.J. Chabal. Nature of Graphene Edges: A Review. *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011)

70101.

- [10] L. Jin, X. Liu, C. Bian, J. Sheng, Y. Song, Y. Zhu. Fabrication linalool-functionalized hollow mesoporous silica spheres nanoparticles for efficiently enhance bactericidal activity. *Chinese Chem. Lett.* (2019).
- [11] P. Liu, W. Liu, Y. Huang, P. Li, J. Yan, K. Liu. Mesoporous hollow carbon spheres boosted, integrated high performance aqueous Zn-Ion energy storage. *Energy Storage Mater.* 25 (2020) 858–865.
- [12] R. Panickar, C.B. Sobhan, S. Chakravorti. Chemical vapor deposition synthesis of carbon spheres: Effects of temperature and hydrogen. *Vacuum.* 172 (2020) 109108.
- [13] S. Esiner, R. Willems, A. Furlan, W. Li, M. Wienk, R. Janssen. Photoelectrochemical Water Splitting in an Organic Artificial Leaf. *J. Mater. Chem. A.* (2015).
- [14] Q. Dang. Investigation of Carbon Supported Ru–Pt Nanoparticles for High–Performance Electrocatalytic Oxidation of Methanol. *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 10187–10198.
- [15] E. Antolini, F. Cardellini. Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis. *J. Alloys Compd.* 315 (2001) 118–122.
- [16] C. Xu, L. Wang, X. Mu, Y. Ding. Nanoporous PtRu Alloys for Electrocatalysis. *Langmuir.* 26 (2010) 7437–7443.
- [17] J.W. Guo, T.S. Zhao, J. Prabhuram, R. Chen, C.W. Wong. Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 754–763.
- [18] A.A. Siller-Ceniceros, E. Sánchez-Castro, D. Morales-Acosta, J.R. Torres-Lubián, E. Martínez-Guerra, J. Rodríguez-Varela. Functionalizing Reduced Graphene Oxide with Ru-Organometallic Compounds as an Effective Strategy to Produce High-Performance Pt Nanocatalysts for the Methanol Oxidation Reaction. *ChemElectroChem.* 6 (2019) 4902–4916.
- [19] I.-H. Ko, W.-D. Lee, J.Y. Baek, Y.-E. Sung, H.-I. Lee. Modified polyol method for a highly alloyed PtRu/C electrocatalyst: Effect of hot injection of metal precursor and NaOH. *Mater. Chem. Phys.* 183 (2016) 11–17.
- [20] A.A. Siller-Ceniceros, M.E. Sánchez-Castro, D. Morales-Acosta, J.R. Torres-Lubian, E.M. G., F.J. Rodríguez-Varela. Innovative functionalization of Vulcan XC-72 with Ru organometallic complex: Significant enhancement in catalytic activity of Pt/C electrocatalyst

- for the methanol oxidation reaction (MOR). *Appl. Catal. B Environ.* 209 (2017) 455–467.
- [21] J. Zhang, X. Qu, Y. Han, L. Shen, S. Yin, G. Li, Y. Jiang, S. Sun. Engineering PtRu bimetallic nanoparticles with adjustable alloying degree for methanol electrooxidation: Enhanced catalytic performance. *Appl. Catal. B Environ.* 263 (2020) 118345.
- [22] S.A. Lee, K.W. Park, J.H. Choi, B.K. Kwon, Y.E. Sung. Nanoparticle synthesis and electrocatalytic activity of Pt alloys for direct methanol fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1299–A1304.
- [23] Y. Ohkubo, S. Kageyama, S. Seino, T. Nakagawa, J. Kugai, K. Ueno, T.A. Yamamoto. Mass production of highly loaded and highly dispersed PtRu/C catalysts for methanol oxidation using an electron-beam irradiation reduction method. *J. Exp. Nanosci.* 11 (2016) 123–137.
- [24] J. Datta, S. Sen Gupta, S. Singh, S. Mukherjee, M. Mukherjee. Significant Role of Ru-Oxide Present in the Pt-Ru Alloy Catalyst for Ethanol Electro-Oxidation in Acid Medium. *Mater. Manuf. Process.* 26 (2011) 261–271.
- [25] R. Sharma, Y. Wang, F. Li, J. Chamier, S.M. Andersen. Particle Size-Controlled Growth of Carbon-Supported Platinum Nanoparticles (Pt/C) through Water-Assisted Polyol Synthesis. *ACS Omega.* 4 (2019) 15711–15720.
- [26] A. Lewera, W.P. Zhou, C. Vericat, J.H. Chung, R. Haasch, A. Wieckowski, P.S. Bagus. XPS and reactivity study of bimetallic nanoparticles containing Ru and Pt supported on a gold disk. *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 3950–3956.
- [27] V. Dubkov, S. Mironov, K. Chizh, V. Yuryev. Room-temperature formation of Pt₃Si/Pt₂Si films on poly-Si substrates. *J. Phys. Conf. Ser.* 816 (2016) 12011.
- [28] J. Yin, W. Cai, Y. Zheng, L. Zhao. Effect of Pt film thickness on PtSi formation and film surface morphology. *Surf. Coatings Technol.* 198 (2005) 329–334.

Capítulo VIII. Evaluación de la actividad catalítica de Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} para la HER y la OER

Este capítulo introduce la caracterización de la actividad catalítica de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim}, Pt/OMHCS_{Ru-cym} y Pt/C mediante Voltamperometría Cíclica (CV), CO-stripping, curvas de polarización de la HER y OER, así como la estimación de su potencial para la electrólisis del agua. Su actividad catalítica es comparada con la de Pt/C comercial (20:80 % e.p.) antes y después de la ADT.

8.1. CVs de Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}

La Figura 8.1 muestra los CVs de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim}, Pt/OMHCS_{Ru-cym} y Pt/C donde se observan: i) la región típica de adsorción y desorción de hidrógeno ($H_{ads/des}$), entre ~ 0.05 y 0.5 V vs. RHE; ii) la región de la doble capa, entre ~ 0.5 y 0.75 V vs. RHE; y iii) la región de formación-reducción de óxidos de Pt, entre 0.75 y 1.2 V vs. RHE. El CV de Pt/C exhibe dos picos a aproximadamente 0.32 y 0.45 V vs. RHE en el barrido positivo, los cuales se deben a la desorción de hidrógeno en los planos (110) y (100) de Pt [1]. En general, su CV genera valores más bajos en términos de j (mA cm^{-2}), comparado con los otros electrocatalizadores.

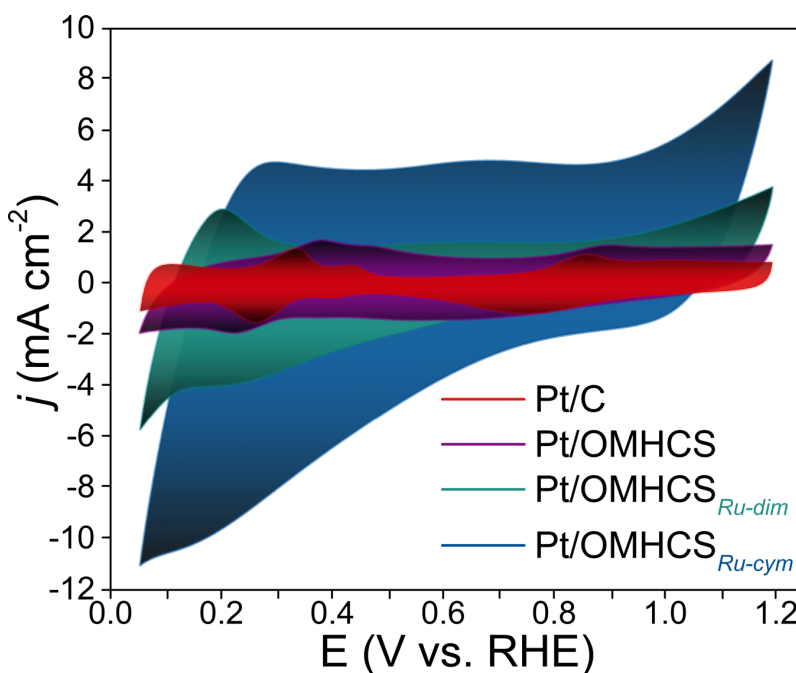
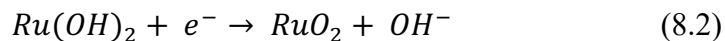
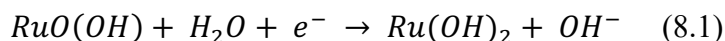


Fig. 8.1. CVs de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim}, Pt/OMHCS_{Ru-cym} y Pt/C adquiridos a 20 mV s^{-1} en atmósfera de Ar. Electrolito: 0.1 mol L^{-1} de KOH.

Adicionalmente, Pt/C exhibe dos picos en el barrido negativo relacionados a la adsorción de hidrógeno a aproximadamente 0.41 y 0.27 V vs. RHE. Además se muestra el incremento en la densidad de corriente (j) a partir de 0.75 V vs. RHE en el barrido positivo y a partir de 0.95 V vs. RHE en el barrido negativo, correspondientes a la formación de óxidos de Pt y su posterior reducción [2]. El CV de Pt/OMHCS muestra dos picos en el barrido positivo y dos más en el barrido negativo, en la región de $H_{ads/des}$. Tales picos son menos definidos y se encuentran desplazados en potencial con respecto a los de Pt/C. El mismo desplazamiento ocurre con los picos relacionados con la formación/reducción de óxidos de Pt, lo que puede deberse a un efecto de interacciones metal/soporte y a la menor carga del metal en Pt/OMHCS. Además, la doble capa de Pt/OMHCS es más ancha respecto a la de Pt/C, debido a un comportamiento capacitivo de las OMHCS, relacionado con su área superficial específica intrínsecamente alta [3].

Por otro lado, los CVs de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} muestran diferencias en su forma con relación a Pt/C y Pt/OMHCS. En el caso de Pt/OMHCS_{Ru-dim} se aprecia un pico ancho en el barrido positivo en la región $H_{ads/des}$, característico de aleaciones Pt-Ru, en las cuales la estructura electrónica y la geometría de Pt se modifica, su doble capa es más ancha y no se observan claramente picos relacionados con el inicio de la formación/reducción de óxidos de Pt. En el barrido negativo, hay un incremento marcado de j a partir de 0.75 V vs. RHE que puede deberse a la formación de intermediarios tipo el par redox RuO(OH)/Ru(OH)₂ (reacción 8.1), en planos de Pt-Ru [4]. Este pico está relacionado con el inicio de la evolución de hidrógeno.



Por su parte, Pt/OMHCS_{Ru-cym} presenta un comportamiento donde los valores de j son notablemente mayores que los del resto de los electrocatalizadores en todo el intervalo de potencial evaluado. En su CV, la región de $H_{ads/des}$ no se define claramente debido a lo ancho de la doble capa. Se aprecia además un incremento marcado en j a partir de 0.85 V vs. RHE en el barrido positivo, el cual demuestra la posible formación de los intermediarios RuO(OH)₂/RuO₂(OH) en planos Pt-Ru (reacción 8.2) [4]. Además, la formación de intermediarios RuO(OH)/Ru(OH)₂ es

mayor respecto $Pt/OMHCS_{Ru-dim}$ lo cual se denota en el incremento de j en el barrido negativo de $Pt/OMHCS_{Ru-cym}$ a partir de 0.81 V vs. RHE.

Las características particulares de los CVs de $Pt/OMHCS_{Ru-dim}$ y $Pt/OMHCS_{Ru-cym}$, comparados con los de $Pt/OMHCS$ y Pt/C , sugieren fuertemente la formación de una aleación Pt-Ru en los dos primeros [5], lo cual concuerda con los resultados de su caracterización fisicoquímica. Estos resultados confirman la presencia de especies de Ru provenientes de los organometálicos en estos electrocatalizadores.

8.1.1. Efecto de la ADT en el comportamiento electroquímico de Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}

La Figura 8.2 muestra los CVs antes y después de la ADT de: a) Pt/C, b) Pt/OMHCS, c) Pt/OMHCS_{Ru-dim}, y d) Pt/OMHCS_{Ru-cym}. En todos los casos es posible observar un decremento de los valores de j después de la ADT. El efecto negativo de la degradación se aprecia por ejemplo al comparar los CVs de Pt/C y Pt/OMHCS, en los cuales los picos en la región de $H_{ads/des}$ desaparecen después de los 3000 ciclos. Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}, muestran un decremento considerable en j después de ADT en todo el intervalo de potencial, en todas las regiones descritas en la sección 8.1. En contraste, la región de la doble capa de Pt/C y Pt/OMHCS permanece con prácticamente la misma intensidad de j antes y después de ADT, lo cual muestra la estabilidad electroquímica de las esferas huecas en el caso del segundo, como ha sido reportado anteriormente [6].

Los cambios mostrados por los electrocatalizadores después de la ADT se atribuyen en parte a una aglomeración-sinterización de las nanopartículas de Pt al ser sometidas a ciclados [7]. Sin embargo, en el caso particular de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}, el decremento tan importante de los valores de j indica que adicionalmente hay un efecto negativo de la polarización en las especies de Ru en estos electrocatalizadores. Es decir, la disminución en la intensidad de sus CVs se puede atribuir además a la disolución de Ru y a la aglomeración de nanopartículas en los electrocatalizadores debido al ciclado a potenciales tan positivos como 1.2 V vs. RHE [8]. Esto se confirma al comparar los CVs después de la ADT de Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}, los cuales tienen prácticamente los mismos valores de j , además de una forma similar.

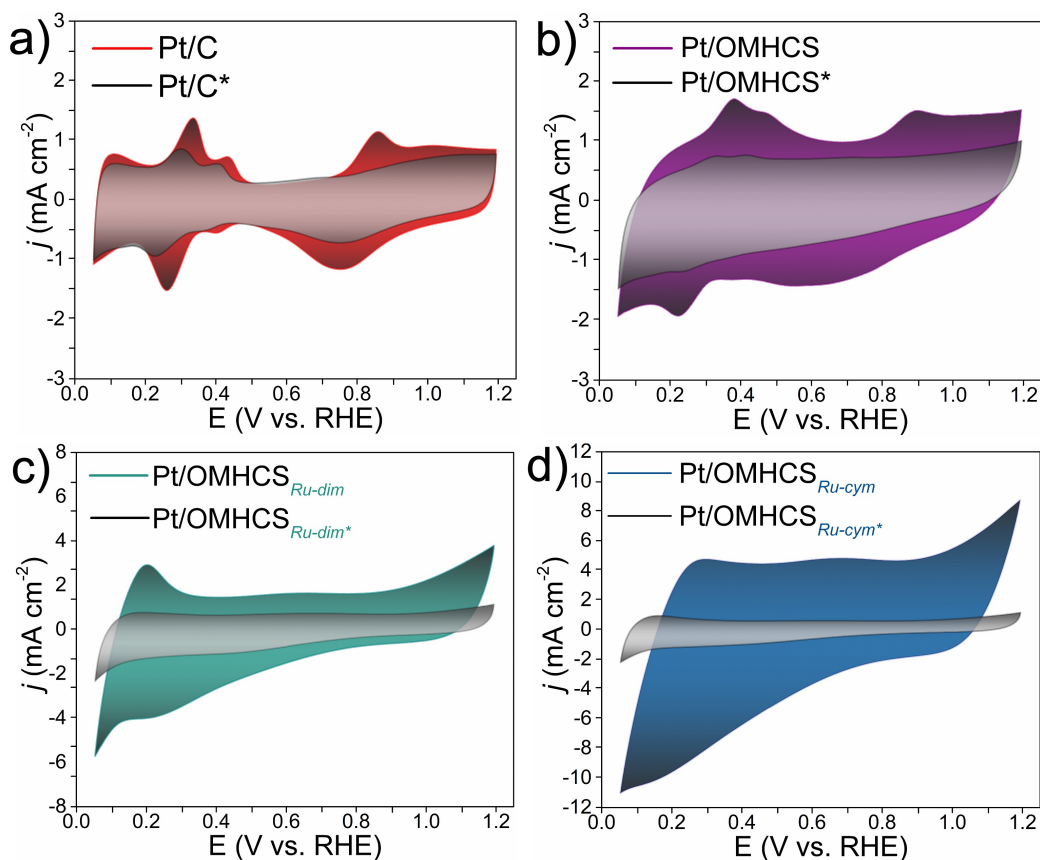


Fig. 8.2. CVs antes (color) y después (*decolorado) de ADT de: a) Pt/C, b) Pt/OMHCS, c) Pt/OMHCS_{Ru-dim} y d) Pt/OMHCS_{Ru-cym} adquiridos a 20 mV s⁻¹ en atmósfera de Ar. Electrolito: 0.1 mol L⁻¹ de KOH.

En este sentido, diferentes metodologías han sido propuestas para limitar la disolución de Ru y el aglomeramiento de nanopartículas en electrocatalizadores de este tipo. Una de ellas es limitar el potencial más positivo al obtener los CVs y realizar la ADT, debido a que se ha reportado la oxidación irreversible de Ru a potenciales mayores a 0.8 V vs. RHE, por lo que se sugiere este valor de potencial para futuras evaluaciones [9]. Por otro lado, se ha propuesto el dopaje de soportes con heteroátomos como N, lo que limita la disolución-aglomeración del catalizador debido a una fuerte interacción metal/soporte, ya que se incrementa la coalescencia del carbón y mitiga la migración de nanopartículas [8].

8.2. Prueba de CO-stripping en los electrocatalizadores y el efecto de la ADT en sus valores de ECSA

La Figura 8.3 muestra las curvas de polarización de CO-stripping de a) Pt/C, b) Pt/OMHCS, c) Pt/OMHCS_{Ru-dim}, y d) Pt/OMHCS_{Ru-cym} respectivamente antes y después de la ADT.

Antes de la ADT, Pt/C muestra un pre-pico a 0.52 V vs. RHE, seguido de dos picos de oxidación de CO bien definidos a 0.67 y 0.75 V vs. RHE (Tabla 7.1). El potencial de inicio de la reacción (E_{onset}^{CO}) en este electrocatalizador es de 0.45 V vs. RHE. Pt/OMHCS tiene un comportamiento similar, aunque con el efecto del soporte de esferas huecas (incremento de la doble capa), con un pre-pico y dos picos a 0.56, 0.69 y 0.78 V vs. RHE, respectivamente. Mientras tanto, las curvas de CO-stripping de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} muestran claras diferencias con respecto a Pt/C y Pt/OMHCS debido a la adsorción de CO en las fases activas del Ru. El primero presenta dos picos en un hombro ancho, a 0.57 y 0.64 V vs. RHE. Por su parte, el segundo presenta un solo pico ancho a 0.55 V vs. RHE. Las curvas de polarización de la Figura 8.3 muestran que CO se adsorbe débilmente en una mayor concentración en Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}, comparado con Pt/Cy Pt/OMHCS, debido a que se oxida principalmente a potenciales más negativos en los dos primeros. El comportamiento de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} es característico de aleaciones Pt-Ru [10]. Sin embargo, debe comentarse que el valor de E_{onset}^{CO} en Pt/C es más negativo que el del resto de los electrocatalizadores (Tabla 8.1).

El Área Superficial Electroquímicamente Activa (ECSA) es determinada a partir de la región de desorción de especies de CO que se encuentran adsorbidas en la superficie del electrocatalizador (CO_{ads}), como se muestra en la Figura 4.3, utilizando la ecuación (8.3) [8]:

$$ECSA = \frac{Q}{Q_{CO_{des}} \times L_{Pt}} \quad (8.3)$$

donde Q es la carga calculada del área bajo la curva de CO_{ads} (μC), $Q_{CO_{des}}$ es la carga teórica requerida para la oxidación de una monocapa de CO en un electrocatalizador de Pt ($420 \mu C \text{ cm}^{-2}$ para CO_{ads}) y L_{Pt} (μg) es la cantidad de Pt en el electrodo de trabajo, obtenida a partir de su composición química.

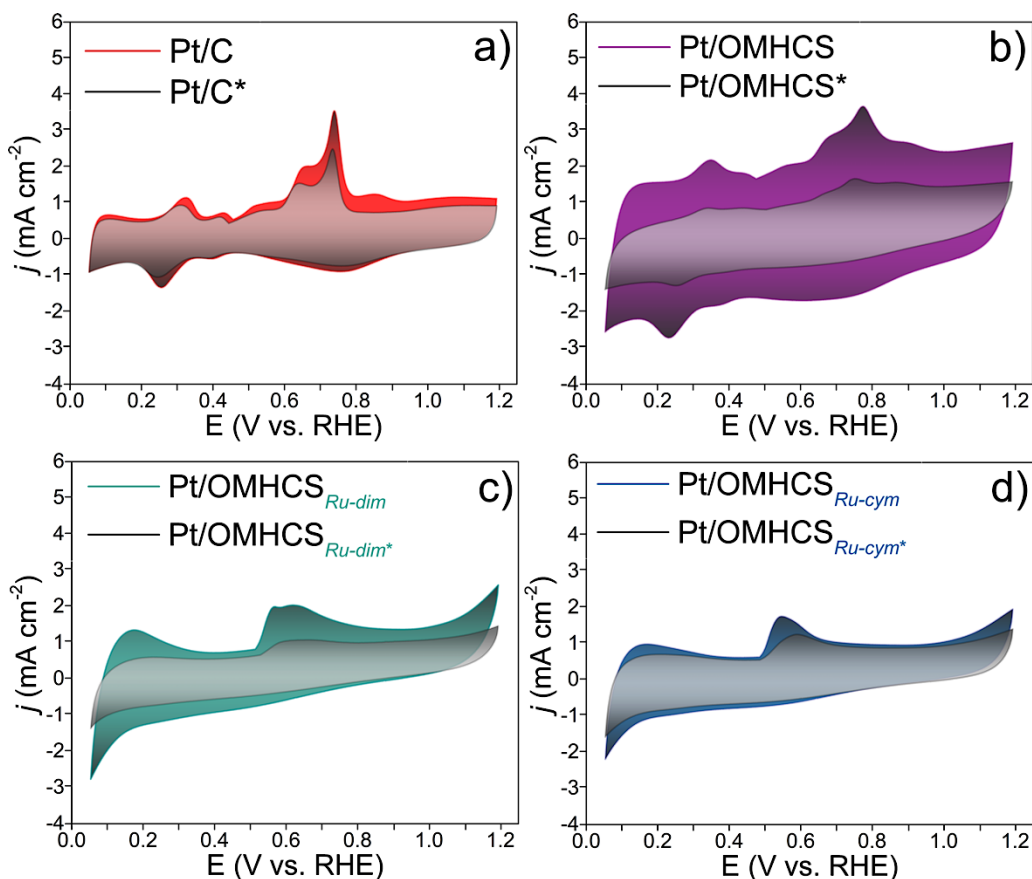


Fig. 8.3. Curvas de polarización de CO-stripping antes (color) y después (*decolorado) de ADT en a) Pt/C, b) Pt/OMHCS, c) Pt/OMHCS_{Ru-dim}, y d) Pt/OMHCS_{Ru-cym}. Electrolito: 0.1 mol L⁻¹ de KOH con atmósfera de Ar. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹. Potencial de polarización de adsorción de CO: 0.05 V vs. RHE por 10 min.

Tabla. 8.1. Potencial de inicio, valores del Área Superficial Electroquímicamente Activa antes (ECSA) y después (ECSA*) de la ADT, y pérdidas de ECSA después de la ADT de los electrocatalizadores durante prueba de CO-stripping.

Electrocatalizador	E_{onset}^{CO} (V vs. RHE)	ECSA (m ² g _{Pt} ⁻¹)	ECSA*	Pérdidas de ECSA (%)
Pt/C	0.45	42.79	23.98	46.96
Pt/OMHCS	0.47	77.56	22.84	70.56
Pt/OMHCS _{Ru-dim}	0.51	117.80	34.91	70.37
Pt/OMHCS _{Ru-cym}	0.48	136.31	55.69	59.15

El valor de ECSA de Pt/C y Pt/OMHCS antes de ADT es de 42.79 y 77.56 $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ respectivamente, valores comparables con lo reportado en la literatura [11]. Mientras tanto, el valor de ECSA de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} es claramente mayor, es decir, 117.80 y 136.31 $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ respectivamente. Este comportamiento puede atribuirse un efecto sinérgico entre Pt y Ru, que promueve sitios catalíticos con alta actividad para la oxidación de CO, a pesar de ser electrocatalizadores con solo 5 % e.p. de metal.

El efecto de la ADT en los valores de ECSA se muestra en la Tabla 8.1. Las pérdidas en este parámetro en Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} son de 46.96, 70.56, 70.37 y 59.15 % respectivamente, que pueden clasificarse como altas y en concordancia con lo observado en la Figura 8.2. Aunque debe considerarse la diferencia en concentración de Pt (5 vs. 20 % e.p.), este resultado muestra que en ausencia de Ru, la disminución de ECSA es mayor cuando nanopartículas de Pt son soportadas en las esferas huecas que en el Vulcan. Al tratarse este último de un soporte de carbono comercial ampliamente empleado en electrocatalizadores de celdas de combustible, cuenta con propiedades de superficie adecuadas para anclar nanopartículas de Pt, limitando pérdidas por disolución del metal o su aglomeración. Por su parte, las OMHCS han sido empleadas en este trabajo como fueron obtenidas de la síntesis. Como una estrategia para limitar las pérdidas de ECSA después de la ADT, se propone como trabajo a futuro funcionalizar su superficie para mejorar el anclaje y la estabilidad electroquímica de nanopartículas de Pt.

En los electrocatalizadores que contienen Ru, se tiene que Pt/OMHCS_{Ru-dim} presenta una disminución de ECSA similar a la de Pt/OMHCS. Es decir, disminuye j en su CV después de la ADT (Figura 8.3), como resultado de la desactivación de sus sitios catalíticos de Pt-Ru para oxidar CO. En contraste, las pérdidas en ECSA de Pt/OMHCS_{Ru-cym} son menores, aunque todavía mayores que las de Pt/C. Los sitios catalíticos al usar Ru-cym se desactivan igualmente, aunque en menor medida que aquellos con Ru-dim. Sin embargo, los resultados muestran que la estabilidad electroquímica de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} debe mejorarse.

8.3. Desempeño de Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} para la HER

En la Figura 8.4 a) se muestran las curvas de polarización de la HER en Pt/C antes y después de la ADT, con un potencial de inicio (E_{onset}^{HER}) igual en ambos casos y una j mayor antes de la ADT que después.

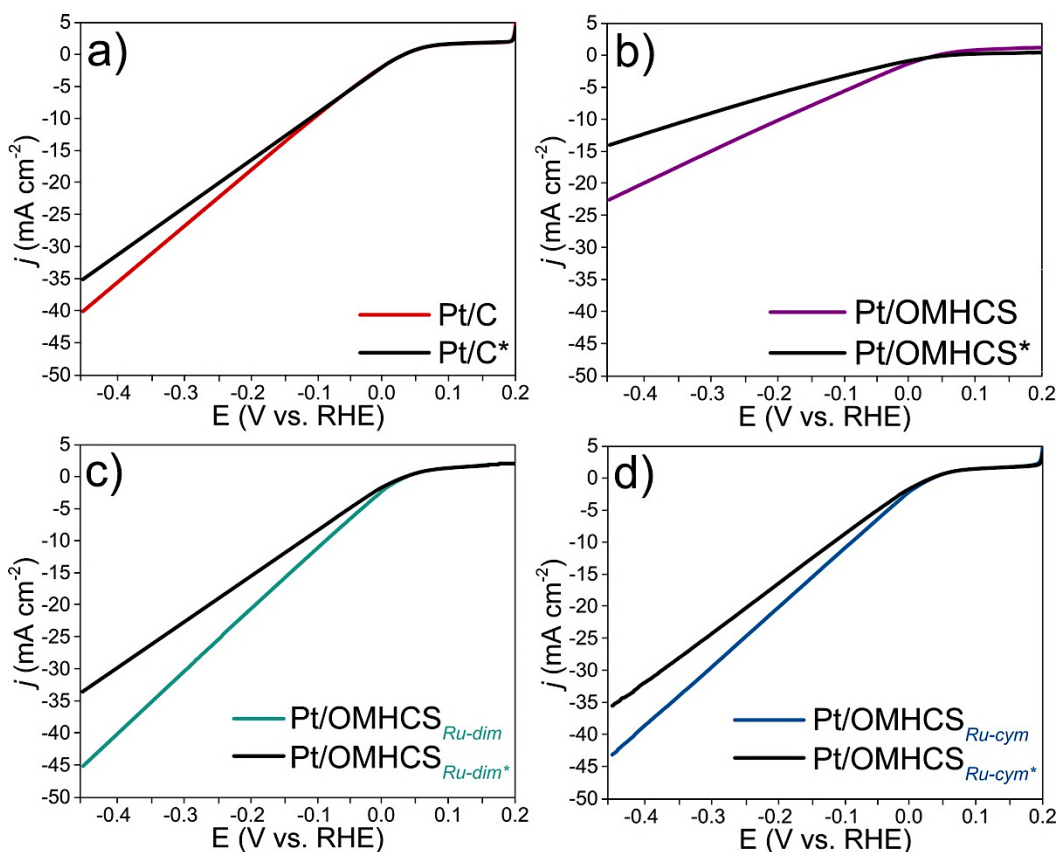


Fig. 8.4. HER en a) Pt/C, b) Pt/OMHCS, c) Pt/OMHCS_{Ru-dim}, y d) Pt/OMHCS_{Ru-cym} antes (línea de color) y después (*línea negra) de la ADT. Electrolito: 0.1 mol L⁻¹ de KOH con atmósfera de H₂, obtenidas a 5 mV s⁻¹ y a $\omega=1600$ rpm.

Asimismo, el E_{onset}^{HER} de Pt/OMHCS antes y después de la ADT ocurrió a potenciales más positivos y la $j_{máx,HER}$ fue menor que Pt/C. Esta diferencia de potencial de inicio y j entre Pt/C y Pt/OMHCS puede deberse a: i) el efecto del soporte de carbono, ii) la cantidad de Pt en peso en cada electrocatalizador, y iii) su estabilidad [11].

Por otro lado, el E_{onset}^{HER} en Pt/OMHCS_{Ru-dim} y el de Pt/OMHCS_{Ru-cym} es similar y la $j_{máx,HER}$ mayor a la de Pt/C. Estos resultados muestran un incremento de actividad catalítica de

Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} para la HER, comparado con Pt/C y Pt/OMHCS. De acuerdo con reportes en la literatura, electrocatalizadores de Pt exhiben alta actividad electrocatalítica para la HER debido a su energía de enlace metal-hidrógeno [12]. El incremento de la actividad catalítica en aleaciones de Pt es atribuido a la sinergia de la superficie metálica.

Por otro lado, la ADT no provocó el cambio de E_{onset}^{HER} en Pt/OMHCS_{Ru-dim} ni de Pt/OMHCS_{Ru-cym}; sin embargo, la $j_{máx,HER}$ disminuyó en ambos electrocatalizadores. La disminución en Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} puede deberse a la probable disolución de Ru, como ha sido explicado en las secciones previas. Es importante resaltar que la $j_{máx,HER}$ de Pt/OMHCS_{Ru-cym} después de ADT es similar a la de Pt/C antes de tal prueba, lo cual exhibe la alta actividad catalítica de Pt/OMHCS_{Ru-cym}.

8.4. Desempeño de Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} para la OER

La Figura 8.5 a) muestra las curvas de polarización de la OER en Pt/C, con un potencial de inicio (E_{onset}^{OER}) y una $j_{máx,OER}$ similar antes y después de la ADT. Igualmente, el potencial de inicio de Pt/OMHCS es similar antes y después de la ADT; sin embargo, la $j_{máx,OER}$ es menor que la de Pt/C después de la ADT.

Las curvas de polarización de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} (Figuras 8.5 c y d), respectivamente) muestran una pendiente debida a un incremento marcado de j a partir de 1.1 V vs. RHE atribuida al comportamiento de los electrocatalizadores en el medio alcalino como se discutió en los CVs de la Figura 8.1. Enseguida, aparece un pico a aproximadamente 1.45 V vs. RHE, atribuido a $RuO_4^- + e^- \rightarrow RuO_4^{2-}$ [13]. A partir de 1.56 V vs. RHE, j se incrementa nuevamente debido a la activación de la OER. El incremento en actividad catalítica de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} para la OER se debe en parte a la presencia de Ru⁰ y RuO₂, lo que concuerda con lo reportado en la literatura [14].

El efecto de la ADT se muestra en la disminución de los valores de j en todos los electrocatalizadores en la Figura 8.5, es decir, en todos los casos se desactivan sitios catalíticos para la OER. Esto ha sido atribuido en parte a la disolución en mayor o menor medida de Pt y Ru metálicos a los potenciales donde se lleva a cabo la reacción [15]. En el caso de Pt/OMHCS_{Ru-dim}

y Pt/OMHCS_{Ru-cym} además de la disminución ya mencionada, se observa un cambio en la forma de la curva de polarización. Después de la ADT, desaparece el pico a 1.45 V vs. RHE, lo que hace más evidente la modificación de las especies de Ru. Adicionalmente, en estudios previos de electrocatalizadores conteniendo ambos metales, se ha propuesto que Pt se disuelve a altos potenciales para formar Ru_xPt_{1-x}O_y amorfo [16]. Tal especie es activa para la OER, lo que puede contribuir al desempeño de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} para la OER después de la ADT, el cual es similar al de Pt/C y mayor que el de Pt/OMHCS antes de la prueba de ciclado.

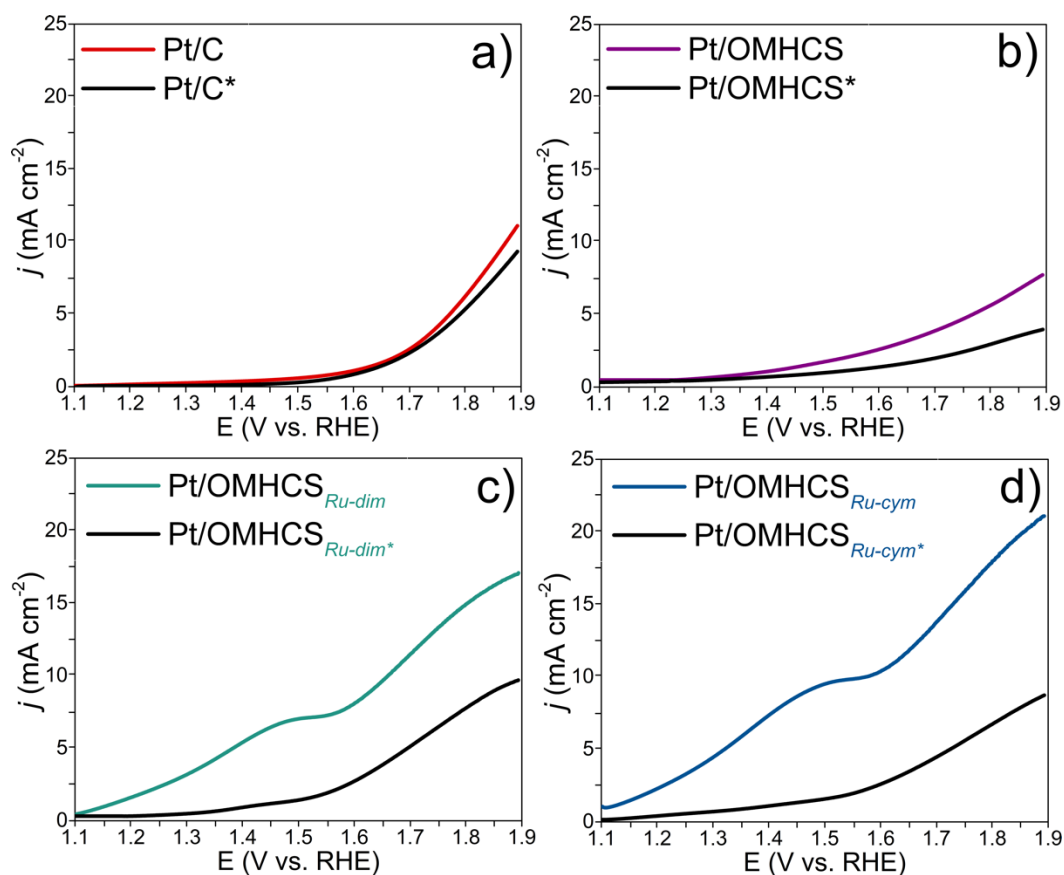


Fig. 8.5. OER en a) Pt/C, b) Pt/OMHCS, c) Pt/OMHCS_{Ru-dim}, y d) Pt/OMHCS_{Ru-cym} antes (línea de color) y después (*línea negra) de la ADT. Electrolito: 0.1 mol L⁻¹ de KOH con atmósfera de O₂, obtenidas a 5 mV s⁻¹ y a $\omega=1600$ rpm.

8.4.1. Estimación del potencial para la electrólisis del agua en Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}

La Figura 8.6 muestra el acoplamiento de las curvas de polarización de la HER y la OER, a partir de la cual se puede proponer un sobrepotencial para la electrólisis del agua (η_{WS}) en Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} antes de la ADT. Las ecuaciones 8.7, 8.8 y 8.9 han sido empleadas para su cálculo:

$$\eta_{HER} = E_{HER} - E_{HER}^{\circ} \quad (8.7)$$

$$\eta_{OER} = E_{OER} - E_{OER}^{\circ} \quad (8.8)$$

$$\eta_{WS} = \eta_{OER} + \eta_{HER} \quad (8.9)$$

donde E_{HER} es el potencial de cada electrocatalizador a -10 mA cm^{-2} y E_{HER}° es el potencial teórico para la HER (0 V vs. RHE); E_{OER} es el potencial de cada electrocatalizador a 10 mA cm^{-2} y E_{OER}° es el potencial teórico para la OER (1.23 V vs. RHE) [17]. η_{HER} y η_{OER} son los sobrepotenciales de la HER y OER respectivamente.

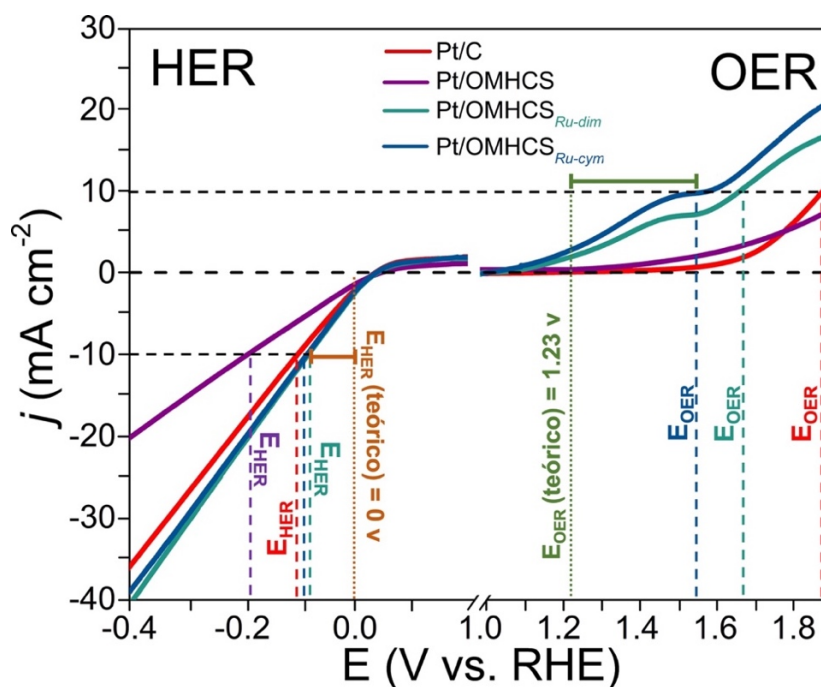


Fig. 8.6. Acoplamiento de las curvas de polarización de la HER y la OER para el cálculo del η_{WS} de Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}.

En la Tabla 8.2 se detallan los valores electroquímicos de las reacciones. Los valores de η_{HER} antes de ADT son 100, 190, 82 y 96 mV en Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} respectivamente. Del mismo modo, los valores de η_{OER} son 640, 750, 430 y 340 mV respectivamente. Es decir, antes del ciclado de potencial los sobrepotenciales son menores en ambas reacciones en los electrocatalizadores Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym}. Los valores de η_{WS} en Pt/C, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} antes de ADT son 740, 940, 512 y 426 mV respectivamente, siendo los electrocatalizadores soportados en esferas huecas funcionalizadas los más activos para la reacción de electrólisis del agua. En particular, Pt/OMHCS_{Ru-cym} tiene la actividad catalítica más alta para la electrólisis del agua, con un valor de η_{WS} 314, 514 y 86 mV menor que el de Pt/C, Pt/OMHCS y Pt/OMHCS_{Ru-dim}, respectivamente.

Tabla. 8.2. Parámetros electroquímicos obtenidos de la HER y OER para el cálculo del potencial para la electrólisis del agua antes y después (*) de la ADT.

Electrocatalizador	η_{HER}	η_{OER}	η_{WS}	η_{HER}^*	η_{OER}^*	η_{WS}^*
	(mV vs. RHE)					
Pt/C	100	640	740	121	645	766
Pt/OMHCS	190	750	940	339	893	1232
Pt/OMHCS_{Ru-dim}	82	430	512	125	687	812
Pt/OMHCS_{Ru-cym}	86	340	426	119	708	827

El efecto de la ADT se muestra en el incremento de los valores de los sobrepotenciales (η_{HER}^* , η_{OER}^* y η_{WS}^*). Después de la prueba, η_{WS}^* es menor en Pt/C, en particular por su desempeño para la OER (incremento sobrepotencial de solo 5 mV). Por su parte, Pt/OMHCS, Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} presentan un mayor incremento de η_{WS}^* , que se correlaciona con la pérdida de ECSA que se detalló en la sección 8.2. A pesar de que el valor de η_{WS}^* de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} es menor al η_{WS} de Pt/OMHCS y relativamente cercano al de Pt/C, es evidente que después de la ADT se pierden sitios activos de Pt y de Ru en los electrocatalizadores soportados en esferas huecas funcionalizadas, lo que disminuye su desempeño para la HER y la OER.

8.4.2. Comparación de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} con el estado del arte

Electrocatalizadores basados en Ru y Pt han sido investigados anteriormente como cátodos y ánodos para la HER y la OER. En años recientes, la búsqueda de nuevos electrocatalizadores está enfocada a la mejora de su actividad catalítica y estabilidad electroquímica .

En su trabajo, Ding et al. sintetizan estructuras RuNi tipo sandwich para la OER y HER, descubriendo que son eficientes para ambas reacciones [18]. Wang et al. reportan la síntesis de nanocables dopados con diferentes metales, donde al utilizar Ru se genera un sobrepotencial de 304 mV para la OER [19]. Asimismo, Liyanage et al. reportan el desarrollo de nanopartículas metálicas Ru-Ni-P, generando 340 mV de sobrepotencial para la OER [20]. Además, se han sintetizado nanocables unidimensionales de nitruro de carbono funcionalizados con RuO₂ (llamados materiales 1D) como los reportados por Bhowmik et al., quienes reportan un sobrepotencial para la OER de 356 mV [21].

Tabla 8.3. Comparación de Pt/OMHCS_{Ru-dim} y Pt/OMHCS_{Ru-cym} con el estado del arte.

Electrocatalizador	Electrolito	η_{OER}	η_{HER}		Ref
			(mV)		
Ru₂Ni₂	0.1 mol L ⁻¹ de KOH	375	-	-	[18]
RuO₂ NW	1 mol L ⁻¹ de KOH	304	-	-	[19]
Ni_{1.25}Ru_{0.75}P	1 mol L ⁻¹ de KOH	340	-	-	[20]
1D-RuO₂-CN_x	1 mol L ⁻¹ de PBS	356	-	-	[21]
Ru/C₃N₄/C	0.1 mol L ⁻¹ de KOH	-	79	-	[22]
Ru-MoO₂	0.5 mol L ⁻¹ de PBS	-	100	-	[23]
s-RuS₂/S-rGO	1 mol L ⁻¹ de PBS	-	93	-	[24]
Cu₂-xS@Ru NPs	1 mol L ⁻¹ de KOH	-	129	-	[25]
IrCo_xNi_{1-x}O	1 mol L ⁻¹ de KOH	260	53	-	[26]
IrAg/CNT	0.5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	285	20	-	[27]
	0.05 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	296	34	-	
IrCo_{0.4}	0.1 mol L ⁻¹ de HClO ₄	278	16	-	[28]
Pt/OMHCS_{Ru-dim}	0.1 mol L ⁻¹ de KOH	430	82	-	Este trabajo
Pt/OMHCS_{Ru-cym}	0.1 mol L ⁻¹ de KOH	340	86	-	Este trabajo

Zheng et al. reportaron una nueva estructura cristalina de Ru, que genera un sobrepotencial de 79 mV para la HER [22]. Jiang et al. reportan el desempeño de nanocompuestos RuMoO, con 100

mV de sobrepotencial para la HER y alta estabilidad electroquímica [23]. Yu et al. presentan en su trabajo la síntesis de compuestos esféricos de grafeno dopado con azufre y disulfuro de rutenio, los cuales generaron 93 mV de sobrepotencial para la HER [24]. Inclusive, se han sintetizado materiales 3D como las nanoplacas de 2Cu-xS@Ru huecas tipo cactus, reportadas por Yoon et al., las cuales generan 129 mV de sobrepotencial para la HER [25]. En la Tabla 8.3 se compara el desempeño de los electrocatalizadores $\text{Pt/OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y $\text{Pt/OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ con algunos resultados reportados en la literatura sobre la HER y la OER.

Hasta este punto, esta es la primera ocasión donde se reporta la funcionalización de OMHCS con compuestos organometálicos de Ru y su uso como soportes en la síntesis de electrocatalizadores de Pt. Dado que los valores de η_{HER} y η_{OER} son similares e inclusive menores a lo reportado en la literatura, son candidatos potenciales para el desarrollo de su estabilidad electroquímica para futuras aplicaciones.

8.5. Referencias

- [1] N. Mahmood, Y. Yao, J.-W. Zhang, L. Pan, X. Zhang, J.-J. Zou. Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions. *Adv. Sci.* 5 (2018) 1700464.
- [2] L. Do Chi, S. Pham Thy, N. Nguyen, V. Tran. Properties of Pt/C Nanoparticle Catalysts Synthesized by Electroless Deposition for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2013) 35011.
- [3] C. Dong, Z. Li, L. Zhang, G. Li, H. Yao, J. Wang, Q. Liu, Z. Li. Synthesis of hollow carbon spheres from polydopamine for electric double layered capacitors application. *Diam. Relat. Mater.* 92 (2019) 32–40.
- [4] R. Jiang, D.T. Tran, J. Li, D. Chu. Ru@RuO_2 Core-Shell Nanorods: A Highly Active and Stable Bifunctional Catalyst for Oxygen Evolution and Hydrogen Evolution Reactions. *ENERGY Environ. Mater.* 2 (2019) 201–208.
- [5] A.A. Siller-Ceniceros, E. Sánchez-Castro, D. Morales-Acosta, J.R. Torres-Lubián, E. Martínez-Guerra, J. Rodríguez-Varela. Functionalizing Reduced Graphene Oxide with Ru-Organometallic Compounds as an Effective Strategy to Produce High-Performance Pt Nanocatalysts for the Methanol Oxidation Reaction. *ChemElectroChem.* 6 (2019) 4902–

4916.

- [6] J. Melke, R. Schuster, S. Möbus, T. Jurzinsky, P. Elsässer, A. Heilemann, A. Fischer. Electrochemical stability of silica-templated polyaniline-derived mesoporous N-doped carbons for the design of Pt-based oxygen reduction reaction catalysts. *Carbon N. Y.* 146 (2019) 44–59.
- [7] S. Pothaya, J.R. Regalbuto, J.R. Monnier, K. Punyawudho. Preparation of Pt/graphene catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells by strong electrostatic adsorption technique. *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 26361–26372.
- [8] A.R. Corpuz, K.N. Wood, S. Pylypenko, A.A. Dameron, P. Joghee, T.S. Olson, G. Bender, H.N. Dinh, T. Gennett, R.M. Richards, R. O’Hayre. Effect of nitrogen post-doping on a commercial platinum–ruthenium/carbon anode catalyst. *J. Power Sources.* 248 (2014) 296–306.
- [9] D. Takimoto, T. Ohnishi, J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki, A. Demortière, A. Boulineau, W. Sugimoto. Ru-core@Pt-shell nanosheet for fuel cell electrocatalysts with high activity and durability. *J. Catal.* 345 (2017) 207–215.
- [10] A.A. Siller-Ceniceros, M.E. Sánchez-Castro, D. Morales-Acosta, J.R. Torres-Lubian, E.M. G., F.J. Rodríguez-Varela. Innovative functionalization of Vulcan XC-72 with Ru organometallic complex: Significant enhancement in catalytic activity of Pt/C electrocatalyst for the methanol oxidation reaction (MOR). *Appl. Catal. B Environ.* 209 (2017) 455–467.
- [11] Y. Rao. A Electrochemical Performance Analysis of High and Low Pt Loading in Pt/C Catalysts by Rotating Disk Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 5818–5827.
- [12] F. Rosalbino, D. Macciò, E. Angelini, A. Saccone, S. Delfino. Electrocatalytic properties of Fe–R (R=rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis. *J. Alloys Compd.* 403 (2005) 275–282.
- [13] S. Chalupczok, P. Kurzweil, H. Hartmann, C. Schell. The Redox Chemistry of Ruthenium Dioxide: A Cyclic Voltammetry Study—Review and Revision. *Int. J. Electrochem.* 2018 (2018) 1273768.
- [14] R. Solmaz, A. Döner, M. Doğrubaş, İ.Y. Erdoğan, G. Kardaş. Enhancement of electrochemical activity of Raney-type NiZn coatings by modifying with PtRu binary deposits: Application for alkaline water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 1432–1440.

- [15] J. Yi, W.H. Lee, C.H. Choi, Y. Lee, K.S. Park, B.K. Min, Y.J. Hwang, H.-S. Oh. Effect of Pt introduced on Ru-based electrocatalyst for oxygen evolution activity and stability. *Electrochem. Commun.* 104 (2019) 106469.
- [16] P. Rasiyah. The Role of the Lower Metal Oxide/Higher Metal Oxide Couple in Oxygen Evolution Reactions. *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 803.
- [17] J. Yu, Q. He, G. Yang, W. Zhou, Z. Shao, M. Ni. Recent Advances and Prospective in Ruthenium-Based Materials for Electrochemical Water Splitting. *ACS Catal.* 9 (2019) 9973–10011.
- [18] J. Ding, Q. Shao, Y. Feng, X. Huang. Ruthenium-nickel sandwiched nanoplates for efficient water splitting electrocatalysis. *Nano Energy.* 47 (2018) 1–7.
- [19] J. Wang, J. Yujin, R. Yin, Y. Li, Q. Shao, X. Huang. Transition Metal-Doped Ultrathin RuO₂ Networked Nanowires for Efficient Overall Water Splitting in Broad pH Range. *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 346-351.
- [20] D. Liyanage, D. Li, Q. Cheek, H. Baydoun, S. Brock. Synthesis and Oxygen Evolution Reaction (OER) Catalytic Performance of Ni_{2-x}Ru_xP Nanocrystals: Enhancing Activity by Dilution of the Noble Metal. *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 145-152.
- [21] T. Bhowmik, M.K. Kundu, S. Barman. Growth of One-Dimensional RuO₂ Nanowires on g-Carbon Nitride: An Active and Stable Bifunctional Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions at All pH Values. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 28678–28688.
- [22] Y. Zheng, Y. Jiao, Y. Zhu, L. Li, Y. Han, Y. Chen, M. Jaroniec, S. Qiao. High Electrocatalytic Hydrogen Evolution Activity of an Anomalous Ruthenium Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 487-495.
- [23] P. Jiang, Y. Yang, R. Shi, G. Xia, J. Chen, J. Su, Q. Chen. Pt-like electrocatalytic behavior of Ru–MoO₂ nanocomposites for the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 576-583.
- [24] J. Yu, Y. Guo, S. Miao, M. Ni, W. Zhou, Z. Shao. Spherical Ruthenium Disulfide-Sulfur-Doped Graphene Composite as An Efficient Hydrogen Evolution Electrocatalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 247-255.
- [25] D. Yoon, J. Lee, B. Seo, B. Kim, H. Baik, S.H. Joo, K. Lee. Cactus-Like Hollow Cu_{2-x}S@Ru Nanoplates as Excellent and Robust Electrocatalysts for the Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *Small.* 13 (2017) 387-396.

- [26] X. Li, W. Xue, R. Mo, S. Yang, H. Li, J. Zhong. In situ growth of minimal Ir-incorporated $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ nanowire arrays on Ni foam with improved electrocatalytic activity for overall water splitting. *Chinese Journal of Catalysis*. 40 (2019) 1576-1584.
- [27] M. Zhua, Q. Shao, Y. Qian, X. Huang. Superior overall water splitting electrocatalysis in acidic conditions enabled by bimetallic Ir-Ag nanotubes. *Nano Energy*. 56 (2019) 330-337.
- [28] W. Gao, Q. Xua, Z. Wanga, M. Wanga, X. Ren, G. Yuan, Q. Wang. Self-assembly of homointerface engineered $\text{IrCo}_{0.14}$ bracelet-like nanorings as efficient and stable bifunctional catalysts for electrochemical water splitting in acidic media. *Nano Energy*. 337 (2020) 135738.

Capítulo IX. Conclusiones

- Los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C en NMR demostraron la formación de los compuestos organometálicos Ru-dim y Ru-cym.
- La caracterización fisicoquímica de $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ confirmó la funcionalización de las OMHCS con ambos compuestos organometálicos.
- Ru-dim funcionalizó a las OMHCS mediante enlaces iónicos, mientras que Ru-cym lo hizo mediante interacciones π . Debido a ello, la funcionalización con Ru-cym preservó la hibridación sp^2 de las OMHCS, efecto contrario a la funcionalización con Ru-dim donde se incrementó la hibridación sp^3 .
- La funcionalización de OMHCS promovió la formación de grupos funcionales OH, C-H, C=C, C-O-H, C-Cl, y de sitios de Ru mayormente en la pared superficial de las esferas. Debido a ello, Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$, mostraron características de fases aleadas Pt-Ru: i) contracciones en la red de Pt, ii) desplazamiento del plano (111) de Pt y la presencia de planos hcp y fcc de Ru, y iii) desplazamientos de la energía de enlace del $\text{Pt}^{4f_{7/2}}$ relacionados a modificaciones electrónicas de Pt en presencia de Ru.
- Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ mostró la actividad catalítica más alta para la HER en términos de η_{HER} , por su parte Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ fue el más activo para la OER en términos de η_{OER} . Este último fue el más activo para la electrólisis del agua en términos de E_{WS} .
- La alta actividad catalítica de Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$ para la HER y la OER se atribuyó al mecanismo bifuncional, a un efecto electrónico en el Pt y la presencia de Ru^0 y RuO_2 .
- El estudio de ADT mostró pérdidas importantes de ECSA y de actividad catalítica en Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$, atribuidas a la disolución de sitios activos de Pt y Ru en ambos electrocatalizadores. Por lo mismo, se hizo evidente que su estabilidad electroquímica debe ser mejorada.
- El presente estudio mostró que Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-dim}}$ y Pt/ $\text{OMHCS}_{\text{Ru-cym}}$, con un contenido de 5% e.p. de Pt, son candidatos potenciales como electrocatalizadores para la electrólisis del agua.

Productividad académica

Artículos

- **“High performance Pt nanocatalysts for the oxidation of methanol and ethanol in acid media by effect of functionalizing carbon supports with Ru organometallic compounds”.**

Josué Martínez-Loyola, Adriana Siller-Ceniceros, M. Esther Sánchez-Castro, Mario Sánchez-Vázquez, José R. Torres-Lubián, Beatriz Escobar-Morales, Carlos Ornelas, Ivonne L. Alonso-Lemus, Javier Rodríguez-Varela. **En revisión** en Journal of the Electrochemical Society.

- **“A novel method to anchorage Pt-Ru nanoparticles over carbon support: OMHCS functionalized with Ru-arene organometallic compounds for water splitting reactions”.**

Josué Martínez-Loyola, Ivonne L. Alonso-Lemus, M. Esther Sánchez-Castro, Javier Rodríguez-Varela. **En revisión.**

- **“Green and rapid functionalization of Vulcan XC-72 with methanol and citric acid: a physical and electrochemical study as support of Pt nanocatalysts for the Ethanol Oxidation Reaction in acid media”.**

W.J. Pech-Rodríguez; E. Rocha-Rangel; D, González-Quijano; *J.C. Martínez-Loyola*; G. Vargas-Gutierrez; C. Morais; T.W. Napporn; F.J. Rodríguez-Varela. **En preparación.**

Participación en congresos

- **“Funcionalización de nanoestructuras de carbono con moléculas organometálicas de Ru: aplicación como soportes para la síntesis de electrocatalizadores de Pt”.**

Martínez Loyola Josué, Siller Ceniceros Adriana, Torres Lubián, Román, Rodríguez Varela Javier, Sánchez Castro M. Esther. **Presentación oral.** Encuentro de Química Inorgánica 2019. Universidad Veracruzana. Orizaba, Ver.

- **“Oxidación de CO utilizando electrocatalizadores de Pt funcionalizados con compuestos organometálicos de Ru”.**

Martínez Loyola Josué, Siller Ceniceros Adriana, Torres Lubián Román, Rodríguez Varela

Javier, Sánchez Castro M. Esther. **Póster**. Foro Estatal Coahuila: Hacia la Sociedad del Conocimiento 2019. Universidad Autónoma de Coahuila. Arteaga, Coah.

- **“Functionalization of Ordered Mesoporous Hollow Carbon Spheres with Ru organometallic compounds in low Pt-content nanocatalysts: evaluation of performance for reactions in alkaline electrolyzers”.**

J.C. Martínez-Loyola, I.L. Alonso-Lemus, B. Escobar-Morales, J.R. Torres Lubián, M.E. Sánchez-Castro, F.J. Rodríguez-Varela. **Póster**. Energy Storage and Conversion Congress 2020. PIIT. Apodaca, Nuevo León.

- **“Effect of surface functionalization of the carbon support with Ru organometallic compounds in low-Pt content nanocatalysts for the Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions”.**

Josué Caleb Martínez-Loyola, I.L. Alonso-Lemus, M.E. Sánchez-Castro, B. Escobar-Moreales, José R. Torres-Lubián, F.J. Rodríguez-Varela. **Póster**. International Materials Research Congress 2020. Cancún, Quintana Roo. Cancelado por COVID-19.

- **“Oxygen Evolution Reaction in a novel low Pt content electrocatalysts supported in functionalized Ordered Mesoporous Hollow Carbon Spheres with Ru organometallic compounds”.**

J.C. Martínez-Loyola, I.L. Alonso-Lemus, M.E. Sánchez-Castro, F.J. Rodríguez-Varela. **Póster**. XX International Meeting of the Mexican Hydrogen Society. Oaxaca, Oax. Cancelado por COVID-19.

- **“Effect of organometallic functionalization of hollow carbon spheres supports on low Pt content nanocatalysts: a first approach in alkaline water splitting”.**

J.C. Martínez-Loyola, I.L. Alonso-Lemus, M.E. Sánchez-Castro, F.J. Rodríguez-Varela. **Póster**. LatinXChem. Twitter conference. 7 de Septiembre del 2020.