



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL  
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD SALTILLO

**Funcionalización de nanotubos de carbono con compuestos organometálicos de rutenio y cobre para su evaluación en las reacciones de evolución de oxígeno y de hidrógeno y de reducción de oxígeno.**

T E S I S

Que presenta:

ROCIO LÓPEZ LEAL

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

*Tocar el cielo con las manos no siempre es posible, por fortuna  
podemos tocar el universo a través del conocimiento.*

*L. L. E.*

## **Agradecimientos**

Primeramente, a Dios por la grandiosa oportunidad de experimentar la vida hasta este preciso momento. A mis Padres, Alfonso López Márquez y Emma Leal Huerta por su amor, consejos, valores y apoyo incondicional.

A mis queridos hermanos, Belem, Benita, Eduardo, Víctor, Leticia, Griselda, Edgar y Omar. Porque cada uno ha hecho de está una vida maravillosa, al compartir sueños y experiencias. A Brandon Hernandez por su compañía, confianza y apoyo incondicional en esta nueva etapa.

A mis directores la Dra. M. Esther Sánchez y el Dr. F. Javier Rodríguez por la oportunidad que me brindaron al aceptarme en su grupo de investigación, por guiarme durante el trabajo, la paciencia y el apoyo que me brindaron. Gracias por los conocimientos que compartieron conmigo.

A mi comité de evaluación formado por la Dra. Dulce Y. Flores y el Dr Arturo I. Martínez por el tiempo empleado en la revisión de este documento, comentarios y observaciones sugeridas.

A mis compañeros y amigos de laboratorio Manuel O. Torres y Yessica M. Maldonado por el apoyo brindado durante la realización de este trabajo.

A mis compañeros y amigos de generación, René Juárez, Lucia Flores y Liliana López por la convivencia que hizo de este trayecto una bonita experiencia. Así mismo agradezco a mis amigos y compañeros de casa, Lizeth Corona, Pablo Magaña, Salvador Martínez y Alban Sánchez por todos los momentos compartidos, vivencias y emociones que forjaron una grandiosa amistad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por la beca de maestría. Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav-IPN), unidad saltillo que me brindó un espacio en este trayecto.

A todos los que apoyaron durante a la realización de este trabajo o durante mi estancia en la maestría.

**El presente trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Sistemas Alternativos de Energía y el Laboratorio de Química Organometálica.**

## Tabla de contenido

Resumen .....	1
Abstract .....	2
1. Introducción.....	3
2. Antecedentes .....	5
2.1. Celdas de combustible.....	5
2.1.2. Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR) .....	7
2.2. Electrolizadores .....	9
2.2.1. Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER) .....	11
2.2.1. Reacción de Evolución de Oxígeno (OER) .....	11
2.3. Soportes de carbono nanoestructurados .....	12
2.3.1. Nanotubos de carbono (CNT).....	13
2.3.2. Funcionalización de CNT. ....	14
2.4. Compuestos organometálicos de rutenio (Ru) y cobre (Cu) .....	16
3. Justificación .....	18
4. Objetivos .....	19
4.1. Objetivo general .....	19
4.2. Objetivos Particulares.....	19
5. Metodología Científica .....	20
5.1. Síntesis de compuestos organometálicos.....	21
5.1.1. Síntesis de Ru-dim .....	21
5.1.2. Síntesis de (C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu (Cu-mes) .....	21
5.2. Funcionalización de nanotubos de carbono con Ru-dim y Cu-mes.....	22
5.3. Síntesis de nanocatalizadores por el método BAE .....	22
5.4. Caracterización fisicoquímica .....	23
5.5 Caracterización electroquímica. ....	24
6. Resultados y discusión .....	27
6.1 Caracterización por RMN de los compuestos organometálicos Ru-dim y Cu-mes .....	27
6.1.1 RMN de <sup>1</sup> H de Ru-dim .....	27
6.1.2 RMN de <sup>1</sup> H de Cu-mes .....	28
6.2. Caracterización fisicoquímica de soportes funcionalizados.....	29
6.2.1. FT-IR.....	29
6.2.2 Raman .....	31

6.2.3. XRD .....	32
6.3. Caracterización fisicoquímica de nanocatalizadores.....	33
6.3.1. XRD .....	33
6.3.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	36
6.3.3. Composición elemental por EDS.....	40
6.3.4 Análisis por Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).....	40
6.4 Caracterización electroquímica de los nanocatalizadores .....	50
6.4.1 Voltamperometría Cíclica.....	50
6.4.3 Evaluación de actividad catalítica para la OER .....	56
6.4.4 Potencial para electrólisis del agua .....	60
6.4.5 Evaluación de ORR.....	61
6.4.6. Potencial de Oxígeno .....	65
7. Conclusiones .....	66
8. Bibliografía .....	68

### Lista de tablas

Tabla 2. 1. Características de operación de las celdas de combustible más comunes [5, 20-22]. .....	5
Tabla 6. 1. Composición química por EDS.....	40
Tabla 6.2. Parámetros de XPS de 20% Pt/C. ....	42
Tabla 6.3. Parámetros de XPS de 5% Pt/C. ....	43
Tabla 6.4. Parámetros de XPS de 5% Pt/CNT. ....	45
Tabla 6.5. Parámetros de XPS de 5% Pt/CNT <sub>Cu-mes</sub> .....	47
Tabla 6.6. Parámetros de XPS de 5% Pt/CNT <sub>Ru-dim</sub> . ....	49
Tabla 6.7. Parámetros electroquímicos de la HER en los nanocatalizadores. ....	55
Tabla 6.8. Parámetros electroquímicos de la OER en los nanocatalizadores. ....	58
Tabla 6.9. Potencial para la electrólisis del agua antes y después de ADT en los nanocatalizadores. ....	61
Tabla 6.10. Parámetros electroquímicos de la ORR .....	64
Tabla 6.11. Potencial de Oxígeno .....	66

## Lista de figuras

Figura 2.1. Esquema de una AEMFC..	6
Figura 2.2. Ruta del mecanismo de transferencia de $4e^-$ de la ORR.	8
Figura 2.3. Ruta del mecanismo de transferencia de $2e^-$ de la ORR..	8
Figura 2.4. Esquema de un electrolizador tipo AEME..	10
Figura 2.5. Estructura de SWCNT a la izquierda y MWCNT a la derecha	13
Figura 2.6. Ejemplos de funcionalización covalente y no covalente en CNT.	14
Figura 2.7. Interacción de CNTs con compuestos organometálicos de Cu, Cr, Ru, de interacción tipo ii, iv y i, respectivamente	15
Figura 2.8. Síntesis de compuestos diméricos con arenos funcionalizados.	17
Figura 2.9. Estructuras de mesitilcobre en forma de dímero ( $Cu_2\text{-mes}_2$ ) a la izquierda, o tetramero ( $Cu_4\text{-mes}_4$ ) a la derecha	18
Figura 6. 1. Espectro RMN- $^1H$ ( $(CH_3)_2SO\ d^6$ , 400 MHz) de Ru-dim. $*[(\eta^6-C_6H_6)_2RuCl_2]_2$	28
Figura 6. 2. Espectro RMN- $^1H$ ( $CHCl_3\ -d^6$ , 400 MHz) de Cu-mes. *señal no identificada	29
Figura 6.3. Espectro FT-IR de CNT, $CNT_{Cu\text{-mes}}$ y $CNT_{Ru\text{-dim}}$ .	30
Figura 6.4. Espectros Raman de a) CNT, b) $CNT_{Cu\text{-mes}}$ y c) $CNT_{Ru\text{-dim}}$ .	31
Figura 6.5. Patrones de difracción de rayos X de CNT, $CNT_{Cu\text{-mes}}$ y $CNT_{Ru\text{-dim}}$ .	33
Figura 6.6. Patrones de difracción de rayos X de los nanocatalizadores 20 % Pt/C y 5% Pt/C.	34
Figura 6.7. Patrones de difracción de rayos X de nanocatalizadores: 5% Pt/CNT (en negro), 5% Pt/CNTRu-dim (en azul), 5% Pt/CNTCu-mes (en rojo).	35
Figura 6. 8. (a) Micrografía TEM, (b) imagen HAADF y (c) mapeo químico del nanocatalizador 5% Pt/C.	36
Figura 6. 9. a) Micrografía TEM, b) imagen HAADF y (c) mapeo químico de 5% Pt/CNT.	37
Figura 6. 10. a) Micrografía TEM, b) imagen HAADF y (c) mapeo químico de 5% Pt/ $CNT_{Cu\text{-mes}}$ .	38
Figura 6. 11. a) Micrografía TEM b) imagen HAADF y (c) mapeo químico de 5% Pt/ $CNT_{Ru\text{-dim}}$ .	39

Figura 6.12. Espectros de alta resolución de 20% Pt/C en las regiones: (a) C 1s, (b) O 1s y (c) Pt 4f. ....	41
Figura 6.13. Espectros de alta resolución de 5% Pt/C en las regiones (a) C 1s, (b) O 1s y (c) Pt 4f.....	43
Figura 6. 14. Espectros de alta resolución de 5% Pt/CNT en las regiones (a) C 1s, (b) O 1s y (c) Pt 4f. ....	44
Figura 6.15. Espectros de alta resolución de 5% Pt/CNT <sub>Cu-mes</sub> en las regiones (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Pt 4f y (c) Cu 2p.....	46
Figura 6.16. Espectros de alta resolución de 5% Pt/CNT <sub>Cu-mes</sub> en las regiones C 1s (a), Ru 3d (a), O 1s (b) y Pt 4f (c). ....	48
Figura 6.17. Voltamperogramas cíclicos antes (ciclo 1) y después (ciclo 3000) de ADT de a) 20% Pt/C, b) 5% Pt/C, c) 5% Pt/CNT, d) 5% Pt/CNT <sub>Cu-mes</sub> y e) 5% Pt/CNT <sub>Ru-dim</sub> , obtenidos a 20 mV s <sup>-1</sup> en KOH 0.1 M saturado con N <sub>2</sub> .....	52
Figura 6.18. Curvas de polarización de la HER antes (ciclo 1) y después de ADT (ciclo 3000) de a) 20% Pt/C, b) 5% Pt/C, c) 5% Pt/CNT, d) 5% Pt/CNT <sub>Cu-mes</sub> y e) 5% Pt/CNT <sub>Ru-dim</sub> . Electrolito: KOH 0.1 M saturado con H <sub>2</sub> . Velocidad de rotación: 1600 rpm. Velocidad de barrido: 5 mV s <sup>-1</sup> . ....	54
Figura 6.19. Comparación del desempeño para la HER a) antes y b) después de ADT de los nanocatalizadores 20% Pt/C, 5% Pt/C, 5% Pt/CNT, 5% Pt/CNT <sub>Cu-mes</sub> y 5% Pt/CNT <sub>Ru-dim</sub> . Electrolito: KOH 0.1 M saturado con H <sub>2</sub> . Velocidad de rotación: 1600 rpm. Velocidad de barrido: 5 mV s <sup>-1</sup> . ....	56
Figura 6.20. Curvas OER antes (ciclo 1) y después de ADT (ciclo 3000) de a) 20% Pt/C, b) 5% Pt/C, c) 5% Pt/CNT, d) 5% Pt/CNT <sub>Cu-mes</sub> y e) 5% Pt/CNT <sub>Ru-dim</sub> . Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O <sub>2</sub> . Velocidad de rotación: 1600 rpm. Velocidad de barrido: 5 mV s <sup>-1</sup> . (*) datos con extrapolación. ....	57
Figura 6.21. Comparación del desempeño para la OER a) antes y b) después de ADT de los nanocatalizadores 20% Pt/C, 5% Pt/C, 5% Pt/CNT, 5% Pt/CNT <sub>Cu-mes</sub> y 5% Pt/CNT <sub>Ru-dim</sub> . Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O <sub>2</sub> . Velocidad de rotación: 1600 rpm. Velocidad de barrido: 5 mV s <sup>-1</sup> . ....	60
Figura 6.22. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación de los nanocatalizadores: a) 20% Pt/C, b) 5% Pt/C, c) 5% Pt/CNT, d) 5% Pt/CNT <sub>Cu-mes</sub> y e) 5%	

Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> con sus respectivas curvas de polarización (a', b', c', d', e') antes y después de 3000 ciclos a 1600 rpm, obtenidos a 5 mV/s en KOH 0.1M saturado con O<sub>2</sub>. ..... 63

### Lista de abreviaciones

<b>ADT</b>	<b>Accelerated Degradation Test (Prueba de gradación acelerada)</b>
<b>AEME</b>	Anion Exchange Membrane Electrolyzer (Membrana Intercambiadora de Aniones)
<b>AEMFC</b>	Anion Exchange Membrane Fuel Cells, o Celdas de Combustible de Membrana Intercambiadora de Aniones
<b>BAE</b>	Bromide Anion Exchange (Intercambio de aniones de bromuro)
<b>CNT</b>	Carbon Nanotubes (Nanotubos de Carbono)
<b>CNT<sub>Ru-dim</sub></b>	Nanotubos de carbono funcionalizados con el organometálico de Ru (Ru-dim)
<b>CNT<sub>Cu-mes</sub></b>	Nanotubos de carbono funcionalizados con el organometálico de Cu (Cu-mes)
<b>COD</b>	Crystallography Open Database (Base de datos abierta de cristalografía)
<b>Cu-mes</b>	Compuesto organometálico de Cu, formula química (C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu
<b>CV</b>	Cyclic Voltammograms (Voltamperogramas Cíclicos)
<b>E</b>	Electric potential (Potencial eléctrico)
<b>ECSA</b>	Electrochemically active surface área (superficie electroquímicamente activa)
<b>EOR</b>	Ethanol Oxidation Reaction (Reacción de oxidación de Etanol)
<b>HER</b>	Hydrogen Evolution Reaction (Reacción de Evolución de Hidrógeno)
<b>HOR</b>	Hydrogen Oxidation Reaction (Reacción de Oxidación de Hidrógeno)
<b><i>j</i></b>	Current Density (Densidad de corriente)
<b>MWCNT</b>	Multiwall Carbon Nanotubes (Nanotubos de Carbono de multiple capa)
<b>MGP</b>	Platinum Group Metals (Metales del grupo de Platino)
<b>OER</b>	Oxygen Evolution Reaction (Reacción de Evolución de Oxígeno)
<b>ORR</b>	Oxygen Reduction Reaction (Reacción de Reducción de Oxígeno)
<b>RHE</b>	Reversible Hydrogen Electrode (Electrodo Reversible de Hidrógeno)

---

<b>Ru-dim</b>	Compuesto organometálico de Ru, formula química $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$
<b>SWCNT</b>	SingleWall Carbon Nanotubes (Nanotubos de simple capa)

---

## Resumen

En este trabajo se evaluó la actividad catalítica de nanocatalizadores soportados en nanotubos de carbono funcionalizados con los compuestos organometálicos  $(C_6H_2Me_3)_2Cu$  (Cu-mes) y  $[(\eta^6-C_6H_5OCH_2CH_2OH)RuCl_2]_2$  (Ru-dim), para la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER, Oxygen Evolution Reaction), la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER, Hydrogen Evolution Reaction) y la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR, Oxygen Reduction Reaction), en medio alcalino. Los nanocatalizadores con bajo contenido de Pt (5% e.p.) fueron identificados como 5% Pt/CNT, 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> (donde CNT son nanotubos de carbono), su actividad catalítica es comparada con 5% Pt/C y 20% Pt/C (donde C es Vulcan XC-72 comercial).

Los compuestos organometálicos fueron caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono 13 ( $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, Nuclear Magnetic Resonance). La funcionalización de los nanotubos de carbono se confirmó por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, Fourier transform infrared) y Raman, donde se identificó una rehibridización constructiva entre el soporte y los compuestos organometálicos. Los mapeos químicos por Microscopia Electrónica por Transmisión de Barrido (STEM, Scanning Transmission Electron Microscopy) mostraron la presencia de Pt y Cu o Ru, dependiendo del compuesto organometálico presente, mientras que el análisis por Difracción de rayos X (XRD, X-ray diffraction) determinó la formación de fases aleadas Pt-Cu y Pt-Ru en los nanocatalizadores 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>, respectivamente.

En la evaluación de desempeño para la HER, la actividad catalítica de 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> fue comparable a aquella de 20% Pt/C. Cabe destacar que los dos primeros mejoraron su desempeño después de la Prueba de Degradación Acelerada (ADT, Accelerated Degradation Test), mientras que el último perdió actividad catalítica después del ciclado. En cuanto a la OER, 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> mostró una actividad catalítica comparable con la de 20% Pt/C, además mostró mejor estabilidad electroquímica, manteniendo una alta actividad catalítica después de ADT. En cuanto al potencial de electrólisis de agua, 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> tuvo un valor similar a 20% Pt/C antes de ADT, aunque más bajo después de los 3000 ciclos. En el caso de la ORR, 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> tuvo un comportamiento electrocatalítico comparable a 20% Pt/C. Lo

mismo pudo concluirse al evaluar su bifuncionalidad (actividad catalítica para la OER y ORR) en términos de potencial de oxígeno.

## Abstract

In this work, the catalytic activity of nanocatalysts supported on carbon nanotubes functionalized with the organometallic compounds  $(C_6H_2Me_3)_2Cu$  (Cu-mes) and  $[(\eta^6-C_6H_5OCH_2CH_2OH)RuCl_2]_2$  (Rudim), for the Oxygen Evolution Reaction (OER), the Hydrogen Evolution Reaction (HER) and the Oxygen Reduction Reaction (ORR), in alkaline medium. Nanocatalysts with low Pt content (5% ep.) were identified as 5% Pt/CNT, 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> and 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> (where CNTs are carbon nanotubes), its catalytic activity is compared with 5% Pt/C and 20% Pt/C (where C is commercial Vulcan XC-72).

The organometallic compounds were characterized by proton and carbon 13 Nuclear Magnetic Resonance (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR). The functionalization of the carbon nanotubes was confirmed by Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy, where a constructive rehybridization between the support and the organometallic compounds was identified. Chemical mapping by Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) showed the presence of Pt and Cu or Ru, depending on the organometallic compound present, while analysis by X-ray diffraction (XRD) determined the formation of Pt-Cu and Pt-Ru alloyed phases in the 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> and 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> nanocatalysts, respectively.

In the HER performance evaluation, the catalytic activity of 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> and 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> was comparable to that of 20% Pt/C. It should be noted that the first two improved their performance after the Accelerated Degradation Test (ADT), while the last one lost catalytic activity after cycling. Regarding the OER, 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> showed a catalytic activity comparable to that of 20% Pt/C, it also showed better electrochemical stability, maintaining a high catalytic activity after ADT. Regarding the electrolysis potential of water, 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> had a similar value to 20% Pt/C before ADT, although lower after 3000 cycles. In the case of the ORR, 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> had an electrocatalytic behavior comparable to 20% Pt/C. The same could be concluded when evaluating its bifunctionality (catalytic activity for OER and ORR) in terms of oxygen potential

## 1. Introducción

En las últimas décadas se han alcanzado diversos acuerdos internacionales para reducir el uso de combustibles fósiles a nivel mundial debido a que su extracción, transporte y uso, repercuten de manera severa en la salud humana y en el medio ambiente [1-2]. Esto ha llevado a poner mayor atención en el desarrollo tecnológico de fuentes renovables de energía, así como también de tecnologías limpias para la conversión y almacenamiento de energía electroquímica, como lo son las celdas de combustible y los electrolizadores [3-4].

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten la energía química de un combustible en energía eléctrica. Se clasifican con base en el combustible que utilizan, el tipo de electrólito y la temperaturas de operación [5] Las AEMFC (del inglés Anion Exchange Membrane Fuel Cells, o Celdas de Combustible de Membrana Intercambiadora de Aniones), utilizan hidrógeno ( $H_2$ ) como combustible, operan en un rango de temperatura típicamente de 40 a 80 °C y utilizan un medio alcalino como electrolito [6]. La principal ventaja que presentan es el uso de distintos tipos de nanocatalizadores libres de metales nobles [7]. El principio de operación de este tipo de celdas para producir energía se basa en dos reacciones electroquímicas, una de ellas es la reacción de reducción de oxígeno (ORR, Oxygen Reduction Reaction) que tiene lugar en el cátodo de la AEMFC. La importancia del estudio de la ORR es debida a que presenta una cinética lenta a diferencia de la reacción del ánodo (la HOR, Hydrogen Oxidation Reaction) lo que limita el rendimiento de la celda.

En este sentido, el  $H_2$  es un combustible con una alta densidad de energía gravimétrica (146 kJ/g), además de que su combustión no genera emisiones contaminantes a la atmósfera. Estas características hacen que sea reconocido como una alternativa viable para el remplazo de los combustibles fósiles [8]. Un método utilizado para generar  $H_2$  es por medio de la electrólisis del agua, que permite obtenerlo con un alto grado de pureza [9]. La electrólisis del agua puede llevarse a cabo empleando dispositivos electroquímicos llamados electrolizadores, uno de los cuales es el tipo AEME ( del inglés Anion Exchange Membrane Electrolyzer, que emplea una Membrana Intercambiadora de Aniones) [10]. El rompimiento de moléculas de agua se puede promover interconectando electrolizadores con sistemas de energía renovable, como solar y eólica, produciendo así  $H_2$  verde debido a que no se generan gases de efecto invernadero durante el proceso [11].

Durante la electrólisis del agua se lleva a cabo la reacción de evolución de hidrógeno (HER, Hydrogen Evolution Reaction) en el cátodo y la reacción de evolución de oxígeno (OER, Oxygen Evolution Reaction) en el ánodo de un electrolizador [9]. En este caso, la cinética de la HER es varios órdenes de magnitud más rápida que aquella de la OER.

Tanto en AEMFC como en AEME, es necesario utilizar nanocatalizadores para generar valores de densidad de corriente ( $j$ ) altos a un sobrepotencial más bajo en las reacciones. Los nanocatalizadores base Pt han mostrado una alta actividad catalítica para la ORR y la HOR [12] Igualmente para la HER, con un desempeño relativamente bajo para la OER, por lo que son considerados como referencia para la electrólisis del agua [13]. Sin embargo, una de las principales limitantes del Pt es su baja abundancia y por consiguiente su alto costo.

Debido a esto, se han ideado estrategias relacionadas con el desarrollo de nanocatalizadores con bajo contenido de Pt, que mantienen una alta actividad catalítica para la ORR, HER y la OER. Una de ellas consiste en desarrollar aleaciones nanoestructuradas tipo Pt-M (donde M = Cu, Ru, Ni, Co, entre otros), en las cuales el contenido de Pt es más bajo comparado con nanocatalizadores monometálicos [14]. Al mismo tiempo, las nanopartículas de Pt pueden dispersarse en soportes nanoestructurados como Vulcan XC-72, identificando los nanocatalizadores como Pt-Zn/C, por mencionar un caso[15].

Recientemente se ha reportado el incremento de la actividad catalítica de nanocatalizadores Pt/C, utilizando soportes de carbono nanoestructurados funcionalizados con compuestos organometálicos de Ru y Cu [4, 14, 16].

En este proyecto se propone la funcionalización de nanotubos de carbono (CNT, Carbon Nanotubes) con los compuestos organometálicos  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$  y  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{Cu}$ , identificados como Ru-dim y Cu-mes respectivamente, para ser empleados como soportes de nanopartículas de Pt en nanocatalizadores que se identificarán como Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> y Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub>. El propósito de emplear CNT funcionalizados es el de promover la formación de fases aleadas Pt-Ru y Pt-Cu al emplear Ru-dim y Cu-mes, respectivamente. El contenido de Pt en los nanocatalizadores es de 5 % e.p., es decir, menor al 20 % e.p. empleado comúnmente en nanocatalizadores comerciales de Pt/C. La actividad catalítica de Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> y Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> para la HER y la OER (cátodos y ánodos de AEME, respectivamente), así como

para la ORR (cátodos de AEMFC) es evaluada en medio alcalino. Su actividad catalítica es comparada con la del nanocatalizador comercial Pt/C con 20 % e.p. de metal.

## 2. Antecedentes

El interés por desarrollar tecnologías para el aprovechamiento de energías verdes ha aumentado en años recientes, debido a la necesidad de solucionar la problemática de contaminación generada por el uso de combustibles fósiles [4]. Por esta razón, se ha puesto especial énfasis en la investigación y en el desarrollo de nuevas tecnologías alternativas de generación y almacenamiento de energía. Dentro de estas alternativas se encuentran las (AEMFC y los AEME [17-18]

### 2.1. Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten la energía química contenida en un combustible en energía eléctrica [19]. Han tenido auge en los últimos años debido a que son una alternativa sustentable a los sistemas basados en combustibles fósiles. En general, la eficiencia de conversión de las celdas de combustible es más alta (40-80 %) que aquella de otros dispositivos, como por ejemplo los motores de combustión interna (~35 %) [20].

Se han desarrollado distintos tipos de celdas de combustible, por lo que su clasificación se realiza bajo ciertos criterios: tipo de electrolito, temperatura de operación, combustible, entre otros. En la Tabla 2.1 se muestran algunas características de cada tipo de celda.

Tabla 2. 1. Características de operación de las celdas de combustible más comunes [5, 20-22].

	Tipo de celda					
	AFC	MCFC	PAFC	SOFC	PEMFC	AEMFC
<b>Rango de temperatura</b>	60 a 90 °C	600 a 700 °C	150 a 220 °C	600 a 1000 °C	30 a 90 °C	40 a 80 °C
<b>Combustible</b>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> y otros	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> y otros	H <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>3</sub> OH
<b>Portador de carga</b>	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
<b>Eficiencia</b>	60 a 80%	45 a 47 %	40 a 85 %	60 %	80 a 85 %	60 a 70 %

AFC: Celdas de combustible alcalina, MCFC: Celda de combustible de carbonato fundido, PAFC: Celda de combustible de ácido fosfórico, SOFC: Celda de combustible de óxido sólido, PEMFC: Celda de combustible de membrana de intercambio de protones, AEMFC: Celda de combustible de membrana de intercambio de aniones.

Hoy en día, las investigaciones sobre el desarrollo de las Celda de combustible de membrana de intercambio de aniones (AEMFC) ha incrementado debido a las ventajas y aplicaciones que ofrecen, por ejemplo: permiten el uso de nanocatalizadores con bajo contenido o libres de Pt para la ORR, hay una amplia gama de materiales óptimos para construcción de la celda, además, permiten el uso de distintos combustibles (por ejemplo, alcoholes) como alternativa al  $H_2$ ) [23].

En la Fig. 2.1 se muestra un esquema de una celda tipo AEMFC, la cual cuenta con un electrodo positivo (cátodo) y uno negativo (ánodo), separados por un electrolito (membrana polimérica intercambiadora de aniones), pero conectados externamente por un circuito. Se utiliza  $H_2$  como combustible y  $O_2$  como oxidante. El  $O_2$  es suministrado al cátodo, donde se lleva a cabo la ORR. En presencia de agua y con la ganancia de  $e^-$  (transferidos por el circuito externo) la molécula de  $O_2$  se disocia generando iones hidroxilo ( $OH^-$ ) (reacción 1). Los iones  $OH^-$  son transportados a través de la membrana en dirección al ánodo donde tiene lugar la HOR en la interfaz nanocatalizador/membrana, generando electrones  $e^-$  (que viajan por el circuito externo) y agua (reacción 2). La AEMFC genera energía eléctrica y agua como subproducto (reacción 3).[24]

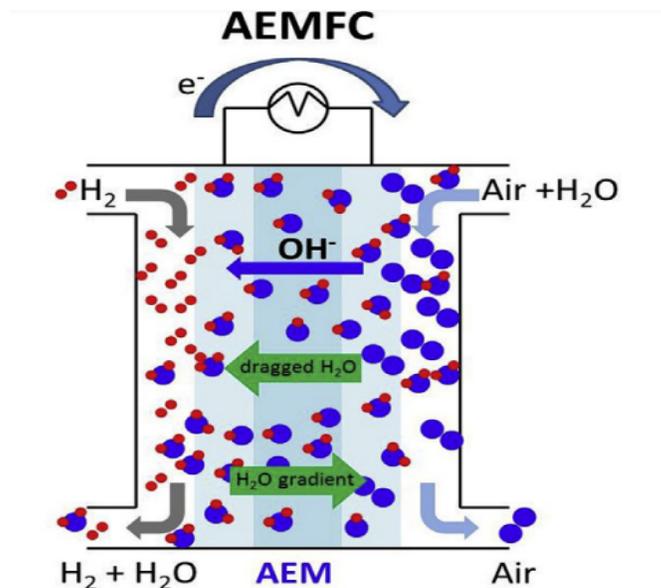
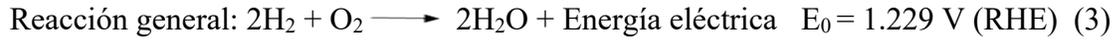
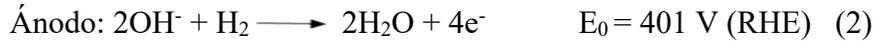


Figura 2.1. Esquema de una AEMFC. Tomada de [23].



El proceso anterior está determinado por el uso de nanocatalizadores presentes en el ánodo y cátodo, que intervienen para llevar a cabo las distintas reacciones. El Pt es el principal metal utilizado en el diseño de nanocatalizadores [25]. Sin embargo, su limitada disponibilidad aumenta el costo de adquisición repercutiendo en el costo del diseño de la celda (hasta un 40%) [22, 26], por otro lado, el tiempo de vida media de un nanocatalizador monometálico base Pt se ve limitado por moléculas intermediarias de reacción que son fuertemente adsorbidas ocupando sitios activos del metal. Por esta razón, el diseño de nanocatalizadores bimetálicos soportados en estructuras de carbono presentan una alternativa viable para la disminución de la cantidad de Pt sin ver limitada su actividad catalítica [27].

### 2.1.2. Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR)

La ORR es una reacción electrocatalítica de gran importancia para la generación y conversión de energía electroquímica. Sin embargo, su cinética lenta limita el desempeño de las celdas de combustible [28]. La ORR (reacción 1) ocurre en el cátodo de las AEMFC. La reacción puede presentar dos principales rutas: la primera procede mediante un mecanismo directo que involucra la transferencia de  $4\text{e}^-$ . Este inicia con la quimisorción de moléculas de  $\text{O}_2$  en la superficie (sitios activos de Pt) del nanocatalizador (reacción 4), disociándose en átomos de O (reacción 5). Los átomos de O se enlazan a los átomos de H presentes en el agua por medio de un par libre de electrones para formar iones  $\text{OH}^-$  liberando los sitios de Pt (reacción 6). El mecanismo se ejemplifica en la Figura 2.2 [22, 29].



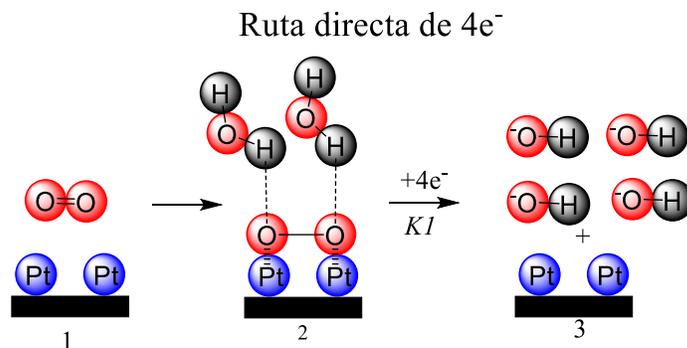


Figura 2.2. Ruta del mecanismo de transferencia de  $4e^-$  de la ORR. Adaptado de [22, 29].

La segunda ruta es un mecanismo de transferencia de  $2e^-$  en el cual los átomos de O se enlazan a una molécula de agua generando un ion hidroperoxilo unido al Pt y un ion  $\text{OH}^-$  (reacción 7). El ion hidroperoxilo reacciona con otra molécula de agua en una transferencia de  $2e^-$ , generando 3 iones  $\text{OH}^-$  y liberando el sitio activo del Pt (reacción 8), como se observa en la figura 2.3 [29-30].

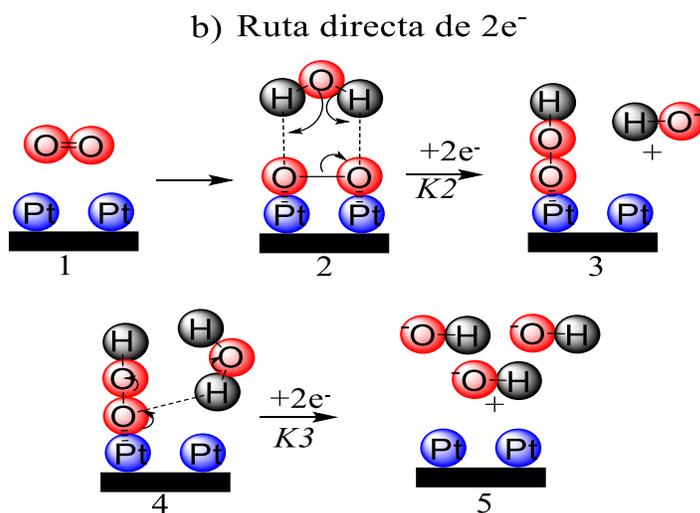
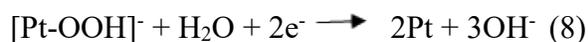


Figura 2.3. Ruta del mecanismo de transferencia de  $2e^-$  de la ORR. Adaptado de [22, 29].

Se ha reportado que un medio alcalino contribuye a la disminución del sobrepotencial de la ORR, por lo que su cinética es más rápida en comparación con un medio ácido. Sin embargo, aún se considera lenta en comparación con la HOR debido a la alta energía de adsorción que tienen los átomos de O en los sitios activos del Pt [25]. Algunos trabajos concluyen que el uso de nanocatalizadores bimetálicos que contiene metales como Ru, Ni y Pd, contribuyen a acelerar la cinética de esta reacción o en su caso mantenerla cuando se tiene un menor contenido de Pt [31].

## **2.2. Electrolizadores**

Los electrolizadores son considerados dispositivos útiles para almacenar energía limpia, por medio de la producción de H<sub>2</sub>, que puede ser utilizado en celdas de combustible para generar energía eléctrica [32]. Dentro de los distintos tipos de electrolizadores están los tipos AEME, que se caracterizan por utilizar una membrana sólida polimérica de intercambio de aniones [33]. En la figura 2.4 se muestra el esquema de un dispositivo AEME, este tipo de electrolizadores presenta algunas ventajas como la posibilidad de utilizar nanocatalizadores basados en metales no nobles como Ni, Co y Ru. [31, 34].

Los AEME generan H<sub>2</sub> por medio de la electrólisis de moléculas de agua. La electrólisis es una reacción electroquímica en la que se rompe la molécula de agua por la aplicación de energía eléctrica resultando en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (reacción 9) [35]. Sin embargo, este proceso es complejo ya que al disociar la molécula de agua se producen dos semireacciones: la OER en el ánodo (reacción 10) y la HER en el cátodo (reacción 11) [33, 36].

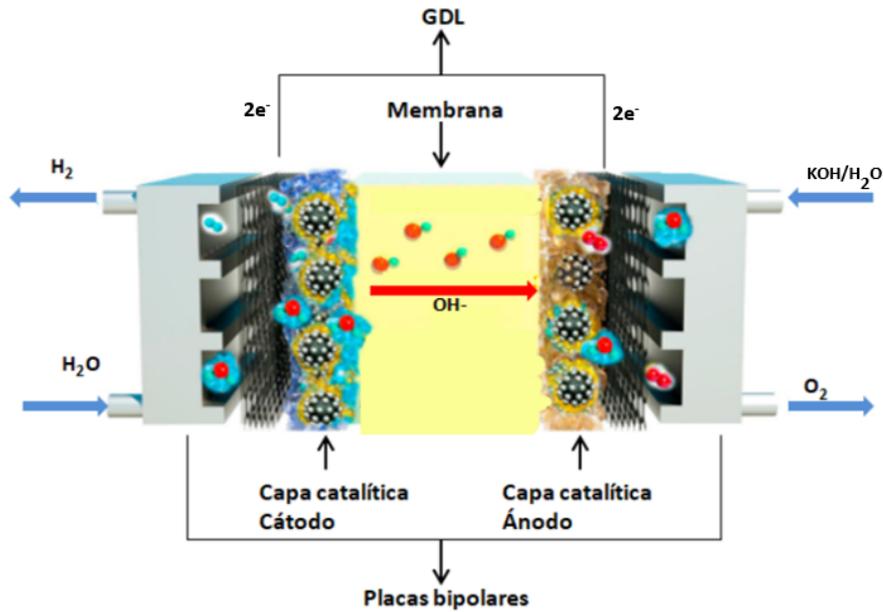
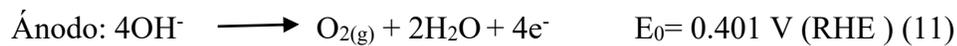
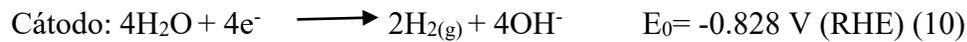


Figura 2.4. Esquema de un electrolizador tipo AEME. Tomada de[37].



El mecanismo general de la electrólisis de agua en un AEME inicia cuando se suministra una corriente eléctrica continua al dispositivo y agua al ánodo (reacción 9). El agua atraviesa la membrana con dirección al cátodo donde se disocia generando gas H<sub>2</sub> y iones OH<sup>-</sup> (reacción 10), los cuales difunden a través de la membrana en dirección al cátodo, donde se oxidan para generar gas O<sub>2</sub> (reacción 11) [33].

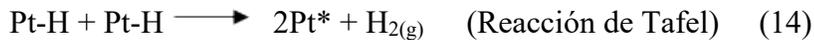
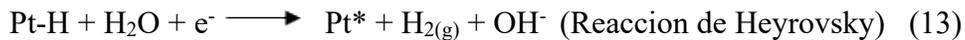
La cinética de ambas semirreacciones determina la eficiencia de un electrolizador, por esta razón se ha puesto especial interés en el mecanismo que sigue cada una de ellas en presencia de nanocatalizadores con el propósito de aumentar su desempeño. Hasta ahora, el Pt es el metal más utilizado para catalizar la HER [38]. En el caso de la OER, los nanocatalizadores base Ir y Ru son los que han mostrado una mayor actividad catalítica [31]. Sin embargo, por los inconvenientes ya antes mencionados en cuanto a abundancia y altos costos, se ha optado por la búsqueda de materiales más económicos o el desarrollo de nanocatalizadores con menor

contenido de metales nobles que muestren desempeños similares o mejorados para estas reacciones.

### 2.2.1. Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER)

La HER tiene lugar en la “frontera de triple fase” en la interfaz electrodo-electrolito, denominada así por el contacto entre los reactantes líquidos, el nanocatalizador sólido y el producto gaseoso [39].

El mecanismo de reacción de la HER (reacción 10) en medio alcalino involucra dos etapas. La primera es la disociación de la molécula de agua, involucrando la transferencia de un  $e^-$  y un sitio activo de nanocatalizador ( $Pt^*$ ). para dar paso a hidrógeno adsorbido ( $H_{ads}$ , con enlace Pt-H) y iones  $OH^-$  al romper enlaces O-H del agua, un proceso explicado por la reacción de Volmer (reacción 12). A partir de la formación de hidrógeno adsorbido, el mecanismo se puede dar por dos rutas: la propuesta por Heyrovsky (reacción 13) o la de Tafel (reacción 14). Si procede vía la primera, el proceso continúa con un átomo  $H_{ads}$  que reaccionando con una molécula de agua e involucran la transferencia de  $1e^-$ , para formar  $H_{2(g)}$ , grupos  $OH^-$  y libera un sitio activo de Pt (reacción 13). Si la reacción se lleva a cabo siguiendo el segundo mecanismo, dos  $H_{ads}$  que se encuentran adsorbidos en sitios de Pt (con una energía de adsorción menor para desorberse sin la intervención de una molécula de agua) se combinan, generando  $H_{2(g)}$  mientras que se liberan dos sitios de Pt (reacción 14) [40-41].



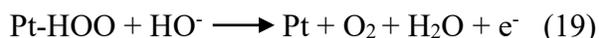
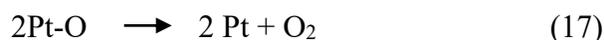
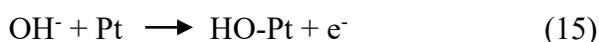
El nanocatalizador juega un papel importante para promover la HER, siendo Pt el que presenta una mayor actividad catalítica. Sin embargo, por las razones que ya se comentaron, se busca disminuir el contenido de este metal noble, formando aleaciones con otros metales sin comprometer la actividad catalítica [13].

### 2.2.1. Reacción de Evolución de Oxígeno (OER)

La reacción de evolución de oxígeno (OER) (reacción 11) involucra la reducción de grupos  $OH^-$ , transfiriendo  $4e^-$  y, promoviendo la formación de enlaces O-O, resultando en la evolución de

O<sub>2</sub>. Esta reacción tiene una cinética más lenta que la HER en la ruptura de la molécula de agua, por lo que se busca mejorar la eficiencia de este proceso [41].

El mecanismo de la OER inicia con un ion hidroxilo (OH<sup>-</sup>) que se adsorbe en un sitio activo del Pt liberando un e<sup>-</sup> (reacción 15). La especie (formada Pt-OH) reacciona con otro ion OH<sup>-</sup> reacciona formando un átomo de oxígeno adsorbido a un sitio de Pt (Pt-O), transmitiendo un segundo e<sup>-</sup> y formando una molécula de agua (reacción 16). En esta etapa del mecanismo se presentan dos rutas. Una involucra la formación de dos enlaces Pt-O los cuales se rompen para dar lugar a la producción de O<sub>2</sub> y Pt (reacción 17). En la segunda, la especie Pt-O reacciona con un ion OH<sup>-</sup> resultando en el desarrollo de enlaces Pt-OOH, transfiriendo otro e<sup>-</sup> (reacción 18). Finalmente, la especie Pt-OOH reacciona con OH<sup>-</sup> generando O<sub>2</sub>, agua, transfiriendo un e<sup>-</sup> y liberando el sitio de Pt [42].



Al igual que con la HER, el Pt es utilizado como catalizador, sin embargo, por las distintas limitantes (algunas ya mencionadas anteriormente) como, alto costo, disponibilidad limitada y alta susceptibilidad al envenenamiento se han buscado alternativas de nanocatalizadores con actividad catalítica alta. Con base a esto en la literatura se describe el uso de óxidos metálicos como RuO<sub>2</sub> y IrO<sub>2</sub> como alternativa al uso de Pt debido a que son catalizadores activos para la OER con un sobrepotencial menor en comparación con otros óxidos como NiO y perovskitas [43].

### 2.3. Soportes de carbono nanoestructurados

El carbono es un elemento ampliamente estudiado debido a su gran abundancia en la naturaleza. Presenta diversas formas alotrópicas (grafito, grafeno, diamante, nanotubos, fullerenos, entre

otros) [44], lo cual está en función de su capacidad para formar enlaces covalentes con diferentes hibridaciones ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ) [45-46].

Las nanoestructuras de carbono presentan propiedades físicas y químicas que los hacen atractivos para ser aplicados en el área de energía [47]. Se han desarrollado algunas estrategias para mejorar estas propiedades, entre ellas la funcionalización de su superficie química [41-43] que permiten interacciones físicas y químicas entre las estructuras y los grupos funcionales [48].

### 2.3.1. Nanotubos de carbono (CNT)

Los CNT son estructuras tubulares de carbono que presentan una combinación de enlaces simples y dobles (hibridación  $sp^2/sp^3$ ). Su diámetro es por lo general de varias decenas de nm, mientras que su longitud puede ser hasta de algunas micras [49]. Los CNT se clasifican en dos tipos, de acuerdo al número de láminas de grafito que los formen: nanotubos de pared simple (SWCNT, Single Wall Carbon Nanotubes) y nanotubos de pared múltiple (MWCNT, Multiwall Carbon Nanotubes), como se muestra en la Fig. 2.5 [50]. Algunas propiedades que se han observado en estructuras de CNT son: alta resistencia a la tracción ( $45 \times 10^{12}$  Pa) [51], alta estabilidad térmica ( $>750$  °C), conductividad eléctrica ( $1 \times 10^{12}$  A/cm<sup>2</sup>) y propiedades electrónicas que les permiten comportarse como semiconductores o metales, además, presentan capacidad para soportar valores de potencial positivos [51-53]. Debido a estas propiedades químicas y físicas, son objeto de diferentes estudios en diversas áreas, entre ellas la generación de energía.

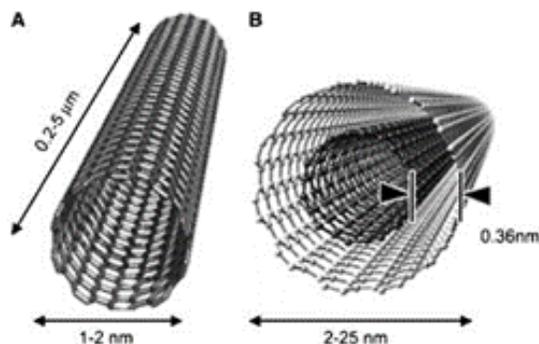


Figura 2.5. Estructura de SWCNT (A) y MWCNT (B) [49].

### 2.3.2. Funcionalización de CNT.

Los CNT pueden ser funcionalizados con grupos orgánicos e inorgánicos a fin de que potencialicen sus propiedades para aplicaciones de interés [54]. La funcionalización puede ser química, mediante enlaces covalentes o de manera física por medio de interacciones no covalentes a la superficie del nanotubo [50]. Algunos ejemplos se observan en la figura 2.6 donde se muestran distintos tipos de funcionalización.[55].

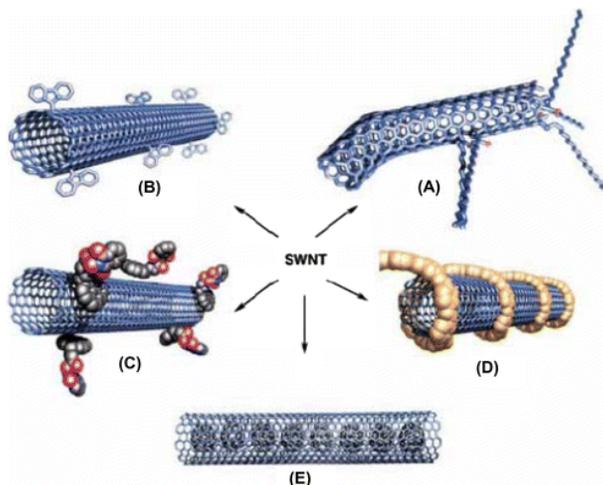


Figura 2.6. Ejemplos de funcionalización de nanotubos de carbono: A) funcionalización en defecto de superficie, B) funcionalización covalente en paredes laterales, C) no covalente, D) exoédrica con polímeros y E) endoédrica. Tomado de [55]

En general, la química organometálica de los materiales de carbono ha sido relativamente poco estudiada, sin embargo, se han reportado estudios de la funcionalización de CNT con compuestos organometálicos donde se observa la coordinación de los metales al sistema periódico de electrones  $\pi$  de los anillos aromáticos del material carbonoso. De esta manera se ha explorado la química organometálica de metales de transición como Cr, Ru, Fe y Cu, entre otros con los CNT [56].

La interacción entre los átomos metálicos (M) (en complejos tipo  $\eta^6$ -areno) y las superficies gráficas se puede clasificar en cuatro tipos: i) fisisorción débil, que conduce a poca transferencia de carga o rehibridación de los átomos de carbono gráficas; ii) quimisorción iónica, transferencia de carga a la estructura gráfica y la preservación de la conjugación; iii) quimisorción covalente, que conduce a una rehibridación significativa de la estructura del

grafito y cierto grado de transferencia de carga y iv) coordinación hexahapto ( $\eta^6$ -), un modo de quimisorción covalente que se basa en la química organometálica (Fig.2.7) [56-58].

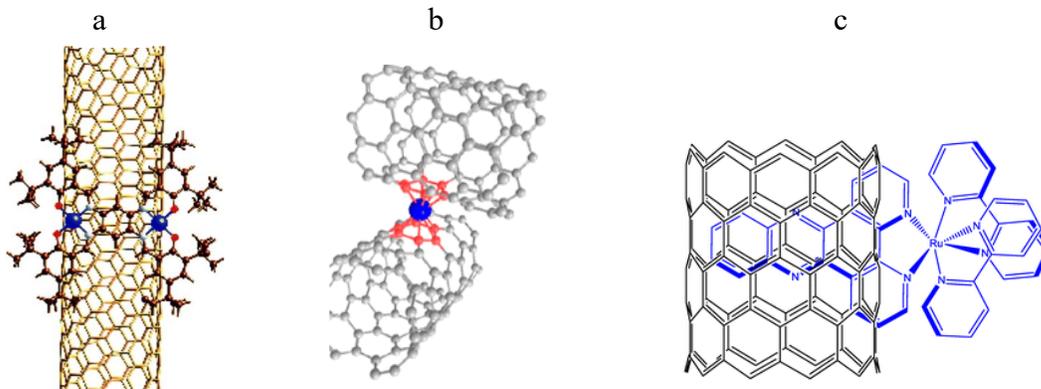


Figura 2.7. Interacción de CNTs con compuestos organometálicos de Cu, Cr, Ru, de interacción tipo ii, iv y i, respectivamente [55] [58].

De acuerdo con el tipo de coordinación hexahapto ( $\eta^6$ -), los derivados de cromo ( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cr, Cr(CO)<sub>6</sub> y ( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub> son algunos de los compuestos organometálicos que se han utilizado para la funcionalización de estructuras gráficas como los CNT [56, 59] Además del cromo, existen otros metales (como el molibdeno, cobre, hierro y rutenio, entre otros) con la capacidad de formar este tipo de enlaces y por lo tanto, son candidatos para este tipo de química [60].

De los estudios reportados se ha observado que el uso de compuestos organometálicos en la funcionalización de SWCNT modifica favorablemente las propiedades electrónicas y químicas de este. Algunos estudios reportan que los SWCNT funcionalizados han sido utilizados como soportes de metales de transición en catálisis heterogénea y homogénea [61]. Otra de las aplicaciones es como soportes de nanocatalizadores, ya que presentan características fisicoquímicas mejoradas con respecto a los CNT no modificados [61-62].

Dado el interés que se tiene en este trabajo de funcionalizar CNT con compuestos organometálicos, a continuación, se describen algunas generalidades de la química organometálica principalmente de rutenio y cobre.

## 2.4. Compuestos organometálicos de rutenio (Ru) y cobre (Cu)

La química organometálica se enfoca en el estudio de los compuestos que presentan en su estructura al menos un enlace covalente entre un átomo metálico con átomos de carbono de una molécula orgánica denominada ligante, por lo que se considera una unión entre la química orgánica clásica y la química inorgánica. Los compuestos organometálicos con metales de transición son los más estudiados [63], debido a que son utilizados en diferentes reacciones químicas por sus propiedades catalíticas.

Debido a la versatilidad química que presentan estos compuestos, desempeñan un papel crucial en la industria química moderna, por ejemplo, en procesos a gran escala (producción de alcoholes, ácido acético, polietileno, polipropileno, entre otros) o en la síntesis de sustancias de alto valor (química fina) [64].

Los compuestos de Ru con el ligante areno ( $C_6H_6$  y sus derivados) presentan propiedades farmacéuticas, antimicrobianas y catalíticas, debido a su afinidad con otros ligantes inertes y lábiles. Estos compuestos juegan un papel importante en varias ramas de la ciencia [57], debido a su estabilidad química y diversidad estructural, combinada con propiedades foto y electroquímicas [65].

Los ligantes  $C_6H_6$  (y derivados) coordinados al metal son relativamente inertes hacia las reacciones de sustitución, por lo que son considerados ligantes espectadores. Sin embargo, cuando se sustituye un átomo de hidrogeno (H) por grupos polares (funcionalización) se modifican las propiedades electrónicas del complejo resultante, por lo que estos ligantes se convierten en lábiles. Esta capacidad de intercambiar ligantes en solución es muy importante en procesos catalíticos y de autoensamble [66].

De este modo, los compuestos areno (funcionalizado)- $RuClL_n$  (donde L= molécula orgánica y n puede ser 1, 2 o 3) pueden utilizarse en catálisis, debido a que tienen sitios activos en su estructura, como grupos donadores sustituidos en el ligante areno  $C_6R_6$  (donde R puede ser: -OH,  $-OCH_2CH_2OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ , entre otros), halógenos que se pueden intercambiar para llevarse reacciones de metátesis.

Uno de los compuestos, que se utiliza como materia prima para las síntesis de nuevos compuestos tipo medio sandwich de rutenio y el ligante areno funcionalizado, es el compuesto

dimérico  $[(C_6H_5OCH_2CH_2OH)RuCl_2]_2$  (Ru-dim), el cual se sintetiza a partir de la deshidrogenación del 1-metoxi-1,4-ciclohexadien en presencia de  $RuCl_3$  en etanol, como se describe en la ruta de síntesis general de la Figura 2.8 [67]. El compuesto Ru-dim resulta atractivo de estudiarlo como agente funcionalizante de nanoestructuras de carbono, primero por la afinidad del átomo de Ru para coordinarse a moléculas aromáticas y segundo por la presencia del grupo polar  $C_6H_5OCH_2CH_2OH$  que puede promover interacciones débiles por puentes de hidrógeno.

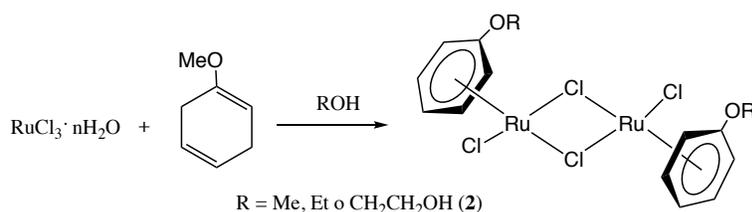


Figura 2.8. Síntesis de compuestos diméricos con arenos funcionalizados. [66]

Por otro lado, el Cu es considerado uno de los metales más utilizados en diferentes áreas por las propiedades catalíticas que presenta, además de que sus derivados son de bajo costo se emplean en reacciones de acoplamiento C-C y en reacciones de metalación de compuestos orgánicos [68]. También se les puede utilizar para la deposición de metales en un sustrato [69] entre otras aplicaciones.

Dentro de los compuestos de Cu de interés unido a ligantes aromáticos es el mesitilcobre  $(C_6H_2Me_3)_2Cu$  (Cu-mes), el cual se sintetiza a partir de  $C_6H_2Me_3MgBr$  y  $CuCl$  anhidro a temperatura ambiente (Fig.2.9). Se puede obtener en su forma dimérica ( $Cu_2-mes_2$ ), tetramérica ( $Cu_4-mes_4$ ) o pentamérica ( $Cu_5-mes_5$ ) (donde mes =  $C_6H_3Me_3$ ) dependiendo de las condiciones y del tipo de disolvente que se utilice para su recristalización [68, 70].

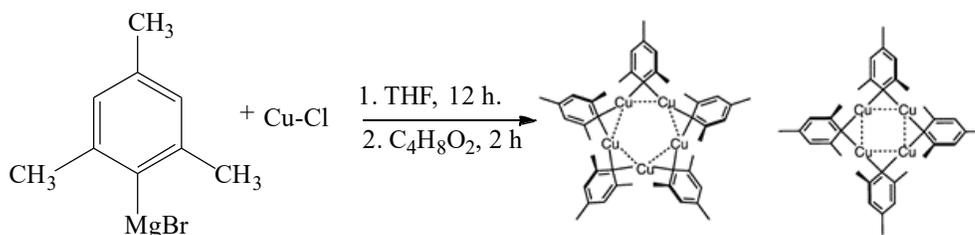


Figura 2.9. Estructuras de mesitilcobre en forma de dímero ( $\text{Cu}_2\text{-mes}_2$ ) a la izquierda, o tetrámero ( $\text{Cu}_4\text{-mes}_4$ ) a la derecha [70].

Estudios de la química organometálica con estructuras de carbono demuestran la funcionalización de estos materiales con compuestos organometálicos de Ru, Cr y Cu. Por ejemplo, el compuesto dimérico Ru-dim se empleó para funcionalizar Vulcan, rGO (óxido de grafeno reducido), esferas huecas de carbono mesoporoso y biocarbones [16, 71]. Mientras que los compuestos  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$  y  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$  se utilizaron para funcionalizar rGO [29]. Un estudio reciente ha sido la funcionalización de Vulcan con el compuesto Cu-mes [72]. Los materiales carbonosos funcionalizados obtenidos se utilizaron como soportes en el diseño de nanocatalizadores a base de Pt y Pd, los cuales se evaluaron en reacciones electroquímicas como: HER, MOR, reacción de oxidación de etanol (Ethanol Oxidation Reaction, EOR), reacción de Evolución de Oxígeno (Oxygen Evolution Reaction, OER), donde demostraron aumentar la actividad catalítica debido a la formación de fases aleadas (Pt/M, Pd/M), como resultado de una rehibridación constructiva de la estructura de carbono permitiendo un mayor anclaje de nanopartículas [17, 18, 65-67].

### 3. Justificación

Debido a la alta demanda energética y a los problemas de contaminación que genera el uso de fuentes fósiles para su generación, se pretende la implementación de sistemas de energía alternativos y sustentables. Entre ellos destacan los dispositivos electroquímicos de almacenamiento y conversión de energía, como lo son las celdas de combustible de membrana de intercambio de aniones (AEMFC) y los electrolizadores de membrana de intercambio de aniones (AEME). Estos dispositivos funcionan a temperaturas bajas ( $< 80\text{ }^\circ\text{C}$ ) y presentan alta eficiencia de conversión, por lo que tienen un gran potencial para ser utilizados como sistemas verdes en un escenario de energía sustentable. Sin embargo, AEMFC y AEME tienen un costo elevado debido a que metales del grupo de Pt (MGP,) son los más utilizados como

nanocatalizadores en sus electrodos. Por lo mismo, es de interés disminuir la carga de MGP, en particular Pt, en el diseño de nuevos nanocatalizadores, sin poner en riesgo su actividad catalítica.

Se ha reportado que el diseño de materiales bimetálicos es una alternativa atractiva para disminuir la carga de Pt en nanocatalizadores, manteniendo una alta actividad catalítica. La formación de fases aleadas de Pt con metales de transición como Ru y Cu promueve un buen comportamiento catalítico para reacciones electroquímicas de AEMFC y AEME, como lo son la HER, la OER y la ORR. Esto se atribuye a la interacción química que se presenta a nivel atómico, que genera un efecto sinérgico entre los metales para catalizar las reacciones. Por otro lado, los CNT tienen propiedades de interés para estas aplicaciones como alta área superficial, alta conductividad eléctrica y alta resistencia mecánica, por mencionar algunas, que los hacen adecuados para su implementación como soportes de nanocatalizadores. En este trabajo se llevó a cabo la funcionalización de CNT con 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  $[(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cu}]$  (Cu-mes) para su implementación como soportes de nanocatalizadores con bajo contenido de Pt (5 % e.p.) para la evaluación de su actividad catalítica para la HER, la OER y la ORR.

## **4. Objetivos**

### **4.1. Objetivo general**

- Estudiar la actividad catalítica de nanocatalizadores de Pt soportados en  $\text{CNT}_{\text{Ru-dim}}$  y  $\text{CNT}_{\text{Cu-mes}}$  y analizar su relación con interacciones metal-soporte debidas a la modificación electrónica de Pt y la formación de fases aleadas Pt-Ru y Pt-Cu, para su posible aplicación como nanocatalizadores de electrolizadores AEME y celdas AEMFC.

### **4.2. Objetivos Particulares**

- Estudiar la reactividad de los compuestos organometálicos de rutenio (Ru-dim) y cobre (Cu-mes) como agentes funcionalizantes en la modificación la química superficial de CNT.

- Estudiar las propiedades químicas de la superficie de los soportes funcionalizados  $\text{CNT}_{\text{Ru-dim}}$  y  $\text{CNT}_{\text{Cu-mes}}$  y analizar su efecto en la morfología y dispersión de nanopartículas de Pt.
- Estudiar el efecto que genera la funcionalización de CNT en la estructura electrónica del Pt y su comportamiento en la actividad catalítica de los nanocatalizadores.
- Relacionar las interacciones metal-soporte con la actividad catalítica y estabilidad electroquímica de los nanocatalizadores  $\text{Pt}/\text{CNT}_{\text{Ru-dim}}$  y  $\text{Pt}/\text{CNT}_{\text{Cu-mes}}$  para la HER, la OER y la ORR en medio alcalino.

## 5. Metodología Científica

A continuación se presentan los reactivos utilizados en las distintas etapas de 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%), cloruro de cobre ( $\text{CuCl}$ ) (99.9 %), 1,4-dioxano ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) (99,8 %), éter etílico ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ) (99 %) etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (99.9 %), alcohol isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) (99.97 %), nanotubos de carbono de capa múltiple (MWCNT) (98 %), éter etílico ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub> (99.9 %), benzofenona ( $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ ) (99 %), tetrahidrofurano (THF,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) (99 %), bromuro de potasio ( $\text{KBr} \geq 99.0 \%$ ), borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ; 99.99 %), Vulcan 16 XC-72, 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 %), ácido clorhídrico (37%). Los reactivos anteriores fueron adquiridos de Sigma Aldrich.

El agua desionizada y el agua destilada grado reactivo, mientras que los gases como el Nitrógeno líquido ( $\text{N}_2$ ), argón, ( $\text{Ar}(\text{g})$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}(\text{g})$ ), oxígeno ( $\text{O}_2(\text{g})$ ) e hidrógeno ( $\text{H}_2(\text{g})$ ) de Ultra Alta Pureza (UHP, 99.9%) fueron adquiridos de INFRA.

Dentro de los materiales utilizados se mencionan los siguientes: cristalería, sistema de reflujo, línea de vacío Schlenk utilizando Ar como formula inerte (99.9%), termocirculador, bomba de alto vacío, baño de ultrasonido, estufa de convección mecánica, balanza digital, jeringas hipodérmicas de 5 y 10 mL, cánula de doble punta, cánula filtro y sellos subasiles, matraz Dewar y parrilla magnética, reóstato y membrana de celulosa de  $0.45\mu\text{m}$ . con diámetro de 47 mm.

Para la síntesis de 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  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{Cu}$  (Cu-mes) y la funcionalización del soporte de carbono se utilizó la técnica

Schlenk, la cual consiste en una línea de vacío de cuatro llaves y tres trampas que se sumergen en nitrógeno líquido. La cristalería fue secada y almacenada a 100 °C previo a su uso. Los disolventes fueron secados utilizando un sistema de reflujo en presencia de diferentes agentes desecantes dependiendo del disolvente y almacenados en condiciones inertes.

## **5.1. Síntesis de compuestos organometálicos**

### **5.1.1. Síntesis de Ru-dim**

Se realizó de acuerdo con lo reportado en la literatura con algunas modificaciones [14, 16]. En un matraz de bola 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 calentó en condiciones de reflujo a 120 °C durante 45 min, para posteriormente enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción fue filtrada vía cánula a un tubo de Schlenk para mantenerla en refrigeración durante 12 h. Precipitó un polvo naranja-rojizo el cual se filtró y se lavó con 8 mL de etanol y 4 mL de dietiléter seco, para posteriormente filtrar vía cánula a un tubo Schlenk, donde fue secado a vacío durante 6 h. Se obtuvo un polvo color marrón, con un rendimiento de 62.1 %.

### **5.1.2. Síntesis de $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{Cu}$ (Cu-mes)**

Se llevó a cabo de acuerdo con lo reportado en la literatura [70, 73], con algunas modificaciones. En un matraz de bola de 100 mL, previamente purgado con argón, se colocaron 3.35 g (33.8 mmol) de  $\text{CuCl}$  y 30 mL de THF, la mezcla se mantuvo en agitación magnética durante 1 h a temperatura ambiente. Se añadieron lentamente 6.70 g (30 mmol) de mesitilbromuro de magnesio manteniendo agitación durante 12 h en atmósfera inerte a la misma temperatura. Finalmente se agregaron 10 mL de 1,4-dioxano manteniendo agitación durante 2 h, para luego dejar precipitar la mezcla por 1 h. El sobrenadante fue transvasado a un tubo Schlenk con ayuda de una cánula con filtro y secado a vacío por 6 h, resultando en un sólido de color amarillo claro, con un rendimiento de 47.7 %.

## 5.2. Funcionalización de nanotubos de carbono con Ru-dim y Cu-mes

El procedimiento se llevó a cabo de acuerdo a lo reportado en la literatura, con algunas modificaciones[74]. Para la obtención de los nanotubos funcionalizados con Cu-mes ( $\text{CNT}_{\text{Cu-mes}}$ ), se mezclaron en un matraz de bola 250 mg (1.36 mmol) de Cu-mes y 164 mg (13.6 mmol) de CNT (relación molar Cu-mes:carbón de 1:10) en 50 mL de THF, manteniendo condiciones de reflujo con agitación magnética por 48 h a 130 °C en atmósfera inerte. La mezcla de reacción fue transvasada a un tubo Schlenk vía cánula donde se dejó precipitar para luego ser lavada con THF y secada a vacío por 12 h, dando como resultado un polvo de color negro verdoso etiquetado como  $\text{CNT}_{\text{Cu-mes}}$ .

Los nanotubos funcionalizados con Ru-dim ( $\text{CNT}_{\text{Ru-dim}}$ ) se obtuvieron siguiendo el mismo procedimiento y la misma relación molar, utilizando 150 mg (0.241 mmol) de Ru-dim y 29 mg (2.41mmol) de CNT, dando como resultado un polvo negro con tonalidad marrón.

## 5.3. Síntesis de nanocatalizadores por el método BAE

Los nanocatalizadores 20 % Pt/C (relación metal: soporte de 20:80, % e.p., donde C es el soporte comercial Vulcan XC-72), 5 % Pt/C, 5 % Pt/CNT, 5 % Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub>, y 5 % Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> (relación metal/soporte de 5:95, % e.p.), fueron sintetizados por el método BAE (Bromide Anion Exchange) [16, 75]. Para la síntesis se utilizaron KBr como disolvente y NaBH<sub>4</sub> como agente reductor.

Los nanocatalizadores con 5 % e.p. de metal, fueron sintetizados en un matraz bola de 250 ml donde se dispersaron 17.8 mg de KBr en 102.5 mL de agua desionizada por agitación magnética durante 5 min. Posteriormente se agregaron 53.09 mg de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O como precursor de Pt manteniendo agitación por 15 min a 40 °C. Se añadieron a la mezcla 380 mg del soporte correspondiente (C, CTN, CNT<sub>Cu-mes</sub>, o CNT<sub>Ru-dim</sub>), posteriormente se mantuvo en agitación por ultrasonido 45 min. Enseguida, se agregaron gota a gota con ayuda de una bureta 15.4 mL de NaBH<sub>4</sub> 0.1 M manteniendo agitación magnética y temperatura de 40 °C por 2 h. El producto obtenido fue filtrado y lavado con agua desionizada, para ser secado a 60 °C por 12 h.

La síntesis del nanocatalizador 20 % Pt/C se llevó a cabo siguiendo la metodología anterior utilizando las siguientes cantidades: 159.2 mg de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.240 g de C, 53.4 mg de KBr y 46.13 mL de NaBH<sub>4</sub>.

#### 5.4. Caracterización fisicoquímica

- Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La caracterización de Cu-mes y Ru-dim se realizó por espectroscopía  $^1\text{H}$ -RMN. Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Avance III HD 400N de 400 MHz (con una sonda de desacoplamiento BBI multinuclear de 5 mm con grado Z) a temperatura ambiente utilizando  $\text{CDCl}_3$  y DMSO como disolvente para Cu-mes y Ru-dim respectivamente.

- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La caracterización de CNT,  $\text{CNT}_{\text{Ru-dim}}$ ,  $\text{CNT}_{\text{Cu-mes}}$  se realizó en modo de reflexión total atenuada (ATR) en un espectrómetro Bruker (Tensor III) con cristal de diamante. Los espectros fueron obtenidos en un rango de  $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

- Espectroscopia Raman

Los soportes CNT,  $\text{CNT}_{\text{Ru-dim}}$ ,  $\text{CNT}_{\text{Cu-mes}}$  fueron caracterizados utilizando un espectrómetro Thermo Scientific DXR2, con un láser estándar HeNe de 0.3 mW, con longitud de onda de 633 nm y un tiempo de exposición de 5 s.

- Difracción de rayos X (XRD)

Los soportes funcionalizados y los nanocatalizadores se analizaron por medio de la técnica de XRD. Se empleó un difractómetro Bruker (D2 Phaser) con una fuente de radiación monocromática  $\text{Cu K}\alpha$  con una longitud de onda  $\lambda = 1.54184\text{ \AA}$ . El análisis se realizó en el rango de ángulos  $2\theta$  de  $5\text{-}90^\circ$ .

- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) se utilizó para conocer la composición química superficial de los nanocatalizadores, para esto se empleó un equipo Thermo Scientific K-Alpha+ XPS, con una fuente de rayos X monocromática  $\text{Al K}\alpha$  (1486.68 eV) en condiciones de operación de 10 mbar y un radio de análisis de  $400\text{ }\mu\text{m}$ . Para ajustar los picos se utilizó el software SDP® v 4.1. donde se ajustaron los picos con respecto al pico de C (1s) a 284.8 eV.

- Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Para la caracterización por HR-TEM se utilizó un microscopio de transmisión FEI Talos F200 en campo claro. El mapeo químico se realizó utilizando la técnica de HAADF-STEM a 30 kV. Se utilizó el software Gatan Digital Micrograph para el procesamiento y obtención de datos (el patrón SAED, el histograma de distribución de tamaño de partícula y la reconstrucción iFFT, además se consideraron 10 planos para la estimación de la distancia interplanar.

- Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

La técnica de EDS se realizó en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) JEOL JSM-7800F Prime acoplado con un detector de espectroscopia de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) utilizando cinta de carbono, con un voltaje de aceleración de 20 kV. El valor reportado es el promedio de 5 zonas diferentes a una magnificación de 500x.

### **5.5 Caracterización electroquímica.**

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en una celda de tres electrodos. Como electrodo de referencia y contraelectrodo se utilizó uno del tipo Ag/AgCl saturado con 3M KCl y una barra de grafito, respectivamente. Como electrodo de trabajo se utilizó un disco de carbón vítreo con un área geométrica de 0.196 cm<sup>2</sup> y 10 µL de tinta correspondiente a cada nanocatalizador. La tinta catalítica fue preparada utilizando 1 mL de 2-Propanol, 30 µL de Nafion y 10 mg de nanocatalizador, dispersando la mezcla durante 30 min por ultrasonido para posteriormente depositar el volumen indicado en el carbón vítreo.

La evaluación de comportamiento electroquímico se realizó en medio alcalino (KOH 0.1 M) empleando un bipotenciostato Bio-Logic SAS modelo VSP-300, acoplado a un sistema de electrodo de disco-anillo rotatorio (Pine Inst.).

El potencial utilizado en la evaluación de cada reacción electroquímica se presentó con respecto a la escala del Electrodo Reversible de Hidrógeno (RHE), utilizando la ecuación de Nernst (Ecuación 1) [76].

$$E_{RHE} = E^{\circ}_{Ag/AgCl} + (0.0591 * pH) + E_{(Ag/AgCl)} \text{ (Ecuación 1)}$$

donde  $E^{\circ}_{Ag/AgCl}$  es el potencial estándar del electrodo Ag/AgCl (0.197 V),  $E_{Ag/AgCl}$  es el valor del potencial medido por el potenciostato, 0.0591 una constante y pH corresponde al valor del electrolito KOH 0.1 M (es decir, 13).

- Voltamperometría cíclica.

Los nanocatalizadores fueron activados al polarizarlos por 100 ciclos en un intervalo de potencial de 0.05 a 1.2 V vs RHE a una velocidad de barrido de 50 mV s<sup>-1</sup> en atmósfera de N<sub>2</sub>. Posteriormente se adquirieron tres voltamperogramas cíclicos (CV) bajo las mismas condiciones de atmósfera y potencial, a una velocidad de barrido a 20 mV s<sup>-1</sup>. La corriente de fondo (o corriente background) se midió en las mismas condiciones a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup> a 1600 rpm. En ambos casos se graficó únicamente el tercer ciclo.

- Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER)

Para la evaluación de esta reacción, primero se saturó el electrolito con H<sub>2</sub> durante 15 min. Posteriormente, se obtuvieron curvas de polarización con un intervalo de potencial de 0.05 a -0.4 V vs RHE, a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup> a 1600 rpm manteniendo el flujo de H<sub>2</sub>.

- Reacción de Evolución de Oxígeno (OER)

Para caracterizar la actividad catalítica de los nanocatalizadores para esta reacción, inicialmente se saturó el electrolito con O<sub>2</sub> durante 15 min. Posteriormente, se obtuvieron las curvas de polarización en un potencial entre 1.2 y 1.9 V vs RHE, a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup> a 1600 rpm manteniendo el flujo de O<sub>2</sub>.

La compensación por caída óhmica de 80 % se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$E_{\text{corregido}} = E_{\text{RHE}} - E_{iR} \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde  $E_{\text{corregido}}$  es el potencial corregido por caída óhmica,  $E_{\text{RHE}}$  es el potencial medido por el potenciostato con respecto al RHE y  $E_{iR}$  es el producto de la corriente ( $i$ ) obtenida experimentalmente por la resistencia del electrolito ( $R$ ) (37.38 Ω para KOH 0.1 M, del cual se consideró el valor de 80 %) [22].

La compensación por caída óhmica se aplicó a los resultados obtenidos de la OER y la HER para cada nanocatalizador.

- Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR)

Para evaluar el comportamiento de los nanocatalizadores para la ORR, se saturó el electrolito con O<sub>2</sub> durante 20 min, adquiriéndose CV en un intervalo de potencial de 0.05 a 1.2 V vs RHE. Las mediciones se tomaron con las siguientes velocidades de rotación: 200, 400, 800, 1200 y 1600 rpm, a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup>. A las curvas obtenidas se les restó la corriente de fondo, descrita anteriormente, con el fin de eliminar la contribución de reacciones Faradaicas no debidas a la reducción de oxígeno. En este trabajo, se presentan únicamente las curvas de polarización en el barrido negativo de los CV obtenidos.

El número de electrones transferidos fue determinado usando la ecuación de Levich:

$$1/j = 1/j_k + 1/j_d = 1/j_k + 1/B\omega^{1/2} \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde  $j$  es la corriente colectada del disco,  $j_k$  es la densidad de corriente cinética y  $j_d$  es la densidad de corriente limitada por la difusión de especies.

Con el fin de obtener la constante de Levich  $B$  (la pendiente en las gráficas), se obtuvieron gráficas de Koutecky-Levich ( $1/j$  vs  $\omega^{-1/2}$ ) empleando la ecuación 4:

$$B = 0.2nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2} \quad (\text{Ecuación 4})$$

donde  $B$  es la pendiente obtenida de las gráficas, 0.2 es una constante cuando la velocidad de rotación se considera en rpm,  $F$  es la constante de Faraday (96485 C/mol),  $D$  es el coeficiente de difusión de O<sub>2</sub> en el electrolito ( $1.9 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s),  $\nu$  es la viscosidad cinemática del electrolito ( $1 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s) y  $C_{O_2}$  es la concentración de oxígeno en la solución a 25 °C ( $1.2 \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup>)

- Prueba de degradación acelerada (ADT)

La prueba se realizó con el fin de evaluar la estabilidad electroquímica de los nanocatalizadores. Estos se sometieron a 3000 ciclos en un intervalo de potencial de 0.6 a 1.0 V vs RHE en KOH 0.1 M a 50 mV s<sup>-1</sup> en atmosfera de N<sub>2</sub>. Al finalizar se adquirió un CV a 20 mV s<sup>-1</sup> bajo las mismas condiciones indicadas en la subsección Voltamperometría cíclica, para evaluar el cambio en la densidad de corriente ( $j$ ) antes y después de los 3000 ciclos, que se relaciona con

una pérdida de área de superficie electroquímicamente activa (ECSA, Electrochemically Active Surface Area).

## **6. Resultados y discusión**

### **6.1 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN $^1\text{H}$ ) de los compuestos organometálicos Ru-dim y Cu-mes**

#### **6.1.1 Espectro RMN $^1\text{H}$ de Ru-dim**

En la Figura 6.1 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto dimérico  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$ . La coordinación del ligante areno al centro metálico es evidente de los desplazamientos químicos de los protones del anillo aromático en 5.37 y 6.15 ppm como tripletes correspondientes a los protones en posición meta (*p*) (H1) y para (*m*) (H2), respectivamente mientras que la señal doble en 5.54 ppm se asigna al hidrógeno orto (*o*) (H3). Por otra parte, los desplazamientos químicos en 3.72 y 4.21 ppm, señales triples que integran para dos hidrógenos cada uno, se asignan a la parte alifática unida al anillo aromático H5 y H4 respectivamente. En el espectro también aparece una señal simple en 5.96 ppm correspondiente a la formación de un intermediario dimérico de Ru identificado como  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{RuCl}_2]_2$ . Además, se observan otras señales de menor intensidad pertenecientes a subproductos no identificados.

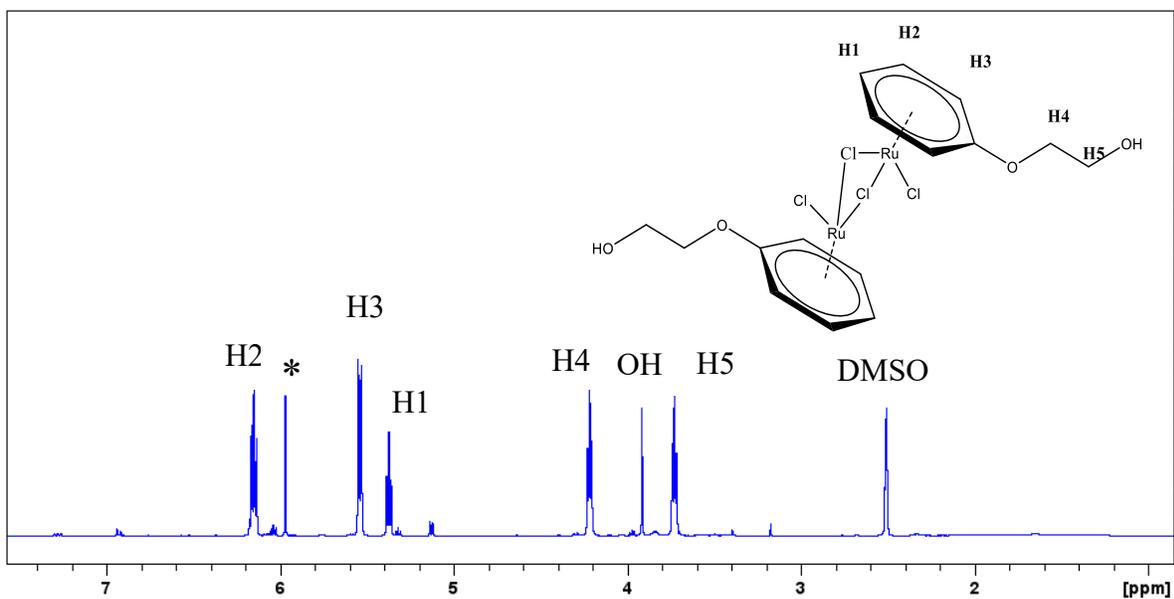


Figura 6. 1. Espectro RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{Me}_2\text{SO}-d^6$ , 400 MHz) de Ru-dim.  $*[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{RuCl}_2]_2$ .

Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) descritos en la Figura 6.1 confirman la obtención del compuesto organometálico Ru-dim [75].

### 6.1.2 Espectro RMN $^1\text{H}$ de Cu-mes

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{Cu}$  (Cu-mes) se muestra en la Figura 6.2. La señal en 1.88 ppm se atribuye a los tres protones del grupo metilo en posición *para* (p) con respecto al átomo de cobre (H1). En 2.30 ppm aparece un pico ancho, que integra para seis hidrógenos, correspondiente a los grupos metilo en posición *orto* (o) (H3). El desplazamiento químico en 6.83 ppm se asigna a dos protones fenilo del anillo aromático en posición *meta* (m) (H2). Se muestra también la señal a 3.77 ppm que corresponden al disolvente 1-4 dioxano ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) utilizado en la síntesis. También se observa una señal simple en 6.96 ppm sin identificar. Por su parte, el pico de baja intensidad en 7.28 ppm se atribuye al disolvente deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). Con base a lo anterior se confirmó la obtención del organometálico de Cu [67].

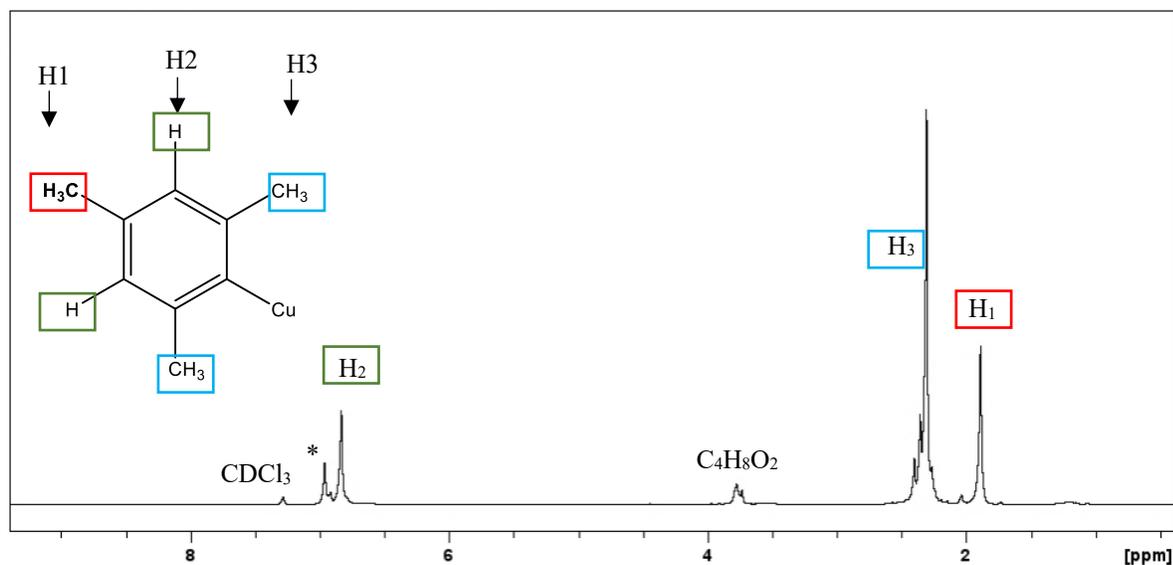


Figura 6. 2. Espectro RMN <sup>1</sup>H (CHCl<sub>3</sub> -d<sub>6</sub>, 400 MHz) de Cu-mes. \*Señal no identificada.

## 6.2. Caracterización fisicoquímica de soportes funcionalizados

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica de los soportes nanotubos de carbono no funcionalizados (CNT), nanotubos de carbono funcionalizados con Ru-dim (CNT<sub>Ru-dim</sub>) y nanotubos de carbono funcionalizados con Cu-mes (CNT<sub>Cu-mes</sub>).

### 6.2.1. FT-IR

En la Figura 6.3 se muestran los espectros de FT-IR de los soportes CNT, CNT<sub>Ru-dim</sub> y CNT<sub>Cu-mes</sub>. En la parte inferior se muestra el espectro para los CNT donde se observan solo señales intensas entre 1900 y 2500 cm<sup>-1</sup> correspondientes a ATR del equipo [71].

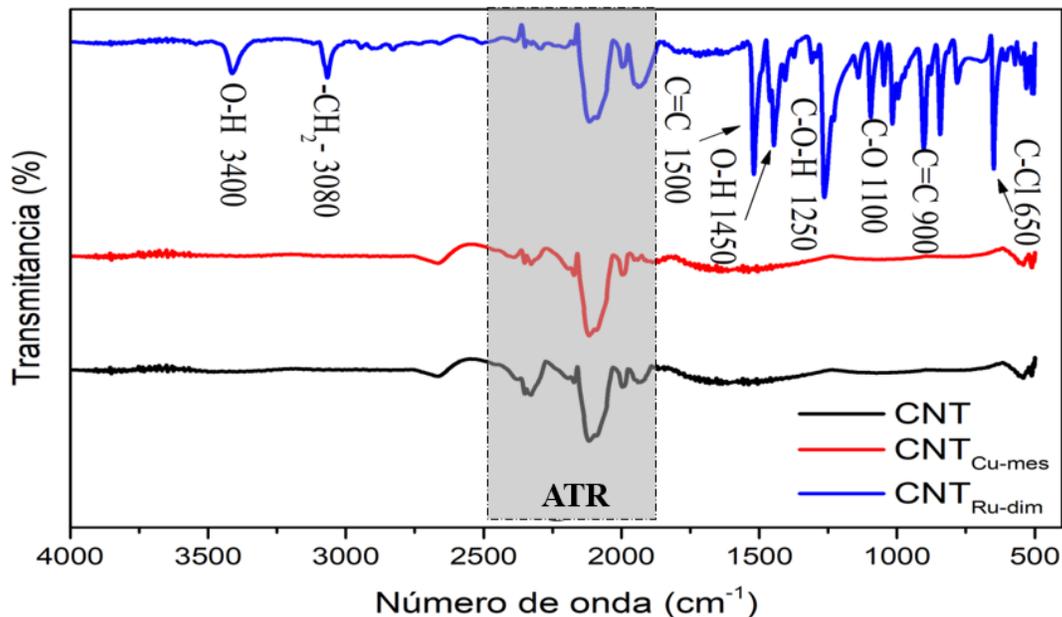


Figura 6.3. Espectros FT-IR de nanotubos sin funcionalizar (CNT) y funcionalizados con Cu-mes y Ru-dim ( $\text{CNT}_{\text{Cu-mes}}$  y  $\text{CNT}_{\text{Ru-dim}}$ ).

Mientras tanto, el espectro del soporte  $\text{CNT}_{\text{Cu-mes}}$  muestra similitud en las señales del ATR identificadas en el espectro de CNT. Este resultado puede ser debido a la similitud entre la estructura química del organometálico con los CNT, ya que presenta los mismos grupos funcionales (enlaces simples y dobles de C). En trabajos anteriores, se ha observado que el espectro de Vulcan XC-72 funcionalizado con Cu-mes no muestra diferencia al de Vulcan no funcionalizado [72].

En el espectro del soporte  $\text{CNT}_{\text{Ru-dim}}$  se observan diversas señales debidas a grupos funcionales presentes en su superficie. Se identifican vibraciones de estiramiento debidas a enlaces O-H y  $-\text{CH}_2-$  en  $3400$  y  $3080\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Igualmente, se observan señales de estiramiento y vibraciones simétricas en  $1450$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  debidas a enlaces O-H y C-O, respectivamente. En  $1500$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  se observan señales correspondientes a dobles enlaces C=C, que se atribuyen al ligante areno del compuesto organometálico. En  $1250\text{ cm}^{-1}$  se observa una señal correspondiente a C-O-H pertenecientes al sustituyente del grupo areno, también, se observa una señal característica del enlace C-Cl en  $650\text{ cm}^{-1}$  debida a la interacción entre átomos de carbono de los CNT y Cl de la estructura de Ru-dim [17, 70]. Estas características sugieren la funcionalización de CNT con Ru-dim.

## 6.2.2 Raman

En la Figura 6.4 se muestran los espectros Raman de los soportes CNT, CNT<sub>Ru-dim</sub>, CNT<sub>Cu-mes</sub>. Los nanotubos no funcionalizados (Figura 6.4 a) muestran los picos característicos de CNT, donde se observa: i) la banda G en 1580 cm<sup>-1</sup>, la cual indica el grado de ordenamiento de la estructura gráfitica característica de los enlaces con hibridación sp<sup>2</sup> y ii) la banda D en 1350 cm<sup>-1</sup>, que se relaciona con el grado de desorden ocasionado por el cambio en las energías de enlace presentes (hibridación sp<sup>3</sup>) [77]. Se aprecia también una señal en 2680 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la banda G' de segundo orden, relacionada con sobretonos de la banda D primaria [78-79]. El grado de grafitización y de orden estructural de los CNT se obtiene de la relación de intensidades de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ), siendo de 0.23, lo que indica un sistema ordenado correspondiente a las capas ordenadas que forman los nanotubos[80].

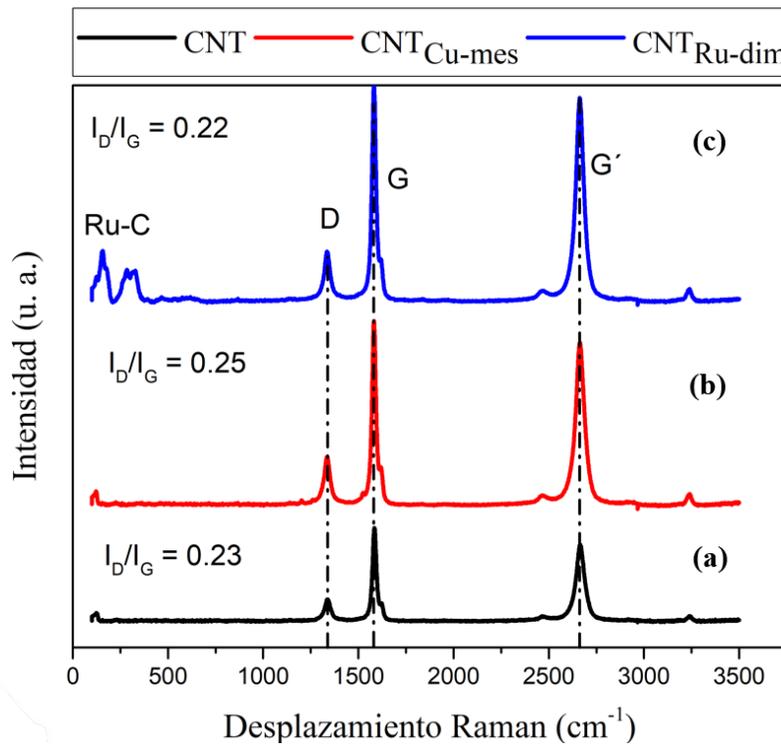


Figura 6.4. Espectros Raman de (a) nanotubos de carbono sin funcionalizar (CNT) y funcionalizados con Cu-mes y Ru-dim ((a) CNT<sub>Cu-mes</sub> y (b) CNT<sub>Ru-dim</sub> respectivamente).

Por otro lado, en la Figura 6.4 b) se muestra el espectro Raman de CNT<sub>Cu-mes</sub> donde se observan las bandas D, G y G' en 1350 cm<sup>-1</sup>, 1580 cm<sup>-1</sup> y 2680 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. La relación de intensidad de  $I_D/I_G = 0.25$ , muy cercano a los CNT sin funcionalizar, lo que sugiere una

rehibridación constructiva debida a interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre dominios grafiticos de los CNT y la estructura Cu-mes.

En el caso del soporte CNT<sub>Ru-dim</sub> (Figura 6.4 c), la relación de intensidad  $I_D/I_G = 0.22$ , similar a la de CNT, lo que indica que la estructura grafitica se mantiene y la funcionalización con Ru-dim es también del tipo rehibridación constructiva, por lo tanto, preserva los enlaces  $sp^2$  de los CNTs. Este comportamiento sugiere que la funcionalización se llevó a cabo mediante el grupo areno de Ru-dim a los átomos de C de CNT con un acoplamiento de tipo  $\pi$ - $\pi$  [75, 81]. Se observan igualmente dos bandas en el intervalo de 50 a 400  $cm^{-1}$ , atribuidas a las interfases de Ru-C, relacionadas con la reacción de óxidos o moléculas orgánicas [16, 75].

### 6.2.3. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X de CNT y los soportes funcionalizados se muestran en la Figura 6.5. El correspondiente a los CNT muestra un pico atribuido al plano (002) de C grafitico, aproximadamente en  $26.2^\circ$  ( $2\theta$ ), perteneciente a la fase cristalina [COD-1200017] (por sus siglas en ingles Crystallography Open Database (COD)) [82]. En el patrón de difracción de CNT<sub>Cu-mes</sub>, se pueden observar además reflexiones en  $36.60$ ,  $42.9$  y  $54.22^\circ$  ( $2\theta$ ) atribuidas a los planos (111), (020) y (202), respectivamente, de la estructura cubica simple (CS) de óxido de  $Cu^+$  ( $Cu_2O$ ) [COD-1010926] [83]. Esto sugiere que la estructura de Cu-mes se oxidó durante la síntesis formando  $Cu_2O$  sobre la superficie de los nanotubos. La formación del óxido ya ha sido reportada anteriormente al funcionalizar Vulcan con Cu-mes [4].

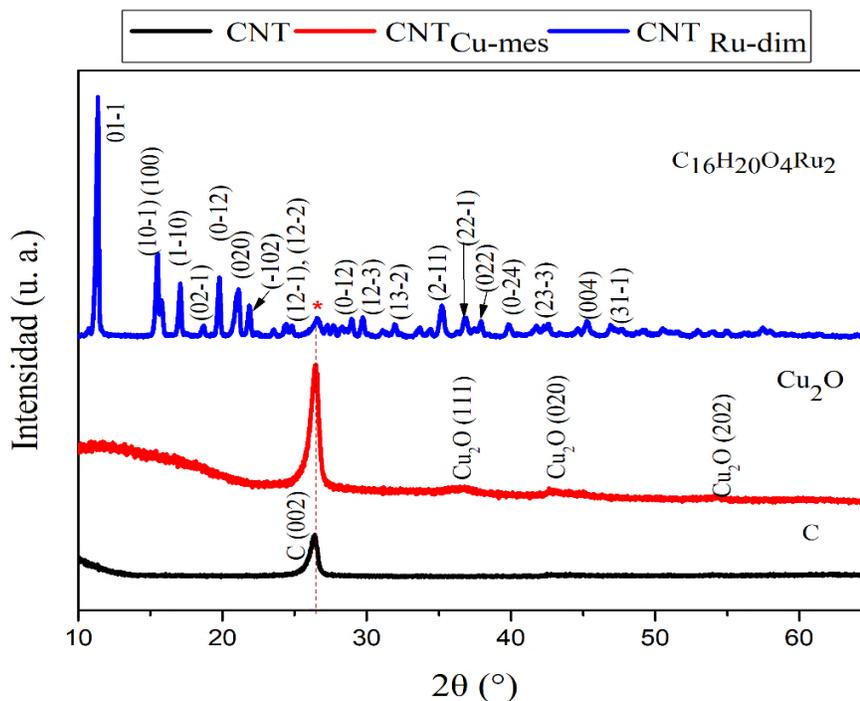


Figura 6.5. Patrones de difracción de rayos X de CNT, CNT<sub>Cu-mes</sub> y CNT<sub>Ru-dim</sub>.

Por su parte, el patrón de difracción de CNT<sub>Ru-dim</sub> presenta varias reflexiones en el rango de 8 a 50° (2θ) que se pueden atribuir a Ru-dim [COD-189828] [67]. Además, se observa la reflexión con intensidad relativa baja del plano (002) de C. La intensidad y el número de los picos pertenecientes a la estructura del Ru-dim sugieren que, durante la funcionalización, la estructura del compuesto organometálico se mantiene.

### 6.3. Caracterización fisicoquímica de nanocatalizadores

#### 6.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 6.6 se observa el patrón de difracción de los nanocatalizadores 20% Pt/C y 5% Pt/C. Ambos espectros de la gráfica presentan las mismas reflexiones en 40, 46.4, 66.9, 81.5 y 85.7° (2θ) debidas a los planos (111), (200), (202), (311) y (222) de la estructura fcc de Pt, respectivamente [COD-1011107][84]. También se observa el pico del plano (002) del soporte en 25.01° (2θ). Estas características indican el crecimiento de nanopartículas policristalinas de Pt en la superficie de C, mostrando difracciones más intensas para 20% Pt/C en comparación con 5% Pt/C, debido al contenido más alto de Pt en el primero.

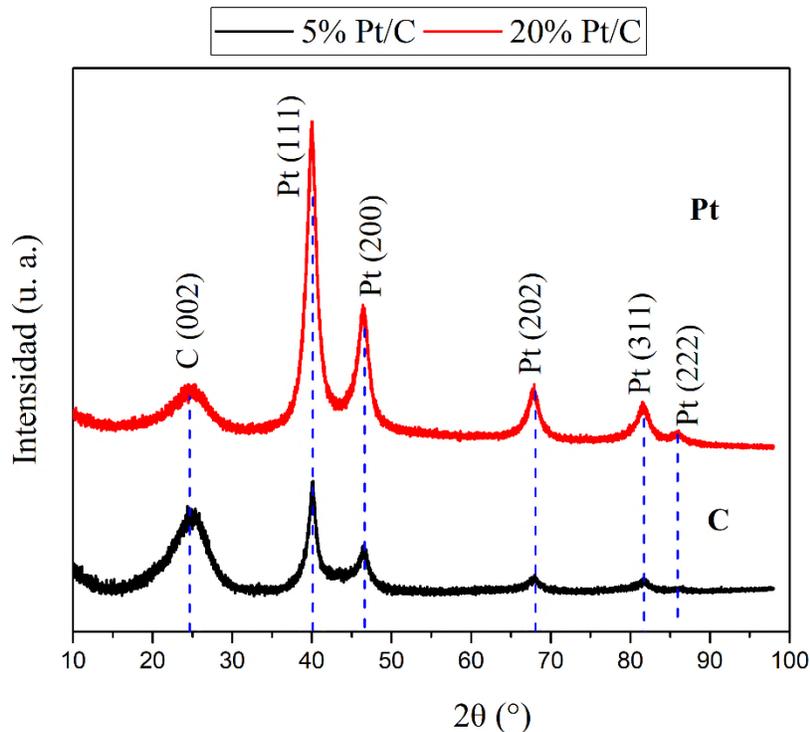


Figura 6.6. Patrones de difracción de rayos X de los nanocatalizadores 20 % Pt/C y 5% Pt/C.

En la Figura 6.7 se muestran los patrones de difracción de los nanocatalizadores 5% Pt/CNT, 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> y 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub>. En el de 5% Pt/CNT (fig. 6.7a) se observan el ya mencionado (002), a 24.68° (2θ), además de los picos correspondientes a los planos (100), (101), (004) y (110) en 42.27, 44.60, 54.43 y 78.08 ° (2θ) respectivamente, perteneciente a la estructura gráfica de los CNT [COD-1200017][82]. Igualmente, se aprecian las reflexiones (111), (200), (202) y (311) en 40.21, 47.05, 68.12 y 82.34 °(2θ), respectivamente, debidas a la estructura fcc de Pt [COD-1011114] [85].

El patrón de difracción del nanocatalizador 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> (fig.6.7 b), presenta varios de los picos correspondientes a la fase del carbono y el Pt identificados en el patrón previo, sin embargo, también se observan características diferentes con reflexiones adicionales presentes en 38.52, 41.50 y 44.10 ° (2θ) las cuales pertenecen a las reflexiones de los planos (100), (002), (101), (región A1). Así mismo se observan los picos en 58.30, 69.29, 84.03 y 86.35 ° (2θ) correspondientes a los planos (012), (110), (112) y (201) respectivamente identificadas para la fase [COD-1512537] [86] de Ru metálico formada a partir del organometálico de Ru-dim. Cabe mencionar que se observa un desplazamiento de 40 a 40.77 de la reflexión correspondiente al plano (111) de Pt identificado en 5% Pt/CNT debido a la formación de fase aleada del Pt-Ru.

Este comportamiento ya ha sido reportado anteriormente con nanocatalizadores soportados en esferas huecas de carbono mesoporoso funcionalizado con Ru-dim [14].

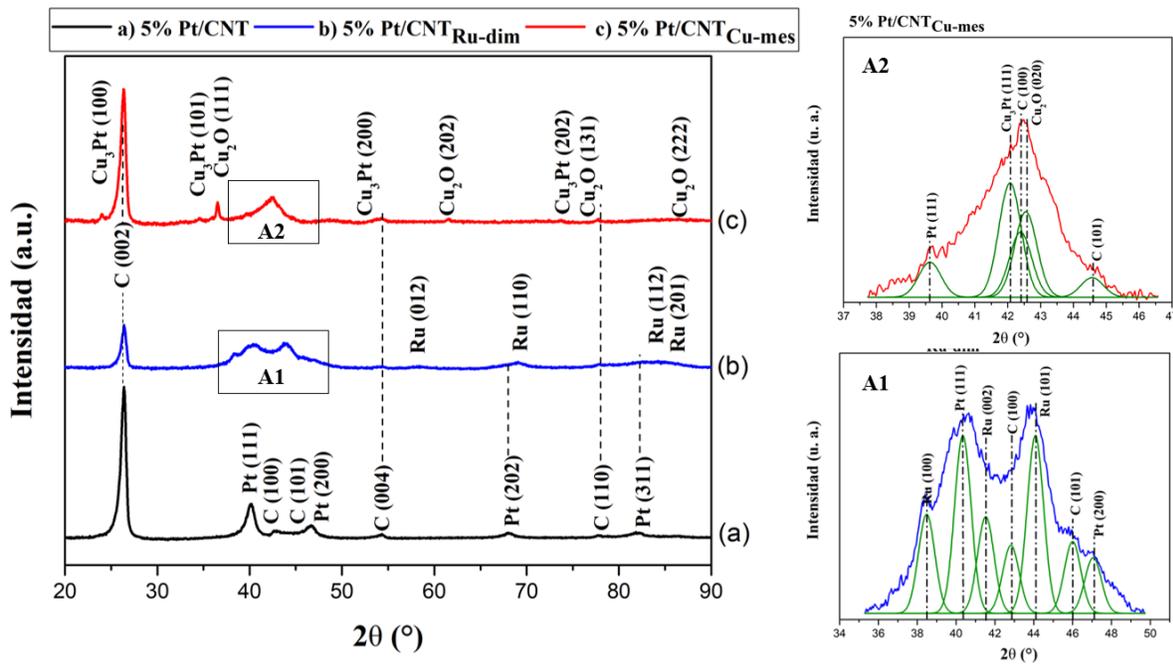


Figura 6.7. Patrones de difracción de rayos X de (a) 5% Pt/CNT, (b) 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>, y (c) 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub>. (A1) Ampliación de la región entre 37 y 47° (2θ) de Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>. (A2) Ampliación de la región entre 34 y 52° (2θ) de Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub>.

En el patrón de difracción de 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> (fig. 6.7 c), se observan las señales correspondientes al C y Pt identificadas para la fase descrita en 5% Pt/CNT. Además, se observan señales en 36.57, 42.64, 61.62, 75.52, y 85.94 °(2θ) pertenecientes a la reflexión de los planos (111), (020), (202), (131) y (222) los cuales corresponden a la fase cristalina [COD-1000063] del óxido de cuprita, esta fase ya se había identificado anteriormente en CNT<sub>Cu-mes</sub> formada durante la funcionalización del soporte. Las señales restantes, ubicadas en 21.16, 34.46, 42.08, 52.94, y 72.66 °(2θ) corresponden a las reflexiones de los planos (100), (101), (200) y (202) de la fase [COD-5910117] [87] de la aleación Cu<sub>3</sub>Pt. Esta última fase descrita, junto con el desplazamiento del pico (111) de Pt, indican la presencia de aleaciones entre Pt-Cu sobre la estructura de CNT.

### 6.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 6.8 a) se muestra una micrografía de nanocatalizador 5% Pt/C, donde se aprecian las nanopartículas de Pt ancladas químicamente en las partículas semi-esféricas de Vulcan. En la Figura 6.8 b) se muestra una imagen en modo High-Angle Anular Dark Field (HAADF). las imágenes restantes son resultado del mapeo químico, correspondiente a la zona mostrada en la figura 6.8 b) correspondientes a C, Pt y O. En estas se observa la presencia de Pt y O dispersos sobre la superficie del soporte (formado de C).

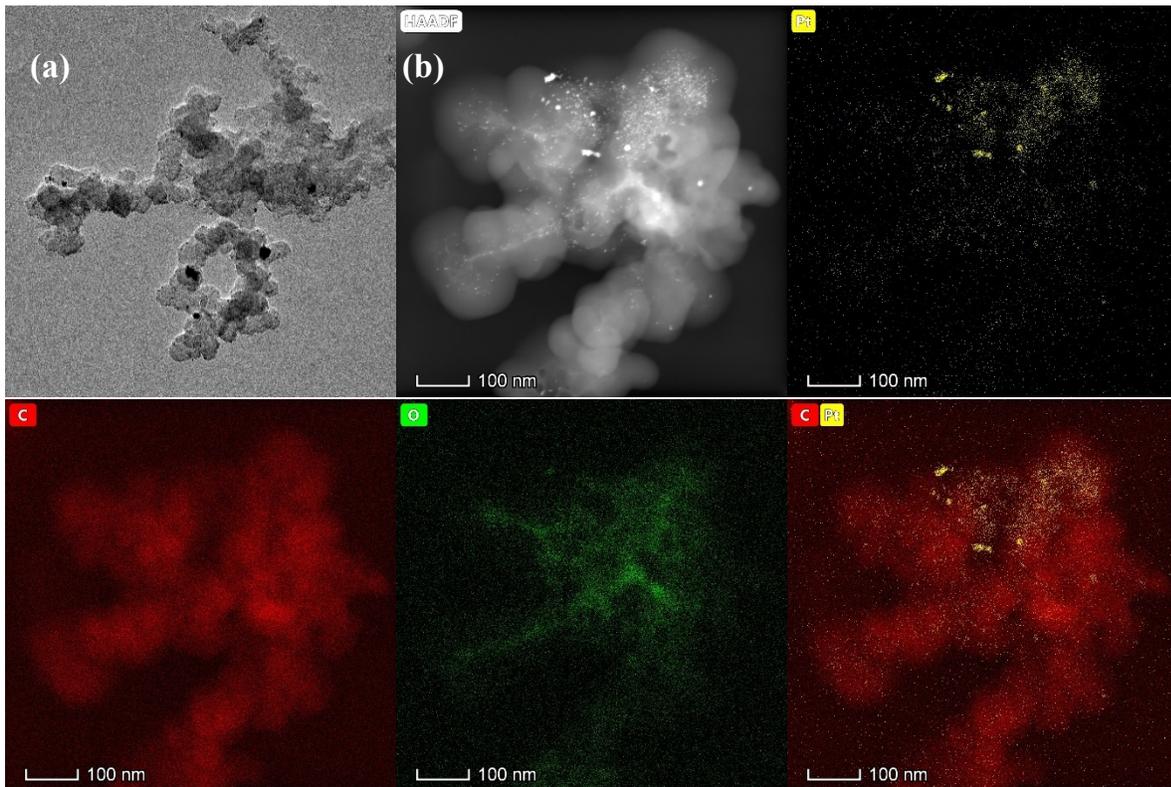


Figura 6. 8. (a) Micrografía TEM y (b) micrografía en modo STEM con el correspondiente mapeo químico del nanocatalizador 5% Pt/C.

La Figura 6.9 a) muestra una micrografía del nanocatalizador 5% Pt/CNT, en la cual se aprecia la morfología de los CNT, con nanopartículas de Pt aglomeradas en su superficie. Igualmente, se observan algunas irregularidades identificadas como C, debidas al crecimiento en forma desordenada de los CNT comerciales. La Figura 6.9 b) muestra una imagen HAADF del nanocatalizador. En esta misma zona, el mapeo químico indica la presencia Pt, O y C, donde se observa el crecimiento y dispersión homogénea de nanopartículas de Pt sobre el C de los CNT.

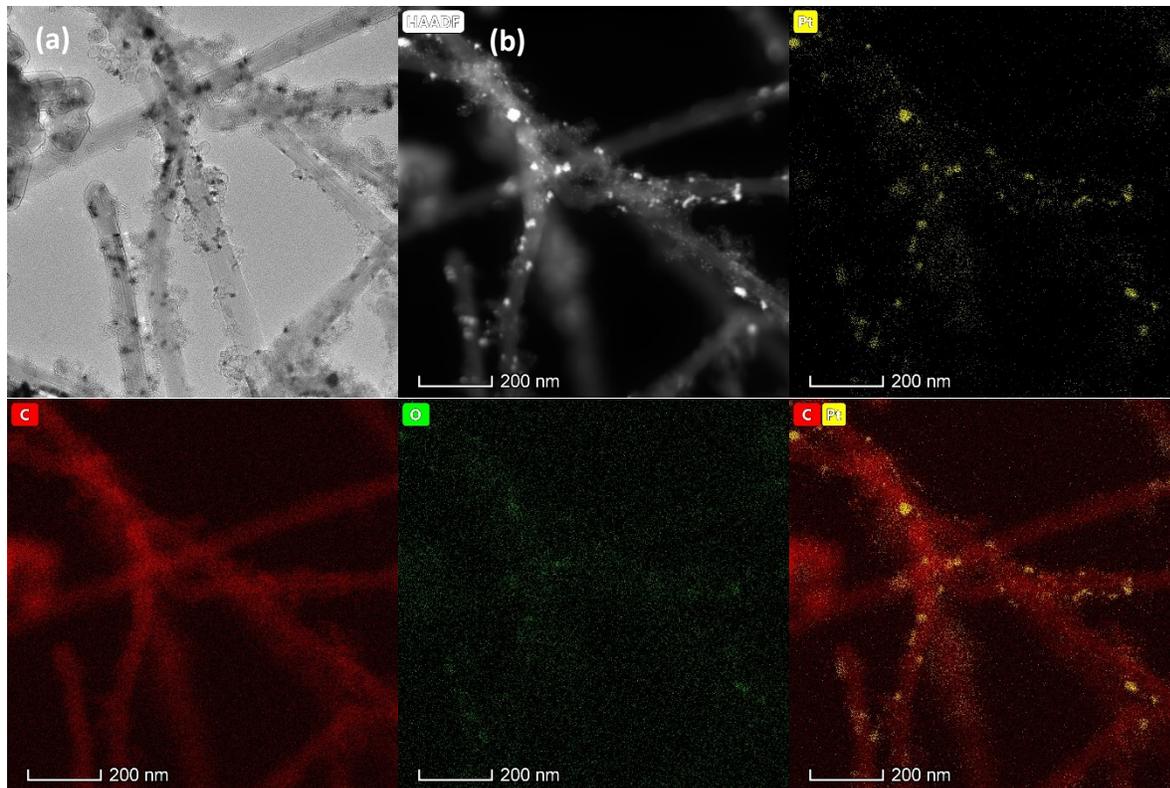


Figura 6. 9. (a) Micrografía TEM y (b) micrografía en modo STEM con el correspondiente mapeo químico del nanocatalizador 5% Pt/CNT.

La micrografía de la Figura 6.10 a) muestra la morfología del nanocatalizador 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub>, donde se aprecian zonas con alta aglomeración y algunos CNT con nanopartículas dispersas en su superficie. La imagen HAADF y el mapeo químico de la Figura 6.10 (b) y (c) muestran a detalle la formación de aglomerados, aparentemente conteniendo Pt, O y Cu. Los aglomerados parecen tener sus sitios de nucleación, anclado y crecimiento en algunas de las irregularidades de los CNT identificadas en la Figura 6.9. El análisis muestra el crecimiento de nanopartículas de Cu, que parecen coincidir con los sitios de Pt en diversas zonas (ver imagen con la superposición de Pt y Cu), lo que sugiere la formación de fases aleadas Pt-Cu. Esto coincide con el análisis por XRD presentado previamente.

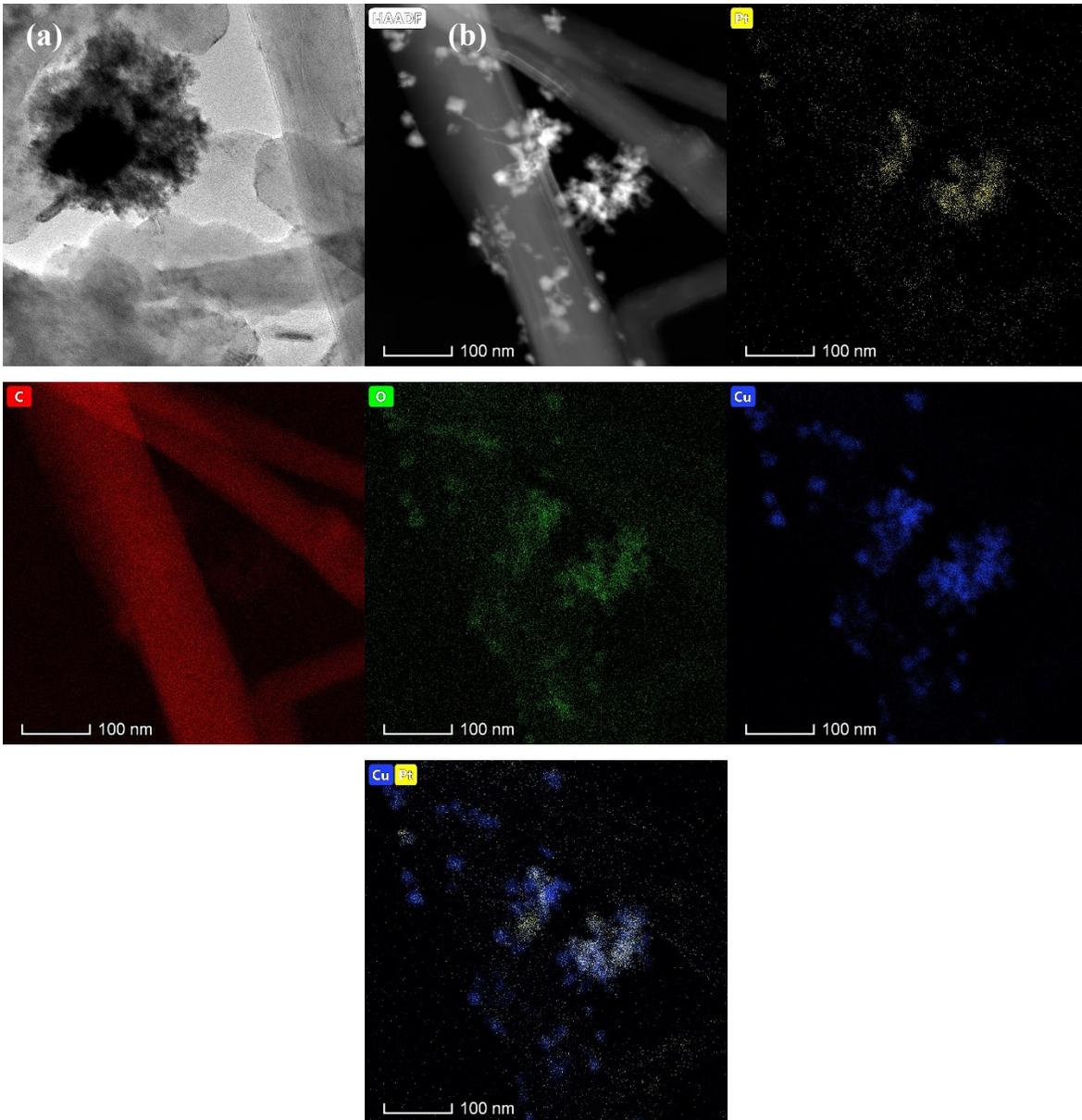


Figura 6. 10. (a) Micrografía TEM y (b) micrografía en modo STEM con el correspondiente mapeo químico del nanocatalizador 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub>.

En la Figura 6.11 a) se muestra una micrografía TEM del nanocatalizador 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>. Este nanocatalizador muestra CNT completamente recubiertos por nanopartículas, en un grado mayor que los dos presentados previamente. Esto puede relacionarse con una mayor formación de grupos funcionales en la superficie de los CNT al utilizar Ru-dim, como se muestra en el espectro de IR de la Figura 6.3. Cabe recordar que los grupos funcionales hidroxilo (-OH), carbonilo (-C=O) y carboxilo (-COOH), entre otros, actúan como sitios de nucleación y

crecimiento de nanopartículas en superficies de carbono [88]. Igualmente, se observan CNT con muy baja dispersión de nanopartículas, lo que indica que la funcionalización debe optimizarse. La imagen HAADF (Figura 6.11 b y c) muestra CNT con muy alta dispersión de Pt, O y Ru. Los sitios de Pt y Ru parecen coincidir en la superficie, sugiriendo la formación de fases de aleación Pt-Ru, que igualmente refuerza lo observado por análisis XRD.

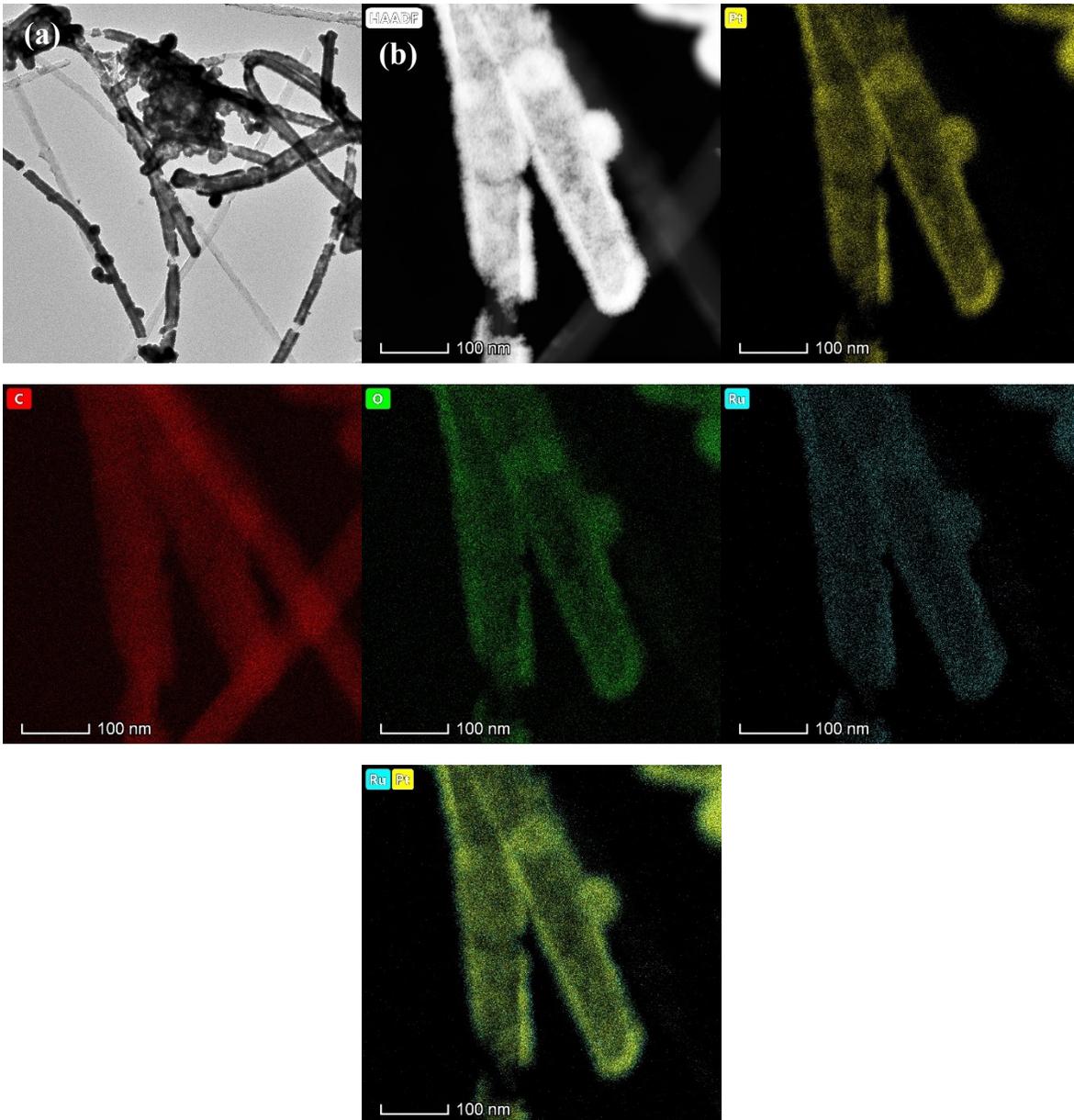


Figura 6. 11. (a) Micrografía TEM y (b) micrografía en modo STEM con el correspondiente mapeo químico del nanocatalizador 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>.

### 6.3.3. Composición elemental por EDS

En la tabla 6.1 se muestran los porcentajes de composición química para los nanocatalizadores 20% Pt/C, 5% Pt/C, 5% Pt/CNT, 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>. En general los valores de Pt presentes en las muestras son levemente superiores a los esperados. Para 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> se observa un porcentaje menor de O (1.45%) y de Ru (10.98%) presente en comparación con lo reportado anteriormente al funcionalizar esferas huecas de carbono mesoporos [74]. Por otro lado, 5%Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> presenta el valor más alto de O presente, debido a las especies de óxidos de Cu presentes en la muestra (identificados previamente en XRD, figura 6.7), el porcentaje de Cu en la muestra es mayor (15.20%) comparado con el reportado en nanocatalizadores base Paladio (Pd) soportado en C funcionalizado con Cu-mes [72]

Tabla 6. 1. Composición química por EDS

Nanocatalizador	Elemento				
	C	Pt	O (% e. p.)	Cu	Ru
20% Pt/C	73.84	24.13	2.02	-	-
5% Pt/C	90.26	9.27	0.47	-	-
5% Pt/CNT	90.76	7.85	1.36	-	-
5% Pt/CNT <sub>Cu-mes</sub>	71.24	8.64	4.90	15.20	-
5% Pt/CNT <sub>Ru-dim</sub>	80.10	6.60	1.45	-	10.98

### 6.3.4 A

#### Análisis por espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

En la Figura 6.12 se muestran los espectros de alta resolución del nanocatalizador 20% Pt/C en las regiones C 1s, O 1s y Pt 4f. En la región C 1s (a) se muestran los picos correspondientes a los distintos grados de hibridación del carbono. El pico con mayor concentración relativa (Tabla 6.2) es atribuido al carbono con hibridación sp<sup>2</sup> correspondiente al enlace doble C=C (284.71 eV), seguido por el carbono con hibridación sp<sup>3</sup> (enlace C-C, 285.64 eV), mientras que las otras señales corresponden a las especies C-O (287.40 eV), C=O (289.04 eV) y O-C=O (290.40 eV) (Tabla 6.2) [22, 89]. En la región O 1s (b) se observa un pico correspondiente al enlace Pt-O (530.84 eV) característico de la interacción metal-oxígeno en este tipo de nanocatalizadores.

Los picos restantes pueden ser asignados a las especies C=O, C-O y C-OH (532.27 eV, 533.66 y 534.7 eV, respectivamente) [22].

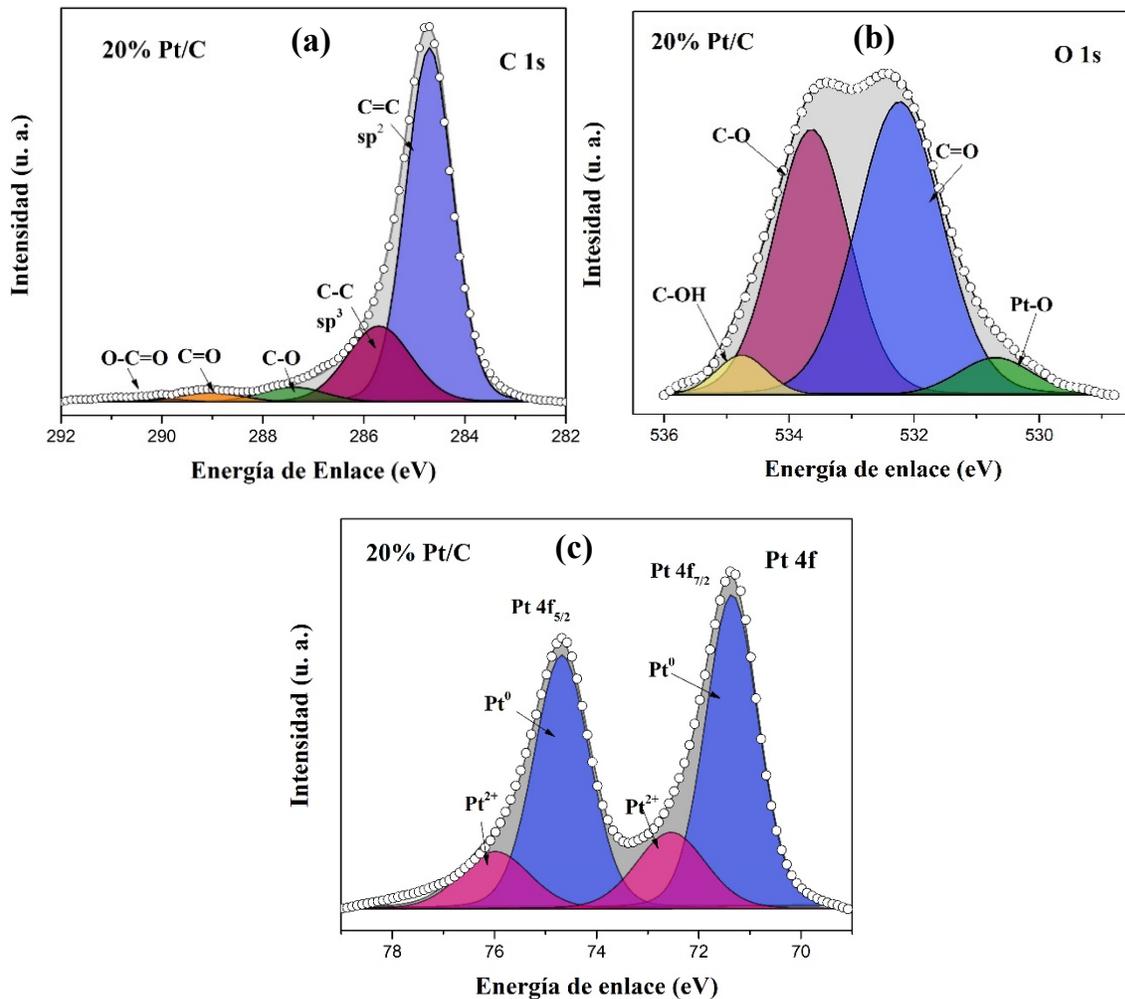


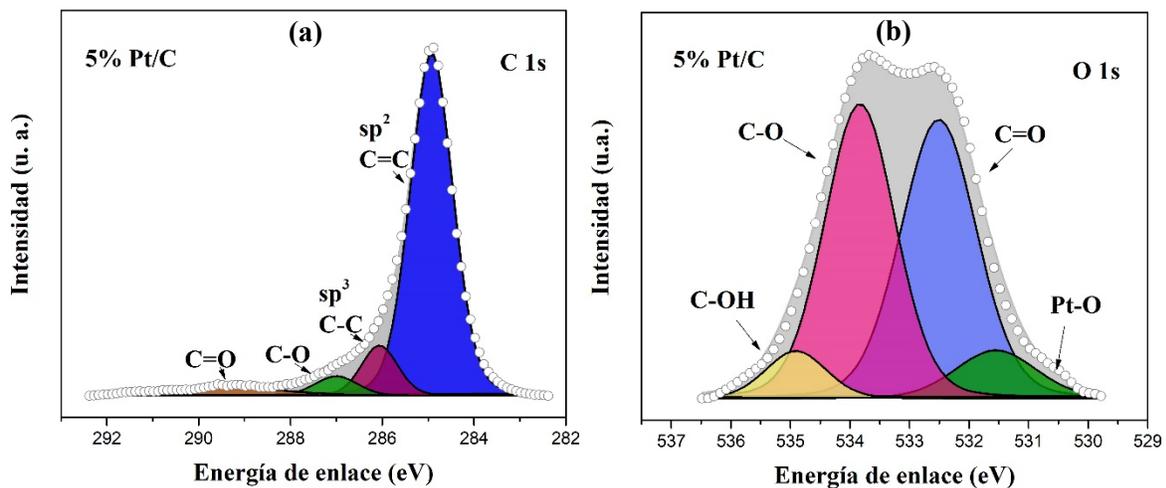
Figura 6.12. Espectros de alta resolución de 20% Pt/C en las regiones: (a) C 1s, (b) O 1s y (c) Pt 4f.

En la región Pt 4f (c) se observan dos dobletes generados por la diferencia de energía de los estados 4f<sub>7/2</sub> y 4f<sub>5/2</sub> del momento spin-orbita [16, 22]. La especie con mayor concentración relativa (Tabla 6.2) es la de Pt<sup>0</sup> con señales en 71.57 eV y 74.89 eV. Los restantes se adscriben al Pt<sup>2+</sup>, PtO, en 72.82 eV y 76.08 eV [4], que además se relaciona con la señal mencionada en la región O 1s.

Tabla 6.2. Parámetros de XPS de 20% Pt/C.

Nanocatalizador	Estado	Especie	Energía de enlace (eV)	Composición (% at.)	Composición (% e. p.)
20% Pt/C	C 1s	C=C (sp <sup>2</sup> )	284.71	65.12	51.26
	C 1s	C-C (sp <sup>3</sup> )	285.64	20.98	16.52
	C 1s	C-O	287.40	3.95	3.11
	C 1s	C=O	289.04	2.54	2.00
	C 1s	O-C=O	290.40	1.51	1.19
	O 1s	C-O	533.66	1.64	1.72
	O 1s	C=O	532.27	2.07	2.17
	O 1s	Pt-O	530.84	0.32	0.34
	O 1s	C-OH	534.76	0.19	0.20
	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Pt <sup>0</sup>	71.57	0.71	9.14
	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Pt <sup>2+</sup>	72.82	0.25	3.16
	Pt 4f <sub>5/2</sub>	Pt <sup>0</sup>	74.89	0.53	6.84
	Pt 4f <sub>5/2</sub>	Pt <sup>2+</sup>	76.08	0.18	2.36

Los espectros de alta resolución de 5% Pt/C se muestran en la figura 6.13 donde se muestran las regiones C 1s, O 1s y Pt 4f. Las especies presentes en las distintas regiones corresponden a las ya identificadas anteriormente en 20% Pt/C con algunas diferencias en la composición relativa debido a la disminución de Pt.



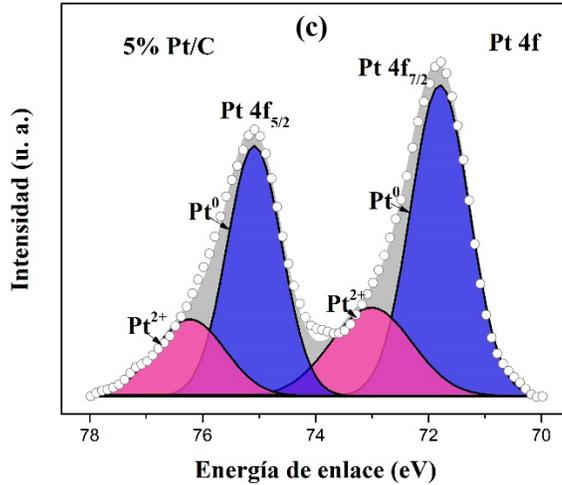


Figura 6.13. Espectros de alta resolución de 5% Pt/C en las regiones (a) C 1s, (b) O 1s y (c) Pt 4f.

Tabla 6.3. Parámetros de XPS de 5% Pt/C.

Nanocatalizador	Estado	Especie	Energía de enlace (eV)	Composición (% at.)	Composición (% e.p.)
5% Pt/C	C 1s	C=C (sp <sup>2</sup> )	284.93	79.63	74.71
	C 1s	C-C (sp <sup>3</sup> )	286.06	9.40	8.82
	C 1s	C-O	287.00	4.22	3.96
	C 1s	C=O	287.49	2.69	2.52
	O 1s	Pt-O	531.55	0.30	0.37
	O 1s	C=O	532.51	1.61	2.02
	O 1s	C-O	533.83	1.58	1.98
	O 1s	C-OH	534.91	0.22	0.27
	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Pt <sup>0</sup>	71.82	0.15	2.30
	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Pt <sup>2+</sup>	73.01	0.05	0.75
	Pt 4f <sub>5/2</sub>	Pt <sup>0</sup>	75.09	0.11	1.73
	Pt 4f <sub>5/2</sub>	Pt <sup>2+</sup>	76.22	0.04	0.57

Los espectros de alta resolución de 5% Pt/CNT en las regiones C 1s, O 1s y Pt 4f se muestran en la Figura 6.14. En la región C 1s (a) se observan picos correspondientes a las especies C=C, C-C, C-O y C=O, además de los enlaces O-C=O- y  $\pi$ - $\pi^*$  (Tabla 6.4) [90-91]. La región O 1s (b)

muestra también un pico debido a la interacción Pt-O a 530.39 eV, además de las especies C=O, C-O y -C-O-H (Tabla 6.4) [92].

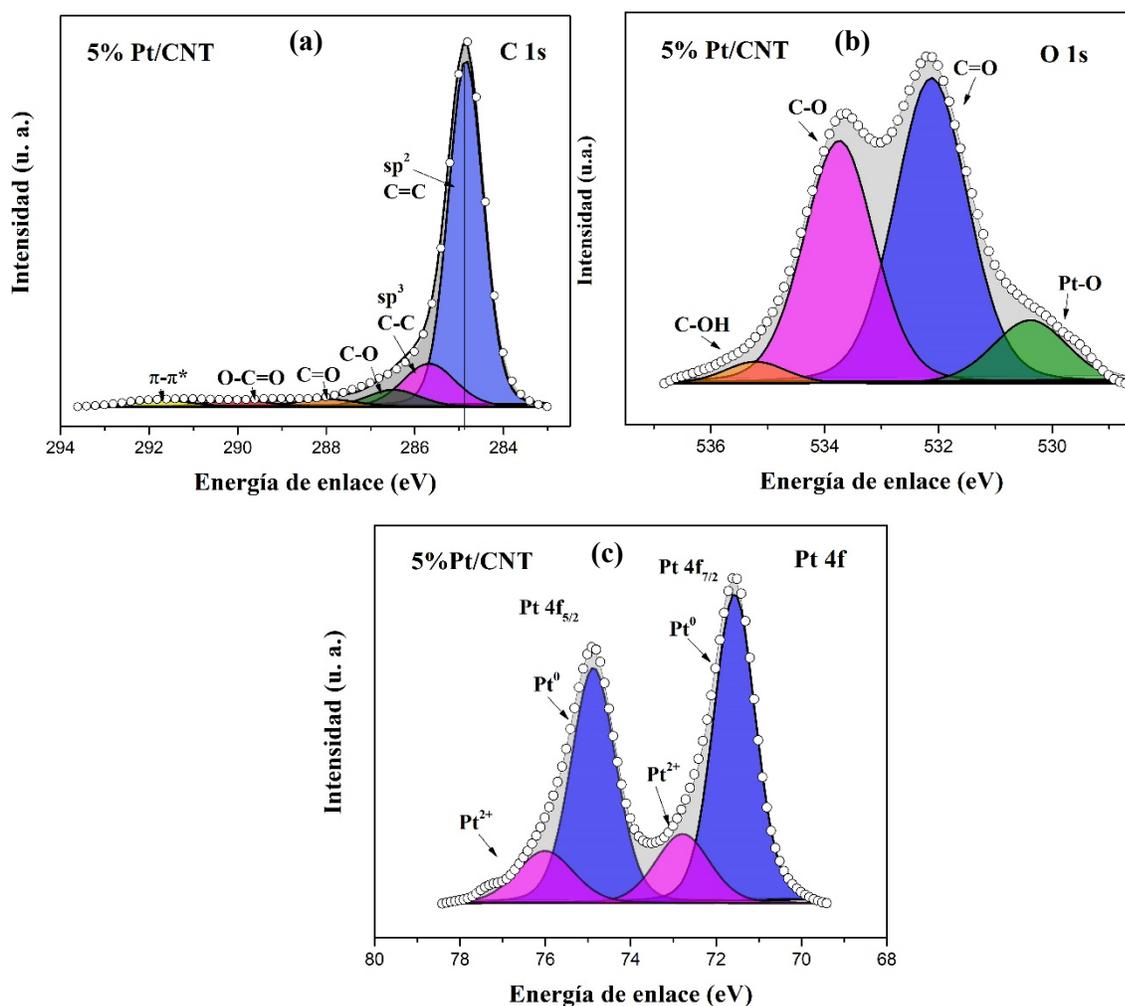


Figura 6. 14. Espectros de alta resolución de 5% Pt/CNT en las regiones (a) C 1s, (b) O 1s y (c) Pt 4f.

La región de Pt 4f (c) muestra también dos dobletes en los estados Pt4f<sub>7/2</sub> y Pt4f<sub>5/2</sub>, asociados a Pt<sup>0</sup> y Pt<sup>2+</sup>. En la tabla 6.4 se observa que la especie Pt<sup>0</sup> tiene una concentración relativa más alta comparada con Pt<sup>2+</sup> [93]. Por otro lado, cabe mencionar que el pico de Pt<sup>0</sup> en el estado 4f<sub>7/2</sub> tiene una energía de enlace (Tabla 6.4) igual a la mostrada por la misma especie en el caso de 20% Pt/C (Tabla 6.4).

Tabla 6.4. Parámetros de XPS de 5% Pt/CNT.

Nanocatalizado r	Estado	Especie	Energía de enlace (eV)	Composición (% at.)	Composició n (% e.p.)
5% Pt/CNT	C 1s	sp <sup>2</sup>	284.85	69.31	63.86
	C 1s	sp <sup>3</sup>	285.58	13.71	12.63
	C 1s	C-O-C	286.55	5.89	5.43
	C 1s	C=O	288.00	2.41	2.22
	C 1s	-COO-	290.00	2.61	2.40
	C 1s	$\pi$ - $\pi^*$	291.70	2.51	2.31
	O 1s	C=O	532.12	1.44	1.74
	O 1s	C-O	533.74	1.11	1.34
	O 1s	Pt-O	530.39	0.31	0.37
	O 1s	C-OOH	535.21	0.09	0.11
	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Pt <sup>0</sup>	71.57	0.22	3.15
	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Pt <sup>2+</sup>	72.78	0.19	2.62
	Pt 4f <sub>5/2</sub>	Pt <sup>0</sup>	74.87	0.07	0.93
	Pt 4f <sub>5/2</sub>	Pt <sup>2+</sup>	76.01	0.05	0.74

La Figura 6.15 muestra los espectros de alta resolución de 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> en las regiones (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Pt 4f y (d) Cu 2p. La región de C 1s muestra los picos debidos a enlaces C=C, C-C, C-O-C y C=O (Tabla 6.5) [94].

La región O 1s muestra picos debidos a las especies C=O, C-O y HO-C. Adicionalmente, emergen picos atribuidos a la formación de enlaces de óxidos de Cu y Pt. En el caso de Cu, se observan las especies CuO y Cu<sub>2</sub>O en 529.63 eV y 530.80 eV, respectivamente. La concentración relativa de la primera es más baja (Tabla 6.5), lo que pudiera explicar por qué no aparece en el patrón de DRX del material (Figura 6.7), como es el caso de Cu<sub>2</sub>O, una fase que ha sido identificada en otros estudios después de la funcionalización de CNT [95]. Del mismo modo, se observa un pico en 531.80 eV correspondientes a la especie PtO, con una concentración relativa mayor en comparación con los óxidos de Cu (Tabla 6.5).

La región Pt 4f muestra dos dobletes en los estados Pt 4f<sub>7/2</sub> y Pt 4f<sub>5/2</sub> atribuidos a Pt<sup>0</sup> y Pt<sup>2+</sup>. Al igual que en los casos anteriores, el Pt metálico tiene una concentración relativa más alta (Tabla 6.5). Además, en la misma región a energías de enlace más altas, se observan dos picos debidos al traslape de la región Cu 3p, con estados 3p<sub>3/2</sub> y 3p<sub>1/2</sub>, que corresponden a la especie Cu<sup>+</sup> (Cu<sub>2</sub>O) con energías de enlace de 75.89 eV y 77.93 eV, respectivamente (Tabla 6.5).

Es interesante resaltar que el pico de  $Pt^0$  en el estado  $4f_{7/2}$  tiene una energía de enlace de 71.04 eV (Tabla 6.5), lo que indica un desplazamiento de 0.53 eV con respecto a 20% Pt/C y 5% Pt/CNT (71.57 eV, Tablas 6.2 y 6.4, respectivamente). Este desplazamiento se atribuye a una modificación de la banda d de Pt, debido a la transferencia de electrones de átomos de Cu a los de Pt, lo que sugiere la formación de fases aleadas Pt-Cu [96] Este comportamiento soporta lo discutido en el análisis del patrón de DRX de este nanocatalizador (Figura 5.7) [97-100]. Un fenómeno similar ha sido reportado para otros nanocatalizadores empleando estructuras de carbón funcionalizadas con compuestos organometálicos [16, 71, 75].

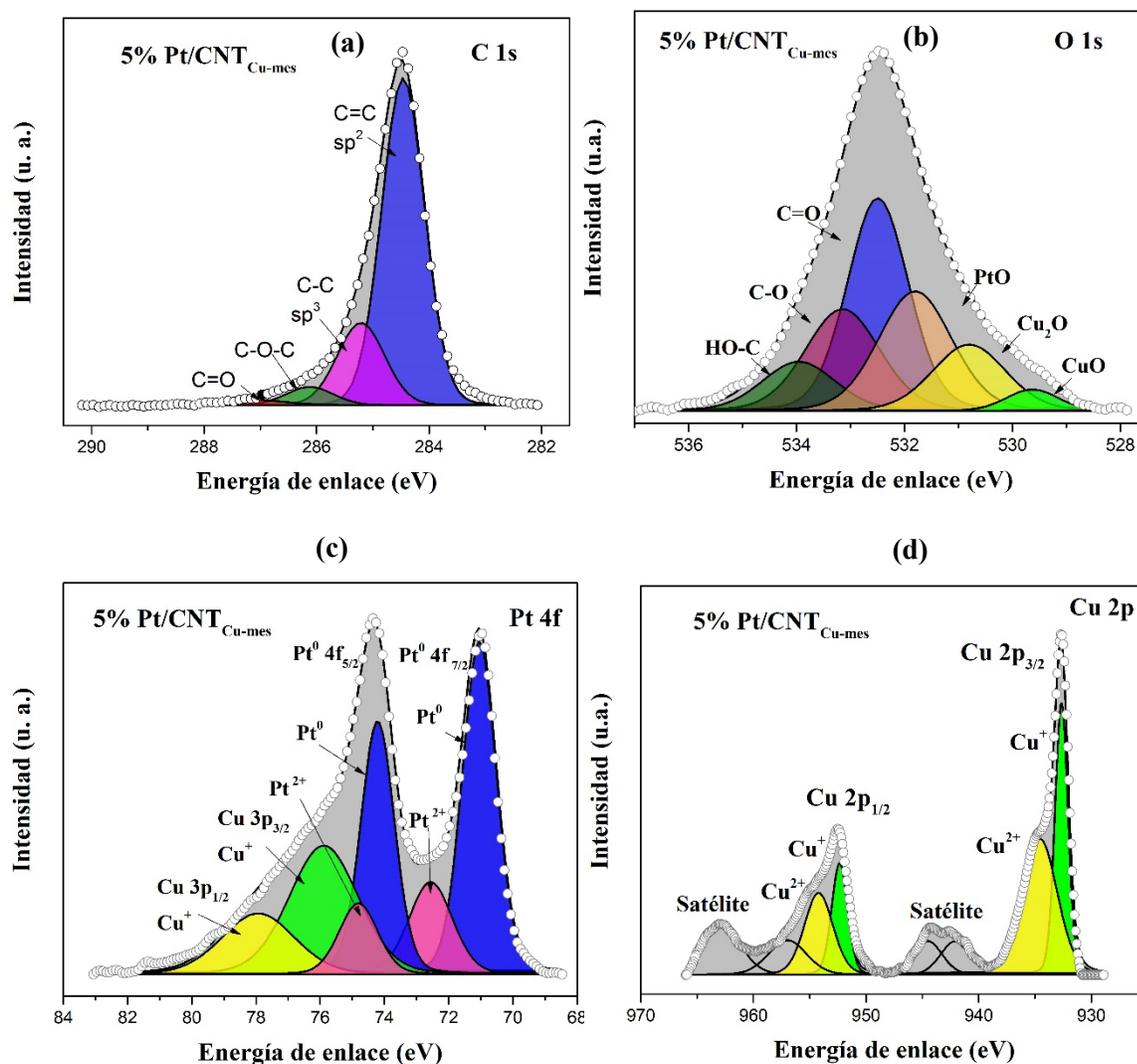


Figura 6.15. Espectros de alta resolución de 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> en las regiones (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Pt 4f y (d) Cu 2p.

La región Cu 2p muestra los estados 2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub>, con dos dobletes debidos a las especies Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>2+</sup> (Tabla 6.5), además de dos señales debidas a satélites. La concentración relativa más alta es aquella de la especie Cu<sup>2+</sup> (Tabla 6.5). La aparición de estas especies puede ser asociadas con las observadas en las regiones O 1s y Pt 4f, además del patrón de XRD (Figura 6.7) [101-104].

Tabla 6.5. Parámetros de XPS de 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub>.

Nanocatalizador	Estado	Especie	Energía de enlace (eV)	Composición (% at.)	Composición (% e.p.)
5% Pt/CNT	C 1s	C=C sp <sup>2</sup>	284.46	67.48	54.76
	C 1s	C-C sp <sup>3</sup>	285.21	18.76	15.22
	C 1s	C-O	286.12	3.28	2.66
	C 1s	C=O	287.21	1.46	1.18
	O 1s	CuO	529.63	0.19	0.20
	O 1s	Cu <sub>2</sub> O	530.80	0.81	0.86
	O 1s	PtO	531.80	1.45	1.56
	O 1s	C=O	532.49	2.16	2.31
	O 1s	C-O	533.14	1.25	1.34
	O 1s	C-OH	533.95	0.60	0.64
	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Pt <sup>0</sup>	71.04	0.42	1.79
	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Pt <sup>2+</sup>	72.56	0.15	0.63
	Pt 4f <sub>5/2</sub>	Pt <sup>0</sup>	74.21	0.32	1.33
	Pt 4f <sub>5/2</sub>	Pt <sup>2+</sup>	74.81	0.10	0.43
	Cu 3p <sub>3/2</sub>	Cu <sup>2+</sup>	75.89	0.33	2.87
	Cu 3p <sub>1/2</sub>	Cu <sup>2+</sup>	77.93	0.17	1.43
	Cu 2p <sub>3/2</sub>	Cu <sup>+</sup>	932.65	0.20	2.58
	Cu 2p <sub>3/2</sub>	Cu <sup>2+</sup>	934.55	0.27	3.49
	Cu 2p	Satélite	942.12	0.06	0.78
	Cu 2p	Satélite	944.50	0.05	0.65
	Cu 2p <sub>1/2</sub>	Cu <sup>+</sup>	952.35	0.10	1.29
	Cu 2p <sub>1/2</sub>	Cu <sup>2+</sup>	954.21	0.14	1.81
	Cu 2p	Satélite	962.82	0.11	1.42
	Cu 2p	Satélite	956.96	0.07	0.90

En la Figura 6.16 se muestran los espectros de alta resolución del nanocatalizador 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>, donde se observan las regiones C 1s (traslapada con la región Ru 3d) (a), O 1s (b) y Pt 4f. (c) En la región C 1s-Ru 3d, a energías de enlace más bajas, se observa la presencia del estado Ru 3d<sub>5/2</sub> con señales que corresponden a las especies Ru<sup>0</sup> (en 280.5 eV) y Ru<sup>4+</sup> (RuO<sub>2</sub>, en 281.4

eV). La presencia de la región Ru 3d y la aparición de tales especies confirma la funcionalización de los CNT con Ru-dim, como se ha reportado en estudios previos para otros soportes nanoestructurados [16, 74]. A energías de enlace más altas, se observan diversos picos, ya discutidos en las Figuras 6.12-6.14 (ver Tabla 6.6) [105-107].

En la region de O 1s se observan dos picos en 529.78 y 530.46 eV correspondientes a los estados de oxidación de Ru<sup>4+</sup> y PtO. La especie RuO<sub>2</sub> en esta región confirma las observaciones en la región traslapada C 1s-Ru 3d. Igualmente, se observan picos correspondientes a los enlaces carbono-oxígeno discutidos previamente (Tabla 6.6) [108].

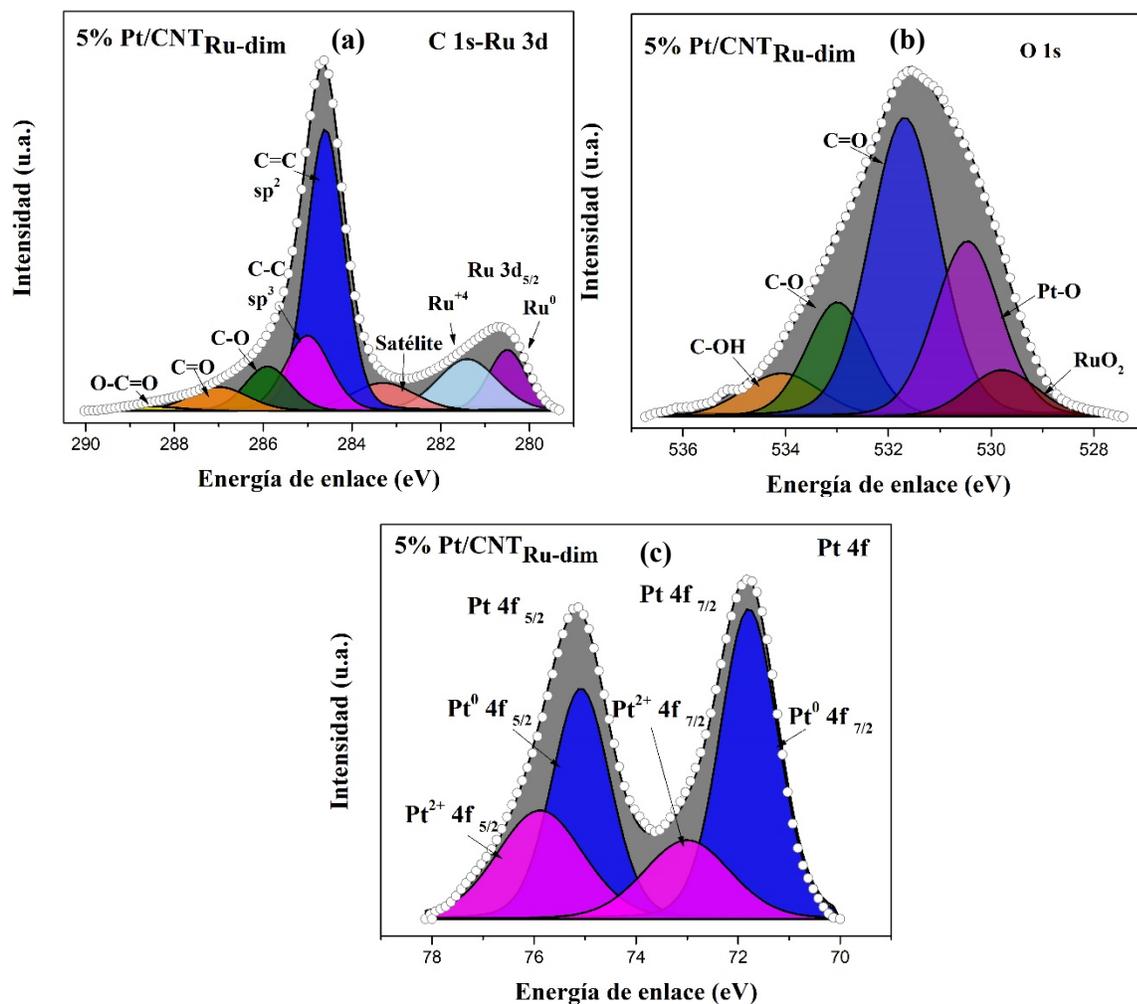


Figura 6.16. Espectros de alta resolución de 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> en las regiones C 1s (a), Ru 3d (a), O 1s (b) y Pt 4f (c).

Tabla 6.6. Parámetros de XPS de 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>.

Nanocatalizador	Estado	Especie	Energía de enlace (eV)	Composición (% at.)	Composición (% e.p.)
5% Pt/CNT <sub>Ru-dim</sub>	Ru 3d	Ru <sup>0</sup>	280.5	1.30	8.58
	Ru 3d	RuO <sub>2</sub>	281.4	1.44	9.53
	Ru 3d	Satélite	283.29	0.21	1.36
	C 1s	C=C	284.60	71.01	55.72
	C 1s	C-C	285.00	6.69	5.25
	C 1s	C-O	285.90	5.06	3.97
	C 1s	C=O	287.00	0.34	0.27
	C 1s	O-C=O	288.50	2.66	2.09
	O 1s	RuO <sub>2</sub>	529.78	0.78	0.82
	O 1s	PtO	530.46	2.81	2.94
	O 1s	C=O	531.68	5.04	5.27
	O 1s	C-O	532.99	1.72	1.80
	O 1s	C-OH	534.08	0.82	0.85
	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Pt <sup>0</sup>	71.79	0.05	0.58
	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Pt <sup>2+</sup>	73.00	0.02	0.22
	Pt 4f <sub>5/2</sub>	Pt <sup>0</sup>	75.08	0.03	0.43
	Pt 4f <sub>5/2</sub>	Pt <sup>2+</sup>	75.88	0.02	0.30

Mientras tanto, la región de Pt 4f muestra los estados Pt 4f<sub>7/2</sub> y Pt 4f<sub>5/2</sub>, con dobletes debidos a las especies Pt<sup>0</sup> y Pt<sup>2+</sup> (PtO), como se presenta en la Tabla 6.6. El pico de Pt<sup>0</sup> en la región Pt 4f<sub>7/2</sub> tiene un desplazamiento de 0.22 eV, comparado con 20% Pt/C y 5% Pt/CNT (Tablas 6.2 y 6.4), que se atribuye a la contribución electrónica de Ru a la banda d de Pt [71]. El desplazamiento mostrado por Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> es menor al de 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> (Tabla 6.5), lo que sugiere que este último tiene un mayor grado de aleación [75].

De acuerdo con lo obtenido por XPS y XRD se comprueba la presencia de aleaciones de Pt-Ru y Pt-Cu en la superficie de los CNT. Con base a esto y a lo reportado en la literatura se espera que el desempeño de los nanocatalizadores 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> para la OER, HER y ORR sea mejor que los no funcionalizados.

## 6.4 Caracterización electroquímica de los nanocatalizadores

### 6.4.1 Voltamperometría Cíclica

La Figura 6.17 muestra los CVs de a) 20% Pt/C, b) 5% Pt/C, c) 5% Pt/CNT, d) 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y e) 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>, antes y después de ADT (Ciclo 1 y ciclo 3000, respectivamente).

En el ciclo 1, los CVs de 20% Pt/C y 5% Pt/C muestran características como la presencia de dos picos en 0.33 y 0.19 V vs RHE (barrido negativo) y en 0.27 y 0.37 V vs RHE (barrido positivo) debidos a la adsorción y desorción de hidrógeno, respectivamente (región  $H_{ads/des}$ ). Además, en el barrido positivo se observó un incremento en la densidad de corriente ( $j$ ) en aproximadamente 0.8 V vs RHE, provocado por la formación de óxidos de Pt, que posteriormente se reducen en el barrido negativo produciendo un pico de  $j$  en 0.72 V vs RHE. En un intervalo de potencial entre las regiones  $H_{ads/des}$  y de formación/reducción de óxidos se apreció la región de la doble capa. Una comparación entre ambos nanocatalizadores hace muestra que 20% Pt/C genera valores de  $j$  más altos, debido al mayor contenido de Pt con relación a 5% Pt/C. En el ciclo 3000 (es decir, después de ADT), ambos nanocatalizadores mostraron una disminución de  $j$ , que fue más clara en el caso de 5% Pt/C. Este comportamiento puede relacionarse con la pérdida de sitios activos del Pt como consecuencia de interacción con intermediarios de la reacción los cuales se quedan adheridos al Pt, disminuyendo el área electroquímicamente activa [109].

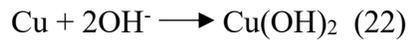
Por su parte, el CV de 5% Pt/CNT mostró características similares al de 5% Pt/C, sin embargo, con valores de  $j$  menores en la región  $H_{ads/des}$ . Esto puede relacionarse con: a) una menor dispersión de nanopartículas en los CNT; b) el aglomeramiento de estas en la superficie, resultando en una menor ECSA; c) propiedades fisicoquímicas (e.g., conductividad eléctrica) menos optimas de los CNT comparados con C. Se observa que después de ADT,  $j$  no varió considerablemente en la región  $H_{ads/des}$ , lo que sugiere una estabilidad electroquímica más alta que los nanocatalizadores soportados en Vulcan [110].

Mientras tanto, el CV de 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> en el ciclo 1 presentó una forma diferente a los tres anteriores. En el barrido positivo se genera un hombro ancho de  $j$  en 0.60 V vs RHE. Adicionalmente, se desarrolló un par redox con picos de  $j$  en 0.82 y 0.71 V vs RHE (barrido positivo y negativo, respectivamente). Estas características pueden atribuirse a la presencia de

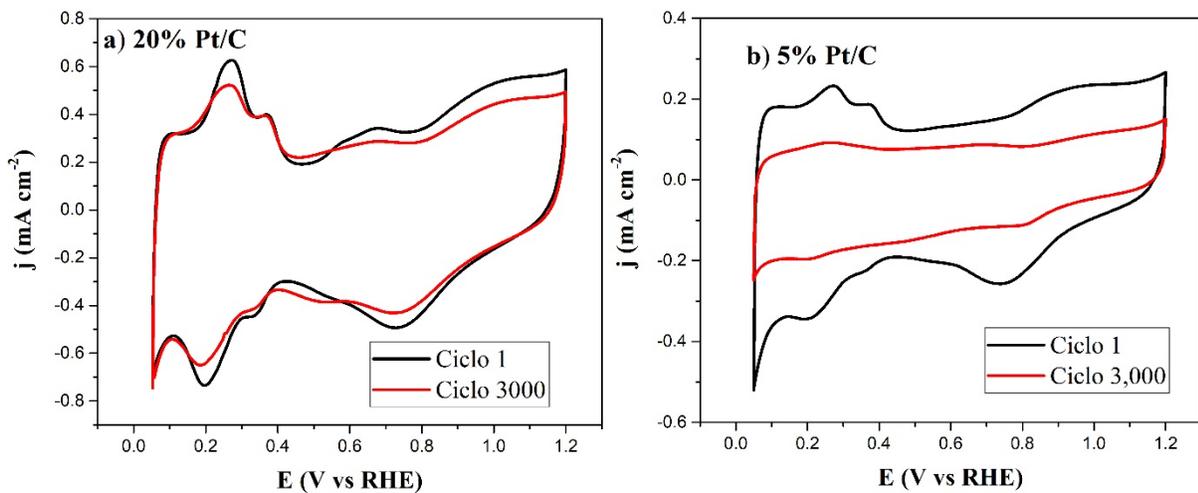
especies de Cu. Se ha sugerido que el pico a 0.6 V vs RHE se puede deber a la oxidación de Cu metálico en Cu<sub>2</sub>O, de acuerdo con las reacciones [68]:



Por su parte, los otros dos picos se atribuyen al par redox Cu(0)/Cu(II), según las reacciones [68]:



En general, el CV de 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> presentó valores de *j* más altos que 5% Pt/CNT. Sin embargo, la región de H<sub>ads/des</sub> se inhibió (ver CV de 20% Pt/C), lo que puede deberse a la formación de óxidos de Cu y de fases Pt-Cu (por ejemplo, Cu<sub>3</sub>Pt, identificada por XRD). Después de ADT se observó una disminución de *j* debido a la pérdida de sitios activos, particularmente de Cu, aunque no se descartan también de Pt [111]. En trabajos anteriores se ha reportado el comportamiento de nanocatalizadores 5% Pt soportados en biocarbón funcionalizados con Cu-mes, donde se reporta un aumento en la actividad catalítica después de ADT. Un comportamiento inverso se observó en este trabajo por lo que esta característica se puede atribuir al efecto del soporte [4].



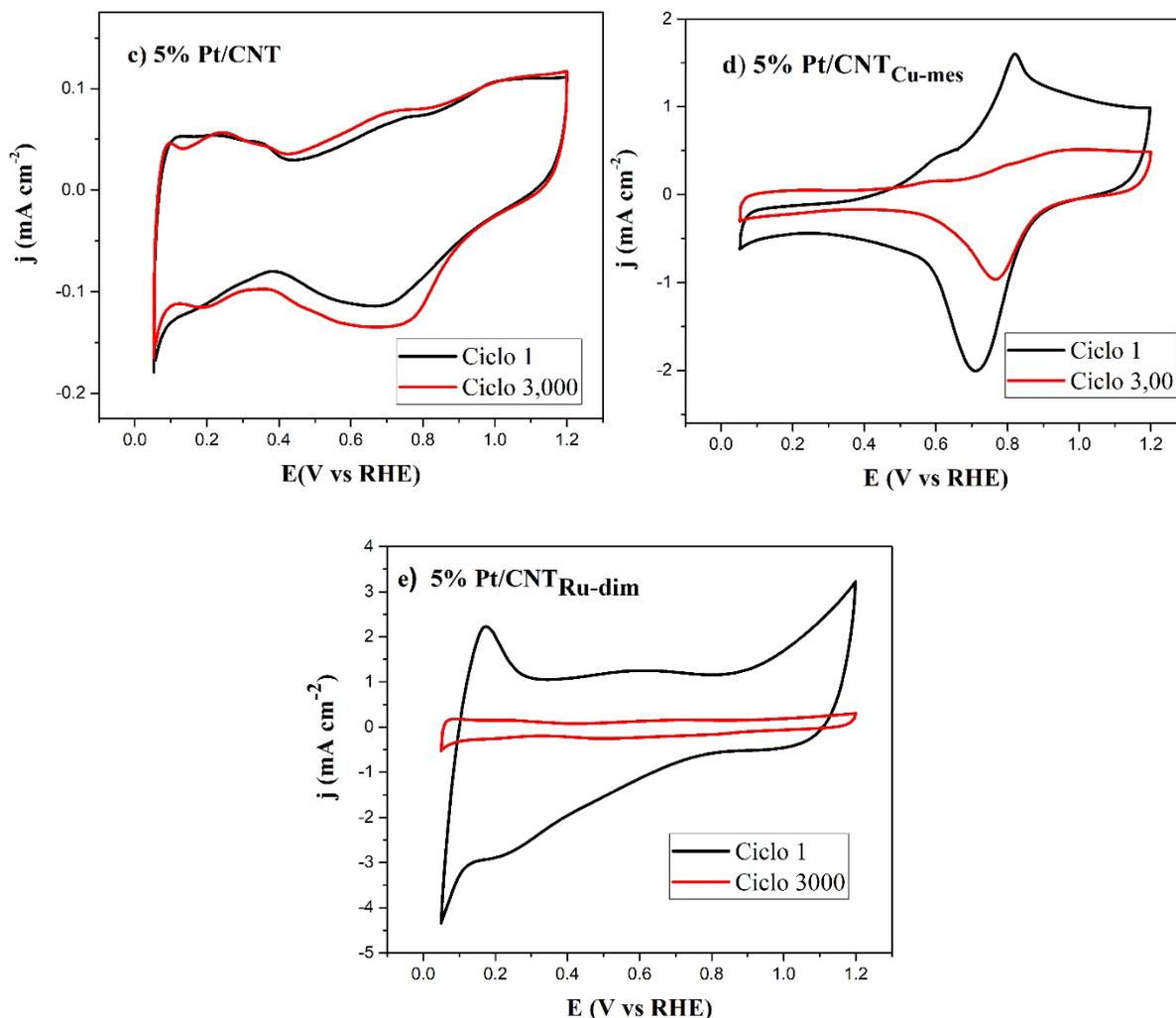


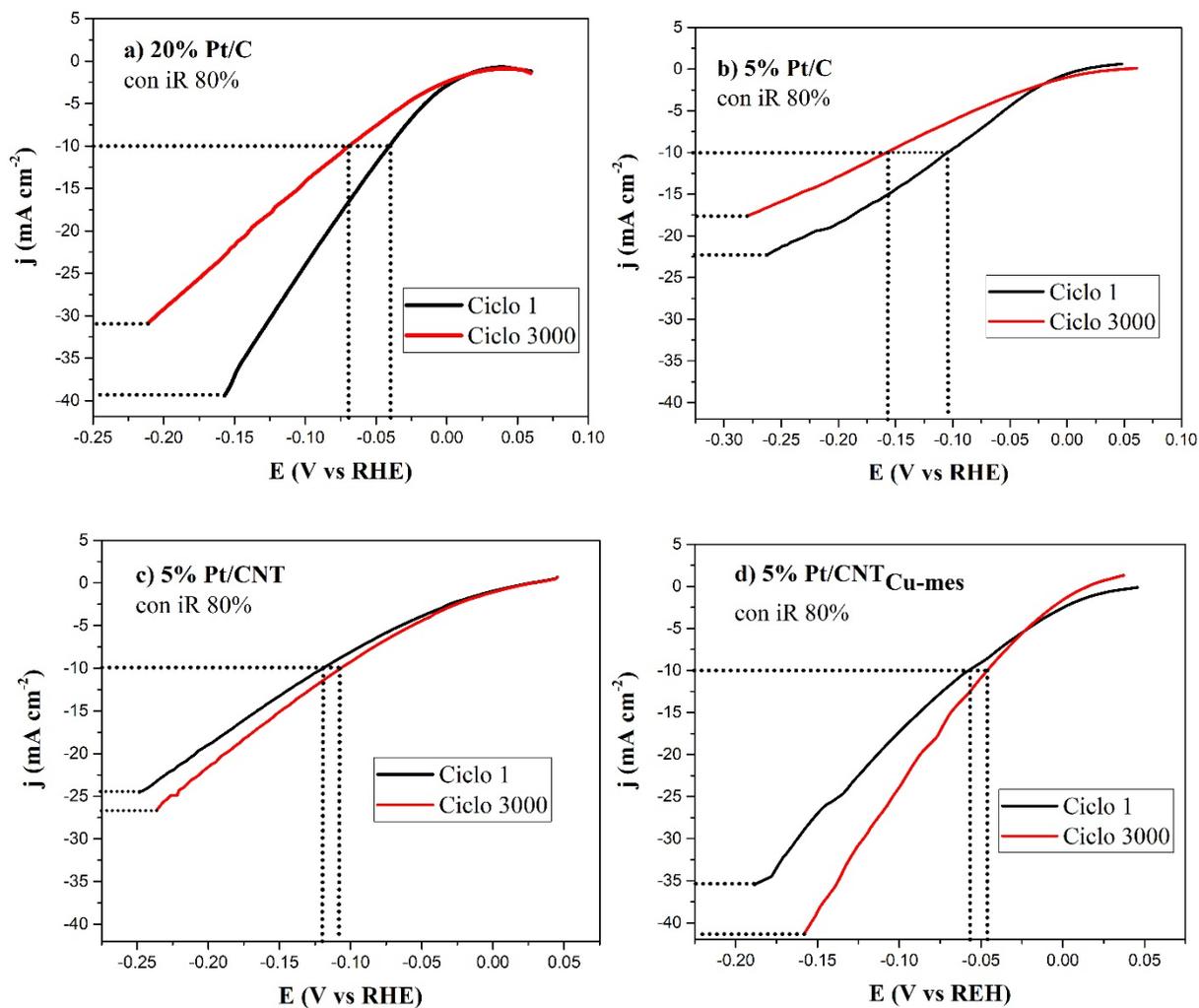
Figura 6.17. Voltamperogramas cíclicos antes (ciclo 1) y después de la degradación acelerada (ciclo 3000) de a) 20% Pt/C, b) 5% Pt/C, c) 5% Pt/CNT, d) 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y e) 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>, obtenidos a 20 mV s<sup>-1</sup> en KOH 0.1 M saturado con N<sub>2</sub>.

Por su parte, el CV de 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> en el ciclo 1 muestra un ensanchamiento de la doble capa eléctrica comparado con los otros nanocatalizadores. Presenta también un pico ancho de  $j$  en el barrido positivo en la región  $H_{ads/des}$ , su potencial de inicio de la formación de óxidos de Pt no es tan evidente, y tiene un aumento en  $j$  en el barrido negativo empezando a casi 0.75 V vs RHE (atribuido al par redox RuO(OH)/Ru(OH)<sub>2</sub>). Estas características son normalmente observadas en aleaciones Pt-Ru [14], lo que concuerda con lo observado en el análisis por XRD. El CV de 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> después de ADT mostró una disminución de  $j$ , con un cambio general en su forma. Se ha reportado que Ru tiende a disolverse y aglomerarse al ser sometido a ciclado a potenciales altamente positivos (arriba de 0.8 V vs RHE) [14]. La disminución de  $j$  en este

nanocatalizador después de 3000 ciclos de ADT puede deberse a estos fenómenos de superficie, ya sea en el caso de la aleación Pt-Ru formada, o de nanopartículas de Ru por separado.

### 6.4.2 Evaluación de actividad catalítica para la HER

La Figura 6.18 muestra las curvas de polarización de la HER de a) 20% Pt/C, b) 5% Pt/C, c) 5% Pt/CNT, d) 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y e) 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> (ciclos 1 y 3000). Las curvas han sido compensadas por caída óhmica, con un valor del 80 % de la resistencia del electrolito.



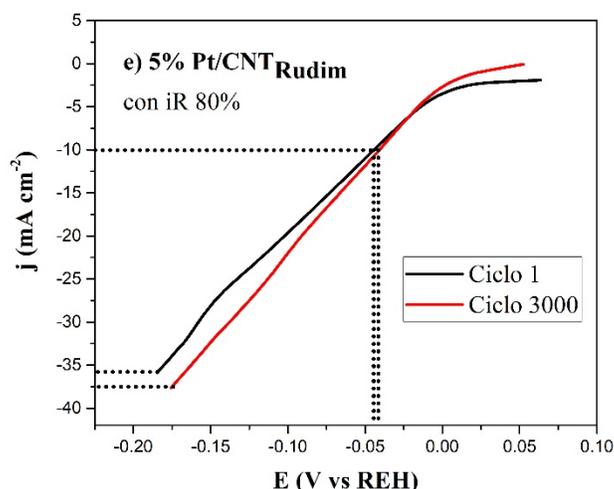


Figura 6.18. Curvas de polarización de la HER antes (ciclo 1) y después de ADT (ciclo 3000) de a) 20% Pt/C, b) 5% Pt/C, c) 5% Pt/CNT, d) 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y e) 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con H<sub>2</sub>. Velocidad de rotación: 1600 rpm. Velocidad de barrido: 5 mV s<sup>-1</sup>.

Conviene recordar que la HER genera una corriente negativa. En este sentido, uno de los parámetros electroquímicos más importantes a evaluar de esta reacción es el sobrepotencial a -10 mA cm<sup>-2</sup> ( $E_{-10, HER}$ ). Un desplazamiento hacia potenciales más negativos indica una pérdida de actividad catalítica. Se puede observar que en los nanocatalizadores 20% Pt/C y 5% Pt/C  $j$  disminuyó (se volvió más positiva) después de ADT. Los valores de  $E_{-10, HER}$  de ambos se muestran en la Tabla 6.7 Antes y después de 3000 ciclos, 20% Pt/C presentó valores de  $E_{-10}$  menores, es decir, un mejor desempeño. En la Tabla 5.7 se muestra la variación de potencial antes y después de ADT ( $\Delta E_{-10, HER}$ ), con un desplazamiento de 0.0296 y 0.0522 V hacia valores más negativos en 20% Pt/C y 5% Pt/C, respectivamente. Es decir, el primero mostró mayor actividad catalítica y estabilidad electroquímica que el segundo.

Tabla 6.7. Parámetros electroquímicos de la HER en los nanocatalizadores.

Nanocatalizador	Ciclo 1	Ciclo 3000	$\Delta E_{-10, HER}$ (V)
	$E_{-10, HER}$	$E_{-10, HER}$	
	(V vs RHE)		
20% Pt/C	-0.0398	-0.0694	-0.0296
5% Pt/C	-0.1046	-0.1568	-0.0522
5% Pt/CNT	-0.1205	-0.1067	+0.0138
5% Pt/CNT <sub>Cu-mes</sub>	-0.0578	-0.0471	+0.0107
5% Pt/CNT <sub>Ru-dim</sub>	-0.0451	-0.0413	+0.0038

Contrario a este comportamiento, 5% Pt/CNT mostró un desplazamiento a un valor más positivo de  $\Delta E_{-10, HER}$  después de ADT, es decir, una ligera mejora en actividad catalítica, además de mostrar estabilidad electroquímica. Sin embargo, los valores de  $E_{-10, HER}$  de 5% Pt/CNT en los ciclos 1 y 3000 fueron más positivos que los de 20% Pt/C, por lo que la actividad catalítica del primero para la HER fue menor.

Por su parte, 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> presento valores de  $E_{-10, HER}$  ligeramente más negativos que 20% Pt/C en los ciclos 1 y 3000 de ADT, sin embargo, 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> presento el efecto contrario, mostrando valores más positivos en comparación con 20% Pt/C. Después de ADT aumentó la actividad catalítica de ambos nanocatalizadores soportados en CNT funcionalizados para la HER, demostrando su alta estabilidad electroquímica. el nanocatalizador 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub>, en comparación con 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>, presentó una mayor actividad catalítica después de ADT, con un desplazamiento de  $\Delta E_{-10, HER}$  de +0.0107 V después de 3000 ciclos (Tabla 6.7).

En la Figura 6.19 se muestra la comparación de las curvas de polarización de la HER en los nanocatalizadores. Antes de ADT, 20% Pt/C fue el más activo, con 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> mostrando un desempeño similar en un corto intervalo de potencial. Después del ciclo 3000, 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> y 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> fueron los más activos. En general, los nanocatalizadores soportados en CNT mostraron una mayor estabilidad electroquímica comparados con aquellos empleando C,

de acuerdo con lo reportado previamente [112]. Por otro lado, se observó un efecto positivo sobre la funcionalización organometálica en términos de estabilidad electroquímica y  $E_{-10, HER}$ .

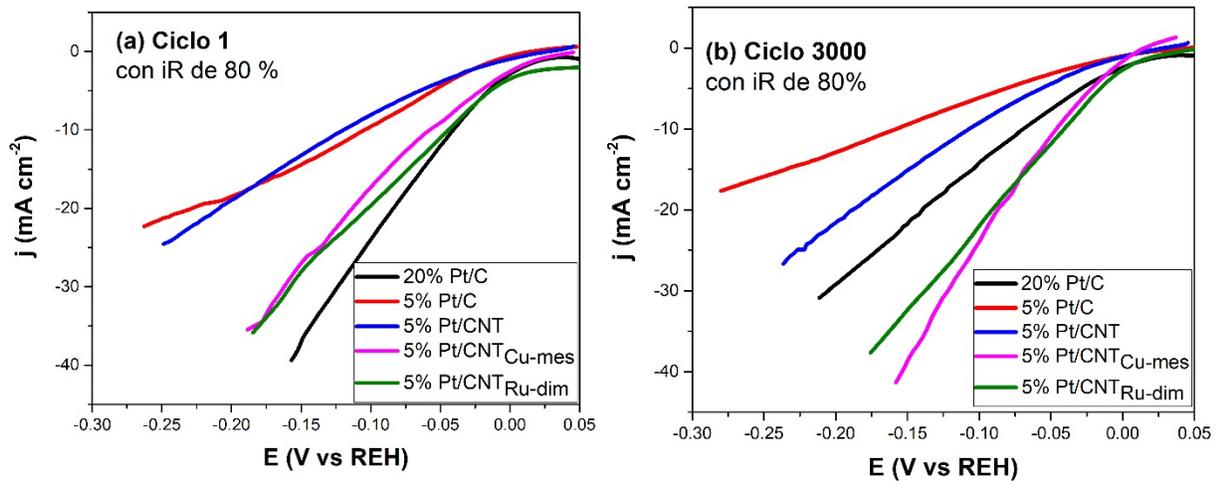


Figura 6.19. Comparación del desempeño para la HER a) antes y b) después de ADT de los nanocatalizadores 20% Pt/C, 5% Pt/C, 5% Pt/CNT, 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con H<sub>2</sub>. Velocidad de rotación: 1600 rpm. Velocidad de barrido: 5 mV s<sup>-1</sup>.

### 6.4.3 Evaluación de actividad catalítica para la OER

En la Figura 6.20 se presentan las curvas de polarización de la OER de los nanocatalizadores a) 20% Pt/C, b) 5% Pt/C, c) 5% Pt/CNT, d) 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y e) 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> antes (ciclo 1) y después (ciclo 3000) de ADT, con compensación por caída óhmica de 80 %. La OER genera una corriente positiva, por lo que el principal parámetro electroquímico a evaluar es el sobrepotencial a 10 mA cm<sup>-2</sup> ( $E_{10, OER}$ ). Un desplazamiento de este a potenciales más positivos indica una menor actividad catalítica.

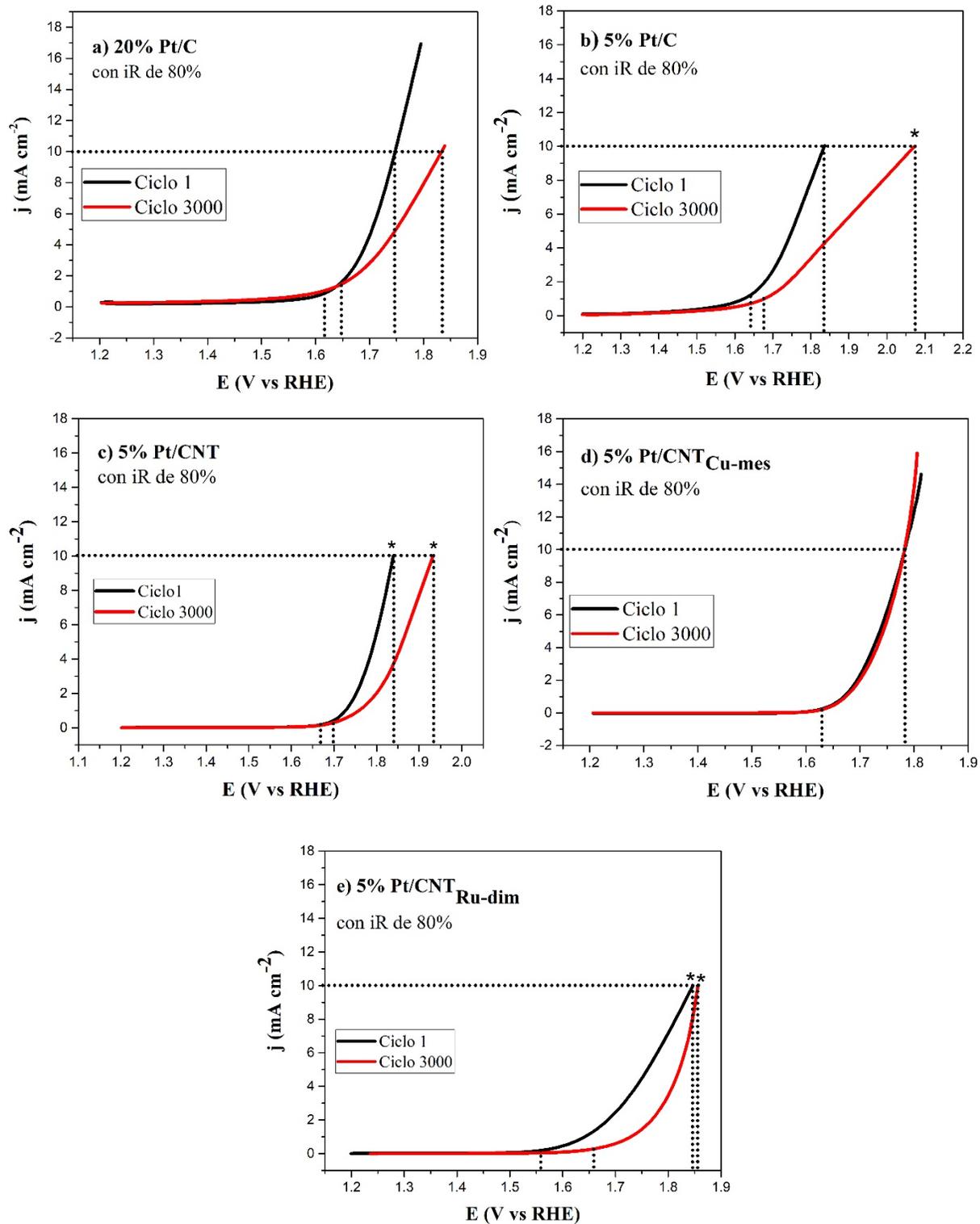


Figura 6.20. Curvas OER antes (ciclo 1) y después de ADT (ciclo 3000) de a) 20% Pt/C, b) 5% Pt/C, c) 5% Pt/CNT, d) 5% Pt/CNT<sub>Cu-meS</sub> y e) 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O<sub>2</sub>. Velocidad de rotación: 1600 rpm. Velocidad de barrido: 5 mV s<sup>-1</sup>. (\*) datos con extrapolación.

En el caso de 20% Pt/C en el ciclo 1 su valor de  $E_{10, OER}$  fue de 1.747, el cual se desplazó a 1.834 V vs RHE en el ciclo 3000 (Tabla 6.8). Es decir, tuvo un desplazamiento de potencial ( $\Delta E_{10, OER}$ ) hacia potenciales más positivos, lo cual representa una pérdida de actividad catalítica, de 87 mV (Tabla 6.8). Por su parte, 5% Pt/C presentó una actividad catalítica más baja y una menor estabilidad electroquímica, ya que el valor  $j$  para obtener  $E_{10, OER}$  en el ciclo 3000 (2.074 V vs RHE, Tabla 6.8) tuvo que ser extrapolado ya que no se alcanzó experimentalmente. Con esto, su valor de  $\Delta E_{10, OER}$  fue de 240 mV. Por otro lado, 5% Pt/CNT presentó también una baja actividad catalítica para la OER, ya que tanto para el ciclo 1 como para el 3000, los valores de  $j$  para determinar  $E_{10, OER}$  fueron obtenidos por extrapolación, presentando un  $\Delta E_{10, OER} = 95$  mV.

Tabla 6.8. Parámetros electroquímicos de la OER en los nanocatalizadores.

Nanocatalizador	Ciclo 1	Ciclo 3000	$\Delta E_{10, OER}$ (V)
	$E_{10, OER}$	$E_{10, OER}$	
	(V vs RHE)		
20% Pt/C	1.747	1.834	+0.087
5% Pt/C	1.834	*2.074	+0.240
5% Pt/CNT	*1.838	*1.933	+0.095
5% Pt/CNT <sub>Cu-mes</sub>	1.780	1.780	0.000
5% Pt/CNT <sub>Ru-dim</sub>	*1.843	*1.855	+0.012

\*obtenidos mediante extrapolación

Mientras tanto, para 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> su valor de  $E_{10, OER}$  en el ciclo 1 es similar al de 20% Pt/C. Sin embargo, el primero tuvo una alta estabilidad electroquímica, ya que en el ciclo 3000 el valor no cambio, con un  $\Delta E_{10, OER} = 0.00$  mV (Tabla 6.8). 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> generó valores de  $j$  más altos para la OER que 20% Pt/C, manteniendo una alta estabilidad electroquímica. Este comportamiento se atribuye a la presencia de fases de aleación Pt-Cu y de óxidos de Cu. Anteriormente se han evaluado nanocatalizadores bimetalicos Pt-Cu donde se reporta un

comportamiento similar con el aumento de la actividad catalítica y mayor estabilidad para la OER en comparación con los monometálicos de Pt o Cu [113].

En el caso de 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>, su actividad catalítica fue baja, ya que los valores de  $j$  en el ciclo 1 y el 3000 tuvieron que obtenerse mediante extrapolación, para determinar los  $E_{10, OER}$  correspondientes. Esto contrasta con estudios previos, donde nanocatalizadores de Pt soportados en estructuras de carbono funcionalizadas con organometálicos de Ru muestran una alta actividad para la OER [13-14, 74]. Sin embargo, el resultado observado es atribuible al efecto del soporte ya que en estudios anteriores se reportó un comportamiento similar al evaluar nanocatalizadores bimetálicos Pt-Ru/CNT los cuales presentaron una actividad catalítica menor que los soportados en grafito [114]. Cabe resaltar que 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> presenta una mayor estabilidad con un  $\Delta E_{10, OER}$  de 12 mV, que después de 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub>, es el más estable en comparación con los catalizadores monometálicos.

La figura 6.21 se muestra una comparación de las curvas de polarización de la OER. En el ciclo 1 se puede observar que los nanocatalizadores con valores más altos de  $j$  a menores sobrepotenciales (potenciales más negativos) fueron 20% Pt/C y 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub>. En el ciclo 3000, 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> se mantiene estable sin mostrar efectos negativos después de ADT, como sucede con el resto de los nanocatalizadores. Adicionalmente, el nanocatalizador 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> tuvo una mayor actividad catalítica en comparación con 20% Pt/C después de ADT, en términos de  $E_{10, OER}$  y  $\Delta E_{10, OER}$  (Tabla 6.8).

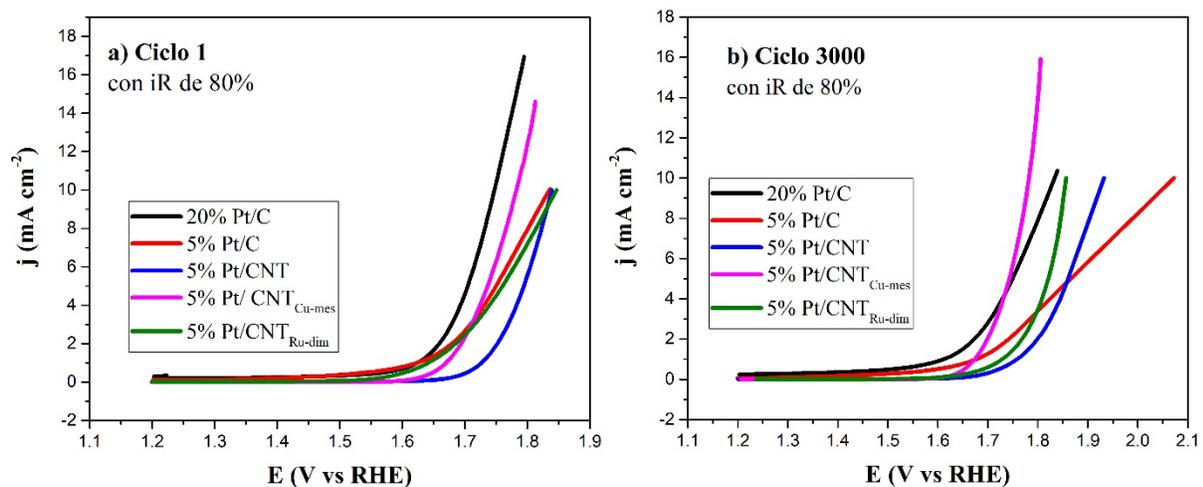


Figura 6.21. Comparación del desempeño para la OER a) antes y b) después de ADT de los nanocatalizadores 20% Pt/C, 5% Pt/C, 5% Pt/CNT, 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O<sub>2</sub>. Velocidad de rotación: 1600 rpm. Velocidad de barrido: 5 mV s<sup>-1</sup>.

#### 6.4.4 Potencial para electrólisis del agua

El potencial para la electrólisis del agua ( $E_{ws}$ ) es un indicador del potencial de un nanocatalizador para ser utilizado en un electrolizador. Mientras más bajo sea este potencial, la bifuncionalidad del nanocatalizador es más alta (es decir, la capacidad para promover dos o más reacciones).

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de  $E_{ws}$  en 20% Pt/C, 5% Pt/C, 5% Pt/CNT, 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> se muestran a continuación:

$$\eta_{HER} = E_{-10, HER} - E^{\circ}_{HER} \quad (\text{ecuación 5})$$

$$\eta_{OER} = E_{10, OER} - E^{\circ}_{OER} \quad (\text{Ecuación 6})$$

$$E_{WS} = \eta_{HER} + \eta_{OER} \quad (\text{Ecuación 7})$$

donde  $\eta_{HER}$  y  $\eta_{OER}$  son los sobrepotenciales de la HER y la OER, respectivamente;  $E_{-10, HER}$  y  $E_{10, OER}$  ya han sido definidos y reportados en las Tablas 6.7 y 6.8 y  $E^{\circ}_{REH}$  y  $E^{\circ}_{OER}$  son los potenciales estándar teóricos para la HER y la OER (0 y 1.23 V vs REH, respectivamente).

La Tabla 6.9 muestra los valores obtenidos de  $\eta_{HER}$ ,  $\eta_{OER}$  y  $E_{ws}$  en los nanocatalizadores antes y después de ADT. En el ciclo 1, el nanocatalizador 20% Pt/C presentó el menor  $E_{ws}$  seguido de 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> (51 y 101.3 mV de diferencia, respectivamente). Por su parte, los nanocatalizadores 5% Pt/C y 5% Pt/CNT presentaron un desempeño más bajo. En el ciclo 3000, el nanocatalizador con un valor de  $E_{ws}$  menor fue 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub>, el cual fue incluso menor que en el ciclo 1 (597.1 y 607.8 mV, respectivamente) debido principalmente a la activación de su actividad catalítica para la HER (ver Figura 6.13 d). El valor de  $E_{ws}$  obtenido por 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> en el ciclo 3000 muestra una diferencia de potencial de 76.3 mV siendo menor al obtenido por 20% Pt/C y 62.2 mV cuando es comparado con el obtenido por 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>.

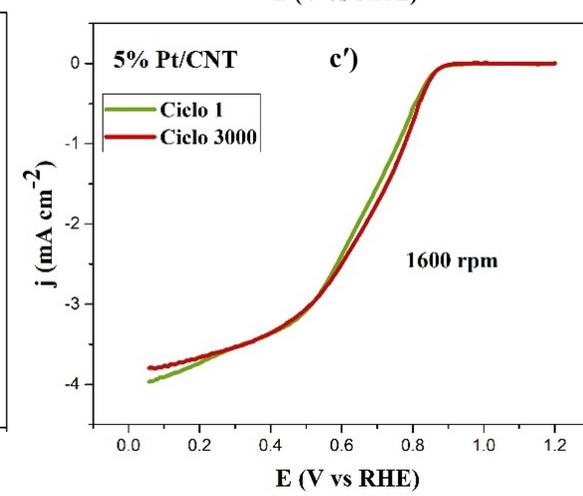
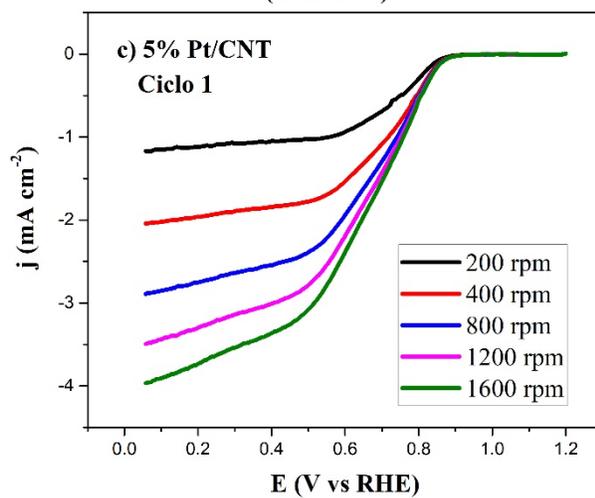
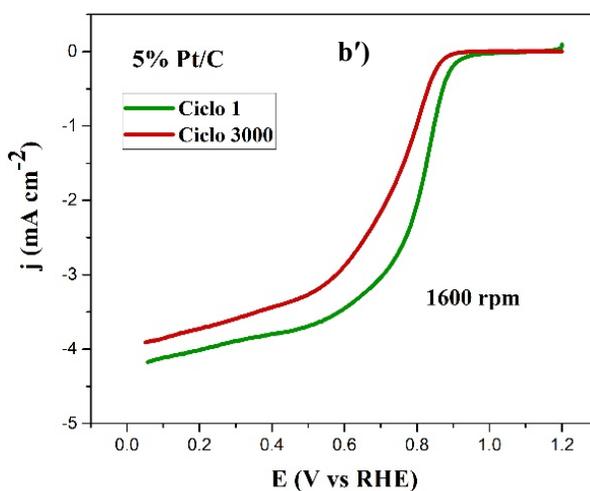
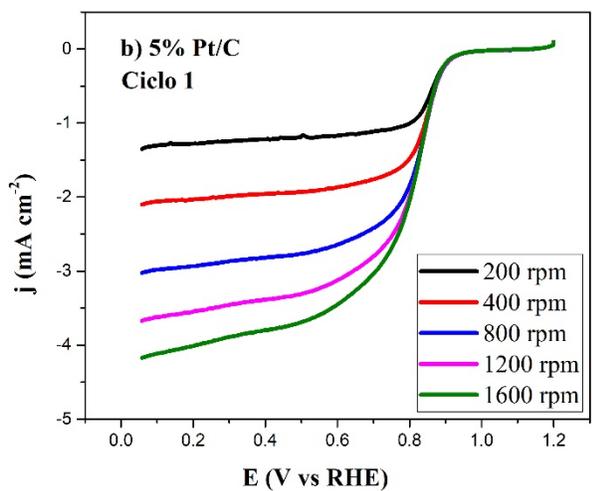
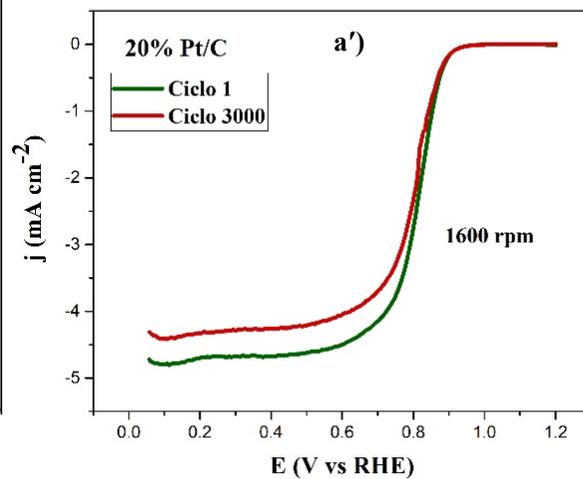
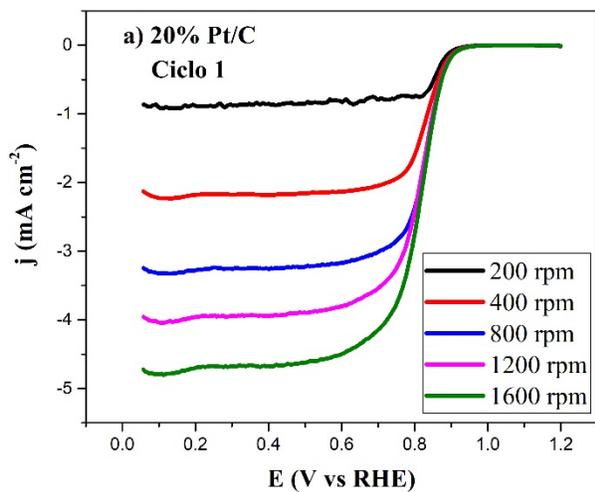
Tabla 6.9. Potencial para la electrólisis del agua antes y después de ADT en los nanocatalizadores.

Nanocatalizador	$\eta_{\text{HER}}$		$\eta_{\text{OER}}$ (mV)		$E_{\text{ws}}$	
	Ciclo 1	Ciclo 3000	Ciclo 1	Ciclo 3000	Ciclo 1	Ciclo 3000
20% Pt/C	39.8	69.4	517.0	604.0	556.8	673.4
5% Pt/C	104.6	156.8	604.0	844.0	708.6	1000.8
5% Pt/CNT	120.5	106.7	608.0	703.0	728.5	809.7
5% Pt/CNT <sub>Cu-mes</sub>	57.8	47.1	550.0	550.0	607.8	597.1
5% Pt/CNT <sub>Ru-dim</sub>	45.1	41.3	613.0	625.0	658.1	666.3

#### 6.4.5 Evaluación de ORR

En la Figura 6.22 se presentan las curvas de polarización de la ORR de los nanocatalizadores a) 20% Pt/C, b) 5%Pt/C, c) 5% Pt/CNT, d) 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y e) 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> a distintas velocidades de rotación (izquierda), con sus respectivas curvas obtenidas antes y después de ADT a 1600 rpm (derecha). El parámetro que se evalúa en esta reacción es el sobrepotencial de media onda ( $E_{1/2, \text{ORR}}$ ) y el potencial a  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $E_{-3, \text{ORR}}$ ), debido a que la reacción genera una corriente negativa se considera más activo al material que presente este parámetro con desplazamiento más positivos.

Para 20% Pt/C (Figura 6.22 a) se muestra que la  $j$  aumenta con el incremento de la velocidad de rotación debido a una mayor difusión de las especies  $\text{O}_2$  a la superficie de nanocatalizador. Sin embargo, en la Figura 6.22 a') se observó una disminución en la  $j$  después del ciclo 3000 comparado con la obtenida en el ciclo 1 a 1600 rpm, esto se confirma con el desplazamiento de  $E_{-3, \text{ORR}}$  de 0.022 V vs RHE entre el ciclo 1 y el ciclo 3000 (Tabla 6.10). Este comportamiento puede ser explicado por la pérdida de sitios activos del nanocatalizador lo que repercute en la disminución de la actividad catalítica [115].



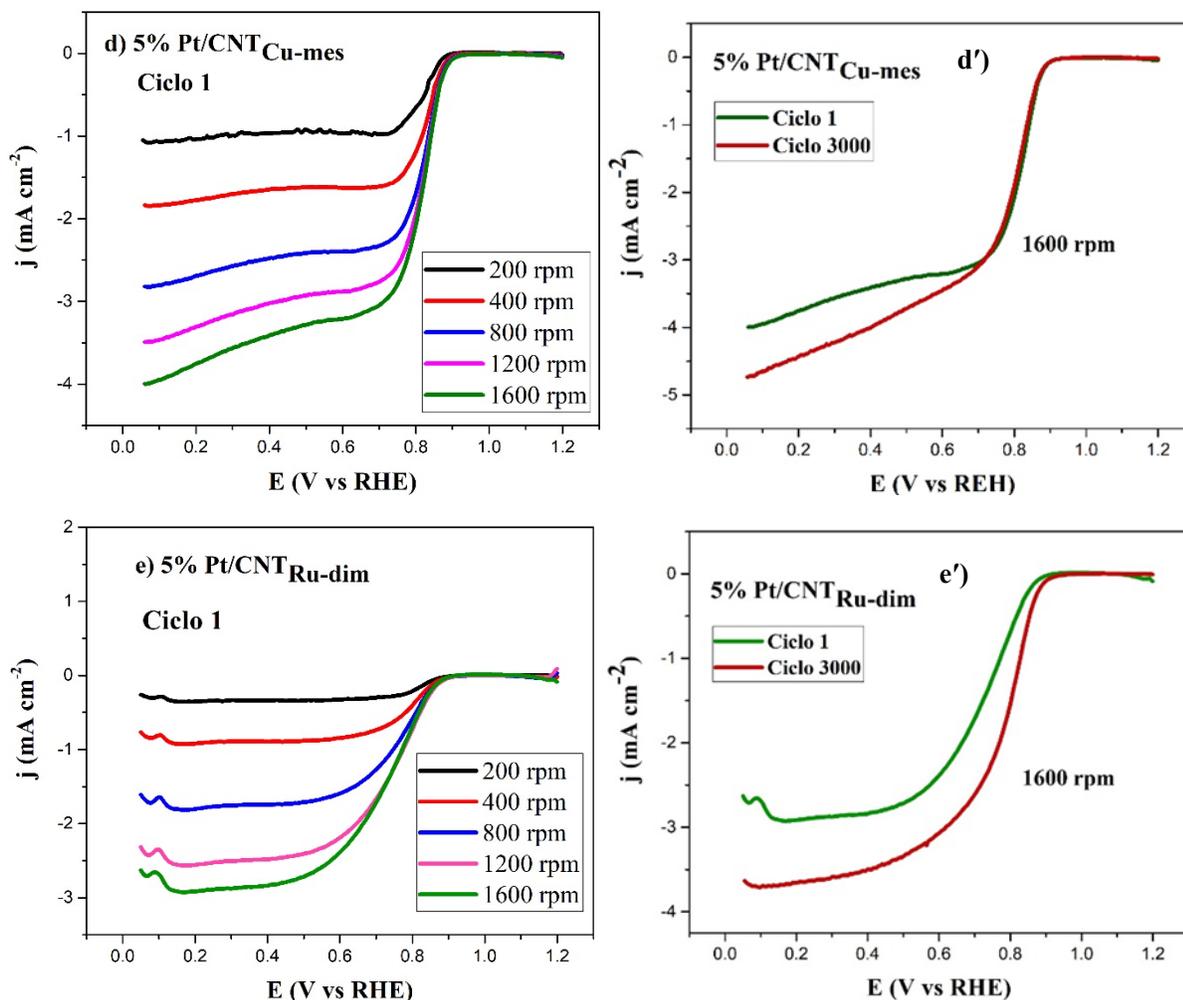


Figura 6.22. Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación de los nanocatalizadores: a) 20% Pt/C, b) 5% Pt/C, c) 5% Pt/CNT, d) 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y e) 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> con sus respectivas curvas de polarización (a', b', c', d', e') antes y después de 3000 ciclos a 1600 rpm, obtenidos a 5 mV/s en KOH 0.1M saturado con O<sub>2</sub>.

Para 5% Pt/C (Figura 6.22 b) se muestra el mismo comportamiento de las curvas de polarización que 20% Pt/C, sin embargo, difieren con un valor menor de  $j$ . Además, se observó una disminución de corriente entre el ciclo 1 y el ciclo 3000 lo que indica una pérdida de actividad que se corrobora al comparar los parámetros de  $E_{1/2, ORR}$  y  $E_{-3, ORR}$  obtenidos entre el ciclo 1 y el ciclo 3000 los cuales difieren por 0.060 y 0.163 V vs RHE respectivamente (Tabla 6.10). Por otro lado, se observa que el valor de estos parámetros es desplazado entre ambos ciclos a diferencia de 20% Pt/C donde la pérdida de actividad fue menor, lo que se atribuye a diferencia de la carga de Pt.

Tabla 6.10. Parámetros electroquímicos de la ORR

Nanocatalizador	E <sub>1/2, ORR</sub>		E <sub>-3, ORR</sub>	
	(V vs RHE)			
	Ciclo 1	Ciclo 3000	Ciclo 1	Ciclo 3000
<b>20% Pt/C</b>	0.812	0.803	0.790	0.768
<b>5% Pt/C</b>	0.806	0.746	0.631	0.468
<b>5% Pt/CNT</b>	0.682	0.702	0.515	0.515
<b>5%Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub></b>	0.815	0.806	0.715	0.715
<b>5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub></b>	0.724	0.787	N/D	0.616

N/D = No determinado

En la Figura 6.22 c se muestra las curvas de polarización de ORR obtenidas con 5% Pt/CNT, donde se observan las tres regiones características de la reacción. Cabe resaltar que la región ii presentó un rango de potencial más amplio (0.55 y 0.9 V vs RHE) en comparación con 20% Pt/C y 5% Pt/C; esta región se caracteriza por una ligera dependencia de  $j$  con la velocidad de rotación, lo que implica que existe transferencia de electrones y carga, este comportamiento se atribuye a la presencia de los CNT, que ha sido reportado anteriormente al utilizar CNT como soportes de Pt [116]. En la Figura 5.22 c' se observa que la  $j$  es estable para el ciclo 1 y el ciclo 3000 mostrando que el desplazamiento de E<sub>1/2, ORR</sub> y E<sub>-3, ORR</sub> es de 0.02 y 0 V vs RHE respectivamente. Lo anterior reafirma que este comportamiento es característico de CNT como soporte resaltando la estabilidad alta de los nanocatalizadores y su aporte en la  $j$  obtenida [117].

En la Figura 6.22 d se muestra las curvas de polarización de 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> a diferentes velocidades de rotación. Se observa que el comportamiento de las curvas fue similar a 5% Pt/C donde la  $j$  aumenta con la velocidad de rotación, cabe resaltar que el valor de  $j$  a 1600 rpm en el ciclo 1 fue comparable con el de 20% Pt/C. En la figura 5.22 d' se muestra la comparación de las curvas de polarización obtenidas en el ciclo 1 y el ciclo 3000 a 1600 rpm con base en el desplazamiento de los valores de E<sub>1/2, ORR</sub> y E<sub>-3, ORR</sub> (0.0 y 0.01 V vs RHE respectivamente). En Tabla 6.10 se resalta que este nanocatalizador mantuvo la estabilidad aun después de ADT lo que indica que los sitios activos permanecieron. Dicho comportamiento es atribuible a la presencia de Cu en la estructura y a la formación de la aleación Pt-Cu identificada en XRD, que,

como se ha reportado en trabajos previos, contribuye a la mejora de la  $j$  y a una mayor estabilidad después de ADT [118-119].

Para 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> las curvas de polarización se muestran en la Figura 6.22 e, las cuales muestran un comportamiento similar al observado en 5% Pt/CNT donde la región ii se extiende en un rango de 5.5 a 8.5 V vs RHE. Como se observa en la Figura 6. 22 e') la comparación de las curvas en el ciclo 1 y el ciclo 3000 a 1600 rpm mostró una mejora de  $j$  para el ciclo 3000 debido a una activación del nanocatalizador, esto se ve representado en el valor de  $E_{1/2, ORR}$  que se desplazó 0.063 V a potenciales más positivos. Los valores obtenidos para estos parámetros después del ciclo 3000 fueron superiores a los obtenidos para 5% Pt/C y 5% Pt/CNT. Este comportamiento ya ha sido reportado anteriormente en nanocatalizadores que presentan Pt-Ru en la estructura, el cual atribuyen a la afinidad energética que hay entre ambos metales que contribuye a mejorar la actividad catalítica para la ORR [120-121].

#### **6.4.6. Potencial de Oxígeno**

En la Tabla 6.11 se muestran los valores obtenidos de los nanocatalizadores, estos permiten evaluar el comportamiento bifuncional para la OER y la ORR. Con base a esto se observa que 20% Pt/C, 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> presentan los valores más bajos de  $\Delta E_{OER, -3, ORR}$  (0.95 y 1.06 V respectivamente) y  $\Delta E_{OER, 1/2, ORR}$  (0.93 y 0.96 V respectivamente) para el ciclo 1 lo que indica que presentan el mayor grado de bifuncionalidad. Sin embargo, para el ciclo 3000, 20% Pt/C perdió actividad mientras que 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> se mantuvo estable. A pesar de que ambos nanocatalizadores mantuvieron el mejor comportamiento bifuncional aun después de ADT se identificó que 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> fue menos susceptible a la degradación lo que se atribuye a la presencia de aleación Pt-Cu. Por otro lado 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> presentó mejor actividad bifuncional, es decir actividad para la OER y la ORR, que 5% Pt/CNT y 5%Pt/C aun después del ciclo 3000 lo que se atribuye a la presencia de la aleación de Pt-Ru.

Tabla 6.11. Potencial de Oxígeno

Nanocatalizador	$\Delta E_{\text{OER, -3, ORR}}$		$\Delta E_{\text{OER, 1/2, ORR}}$	
	(V)			
	Ciclo 1	Ciclo 3000	Ciclo 1	Ciclo 3000
<b>20% Pt/C</b>	0.95	1.06	0.93	1.03
<b>5% Pt/C</b>	1.20	1.60	1.02	1.32
<b>5% Pt/CNT</b>	1.32	1.41	1.15	1.23
<b>5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub></b>	1.06	1.06	0.96	0.97
<b>5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub></b>	N/D	1.23	1.11	1.06

N/D = No determinado

## 7. Conclusiones

Los compuestos organometálicos de rutenio y cobre, Ru-dim y Cu-mes respectivamente, fueron obtenidos con buenos rendimientos, su caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  confirmó la estructura molecular de ambos compuestos.

La caracterización fisicoquímica confirmó la funcionalización de los CNT con Ru-dim y Cu-mes, dando paso a la formación de fases aleadas de Pt-Ru y Pt-Cu durante la síntesis de los nanocatalizadores 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>.

La caracterización electroquímica demostró que los nanocatalizadores 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> y 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub> presentaron actividad catalítica muy similar a 20% Pt/C para la HER, presentado mayor estabilidad después del ciclo 3000 de ADT. Para la OER 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> resultó ser el nanocatalizador con mayor actividad catalítica debido a que presenta el sobrepotencial más bajo para la reacción de electrolisis del agua en medio alcalino. Para la evaluación de ORR, el nanocatalizador 5% Pt/CNT<sub>Cu-mes</sub> presentó el mejor comportamiento catalítico similar a 20% Pt/C, además de una mayor estabilidad a la actividad catalítica después del ciclo 3000 al igual que 5% Pt/CNT<sub>Ru-dim</sub>.

En términos generales, la funcionalización del CNTs con compuestos organometálicos de Ru y Cu contribuye positivamente a la actividad catalítica lo que permite la disminución de la cantidad de Pt en el nanocatalizador sin afectar la actividad catalítica. Además, los

nanocatalizadores soportados en CNT mostraron mayor estabilidad en la actividad catalítica que los soportados en Vulcan.

## **Producción académica**

### Participación en congresos

- R. López-Leal, M.E. Sánchez-Castro, B. Escobar-Morales, I.L. Alonso-Lemus, F.J Rodríguez-Varela. Functionalization of Carbon Nanotubes with Ru and Cu organometallic compounds: evaluation as supports for the HER, OER and ORR. Poster onsite. XXX International Materials Research Congress & International Conference on Advanced Materials. Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2022.
  
- R. López-Leal; M.E. Sanchez-Castro; B. Escobar-Morales; I.L. Alonso-Lemus; F.J Rodríguez-Varela. Functionalization of carbon nanotubes with Ru and Cu organometallic compounds for their evaluation as supports of Pt nanoparticles for the Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. Poster online. XXII International Congress of the Mexican Hydrogen Societ. Villahermosa Tabasco, México September 28th to 30th, 2022.

## 8. Bibliografía

- [1] N. Armaroli and V. Balzani. The Legacy of Fossil Fuels. *Chem. Asian J.* 6 (2011) 768-784.
- [2] G. Piggot, P. Erickson, H. van Asselt and M. Lazarus. Swimming upstream: addressing fossil fuel supply under the UNFCCC. *Clim. Policy* 18 (2018) 1189-1202.
- [3] Q. Abbas, M. Mirzaeian, M. R. C. Hunt, P. Hall and R. Raza. Current State and Future Prospects for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems. *Energies* 13 (2020).
- [4] A. Torres-Núñez. Biocarbones a partir de desechos de ajo (*Allium sativum* L.) y su funcionalización con compuestos organometálicos de Cu como soportes de nanocatalizadores de Pt para las reacciones de Evolución de Hidrógeno y de Oxígeno. Tesis de Maestría. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (2021).
- [5] J. J. Alvarado Flores, M. L. Ávalos Rodríguez and J. G. Rutiaga Quiñones, in: (Eds), *Celdas de combustible como elementos potenciadores para un desarrollo energético sustentable México*, 2019.
- [6] X. Peng, V. Kashyap, B. Ng, S. Kurungot, L. Q. Wang, J. R. Varcoe and W. E. Mustain. High-Performing PGM-Free AEMFC Cathodes from Carbon-Supported Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Catalysts* 9 (2019).
- [7] J. C. Douglin, J. R. Varcoe and D. R. DeKel. A high-temperature anion-exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources Adv.* 5 (2020) 100023.
- [8] D. Durbin and C. Malardier-Jugroot. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 14595-14617.
- [9] A. S. Aliyev, R. G. Guseynova, U. M. Gurbanova, D. M. Babanly, V. N. Fateev, I. V. Pushkareva and D. B. Tagiyev. Electrocatalysts for water electrolysis. *Chemical Problems* (2018) 283-306.
- [10] Z. Liu, S. D. Sajjad, Y. Gao, H. Yang, J. J. Kaczur and R. I. Masel. The effect of membrane on an alkaline water electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 29661-29665.
- [11] M. L. Yu, K. Wang and H. Vredenburg. Insights into low-carbon hydrogen production methods: Green, blue and aqua hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 21261-21273.
- [12] H. Jin, B. Ruqia, Y. Park, H. J. Kim, H. S. Oh, S. I. Choi and K. Lee. Nanocatalyst design for long-term operation of proton/anion exchange membrane water electrolysis. *Adv. Energy Mater.* 11 (2021) 2003188.

- [13] A. Eftekhari. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 11053-11077.
- [14] J. C. Martínez-Loyola, I. L. Alonso-Lemus, M. E. Sánchez-Castro, B. Escobar-Morales, J.R. Torres-Lubián, F.J. Rodríguez-Varela. Surface Functionalization of Ordered Mesoporous Hollow Carbon Spheres with Ru Organometallic Compounds as Supports of Low-Pt Content Nanocatalysts for Alkaline Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. *MRS Adv.* 5 (2020) 2973-2989.
- [15] C. K. Z. Padilla and C. de Puente Campuzano. Síntesis de PtZn/C y su caracterización electroquímica como catalizador de bajo contenido de platino en la reacción catódica de reducción de oxígeno. *Revista Tecnología Digital* 9 (2019) 57-68.
- [16] A. A. Siller-Ceniceros, M. E. Sánchez-Castro, D. Morales-Acosta, J. R. Torres-Lubian and 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.
- [17] I. Cruz, B. Trujillo, K. García, M. I. Salazar, F. Paraguay and R. M. Félix. Pd/MnO<sub>2</sub> as a bifunctional electrocatalyst for potential application in alkaline fuel cells. *Fuel* 279 (2020) 118-470.
- [18] A. Đukić and M. Firak. Hydrogen production using alkaline electrolyzer and photovoltaic (PV) module. *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 7799-7806.
- [19] F. A. Unal, H. Burhan, N. Karaman, K. Arikan, B. Simsek, B. Akyildiz and F. Sen, in: Inamuddin, M. F. Ahmer, M. I. Ahamed and A. M. Asiri (Eds), *Enzymatic Fuel Cells: Materials and Applications*, Academic Press 2019, pp. 73-108.
- [20] E. D. R. Castrillo, J. J. G. Pabón and J. R. B. Santaella. Estado del arte de las celdas de combustible. *Revista Colombiana Tecnologías de Avanzada* 1 (2019) 36-49.
- [21] L.-M. Corredor-Rojas. Pilas de combustible y su desarrollo. *Ingeniería y Universidad* 16 (2012) 247-263.
- [22] R. Chávez-Alcazar. Aplicación de un biocarbón obtenido de lodos de aguas residuales como soporte de nanoestructuras núcleo-coraza Ni@Pt para promover las reacciones de Evolución y de Reducción de Oxígeno. Tesis de Maestría. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (2021) <https://repositorio.cinvestav.mx/handle/cinvestav/3778>.

- [23] D. R. Dekel. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* 375 (2018) 158-169.
- [24] T. B. Ferriday and P. H. Middleton. Alkaline fuel cell technology - A review. *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 18489-18510.
- [25] K. Tammeveski, T. Tenno, J. Claret and C. Ferrater. Electrochemical reduction of oxygen on thin-film Pt electrodes in 0.1 M KOH. *Electrochim. Acta* 42 (1997) 893-897.
- [26] B. G. Pollet, S. S. Kocha and I. Staffell. Current status of automotive fuel cells for sustainable transport. *Curr. Opin. Electrochem.* 16 (2019) 90-95.
- [27] M. B. Vukmirovic, K. M. Teeluck, P. Liu and R. R. Adzic. Single platinum atoms electrocatalysts: oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions. *Croat. Chem. Acta* 90 (2017).
- [28] D. Geng, N. Ding, T. A. Hor, Z. Liu, X. Sun and Y. Zong. Potential of metal-free “graphene alloy” as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 1795-1810.
- [29] A. Hernández-Ramírez. Electrocatalysis of nanostructured Pt-NiTiO<sub>3</sub> and Pt-CoTiO<sub>3</sub> supported on Vulcan, RGO and RGO functionalized with organometallic compounds for the ORR. Tesis de Doctorado. Centro de Investigacion y de Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional (2019) <https://repositorio.cinvestav.mx/handle/cinvestav/3086>.
- [30] E. A. Ticianelli, G. A. Camara and L. G. Santos. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Quim. Nova* 28 (2005) 664-669.
- [31] C.-T. Hsieh, J.-Y. Lin and J.-L. Wei. Deposition and electrochemical activity of Pt-based bimetallic nanocatalysts on carbon nanotube electrodes. *Int. J. Hydrog. Energy* 34 (2009) 685-693.
- [32] Z. C. Liu, S. D. Sajjad, Y. Gao, H. Z. Yang, J. J. Kaczur and R. I. Masel. The effect of membrane on an alkaline water electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 29661-29665.
- [33] Z. Zakaria and S. K. Kamarudin. A review of alkaline solid polymer membrane in the application of AEM electrolyzer: Materials and characterization. *Int. J. Energy Res.* 45 (2021) 18337-18354.
- [34] M. Manolova, C. Schoeberl, R. Bretzler and R. Freudenberger. New Cathode Materials for the Anion Exchange Membrane Electrolyzer (AEM). *Fuel Cells* 14 (2014) 720-727.

- [35] I. Vincent, A. Kruger and D. Bessarabov. Hydrogen Production by water Electrolysis with an Ultrathin Anion-exchange membrane (AEM). *J. Electrochem. Sci. Technol.* 13 (2018) 11347-11358.
- [36] C. Santoro, A. Lavacchi, P. Mustarelli, V. Di Noto, L. Elbaz, D. R. Dekel and F. Jaouen. What is Next in Anion-Exchange Membrane Water Electrolyzers? Bottlenecks, Benefits, and Future. *ChemSusChem* 15 (2022) 1-17.
- [37] C. Li and J.-B. Baek. The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers. *Nano Energy* 87 (2021) 106162.
- [38] D. Bhalothia, T.-H. Huang, C.-W. Chang, T.-H. Lin, S.-C. Wu, K.-W. Wang and T.-Y. Chen. High-Performance and Stable Hydrogen Evolution Reaction Achieved by Pt Trimer Decoration on Ultralow-Metal Loading Bimetallic PtPd Nanocatalysts. *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 11142-11152.
- [39] Q. Feng, X. Z. Yuan, G. Y. Liu, B. Wei, Z. Zhang, H. Li and H. J. Wang. A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies. *J. Power Sources* 366 (2017) 33-55.
- [40] W. Li, G. H. Liu, J. D. Li, Y. J. Wang, L. Ricardez-Sandoval, Y. G. Zhang and Z. S. Zhang. Hydrogen evolution reaction mechanism on 2H-MoS<sub>2</sub> electrocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* 498 (2019) 143-869.
- [41] N. Dubouis and A. Grimaud. The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors. *Chem. Sci.* 10 (2019) 9165-9181.
- [42] H. Narayanan, B. Viswanathan, K. R. Krishnamurthy and H. Nair, in: (Eds), *Solar Hydrogen Production*, Elsevier, 2019, pp. 419-486.
- [43] X. An, D. Shin, J. D. Ocon, J. K. Lee, Y.-i. Son and J. Lee. Electrocatalytic oxygen evolution reaction at a FeNi composite on a carbon nanofiber matrix in alkaline media. *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 891-895.
- [44] O. Vasilievna Kharissova. Nanoestructuras de carbono con diferentes grupos funcionales. *Celerinet* 1 (2013) 89-96.
- [45] R. S. Zhang and J. W. Jiang. The art of designing carbon allotropes. *Front. of Phys.* 14 (2019) 1-17.

- [46] O. V. Kharissova, B. I. Kharisov and C. M. O. Gonzalez. Carbon-Carbon Allotropic Hybrids and Composites: Synthesis, Properties, and Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 3921-3948.
- [47] P. A. Held, H. Fuchs and A. Studer. Covalent-Bond Formation via On-Surface Chemistry. *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 5874-5892.
- [48] H. T. Xiong, H. Y. Zou, H. Liu, M. Wang and L. L. Duan. Surface Functionalization of a gamma-Graphyne-like Carbon Material via Click Chemistry. *Chem. Asian J.* 16 (2021) 922-925.
- [49] I. Singh, A. K. Rehni, P. Kumar, M. Kumar and H. Y. Aboul-Enein. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Pharmaceutical Applications. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures* 17 (2009) 361-377.
- [50] L. Lavagna, R. Nistico, S. Musso and M. Pavese. Functionalization as a way to enhance dispersion of carbon nanotubes in matrices: a review. *Today Chem* 20 (2021).
- [51] R. R. Balandrán, G. I. Romero, A. M. Mendoza and R. R. Sotelo. Nanotubos de carbono y bionanotecnología. *Interciencia* 33 (2008) 331-336.
- [52] A. M. Esawi and M. M. Farag. Carbon nanotube reinforced composites: potential and current challenges. *Mater. Des.* 28 (2007) 2394-2401.
- [53] V. N. Popov. Carbon nanotubes: properties and application. *Mater. Sci. Eng. R* 43 (2004) 61-102.
- [54] A. Setaro. Advanced carbon nanotubes functionalization. *J. Phys. Condens. Matter* 29 (2017).
- [55] B. I. Kharisov and O. V. Kharissova. Coordination and organometallic compounds in the functionalization of carbon nanotubes. *J. Coord. Chem.* 67 (2014) 3769-3808.
- [56] S. Sarkar, E. Bekyarova and R. C. Haddon, in: K. Tanaka and S. Iijima (Eds), *Organometallic chemistry carbon Nanotubes and Graphene*, Chapter 9 of carbon nanotubes and graphene (Second Edition), Elsevier. Oxford, 2014, pp. 201-224.
- [57] L. J. Brennan and Y. K. Gun'ko. Advances in the Organometallic Chemistry of Carbon Nanomaterials. *Organometallics* 34 (2015) 2086-2097.
- [58] L. Zhi, Y. S. Hu, B. E. Hamaoui, X. Wang, I. Lieberwirth, U. Kolb, J. Maier and K. Müllen. Precursor-controlled formation of novel carbon/metal and carbon/metal oxide nanocomposites. *Adv. Mater.* 20 (2008) 1727-1731.

- [59] I. Kalinina, E. Bekyarova, S. Sarkar, F. Wang, M. E. Itkis, X. Tian, S. Niyogi, N. Jha and R. C. Haddon. Hexahapto-Metal Complexes of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Macromol. Chem. Phys.* 213 (2012) 1001-1019.
- [60] C. Elschenbroich, *Organometallics* 5th edition, John Wiley & Sons, Germany, 2016, p. 1-527.
- [61] S. Banerjee and S. S. Wong. Structural characterization, optical properties, and improved solubility of carbon nanotubes functionalized with Wilkinson's catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 8940-8948.
- [62] S. B. Yin, L. Luo, C. Xu, Y. L. Zhao, Y. H. Qiang and S. C. Mu. Functionalizing carbon nanotubes for effective electrocatalysts supports by an intermittent microwave heating method. *J. Power Sources* 198 (2012) 1-6.
- [63] F. Lefebvre, J. P. Candy, A. deMallmann, V. Dufaud, G. Niccolai, C. Santini, J. ThivolleCazat and J. M. Basset. *Organometallic chemistry: Fundamental aspects and applications in catalysis. Actual Chim.* (1996) 47-54.
- [64] R. R. Contreras, J. A. Urbina-Gutierrez and P. J. Rodriguez-Sulbaran. The Crabtree's catalyst. A mini review. *Revista Ciencia e Ingenieria* 41 (2020) 3-14.
- [65] A. N. Egorochkin, O. V. Kuznetsova, N. M. Khamaletdinova and L. G. Domratcheva-Lvova. Photophysical properties of organometallic complexes: Substituent effects. *Polyhedron* 68 (2014) 222-233.
- [66] F. Lefebvre, A. de Mallmann and J. M. Basset. Modification of the adsorption and catalytic properties of molecular sieves by reaction with organometallic complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 361-371.
- [67] J. Soleimannejad and 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.
- [68] E. M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesivilla and C. Guastini. Polynuclear aryl derivatives of Group-11 metals. Synthesis, solid-state solution structural relationship, and reactivity with phosphines. *Organometallics* 8 (1989) 1067-1079.
- [69] W. Darwich, A. Garron, P. Bockowski, C. Santini, F. Gaillard and P. H. Haumesser. Impact of Surface Chemistry on Copper Deposition in Mesoporous Silicon. *Langmuir*. 32 (2016) 7452-7458.

- [70] M. Stollenz and F. Meyer. Mesitylcopper - A Powerful Tool in Synthetic Chemistry. *Organometallics*. 31 (2012) 7708-7727.
- [71] J. Martínez-Loyola, A. Siller-Ceniceros, M. Sánchez-Castro, M. Sánchez, J. Torres-Lubián, B. Escobar-Morales, C. Ornelas, I. Alonso-Lemus and F. Rodríguez-Varela. High performance Pt nanocatalysts for the oxidation of methanol and ethanol in acid media by effect of functionalizing carbon supports with Ru organometallic compounds. *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 164502.
- [72] P. C. Meléndez-González. Síntesis y evaluación de nanocatalizadores basados en Pd soportados en Vulcan funcionalizado con compuestos organometálicos de Cu para las Reacciones de Oxidación de Etanol y de Reducción de Oxígeno. Tesis de doctorado. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional (2021) <https://repositorio.cinvestav.mx/handle/cinvestav/4067>.
- [73] H. Eriksson and M. Håkansson. Mesitylcopper: tetrameric and pentameric. *Organometallics* 16 (1997) 4243-4244.
- [74] J. C. Martínez-Loyola. 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. Tesis de Maestría. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Saltillo (2020) <https://repositorio.cinvestav.mx/handle/cinvestav/3826>.
- [75] A. A. Siller-Ceniceros, M. E. Sánchez-Castro, D. Morales-Acosta, J. R. Torres-Lubián, E. Martínez-Guerra and F. 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.
- [76] G. Jerkiewicz. Standard and reversible hydrogen electrodes: Theory, design, operation, and applications. *ACS Catalysis* 10 (2020) 8409-8417.
- [77] J. Hodkiewicz. Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy: Thermo Fisher Scientific. Application Note 51901 (2010), Consultado en <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/D19504~.pdf>.
- [78] C. Domingo and G. Santoro. Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono. *Óptica Pura y Aplicada* 40 (2007) 175-186.

- [79] W. Zou, Z.-j. Du, Y.-x. Liu, X. Yang, H.-q. Li and C. Zhang. Functionalization of MWNTs using polyacryloyl chloride and the properties of CNT–epoxy matrix nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 3259-3264.
- [80] M. Zdrojek, W. Gebicki, C. Jastrzebski, T. Melin and A. Huczko, Studies of multiwall carbon nanotubes using Raman spectroscopy and atomic force microscopy. *Solid State Phenom.* 2004, pp. 265-268.
- [81] A. Hernández-Ramírez, F. Rodríguez-Varela, P. Meléndez-González and M. Sánchez-Castro. Catalytic activity of Pt–CoTiO<sub>3</sub> nanocatalysts supported on reduced graphene oxide functionalized with Cr organometallic compounds for the oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Research* 36 (2021) 4192-4206.
- [82] J. Fayos. Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition. *J. Solid State Chem.* 148 (1999) 278-285.
- [83] M. C. Neuburger. Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Cuprooxyd Cu<sub>2</sub>O. *Z. Phys.* 67 (1931) 845-850.
- [84] T. Barth and G. Lunde. Die Gitterkonstanten der Platinmetalle, Silber und Gold. *Z. Phys. Chem.* 121 (1926) 78-102.
- [85] N. Uspenski and S. Konobejewski. Die Beugung der Röntgenstrahlen in mikrokristallinen Strukturen. *Z. Med. Phys.* 16 (1923) 215-227.
- [86] K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost and S. Cottenier. Error estimates for solid-state density-functional theory predictions: an overview by means of the ground-state elemental crystals. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 39 (2014) 1-24.
- [87] R. W. G. wyckoff. The structure of crystals. *J. Soc. of Chem. Ind* 50 (1931) 877-877.
- [88] J. Rodríguez-Varela and I. L. Alonso-Lemus. Waste-Derived Biocarbons as Nonnoble Metal Catalysts and Supports for Nanocatalysts for Fuel Cells Reactions in Alkaline Media. *Encyclopedia of Electrochemistry* (2021). DOI: 10.1002/9783527610426.bard9783527120079.
- [89] E. Härk, R. Jäger, I. Tallo, U. Joost, P. Möller, T. Romann, R. Kanarbik, V. Steinberg, K. Kirsimäe and E. Lust. Influence of chemical composition and amount of intermixed ionomer in the catalyst on the oxygen reduction reaction characteristics. *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 2079-2090.

- [90] S. Roy, T. Das, Y. Ming, X. Chen, C. Y. Yue and X. Hu. Specific functionalization and polymer grafting on multiwalled carbon nanotubes to fabricate advanced nylon 12 composites. *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 3961-3970.
- [91] D. C. Pujals, D. R. Garcés, O. A. de Fuentes and L. F. D. García. XPS of carbon nanostructures obtained by underwater arc dis-charge of graphite electrodes. *Nucleus* (2011) 15-18.
- [92] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis and C. Galiotis. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* 46 (2008) 833-840.
- [93] R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K.-L. Tan, S. C. Ng, H. S. O. Chan, G.-Q. Xu and T. S. A. Hor. Platinum Deposition on Carbon Nanotubes via Chemical Modification. *Chem. Mater.* 10 (1998) 718-722.
- [94] D. V. Sivkov, O. V. Petrova, S. V. Nekipelov, A. S. Vinogradov, R. N. Skandakov, S. I. Isaenko, A. M. Ob'edkov, B. S. Kaverin, I. V. Vilkov, R. I. Korolev and V. N. Sivkov. The Identification of Cu-O-C Bond in Cu/MWCNTs Hybrid Nanocomposite by XPS and NEXAFS Spectroscopy. *Nanomaterials* 11 (2021).
- [95] S. Poulston, P. Parlett, P. Stone and M. Bowker. Surface oxidation and reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O studied using XPS and XAES. *Surf. Interface Anal.* 24 (1996) 811-820.
- [96] P. C. Meléndez, E. Sánchez, I. L. Alonso, R. Pérez, B. Escobar, A. M. Garay, W. J. Pech and J. Rodríguez. Bifunctional Pd-CeO<sub>2</sub> Nanorods/C Nanocatalyst with High Electrochemical Stability and Catalytic Activity for the ORR and EOR in Alkaline Media. *ChemistrySelect* 5 (2020) 14032-14040.
- [97] M. R. Zamanzad, A. H. A. Monteverde, S. Specchia and E. B. Easton. The relationship between the structure and ethanol oxidation activity of Pt-Cu/C alloy catalysts. *Electrochim. Acta* 230 (2017) 58-72.
- [98] A. M. Pourrahimi, R. L. Andersson, K. Tjus, V. Ström, A. Björk and R. T. Olsson. Making an ultralow platinum content bimetallic catalyst on carbon fibres for electro-oxidation of ammonia in wastewater. *Sustain. Energy Fuels* 3 (2019) 2111-2124.
- [99] L. Han, H. Liu, P. Cui, Z. Peng, S. Zhang and J. Yang. Alloy Cu<sub>3</sub>Pt nanoframes through the structure evolution in Cu-Pt nanoparticles with a core-shell construction. *Sci. Rep.* 4 (2014) 1-6.

- [100] I. Khalakhan, M. Vorokhta, X. Xie, L. Piliai and I. Matolínová. On the interpretation of X-ray photoelectron spectra of Pt-Cu bimetallic alloys. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 246 (2021) 147027.
- [101] Y. Wang, Y. Lü, W. Zhan, Z. Xie, Q. Kuang and L. Zheng. Synthesis of Porous Cu<sub>2</sub>O/CuO Cages using Cu-based Metal-Organic-Framework as Templates and their Gas-sensing Properties. *J. Mater. Chem. A* 3 (2015).
- [102] M. Asif, A. Aziz, G. Ashraf, Z. Wang, J. Wang, M. Azeem, X. Chen, F. Xiao and H. Liu. Facet-Inspired Core–Shell Gold Nanoislands on Metal Oxide Octadecahedral Heterostructures: High Sensing Performance toward Sulfide in Biotic Fluids. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 36675-36685.
- [103] M. C. Biesinger, L. W. Lau, A. R. Gerson and R. S. C. Smart. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 887-898.
- [104] M. Bele, M. Gatalo, P. Jovanovic, F. Ruiz-Zepeda, M. Šala, E. Šest, N. Hodnik, S. Hocevar, I. Gatto, A. Saccà, A. Aricò and M. Gaberscek. Insight on Single Cell Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance of Pt-Cu/C Cathode. *Catalysts* 9 (2019) 544.
- [105] D. J. Morgan. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. *Surf. Interface Anal.* 47 (2015) 1072-1079.
- [106] J. Rojas, M. Toro-Gonzalez, M. Molina-Higgins and C. Castano. Facile radiolytic synthesis of ruthenium nanoparticles on graphene oxide and carbon nanotubes. *Mater. Sci. Eng. B* 205 (2016) 28-35.
- [107] J. Balcerzak, W. Redzyna and J. Tyczkowski. In-situ XPS analysis of oxidized and reduced plasma deposited ruthenium-based thin catalytic films. *Appl. Surf. Sci.* 426 (2017) 852-855.
- [108] H. Wang, X. Li, Q. Ruan and J. Tang. Ru and RuO<sub>x</sub> decorated carbon nitride for efficient ammonia photosynthesis. *Nanoscale* 12 (2020) 12329-12335.
- [109] A. Pozio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini and L. Giorgi. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. *J. Power Sources* 105 (2002) 13-19.
- [110] J. Nakamura and T. Kondo. Support Effects of Carbon on Pt Catalysts. *Top. Catal.* 56 (2013) 1560-1568.

- [111] L. Cao, G. Zhang, W. Lu, X. Qin, Z. Shao and B. Yi. Preparation of hollow PtCu nanoparticles as high-performance electrocatalysts for oxygen reduction reaction in the absence of a surfactant. *RSC Adv.* 6 (2016) 39993-40001.
- [112] S. N. Stamatina, M. Borghei, S. M. Andersen, S. Veltze, V. Ruiz, E. Kauppinen and E. M. Skou. Influence of different carbon nanostructures on the electrocatalytic activity and stability of Pt supported electrocatalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 8215-8224.
- [113] M. Nadeem, G. Yasin, M. H. Bhatti, M. Mehmood, M. Arif and L. Dai. Pt-M bimetallic nanoparticles (M = Ni, Cu, Er) supported on metal organic framework-derived N-doped nanostructured carbon for hydrogen evolution and oxygen evolution reaction. *J. Power Sources* 402 (2018) 34-42.
- [114] B. Hasa, E. Martino, J. Vakros, G. Trakakis, C. Galiotis and A. Katsaounis. Effect of Carbon Support on the Electrocatalytic Properties of Pt-Ru Catalysts. *Chemelectrochem* 6 (2019) 4970-4979.
- [115] N. R. Elezovic, B. M. Babic, V. R. Radmilovic, L. M. Vracar and N. V. Krstajic. Synthesis and characterization of MoO<sub>x</sub>-Pt/C and TiO<sub>x</sub>-Pt/C nano-catalysts for oxygen reduction. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2404-2409.
- [116] J. Gan, J. Zhang, B. Zhang, W. Chen, D. Niu, Y. Qin, X. Duan and X. Zhou. Active sites engineering of Pt/CNT oxygen reduction catalysts by atomic layer deposition. *J. Energy Chem.* 45 (2020) 59-66.
- [117] R. G. Morais, N. Rey-Raap, R. S. Costa, C. Pereira, A. Guedes, J. L. Figueiredo and M. F. R. Pereira. Hydrothermal Carbon/Carbon Nanotube Composites as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Compos. Sci.* 4 (2020) 1-14.
- [118] T. Yang, D. Pukazhselvan, E. L. da Silva, M. C. Santos, L. Meng, D. Ramasamy, S. Jothi, V. Graça and S. Shi. Highly branched PtCu nanodandelion with high activity for oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 174-179.
- [119] H. El-Deeb and M. Bron. Electrochemical Dealloying of PtCu/CNT Electrocatalysts Synthesized by NaBH<sub>4</sub>-Assisted Polyol-Reduction: Influence of Preparation Parameters on Oxygen Reduction Activity. *Electrochim. Acta* 164 (2015) 315-322.
- [120] S. Ravichandran, N. Bhuvanendran, Q. Xu, T. Maiyalagan, L. Xing and H. Su. Ordered mesoporous Pt-Ru-Ir nanostructures as superior bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction/oxygen evolution reactions. *J. Colloid Interface Sci.* 608 (2022) 207-218.

[121] M. Stojmenović, M. Momčilović, N. Gavrilov, I. A. Pašti, S. Mentus, B. Jokić and B. Babić. Incorporation of Pt, Ru and Pt-Ru nanoparticles into ordered mesoporous carbons for efficient oxygen reduction reaction in alkaline media. *Electrochim. Acta* 153 (2015) 130-139.