



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GRAFITO Y SU
APLICACIÓN COMO SOPORTE DE NANOPARTÍCULAS
DE Pt PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO
(RRO) EN CELDAS DE COMBUSTIBLE**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

M.I.C.A. ELVIA TERAN SALGADO

DIRECTOR(ES): DR. PEDRO A. MÁRQUEZ AGUILAR

DR. DANIEL BAHENA URIBE

SINODALES: DRA. MARINA VLASOVA

DR. OMAR SOLORZA FERIA

DRA. KARINA CUENTAS GALLEGOS

CUERNAVACA, MORELOS

ABRIL 2019



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



"2019, a 100 años del asesinato del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 20 de febrero de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO
EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS "OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GRAFITO Y SU APLICACIÓN COMO SOPORTE DE NANOPARTÍCULAS DE Pt PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO) EN CELDAS DE COMBUSTIBLE" que presenta la alumna **ELVIA TERAN SALGADO**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS** con opción terminal en **TECNOLOGÍA DE MATERIALES**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DRA. MARINA VLASOVA	Aprobado	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	Aprobado	
DRA. VIVECHANA AGARWAL	Aprobado	
DRA. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS	Aprobado	
DR. OMAR SOLORZA FERIA	Aprobado	
DR. DANIEL BAHENA URIBE	Aprobado	
DR. PEDRO ANTONIO MÁRQUEZ AGUILAR	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS



Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Defensoría de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



"2019, a 100 años del asesinato del General Emiliano Zapata Salazar"

ASUNTO: APROBACIÓN DE TESIS

Cuernavaca, Morelos, 20 de febrero de 2019.

C. ELVIA TERAN SALGADO PRESENTE

Por este conducto le notifico que su tesis de Doctorado titulada "OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GRAFITO Y SU APLICACIÓN COMO SOPORTE DE NANOPARTÍCULAS DE Pt PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO) EN CELDAS DE COMBUSTIBLE"

Fue aprobada en su totalidad por el jurado revisor y examinador integrado por los ciudadanos

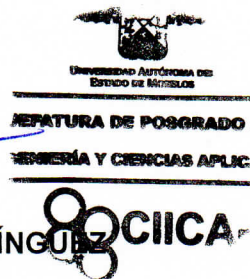
NOMBRE	FIRMA
DRA. MARINA VLASOVA	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	
DRA. VIVECHANA AGARWAL	
DRA. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS	
DR. OMAR SOLORZA FERIA	
DR. DANIEL BAHENA URIBE	
DR. PEDRO ANTONIO MÁRQUEZ AGUILAR	

Por consiguiente, se autoriza a editar la presentación definitiva de su trabajo de investigación para culminar en la defensa oral del mismo.

Sin otro particular aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
Por una humanidad culta
Una universidad de excelencia

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO
EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



RJRD*RSU/nmc

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209
Tel. (777) 329 70 00, ext. 6208 / raquel.sotelo@uaem.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis del óxido de grafito mediante un método electroquímico, usando como electrolitos: H_2SO_4 , H_3PO_4 y HNO_3 . Posteriormente, el grafito electroquímicamente oxidado (GEO- H_2SO_4 , GEO- H_3PO_4 y GEO- HNO_3) fue usado como soporte de nanopartículas de platino (Pt) las cuales fueron sintetizadas por el método de reducción química de sales metálicas. Se estudió el efecto de la oxidación del soporte en la dispersión de las nanopartículas y se evaluó la respuesta catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno (RRO) de los diferentes catalizadores mediante la técnica electrodo disco rotatorio (EDR). Para efectos de comparación las nanopartículas de Pt también fueron sintetizadas sobre carbón Vulcan (Pt/CV) y sobre carbón Vulcan oxidado (Pt/CVO). Los catalizadores Pt/GEO- H_2SO_4 y Pt/CV presentaron mejor actividad catalítica hacia la RRO de acuerdo con los resultados electroquímicos. A estos materiales se les realizó pruebas de estabilidad. Finalmente, el catalizador que resulto ser más estable y activo hacia la RRO fue el Pt/GEO- H_2SO_4 , motivo por el cual fue utilizado como cátodo en un ensamble membrana-electrodo y se evaluó su desempeño en una mono-celda de combustible. Cabe mencionar que las propiedades físicas y morfológicas de los diferentes soportes y catalizadores se evaluaron a través de técnicas como difracción de rayos x (DRX), espectroscopía Raman, espectroscopía foto electrónica de rayos x (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), área superficial BET y conductividad eléctrica.

La tesis se divide en 5 capítulos: el primero se revisan trabajos de investigación previos que se relacionan a este proyecto (antecedentes). Se describe también el planteamiento del problema, la justificación y objetivos. En el capítulo dos se describe los conceptos básicos que sustentan la propuesta del trabajo de investigación. En el capítulo 3 (metodología experimental) se describe el procedimiento para síntesis del GEO y de los diferentes catalizadores. Se describe también los materiales, reactivos y equipos utilizados en las diferentes etapas. El capítulo 4 corresponde a la serie de resultados obtenidos a partir de las síntesis, las técnicas de caracterización y de las pruebas electroquímicas. En el capítulo 5 se presentan las conclusiones y perspectivas correspondientes para esta tesis. Finalmente, se anexa las referencias consultadas y una sección de apéndices que complementan este trabajo de investigación.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of graphite oxide is presented by an electrochemical method, using as electrolytes: H_2SO_4 , H_3PO_4 y HNO_3 . Subsequently, the electrochemically oxidized graphite (EOG- H_2SO_4 , EOG- H_3PO_4 y EOG- HNO_3), was used as a support for platinum nanoparticles (Pt) synthesized by the method of chemical reduction of metal salts. The effect of support oxidation on the dispersion of the nanoparticles was studied, and the catalytic response towards the oxygen reduction reaction (ORR) of the different catalysts was evaluated by means of the rotating disc electrode (RDE) technique. For comparison Pt nanoparticles were also deposited on Vulcan carbon (Pt/VC) and oxidized Vulcan carbon (Pt/OVC). The catalysts Pt/EOG- H_2SO_4 and Pt/VC presented better catalytic activity according to the electrochemical results. Stability tests were performed on these materials. Finally, the catalyst more stable and active towards the RRO was the Pt/EOG- H_2SO_4 . For this reason, it was used as a cathode in a membrane-electrode assembly (MEA) and its performance in a single fuel cell was evaluated. It should be mentioned that the physical and morphological properties of the support and the catalysts were evaluated through X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy. (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), BET surface area and electrical conductivity.

This work is divided into 5 chapters, the first corresponds to the background where previous research works that relate to this project are reviewed. It also describes the approach of the problem, the justification and objectives. In chapter two the basic concepts that support the proposal of the research work are described. Chapter 3 (experimental methodology) describes the procedure for the synthesis of electrochemically oxidized graphite and of the different catalysts. Also describes the materials, reagents and equipment used in the different stages. Chapter 4 corresponds to the series of results obtained from the synthesis, the characterization techniques and the electrochemical tests. In chapter 5, corresponding to the conclusions and perspectives for this thesis are presented. Finally, the references consulted and a section of appendices that complement this research work are attached.

AGRADECIMIENTOS

Es importante para mí agradecer a todas las personas que de una u otra forma han contribuido a la realización de este trabajo.

En primer lugar, quiero agradecer a lo más importante en mi vida: mi familia. A mi esposo Mario, porque todo este tiempo juntos has estado a mi lado, por tu apoyo incondicional, por tu paciencia, por tus consejos y por siempre tener tiempo para mí. Gracias por compartir mis sueños y permitirme ser parte de los tuyos.

A mis padres, por haberme dado la oportunidad de estudiar y gracias a ello pude llegar hasta aquí. Son ejemplo de humildad, de lucha y sobre todo de fortaleza. La vida los ha llevado a despedirse de seres muy queridos, pero a pesar de ello siempre tienen una sonrisa y las ganas de seguir, gracias por ser un ejemplo en mi vida. A mis hermanas por siempre echarme porras, por las pláticas, por las risas, por estar ahí cuando las necesito. Gracias por ser mis amigas y cómplices.

Quiero hacer una mención especial para los que se nos adelantaron en el camino. 23-11-2018, 21-12-2018 y recientemente 10-03-2019, serán fechas que jamás olvidaremos. Duele su partida, pasara mucho tiempo para dejar de llorar, y tal vez nunca dejemos de extrañarlos. Así es la vida, y el destino era que se fueran antes que nosotros, pero nos dejaron una lección de vida, nos enseñaron a luchar hasta el final y sobre todo a no tener miedo. Gracias por todo lo vivido y lo aprendido. Siempre estarán en nuestros corazones.

*“Puedes llorar porque se ha ido, o puedes
sonreír porque ha vivido. Puedes cerrar los ojos
y rezar para que vuelva o puedes abrirlos y ver todo lo que ha
dejado;
tu corazón puede estar vacío
porque no lo puedes ver,
o puede estar lleno del amor
que compartió. Puedes llorar, cerrar tu mente, sentir el
vacío y dar la espalda,
o puedes hacer lo que le gustaría:
sonreír, abrir los ojos, amar y seguir.”*

-DAVID HARKINS

A mis amigos:

A Paulina, Nancy y Luis gracias por amistad incondicional, por las pláticas que parecían no tener fin, por las risas, por sus consejos, por siempre escucharme y alentándome a seguir. Lo mejor que me puedo dejar el doctorado es haber conocido a personas como ustedes, espero que nuestra amistad perdure para siempre.

A José Luis R.R., no tengo como agradecerle todo lo que hiciste por mí durante la estancia en el Cinvestav. Por tu tiempo y paciencia para enseñarme una y otra vez el manejo del laboratorio. Por transmitirme tus conocimientos, por tomar mi proyecto como tuyo. Fuiste un gran maestro en toda la extensión de la palabra, ahora entiendo por qué te dicen *Sensei*. Espero algún día volver a trabajar contigo y así poder regresarte algo de lo que hiciste por mí. Junto con Dani y Adrián hicimos un gran equipo, espero encontrarlos en un futuro no muy lejano. Eres un gran ser humano, gracias por tu amistad.

Agradezco también Al Consejo de Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de doctorado otorgada. Al centro de Investigación en ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) y al programa DICA por permitirme realizar mis estudios de doctorado.

A mis directores, al Dr. Pedro A. Márquez Aguilar por permitirme trabajar en su laboratorio, por darme la libertad de desarrollar este proyecto y por las facilidades otorgadas. Al Dr. Daniel Bahena Uribe por haberme orientado a lo largo del camino, por dedicarme tiempo, por tu apoyo tanto en lo profesional como en lo personal, y sobre todo por haberme mostrado tu confianza desde el principio, gracias por tu amistad. Estoy segura que seguiremos colaborando en futuros trabajos.

Especialmente quiero agradecer al Dr. Rodolfo Cruz Silva que desde aquellas clases de física en la facultad de ciencias químicas e ingeniería (FCQel) hace ya algunos años, me brindo su confianza y su apoyo, primero como profesor y después como asesor de tesis de licenciatura. A pesar de los años transcurridos y de la distancia, el apoyo sigue siendo el mismo. No tengo palabras para agradecer el tiempo invertido en este proyecto que por trámites administrativos no fue posible incluirlo en la lista de jurado. Sin embargo, quiero resaltar que su asesoría fue fundamental para que este trabajo de doctorado se llevara a cabo. Su calidad profesional y humana es muy difícil de

encontrar hoy en día. Gracias por todo lo que ha hecho por mí, espero que sigamos colaborando en futuros trabajos.

A los miembros del comité: Dra. Marina Vlasova y Dra. Karina Cuentas Gallegos por su presencia en cada tutorial y por sus observaciones que ayudaron a enriquecer este trabajo. Al Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín y la Dra. Vivechana Agarwal por su tiempo para revisar esta tesis.

Al Dr. Omar Solorza Feria, por la oportunidad de realizar una estancia de investigación en su laboratorio en el centro de investigación y de estudios avanzados (Cinvestav) en la ciudad de México. Por proporcionarme el material de laboratorio y reactivos necesarios, así como por el acceso a equipos que ayudaron al desarrollo del proyecto. Por sus conocimientos transmitidos, por su apoyo y sobre todo por la confianza que me hicieron sentir parte de su grupo de trabajo. Agradezco todas las facilidades otorgadas.

Al Dr. Jorge Roque del Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica (LANE) del Cinvestav, por los estudios de caracterización por microscopía electrónica de barrido. A Josué Esaú Romero del laboratorio LUME de la Universidad Autónoma de México (UNAM), y a la Universidad de Texas en San Antonio (UTSA) por la caracterización por microscopía electrónica de transmisión.

Al M.C. Marco Antonio Leyva Ramírez del departamento de química del Cinvestav por la caracterización por difracción de rayos X. A la M.C. Alejandra García Sotelo Y a Dr. Mario Pérez del departamento de física por el análisis de muestras mediante espectroscopía Raman y XPS respectivamente.

Al programa nacional de movilidad estudiantil Santander-ECOES por el financiamiento para la estancia de investigación en el Cinvestav.

Al Dr. Felipe F. Castellón Barraza por la oportunidad de realizar una estancia en Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM). Por todo el apoyo brindado en el análisis e interpretación de resultados mediante XPS y al Dr. Eric Flores A. del departamento de nanocatálisis por el análisis de muestras. Al CONACYT por el financiamiento de esta estancia de investigación mediante el proyecto 134593.

A todos muchas gracias, aún queda mucho camino por recorrer y sobre todo por aprender, pero haberme rodeado de tanta gente talentosa, profesional y con gran calidez humana me motivan a crecer y a superarte

ÍNDICE

RESUMEN	ii
ABSTRACT	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
ÍNDICE	vii
LISTA DE TABLAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES	17
1.1 materiales de carbono como soporte de nanopartículas catalíticas	17
1.2 Planteamiento del problema	21
1.3 Justificación	22
1.4 Objetivos	23
1.4.1 Generales	23
1.4.2 Particulares	23
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	24
2.1 Grafito	24
2.2 Compuestos de intercalación de grafito (CIG)	26
2.3 Oxidación química de grafito	27
2.4 Oxidación electroquímica de grafito	28
2.5 Celdas de combustible	31
2.5.1 Pt como principal catalizador en las celdas de combustible	33
2.5.2 Síntesis de nanopartículas de Pt: reducción de sales metálicas	35
2.6 Reacción de reducción de oxígeno (RRO)	36

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	39
3.1 Materiales	39
3.2 Síntesis de grafito electroquímicamente oxidado (GEO)	39
3.3 Síntesis de nanopartículas de Pt soportadas sobre GEO (in situ)	40
3.4 Síntesis de nanopartículas de pt dispersadas sobre GEO (mezcla física)	42
3.5 Caracterización física y morfológica de los materiales	43
3.5.1 Determinación del área superficial BET	43
3.5.2 Conductividad	43
3.5.3 Difracción de rayos X	44
3.5.4 Espectroscopía Raman	44
3.5.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	44
3.5.6 Microscopía electrónica de transmisión	44
3.5.7 Microscopía electrónica de barrido	44
3.6 Caracterización electroquímica de los materiales	45
3.6.1 Preparación de los electrodos	45
3.6.2 Voltamperometría cíclica	47
3.6.3 Electro-oxidación de monóxido de carbono (CO)	47
3.6.4 Reacción de reducción de oxígeno	48
3.6.5 Pruebas de estabilidad	48
3.7 Preparación de ensamble membrana electrodo	48
CAPÍTULO 4: RESULTADOS	52
4.1 Oxidación electroquímica de grafito	52
4.1.1 Caracterización física del GEO mediante DRX, espectroscopía Raman y XPS	58
4.2 GEO y carbón Vulcan como soporte de nanopartículas de Pt	64

4.2.1 Caracterización físico de los catalizadores mediante DRX y XPS	68
4.3 Caracterización electroquímica de los catalizadores	71
4.3.1 Voltamperometría cíclica	71
4.3.2 Electro-oxidación de CO y determinación del área electroquímicamente activa (ECSA)	73
4.3.3 Curvas de polarización y reacción de reducción de oxígeno (RRO). Determinación de la actividad específica y másica	76
4.3.4 Pruebas de estabilidad	81
4.4 Determinación del área superficial BET y conductividad de los soportes GEO-H ₂ SO ₄ y CV-TT	84
4.5 Desempeño del catalizador en una monocelda de combustible (ensamble membrana-electrodo MEA)	87
4.6 Dispersión de las nanopartículas de Pt sobre el GEO (mezcla física)	89
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	92
REFERENCIAS	95
APÉNDICE 1: CARACTERIZACIÓN FÍSICA	106
1.1 Área superficial BET	106
1.2 Conductividad	107
1.3 Difracción de rayos X	107
1.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	108
1.5 Microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión	111
APÉNDICE 2: CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	112
2.1 Preparación de electrodos	112

2.2 Voltamperometría cíclica	112
2.3 Electro-oxidación de CO (determinación del área electroquímicamente activa ECSA)	115
2.4 Curvas de polarización y reducción de oxígeno	116
ANEXO 1	120

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Energías de enlace para cada contribución a partir del espectro C1s para cada muestra. -----	62
Tabla 2: Contenido total de C y O ₂ , y relación C/O para cada muestra. -----	64
Tabla 3: Contenido total de C, O ₂ y relación C/O para cada catalizador. -----	69
Tabla 4: Valor del ECSA y de parámetros relacionados a la oxidación del CO para cada catalizador. -----	75
Tabla 5: Resumen de los parámetros electroquímicos que definen la actividad catalítica. -----	80
Tabla 6: Parámetros electroquímicos después de las pruebas de estabilidad. -----	82
Tabla 7: Área superficial BET y volumen total de poros para los soportes grafito, GEO-H ₂ SO ₄ y CV-TT. -----	85
Tabla 8: Valores de la conductividad obtenida a partir de los diagramas de Bode y Nyquis para los diferentes soportes.-----	86

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1: Alótropos del carbono y materiales usados como soporte de nanopartículas. -----18

Capítulo 2

Figura 1.1: Alótropos e hibridaciones del carbono. -----24

Figura 2.2: a) Estructura cristalina del grafito hexagonal, b) grafito romboédrico, los círculos negros son átomos de carbono que forman una celda unitaria hexagonal, y los círculos de color gris son átomos de carbono con diferente rotación que en conjunto forman al grafito romboédrico. Figuras tomadas de las referencias [35,36] -----25

Figura 2.3: Representación esquemática de los CIG. -----26

Figura 2.4: Proceso para la exfoliación de grafito. Imagen modificada de la referencia [41]. -----27

Figura 2.5: Inserción de grupos funcionales en la estructura del grafito. -----28

Figura 2.6: Diagrama general de una celda de combustible. -----31

Figura 2.7: Celda de combustible de membrana de intercambio protónico. Imagen modificada de la referencia [60]. -----32

Figura 2.8: Actividad hacia la reducción de oxígeno como función de la energía de enlace de oxígeno. Imagen tomada de la referencia [62]. -----33

Figura 2.9: Adsorción de O₂ (esferas negras) sobre Pt (esferas grises): a) y b) Pt (111); c) Pt (100); d) y e) Pt (110). Imagen tomada de la referencia [70].--34

Figura 2.10: Esquema general en para la formación de H₂O, tomado de la referencia [77]. -----38

Capítulo 3

Figura 3.1: a) Electrodo de grafito, b) configuración de la celda electrolítica, c) sistema de filtración por vacío. -----40

Figura 3.2: a) Materiales para síntesis de nanopartículas de Pt, b) mezcla del precursor de Pt con el surfactante, c) adición del GEO, d) reducción de la sal

con NaBH_4 , e) material obtenido después del tiempo de reacción, f) evaporación del solvente después de los lavados del catalizador. -----41

Figura 3.3: Configuración para la mezcla de nanopartículas de Pt sobre GEO. Isopropanol con a) nanopartículas, b) GEO, c) adición de las nanopartículas sobre el GEO gota por gota. -----42

Figura 3.4: Configuración para la determinación de la conductividad eléctrica de los materiales. -----43

Figura 3.5: a) Electrodo de carbón vítreo, b) electrodo pulido a espejo y con diámetro de 6 mm. -----45

Figura 3.6: a) Tinta catalítica, b) alícuota de la tinta catalítica depositada sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo. -----45

Figura 3.7: a) Electrodo estándar de H_2 (RHE), b) malla de Pt (CE). -----46

Figura 3.8: a) celda de vidrio usada para la evaluación electroquímica, b) posición de los electrodos dentro de la celda. -----46

Figura 3.9: Configuración de la celda electroquímica. -----47

Figura 3.10: Aerógrafo para la aplicación de la tinta catalítica sobre la tela difusora. -----49

Figura 3.11: a) Equipo para prensado en caliente, b) ensamble de la membrana polimérica entre las telas difusoras (ánodo y cátodo). -----50

Figura 3.12: a) Monocelda de combustible, b) componentes de la monocelda. -----50

Figura 3.13: Diagrama de los equipos usados para para llevar a cabo el desempeño de la monocelda. -----51

Capítulo 4

Figura 4.1: Micrografía de SEM del electrodo de grafito antes de ser oxidado, a) a menor magnificación se observan cavidades; el recuadro muestra el electrodo prensado y tamaño usado en la celda, b) morfología en capas del electrodo grafito (mayor magnificación). -----52

Figura 4.2: a) Burbujeo en el ánodo como evidencia que se lleva a cabo el proceso de electrólisis, b) comparación del ánodo antes de iniciar la oxidación (0 min.) y después de 5 minutos. -----55

- Figura 4.3:** Oxidación del electrodo de grafito después de 60 min. en una solución 1 M de a) H_2SO_4 , b) H_3PO_4 , c) HNO_3 , d) desgaste final de los electrodos después de la oxidación. -----56
- Figura 4.4:** Micrografías de SEM: a) y b) GEO- H_2SO_4 , c) y d) GEO- H_3PO_4 , e) y f) GEO- HNO_3 . -----57
- Figura 4.5:** Gráficas cronoamperométricas I vs. t aplicando 7 V durante 60 minutos para a) GEO- H_2SO_4 , b) GEO- H_3PO_4 , c) GEO- HNO_3 , d) comparación de las cronoamperometrías de todos los sistemas. -----58
- Figura 4.6:** Difractogramas de rayos X de a) grafito, b) GEO- H_2SO_4 , c) GEO- H_3PO_4 , d) GEO- HNO_3 . -----59
- Figura 4.7:** Espectros Raman para a) grafito, b) GEO- H_2SO_4 , c) GEO- H_3PO_4 , d) GEO- HNO_3 . -----60
- Figura 4.8:** Espectros de alta resolución C1s de XPS para a) grafito, b) GEO- H_2SO_4 , c) GEO- H_3PO_4 , d) GEO- HNO_3 . -----62
- Figura 4.9:** Espectros de alta resolución O1s de XPS para a) grafito, b) GEO- H_2SO_4 , c) GEO- H_3PO_4 , d) GEO- HNO_3 . -----63
- Figura 4.10:** a) Solución del K_2PtCl_6 con $Na_3C_6H_5O_7$ en H_2O , b) reducción del precursor en presencia del carbón. -----65
- Figura 4.11:** Micrografías de TEM que muestran la distribución de los catalizadores a) Pt/grafito puro, b) Pt/GEO- H_2SO_4 , c) Pt/GEO- H_3PO_4 , d) Pt/GEO- HNO_3 , e) Pt/CV-TT, d) Pt/CVO.-----66
- Figura 4.12:** Distribución de tamaño de partícula para los catalizadores (histogramas). -----67
- Figura 4.13:** Difractograma correspondiente a nanopartículas de Pt puro. --68
- Figura 4.14:** Difractogramas para los catalizadores a) Pt/GEO- H_2SO_4 , a) Pt/GEO- H_3PO_4 , c) Pt/GEO- HNO_3 , d) Pt/CV-TT, e) Pt/CVO. -----68
- Figura 4.15:** Espectros de alta resolución C1s y Pt4f para los catalizadores Pt/GEO- H_2SO_4 , Pt/GEO- H_3PO_4 y Pt/GEO- HNO_3 . -----70
- Figura 4.16:** Espectro de alta resolución C1s y Pt4f correspondiente a los catalizadores Pt/CV-TT y Pt/CVO. -----70
- Figura 4.17:** Voltamperometrías cíclicas para los catalizadores a una velocidad de barrido de 50 mv s⁻¹ en una solución 0.1 M $HClO_4$.-----73

- Figura 4.18:** Voltamperograma para la oxidación de CO para cada catalizador.-----74
- Figura 4.19:** Curvas de polarización hacia la RRO para los diferentes catalizadores a 1600 rpm. -----77
- Figura 4.20:** Pendientes Tafel para cada catalizador corregidas por transporte de masa y determinadas en un rango de potencial de 0.85-0.95 V vs. RHE.78
- Figura 4.21:** Parámetros electroquímicos SA y MA determinadas para cada material.-----79
- Figura 4.22:** Curvas de polarización comparando el estado inicial y después de 10,000 ciclos para los catalizadores Pt/GEO-H₂OS₄ y Pt/CV-TT a 1600 rpm y a una velocidad de barrido de 20 mV/s. El recuadro muestra las pendientes Tafel correspondiente al estado inicial y después de 10,000 ciclos. -----81
- Figura 4.23:** Micrografías obtenidas por TEM para el catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ después de los 10, 000 ciclos, a) morfología del soporte, b) distribución de las nanopartículas sobre el soporte, c) tamaño final de nanopartículas después de los ciclos de barrido.-----83
- Figura 4.24:** Isotermas de adsorción del análisis BET para los soportes GEO-H₂SO₄ y CV-TT. El recuadro muestra un acercamiento al isoterma correspondiente al GEO-H₂SO₄. -----84
- Figura 4.25:** Diagrama de Bode obtenido por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para los soportes de carbón. El recuadro muestra la gráfica de Nyquist en el intervalo de frecuencias de 100 kHz a 1 Hz.-----86
- Figura 4.26:** Evaluación del desempeño de una monocelda de combustible a diferentes condiciones de presión y temperatura. -----87
- Figura 4.27:** Rendimiento de una monocelda usando el catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ como cátodo y Pt/C Etek como ánodo (catalizador comercial). -----88
- Figura 4.28:** Desempeño de una monocelda aumentando la carga de Pt en el ánodo.-----89
- Figura 4.29:** Micrografías de las nanopartículas de Pt sintetizadas sin matriz carbonosa, a) distribución de las nanopartículas sobre la rejilla, b) tamaño de nanopartículas.-----90
- Figura 4.30:** Micrografías de TEM del catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ (mezcla física), a) distribución de las nanopartículas de Pt sobre el carbono, b) matriz carbonosa sin partículas soportadas.-----90

Figura 4.31: Curvas de polarización para el catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ a 1600 rpm y una velocidad de barrido de 20 mV/s.-----**91**

Apéndices

Figura A1: Tipos de isothermas de adsorción. Figura tomada de la referencia [106].-----**107**

Figura A2: Espectro de alta resolución C1s, línea negra datos experimentales, línea roja datos ajustados.-----**108**

Figura A3: Ajuste de las variables mediante el programa originPro 9.0.-----**110**

Figura A4: Deconvolución de un espectro de alta resolución C1s.-----**110**

Figura A5: Voltamperometría cíclica para la oxidación-reducción K₃Fe(CN)₆. Figura tomada de la referencia [114].-----**113**

Figura A6: Perfil voltamperométrico del catalizador comercial Pt/C Etek.---**114**

Figura A7: Voltamperograma para la electro-oxidación de CO del catalizador comercial Pt/C.Etek.-----**116**

Figura A8: Curva de polarización del catalizador comercial Pt/C. EteK en el electrolito 0.1 M de HClO₄ a una velocidad de barrido de 20 mV/s a 1600 rpm.-
-----**117**

CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

1.1 Materiales de carbono como soporte de nanopartículas catalíticas

Considerando los problemas actuales de contaminación ambiental, se buscan nuevas tecnologías para disminuir las emisiones contaminantes que tanto daño hacen al planeta. Los materiales de carbono han jugado un papel importante en el desarrollo de energías limpias y sustentables, y se han utilizado como electrodos para supercapacitores, baterías de ion litio, y en celdas de combustible como soportes de nanopartículas [1-4]. Una celda de combustible genera electricidad a partir de dos reacciones: oxidación de un combustible y reducción de oxígeno, ambas necesarias. La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es una limitante ya que presenta una cinética lenta influyendo significativamente en el rendimiento global la celda. El platino (Pt) es el elemento principal usado como catalizador nanoparticulado para acelerar ambas reacciones. Las nanopartículas son depositadas sobre un material de carbono utilizado como soporte. La interacción de las nanopartículas del Pt con el soporte es primordial ya que repercute significativamente en actividad catalítica, así como en la estabilidad y desempeño de la celda. Las funciones principales del soporte son:

- Permitir una óptima distribución del catalizador.
- Facilitar el transporte de masa de reactantes y productos.
- En lo posible, permitir un buen anclaje de grupos funcionales o moléculas dopantes sobre su superficie.

Los materiales derivados del carbono son extensos (**fig. 1.1**), y se caracterizan por poseer buena estabilidad tanto en medio ácido como alcalino; presentan buena conductividad eléctrica y térmica; alta resistencia a la corrosión y gran área superficial; debido a estas características algunos de ellos han sido usados como soportes de nanopartículas catalíticas. Entre los carbones amorfos el negro de carbón es el material más utilizado como soporte de nanopartículas catalíticas. El negro de carbón se divide en negro de humo (también conocido como negro de Hollín) y en **carbón Vulcan (CV)**; estos materiales se producen por la combustión incompleta de los productos derivados del petróleo pero la diferencia en estos materiales radica en su relación superficie-volumen siendo el **CV** el que presenta mayor área

superficial ($250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Además, el **CV** es un material que presenta menos impurezas o residuos orgánicos, por tal motivo es el material más utilizado como soporte de nanopartículas catalíticas. Este material consiste de nanopartículas esféricas de aproximadamente 20-40 nm, tiene alta conductividad y de bajo costo; pero estas características no son suficientes para obtener un catalizador eficiente. La baja área superficial, tamaño de poro, la química funcional superficial, facilidad de corrosión, estructura amorfa etc., repercuten en las propiedades catalíticas de las nanopartículas. Por ejemplo, el **CV** presenta alta resistencia Ohmica y problemas de transferencia de masa que afecta su aplicación en celdas de combustible. Además, es inestable y susceptible a la corrosión bajo las condiciones de operación de la celda (bajo pH, temperatura superior a 80°C , alta humedad). Borup *et al.* menciona que el principal factor para que se lleve a cabo la corrosión del carbono es el potencial aplicado a la celda que va de 0.6 V a 1.4 V [5]. Durante la corrosión del carbono se forman monóxido de carbono (CO) o dióxido de carbono (CO_2) a un potencial de $E=0.3 \text{ V}$ y $E=0.6-0.8 \text{ V}$ respectivamente, provocando que el carbono tenga menos sitios disponibles para aceptar partículas de Pt, por tal motivo las nanopartículas se mueven induciendo a una aglomeración [5,6]. De igual manera Siroma *et al.* encontraron que la corrosión del carbono se lleva a cabo incluso al dejar la celda con un potencial de circuito abierto (OCP). Además, la velocidad de corrosión aumenta por la presencia de especies oxigenadas debido a los subproductos de la reacción [7]. Por esta razón, se busca de alternativas más estables para reemplazar al **CV**.

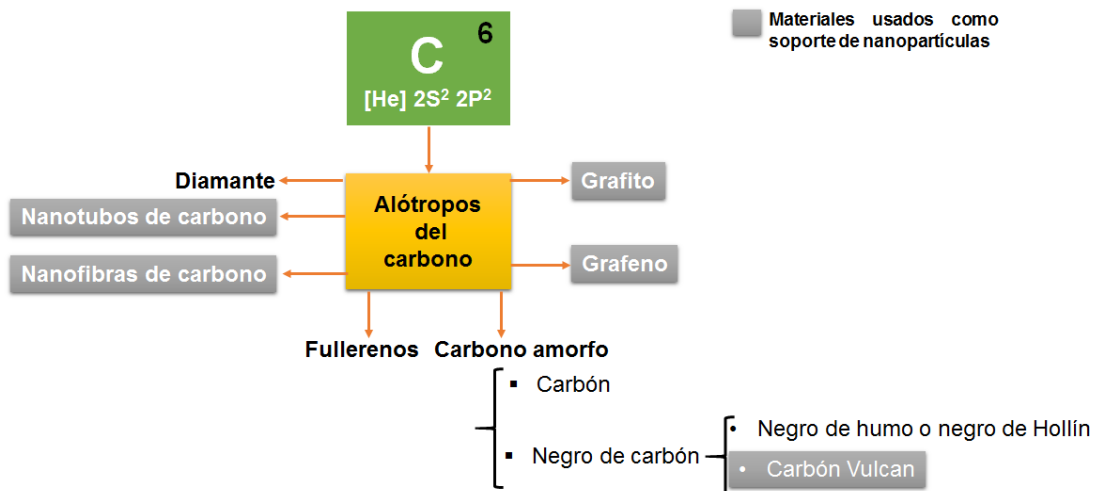


Figura 1.1: Alótropos del carbono y materiales usados como soporte de nanopartículas.

Las estructuras gráficas como grafito, grafeno, nanotubos de carbono etc., se han considerado materiales mucho más estables térmica y electroquímicamente, debido a su alta resistencia a la corrosión. Bajo este concepto los nanotubos de carbono se han usado como soporte de una extensa variedad de materiales [8]. Tang *et al.* depositaron Pt (2-3 nm) sobre los nanotubos preparados por un método *in situ*, esta combinación demostró tener mayor densidad de potencia (595 mW cm^{-2}) comparada con Pt/CV (435 mW cm^{-2}) usando la misma carga de Pt (0.04 mg cm^{-2}) en el cátodo [9]. Ahmadi *et al.* modificaron la superficie de los nanotubos introduciendo azufre (S) en su estructura, en este estudio las nanopartículas de Pt tuvieron un tamaño promedio de 3 nm. Los resultados mostraron alta densidad de corriente y buena estabilidad comparada con el Pt/CV [10]. Según los autores, esto se debe a que el S funciona como sitio de anclaje para las nanopartículas, pero sin reducir la conductividad de los nanotubos. En general, los nanotubos han demostrado tener buenos resultados como soporte de nanopartículas. Sin embargo, una desventaja de los nanotubos es que las técnicas de síntesis actuales no son adecuadas para la producción a gran escala, siendo necesario desarrollar métodos rentables para su producción.

Las nanofibras de carbono son otro material usado como soporte. La estructura de estos materiales puede tener una cavidad muy delgada o incluso carecer de ella. Zheng *et al.* depositaron nanopartículas de Pt (2-3 nm) preparadas por el método de microemulsión [11]. Cuando se comparó con el Pt/CV, el catalizador Pt/nanofibras mostró mejor actividad catalítica a pesar de tener baja área superficial y volumen de poro pequeño. Por otro lado, Zhang *et al.* observaron alta actividad catalítica del catalizador Pt/nanofibras, tanto en medio ácido como en medio alcalino y lo atribuyeron a la morfología de las nanofibras [12]. Steigerwalt *et al.* y Bessel *et al.* observaron que las nanopartículas sobre las nanofibras muestran una mejor actividad hacia la oxidación de metanol y que el catalizador es menos susceptible a la contaminación por CO [13,14]. Cuando se funcionalizan las nanofibras de carbono, estos presentan sitios activos para la adsorción de nanopartículas tanto en los bordes y en el plano basal, pero las nanofibras únicamente presentan sitios activos en los bordes. Las nanofibras además necesitan de algún tratamiento ácido para remover las impurezas metálicas provenientes de la síntesis, que es comúnmente por medio de la descomposición de hidrocarburos sobre partículas metálicas [3].

Recientemente el grafeno y el óxido de grafeno han sido los materiales con mejores resultados para la dispersión de nanopartículas catalíticas [15-17]. El

interés en el uso del grafeno surge debido a su gran área superficial ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y buena conductividad eléctrica (10^6 S cm^{-1}) [15] que permitiría una alta transferencia de electrones para facilitar y hacer más rápida la RRO.

Li *et al.* prepararon Pt/grafeno para la electro-oxidación de metanol con un área electroquímicamente activa de $44.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mientras que para el Pt/CV fue de $30.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [18]. En este trabajo se menciona que el catalizador Pt/grafeno fue superior que el Pt/CV para la oxidación de metanol, sin embargo, no se presentan los valores. Ghosh *et al.* depositaron nanopartículas de Pt sobre grafeno sintetizado por el método de Hummers y fue exfoliado térmicamente a $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. El área superficial BET fue aproximadamente 3 veces mayor que el Pt/CV (751 y $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente). La máxima densidad de potencia fue de 426 mW cm^{-2} y para el CV fue de 314 mW cm^{-2} [19].

El desorden y los defectos en el grafeno actúan como sitios de anclaje para las nanopartículas [20]. Por ejemplo, Jafri *et al.* depositaron nanopartículas de Pt sobre nanoplaquetas de grafeno sintetizado por exfoliación térmica del óxido de grafito, dopado con nitrógeno (N) mediante un tratamiento de plasma. El catalizador obtenido mostró una densidad de potencia de 440 mW cm^{-2} , que fue mayor al Pt/grafeno (390 mW cm^{-2}) [21]. Introducir moléculas sobre la superficie del carbón se promueve un aumento de la energía de absorción del grafeno mejorando con ello la actividad catalítica. El boro (B) es otro heteroátomo usado para dopar y modificar la estructura de banda electrónica del grafeno. Pullamsetty *et al.* sintetizaron Pt/grafeno dopado con B usando el método de poliol modificado, el catalizador presenta alto rendimiento con una densidad de potencia máxima de 560 mW cm^{-2} y 660 mW cm^{-2} at $70 \text{ }^\circ\text{C}$ a una presión relativa de 15 psi [22].

En la mayoría de las aplicaciones en las que el grafeno ha sido estudiado, requiere principalmente de reactividad química. En los sistemas de almacenamiento o generación de energía es de vital importancia construir enlaces químicos, que faciliten una transferencia de carga interfacial para llevar a cabo el proceso electroquímico [20]. Se ha reportado que grupos funcionales basados en oxígeno (grupos carboxílicos, carbonilos, hidroxilos, etc.), en la superficie del carbón juegan un papel importante en la interacción Pt-soporte [23]. Estos grupos funcionales se forman por una serie de tratamiento oxidativos, y tienen la función de ser puntos de anclaje para la formación de nanopartículas con una buena dispersión [24]. L. Şanlı *et al.* sintetizaron Pt sobre óxido de grafeno obtenido por el método de Hummers. El catalizador presento una densidad de potencia máxima de 320 mW cm^{-2} que

es 40% más alta comparada con el Pt/CV [25]. La dispersión del Pt mejora con el aumento de grupos oxigenados en la superficie. Específicamente, la introducción de grupos menos ácidos (CO) ayuda a una mejor interacción del precursor del metal con el soporte previniendo una posterior sinterización de las nanopartículas. Mientras más estables sean los grupos oxigenados más efectivo es el anclaje de nanopartículas de Pt, mejorando la estabilidad térmica del catalizador. En general, el grafeno, grafeno dopado u óxido de grafeno han mostrado tener buenos resultados para la dispersión de nanopartículas, resultando en soportes con buena actividad catalítica. El grafeno puede ser obtenido a partir de grafito; sin embargo, aún se sigue en la búsqueda de un método más sencillo para obtener este preciado material de manera masiva, sin modificar tanto sus propiedades y sin necesitar de un proceso muy complejo. Por otro lado, la oxidación del soporte se refiere a la corrosión del carbono. Esta corrosión lleva a la disminución del rendimiento del catalizador debido a la pérdida acelerada de área superficial activa [26], poniendo en riesgo la estabilidad y durabilidad de la celda. Los principales mecanismos que llevan a la degradación del soporte son: sinterización de partículas catalíticas, disolución del catalizador, y principalmente la corrosión del carbón [27,28]. En este punto, se debe tomar en cuenta que factores como el voltaje aplicado a la celda, cantidad de nanopartículas sobre el soporte, su morfología, adecuada distribución, etc., pueden influir en la corrosión del carbono [26,27,29]. Aparentemente, la presencia de ciertas moléculas adheridas al soporte puede disminuir en gran medida la degradación debido a la corrosión.

1.2 Planteamiento del problema

Una celda de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC- por sus siglas en inglés), son una opción como fuente de energía para distintas aplicaciones que utiliza hidrógeno como combustible para generar electricidad con cero emisiones de gases contaminantes y liberando H₂O y calor como subproducto de reacción. Sin embargo, el problema que obstaculiza la aplicación de estos dispositivos radica en la zona catódica donde la cinética de la reacción es muy lenta, disminuyendo la eficiencia y durabilidad de las celdas de combustible. El catalizador por excelencia ha sido el Pt por ser el material más activo para acelerar las reacciones, no obstante, para igualar las velocidades de reacción en los electrodos, se necesitaría incrementar la cantidad de Pt en el cátodo. Este aumento facilitaría la aglomeración de partículas, disminuyendo los sitios activos para la reacción electroquímica. Además, aumentar la cantidad de Pt aumentaría también el costo de la celda.

Una propuesta para favorecer la cinética de reacción sin aumentar la cantidad de Pt es mejorar la interacción de las nanopartículas de Pt con el material donde son dispersadas (soporte), siendo el **CV** el material más utilizado en la actualidad. Sin embargo, este material de carbono no satisface los requerimientos para su uso en las celdas de combustible. El óxido de grafeno por su versatilidad ha sido una opción como soporte de nanopartículas de Pt, puesto que su gran área superficial y los grupos funcionales oxigenados adheridos en su estructura laminar permite el crecimiento y buena dispersión de nanopartículas. El óxido de grafeno es un material que proviene de la oxidación química de grafito usando agentes oxidantes fuertes como KMnO_4 y KClO_4 , contaminando la red de grafito por iones metálicos (por ej. K^+ y Mn^{2+}) que son difíciles de eliminar [30]. Durante la síntesis del óxido de grafeno se forma ácido permangánico que es extremadamente inestable, explosivo por arriba de los 55°C . Además, la reacción del permanganato de potasio con ácido sulfúrico en una concentración de 50-80% forma ozono. La reacción para formar óxido de grafeno genera una gran cantidad de subproductos ácidos que son difíciles de remover y afectan la conductividad del grafeno.

Una alternativa para oxidar grafito sin dañar considerablemente su estructura es usar un método electroquímico, que tiene como ventaja no necesitar de condiciones especiales de síntesis, por lo cual es fácil de implementar. Otro punto a favor es que existe una amplia variedad de reactivos que no son tan agresivos pero que pueden oxidar al grafito. De esta manera es posible controlar el nivel de oxidación y va a depender del tipo y concentración del reactivo usado. De este modo se puede obtener un soporte de carbono con características ideales para mejorar la interacción entre el Pt y el soporte, dando mejores resultados en estabilidad, durabilidad y respuesta catalítica hacia las reacciones electroquímicas llevadas a cabo en la celda de combustible.

1.3 Justificación

La importancia de esta investigación radica en dilucidar la interacción que existe entre las nanopartículas de Pt sobre el carbón, ya que este factor afecta el desempeño de una celda de combustible. Específicamente, un catalizador que tenga buena estabilidad a la corrosión bajo las condiciones de operación de la celda, pero manteniendo su actividad catalítica son un reto actual en el campo de soportes para catalizadores. Por lo tanto, este trabajo se enfoca en la preparación de un soporte de carbono con ciertas características en su

estructura que permitan un buen anclaje de nanopartículas catalíticas de Pt sobre su superficie, favoreciendo la interacción del Pt con el soporte y por consiguiente mejorando la actividad catalítica. Cabe mencionar que la síntesis del soporte será a partir de un método electroquímico simple, sencillo y de forma rápida sin usar agentes oxidantes de manejo delicado.

1.4 Objetivos

1.4.1 Generales

Obtener un grafito exfoliado y ligeramente oxidado como soporte de nanopartículas catalíticas de Pt y evaluar su respuesta electrocatalítica hacia la RRO en celdas de combustible.

1.4.2 Particulares

- Realizar la oxidación de grafito mediante cronoamperometría como método electroquímico.
- Usar tres diferentes soluciones ácidas para la oxidación electroquímica, posteriormente evaluar el efecto en la morfología y nivel de oxidación del grafito.
- Caracterizar el grafito electroquímicamente oxidado (GEO) por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Sintetizar vía in situ y por separado (mezcla física) nanopartículas de Pt usando el GEO como soporte.
- Caracterizar físicamente los diferentes catalizadores mediante DRX, XPS, TEM.
- Caracterizar con métodos electroquímicos los catalizadores usando la técnica de electrodo disco rotatorio.
- Realizar pruebas de estabilidad electroquímica del material que presente mejor actividad catalítica. Posteriormente, preparar el ensamble membrana-electrodo (MEA) y evaluar su desempeño en una monocelda de combustible polimérica (H_2/O_2).
- Comparar los resultados con un catalizador de referencia comercial.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1 Grafito

El carbono (C) es uno de los elementos que presenta alotropía, es decir diferentes estructuras cristalinas. Entre las alotropías más destacadas, se encuentran: diamante, fullerenos, nanotubos, grafito y grafeno; e incluso el carbono amorfo se ha considerado como otra forma alotrópica del elemento [31]. Estas diferencias se logran debido a que el carbono tiene la capacidad de hibridación de los orbitales atómicos, generando tres tipos de enlaces: sp^3 , sp^2 y sp (**fig.2.1**).

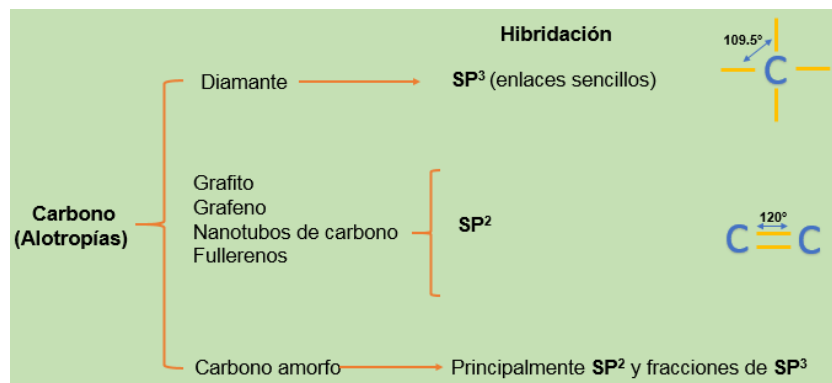


Figura 2.1: Alótopos e hibridaciones del carbono.

El grafito se compone de capas de átomos de C, cada átomo se enlaza a otros tres formando un arreglo hexagonal con hibridación sp^2 . El enlace covalente C-C es un enlace fuerte, motivo por el cual el grafito posee una temperatura de fusión muy alta (aprox. 4300°C). Por otro lado, la fuerza de atracción que mantienen unidas las capas de grafito se denominan *fuerzas de Van der Waals*, estas fuerzas son consideradas fuerzas débiles y mantienen una separación de capas de 3.35 Å. Gracias a esta propiedad Andréy Geim y Konstantín Novosiólov aislaron por primera vez una sola capa de grafito por el método de exfoliación mecánica usando una cinta adhesiva [32]. A este material se le denominó “*grafeno*”, un nuevo material extremadamente delgado (un átomo de espesor) y resistente, buen conductor de la electricidad y del calor que supera a otros materiales. Es transparente y tan denso que ni siquiera el helio puede atravesarlo. Este material ha tenido extensas aplicaciones en diferentes campos por la variedad de propiedades que presenta [15,33].

El grafito natural está constituido por cristales cuya forma, tamaño y orientación pueden variar considerablemente de unos grafitos a otros. Además, presenta impurezas que limitan su uso, lo que obliga a llevar a cabo un proceso de purificación como paso previo a su utilización. Por otra parte, los grafitos sintéticos se preparan por tratamiento térmico (pirólisis y grafitización a alta temperatura) de precursores sólidos de naturaleza orgánica que contienen carbono no grafitico. Esto con el objetivo de obtener lo más cercano a un cristal ideal, por ejemplo: el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, por sus siglas en inglés). Las moléculas carbonosas del precursor dan lugar a la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos los cuales se reorganizan formando unidades básicas estructurales integradas por láminas aromáticas paralelas y a distancias iguales, pero con una orientación aleatoria, lo que se conoce como estructura turboestrática [34]. Posteriormente, tiene lugar la transformación en fase sólida del carbonizado en un material grafitico a elevadas temperaturas. Este proceso se conoce como grafitización y comienza lentamente a ~ 1800 °C y, de manera más rápida, por encima de 2200 °C. Las capas del grafito pueden agruparse de dos maneras diferentes (fig.2.2):

- a) Grafito hexagonal: se apila de la forma ABAB.
- b) Grafito romboédrico: se apila de la forma ABCABC.

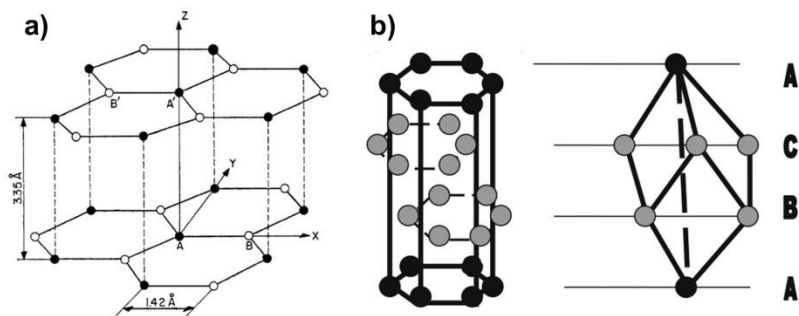


Figura 2.2: a) Estructura cristalina del grafito hexagonal, b) grafito romboédrico, los círculos negros son átomos de carbono que forman una celda unitaria hexagonal, y los círculos de color gris son átomos de carbono con diferente rotación que en conjunto forman al grafito romboédrico. Figuras tomadas de las referencias [35,36].

El grafito hexagonal es la forma más común ya que es más estable térmicamente en comparación con el grafito romboédrico. El grafito posee alto grado de anisotropía, es decir algunas de sus propiedades varían dependiendo la dirección en que son examinadas. Por ejemplo, es mucho mejor conductor

térmico y eléctrico en la dirección de las láminas aromáticas (plano basal a) que en dirección perpendicular (plano c) [36]. Su conductividad se atribuye a la gran cantidad de electrones deslocalizados que existen entre sus láminas y que están libres para moverse a lo largo del plano basal, pero no en plano perpendicular debido a la separación entre las capas. Este efecto es el mismo para las propiedades térmicas, los fonones son capaces de propagarse muy rápidamente en el plano basal que en el plano perpendicular.

El grafito puede presentar defectos como vacancias atómicas en la red, defectos de empaquetamiento, inserción de moléculas entre las capas etc. Estas características pueden ser de importancia para algunas aplicaciones prácticas como: resistencia mecánica, conductividad eléctrica, almacenamiento de energía, entre otras, ya que a menudo los defectos mejoran el rendimiento de los materiales de carbono [20].

2.2 Compuestos de intercalación de grafito (CIG)

Recordemos que el enlace entre las láminas de grafito es débil, por tal motivo es fácil insertar moléculas o iones en los espacios de sus capas. Los compuestos de intercalación de grafito son aquellas moléculas huésped dentro de las redes del grafito (**fig.2.3**). Desde hace tiempo, ha existido interés por los CIG debido a su importancia como catalizadores y electrodos para baterías.

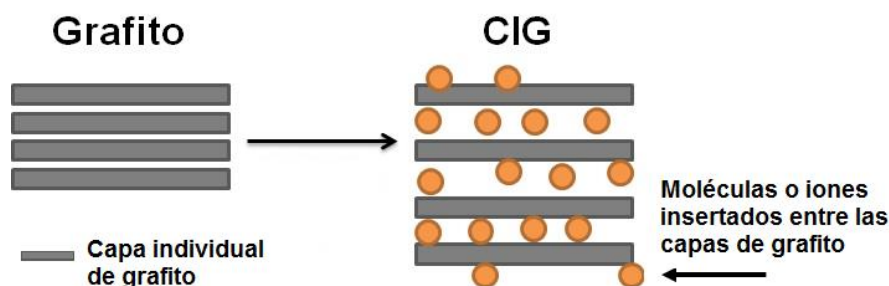


Figura 2.3: Representación esquemática de los CIG.

Los CIG se dividen en dos grupos: aceptor y donador de electrones. En los compuestos de intercalación aceptores de electrones, el grafito pasa por un proceso de oxidación para después poder aceptar intercalantes aniónicos (NO_3^- , HSO_4^- , etc.) [37]. Por otro lado, en los CIG tipo donador, el grafito se reduce para aceptar intercalantes catiónicos como: $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, Br_2 , I_2 ,

ICI, etc., esto puede llevarse a cabo en fase líquida o de vapor en un proceso lento que dura horas o días [38].

También se puede tener CIG ternarios, cuando ambos intercalantes (tipo donador y aceptor) se introducen entre las capas de grafito [37,39]. A partir de que Schafhäütl en 1841 reportó por primera vez compuestos de intercalación, se han producido una serie de métodos para producir CIG, que incluyen métodos químicos, electroquímicos y fotoquímicos. La introducción de especies en el grafito se divide por etapas, la etapa 1 ($n=1$) es cuando existe una capa de grafito entre dos capas de moléculas intercaladas. La etapa $n=2$, tiene dos capas de grafito entre cada capa de moléculas intercalantes, y así sucesivamente [40]. Desde la etapa $n=1$ se aumenta el espacio entre las capas de grafito, favoreciendo a una exfoliación (**fig.2.4**).

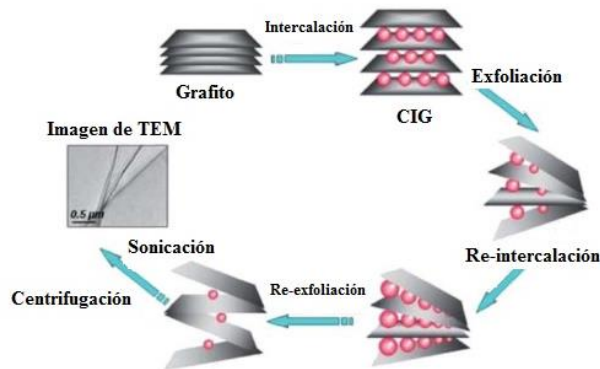


Figura 2.4: Proceso para la exfoliación de grafito. Imagen modificada de la referencia [41].

2.3 Oxidación química de grafito

El óxido de grafito consiste en la inserción de grupos funcionales oxigenados (epóxidos, hidroxilos, carboxilos, etc.), tanto en los planos basales como en los bordes de la estructura del grafito (**fig.2.5**). Estos compuestos fueron sintetizados por primera vez en 1855 por Brodie, pero en recientes años ha despertado el interés por este material debido a que sirve como precursor para la obtención de óxido de grafeno reducido. La oxidación por métodos químicos son los procesos más utilizados ya que son eficientes para la producción de óxido de grafito (OG). Los métodos químicos incluyen: método de Brodie, Staudenmaier y el más comúnmente usado el método de Hummers o Hummers modificado. Estos métodos químicos consisten en la utilización de

ácidos y agentes oxidantes fuertes para la oxidación de grafito. Brodie utilizó KClO_4 para oxidar una suspensión de grafito en HNO_3 [42].

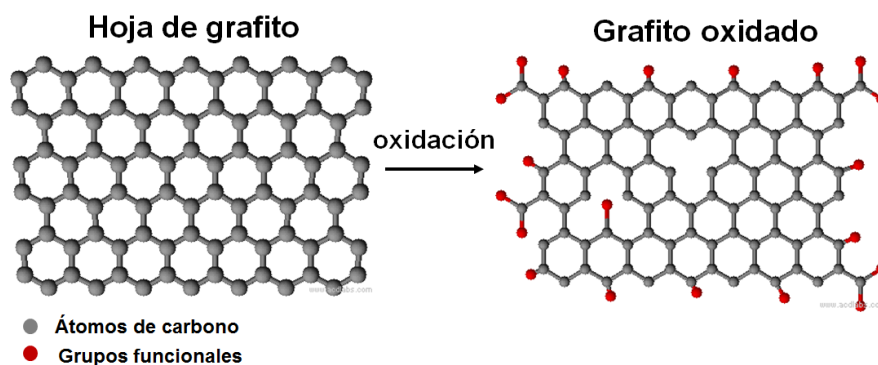


Figura 2.5: Inserción de grupos funcionales en la estructura del grafito.

Tiempo después Staudenmaier mejoró la preparación de Brodie adicionando H_2SO_4 concentrado, aumentando la acidez de la mezcla [43]. Posteriormente, Hummers y Offeman desarrollaron una alternativa para el método de oxidación, consistió en hacer reaccionar al grafito en una mezcla de permanganato de potasio y ácido sulfúrico concentrado, alcanzando niveles de oxidación similares al GO de Brodie y Staudenmaier [44]. Estos métodos son muy populares debido a su escalabilidad y alto rendimiento. Sin embargo, dado que se utilizan agentes oxidantes fuertes, la red de grafito sufre de contaminación por iones metálicos (por ej. K^+ y Mn^{2+}) y son difíciles de eliminar; además, se presentan huecos en los planos basales del carbono por la fuerte oxidación con KMnO_4 y KClO_4 , estos defectos estructurales afectan la conductividad eléctrica de las hojas de grafeno [30].

2.4 Oxidación electroquímica de grafito

En el campo de la síntesis de materiales se deben de considerar factores como costo de producción, escalabilidad, reproducibilidad y calidad del material. Además de la oxidación química, existen otras alternativas para la oxidación de grafito sin dañar considerablemente la estructura del material y con menor costo de producción. La oxidación electroquímica es un ejemplo de ello, y consiste en aplicar un potencial a un electrodo de grafito que está sumergido en una solución electrolítica. La configuración experimental que se usa para este método contiene: un electrodo de trabajo que puede ser barras de grafito, láminas, HOPG, etc., un contraelectrodo (barra de grafito o malla de platino), electrolito (acuoso u orgánicos) y finalmente una fuente de alimentación.

La primera etapa en este proceso es la formación de compuestos interlaminares o CIG, que ocurre al aplicar un voltaje positivo y la corriente que pasa a través del electrodo retira electrones del grafito creando una carga positiva. Esta carga fomenta una intercalación de aniones entre las capas de grafito creando los CIG y aumentando el espacio entre las capas. Después, moléculas de H₂O son co-intercaladas entre las capas y lleva a la descomposición química de CIG para dar paso a la formación del óxido de grafito [45].

La oxidación/exfoliación electroquímica de grafito está fuertemente relacionada con la estructura del precursor y de su pureza. Entre los materiales usados como electrodos se encuentran: grafito pirolítico altamente orientado (highly oriented pyrolytic graphite-HOPG) que es el material más cristalino; también se han usado hojuelas, papel, barras de grafito etc. Liu *et al.* experimentaron usando barras de grafito extraída de los lápices, tanto en ánodo como en cátodo [46]. Aunque su configuración de síntesis fue eficiente con una velocidad de exfoliación alta, el óxido de grafito obtenido presentó una amplia variedad en tamaño y espesor. Los grafitos en barra tienen en su composición un aglutinante que les permite permanecer sólidos, pero se convierte en una impureza en el grafito. Por otro lado, los materiales con una mayor orientación (HOPG) tienen menor grado de impurezas lo cual es benéfico para obtener un óxido de grafito con mejor morfología, pero debido al proceso de obtención de los grafitos puros o cristalinos son precursores más costosos. Botas *et al.* mencionan que un óxido obtenido a partir de un grafito menos cristalino tendrá una mayor porción de grupos hidroxilos y carboxilos, mientras que un óxido obtenido de un grafito cristalino predominará grupos epóxidos [47]. Es decir, un factor importante que definirá las características de los grupos funcionales oxigenados presentes en la estructura del grafito será el precursor de carbono.

El electrolito es otro parámetro importante para la oxidación, se han utilizado: líquidos iónicos, ácidos acuosos (HBr, HCl, H₂SO₄, HClO₄, HNO₃) o sales inorgánicas acuosas ((NH₄)₂SO₄, NaSO₄, K₂SO₄) [48-51]. Su *et al.* utilizaron una solución electrolítica mezclando H₂SO₄ + KOH aplicando un voltaje de 2.5 V durante los primeros segundos para humedecer la superficie del electrodo y después para activar y oxidar al grafito aumentaron el voltaje hasta 10 V [52]. Como resultado obtuvieron hojas de óxido grafeno de 30 μm de tamaño. Al optimizar los parámetros, observaron que a un pH extremadamente bajo el H₂SO₄ produce una gran cantidad de defectos sobre la hoja de grafeno, pero

al adicionar el KOH para aumenta el pH la velocidad de oxidación disminuye. Por otro lado, Parvez *et al.* reportaron la oxidación de grafito aplicando un voltaje de 10 V usando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaSO_4 , NH_4Cl , NaNO_3 , entre otras soluciones, con el objetivo de estudiar su efecto sobre la oxidación, y encontraron que los iones sulfato (SO_4^{2-}) muestran mejor eficiencia en la oxidación que otros iones [53]. La concentración en los electrolitos también es importante, en este mismo estudio cuando la concentración de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ es menor a 0.01 M, menos del 5% del grafito fue exfoliado, es decir, su nivel de oxidación fue muy bajo. Cuando la concentración aumentó hasta 1 M, el rendimiento fue del 75%, pero al aumentar la concentración del electrolito hasta 3 M y 5 M el rendimiento disminuyó hasta el 50%. Por otra parte, al usar H_2SO_4 en un rango de concentración de 1 M a 5 M se obtuvo una baja eficiencia de grafito oxidado/exfoliado, debido a que una mayor concentración del ácido genera grandes partículas de grafito, pero si la concentración de ácido es baja la eficiencia de exfoliación es menor debido a que reduce el número de iones disponibles para introducirse entre las capas de grafito. Estos estudios sugieren la importancia del equilibrio de la composición del electrolito. El ácido proporcionará los iones para la introducción entre las capas grafito mientras que el H_2O produce radicales hidroxilos que ayuda a la intercalación, oxidación y a una posterior exfoliación. Por lo tanto, el nivel de oxidación del grafito dependerá tanto de la concentración del ácido, así como de la cantidad de H_2O utilizada.

Una limitación de este método radica en la distribución ineficaz de la corriente eléctrica a todas las capas de grafito, especialmente después de la expansión inicial; esto impide que la intercalación y oxidación electroquímica no sea completa; esto se convierte en un desafío para producir grafito electroquímicamente oxidado con alta reproducibilidad [40]. A pesar de ello, la oxidación electroquímica en una técnica fácil de implementar, además se puede controlar el nivel de oxidación eligiendo el tipo y concentración del electrolito adecuado. Por tal motivo, se ha convertido en un método de síntesis para muchas aplicaciones como adsorción de gases, supercapacitores, celdas de combustible etc., ya que los grupos funcionales sobre la superficie del grafito sirven como sitios de anclaje para el crecimiento o dispersión de nanopartículas, también se puede dopar químicamente al grafito con moléculas como nitrógeno o boro [54,55].

Por todo lo anterior, es importante optimizar cada parámetro que involucra el proceso electroquímico como lo es el precursor de grafito, electrolito, voltaje

aplicado etc., que son un factor importante en las características finales del material obtenido [48,56,57].

2.5 Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que genera electricidad a partir de la reacción de oxidación de un combustible en el ánodo, y la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo. Los electrodos en la celda de combustible (ánodo y cátodo) se componen por partículas catalíticas de tamaño nanométrico soportadas sobre un material de carbón; este catalizador como ánodo acelera la reacción de oxidación del combustible liberando protones (p^+) y electrones (e^-). Los e^- fluyen al circuito eléctrico (corriente eléctrica), mientras que los protones pasan a través del electrolito. Ambos (e^- y p^+) llegan al cátodo donde reaccionan con el oxígeno del aire, llevando a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO), este proceso genera H_2O y calor como subproducto de reacción (**fig. 2.6**).

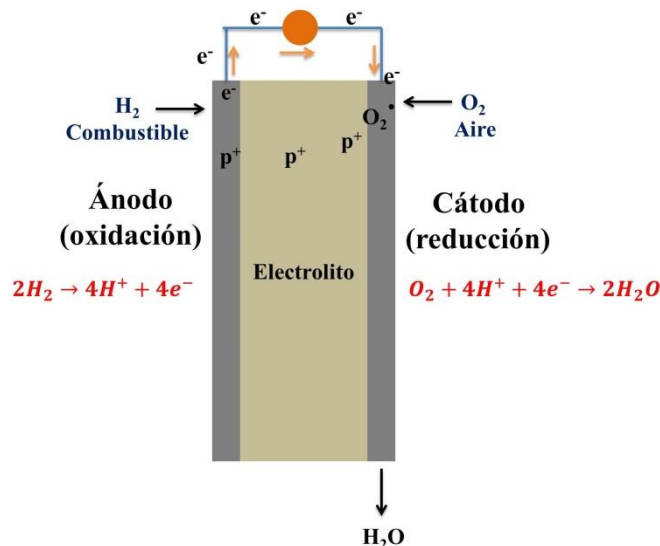


Figura 2.6: Diagrama general de una celda de combustible.

Estos dispositivos electroquímicos se dividen de acuerdo al combustible suministrado (hidrógeno, metanol, etanol, biogás etc.), al electrolito usado e incluso de acuerdo a la temperatura de operación. Entre los principales tipos de celdas se encuentra: celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC-Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), estos dispositivos ofrecen mejores perspectivas en el campo de la automotriz, o para muchas aplicaciones pequeñas para reemplazar las baterías (**fig.2.7**). Se ha

comprobado que el hidrógeno presenta los mejores desempeños comparada a los otros combustibles. El H_2 es considerado un combustible con cero emisiones para el uso en motores internos o para propulsar vehículos y dispositivos eléctricos; puesto que tiene un alto contenido energético de 120 kJ/g, superando el valor de la gasolina y del gas natural (45 kJ/g y 50 kJ/g, respectivamente).

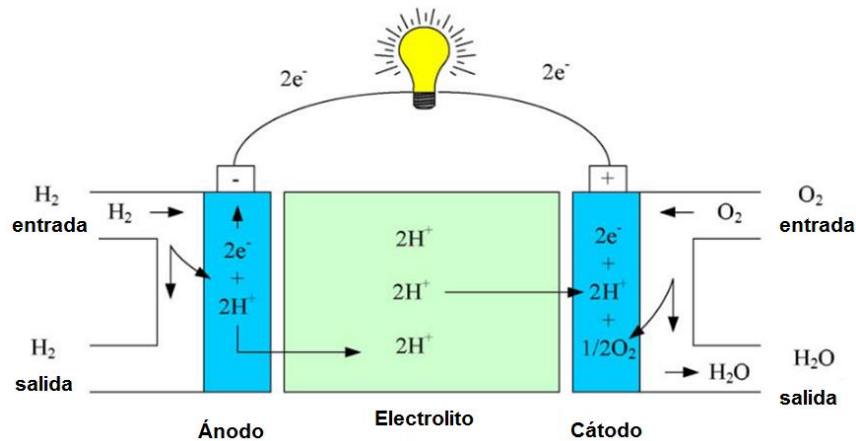


Figura 2.7: Celda de combustible de membrana de intercambio protónico. Imagen modificada de la referencia [60].

Por otro lado, las celdas de combustible utilizan una membrana polimérica (electrolito sólido) para la transferencia de protones (H^+). La membrana polimérica más utilizada recibe el nombre de Nafion (polímero sulfonado derivado del teflón), cuya función es proporcionar buena conductividad iónica ya que permite el paso de H^+ con algunas moléculas de agua del ánodo hacia el cátodo para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno [58]. Estas membranas presentan una estabilidad térmica a temperaturas no mayores de 100°C y pueden resistir moderadamente a agentes oxidantes o reductores. Otras membranas poliméricas usadas son: membranas de óxidos de polietileno (PEO), sin embargo, no poseen buena conductividad [59]. Por otro lado, las membranas de poli(eter-cetona) sulfonada (PEEK), han demostrado tener resultados prometedores ya que pueden operar a temperaturas mayores a 100°C , y debido a su estructura se puede disminuir el efecto “crossover” que es común en estos dispositivos [59]. El efecto “crossover” se produce cuando el combustible sin ser oxidado pasa a través de la membrana polimérica llegando hasta el cátodo e interfiriendo con la reacción de reducción y disminuyendo el rendimiento de la celda. Existen otras celdas como: celdas de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell), celdas de combustible de ácido fosfórico

(Phosphoric Acid Fuel Cell), celdas alcalinas (Alkaline Fuel Cell), celdas de carbonatos fundidos (Molten Carbonates Fuel Cell), entre otras. Sin embargo, las PEMFC operan a temperaturas relativamente bajas (80°) alcanzando alta densidad de potencia y son adecuadas para su uso en automóviles [60].

2.5.1 Pt como principal catalizador en las celdas de combustible

El principal objetivo de las partículas catalíticas en la celda es acelerar las reacciones electroquímicas (oxidación-reducción), puesto que la velocidad de estas reacciones determina el desempeño global. El Platino (Pt) es el mejor catalizador por excelencia, y es comúnmente usado en las PEMFC para acelerar las reacciones en los electrodos. Un buen catalizador debe conseguir un enlace lo suficientemente fuerte con las moléculas de oxígeno para lograr que la reacciones se lleven a cabo, pero a su vez debe ser un enlace lo suficientemente débil para dissociar el producto y que los intermediarios de reacción no envenenen el catalizador (Principio de Sabatier [61]). El Pt es el metal que presenta un buen enlace con el oxígeno y a su vez es el material más activo para la RRO como se muestra en la **figura 2.8**.

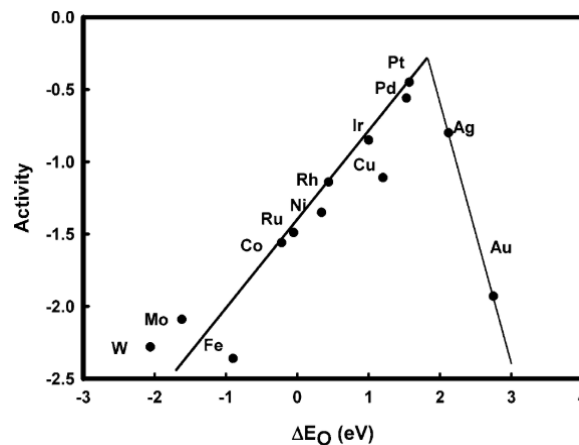


Figura 2.8: Actividad hacia la reducción de oxígeno como función de la energía de enlace de oxígeno. Imagen tomada de la referencia [62].

La Teoría del Funcional de Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), ha estudiado la actividad catalítica en términos de energía de enlace con el oxígeno sobre las diferentes orientaciones preferenciales del platino: Pt (111), Pt (110) y Pt (100) [63,64]. A partir de estos estudios se ha comprobado que la adsorción más favorable del oxígeno ocurre de acuerdo al modelo de puente para las diferentes fases del Pt (**fig.2.9**). Por otro lado, la protonación y transferencia de un electrón hacia el O_2 es la etapa determinante de la

velocidad de la RRO. Por otra parte, el peróxido de hidrógeno adsorbido sobre el Pt es inestable, por lo que este evoluciona a H_2O y oxígeno molecular. El Pt es un metal poco abundante y de costo elevado, y su uso en celdas de combustible ha impedido la pronta comercialización de tecnología, por tal motivo se necesita disminuir la cantidad utilizada de Pt pero sin afectar la actividad catalítica. Hasta el momento existen tres maneras de lograr este propósito:

1. Modificando la morfología de las nanopartículas (cubos, octaedros, etc.) ya que las partículas con alto índice de facetamiento presentan una mayor actividad catalítica [65-67].
2. Cambiando las propiedades electrónicas del Pt, es decir, combinando el Pt con algún otro metal de transición (de menor costo) para formar compuestos bimetálicos (Pt-Pd, Pt-Ni, etc.) o trimetálicos (Pt-Cr-Cu, etc), que promueven una actividad catalítica mejorada y disminuyendo la cantidad del Pt [61,68].
3. Mejorando la interacción del Pt con el soporte que normalmente es un material de carbón. Esta interacción tiene una influencia en la actividad catalítica, proporcionando un mayor rendimiento de la celda [69].

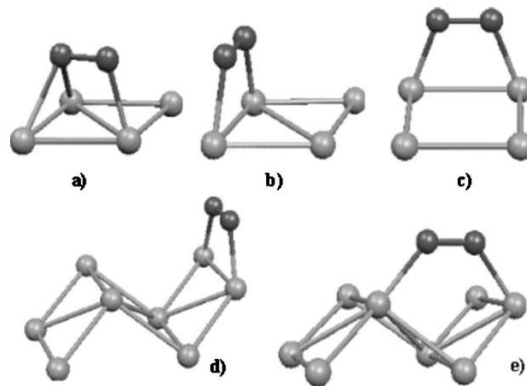


Figura 2.9: Adsorción de O_2 (esferas negras) sobre Pt (esferas grises): a) y b) Pt (111); c) Pt (100); d) y e) Pt (110). Imagen tomada de la referencia [70].

Con respecto a este último punto, se desea lograr un buen anclaje de las nanopartículas de Pt y una buena dispersión en el soporte de carbono en celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFC), ya que esto tendrá un efecto sobre el rendimiento electrocatalítico. De lo contrario, las partículas tienden a crecer en partículas más grandes durante la operación de PEMFC debido a que las nanopartículas de Pt tienen una alta energía de superficie que las vuelve termodinámicamente inestable y con tendencia a

agregarse [71]. El crecimiento de las nanopartículas sigue dos mecanismos: el primero se conoce como maduración de Ostwald y consiste en la disolución de cristales pequeños que después vuelven a depositarse en cristales más grandes, y el segundo mecanismo es la migración de partículas de Pt para después coalescer [71,72]. Estas son las causas fundamentales de la degradación del catalizador y del bajo rendimiento de la celda como consecuencia del débil anclaje de las nanopartículas de Pt sobre la superficie del carbono [23].

2.5.2 Síntesis de nanopartículas de Pt: reducción de sales metálicas

Se han reportado diferentes métodos para la preparación de catalizadores (Pt/C), entre los más comunes se encuentran:

- 1) Reducción de sales metálicas con boro hidruro de sodio (NaBH_4), ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), etilenglicol etc. [25].
- 2) Método poliol [22].
- 3) Molienda mecano-química de altas energías [73].
- 4) Síntesis asistida con sonoquímica, entre otros [74].

La síntesis de nanopartículas consiste básicamente en seis etapas: disolución, reducción, nucleación, crecimiento, aglomeración y estabilización [66,75]. En **la disolución** por el método de reducción química, el precursor debe ser perfectamente soluble en H_2O , etilenglicol (EG), tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), etanol o 2-propanol, etc. También es importante el uso de un estabilizador coloidal para tener el control sobre el tamaño de partícula, ya que estos compuestos se adhieren a los cationes metálicos y por impedimento estérico o electrostático evitan una posible aglomeración de las nanopartículas. Entre los agentes estabilizantes se encuentran: polivinilpirrolidona (PVP), dodecil sulfato de sodio (NaDS), sales cuaternarias como TBAB o CTAB, líquidos iónicos, etc. **La reducción** se lleva a cabo al adicionar un agente reductor a la sal metálica previamente disuelta. Los reductores comúnmente usados son: borohidruro de sodio (NaBH_4), ácido cítrico, citrato de sodio, hidracina, etilenglicol, ácido oleico, oleilamina, etc. Estos compuestos tienen la finalidad de donar electrones para reducir los iones metálicos y formar átomos metálicos (ej. Pt^0) [66]. La etapa de **nucleación** es cuando los átomos metálicos formados colisionan para formar pequeños núcleos (semillas de nucleación), en forma irreversible. A partir de estos clústeres el crecimiento continuará a medida que se mantenga el suministro de átomos, formando una partícula. **La aglomeración** se lleva a cabo cuando

las partículas colisionan entre sí para formar una partícula más grande. Para evitar la aglomeración, las moléculas estabilizadoras se adsorben sobre la superficie de la partícula. Finalmente, la reacción termina cuando la partícula adquiere su forma más estable y queda totalmente suspendida en forma coloidal en solución o perfectamente dispersado sobre el carbón (etapa de **estabilización**).

Es importante tomar en cuenta que los reductores tienen un efecto sobre el tamaño de las nanopartículas. Por ejemplo, Şanlı *et al.* mencionan que cuando utilizan etilenglicol como reductor se obtiene una buena dispersión y un tamaño de partícula promedio de 1.9 nm. Pero cuando utilizó NaBH_4 obtuvo aglomerados y un tamaño promedio de 15 nm, y con ácido ascórbico obtuvo aglomerados aún más grandes (alrededor de 31 nm). Sin embargo, cuando utilizó una combinación de reductores como el etilenglicol con el ácido ascórbico se obtuvo una buena dispersión y un tamaño promedio de partícula de 2-3 nm [25]. Por lo tanto, es importante considerar los efectos del tipo de reductor utilizado durante la síntesis.

Por otro lado, el precursor de Pt también es importante para la síntesis de nanopartículas. Se han empleado principalmente ácido hexacloroplatinico (H_2PtCl_6), tetracloroplatinato de potasio (K_2PtCl_4), hexacloroplatinato de sodio (Na_2PtCl_6), etc. En términos de tamaño de partícula y dispersión sobre el carbón se han obtenido mejores resultados cuando se usa H_2PtCl_6 . En general, el rendimiento de un precursor dependerá de factores como la solubilidad y estabilidad térmica. El precursor H_2PtCl_6 , presenta mejor solubilidad en solventes polares y presenta baja temperatura de descomposición, lo cual es benéfico para obtener partículas pequeñas [25,76].

La finalidad es buscar una mejor interacción del soporte con las nanopartículas que facilite la accesibilidad hacia la superficie del catalizador para una mejor transferencia de electrones, y que genere buen rendimiento y durabilidad de la celda de combustible. Sin embargo, hasta el momento los problemas de costo y durabilidad sigue siendo un desafío tanto del catalizador como del soporte.

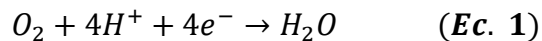
2.6 Reacción de reducción de oxígeno (RRO)

En una celda de combustible existen dos reacciones: la reacción de oxidación del combustible (ROH) y la reacción de reducción del oxígeno (RRO). La velocidad de las reacciones depende de dos factores: la velocidad a la cual se

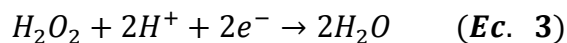
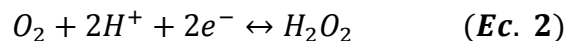
transfieren los electrones desde el electrodo a las especies reactantes o viceversa, y la velocidad con la que las especies reactantes llegan a la superficie y los productos se alejan al seno de la solución, este proceso se asocia al transporte de masa [13,16]. El transporte de masa se puede controlar por medio los materiales que componen una celda de combustible o mediante las condiciones de operación. La transferencia de electrones es un proceso más complicado, involucra la constante de velocidad de reacción con la estructura molecular de los reactantes y las características del medio de reacción.

En una PEMFC donde se utiliza hidrógeno como combustible, la ROH es un proceso muy rápido ya que el gas requiere de muy poca energía para descomponerse. Por el contrario, la RRO en el cátodo, es una reacción con una cinética lenta, debido a que el enlace O-O del oxígeno requiere de una alta energía para ser disociado. Como consecuencia, esta reacción es al menos tres órdenes de magnitud más lenta que la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH). Este efecto produce un alto sobrepotencial a la celda. La RRO se puede llevar a cabo de dos maneras [77]:

- 1) Mediante un mecanismo directo sin intermediarios de reacción, únicamente involucrando la transferencia de $4e^-$ para formar H_2O (constante de velocidad k_1), de acuerdo a la siguiente ecuación:



- 2) Mediante una reducción en serie o de $2e^-$, para formar peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con una constante de velocidad k_2 , seguida de la reducción del H_2O_2 para formar H_2O (k_3):



El esquema general más aceptado para la formación de H_2O se presenta en la **figura 2.10**. De ambas reacciones, se trata de evitar la segunda, puesto que la formación de H_2O_2 es perjudicial para la celda ya que el peróxido es altamente oxidante y puede degradar la membrana polimérica (electrolito), disminuyendo el desempeño y por ende la estabilidad de la celda.

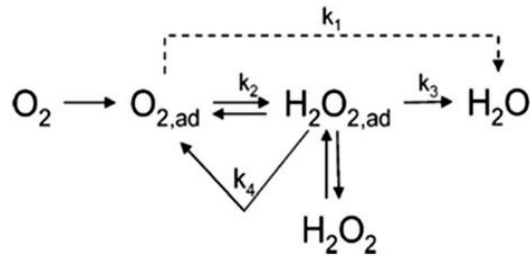


Figura 2.10: Esquema general en para la formación de H_2O , tomado de la referencia [77].

Para cada velocidad de reacción se requiere de un potencial estándar en medio ácido para llevar acabo las reacciones electroquímicas:

$$k_1 \rightarrow E^0 = 1.23 \text{ V vs. RHE} \quad (\text{Ec. 4})$$

$$k_2 \rightarrow E^0 = 0.67 \text{ V vs. RHE} \quad (\text{Ec. 5})$$

$$k_3 \rightarrow E^0 = 1.77 \text{ V vs. RHE} \quad (\text{Ec. 6})$$

Es preciso mencionar que aún se desconoce a ciencia cierta que factor lleva a la formación de H_2O_2 . Por ejemplo, Yang *et. al* [78] propone que la formación de H_2O_2 aumenta con la disminución del tamaño de partícula (aumento en la distancia interpartícula). Es decir, cuando las especies de H_2O_2 formadas no están en contacto cercano con algún sitio activo de la partícula catalítica la molécula puede difundir hacia la solución sin ser reducida. Otra teoría propuesta por Shao *et. al* [79] sugiere que las para partículas catalíticas pequeñas (menor a 3 nm), tienen sitios activos que pueden perfectamente bloquear especies oxigenadas, previniendo la formación de H_2O_2 formado durante la RRO. Hasta el momento se desconoce con exactitud qué efecto es el que predomina, pero en general se considera que el tamaño de partícula, la morfología de la superficie e interacción del Pt con el soporte estarán vinculados con la actividad catalítica de la celda de combustible.

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Para la oxidación electroquímica de grafito se utilizaron barras de grafito de 0.5 cm de diámetro y 10 cm de longitud (ATL S.A de C.V), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95-98%, *sigma aldrich*), ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85%, *Vetec*) y ácido nítrico (HNO_3 , 70%, *sigma aldrich*), como electrolitos. Para la preparación de los electrolitos se utilizó H_2O desionizada. Se utilizó un potencióstato SP-200 Biologic y una fuente de poder de corriente directa (*Agilent HP Keysight E3610A*) adaptado a un multímetro (PC-link *Steren*) para la adquisición de datos.

La síntesis de nanopartículas de Pt se llevó acabo utilizando los siguientes precursores: hexacloroplatinato de potasio (K_2PtCl_6 , 98 %) como precursor de Pt, citrato de sodio tribásico dihidratado ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%) como surfactante y boro hidruro de sodio (NaBH_4 , 98%) como agente reductor. Estos reactivos se obtuvieron de la marca comercial *Sigma Aldrich*. Para comparar el grafito electroquímicamente oxidado (GEO) como soporte de nanopartículas, se utilizó el carbón Vulcan XC-72R (*Cabot corporation*) como material de referencia. Para las mediciones electroquímicas se utilizó HClO_4 como electrolito utilizando H_2O ultra pura obtenida de un sistema de purificación de agua *Simplicity® MilliQ*. Se usó un bi-potencióstato *Autolab PGSTAT302N* acoplado a un sistema electrodo de disco rotatorio (EDR), *Pine Instruments*.

3.2 Síntesis de grafito electroquímicamente oxidado (GEO)

El método de síntesis del óxido de grafito se realizó en una celda electrolítica, la cual tiene cuatro principales componentes (**fig.3.1**): ánodo (electrodo que se oxida), cátodo (electrodo que se reduce), electrolito y una fuente de energía externa. Como ánodo y cátodo se utilizaron dos barras de grafito, y se experimentó con tres diferentes electrolitos: H_2SO_4 , H_3PO_4 y HNO_3 , cada uno en una concentración 1 M. La fuente de poder utilizada para la oxidación de grafito en H_2SO_4 fue de corriente directa monitoreada mediante un multímetro, mientras que para la oxidación de grafito en H_3PO_4 y HNO_3 fue a través de un potencióstato (SP-200 Biologic). Se utilizó la técnica de cronoamperometría aplicando un voltaje de 7 V en un tiempo de 60 minutos. Después de la oxidación, se recuperó el material mediante filtración a vacío usando filtros de

nylon Whatman de $0.2\ \mu\text{m}$ de tamaño de poro (**fig.3.1**). El material se lavó en repetidas ocasiones con agua desionizada para retirar el exceso de electrolito. Después, el material se exfolió usando un baño ultrasónico durante dos horas y se filtró nuevamente. Finalmente, el material se secó en un horno a 50°C , al menos durante dos horas. Para fines gramaticales el grafito electroquímicamente oxidado se abreviará como GEO.

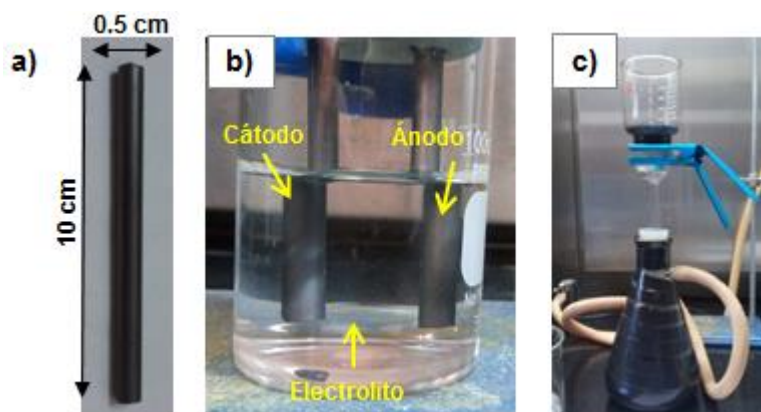


Figura 3.1: a) Electrodo de grafito, b) configuración de la celda electrolítica, c) sistema de filtración por vacío.

3.3 Síntesis de nanopartículas de Pt soportadas sobre GEO (in situ)

Para llevar a cabo la síntesis del catalizador se mezcló en un matraz el precursor de Pt ($0.209\ \text{mMol K}_2\text{PtCl}_6$) y el surfactante ($1.046\ \text{mMol C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) adicionando $30\ \text{ml}$ de H_2O desionizada, y se dejó agitar hasta tener una mezcla perfectamente homogénea (**fig.3.2b**). La cantidad usada de precursor es el estequiométricamente necesario para obtener $20\%_{\text{wt}}$ de nanopartículas de Pt sintetizadas en el soporte, tomando como referencia que el catalizador comercial Pt/C Etek contiene $20\%_{\text{wt}}$ de nanopartículas de Pt sobre el carbón. Después de 20 minutos, se adicionó a la mezcla $160\ \text{mg}$ de GEO que equivale al 80% de material del carbono en el catalizador (**fig.3.2c**). A esta nueva mezcla se dejó agitar por un tiempo de 30 minutos con la finalidad de que el GEO se incorpore perfectamente. En otro recipiente se mezclaron $0.627\ \text{mMol}$ de NaBH_4 en $400\ \mu\text{l}$ de H_2O , se dejaron disolver perfectamente paso siguiente se adiciona al matraz el cual debe tener preferentemente una aguja como salida de gases para evitar sobrepresión interna como consecuencia del gas hidrógeno liberado durante la reacción (**fig.3.2d**). Finalmente, se deja reaccionar por 40 minutos manteniendo en agitación. Esta

síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente y en atmosfera inerte (N_2) (**fig.3.2e**). Para purificar el catalizador, se realizaron varios lavados consecutivos en una mezcla de acetona y H_2O usando una centrifuga a 13,000 rpm durante 10 minutos. Por último, para separar el precipitado del sobrenadante, se dejó evaporar el solvente utilizando una parrilla de calentamiento a una temperatura de $70^\circ C$ (**fig.3.2f**). Este procedimiento se repitió con la finalidad de sintetizar cada uno de los catalizadores:

- Pt/grafito (sin oxidar)
- Pt/GEO- H_2SO_4
- Pt/GEO- H_3PO_4
- Pt/GEO- HNO_3

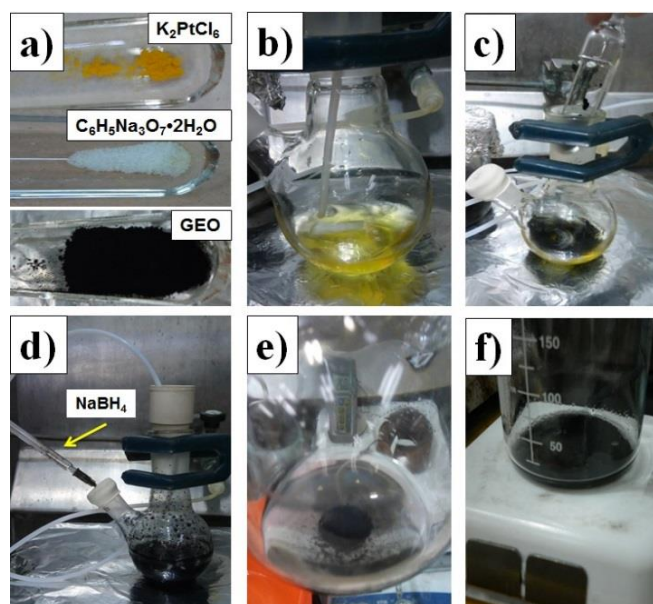


Figura 3.2: a) Materiales para síntesis de nanopartículas de Pt, b) mezcla del precursor de Pt con el surfactante, c) adición del GEO, d) reducción de la sal con $NaBH_4$, e) material obtenido después del tiempo de reacción, f) evaporación del solvente después de los lavados del catalizador.

El **carbón Vulcan (CV)** proviene de la combustión incompleta de los productos derivados del petróleo, de modo que para eliminar alguna impureza o residuos de material orgánico se llevó a cabo un tratamiento térmico como limpieza. Se utilizó un tubo de cuarzo y un horno tubular Carbolite para calentar la muestra a temperatura de $600^\circ C$ durante dos horas. Por otro lado, para conocer el efecto de grupos funcionales sobre la actividad catalítica, se realizó la oxidación del CV previamente tratado térmicamente (CV-TT). La oxidación se llevó a cabo usando una solución de HNO_3 al 20% V/V; la síntesis se llevó

bajo reflujo durante cuatro horas con agitación magnética. Estos materiales fueron usados también como soporte de nanopartículas de Pt con fines comparativos siguiendo el procedimiento antes mencionado, estos catalizadores se etiquetaron como:

- Pt/CV-TT (carbón Vulcan tratado térmicamente)
- Pt/CVO (carbón Vulcan oxidado)

3.4 Síntesis de nanopartículas de Pt dispersadas sobre GEO (mezcla física)

Hay dos maneras de preparar el catalizador, una de ellas es realizando la síntesis en un solo paso tal como se explicó en la sección 3.3, donde se sintetizó nanopartículas en presencia del carbón. La otra forma es sintetizar primero las NPs de Pt y después mezclar físicamente las nanopartículas con el carbón. Para este procedimiento, se obtiene el polvo de las nanopartículas de Pt sintetizadas (20 mg) y se mezclan en un matraz con 30 ml de solvente 2 propanol y se llevan a dispersión por 30 minutos con baño ultrasónico. Por otra parte, en otro matraz se mezcla 80 mg de GEO, de igual forma se sónica por 30 minutos. Enseguida, el matraz que contiene el GEO se agita y con ayuda de un embudo se adiciona lentamente la mezcla de las nanopartículas de Pt (**fig.3.3**).

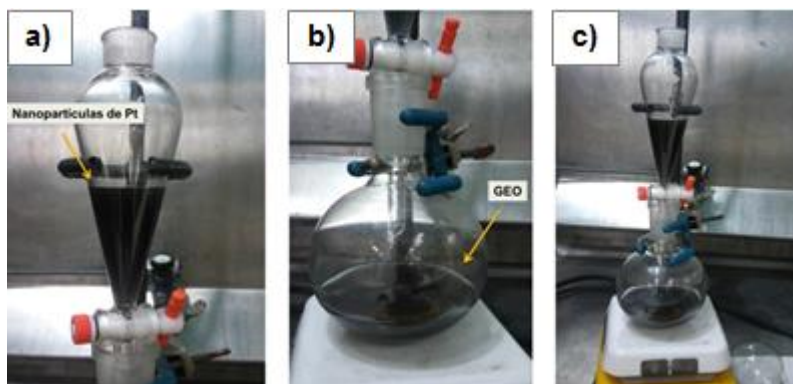


Figura 3.3: Configuración para la mezcla de nanopartículas de Pt sobre GEO. Isopropanol con a) nanopartículas, b) GEO, c) adición de las nanopartículas sobre el GEO gota por gota.

Al final del proceso de la mezcla del Pt con el GEO se deja agita por unos minutos más con la finalidad de tener una mezcla homogénea. Para recuperar el catalizador, la mezcla se centrifuga (13,000 rpm por 10 min.), paso siguiente se evapora el solvente, tal como se realizó con el material descrito en la

sección 3.3. Este procedimiento se realizó con la finalidad de comparar el efecto de la síntesis sobre la dispersión y morfología de las nanopartículas de Pt.

3.5 Caracterización física y morfológica de los materiales

3.5.1 Determinación del área superficial BET

Se determinó el área superficial por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) usando un equipo *Micromeritics Gemini 2360*. El equipo cuenta con dos tubos de vidrio como portamuestras, uno de ellos es el blanco mientras que en otro tubo se coloca la muestra. Se determinó la presión de saturación, esto se realizó con ambos portamuestras vacíos. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 150°C a vacío durante dos horas. Después, se colocan en el analizador para iniciar el protocolo de medición usando nitrógeno líquido. Se realizaron tres lecturas por cada muestra con el objetivo de promediar resultados.

3.5.2 Conductividad

Para las pruebas de conductividad se prepararon probetas de 1 cm² de área mediante compresión en prensa hidráulica, después se colocaron entre dos placas de oro presionando para asegurar una baja resistencia al contacto eléctrico (**fig.3.4**). La conductividad eléctrica se determinó en dirección transversal por espectroscopía de impedancia en estado sólido en un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 1 Hz. Se obtuvieron diagramas de Bode y Nyquist que muestran el valor de la resistencia eléctrica (R).

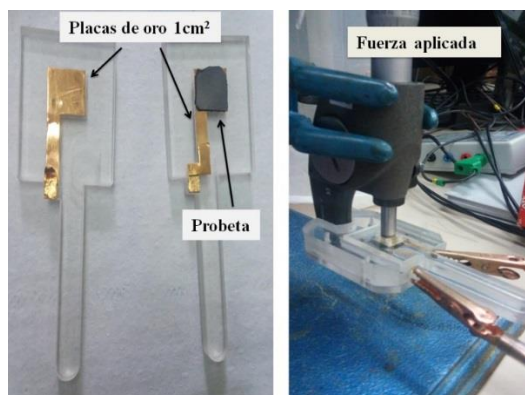


Figura 3.4: Configuración para la determinación de la conductividad eléctrica de los materiales.

3.5.3 Difracción de Rayos X

Los difractogramas de cada uno de los materiales preparados se obtuvieron en un Difractómetro de rayos X *Bruker D-8 Advance Eco*, con una fuente de radiación Cu-K α ($\lambda=1.5418$ Å) operada a 40 kV y 25 mA, en un intervalo 2θ de 5-90°.

3.5.4 Espectroscopía Raman

Los análisis por espectroscopía Raman se llevaron a cabo en un equipo Micro Raman *LabRAM Dilar* con una excitación de luz láser de 632.8 nm y rango espectral del 500-3500 cm $^{-1}$.

3.5.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Las mediciones de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se realizaron en un espectrómetro de fotoelectrones *Thermo Scientific* de alta resolución, con una fuente monocromática Al K α .

3.5.6 Microscopía electrónica de transmisión

Para el análisis de muestras en el microscopio electrónico de transmisión (TEM-*Transmission Electron Microscopy*), se tomó una cantidad mínima de muestra y se dispersó en agua destilada usando baño ultrasónico hasta obtener una mezcla homogénea. Después de unos minutos se tomó una alícuota y se depositó sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de carbón 300 mesh. Las imágenes de alta resolución de campo oscuro (HAADF) y campo claro (HAABF) se adquirieron a través de un microscopio electrónico de transmisión *JEOL-ARM200F* con corrector de aberración (Cs). El tamaño de partícula se determinó usando el software Gatan Digital Micrograph y el software ImageJ 1.50.

3.5.7 Microscopía electrónica de barrido

Para el análisis de muestras en el microscopio electrónico de barrido (SEM-*Scanning Electron Microscopy*) se tomó una pequeña cantidad de polvo y se colocó sobre una cinta de carbón. El análisis se llevó a cabo en un microscopio de barrido electrónico HRSEM-Auriga 3916 con una columna GEMINI de emisión de campo tipo Schottky que trabaja en el rango de 0.1keV.

3.6 Caracterización electroquímica de los materiales

3.6.1 Preparación de los electrodos

Con el fin de determinar la actividad catalítica de cada material hacia RRO, se realizó la caracterización en una celda electroquímica de tres electrodos: electrodo de trabajo (WE), contraelectrodo (CE) y electrodo de referencia (RHE). Como WE se utilizó un electrodo de carbón vítreo de 6 mm de diámetro (0.283 cm^2 de área), previamente pulido a espejo con alúmina de $0.05 \mu\text{m}$ (**fig.3.5**).

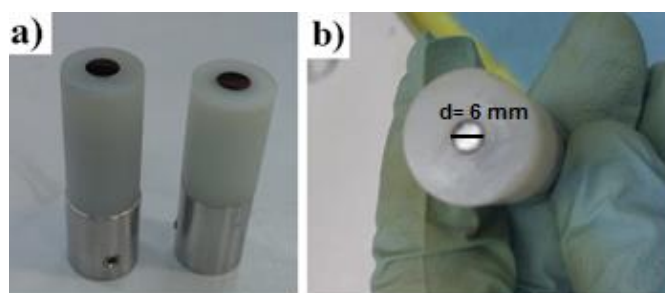


Figura 3.5: a) Electrodos de carbón vítreo, b) electrodo pulido a espejo (6 mm de diámetro).

Se preparó una tinta con 2 mg de catalizador sintetizado y 800 μl de una solución dispersante que contiene 25% isopropanol/0.40%Nafion/74.60% H_2O (% v/v), después la tinta fue sonicada por 30 minutos hasta lograr una mezcla homogénea (**fig. 3.6a**). Enseguida se tomó 11.4 μl de la tinta catalítica preparada y se depositó sobre el electrodo de carbón vítreo cubriendo toda el área, que equivale a una carga catalítica (L_{Pt}) de $20.14 \mu\text{g Pt/cm}^2$ en el electrodo de trabajo (**apéndice 2.1**). Se dejó secar el electrodo a temperatura ambiente (**fig. 3.6b**).

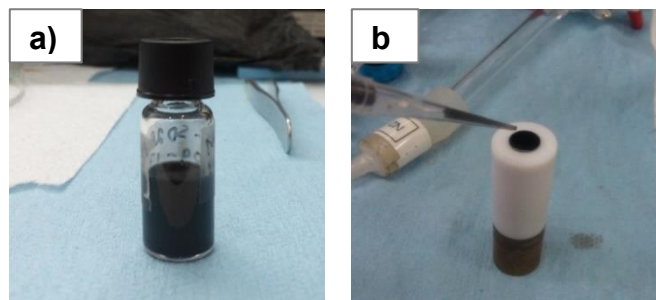


Figura 3.6: a) tinta catalítica, b) alícuota de la tinta catalítica depositada sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo.

Por otro lado, el RHE fue un electrodo estándar de H_2 , y se construyó aplicando un potencial de -10 V a un alambre de Pt en contacto con una solución 0.1 M $HClO_4$ con el fin de formar una burbuja de H_2 dentro de un capilar de vidrio (**fig. 3.7a**). Con este procedimiento se aseguró un electrodo de hidrógeno con un potencial 0.0 V . Finalmente, el CE fue una malla de Pt (**fig. 3.7b**) y el electrolito 0.1 M de $HClO_4$.

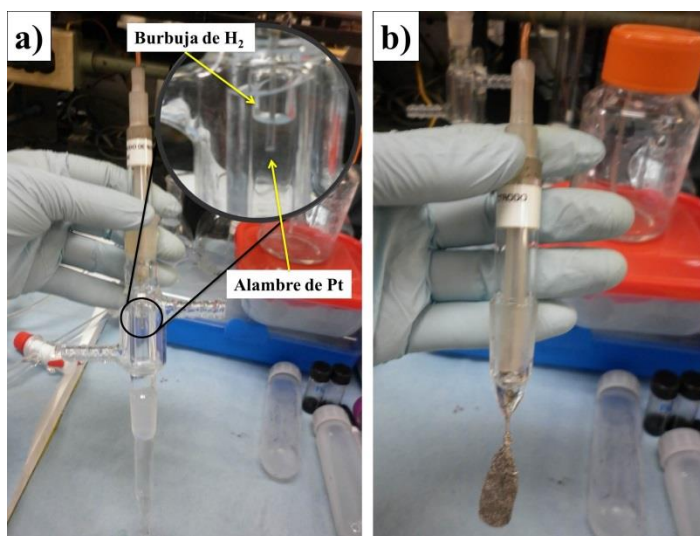


Figura 3.7: a) Electrodo estándar de H_2 (RHE), b) malla de Pt (CE).

Cabe destacar que el procedimiento de limpieza de la celda electroquímica, de los electrodos, la preparación de la tinta y de cada uno de los electrodos se siguió en base al procedimiento ya reportado por Garsany *et al.* [80]. Se utilizó una celda de vidrio (**fig.3.8**), la configuración general la celda electroquímica se muestra en la **figura 3.9**.

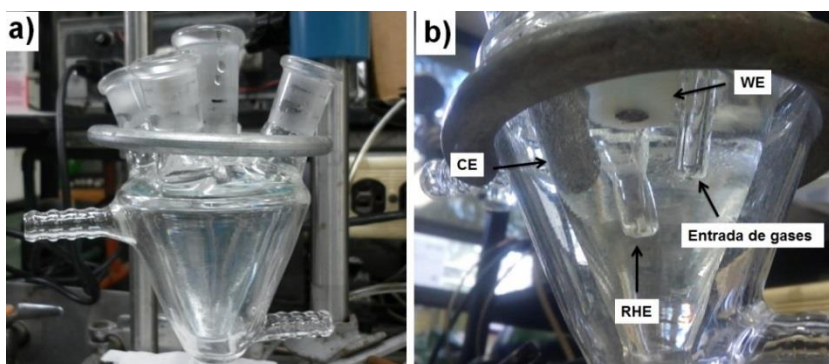


Figura 3.8: a) Celda de vidrio usada para la evaluación electroquímica, b) Posición de los electrodos dentro de la celda.

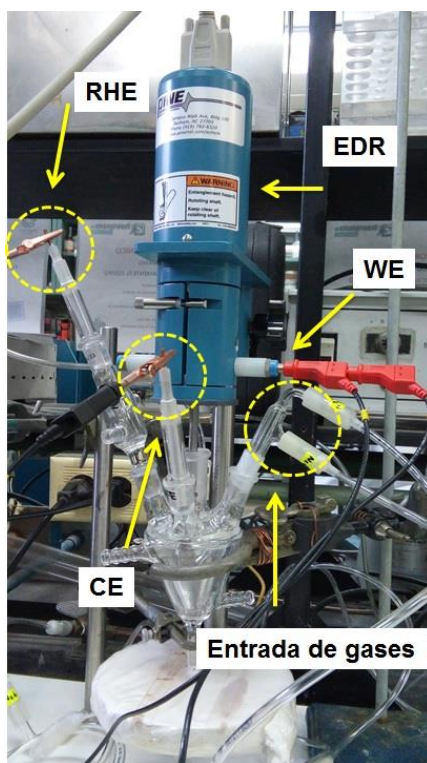


Figura 3.9: Configuración de la celda electroquímica.

3.6.2 Voltamperometría cíclica

Con la finalidad de observar algún proceso redox presente en los catalizadores se realizó voltamperometría cíclica a cada uno de los materiales. Se aplicó una ventana de potencial de 0.05-1.2 V a una velocidad de barrido de 50 mV/s durante 30 ciclos para activar el material, previo a los demás estudios. El traslape de la señal de corriente en ciclos consecutivos indica que el material ya se encuentra activo. El electrolito permaneció con burbujeo de N_2 para desoxygenar la solución. El voltamperograma obtenido muestra picos característicos para los materiales que contienen Pt, es decir, la forma del voltamperograma se consideran como una huella del material. Las mediciones se llevaron a cabo a presión y temperatura ambiente (585 mmHg, 2200 m s.n.m.m.) en un *bi-potenciostato Autolab PGSTAT302N* que está acoplado a un electrodo disco rotatorio (EDR) *Pine Instruments*.

3.6.3 Electro-oxidación de monóxido de carbono (CO)

Un paso primordial para la determinación del área superficial electroquímicamente activa (ECSA por sus siglas en inglés), es llevar a cabo

la oxidación del CO. Se aplicó un burbujeo CO dentro de la celda, que en base a pruebas experimentales previas se determinó que 300 segundos es el tiempo suficiente para saturar el electrolito de CO, manteniendo un potencial fijo de 0.1 V/RHE. Enseguida se aplicó un flujo de N₂ (600 s) para saturar el electrolito y remover el CO que no se adsorbió en el catalizador. Después de este proceso, se aplicó voltamperometría cíclica en una ventana de potencial de 0.05-1.2 V/RHE a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Aproximadamente a 0.8 V/RHE el CO se oxida para la formación de CO₂ y por consecuencia se presenta un pico en la región anódica. El proceso para la determinación del ECSA se explica a detalle en **apéndice 2.3** y en las referencias [80-82].

3.6.4 Reacción de reducción de oxígeno

Las curvas de polarización se realizaron bajo un flujo de O₂, usando la técnica de electrodo disco rotatorio (EDR) a diferentes velocidades de rotación (400, 900, 1600 y 2500 rpm), esto permite tener una concentración uniforme de todas las especies reactivas en el seno de la solución. Después de alcanzar un potencial de circuito abierto estable se inició con el análisis. La ventana de potencial fue de 0.05-1.05 V/RHE a una velocidad de barrido de 20 mV/s. El resultado de la voltamperometría lineal es una curva de corriente en función del potencial y de la velocidad de rotación del electrodo. A partir de estas mediciones se puede obtener parámetros tales como: pendientes de Tafel, actividad másica, y actividad específica, que son importantes para conocer la actividad catalítica de los materiales [77,81,83,84].

3.6.5 Pruebas de estabilidad

Las pruebas de estabilidad se llevaron a cabo aplicando voltamperometría cíclica durante 1000, 3000, 5000 y 10,000 ciclos en una ventana de potencial de 0.6-1.0 V a una velocidad de barrido de 100 mV/s, en atmosfera saturada de O₂.

3.7 Preparación de ensamble membrana-electrodo

Después de las pruebas electroquímicas y de estabilidad, es importante conocer el comportamiento del material cuando se adapta a una monocelda de combustible polimérica. Como primer paso, se preparó una tinta catalítica compuesta de: 20% masa del catalizador, 30% masa del Nafion y una mezcla de alcoholes butanol y propanol. Para el cátodo, se pesó 11 mg del catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ que corresponde a una carga de 0.1 mg Pt cm⁻², se adicionó

94.28 μl de Nafion y 5 ml de la mezcla de alcoholes (60% butanol-40% propanol, %V/V). Para el ánodo se pesaron 4.95 mg del catalizador comercial Pt/C Etek que equivale a una carga de $0.02 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, además, se adicionó 42.42 μl de Nafion y una solución de alcoholes (5 ml). La tinta se mantuvo en refrigeración ($5\text{-}10^{\circ}\text{C}$) con agitación magnética durante 24 horas para asegurar una dispersión homogénea. Después, con ayuda de un sistema de pintado automático con aerógrafo se depositó el material catalítico (tinta) sobre una tela difusora de carbón (*GDL-gas diffusion layer*) de 5 cm^2 (**fig. 3.10**).

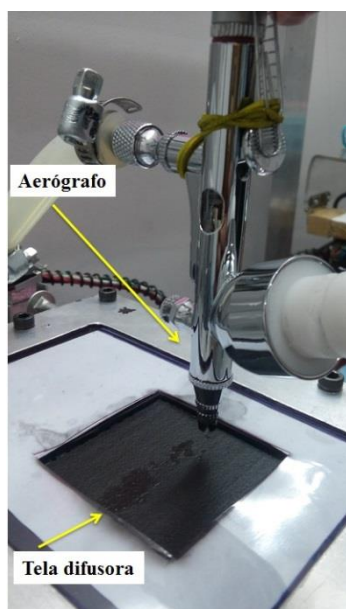


Figura 3.10: Aerógrafo del sistema automático de pintado para la aplicación de la tinta catalítica sobre la tela difusora.

Para preparar el ensamble se utilizó una membrana polimérica comercial (Nafion NR-112) con espesor de $50 \mu\text{m}$, este material no necesita de limpiezas químicas o algún otro proceso previo para su activación, es decir está listo para su inmediata utilización. Se realizó una especie de “sándwich” con las telas difusoras pintadas con la carga catalítica adecuada (ánodo y cátodo) y en medio la membrana polimérica Nafion NR-112. Este material fue prensado en caliente a 120°C por 2 minutos aplicando una fuerza de 40 kg cm^2 (**fig. 3.11**).

Finalmente, para la evaluación del desempeño del ensamble, se utilizó una monocelda de combustible ElectroChem EFC-25-04 (**fig. 3.12**), que consiste de dos platos colectores de corriente, dos platos de grafito con canales de flujo para la circulación de los gases, dos empaques de silicona y parches

calefactores. El ensamble membrana-electrodo se colocó entre los empaques de silicona y estos a su vez sobre los platos colectores de grafito. Se aseguró que la cara del ánodo y cátodo estuvieran perfectamente colocados sobre los canales de flujo y se utilizó un torquímetro para ajustar manualmente la monocelda.

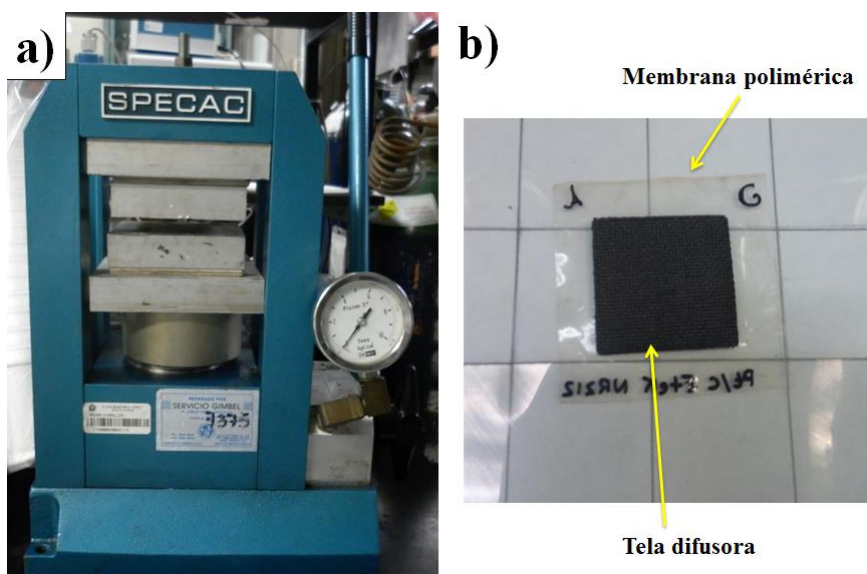


Figura 3.11: a) Equipo para prensado en caliente, b) ensamble de la membrana polimérica entre las telas difusoras (ánodo y cátodo).

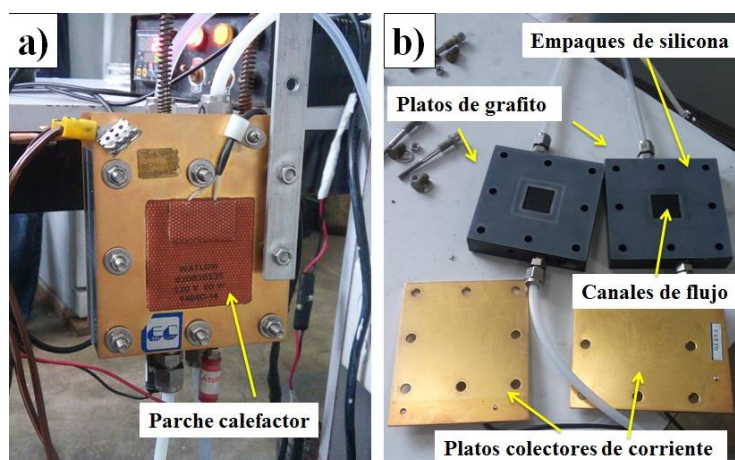


Figura 3.12: a) Monocelda de combustible, b) componentes de la monocelda.

Las pruebas se llevaron a cabo en un módulo *Fuel Cell Test System 890B* conectado a tubos de alimentación de gases: H₂ para el ánodo y O₂ para el

cátodo, que a su vez están conectados a un equipo humidificador *CompuCell GT* (fig. 3.13). Es importante calentar los humidificadores y a la celda para tener un mejor rendimiento en las reacciones electroquímicas, por lo tanto, se calentó a 80°C. La presión de los gases fue de 30 PSI. Las mediciones iniciaron con un protocolo de activación que consiste en una etapa de hidratación a 0.6 V por 60 minutos monitoreando la densidad de corriente. Después se aplicó un potencial entre 0.7 y 0.6 V repitiendo varias veces los ciclos hasta lograr una densidad de corriente similar entre dos ciclos consecutivos. Finalizado el protocolo de activación, se realizaron las mediciones de curva de polarización y de potencia para obtener el máximo desempeño del ensamble.

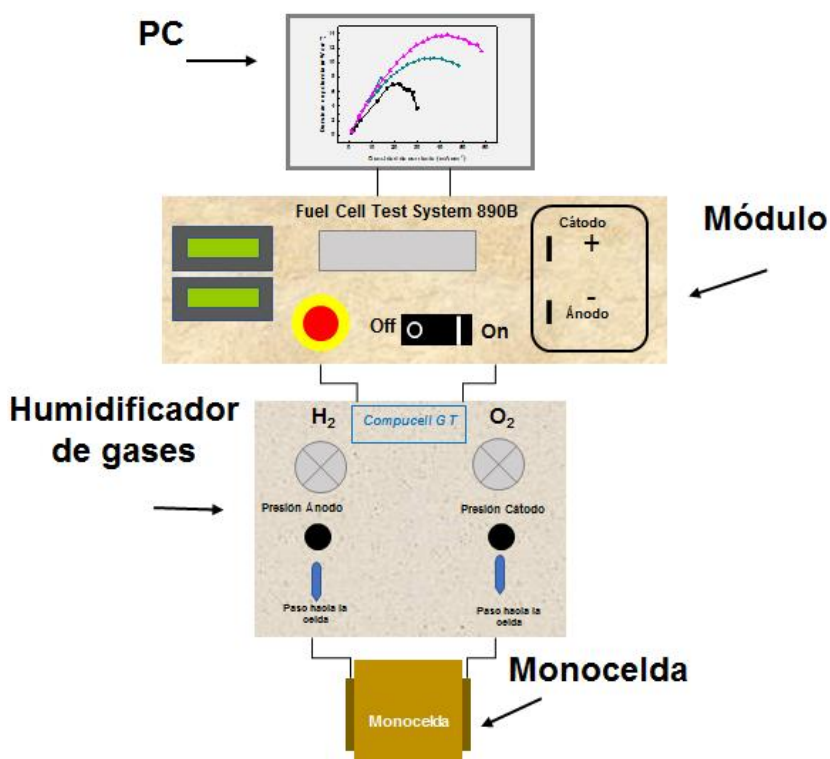


Figura 3.13: Diagrama de los equipos usados para para llevar a cabo el desempeño de la monocelda.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4.1 Oxidación electroquímica de grafito

En la **figura 4.1a** se muestra la morfología del grafito usado como electrodo antes de ser oxidado, se puede apreciar que no tiene una superficie uniforme ya que presenta algunas cavidades. Los electrodos de carbón son materiales prensados y mezclados con algún aglomerante que permita tener un electrodo sólido (**recuadro fig. 4.1**), pero con propiedades gráficas necesarias para múltiples aplicaciones. A una mayor magnificación, se puede observar una estructura en capas característico de un material grafítico (**fig.4.1b**).

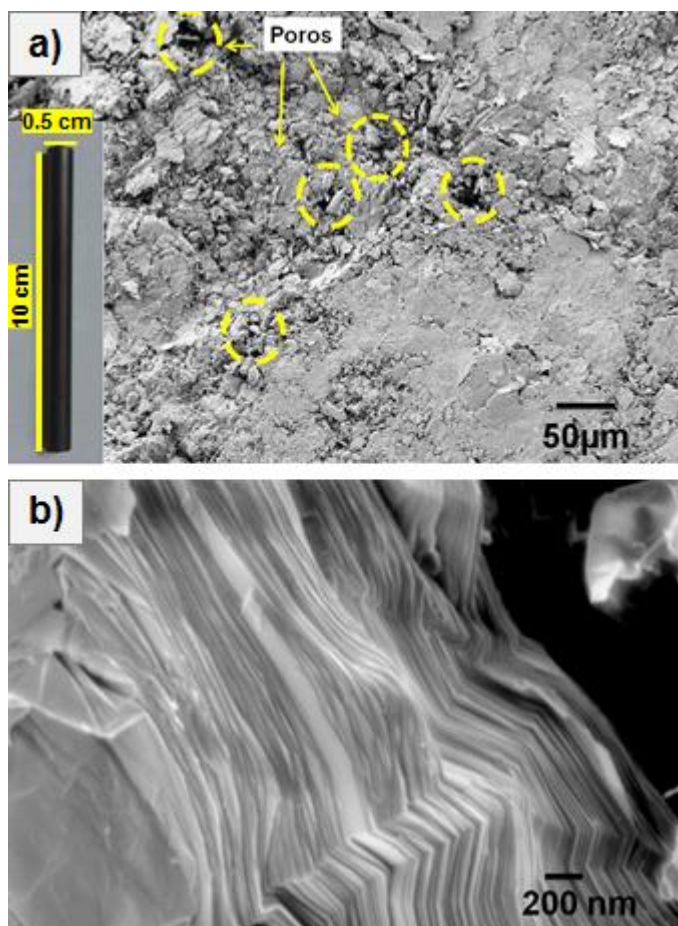
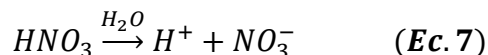


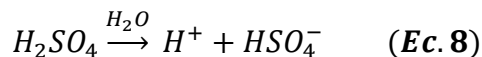
Figura 4.1: Micrografía de SEM del electrodo de grafito antes de ser oxidado, a) a menor magnificación se observan cavidades; el recuadro muestra el electrodo prensado y tamaño usado en la celda, b) morfología en capas del electrodo grafito (mayor magnificación).

La oxidación anódica de grafito se llevó a cabo a través de una celda electrolítica, usando tres diferentes ácidos como electrolitos, pero el potencial y tiempo fue el mismo en todos los casos. Se usaron H_2SO_4 , H_3PO_4 y HNO_3 en una concentración 1 M. Los electrolitos H_2SO_4 , y HNO_3 se consideran como electrolitos fuertes, ya que en solución acuosa tienden a disociarse por completo:

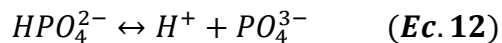
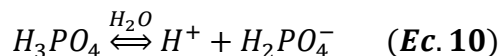
Disociación del HNO_3 (libera un protón)



Disociación de H_2SO_4 (libera dos protones):

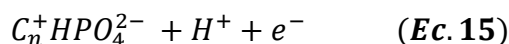
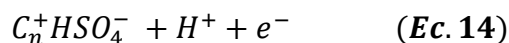
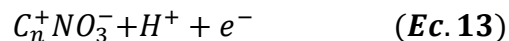


El H_3PO_4 es el electrolito más débil en comparación a los dos anteriores, al disociarse libera tres protones:



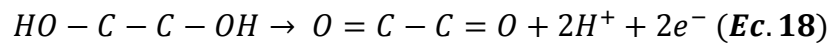
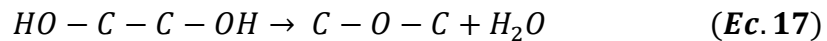
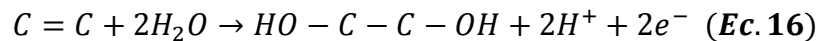
En la oxidación electroquímica de grafito hay tres etapas que predominan durante la reacción [40,85,86]:

- 1) Primero ocurre la formación de CIG. La estructura en capas de grafito y su distancia (0.33 nm), permiten la inserción de moléculas o iones entre ellas. Al aplicar un potencial (7V) se desprenden electrones del ánodo generando una carga positiva (+). Esta carga atrae intercalantes aniónicos (NO_3^- , SO_4^- , PO_4^{3-}) promoviendo un aumento en la distancia de las capas, en esta etapa cambia de grafito a CIG:

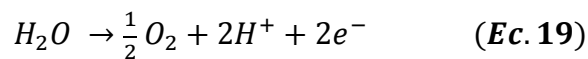


Estos compuestos son de tipo donador, ya que transfieren un e^- hacia la capa de grafito. Los CIG son un intermedio de reacción, y son importantes para la formación de óxido de grafito, ya que permite la difusión de agentes oxidantes para reemplazar los intercalantes existentes.

- 2) En la segunda etapa se lleva a cabo la oxidación de la superficie del grafito a partir de la co-intercalación de las moléculas del H_2O entre las capas del grafito. Esta co-intercalación ocurre debido al ataque nucleofílico del H_2O hacia la carga (+) de la red del carbón:



- 3) Finalmente se lleva a cabo la descomposición de los CIG y se forma el grafito electroquímicamente oxidado (GEO). Tanto la descomposición de los GIC como la formación del GEO son reacciones que se mantienen en competencia. La oxidación electroquímica a partir de las moléculas del H_2O intercaladas liberan oxígeno causando nuevamente la expansión de las capas y promoviendo una exfoliación. La evolución de O_2 puede ser dominante debido a la electrolisis del H_2O :



Al aplicar voltaje (7 V) se observó burbujeo en los electrodos sobre todo en el ánodo donde se lleva a cabo la oxidación (**fig. 4.2a**), esto quiere decir que el proceso para la oxidación de grafito desde la etapa 1 se llevó a cabo a los pocos segundos de iniciar la prueba. En los primeros 5 minutos, se observó un cambio en el ánodo (**fig. 4.2b**). Específicamente el electrodo mostró un color más intenso y de acuerdo a la literatura indica que se llevó a cabo la formación de CIG [40]. Asimismo, se observó que el electrodo presenta un desgaste y una ligera expansión como consecuencia de la oxidación y exfoliación del grafito (etapa 2 y 3). En la **figura 4.3** se muestra la oxidación de grafito en los diferentes electrolitos después de 60 minutos. En el electrolito de H_2SO_4 (**fig. 4.3a**), se observó una dispersión heterogénea, ya que el material exfoliado se sedimentó en el fondo de la celda.

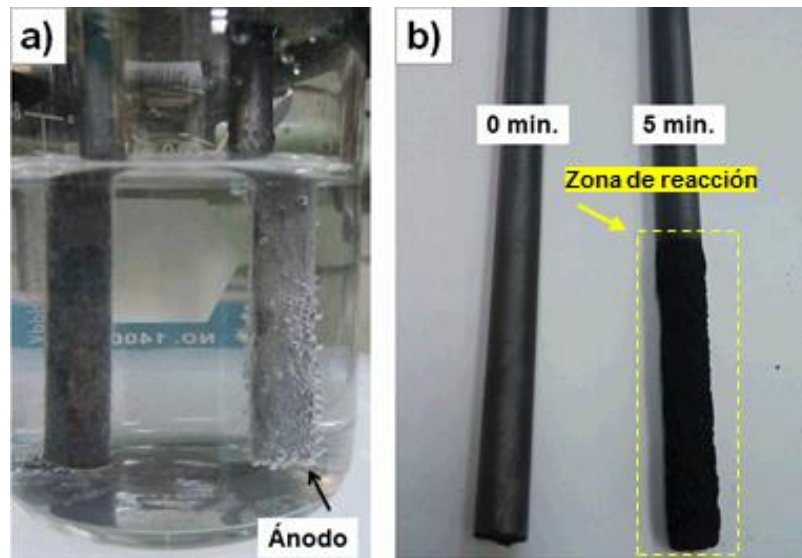


Figura 4.2: a) Burbujeo en el ánodo como evidencia que se lleva a cabo el proceso de electrólisis, b) comparación del ánodo antes de iniciar la oxidación (0 min.) y después de 5 minutos.

En la oxidación con H_3PO_4 (**fig.4.3b**) se observó lo contrario ya que se obtuvo una dispersión homogénea como consecuencia de que el material exfoliado es coloidalmente estable. Finalmente, en el HNO_3 (**fig.4.3c**), se apreció un comportamiento similar a la oxidación con H_2SO_4 , y el material exfoliado se sedimentó al fondo de la celda; probablemente estas características podrían relacionarse a la naturaleza de los electrolitos. El H_2SO_4 y HNO_3 son ácidos fuertes que corroen rápidamente al grafito, como consecuencia el material se desprende muy rápido sin que se disperse en la solución. Por otro lado, el grafito es más resistente a la corrosión en el H_3PO_4 ya que tiene relativamente poco desgaste permitiendo que el material exfoliado se disperse en la solución. Este efecto se observó en los electrodos después de la oxidación, pues el electrodo oxidado en H_2SO_4 presenta un mayor desgaste, seguido por el oxidado en HNO_3 , y finalmente el electrodo oxidado en H_3PO_4 es el que menor desgaste presenta (**fig.4.3d**). Tal como mencionan Coroş *et al.* [48] el grado de la oxidación/exfoliación electroquímica de grafito dependerá de factores como: concentración y tipo electrolito usado, así como del voltaje aplicado. Por otra parte, el tiempo de oxidación únicamente influye en la cantidad de material exfoliado. Sin embargo, también es importante considerar las características del precursor (grafito), ya que su naturaleza tendrá relación con las propiedades finales del material obtenido [47].

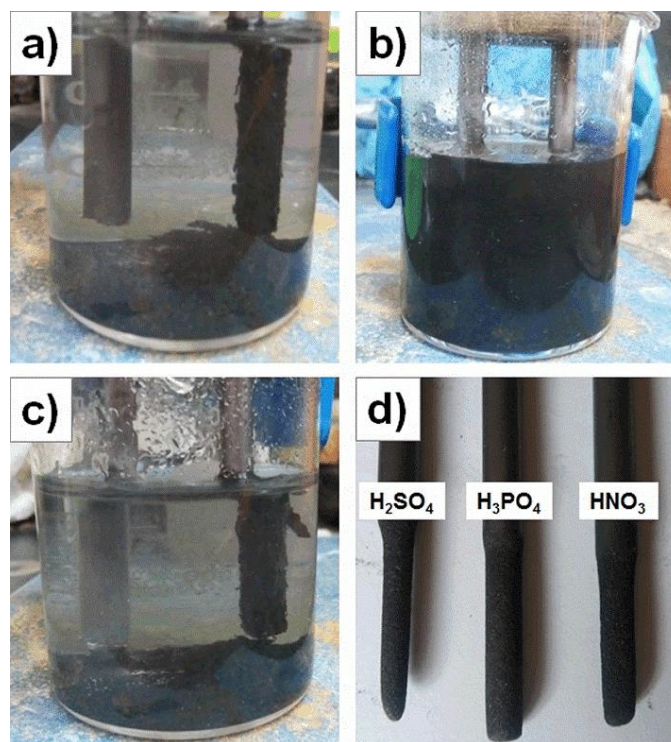


Figura 4.3: Oxidación del electrodo de grafito después de 60 min. en una solución 1 M de a) H_2SO_4 , b) H_3PO_4 , c) HNO_3 , d) desgaste final de los electrodos después de la oxidación.

Después de realizar el procedimiento para obtener el GEO se analizó el material por microscopía electrónica de barrido (SEM). En la **fig.4.4a-d** se observan láminas de GEO de varias micras de dimensión lateral al usar los electrolitos H_2SO_4 y H_3PO_4 , esto comprueba que a partir de la oxidación electroquímica se logró una buena exfoliación del grafito ya que se obtuvieron capas delgadas usando estos electrolitos. Por otra parte, en las micrografías para el GEO- HNO_3 (**fig.4.5e-f**) se observa hojas traslapadas, posiblemente falto sonicar por más tiempo esta mezcla para tener mejor exfoliación, ya que durante la oxidación se obtuvo mucho material que se sedimentó en la celda. Una alternativa podría ser sonicar con otro solvente como el DMF o cualquier otro diferente al H_2O para tener mayor cantidad de material exfoliado.

Como se mencionó, se aplicó cronoamperometría para monitorear la oxidación electroquímica. En esta técnica se aplicó un potencial (V) fijo durante cierto tiempo (t), es decir, en la cronoamperometría se midió como función del tiempo la corriente que fluyó a través del electrodo (I vs. t). La **fig. 4.5** muestra las curvas cronoamperométricas obtenidas para cada sistema, se observa que la corriente aumentó drásticamente durante los primeros segundos hasta llegar

a una corriente máxima, para finalmente decaer o mantenerse estable a medida que las especies reaccionan sobre el electrodo.

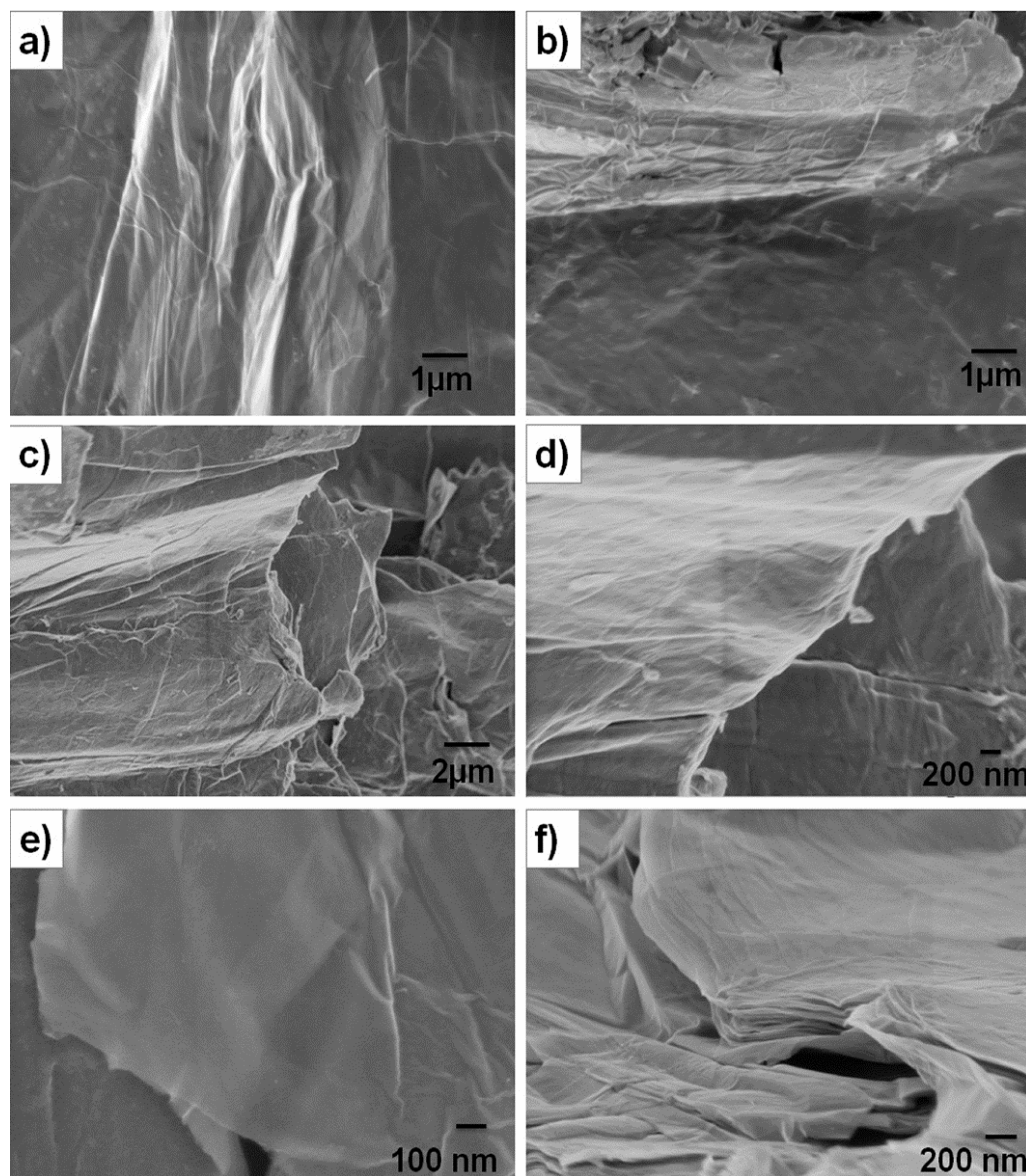


Figura 4.4: Micrográficas de SEM: a) y b) GEO-H₂SO₄, c) y d) GEO-H₃PO₄, e) y f) GEO-HNO₃.

El GEO-H₂SO₄ (**fig. 4.5a**), alcanzó una corriente máxima de 1182 mA durante estos primeros segundos que involucra la formación de la etapa 1 y 2. Recordar que tanto la formación como la oxidación de los CIG son reacciones que se mantienen en competencia, de modo que ambas reacciones pueden ocurrir simultáneamente [40,45,86]. Cuando las cargas fueron consumidas completamente la corriente alcanza un valor constante debido a que las

reacciones son controladas por un proceso de difusión. Para el GEO- H_3PO_4 (**fig. 4.5b**), la corriente máxima alcanzada fue de 1063 mA, y para el GEO- HNO_3 (**fig. 4.5c**), una corriente de 800 mA. Sin embargo, en ambos casos la corriente disminuyó debido a la reducción del área del electrodo. Cuando la corriente se mantuvo estable se considera a proceso de difusión. La diferencia en las corrientes obtenidas (**fig. 4.5d**) podría asociarse con la naturaleza de cada electrolito, entre más iones disponibles se encuentren en la solución mayor será la corriente de oxidación.

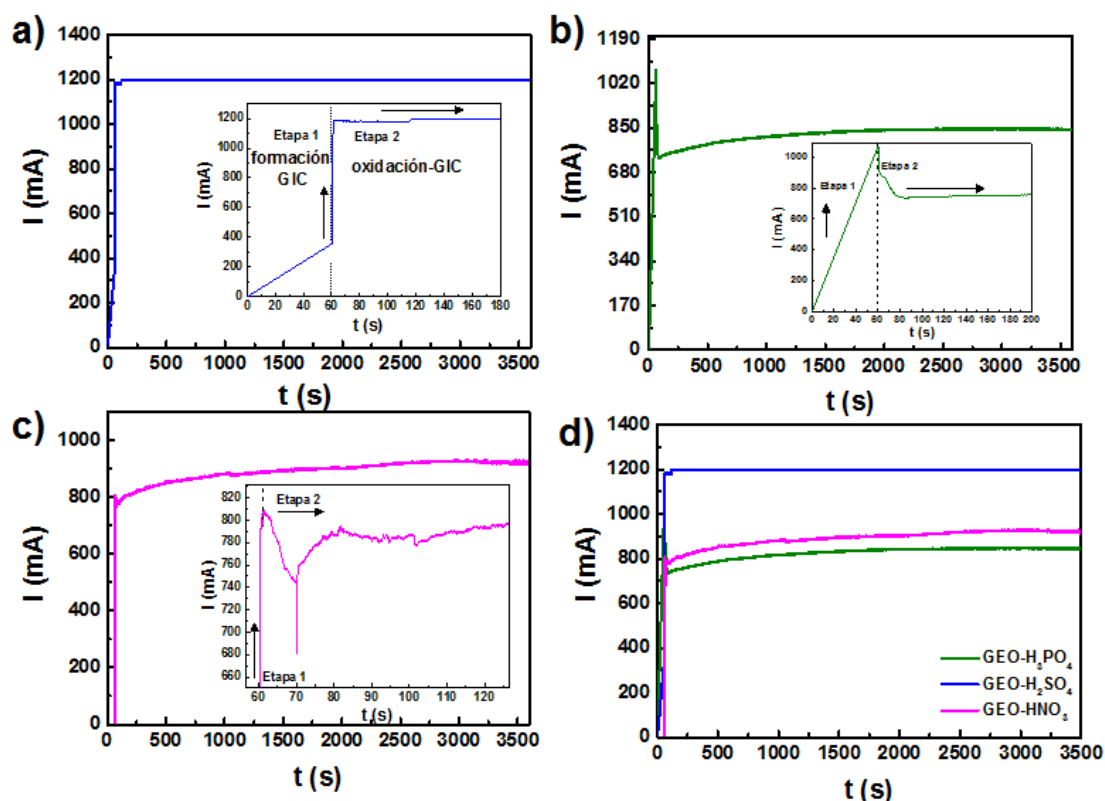


Figura 4.5: Gráficas cronoamperométricas I vs. t aplicando 7 V durante 60 minutos para a) GEO- H_2SO_4 , b) GEO- H_3PO_4 , c) GEO- HNO_3 , d) comparación de las cronoamperometrías de todos los sistemas.

4.1.1 Caracterización física del GEO mediante DRX, Espectroscopía Raman y XPS

En la **figura 4.6** se presentan los difractogramas obtenidos para el grafito, GEO- H_2SO_4 , GEO- H_3PO_4 y GEO- HNO_3 . Se observa para un pico bien definido a 26.54° (**fig. 4.6a**) que corresponde al plano cristalográfico (002), además aparece otro pico casi imperceptible alrededor de 54.35° y pertenece al plano cristalográfico (004). Mediante la ley de Bragg se calcula una distancia

interplanar de 0.334 nm (**apéndice 1.3**), que corresponde a la estructura cristalina del grafito puro. Después de la oxidación/exfoliación electroquímica se produce un ensanchamiento del pico principal, incluso puede observarse que el valor del *ancho a la altura media del pico* de difracción (FWHM por sus siglas en inglés) es mayor después de la oxidación a causa de que el tamaño de cristalita disminuyó [34].

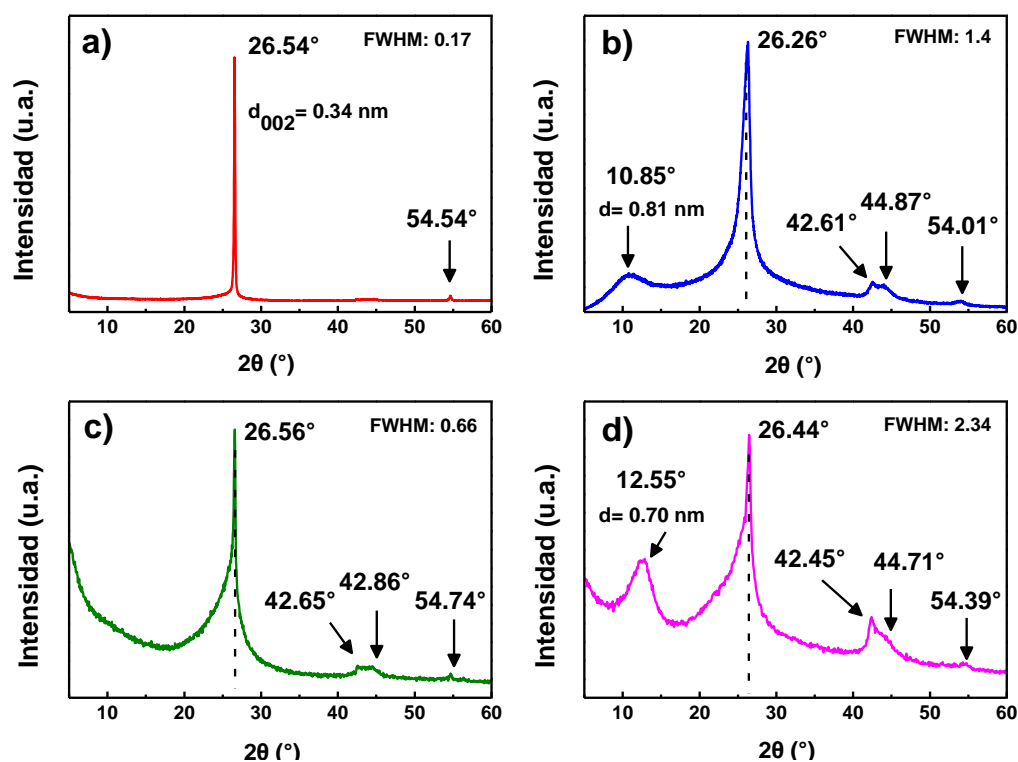


Figura 4.6: Difractogramas de rayos X de a) grafito, b) GEO- H_2SO_4 , c) GEO- H_3PO_4 , d) GEO- HNO_3 .

Es decir, por efecto de la oxidación, el grafito disminuye su estructura cristalina. Para el GEO- H_2SO_4 (**fig. 4.6b**), además del ensanchamiento del pico principal (FWHM= 1.4), también se observa un pico a 10.85° que corresponde a una distancia interplanar de 0.81 nm. El aumento del espaciado de las capas sugiere una funcionalización debido a la oxidación, ya que un pico de difracción menor a 15° es característico del óxido de grafeno. Para el GEO- H_3PO_4 (**fig. 4.6c**), también se observa la ampliación de pico principal (FWHM=0.66) y finalmente para el GEO- HNO_3 (**fig. 4.6d**) aparece un pico a 12.55° y corresponde a una distancia interplanar de 0.70 nm. El aumento en la distancia interplanar es una forma de comprobar la funcionalización del grafito debido a las reacciones de oxidación llevadas a cabo. La intensidad

para ambos picos a 10.85° y 12.55° es pequeña sugiriendo un bajo grado de funcionalización. Por otro lado, en los difractogramas también puede apreciarse que aparecen picos alrededor de 42° y 44° característicos también del grafito, pero después de la oxidación se hacen más evidentes. Estos picos corresponden a una reflexión de los planos (100) y (101) respectivamente.

Por espectroscopía Raman se obtiene información acerca de los modos vibraciones de las moléculas de materiales orgánicos e inorgánicos. Es muy útil para la caracterización del grafito, ya que se puede determinar los enlaces sp^2 , sp^3 , dopaje, defectos o impurezas, tensión, tamaño de cristalita, así como desorden cristalino por efecto de alguna modificación química [87-89].

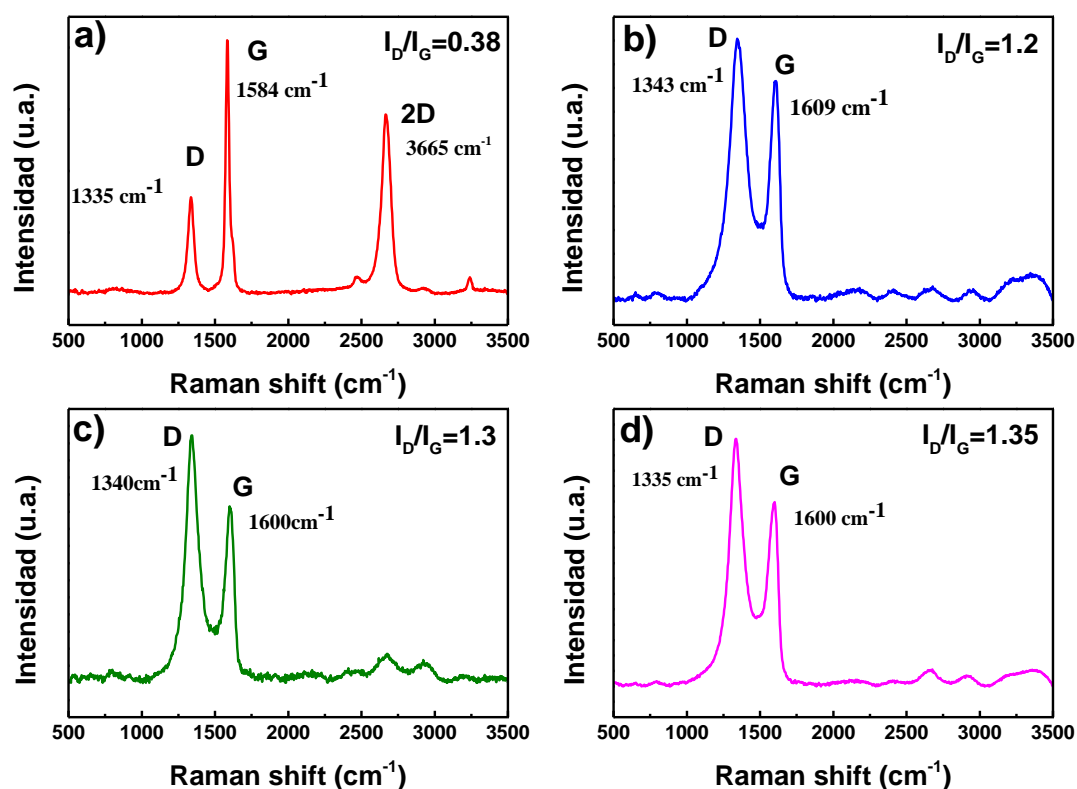


Figura 4.7: Espectros Raman para a) grafito, b) GEO- H_2SO_4 , c) GEO- H_3PO_4 , d) GEO- HNO_3 .

Los espectros obtenidos se caracterizan por presentar tres picos diferentes: La banda G es el resultado de la vibración de los átomos enlazados sp^2 , la banda D se atribuye a la presencia de defectos en la estructura de grafito y la banda 2D también es característico del enlace sp^2 , y se usa para determinar en número de capas en el grafeno. En la **figura 4.7** se presentan los espectros de Raman para cada sistema en estudio. El electrodo de grafito (**fig. 4.7a**), presenta las 3 bandas características: la banda G (1584 cm^{-1}), banda D (1335

cm^{-1}) y banda 2D (3665 cm^{-1}). Después de la oxidación se aprecia que los picos se desplazaron ligeramente, para el GEO- H_2SO_4 los picos G y D aparecen alrededor de 1609 cm^{-1} y 1343 cm^{-1} (**fig. 4.7b**); para el GEO- H_3PO_4 en 1600 cm^{-1} y 1340 cm^{-1} (**fig. 4.7c**), y para el GEO- HNO_3 , aparecen en 1600 cm^{-1} y 1335 cm^{-1} (**fig. 4.7d**), respectivamente. Además, se observa que el pico D es más intenso después de la oxidación, confirmando la introducción de defectos o de grupos funcionales. Por otro lado, la banda 2D desaparece después de la oxidación, indicando que la estructura en capas del grafito fue afectada. El coeficiente I_D/I_G se obtiene a partir de la relación de intensidades de las bandas D y G, y proporciona información acerca del grado de cristalinidad o contenido amorfo de los materiales de carbono. Un valor I_D/I_G menor significa un grado de cristalinidad mayor, de lo contrario un valor I_D/I_G mayor es un grado de cristalinidad menor o un grado de contenido amorfo mayor. El coeficiente I_D/I_G para el grafito es de 0.38, mientras que para el GEO- H_2SO_4 , GEO- H_3PO_4 y GEO- HNO_3 presentan un valor de 1.2, 1.4 y 1.35 respectivamente.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se utilizó para cuantificar la composición química superficial del GEO. Además de la co-intercalación de las moléculas del H_2O se produce la oxidación del grafito. Esta última reacción causa la funcionalización con grupos hidroxilo (-OH), una reacción química secundaria lleva a la formación de epóxidos (C-O-C), y por la oxidación de los grupos OH se produce grupos carbonilo (C=O) [40]. Estos grupos funcionales oxigenados son los defectos e impurezas introducidos entre las capas de grafito observados en los resultados de DRX y espectroscopía Raman. La deconvolución del espectro de alta resolución C1s tanto para el grafito como para el GEO, se presenta en la **fig.4.8**, de acuerdo con el procedimiento descrito en **apéndice 1.4**. El espectro de alta resolución C1s que corresponde al electrodo de grafito presenta tres principales contribuciones o enlaces: C-C/C=C con una energía de enlace de 285 eV, C-OH a 286.8 eV y una pequeña contribución con una energía de enlace de 289.9 eV y corresponde a un pico satélite de los carbonos grafíticos debido a la transición $\pi-\pi^*$, lo cual demuestra un sistema aromático conjugado [40,90]. Después de la oxidación se aprecia que el grupo C-OH aumenta su intensidad, además aparece una nueva contribución y pertenece al enlace C=O. En la **tabla 1** se resume las energías de enlace de cada una de las contribuciones presentes en las muestras. Por otro lado, también se determinó la relación C/O calculando el área bajo la curva del C1s y O1s (**apéndice 1.4**). El contenido de total de C y O_2 , así como la relación C/O se presenta en la **tabla 2**. Es evidente que cuando se oxida el grafito disminuye la cantidad de C mientras aumenta la cantidad de

O₂. El grafito tiene 7.2% de O₂, pero después de ser oxidado aumenta hasta 23.6% cuando se oxida en HNO₃. Puede observarse que al aumentar el contenido de O₂ disminuye el valor de C/O, esto quiere decir que a menor valor de C/O es mayor la concentración de grupos funcionales oxigenados [91]. De acuerdo a estos resultados se introdujeron más grupos funcionales en la estructura del grafito cuando se oxida con HNO₃.

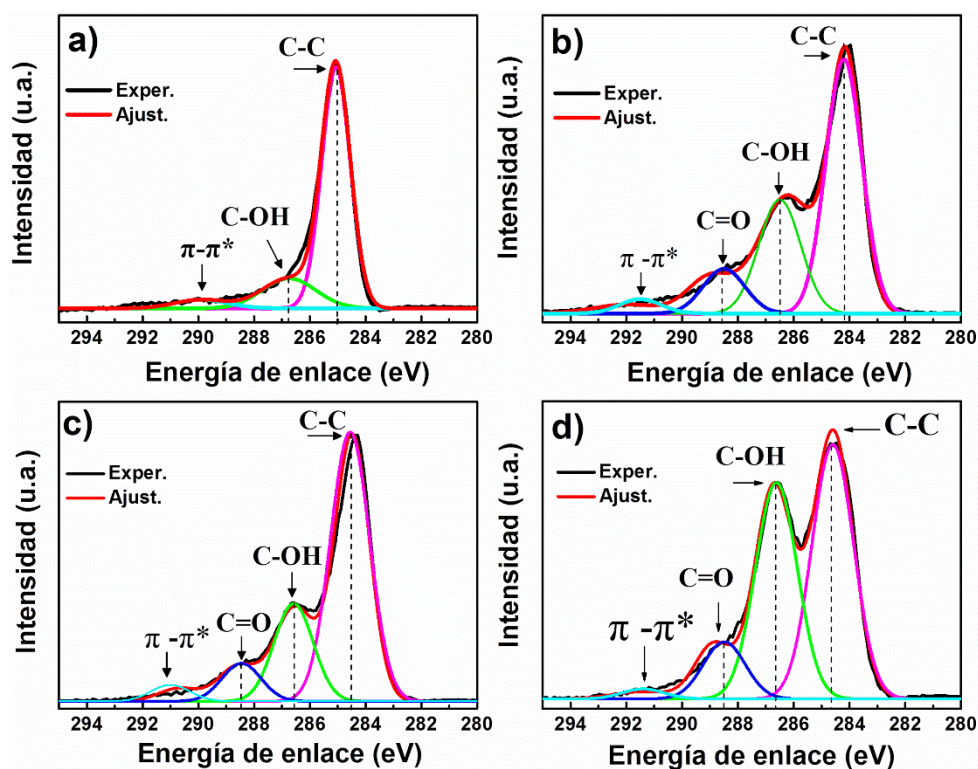


Figura 4.8: Espectros de alta resolución C1s de XPS para a) grafito, b) GEO-H₂SO₄, c) GEO-H₃PO₄, d) GEO-HNO₃.

Tabla 1: Energías de enlace para cada contribución a partir del espectro C1s para cada muestra.

Muestra	C=C/C-C Energía de enlace (eV)	C-OH Energía de enlace (eV)	C=O Energía de enlace (eV)	π - π^* Energía de enlace (eV)
Grafito	285.0	286.8	-	289.9
GEO-H ₂ SO ₄	284.2	286.5	288.6	291.5
GEO-H ₃ PO ₄	285.0	286.6	288.5	291.1
GEO-HNO ₃	284.7	286.6	288.5	291.3

Al deconvolucionar el espectro de alta resolución O1s (fig. 4.10), se observa a más detalle que los grupos funcionales presentes en el grafito aumentaron de intensidad después de la oxidación.

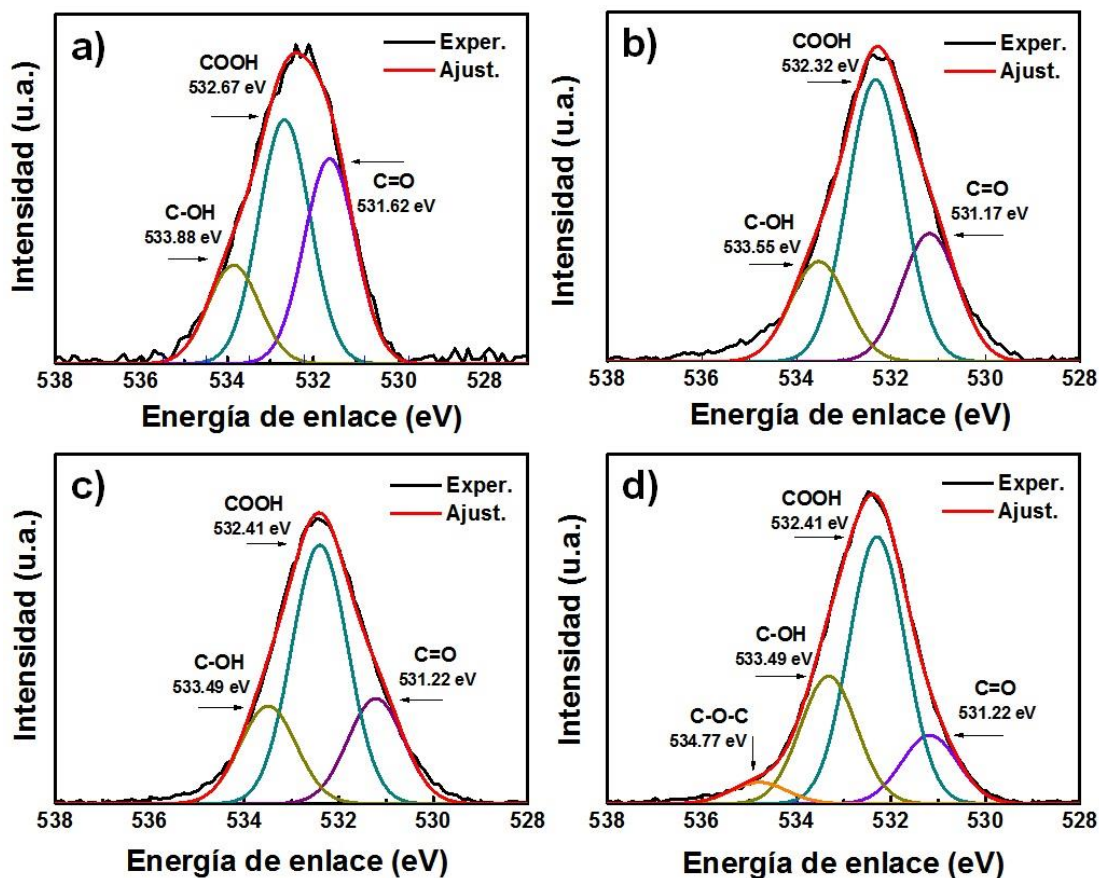


Figura 4.9: Espectros de alta resolución O1s de XPS para a) grafito, b) GEO-H₂SO₄, c) GEO-H₃PO₄, d) GEO-HNO₃.

Recordemos que la relación C/O para el GEO/HNO₃ fue menor indicando una mayor oxidación, esto se comprueba ya que el espectro de alta resolución O1s para el GEO-HNO₃ se aprecia una pequeña contribución del grupo funcional epóxido (C-O-C), posiblemente esto favoreció para que el material presentara una mayor oxidación en comparación a los materiales restantes.

La oxidación electroquímica es un atractivo método para producir óxido de grafito, ya que se puede controlar el nivel de oxidación dependiendo del tipo y concentración del electrolito usado. Este método incluso puede ser menos costoso ya que la oxidación no requiere de muchos reactivos o de condiciones especiales para llevarse a cabo la síntesis, además la purificación puede ser más sencilla. La única desventaja sería que después de la expansión inicial

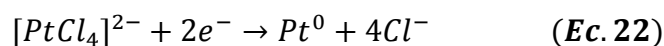
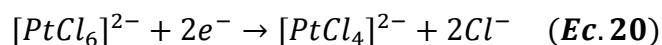
del grafito causada por los procesos de intercalación y oxidación se puede presentar una distribución ineficaz de la corriente eléctrica a todas las capas de grafito para una completa oxidación, debido a que el material empieza a desprenderse y por lo tanto se tiene menor área de contacto.

Tabla 2: Contenido total de C y O₂, y relación C/O para cada muestra.

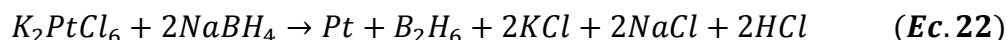
Muestra	C1s (%Atom.)	O1s (%Atom.)	C/O
Grafito	92.8	7.2	12.8
GEO-H ₂ SO ₄	81.7	18.3	4.5
GEO-H ₃ PO ₄	80.4	19.6	4.1
GEO-HNO ₃	76.4	23.6	3.2

4.2 GEO y carbón Vulcan como soporte de nanopartículas de Pt

La síntesis de nanopartículas de Pt se llevó a cabo mediante la reducción química utilizando K₂PtCl₆ como precursor. Esta síntesis se realizó en un solo paso *in situ*, es decir que en presencia del carbón se llevó a cabo la formación de nanopartículas. Después de tener una mezcla homogénea (K₂PtCl₆ + Na₃C₆H₅O₇ + GEO) se adicionó el NaBH₄ y se apreció un burbujeo, esto indica que se está llevando a cabo la descomposición/reducción del precursor. Este efecto duró pocos segundos, durante el cual el material se esparció en las paredes del matraz (**fig.4.10b**). El NaBH₄ tiene la finalidad de donar electrones para reducir los iones [PtCl₆]²⁻ y formar Pt⁰, de acuerdo con las siguientes reacciones:



La reacción general de la síntesis de nanopartículas de Pt se escribe a continuación:



El carbón juega un papel muy importante como soporte de nanopartículas, específicamente los grupos funcionales sobre la superficie del carbón tienen el objetivo de funcionar como sitios de anclaje para la formación y crecimiento de las nanopartículas. En la **fig.4.11** se muestra las micrografías HAADF de TEM para los catalizadores: Pt/GEO-H₂SO₄, Pt/GEO-H₃PO₄, Pt/GEO-HNO₃.

Para fines comparativos se muestran además micrografías de Pt/grafito puro, Pt/CV-TT y Pt/CVO (micrografía HAABF), con el objetivo de comparar el efecto del carbón sobre el tamaño y dispersión de las nanopartículas de Pt.

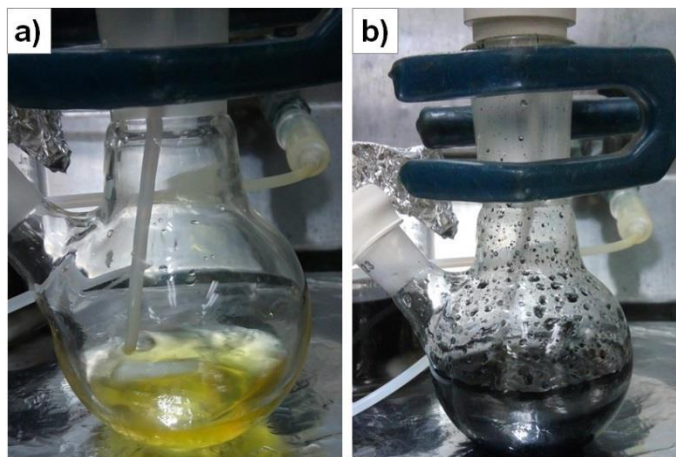


Figura 4.10: a) Solución del K_2PtCl_6 con $Na_3C_6H_5O_7$ en H_2O , b) reducción del precursor en presencia del carbón.

Las partículas de Pt soportadas sobre grafito puro (**fig.4.11a**), se concentran sobre los bordes de grafito, el tamaño promedio de partícula es 16.78 nm, tal como lo muestra el histograma (**fig.4.12**). El grafito como soporte de partículas de Pt, muestra una distribución heterogénea con tamaño de partículas mayor al óptimo. El catalizador Pt/GEO- H_2SO_4 (**fig. 4.11b**), presenta una mejor distribución, observando que tanto en los bordes como en el plano basal se encuentran distribuidas. Las nanopartículas presentan una polimorfología, con tamaño promedio de 4.56 nm (**fig.4.12**), comprobando que los grupos funcionales adheridos al soporten influyeron tanto en la dispersión como en el tamaño. Por otro lado, el catalizador Pt/GEO- H_3PO_4 (**fig.4.11c**), presenta una buena distribución, con un tamaño promedio de partícula de 5.97 nm, debido a que las partículas se aglomeraron, como se muestra en el recuadro de la **fig. 4.11c**. En el catalizador Pt/GEO- HNO_3 (**fig. 4.11d**), se comprueba que las hojas de grafito no fueron exfoliadas por completo, ya que la imagen muestra varias hojuelas de grafito traslapadas, y entre estas capas se observa la distribución de las nanopartículas de Pt, que no son visibles. Las partículas presentan un tamaño de 4.05 nm y una forma más definida. En comparación con el grafito puro como soporte, se puede concluir que los grupos funcionales funcionaron como sitios de anclaje para el crecimiento, distribución y menor tamaño de nanopartículas de Pt [23,24,92].

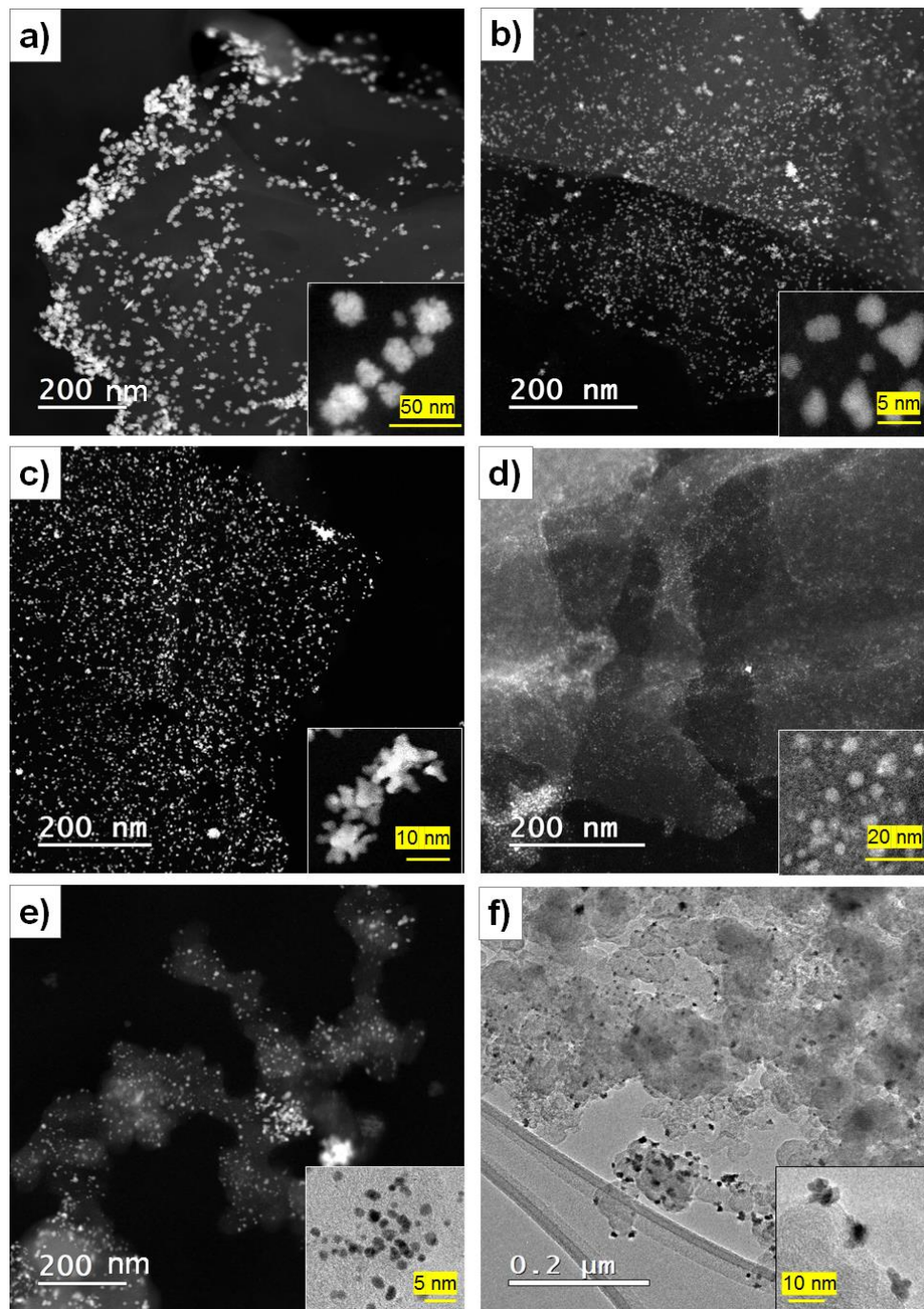


Figura 4.11: Micrografías de TEM que muestran la distribución de los catalizadores a) Pt/grafito puro, b) Pt/GEO-H₂SO₄, c) Pt/GEO-H₃PO₄, d) Pt/GEO-HNO₃, e) Pt/CV-TT, d) Pt/CVO.

Por otra parte, el carbón Vulcan usado como soporte (Pt/CV-TT) **fig. 4.11e**, presenta una distribución homogénea y un tamaño de nanopartícula de 3.16 nm.

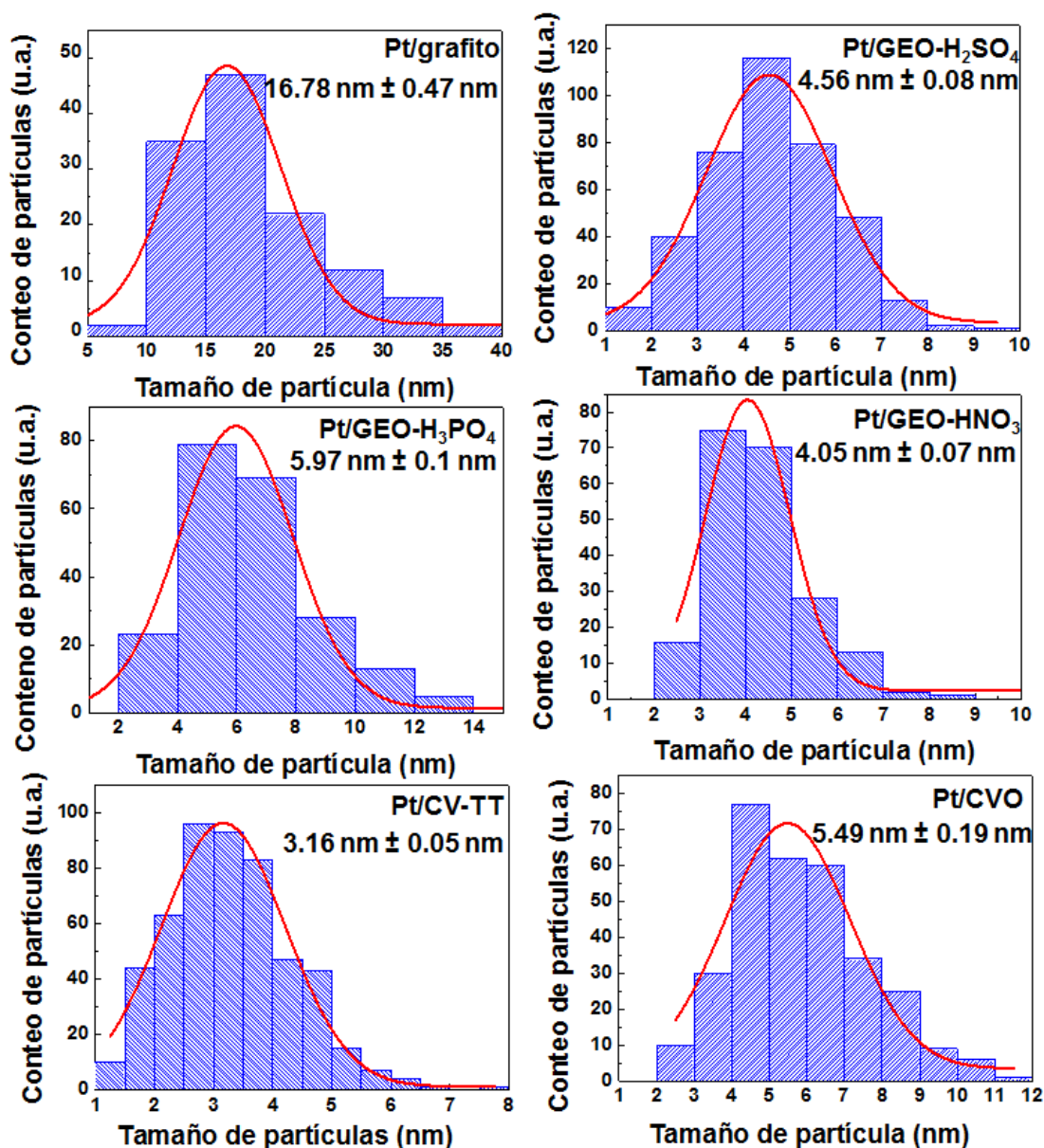


Figura 4.12: Distribución de tamaño de partícula para los catalizadores (histogramas).

Cuando se realiza la oxidación del carbón Vulcan y se utiliza como soporte (Pt/CVO), el tamaño de partícula aumentó (5.49 nm). Esto contradice los resultados con el Pt/GEO, ya que al tener una superficie oxidada el tamaño de partícula disminuye. Los grupos funcionales sobre el carbón Vulcan no favorecieron a la disminución del tamaño de partícula, y en la distribución se observan zonas de aglomeración (**fig.4.11f**).

4.2.1 Caracterización física de los catalizadores mediante DRX y XPS.

La **fig. 4.13** muestra el difractograma de rayos X característico para el Pt puro, sintetizado en la sección 3.4. Se observan picos en la posición $2\theta^\circ$ a: 39.5° , 46.2° , 67.6° , 81.3° y 85.7° . Estos máximos de difracción corresponden a las reflexiones (111), (200), (220), (311) y (222), pertenecientes a una estructura cristalina fcc [93].

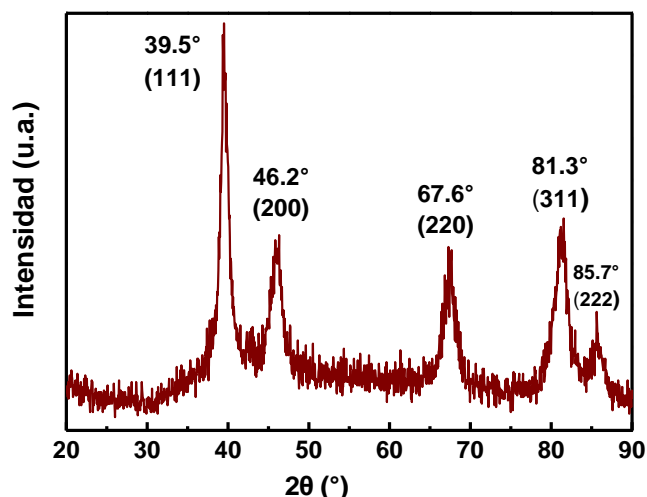


Figura 4.13: Difractograma correspondiente a nanopartículas de Pt puro.

La **fig. 4.14** muestra los difractogramas para los diferentes catalizadores, el cual presenta los picos característicos para el Pt, además aparece otro pico alrededor de $24\text{-}26^\circ$ que corresponde al carbón, comprobando que las nanopartículas se encuentran soportadas sobre la matriz del carbón.

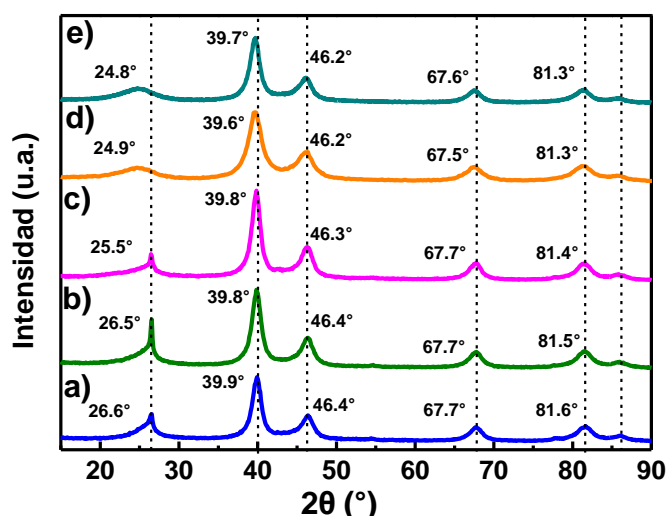


Figura 4.14: Difractogramas para los catalizadores a) Pt/GEO-H₂SO₄, a) Pt/GEO-H₃PO₄, c) Pt/GEO-HNO₃, d) Pt/CV-TT, e) Pt/CVO.

Otra manera de comprobar la formación de nanopartículas de Pt sobre la matriz de carbón es a través de los resultados por XPS tal como se muestra en la **fig. 4.15**, donde se presenta el espectro de alta resolución C1s y Pt 4f para los catalizadores Pt/GEO-H₂SO₄, Pt/GEO-H₃PO₄ y Pt/GEO-HNO₃. Como primera observación se aprecia que la concentración de oxígeno en el soporte disminuyó, atribuido a que durante la síntesis de nanopartículas se utilizó NaBH₄ como reductor, por tal motivo además de reducir el precursor de Pt, redujo también los grupos funcionales presentes en el soporte. En la **tabla 3** se muestra el % atómico del C, O₂ y Pt así como la relación C/O. Comparando con la **tabla 2** (sección 4.1.1) se observa que se modificó el % atómico del C y O₂ y también la relación C/O. Esto se debe a que además de reducirse los grupos funcionales del soporte durante la síntesis, se agregó un componente más que es el Pt.

Tabla 3: Contenido total de C, O₂ y relación C/O para cada catalizador.

Muestra	Pt (%Atom.)	C1s (%Atom.)	O1s (%Atom.)	C/O
Pt/GEO-H ₂ SO ₄	6.9	75.2	17.9	4.2
Pt/GEO-H ₃ PO ₄	6.0	77.3	16.7	4.6
Pt/GEO-HNO ₃	5.0	74.1	21.0	3.5
Pt/CV-TT	1.5	94.9	3.6	26.4
Pt/CVO	0.9	85.5	13.6	6.3

Como se mencionó, cuando el valor de C/O es menor el material tendrá mayor grado de defectos en su estructura. En este caso el catalizador Pt/GEO-HNO₃ tiene la relación C/O menor, es decir que aún sigue manteniendo un mayor grado de funcionalización en su estructura por efecto de la oxidación electroquímica, a pesar de haber sido reducido químicamente por el NaBH₄ durante la síntesis del Pt. En la **figura 4.15** puede apreciarse que además del espectro de alta resolución C1s, aparece otro más a menor energía de enlace y corresponde al Pt 4f. Esta es otra manera de comprobar que las nanopartículas de Pt fueron sintetizadas sobre el carbón. La región Pt4f presenta dos picos aproximadamente a 71 y 74 eV, esta región se usa para obtener información acerca de los estados de oxidación de las nanopartículas

de Pt así como para evaluar la interacción entre el metal y el soporte del carbón [94].

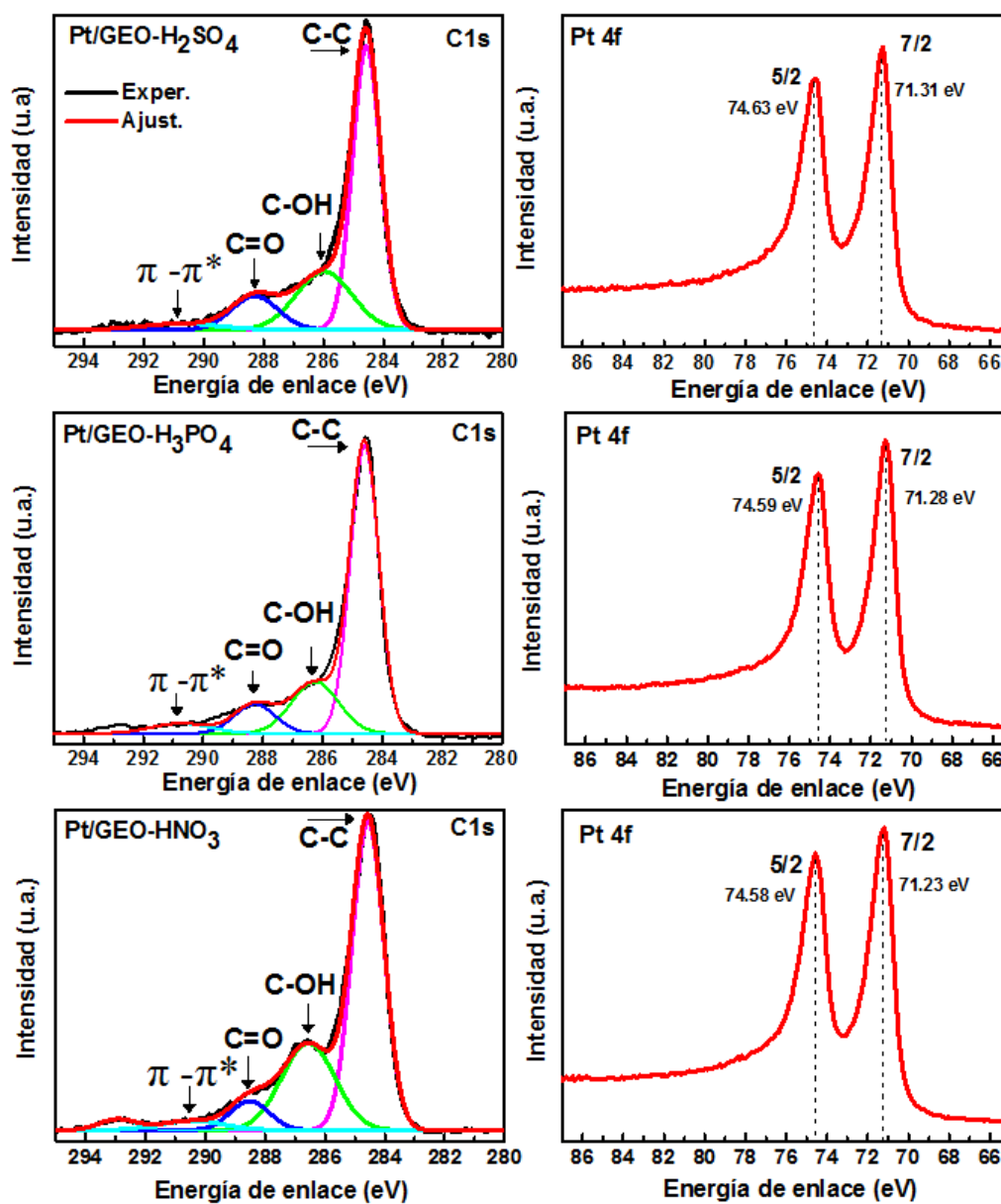


Figura 4.15: Espectros de alta resolución C1s y Pt4f para los catalizadores Pt/GEO-H₂SO₄, Pt/GEO-H₃PO₄ y Pt/GEO-HNO₃.

La energía de enlace a 71 eV corresponde al Pt4f_{7/2} en su estado metálico (Pt-0), mientras que la energía de enlace a 74 eV se atribuye a las especies asociadas al Pt4f_{5/2} en su estado oxidado (Pt⁺²/Pt⁺⁴). En la **fig. 4.16** se observa

el espectro de alta resolución C1s y Pt4f para los catalizadores Pt/CV-TT y Pt/CVO. Como se observa en la **tabla 3** el catalizador Pt/CV-TT tiene la relación C/O más alta de todos los catalizadores, es decir, tiene menor cantidad de defectos, recordemos que este soporte no se sometió a ningún tratamiento de oxidación. En la región Pt4f para ambos catalizadores se observa la contribución de dos picos que corresponde a la formación de Pt⁰ y Pt en estado de oxidación, comprobando que en estos soportes también se llevó a cabo la formación de nanopartículas.

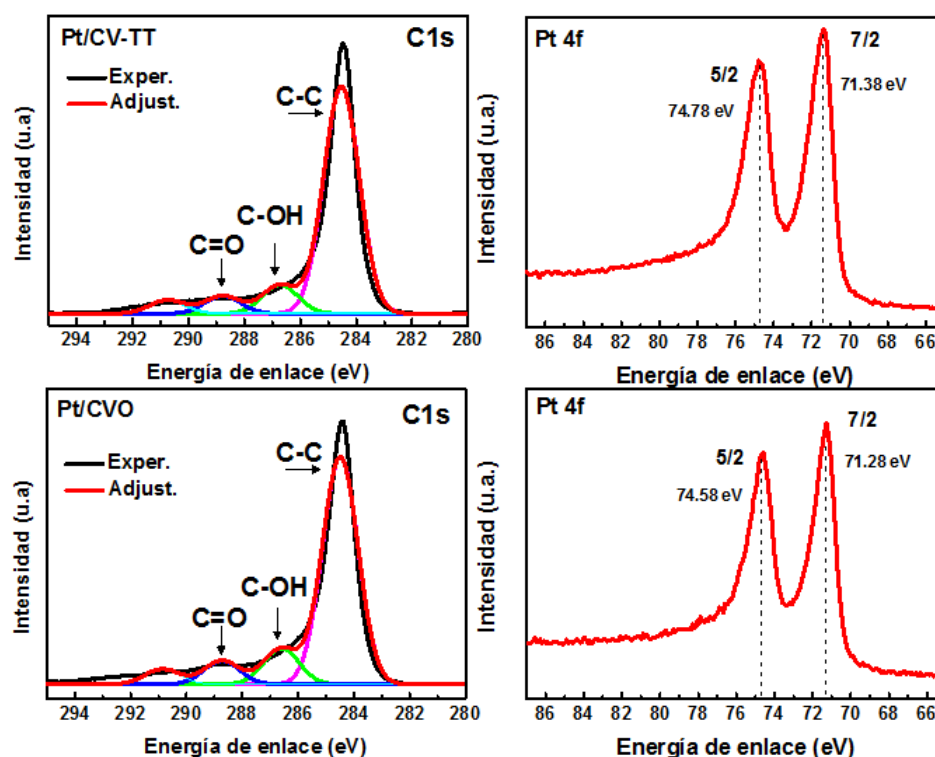


Figura 4.16: Espectro de alta resolución C1s y Pt4f correspondiente a los catalizadores Pt/CV-TT y Pt/CVO.

4.3 Caracterización electroquímica de los catalizadores

4.3.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) se aplicó con el objetivo de activar el material antes de evaluar su actividad catalítica, además de observar los procesos redox que pueda presentar el material. Las condiciones experimentales para llevar a cabo la VC se detallan en la sección 3.6.2. La **figura 4.17** muestra los voltamperogramas obtenidos para cada material, se aprecia que todos los catalizadores presentan un perfil característico de los materiales que contienen

Pt (**apéndice 2.2**). Se observa claramente la zona de adsorción y desorción de las especies de H_2 (<0.4 V), así como que los picos tienen una diferencia en las densidades de corriente tanto en la zona de adsorción como en la zona de desorción. El catalizador Pt/CV-TT es el material que presenta un valor mayor en la densidad de corriente. En la zona de H_2 se puede determinar el ECSA (zona de desorción), un pico con una densidad de corriente mayor se esperaría con un ECSA superior [81]. De acuerdo con esto, el catalizador Pt/CV-TT tendría un ECSA mayor en comparación a los demás catalizadores. No obstante, en este trabajo se determinó el ECSA a partir de la electrooxidación de CO como se explica más adelante.

Otras regiones que se aprecian claramente en el voltamperograma es la zona de oxidación y reducción del oxígeno (>0.5 V). La zona de reducción de O_2 es la de mayor importancia, pues se relaciona con la actividad catalítica que presenta el material. El catalizador Pt/GEO- H_2SO_4 presenta un pico de reducción a 0.8 V, mientras que en los catalizadores restantes se observa un ligero desplazamiento a menor potencial entre 0.77 y 0.78 V. En la literatura se menciona que un pico de reducción a potenciales mayores, el material puede presentar un mejor desempeño catalítico hacia la RRO, ya que implica una rápida reducción de especies para la formación de H_2O [77,95]. Por lo cual, los resultados por CV indican el catalizador Pt/GEO- H_2SO_4 presenta una ligera ventaja en la actividad catalítica con respecto a los demás catalizadores.

Por otro lado, se observa una diferencia en la zona capacitiva (0.4-0.7 V) de los materiales. Los catalizadores Pt/GEO- H_3PO_4 , Pt/GEO- HNO_3 y Pt/CVO presentan una de corriente capacitiva alta por efecto de la introducción de grupos funcionales a partir de la oxidación electroquímica. Como consecuencia se aprecia un pico aproximadamente a 0.67 V y 0.56 V que corresponden a un proceso de oxidación y reducción de especies quinona-hidroquinona que se introdujeron al carbón por la oxidación [24,96]. En el catalizador Pt/GEO- H_2SO_4 los picos de oxidación y reducción de las quinonas no es tan apreciable, probablemente a partir de la reducción de las nanopartículas de Pt con $NaBH_4$ también se redujeron los grupos funcionales presentes en este soporte. En aplicaciones para capacitores o supercapacitores es deseable que los materiales presenten una corriente capacitiva alta ya que esta característica podría permitir un almacenamiento de carga eléctrica mayor. En este caso los soportes GEO- H_3PO_4 , GEO- HNO_3 y CVO podrían funcionar en almacenamiento de energía, sin embargo, no se realizó esta evaluación electroquímica ya que no fue el objetivo de este trabajo. El Pt/CV-TT presenta una zona capacitiva menor que el resto de los

catalizadores ya que no se sometió a ningún proceso de oxidación, el perfil de este material se asemeja al catalizador comercial Pt/C Etek (**apéndice 2.2 fig. A6**).

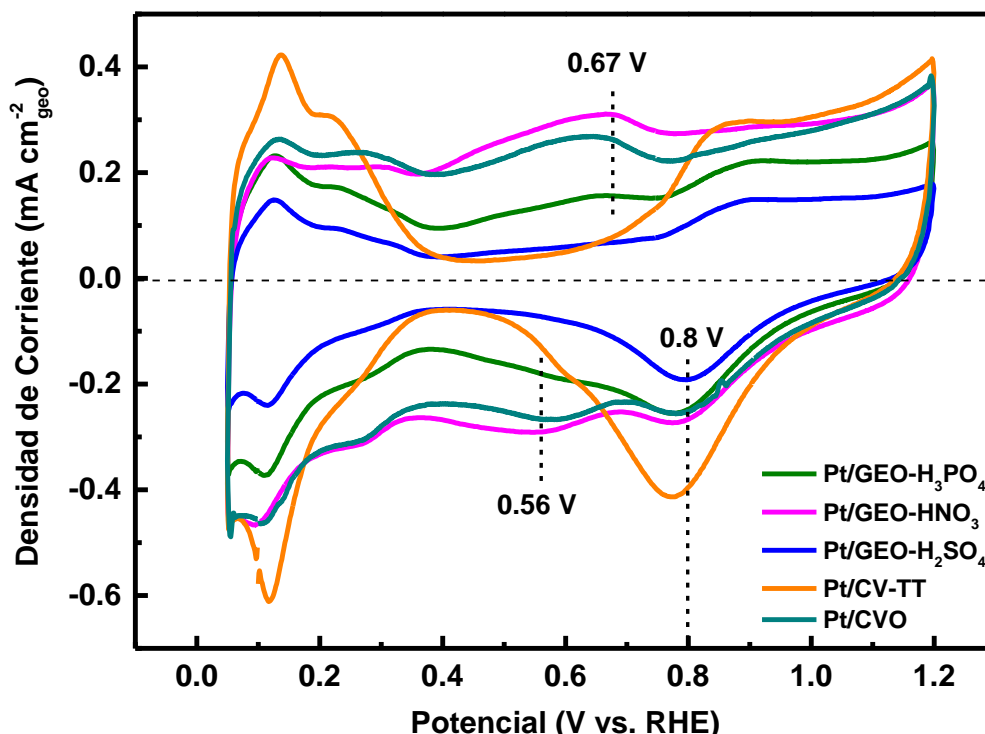
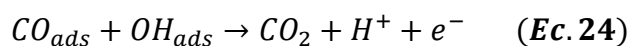
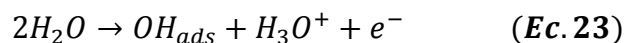


Figura 4.17: Voltamperometrías cíclicas para la activación de los catalizadores. Velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} en una solución 0.1 M HClO_4 .

4.3.2 Electro-oxidación de CO y determinación del área electroquímicamente activa (ECSA)

A partir de la oxidación del monóxido de carbono sobre la superficie del Pt es posible determinar el número de sitios activos en el catalizador, es decir el área electroquímicamente activa o ECSA por sus siglas en inglés (**apéndice 2.3**). Este parámetro es muy importante ya que se necesita para determinar la actividad catalítica del material. La oxidación se lleva a cabo aplicando voltamperometría cíclica en una atmosfera saturada de CO tal como se explicó en la metodología experimental (sección 3.6.3). A esta técnica electroquímica también se conoce como CO *stripping* [77,81,97]. La oxidación de CO a CO₂ obedece el mecanismo de reacción de Langmuir-Hishelwood [98,99]:



En la **fig. 4.18** se muestra la oxidación de CO para cada Pt dispersado en diferentes soportes, se puede apreciar dos picos en cada muestra a diferentes potenciales. Sin embargo, el que corresponde a la oxidación de CO es el pico que presenta una mayor densidad de corriente y el pico que aparece a menor potencial se relaciona al plano cristalográfico (111) [99].

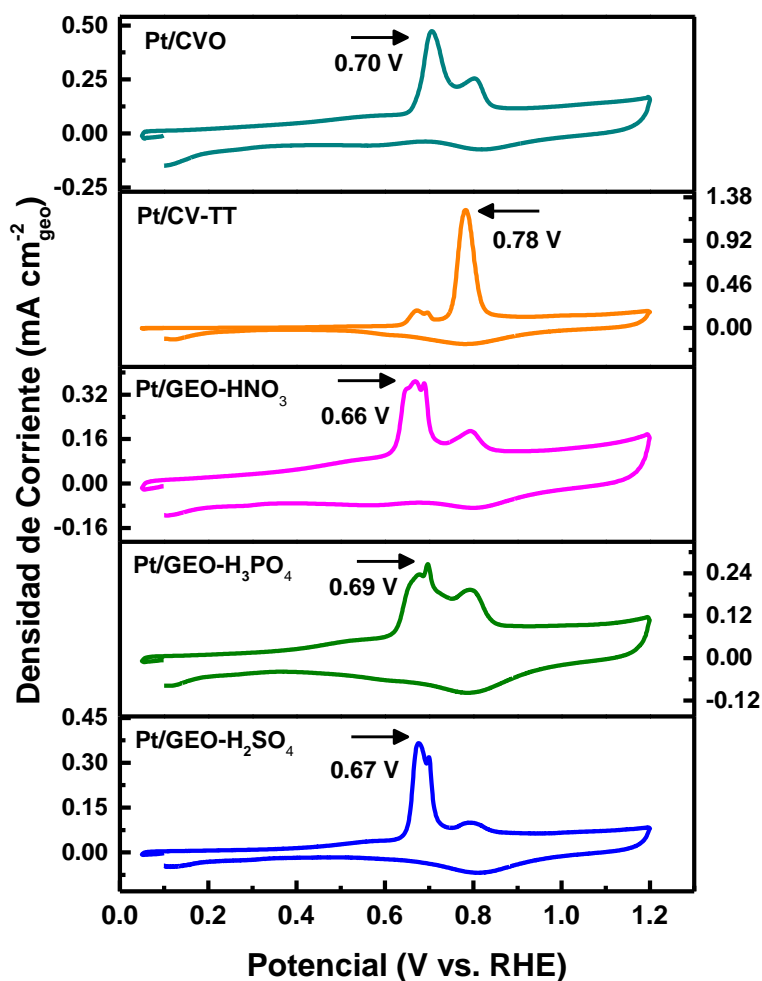


Figura 4.18: Voltamperograma para la oxidación de CO para cada catalizador.

Existe una relación entre el potencial de oxidación del CO y el tamaño de partícula del Pt. La oxidación de CO a un potencial menor, el tamaño de partícula es grande y una oxidación a un potencial mayor el tamaño de partícula es menor; esto se debe a que la oxidación de CO ocurre más fácilmente en partículas aglomeradas puesto que contienen un gran número de sitios que mejoran la adsorción de OH facilitando la reacción de oxidación del CO [77]. Por lo tanto, los catalizadores Pt/GEO-H₂SO₄, Pt/GEO-H₃PO₄, Pt/GEO-HNO₃ y Pt/CVO que presentan un potencial de oxidación menor (en

un rango de 0.66-0.70 V) su tamaño de partícula es mayor; y el catalizador Pt/CV-TT con un potencial de oxidación mayor (0.78 V) tendrá un tamaño de partícula menor. Este resultado concuerda con los obtenidos por TEM (sección 4.2), donde el catalizador Pt/CV-TT presenta un tamaño de partícula de 3.1 mientras que el resto de los catalizadores presentan un tamaño de partícula >4 nm. Otro aspecto que es importante señalar es que la densidad de corriente en cada pico de oxidación es diferente. El catalizador Pt/CV-TT presenta una densidad de corriente mayor (1.21 mA cm^{-2}), seguido del catalizador Pt/CVO (0.47 mA cm^{-2}), después los catalizadores Pt/GEO-HNO₃ y Pt/GEO-H₂SO₄ tienen una densidad de corriente similar (0.36 y 0.35 mA cm^{-2} respectivamente), finalmente el catalizador Pt/GEO-H₃PO₄ presenta una densidad de corriente mínima de 0.26 mA cm^{-2} . La diferencia en las densidades de corriente se asocia al número de sitios activos, entre mayor sea la densidad de corriente mayor será el área activa de Pt, y un pico de oxidación a menor densidad de corriente posiblemente tendrá un ECSA menor. La **tabla 4** presenta los valores del ECSA que se determinó de acuerdo con la **Ec. 33** descrito en **apéndice 2.3**, también se presenta el potencial y la densidad de corriente para la oxidación de CO.

Tabla 4: Valor del ECSA y de parámetros relacionados a la oxidación del CO para cada catalizador.

Catalizador	Potencial (V)	Densidad de corriente (mA cm^{-2})	ECSA (m^2/g)
Pt/GEO-H ₂ SO ₄	0.67	0.35	14
Pt/GEO-H ₃ PO ₄	0.69	0.26	19.5
Pt/GEO-HNO ₃	0.66	0.36	16.8
Pt/CV-TT	0.78	1.21	38.5
Pt/CVO	0.70	0.47	18.6

Se observa que el valor más alto del ECSA es para el catalizador Pt/CV-TT, tal como se esperaba ya que presentó una densidad de corriente alta y un menor tamaño de partícula en comparación que los demás catalizadores. Por otro lado, se puede observar que los catalizadores restantes no cumplen con la regla que “a mayor densidad de corriente mayor valor del ECSA”. El catalizador Pt/GEO-H₃PO₄ presenta la más baja densidad de corriente, pero muestra un ECSA mayor que los catalizadores Pt/CVO, Pt/GEO-HNO₃ Pt/GEO-H₂SO₄, que tienen una densidad de corriente más alta. Posiblemente, la aglomeración de partículas favoreció una mayor adsorción de CO, aunque

esto no se vio reflejado en la densidad de corriente. Recordemos que a menor potencial de oxidación mayor es el tamaño de partícula, por lo tanto, la oxidación de CO a bajo potencia se llevará a cabo en partículas aglomeradas de Pt que a su vez tendrá una mayor cantidad de planos cristalográficos de Pt (111) [99-101]. La oxidación de CO es una herramienta complementaria a nivel electroquímico para determinar el grado de aglomeración y también para conocer los planos cristalográficos que predominan en las partículas tal y como se puede obtener por TEM.

4.3.3 Curvas de polarización y reacción de reducción de oxígeno (RRO). Determinación de la actividad específica y actividad másica

La actividad catalítica de los materiales hacia la RRO se evaluó a partir de las curvas de polarización obtenidas a diferentes velocidades de rotación por medio de voltamperometría cíclica (para más detalle ver sección 3.6.4). La **fig. 4.19** muestra el barrido anódico de las curvas de polarización a 1600 rpm, a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Las curvas muestran un perfil característico de los materiales que contiene Pt, donde es evidente la formación de la región de control de activación, región de control mixto y control por difusión (**apéndice 2.4 fig. A8**). Para los catalizadores Pt/GEO-H₂SO₄, Pt/GEO-H₃PO₄, Pt/GEO-HNO₃ y Pt/CV-TT se observa una región bien definida controlada por transferencia de masa (región III), ya que se observa la formación de una meseta a partir de 0.6 V vs. RHE. En el caso del catalizador Pt/CVO la funcionalización u oxidación del soporte afectó considerablemente la obtención de una densidad de corriente constante. Es importante mencionar que las curvas presentan diferente respuesta en densidad de corriente, el catalizador Pt/CV-TT presenta una mayor densidad de corriente (hacia valores más negativos), y el catalizador Pt/CVO presenta menor densidad de corriente (hacia valores positivos). Es preferible obtener curvas de polarización a mayor densidad de corriente ya que este comportamiento se asocia a una mejor difusión del oxígeno a través de la superficie del electrodo. Un parámetro que ayuda a determinar si un material tendrá buena actividad catalítica o no, es calculando el potencial de media onda ($E_{1/2}$) que es el potencial que corresponde a la mitad de la corriente límite, a medida que el potencial se desplace a valores mayores el material tendrá un mejor desempeño como catalizador hacia la RRO. Bajo este concepto se puede observar que el catalizador Pt/CV-TT presenta mejor actividad catalítica ya que presenta un $E_{1/2}$: 0.89 V, mientras que el catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ se desplace ligeramente hacia un potencial menor ($E_{1/2}$:0.87). Por otra parte, los

catalizadores Pt/GEO-HNO₃ y Pt/GEO-H₃PO₄ tiene un $E_{1/2}$:0.86 V, y finalmente el que presenta menor actividad catalítica hacia la RRO es el Pt/CVO ($E_{1/2}$: 0.80 V).

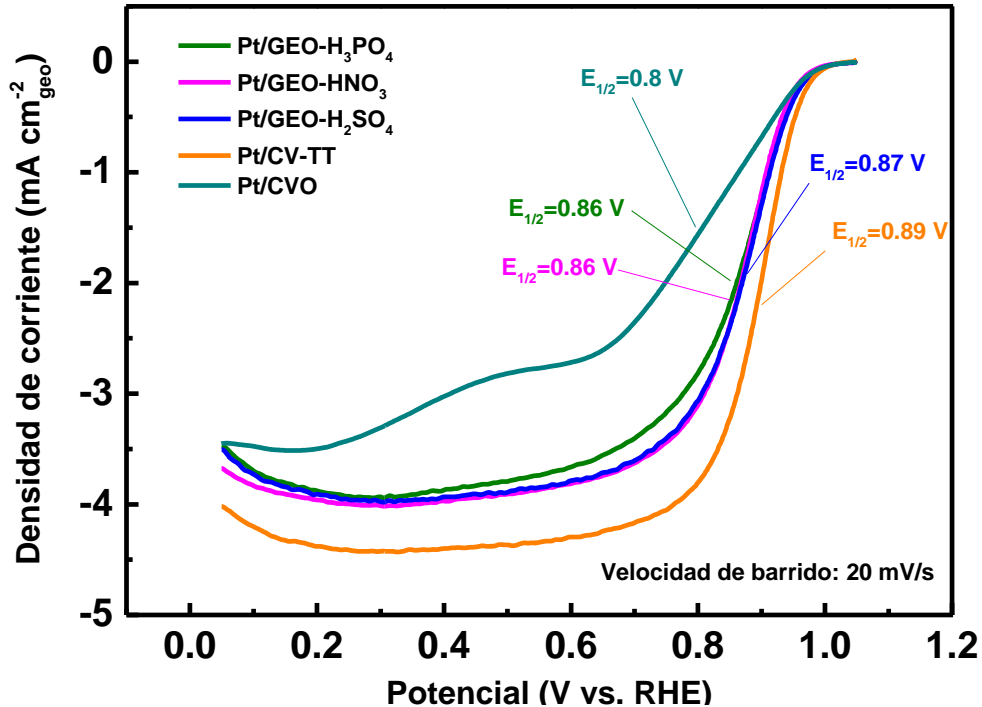


Figura 4.19: Curvas de polarización hacia la RRO para los diferentes catalizadores a 1600 rpm.

Se observa que hay una tendencia en el valor del $E_{1/2}$, el catalizador Pt/CV-TT que no tiene ningún tratamiento de oxidación presenta un $E_{1/2}$ mayor, mientras que en el resto de los catalizadores la oxidación de soporte afectó el $E_{1/2}$ ya que fue disminuyendo conforme aumentó el grado de oxidación. Se puede observar que estos potenciales ($E_{1/2}$), se ubican en la zona denominada “zona mixta” de las curvas de polarización, a partir de esta región se extraen los datos cinéticos de cada uno de los catalizadores. Como se explicó en la sección 3.4.6 se aplicaron diferentes velocidades de rotación, sin embargo, se presenta las curvas de polarización únicamente a 1600 rpm, ya que a partir de esta medición se determina la densidad de corriente cinética (i_k) de acuerdo con la **ecuación 41** de Koutecky-Levich (K-L) (**apéndice 2.4**). A partir de este procedimiento se obtiene las pendientes Tafel (**fig. 4.20**) que es el resultado de la corrección de los datos por efecto del transporte de masa tomando como referencia el rango de potencial entre 0.85-0.95 V vs. RHE, un desplazamiento hacia $\log i_k$ mayor el material tendrá mejor actividad catalítica. De acuerdo con

la literatura esto se debe a que el proceso de reducción se lleva a cabo en la superficie del Pt libre de óxido donde el primer electrón transferido es determinante para esta etapa [102].

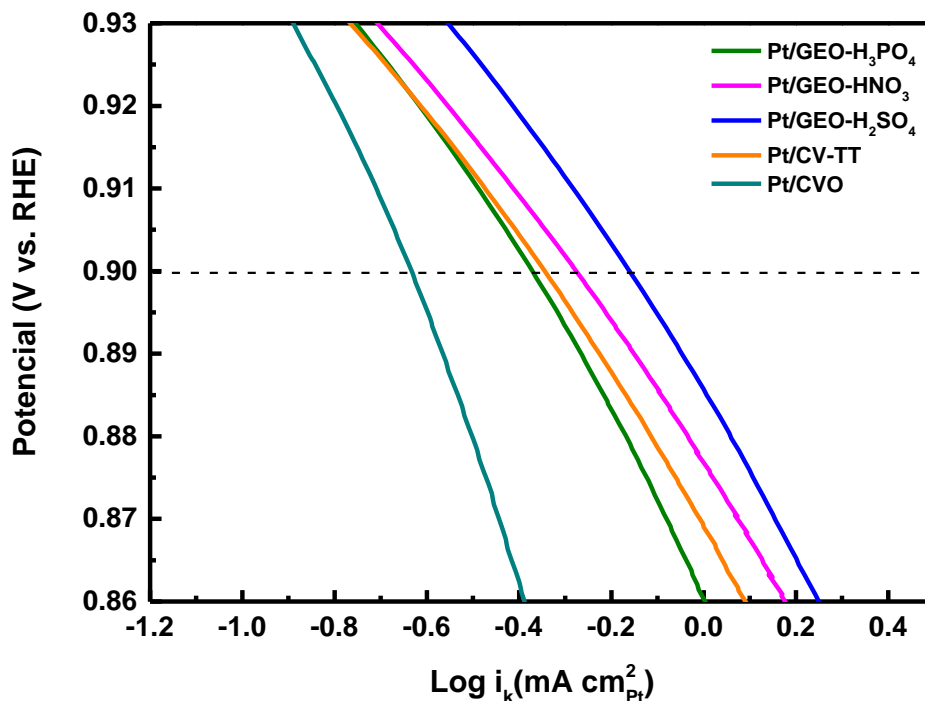


Figura 4.20: Pendientes Tafel para cada catalizador corregidas por transporte de masa y determinadas en un rango de potencial de 0.85-0.95 V vs. RHE.

Se observa que el material Pt/GEO-H₂SO₄ mantiene una mayor actividad catalítica por unidad de área activa de Pt, lo cual se verifica gráficamente con un corrimiento de la pendiente Tafel hacia valores más positivos del log de J_k (**fig. 4.20**). Sin embargo, en las mediciones anteriores el material que presentaba mejor actividad catalítica era el catalizador Pt/CV-TT de acuerdo al $E_{1/2}$. Aunque el método EDR es un método fácil de implementar, es difícil hacer una comparación ya que las actividades catalíticas pueden verse afectadas por factores asociados al experimento, pese a que las condiciones experimentales fueron las mismas para todos los catalizadores, la calidad de la película sobre el electrodo de trabajo, la distribución del Pt sobre el soporte, así como el nivel de impurezas en el catalizador pudieron influir en el resultado [103]. Hasta aquí, los resultados han sido contradictorios por lo cual la mejor forma de identificar si un material es adecuado para la RRO es determinando la actividad másica (MA por sus siglas en inglés) y actividad específica (SA) [81].

Estos parámetros se calculan normalizando la densidad de corriente geométrica a 0.9 V vs. RHE de las curvas de polarización además de la carga catalítica ($L_{PF} = 20.14 \mu\text{g Pt}/\text{cm}^2$) y los valores de ECSA previamente calculado, de acuerdo con las **ecuaciones 42 y 43** descritas en **apéndice 2.4**. La actividad específica es la cantidad de corriente generada por unidad de área activa de Pt, sus unidades son $\text{mA cm}^{-2}_{\text{Pt}}$. Por otro lado, la actividad másica nos dice cuanta corriente se genera por unidad de masa de Pt ($\text{A g}^{-1}_{\text{Pt}}$). En la **fig. 4.21** se muestran los resultados de SA y MA de los catalizadores a base de Pt. El catalizador Pt/GEO- H_2SO_4 presenta una mayor SA, mientras que el Pt/CVO menor actividad específica posee.

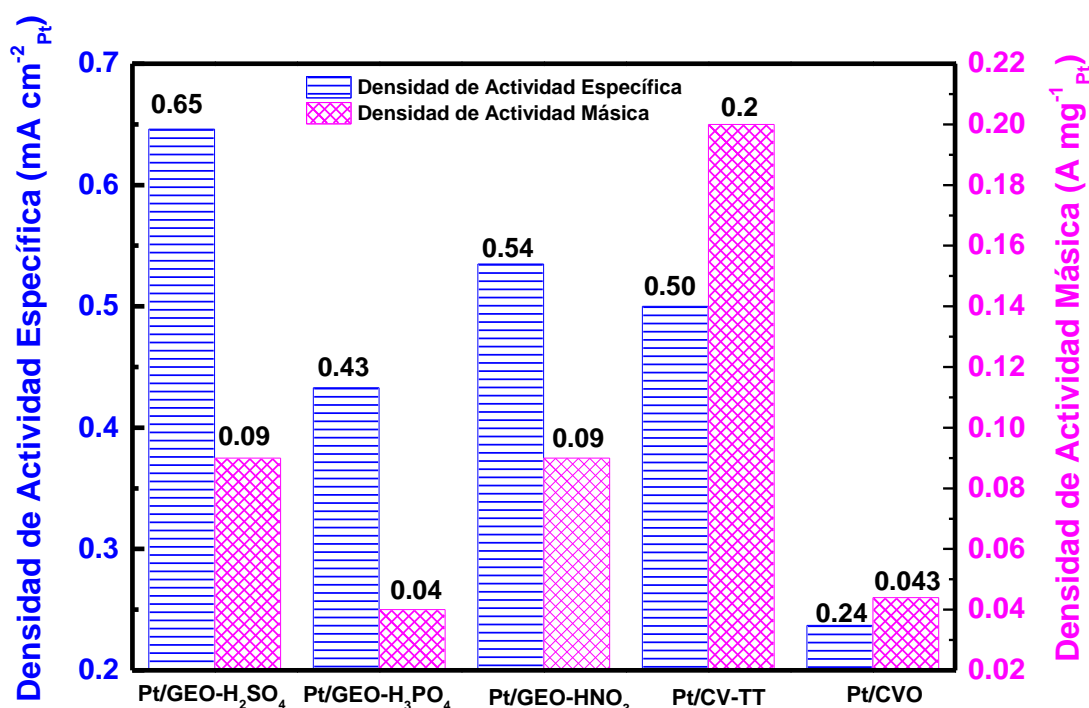


Figura 4.21: Parámetros electroquímicos SA y MA determinadas para cada material.

Taylor *et al.* menciona que existe una relación entre el ECSA y la SA, entre mayor sea el área activa de Pt menor actividad específica presentará el catalizador [77]. De acuerdo con esto, los catalizadores Pt/GEO- H_2SO_4 y Pt/CV-TT cumplen con esta relación, a menor ECSA mayor SA. Por otro lado, la MA es directamente proporcional al ECSA, a mayor ECSA mayor MA. Cuando el tamaño de partícula es menor, la distancia interpartícula es grande, esto permite una mayor accesibilidad hacia sitios activos de Pt para que se lleve a cabo la RRO [104]. De lo contrario, un tamaño de partícula grande se

induce a una posible aglomeración por lo cual la distancia interpartícula disminuye. Una distancia corta entre partículas lleva a una cantidad relativamente más baja de Pt accesible para la reacción [77,104]. En otras palabras, una cantidad de Pt significativa, un tamaño de partícula grande o aglomeración de nanopartículas afectaran la MA, perjudicando la actividad catalítica hacia la RRO. A nivel económico, la MA tiene una mayor repercusión, si aumentamos la cantidad de Pt en el catalizador para lograr mejor electroactividad, aumentara también el costo de la celda de combustible. En la **tabla 5** se resumen los parámetros electroquímicos para cada catalizador.

Tabla 5: Resumen de los parámetros electroquímicos que definen la actividad catalítica.

Catalizador	ECSA (m² g⁻¹)	SA (mA cm⁻²_{Pt})	MA (A g⁻¹_{Pt})	OCP (V)
Pt/GEO-H ₂ SO ₄	14	0.65	0.09	1.02
Pt/GEO-H ₃ PO ₄	19.5	0.43	0.04	1.02
Pt/GEO-HNO ₃	16.8	0.54	0.09	1.02
Pt/CV-TT	38.5	0.50	0.2	1.02
Pt/CVO	18.6	0.24	0.043	0.98

El catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ presenta una mejor actividad catalítica de acuerdo con los resultados obtenidos por CV y pendientes Tafel, además tiene una SA mayor. Por otro lado, el catalizador Pt/CV-TT que tiene una MA mayor y mejor actividad catalítica de acuerdo con las curvas de polarización y al E_{1/2}. Entre estos dos materiales es difícil determinar cuál es el mejor catalizador hacia la RRO ya que los resultados son contradictorios y no siguen una tendencia. De tal manera, que para tener un catalizador que supere estos resultados electroquímicos sería importante continuar con esta investigación. El uso del GEO como soporte ayudo a tener una buena distribución de las NPs de Pt ya que los grupos funcionales sirvieron como sitios de anclaje para el crecimiento de las nanopartículas; en cambio el Pt sobre el carbón Vulcan se obtuvo un menor tamaño de partícula. Combinando estos dos materiales de carbono como soporte de nanopartículas podrían dar un material con las características necesarias hacia la RRO, tomando en cuenta que la actividad catalítica siempre será afectada por las condiciones experimentales desde las características del soporte (nivel de impurezas, oxidación, morfología etc.), formulación de la tinta catalítica, electrolito, potencial aplicado etc.

Con respecto a los catalizadores restantes, observamos que las actividades

SA y MA fueron inferiores (**tabla 5**), como se mencionó anteriormente las características del soporte tales como el nivel de oxidación o tamaño de partícula afectaron la respuesta catalítica en cada uno de estos materiales. Por tal motivo, las pruebas de estabilidad que se presentan a continuación serán únicamente para los catalizadores Pt/GEO-H₂SO₄ y Pt/CV-TT que presentaron mejor respuesta catalítica hacia la RRO.

4.3.4 Pruebas de estabilidad

Las pruebas de estabilidad se llevaron a cabo realizando barridos mediante voltamperometría cíclica hasta 10,000 ciclos, con el propósito de evaluar la degradación de los materiales y su efecto en la SA, MA y ECSA. El protocolo para llevar a cabo las pruebas de describe a detalle en la sección 3.6.5. En la **fig.4.22** se muestran las curvas de polarización de los catalizadores comparando su estado inicial obtenidas anteriormente y después de 10,000 ciclos. De acuerdo con el $E_{1/2}$ se observa un ligero desplazamiento hacia potenciales menores para el catalizador Pt/CV-TT que inicialmente presentó un $E_{1/2}=0.89$ y después de los 10,000 ciclos tuvo pérdida de potencial del 1.1% ($E_{1/2}=0.88$ V). El catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ mantuvo su $E_{1/2}=0.87$, lo cual indicaría una buena estabilidad del material.

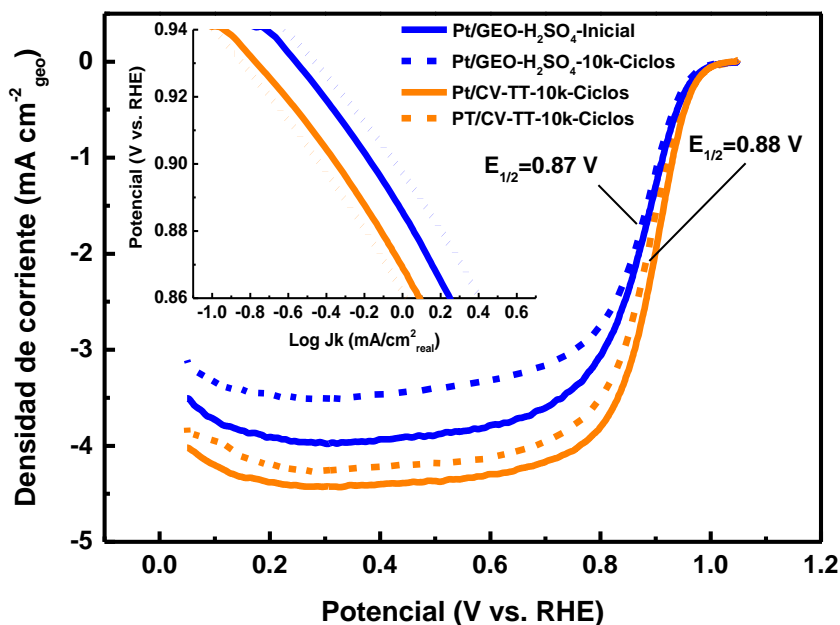


Figura 4.22: Curvas de polarización comparando el estado inicial y después de 10,000 ciclos para los catalizadores Pt/GEO-H₂OS₄ y Pt/CV-TT a 1600 rpm y a una velocidad de barrido de 20 mV/s. El recuadro muestra las pendientes Tafel correspondiente al estado inicial y después de 10,000 ciclos.

En el recuadro de la **fig.4.22** se presentan las pendientes Tafel, se observa que el catalizador Pt/CV-TT tiene un ligero cambio hacia valores negativos del Log J_k , indicando que disminuye su actividad catalítica; por el contrario, el catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ aumenta ligeramente el valor del Log J_k , pero de acuerdo con el $E_{1/2}$ no se observa un aumento en su actividad catalítica, pero se mantiene estable. Por otro lado, también se observa que disminuyó la respuesta en densidad de corriente para ambos catalizadores; esta disminución afecta considerablemente la difusión del oxígeno a través de la superficie del electrodo; el catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ tuvo un cambio más significativo comparado con Pt/CV-TT después de los ciclos de barrido.

La **tabla 6** muestra los valores de las actividades específica, másica y el área electroquímicamente activa de los catalizadores después de los ciclos de barrido. El ECSA disminuye para ambos catalizadores, el Pt/GEO- H₂SO₄ disminuye un 35% que es una pérdida considerable en comparación al Pt/CV-TT que pierde únicamente un 12.2%. En la MA se aprecia también una disminución, el Pt/GEO-H₂SO₄ disminuye 11%, pero para el Pt/CV-TT existe una pérdida mayor del 40%. La SA aumenta un 27.8 % para el Pt/GEO-H₂SO₄ mientras que para el Pt/CV-TT disminuye 28%.

Tabla 6: Parámetros electroquímicos después de las pruebas de estabilidad.

Catalizador	ECSA (m ² g ⁻¹)	SA (mA cm ⁻² Pt)	MA (A g ⁻¹ Pt)
	Inicial / 10kciclos	Inicial / 10kciclos	Inicial / 10kciclos
Pt/GEO-H ₂ SO ₄	14/ 9.1	0.65/ 0.90	0.09/ 0.08
Pt/CV-TT	38.5/ 33.8	0.50/ 0.36	0.2/ 0.12

El cambio en los resultados de los parámetros electroquímicos (ECSA, SA y MA) después de los 10,000 ciclos se debe a varios factores como disolución o aglomeración de nanopartículas de Pt e incluso también en la corrosión del carbón [28,105]. Particularmente, la disolución de las nanopartículas de Pt se lleva a cabo más fácilmente en partículas pequeñas debido a su gran área superficial, lo que causa un cambio en el equilibrio del potencial de disolución [28]. Esto concuerda con los resultados obtenidos para el catalizador Pt/CV-TT que presenta una mayor pérdida en las actividades específica y másica y que se corrobora al disminuir su $E_{1/2}$; recordemos que este material tuvo un tamaño de partícula menor en comparación a todos los demás catalizadores restantes (3.1 nm). Con respecto a la SA que incrementó en el catalizador

Pt/GEO-H₂SO₄, puede asociarse a factores como activación de las nanopartículas de Pt debido a los barridos de potencial, cambio en la morfología de las nanopartículas o la formación de huecos o poros que en algunos casos ayudan a incrementar el área superficial del catalizador. La **fig. 4.23** muestra las micrografías de TEM para el catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ después de las pruebas de estabilidad, las cuales corroboran cambios en la morfología de las nanopartículas y del soporte.

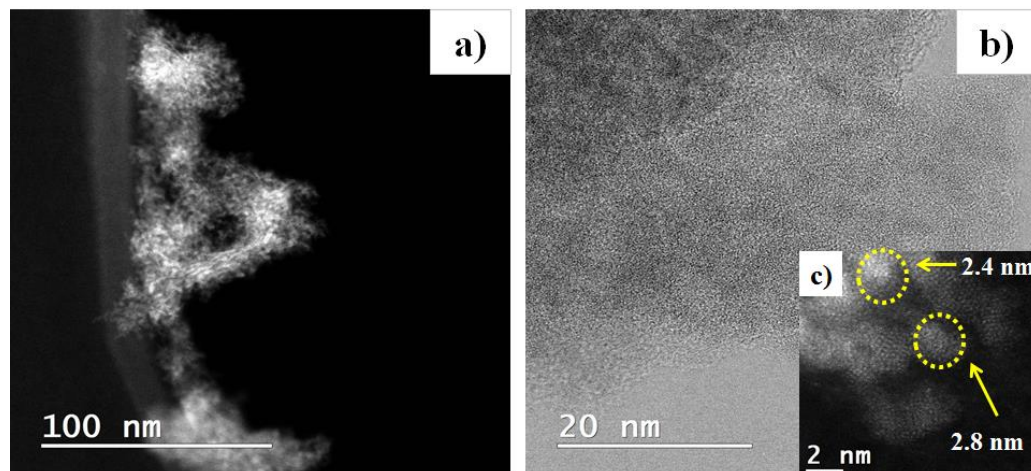


Figura 4.23: Micrografías obtenidas por TEM para el catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ después de los 10, 000 ciclos de barrido, a) morfología del soporte, b) distribución de las nanopartículas sobre el soporte, c) tamaño final de nanopartículas después de los ciclos de barrido.

En el catalizador ya no se aprecian hojuelas de GEO (**fig.4.23a**) tal como se observó, el material se amorfizó completamente que incluso ya no se aprecian nanopartículas sobre el carbón, sino que se encuentran dentro de la estructura amorfa (**fig.4.23b**). El tamaño de las nanopartículas disminuyó (**fig.4c**) posiblemente por un efecto de disolución, sin embargo, esto fue benéfico para que en el estudio de estabilidad este material se mantuviera estable. Por otro lado, se observa que las nanopartículas cambiaron a una morfología esférica en comparación a las nanopartículas anteriores que era polimórficas.

4.4 Determinación del área superficial BET y conductividad de los soportes GEO-H₂SO₄ y CV-TT

Para entender mejor el comportamiento de los catalizadores es importante conocer las características de los soportes tales como área superficial y conductividad, ya que estos parámetros pueden anticipar la disposición del material como soporte de nanopartículas catalíticas. El método BET (Brunauer-Emmett-Teller) permite calcular la distribución del tamaño de poro y conocer el área superficial específica de los materiales. La **fig.4.24** muestra los isothermas de adsorción de N₂ para los soportes GEO-H₂SO₄ y CV-TT antes de ser usados como soporte de nanopartículas. De acuerdo a la clasificación de las isothermas propuestas por Brunauer, Emmett y Teller [106], los resultados se clasifican como isothermas tipo II, que es característicos para materiales no porosos o sólidos macroporosos (**apéndice 1.1**). La escala de porosidad va desde microporosos con tamaño de poro de 0.1-2 nm, mesoporosos (2-20 nm) y macroporosos (20-1000 μm en adelante).

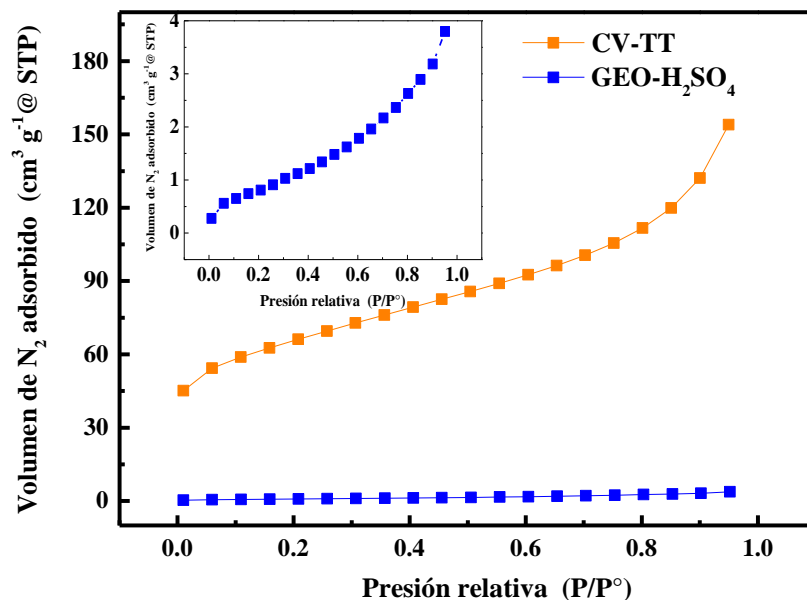


Figura 4.24: Isothermas de adsorción del análisis BET para los soportes GEO-H₂SO₄ y CV-TT. El recuadro muestra un acercamiento a la isoterma correspondiente al GEO-H₂SO₄.

Se puede observar que el material CV-TT tiene una mayor adsorción de N₂ deduciendo que tendrá mayor área superficial en comparación con el GEO-H₂SO₄. La **tabla 7** muestra los resultados del área superficial y volumen total de poros dados por el equipo de medición. Se comprueba que el soporte de

CV-TT tiene mucho mayor área superficial que permitió mejor dispersión para las partículas catalíticas. Por otro lado, el soporte GEO-H₂SO₄ tiene un área superficial inferior, de acuerdo con la literatura el tratamiento de oxidación tiene el efecto de reducir el área superficial como consecuencia del bloqueo de poros por efecto de los grupos funcionales introducidos en la estructura del material [107]. En la **tabla 7** se muestra este efecto ya que el área BET para el grafito es ligeramente mayor antes de la oxidación. M. Sakthivel menciona que existe una relación entre la afinidad a la corrosión y el área superficial BET: a mayor área superficial más rápido toma lugar el proceso de corrosión [28]. Si comparamos esto con los resultados de estabilidad tenemos que el catalizador Pt/CV-TT con mayor área superficial BET del soporte, perdió actividad catalítica ya sea por disolución de nanopartículas, aglomeración o corrosión del soporte, mientras que el catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ no aumento su actividad catalítica, pero se mantuvo estable. Los resultados obtenidos por caracterización electroquímica arrojaron que el catalizador Pt/CV-TT tuvo mayor ECSA mientras que el catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ tuvo menor ECSA. Tanto los resultados por caracterización electroquímica como por estabilidad observamos que se cumple lo dicho por M. Sakthivel.

Tabla 7: Área superficial BET y volumen total de poros para los soportes grafito, GEO-H₂SO₄ y CV-TT.

Muestra	Área BET (m ² g ⁻¹)	Volumen total de poro (m ³ g ⁻¹)
Grafito	3.6	0.012
GEO-H ₂ SO ₄	3.2	0.005
CV-TT	228	0.224

La conductividad eléctrica es otro parámetro importante que debemos considerar en un soporte, ya que cuando existe una alta conductividad permite una transferencia de carga eficiente en el proceso catalítico. La **fig.4.25** muestra el diagrama de Bode y Nyquis (recuadro) a partir del análisis por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés), la conductividad de los materiales se obtuvo analizando los datos en términos de resistencia a la transferencia de carga (**apéndice 1.2**). En el diagrama de Bode se observa una meseta y se logra cuando el ángulo de fase es cero; a partir de esta región se determinaron los valores de la conductividad tomando en cuenta también el valor de la impedancia real a altas frecuencias a partir de diagrama de Nyquist (recuadro) usando la ecuación descrita en la sección 3.5.2.

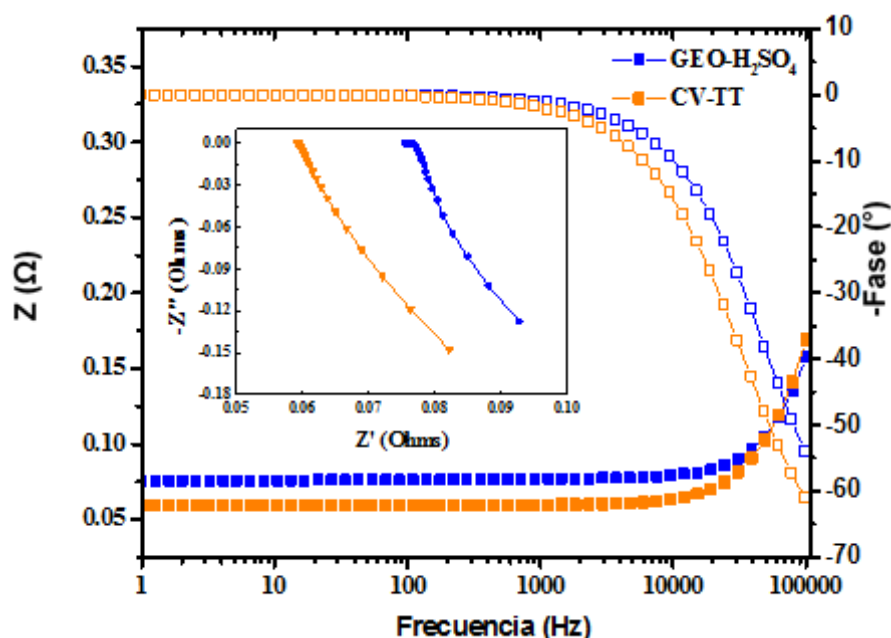


Figura 4.25: Diagrama de Bode obtenido por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para los soportes de carbón. El recuadro muestra la gráfica de Nyquist en el intervalo de frecuencias de 100 kHz a 1 Hz.

En la **tabla 8** se muestran los valores de la conductividad eléctrica para cada material, se observa que el GEO-H₂SO₄ disminuyó considerablemente su conductividad después de la oxidación, ya que inicialmente el grafito presentó una conductividad de 1.01 S cm⁻¹. El objetivo de la oxidación electroquímica fue crear sitios de anclaje para la dispersión de nanopartículas, sin embargo, los grupos funcionales sobre la estructura del carbón generan mayor resistencia a la transferencia de carga disminuyendo la conductividad (0.31 S cm⁻¹). Este valor es aún menor al material CV-TT (0.48 S cm⁻¹) ya que no fue sometido a ningún tratamiento de oxidación, pero aun así presenta mayor resistencia a la transferencia de carga que el grafito.

Tabla 8: Valores de la conductividad obtenida a partir de los diagramas de Bode y Nyquist para los diferentes soportes.

Muestra	σ Nyquist (S cm ⁻¹)	σ Bode (S cm ⁻¹)
Grafito	1.01±0.18	1.34±0.27
GEO-H ₂ SO ₄	0.31±0.02	0.38±0.03
CV-TT	0.48±0.02	0.67±0.03

El valor de la conductividad beneficiará al catalizador ya que mejorará el proceso de transferencia de carga para la RRO. De acuerdo a los resultados electroquímicos el catalizador Pt/CV-TT tuvo mejor desempeño ya que presentó un $E_{1/2}$ mayor y de acuerdo a las curvas de polarización presentó mejor respuesta en densidad de corriente asociado a una mejor difusión del oxígeno a través de la superficie del electrodo. Sin embargo, durante las pruebas de estabilidad, el catalizador perdió actividad catalítica siendo más estable el catalizador Pt/GEO-H₂SO₄.

4.5 Desempeño del catalizador en una monocelda de combustible (ensamble membrana-electrodo MEA)

El catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ fue evaluado como cátodo en una monocelda de combustible de intercambio protónico, ya que este material presentó buena actividad catalítica de acuerdo a algunos parámetros electroquímicos y además fue más estable después de los ciclos de barrido, el procedimiento se describe a detalle en la sección 3.7. Existe una serie de variables que pueden influir en el resultado, entre ellas la presión y temperatura en la monocelda. La **fig.4.26** muestra el cambio en la densidad de potencia cuando se varía alguno de estos parámetros; la densidad de potencia es favorable cuando se aplica 80°C de temperatura y 30 PSI de presión, ya que ayuda a fluir más fácilmente el gas dentro de la mono celda.

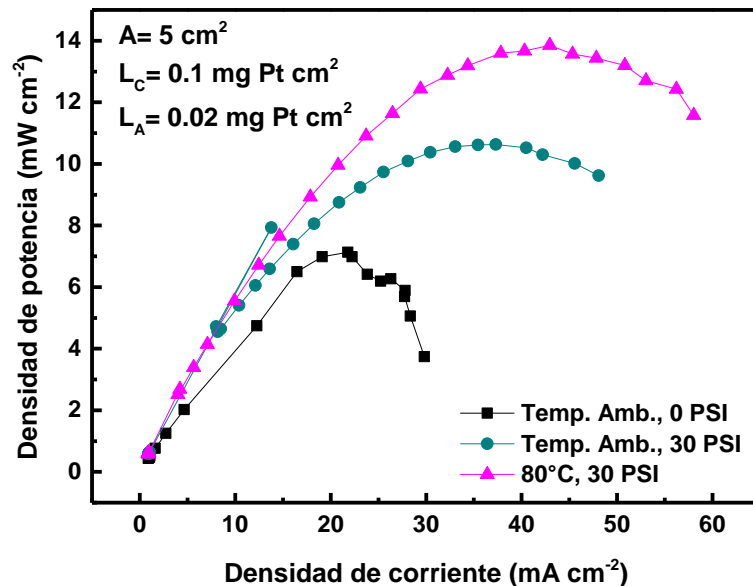


Figura 4.26: Evaluación del desempeño de una monocelda de combustible a diferentes condiciones de presión y temperatura.

Después de aplicar los protocolos de activación con la presión y temperatura adecuada se realizaron las mediciones obteniendo una curva de polarización y de potencia mostrando el máximo desempeño del ensamble (**fig. 4.27**).

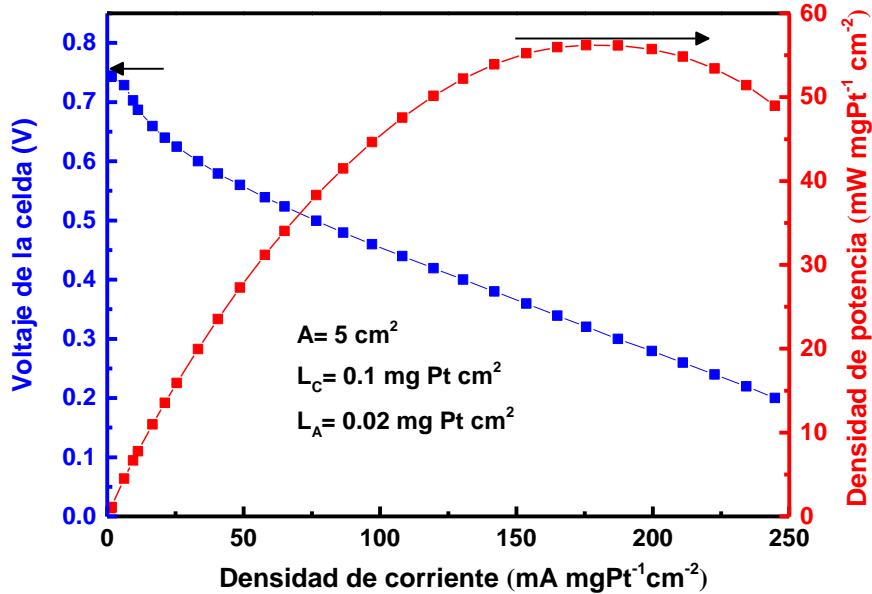


Figura 4.27: Rendimiento de una monocelda usando el catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ como cátodo y Pt/C Etek como ánodo (catalizador comercial).

El catalizador obtuvo una densidad de corriente 175 mA cm⁻² y una densidad de potencia 56 mW cm⁻² a un voltaje de 0.75 V, valores pequeños en comparación a otros materiales [22,108,109]. Si aumentamos la cantidad de Pt en el ensamble con el objetivo de mejorar el desempeño (**fig.4.28**), observamos que no se logra superar el desempeño incluso disminuye, es decir, al aumentar la cantidad de Pt se promueve la aglomeración de partículas disminuyendo el rendimiento. Además, no es recomendable aumentar la cantidad de Pt ya que esto influye para que el valor de la celda sea más costoso. De acuerdo al departamento de energía (DoE por sus siglas en inglés), se estableció una meta para que en el 2020 la cantidad de Pt máxima utilizada sea de 0.125 mg cm⁻², acentuando que aumentar la cantidad de Pt para mejorar el desempeño de la celda no es la mejor opción [110,111].

En general, distintos factores influyen en el rendimiento de la celda, tales como: aglomeración de nanopartículas o corrosión del soporte durante el proceso de activación, formulación de la tinta, espesor de la membrana, carga de Pt sobre los electrodos, efecto de la temperatura de humidificación como se observó previamente, flujo del gas, etc. La optimización de cada una de

estas variables es indispensable para tener resultados confiables, el objetivo de este proyecto fue el estudio de los materiales de carbono como soporte de nanopartículas, por lo tanto, queda como perspectivas futuras realizar un estudio detallado sobre cada una de estas variables que permitan mejoren el desempeño pero sin aumentar la cantidad de Pt, ya que hasta el momento la cantidad de Pt utilizada tanto en el ánodo (0.02 mg cm^{-2}) y en el cátodo (0.1 mg cm^{-2}) ha sido la óptima para tener buenos resultados en la actividad catalítica hacia la RRO y no supera la meta establecida por el DoE.

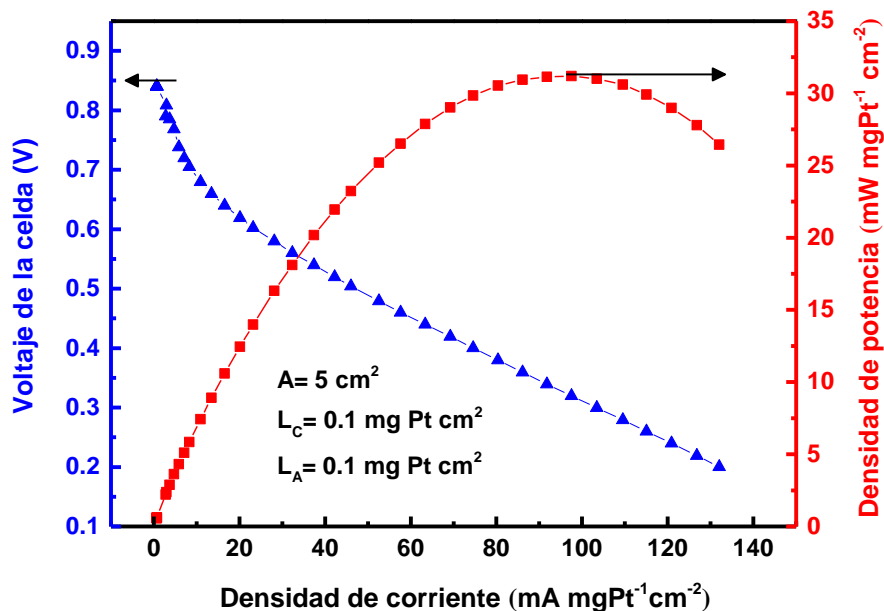


Figura 4.28: Desempeño de una monocelda aumentando la carga de Pt en el ánodo.

4.6 Dispersión de las nanopartículas de Pt sobre el GEO (mezcla física)

Hay dos maneras de preparar el catalizador, una de ellas es sintetizar las nanopartículas de Pt en presencia de una matriz de carbón, tal como se sintetizaron los catalizadores anteriores. La otra forma es sintetizar primero las NPs de Pt y después realizar la mezcla física de las nanopartículas con el carbón [95]. Para fines comparativos se realizó este segundo método de síntesis acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.4, para conocer si existe alguna modificación tanto en la morfología de las nanopartículas de Pt como en el soporte con el objetivo de comparar con nuestros resultados. La **fig.4.29a** muestra una micrografía de TEM, se observa que las partículas se encuentran completamente aglomeradas, pero es un efecto normal ya que no tienen ningún material de soporte que permitan su dispersión. Debido a la

aglomeración no se tiene un tamaño de las partículas exacto, sin embargo, en la **fig. 4.29b** se observa que el tamaño promedio va de 4 a 7 nm.

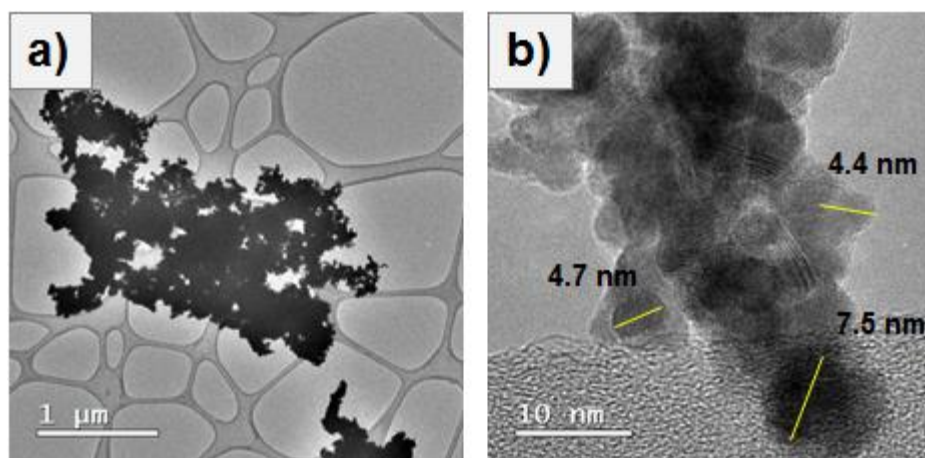


Figura 4.29: Micrografías de las nanopartículas de Pt sintetizadas sin matriz carbonosa, a) distribución de las nanopartículas sobre la rejilla, b) tamaño de nanopartículas.

Después de depositar las nanopartículas sobre el GEO-H₂SO₄ evaluamos la morfología del catalizador por TEM, y observamos que no se logró una buena dispersión (**fig.4.30a**), las partículas se encuentran totalmente aglomeradas, dejando un área considerable de carbón si ocupar (**fig.30b**).

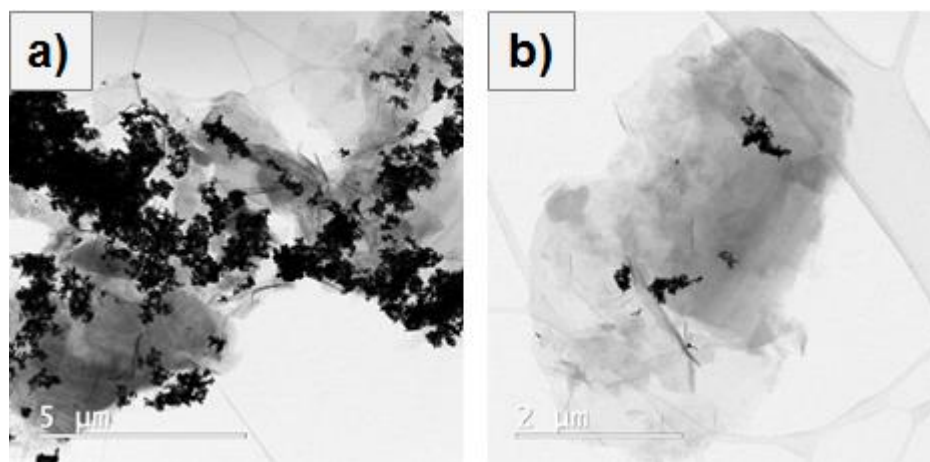


Figura 4.30: Micrografías de TEM del catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ (mezcla física), a) distribución de las nanopartículas de Pt sobre el carbono, b) matriz carbonosa sin partículas soportadas.

Por otro lado, el $E_{1/2}$ fue aún menor en comparación a los catalizadores sintetizados anteriormente (**fig. 4.18**), como se mencionó anteriormente tanto

el tamaño como la aglomeración de las partículas afecta directamente la actividad catalítica. Con respecto a las actividades electroquímicas (SA y MA) tal como se indica en la **fig.4.31** se obtuvieron aún por debajo de los catalizadores anteriores (**tabla 5**), evidentemente esto como consecuencia de un ECSA muy pequeño. A pesar de que mediante este método se obtiene una morfología mejor definida de las nanopartículas, e incluso se respeta el nivel de oxidación del soporte ya que no tiene contacto con ningún reductor, no se logra una mejor dispersión de las nanopartículas, concluyendo y corroborando que los grupos funcionales sobre la superficie del carbón son sitios de anclaje para el crecimiento y dispersión de las nanopartículas tal y como se describió anteriormente mediante la síntesis *vía in situ*.

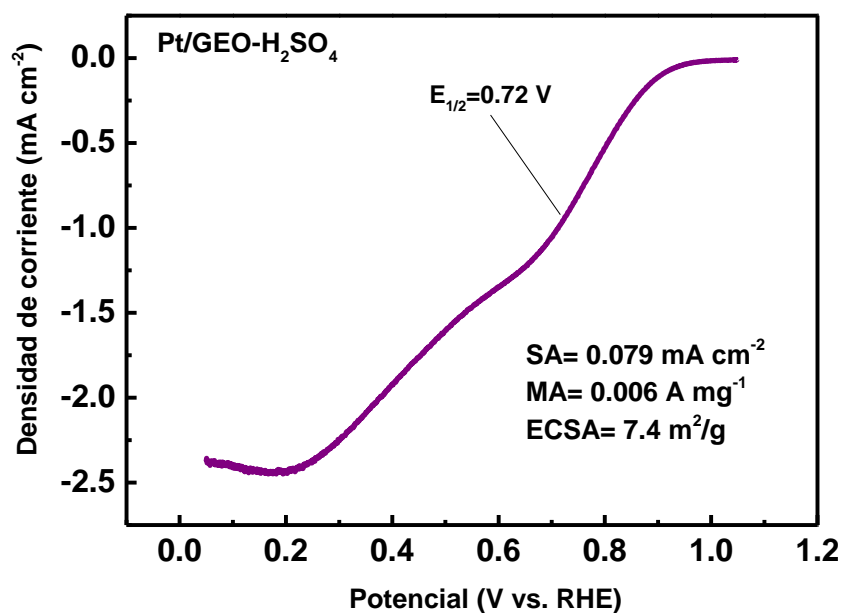


Figura 4.31: Curvas de polarización para el catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ a 1600 rpm y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

- Mediante la aplicación de cronoamperometría se logró oxidar/exfoliar grafito. Las micrografías por SEM muestran láminas de GEO muy amplias, comprobando una buena exfoliación al usar los electrolitos H_2SO_4 y H_3PO_4 . Por el contrario, las micrografías de SEM para el GEO- HNO_3 se observa hojas traslapadas, posiblemente faltó sonicar por más tiempo.
- Los resultados de la caracterización del GEO por DRX sugieren una funcionalización debido a la oxidación, puesto que existe un espaciamiento de las capas de grafito. Por espectroscopía Raman se confirma la introducción de defectos o grupos funcionales entre las capas de grafito ya que se observa una modificación en los picos D y 2D después de la oxidación. Además, el coeficiente I_D/I_G también se modificó cambiando de 0.38 para el grafito mientras que para el GEO- H_2SO_4 , GEO- H_3PO_4 y GEO- HNO_3 presentan un valor de 1.2, 1.4 y 1.35 respectivamente. La caracterización mediante XPS permitieron conocer cuatro principales contribuciones: C-C/C=C, C-OH, C=O y una pequeña contribución que corresponde a un pico satélite de los carbones grafiticos debido a la transición $\pi-\pi^*$. Por otro lado, al evaluar la relación C/O se observó que disminuyó, sugiriendo que la concentración de grupos funcionales oxigenados en la estructura del grafito aumentó después de la oxidación.
- Se concluye que, usando un método electroquímico para la oxidación de grafito, se puede controlar el nivel de oxidación dependiendo del tipo y concentración de los electrolitos usados. Además, este método no requiere condiciones especiales de síntesis razón por la cual es menos costosa en comparación a otros métodos (ej. síntesis química).
- Mediante el método de reducción química de sales fue posible sintetizar nanopartículas de Pt soportadas sobre la superficie del GEO, sobre carbón Vulcan y carbón Vulcan oxidado. En el análisis de muestras por TEM se observó una buena distribución de las nanopartículas sobre la superficie del carbón, comprobando que la oxidación del grafito sirvió como sitios de anclaje para el crecimiento y buena dispersión de las nanopartículas. El tamaño de las nanopartículas fue de 4.56 nm para el Pt/GEO- H_2SO_4 , 5.97 nm para el Pt/GEO- H_3PO_4 , 4.05 nm para el Pt/GEO- HNO_3 y el Pt/CV-TT

presentó un tamaño de nanopartícula de 3.16 nm. Por otra parte, los grupos funcionales sobre el carbón Vulcan oxidado no favorecieron a la disminución del tamaño de partícula ya que el catalizador Pt/CVO presentó un tamaño de partícula de 5.49 nm, además la dispersión de nanopartículas no fue la óptima ya que en las micrografías se observan zonas de aglomeración.

- La caracterización de cada uno de los catalizadores mediante DRX muestran máximos de difracción que corresponden a las reflexiones (111), (200), (220), (311) y (222), pertenecientes al Pt, comprobando que fue posible sintetizar nanopartículas sobre la superficie de los soportes. Los análisis por XPS muestran la presencia de un espectro de alta resolución que corresponde al Pt 4f. La energía de enlace a 71 eV corresponde al Pt4f_{7/2} en su estado metálico (Pt⁰), mientras que la energía de enlace a 74 eV se atribuye a las especies asociadas al Pt4f_{5/2} en su estado oxidado (Pt⁺²/Pt⁺⁴).
- Mediante la caracterización electroquímica se obtuvo que el catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ presenta una mejor actividad catalítica de acuerdo con los resultados por CV y pendientes Tafel, además tiene una SA mayor. Por otro lado, el catalizador Pt/CV-TT que tiene una MA mayor y mejor actividad catalítica de acuerdo con las curvas de polarización y al E_{1/2}. Los catalizadores restantes tienen actividades inferiores, posiblemente características como nivel de oxidación o tamaño de partícula afectaron la respuesta catalítica en cada uno de estos materiales.
- Las pruebas de estabilidad fueron aplicadas a los catalizadores Pt/GEO-H₂SO₄ y Pt/CV-TT debido a que presentaron mejor actividad catalítica. Después de los ciclos de barrido se observó que el Pt/GEO-H₂SO₄ disminuyó un 35% el ECSA mientras que el Pt/CV-TT perdió únicamente un 12.2%. Con respecto a la MA el Pt/GEO-H₂SO₄ disminuyó 11%, pero el Pt/CV-TT perdió un 40%. En cuanto a la SA el Pt/GEO-H₂SO₄ aumentó un 27.8% y para el Pt/CV-TT disminuyó 28%. La pérdida en las actividades de debió a factores como disolución o aglomeración de nanopartículas de Pt e incluso también a la corrosión del carbón.
- Se evaluó el desempeño del catalizador Pt/GEO-H₂SO₄ como cátodo en una monocelda de combustible polimérica. Se obtuvo una densidad de corriente 175 mA cm⁻² y una densidad de potencia 56 mW cm⁻² a un voltaje

de 0.75 V. Al aumentar la cantidad de Pt en el ensamble membrana-electrodo observamos que no se logró superar el desempeño.

- La síntesis in situ de nanopartículas de Pt/carbón fue favorable ya que se obtuvieron buenos resultados como: buena dispersión de nanopartículas sobre el soporte y buen tamaño de partícula favoreciendo la actividad catalítica. De lo contrario al realizar la síntesis de nanopartículas primero y después mezclarlas en la matriz de carbón no fue favorable, ya que no observó una buena dispersión además de que la actividad catalítica estuvo por debajo de los catalizadores sintetizados vía in situ.
- Finalmente se concluye que son varios factores los que afectan el rendimiento de la celda, por ejemplo: aglomeración de nanopartículas o corrosión del soporte durante el proceso de activación, la formulación de la tinta, espesor de la membrana etc. La optimización de cada una de estas variables es indispensable para tener resultados confiables.

PERSPECTIVAS FUTURAS

En general, los materiales Pt/GEO-H₂SO₄ y Pt/CV-TT presentaron los mejores resultados como catalizadores, sin embargo, no lograron superar lo publicado en la literatura. Por tal motivo, queda como trabajo a futuro mezclar el GEO con el CV ya que al combinar ambos materiales podrían mejorar sus propiedades como soporte, favoreciendo la dispersión de nanopartículas, la estabilidad y el desempeño de los catalizadores hacia la RRO.

Es importante también optimizar cada una de las variables tanto de síntesis (precursor de Pt, reductor, etc.), caracterización electroquímica (formulación de la tinta, carga de Pt en el electrodo etc.), e incluso todos los parámetros que encierra el estudio del desempeño de la monocelda. Todo esto con el objetivo de favorecer las condiciones del catalizador y lograr un material prometedor para las celdas de combustible.

REFERENCIAS

- [1] Zhu Y, Murali S, Stoller MD, Ganesh KJ, Cai W, Ferreira PJ, et al. Carbon-Based Supercapacitors 2011;332:1537–42. doi:10.1126./science.1200770.
- [2] Xin S, Guo YG, Wan LJ. Nanocarbon networks for advanced rechargeable lithium batteries. *Acc Chem Res* 2012;45:1759–69. doi:10.1021/ar300094m.
- [3] Sharma S, Pollet BG. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts - A review. *J Power Sources* 2012;208:96–119. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.02.011.
- [4] Tang S, Sun G, Qi J, Sun S, Guo J, Xin Q, et al. Review of New Carbon Materials as Catalyst Supports in Direct Alcohol Fuel Cells. *Chinese J Catal* 2010;31:12–7. doi:10.1016/S1872-2067(09)60034-6.
- [5] Borup R, Davey J, Garzon F, Wood D, Inbody M. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. *J Power Sources* 2006;163:76–81. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.03.009.
- [6] Shao Y, Wang J, Kou R, Engelhard M, Liu J, Wang Y, et al. The corrosion of PEM fuel cell catalyst supports and its implications for developing durable catalysts. *Electrochim Acta* 2009;54:3109–14. doi:10.1016/j.electacta.2008.12.001.
- [7] Siroma Z, Tanaka M, Yasuda K, Tanimoto K, Inaba M, Tasaka A. Electrochemical Corrosion of Carbon Materials in an Aqueous Acid Solution. *Electrochemistry* 2007;75:258–60.
- [8] Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal B Environ* 2009;88:1–24. doi:10.1016/j.apcatb.2008.09.030.
- [9] Tang Z, Poh C, Lee K, Tian Z, Chua D, Lin J. Enhanced catalytic properties from platinum nanodots covered carbon nanotubes for proton-exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 2010;195:155–9. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2009.06.105.
- [10] Ahmadi R, Amini MK. Synthesis and characterization of Pt nanoparticles on sulfur-modified carbon nanotubes for methanol oxidation. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:7275–83. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2011.03.013.
- [11] Zheng J, Wang M, Zhang X, Wu Y, Li P, Zhou X, et al. Platinum/carbon nanofiber nanocomposite synthesized by electrophoretic deposition as

- electrocatalyst for oxygen reduction. *J Power Sources* 2008;175:211–6. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2007.09.058.
- [12] Zhang L, Zhang C, Xiang X, Li F. Synthesis of Novel Submicrometer-Scale Flat Carbon Fibers and Application in the Electrooxidation of Methanol. *Chem Eng Technol* 2009;33:44–51. doi:10.1002/ceat.200900312.
- [13] Bessel C, Laubernds K, Rodriguez N, Baker R. Graphite Nanofibers as an Electrode for Fuel Cell Applications. *J Phys Chem B* 2001;105:1115–8. doi:10.1021/jp003280d.
- [14] Steigerwalt E, Deluga G, Cliffel D, Lukehart C. A Pt–Ru/Graphitic Carbon Nanofiber Nanocomposite Exhibiting High Relative Performance as a Direct-Methanol Fuel Cell Anode Catalyst. *J Phys Chem B* 2001;105:8097–101. doi:10.1021/jp011633i.
- [15] Yang Y, Han C, Jiang B, Iocozzia J, He C, Shi D, et al. Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage. *Mater Sci Eng R Reports* 2016;102:1–72. doi:10.1016/j.mser.2015.12.003.
- [16] Hou J, Shao Y, Ellis M, Moore R, Yi B. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: Fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. *Phys Chem Chem Phys* 2011;13:15384–402. doi:10.1039/c1cp21915d.
- [17] Venkateswara Rao C, Cabrera CR, Ishikawa Y. Graphene-supported Pt–Au alloy nanoparticles: A highly efficient anode for direct formic acid fuel cells. *J Phys Chem C* 2011;115:21963–70. doi:10.1021/jp202561n.
- [18] Li Y, Tang L, Li J. Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of pt/graphene nanocomposites. *Electrochem Commun* 2009;11:846–9. doi:10.1016/j.elecom.2009.02.009.
- [19] Ghosh A, Basu S, Verma A. Graphene and functionalized graphene supported platinum catalyst for PEMFC. *Fuel Cells* 2013;13:355–63. doi:10.1002/fuce.201300039.
- [20] Eftekhari A, Garcia H. The necessity of structural irregularities for the chemical applications of graphene. *Mater Today Chem* 2017;4:1–16. doi:10.1016/j.mtchem.2017.02.003.
- [21] Imran Jafri R, Rajalakshmi N, Ramaprabhu S. Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *J Mater Chem* 2010;20:7114–7. doi:10.1039/C0JM00467G.

-
- [22] Pullamsetty A, Subbiah M, Sundara R. Platinum on boron doped graphene as cathode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:10251–61. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.06.020.
- [23] Xin L, Yang F, Rasouli S, Qiu Y, Li ZF, Uzunoglu A, et al. Understanding Pt Nanoparticle Anchoring on Graphene Supports through Surface Functionalization. *ACS Catal* 2016;6:2642–53. doi:10.1021/acscatal.5b02722.
- [24] Lakshmi N, Rajalakshmi N, Dhathathreyan KS. Functionalization of various carbons for proton exchange membrane fuel cell electrodes: Analysis and characterization. *J Phys D Appl Phys* 2006;39:2785–90. doi:10.1088/0022-3727/39/13/022.
- [25] Şanlı LI, Bayram V, Yazar B, Ghobadi S, Gürsel SA. Development of graphene supported platinum nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of support type and impregnation-reduction methods. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:3414–27. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.12.166.
- [26] Maass S, Finsterwalder F, Frank G, Hartmann R, Merten C. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *J Power Sources* 2008;176:444–51. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.08.053.
- [27] Yu X, Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst. *J Power Sources* 2007;172:145–54. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.07.048.
- [28] Sakthivel M, Drillet JF. An extensive study about influence of the carbon support morphology on Pt activity and stability for oxygen reduction reaction. *Appl Catal B Environ* 2018;231:62–72. doi:10.1016/j.apcatb.2018.02.050.
- [29] Linse N, Gubler L, Scherer GG, Wokaun A. The effect of platinum on carbon corrosion behavior in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim Acta* 2011;56:7541–9. doi:10.1016/j.electacta.2011.06.093.
- [30] Shin HJ, Kim KK, Benayad A, Yoon SM, Park HK, Jung IS, et al. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Adv Funct Mater* 2009;19:1987–92. doi:10.1002/adfm.200900167.
- [31] Falcao EHL, Wudl F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *J Chem Technol Biotechnol* 2007;82:524–31. doi:10.1002/jctb.1693.
-

- [32] Novoselov KS, Geim AK, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* (80-) 2004;306:666–9. doi:10.1126/science.1102896.
- [33] Zhu, J., Duan, R., Zhang, S., Jiang, N., Zhang, Y. and Zhu J. The Application of Graphene in Lithium-Ion Battery Electrode Materials. *Springer Plus* 2014;3:1–8. doi:10.1186/2193-1801-3-585.
- [34] Li ZQ, Lu CJ, Xia ZP, Zhou Y, Luo Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon N Y* 2007;45:1686–95. doi:10.1016/j.carbon.2007.03.038.
- [35] Luiggi N, Gómez M. Rhombohedral graphite: Comparative study of the electronic properties. *J Mol Struct THEOCHEM* 2009;897:118–28. doi:10.1016/j.theochem.2008.11.027.
- [36] Chung DDL. Review: Graphite. *J Mater Sci* 2002;37:1475–89. doi:10.1023/A:1014915307738.
- [37] Sorokina NE, Leshin VS, Avdeev V V. Electrochemical intercalation in the graphite-H₂SO₄-R(R=CH₃COOH, H₃PO₄) system. *J Phys Chem Solids* 2004;65:185–90. doi:10.1016/j.jpcs.2003.08.044.
- [38] Özmen-Monkul B, Lerner MM. The first graphite intercalation compounds containing tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate. *Carbon N Y* 2010;48:3205–10. doi:10.1016/j.carbon.2010.05.005.
- [39] Sorokina NE, Maksimova N V., Avdeev V V. Intercalation of graphite in the ternary systems C-HNO₃-R (R = H₂O, CH₃COOH, H₃PO₄, H₂SO₄). *Inorg Mater* 2002;38:564–70. doi:10.1023/A:1015857317487.
- [40] Cao J, He P, Mohammed MA, Zhao X, Young RJ, Derby B, et al. Two-Step Electrochemical Intercalation and Oxidation of Graphite for the Mass Production of Graphene Oxide. *J Am Chem Soc* 2017;139:17446–56. doi:10.1021/jacs.7b08515.
- [41] Cai M, Thorpe D, Adamson DH, Schniepp HC. Methods of graphite exfoliation. *J Mater Chem* 2012;22:24992. doi:10.1039/c2jm34517j.
- [42] Brodie BC. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos Trans R Soc London* 1859;149:249–59.
- [43] Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte Der Dtsch Chem Gesellschaft* 1898;31:1481–7. doi:10.1002/cber.18980310237.
- [44] Hummers W, Offeman R. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* 1958;80:1339. doi:10.1021/ja01539a017.

- [45] Beck F, Jiang J, Krohn H. Potential oscillations during galvanostatic overoxidation of graphite in aqueous sulphuric acids. *J Electroanal Chem* 1995;389:161–5. doi:10.1016/0022-0728(95)03870-M.
- [46] Liu J, Yang H, Zhen SG, Poh CK, Chaurasia A, Luo J, et al. A green approach to the synthesis of high-quality graphene oxide flakes via electrochemical exfoliation of pencil core. *RSC Adv* 2013;3:11745–50. doi:10.1039/C3RA41366G.
- [47] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Ares P, et al. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon N Y* 2012;50:275–82. doi:10.1016/j.carbon.2011.08.045.
- [48] Coroş M, Pogăcean F, Roşu M-C, Socaci C, Borodi G, Mageruşan L, et al. Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods. *RSC Adv* 2016;6:2651–61. doi:10.1039/C5RA19277C.
- [49] Munuera JM, Paredes JI, Villar-Rodil S, Ayán-Varela M, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Electrolytic exfoliation of graphite in water with multifunctional electrolytes: en route towards high quality, oxide-free graphene flakes. *Nanoscale* 2016;8:2982–98. doi:10.1039/C5NR06882G.
- [50] Kakaei K. One-pot electrochemical synthesis of graphene by the exfoliation of graphite powder in sodium dodecyl sulfate and its decoration with platinum nanoparticles for methanol oxidation. *Carbon N Y* 2013;51:195–201. doi:10.1016/j.carbon.2012.08.028.
- [51] Lu J, Yang J, Wang J, Lim A, Wang S, Loh KP. One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. *ACS Nano* 2009;3:2367–75. doi:10.1021/nn900546b.
- [52] Su C-Y, Lu A-Y, Xu Y, Chen F-R, Khlobystov AN, Li L-J. High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation. *ACS Nano* 2011;5:2332–9. doi:10.1021/nn200025p.
- [53] Parvez K, Wu Z, Li R, Liu X, Graf R. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions. *Sup Info* 2014;136:6083–91. doi:10.1021/ja5017156.
- [54] Rao CNR, Gopalakrishnan K, Govindaraj A. Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements. *Nano Today* 2014;9:324–43. doi:10.1016/j.nantod.2014.04.010.
- [55] Simonet J. Electrochemical exfoliation in real time of natural graphite deposited onto glassy carbon. Doping and modifying carbons through

- ultra-thin graphite layers. *Electrochem Commun* 2014;48:142–6. doi:10.1016/j.elecom.2014.08.031.
- [56] Ambrosi A, Pumera M. Electrochemically Exfoliated Graphene and Graphene Oxide for Energy Storage and Electrochemistry Applications. *Chem - A Eur J* 2016;22:153–9. doi:10.1002/chem.201503110.
- [57] Munuera JM, Paredes JI, Villar-Rodil S, Ayán-Varela M, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Electrolytic exfoliation of graphite in water with multifunctional electrolytes: en route towards high quality, oxide-free graphene flakes. *Nanoscale* 2016;8:2982–98. doi:10.1039/C5NR06882G.
- [58] Mekhilef S, Saidur R, Safari A. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:981–9. doi:10.1016/j.rser.2011.09.020.
- [59] Reyes-Rodriguez JL, Solorza-Feria O, García-Bernabé A, Giménez E, Sahuquillo O, Compañ V. Conductivity of composite membrane-based poly(ether-ether-ketone) sulfonated (SPEEK) nanofiber mats of varying thickness. *RSC Adv* 2016;6:56986–99. doi:10.1039/c6ra08228a.
- [60] Andújar JM, Segura F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renew Sustain Energy Rev* 2009;13:2309–22. doi:10.1016/j.rser.2009.03.015.
- [61] Stacy J, Regmi YN, Leonard B, Fan M. The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;69:401–14. doi:10.1016/j.rser.2016.09.135.
- [62] Nørskov JK, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L, Kitchin JR, Bligaard T, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J Phys Chem B* 2004;108:17886–92. doi:10.1021/jp047349j.
- [63] Li T, Balbuena PB. Computational Studies of the Interactions of Oxygen with Platinum Clusters. *J Phys Chem B* 2001;105:9943–52. doi:10.1021/jp0118219.
- [64] Hyman MP, Medlin JW. Mechanistic Study of the Electrochemical Oxygen Reduction Reaction on Pt(111) Using Density Functional Theory. *J Phys Chem B* 2006;110:15338–44. doi:10.1021/jp061813y.
- [65] Lim B, Lu X, Jiang M, Camargo PHC, Cho EC, Lee EP, et al. Facile synthesis of highly faceted multioctahedral Pt nanocrystals through controlled overgrowth. *Nano Lett* 2008;8:4043–7. doi:10.1021/nl802959b.
- [66] Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak SE. Shape-controlled synthesis of

- metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angew Chemie - Int Ed* 2009;48:60–103. doi:10.1002/anie.200802248.
- [67] Nosheen F, Zhang ZC, Zhuang J, Wang X. One-pot fabrication of single-crystalline octahedral Pt-Cu nanoframes and their enhanced electrocatalytic activity. *Nanoscale* 2013;5:3660–3. doi:10.1039/c3nr00833a.
- [68] Yu W, Porosoff MD, Chen JG. Review of Pt-based bimetallic catalysis: From model surfaces to supported catalysts. *Chem Rev* 2012;112:5780–817. doi:10.1021/cr300096b.
- [69] Calvillo L, Celorrio V, Moliner R, Lázaro MJ. Influence of the support on the physicochemical properties of Pt electrocatalysts: Comparison of catalysts supported on different carbon materials. *Mater Chem Phys* 2011;127:335–41. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.02.014.
- [70] Panchenko A, Koper MTM, Shubina TE, Mitchell SJ, Roduner E. Ab Initio Calculations of Intermediates of Oxygen Reduction on Low-Index Platinum Surfaces. *J Electrochem Soc* 2004;151:A2016. doi:10.1097/00001888-200407000-00021.
- [71] Shao-Horn Y, Sheng WC, Chen S, Ferreira PJ, Holby EF, Morgan D. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells. *Top Catal* 2007;46:285–305. doi:10.1007/s11244-007-9000-0.
- [72] Asset T, Chattot R, Maillard F, Dubau L, Ahmad Y, Batisse N, et al. Activity and Durability of Platinum-Based Electrocatalysts Supported on Bare or Fluorinated Nanostructured Carbon Substrates. *J Electrochem Soc* 2018;165:F3346–58. doi:10.1149/2.031806jes.
- [73] Suryanarayana C, Ivanov E, Boldyrev V V. The science and technology of mechanical alloying. *Mater Sci Eng A* 2001;304–306:151–8. doi:https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01465-9.
- [74] Caruso RA, Ashokkumar M, Grieser F. Sonochemical formation of colloidal platinum. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2000;169:219–25. doi:10.1016/S0927-7757(00)00438-6.
- [75] Jia C-J, Schüth F. Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst. *Phys Chem Chem Phys* 2011;13:2457–87. doi:10.1039/C0CP02680H.
- [76] Yu X, Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *J Power Sources* 2007;172:133–44.

- doi:10.1016/j.jpowsour.2007.07.049.
- [77] Taylor S, Fabbri E, Levecque P, Schmidt TJ, Conrad O. The Effect of Platinum Loading and Surface Morphology on Oxygen Reduction Activity. *Electrocatalysis* 2016;7:287–96. doi:10.1007/s12678-016-0304-3.
- [78] Yang H, Kumar S, Zou S. Electroreduction of O₂ on uniform arrays of Pt nanoparticles. *J Electroanal Chem* 2013;688:180–8. doi:10.1016/j.jelechem.2012.08.030.
- [79] Shao M, Peles A, Shoemaker K. Electrocatalysis on platinum nanoparticles: Particle size effect on oxygen reduction reaction activity. *Nano Lett* 2011;11:3714–9. doi:10.1021/nl2017459.
- [80] Garsany Y, Baturina OA, Swider-Lyons KE, Kocha SS. Experimental methods for quantifying the activity of platinum electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Anal Chem* 2010;82:6321–8. doi:10.1021/ac100306c.
- [81] Mayrhofer KJJ, Strmcnik D, Blizanac BB, Stamenkovic V, Arenz M, Markovic NM. Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. *Electrochim Acta* 2008;53:3181–8. doi:10.1016/j.electacta.2007.11.057.
- [82] Binninger T, Fabbri E, Kotz R, Schmidt TJ. Determination of the Electrochemically Active Surface Area of Metal-Oxide Supported Platinum Catalyst. *J Electrochem Soc* 2013;161:H121–8. doi:10.1149/2.055403jes.
- [83] Hussain S, Erikson H, Kongi N, Treshchalov A, Rähn M, Kook M, et al. Oxygen Electroreduction on Pt Nanoparticles Deposited on Reduced Graphene Oxide and N-doped Reduced Graphene Oxide Prepared by Plasma-assisted Synthesis in Aqueous Solution. *ChemElectroChem* 2018:1–11. doi:10.1002/celc.201800582.
- [84] Paulus UA, Schmidt TJ, Gasteiger HA, Behm RJ. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: A thin-film rotating ring-disk electrode study. *J Electroanal Chem* 2001;495:134–45. doi:10.1016/S0022-0728(00)00407-1.
- [85] Gurzęda B, Florczak P, Kempieński M, Peplińska B, Krawczyk P, Jurga S. Synthesis of graphite oxide by electrochemical oxidation in aqueous perchloric acid. *Carbon N Y* 2016;100:540–5. doi:10.1016/j.carbon.2016.01.044.

- [86] Tian Z, Yu P, Lowe SE, Pandolfo AG, Gengenbach TR, Nairn KM, et al. Facile electrochemical approach for the production of graphite oxide with tunable chemistry. *Carbon* N Y 2017;112:185–91. doi:10.1016/j.carbon.2016.10.098.
- [87] Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Cançado LG, Jorio A, Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys* 2007;9:1276–90. doi:10.1039/B613962K.
- [88] Zhao W, Tan PH, Liu J, Ferrari AC. Intercalation of few-layer graphite flakes with FeCl₃: Raman determination of Fermi level, layer by layer decoupling, and stability. *J Am Chem Soc* 2011;133:5941–6. doi:10.1021/ja110939a.
- [89] Dimiev AM, Bachilo SM, Saito R, Tour JM. Reversible formation of ammonium persulfate/sulfuric acid graphite intercalation compounds and their peculiar Raman spectra. *ACS Nano* 2012;6:7842–9. doi:10.1021/nn3020147.
- [90] Susi T, Pichler T, Ayala P. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms. *Beilstein J Nanotechnol* 2015;6:177–92. doi:10.3762/bjnano.6.17.
- [91] Kwan YCG, Ng GM, Huan CHA. Identification of functional groups and determination of carboxyl formation temperature in graphene oxide using the XPS O 1s spectrum. *Thin Solid Films* 2015;590:40–8. doi:10.1016/j.tsf.2015.07.051.
- [92] Dong L, Zang J, Su J, Jia Y, Wang Y, Lu J, et al. Oxidized carbon/nano-SiC supported platinum nanoparticles as highly stable electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:16310–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.07.161.
- [93] Şanlı LI, Bayram V, Yarar B, Ghobadi S, Gürsel SA. Development of graphene supported platinum nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of support type and impregnation–reduction methods. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:3414–27. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.12.166.
- [94] Eguizabal A, Uson L, Sebastian V, Hueso L, Pilar M. RSC Advances Efficient and facile tuning of Vulcan XC72 with ultra-small Pt nanoparticles for electrocatalytic applications 2015:90691–7. doi:10.1039/c5ra16698e.
- [95] Reyes-Rodríguez JL, Godínez-Salomón F, Leyva MA, Solorza-Feria O. RRDE study on Co@Pt/C core-shell nanocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:12634–9.

- doi:10.1016/j.ijhydene.2012.12.031.
- [96] Figueiredo JL, Pereira MFR. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catal Today* 2010;150:2–7. doi:10.1016/j.cattod.2009.04.010.
- [97] Oxide RG, Graphene NR. Oxygen Electroreduction on Pt Nanoparticles Deposited on Reduced Graphene Oxide and N-doped Reduced Graphene Oxide Prepared by Plasma-assisted Synthesis in Aqueous Solution 2018:5–10.
- [98] Mayrhofer KJJ, Arenz M, Blizanac BB, Stamenkovic V, Ross PN, Markovic NM. CO surface electrochemistry on Pt-nanoparticles: A selective review. *Electrochim Acta* 2005;50:5144–54. doi:10.1016/j.electacta.2005.02.070.
- [99] Urchaga P, Baranton S, Coutanceau C, Jerkiewicz G. Electro-oxidation of CO chem on Pt nanosurfaces: Solution of the peak multiplicity puzzle. *Langmuir* 2012;28:3658–63. doi:10.1021/la202913b.
- [100] Kinoshita K. Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes. *J Electrochem Soc* 1990;137:845. doi:10.1149/1.2086566.
- [101] Maillard F, Schreier S, Hanzlik M, Savinova ER, Weinkauff S, Stimming U. Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation. *Phys Chem Chem Phys* 2005;7:385–93. doi:10.1039/b411377b.
- [102] Wang JX, Markovic NM, Adzic RR. Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt(111) in Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters and Anion Adsorption Effects. *J Phys Chem B* 2004;108:4127–33. doi:10.1021/jp037593v.
- [103] Shinozaki K, Zack JW, Richards RM, Pivovar BS, Kocha SS. Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique. *J Electrochem Soc* 2015;162:F1144–58. doi:10.1149/2.1071509jes.
- [104] Nesselberger M, Roefzaad M, Fayçal Hamou R, Ulrich Biedermann P, Schweinberger FF, Kunz S, et al. The effect of particle proximity on the oxygen reduction rate of size-selected platinum clusters. *Nat Mater* 2013;12:919–24. doi:10.1038/nmat3712.
- [105] Schonvogel D, Hülstede J, Wagner P, Kruusenberg I, Tammeveski K, Dyck A, et al. Stability of Pt Nanoparticles on Alternative Carbon Supports for Oxygen Reduction Reaction. *J Electrochem Soc*

- 2017;164:F995–1004. doi:10.1149/2.1611709jes.
- [106] Brunauer S, Deming LS, Deming WE, Teller E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J Am Chem Soc* 1940;62:1723–32. doi:10.1021/ja01864a025.
- [107] Kumar SMS, Herrero JS, Irusta S, Scott K. The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano-particle in acidic electrolyte. *J Electroanal Chem* 2010;647:211–21. doi:10.1016/j.jelechem.2010.05.021.
- [108] Işikel Şanlı L, Bayram V, Ghobadi S, Düzen N, Alkan Gürsel S. Engineered catalyst layer design with graphene-carbon black hybrid supports for enhanced platinum utilization in PEM fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:1085–92. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.210.
- [109] Daş E, Alkan Gürsel S, Işikel Şanlı L, Bayrakçeken Yurtcan A. Thermodynamically controlled Pt deposition over graphene nanoplatelets: Effect of Pt loading on PEM fuel cell performance. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:19246–56. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.06.108.
- [110] U.S Department of energy. State of the States: Fuel Cells in America 2014. 5th edition. December 2014.
- [111] U.S Department of energy. Technical Plan — Fuel Cells. 2015:1–49.
- [112] Gómez-Serrano V, Gonzáles-García C.M, Gonzáles-Martín M.L. Nitrogen adsorption isotherms on carbonaceous materials, Comparison of BET and Langmuir surface areas. *Powder Technology* 116 2001 103–108
- [113] Liu D, LAN G, Hu S, WANG H. X-ray diffraction and raman scattering studies of hclo,-graphite intercalation compounds. 1992;Carbon Vol. 30, No. 2, pp. 251-254.
- [114] Kissinger PT, Heineman WR. Cyclic voltammetry. *J Chem Educ* 1983;60:702. doi:10.1021/ed060p702.
- [115] Elgrishi N, Rountree KJ, McCarthy BD, Rountree ES, Eisenhart TT, Dempsey JL. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ* 2018;95:197–206. doi:10.1021/acs.jchemed.7b00361

APÉNDICE 1: Caracterización física

1.1 Área superficial BET

La adsorción de N_2 es una técnica no destructiva que permite la caracterización de materiales porosos, principalmente para obtener el área superficial y la distribución de tamaños de poros. A partir de la adsorción se forma una capa de gas sobre el sólido, este proceso continúa hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico entre la capa y el gas. El resultado es la formación de isothermas de adsorción que se obtienen variando la presión relativa (p/p_0) del gas a una temperatura constante y registrando la cantidad (volumen) de gas adsorbido en el sólido [112]. La interpretación de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno permite determinar la distribución de tamaño de poro de los materiales y también los valores del área superficial total. Los isothermas de adsorción se pueden agrupar en 6 categorías (**fig. A1**) [106,112]:

Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa, aumenta rápidamente a baja presión y posteriormente alcanza una meseta de saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos.

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa, después aumenta linealmente y para finalmente volverse convexa. Este tipo de isoterma es característica de sólidos no-porosos o macroporosos.

Tipo III: Es convexa respecto al eje de la presión relativa en todo el rango de presión. Este perfil es característico de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

Tipo IV: A bajas presiones se comporta como la del Tipo II pero además tiene una zona un ciclo de histéresis debido a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar. Es característica de los sólidos mesoporosos.

Tipo V: Del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada al mecanismo de llenado y vaciado de poros.

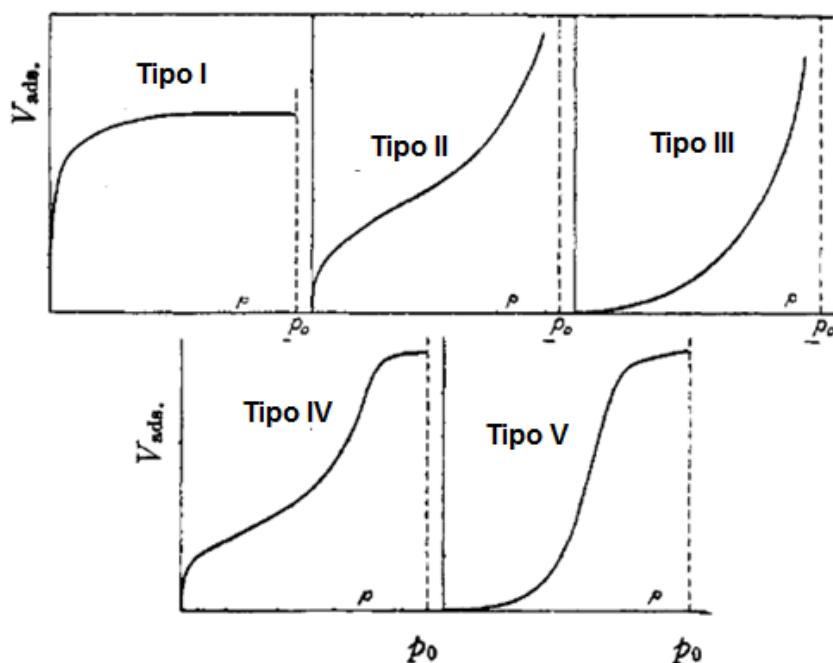


Figura A1: Tipos de isothermas de adsorción. Figura tomada de la referencia [106].

1.2 Conductividad

Entre las propiedades que debe tener un material para usarse como soporte de nanopartículas catalíticas, es una buena conductividad eléctrica para facilitar la migración de los electrones a través de los electrodos. Con este propósito fue importante determinar la conductividad eléctrica de cada una de las muestras de carbono con y sin nanopartículas. La conductividad se determinó a partir de la siguiente fórmula [59]:

$$\sigma = T/(R \cdot S) \quad (\text{Ec. 25})$$

Donde σ es el valor de la conductividad eléctrica (S cm^{-1}), T es el espesor de la muestra (cm), R es la resistencia eléctrica (Ω) y S es el área de la muestra (cm^2).

1.3 Difracción de Rayos X

Difracción de rayos X es una técnica que permite determinar parámetros cristalinos para conocer el grado de orden estructural de los materiales. La distancia entre dos planos cristalográficos se determina a partir de la ley de Bragg [113]:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{Ec. 26})$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación; θ es el ángulo de difracción correspondiente al máximo de la señal (002).

1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS- X-ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica de caracterización superficial ampliamente utilizada para la identificación elemental (excepto H₂ y He) y para la determinación semicuantitativa de la composición en la superficie. De igual forma se obtiene información acerca del entorno molecular, como: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc., información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones $\pi^*o \rightarrow \pi$.

Mediante este análisis se obtienen espectros de alta resolución que al deconvolucionarlos se puede conocer la contribución de los grupos funcionales sobre la superficie del carbón, tal como se mostró en la **fig. 4.8 y 4.9**. La deconvolución de los espectros de alta resolución C1s y O1s se realizó usando el programa OriginPro 9.0. La deconvolución de los espectros se obtiene primeramente haciendo una simulación de datos pero que se ajusten con los experimentales como se muestra en la **fig. A3**.

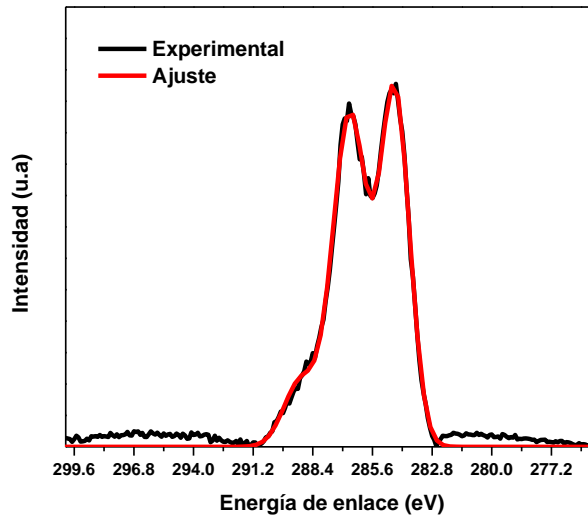


Figura A2: Espectro de alta resolución C1s, línea negra datos experimentales, línea roja datos ajustados.

Este ajuste de datos se realiza mediante la siguiente función:

$$y = I1 \cdot \exp(-2 \cdot (x - xc1) \cdot \frac{2}{w1}) + I2 \cdot \exp(-2 \cdot (x - xc2) \cdot \frac{2}{w2}) + I3 \cdot \exp(-2 \cdot (x - xc3) \cdot \frac{2}{w3}) \quad (\text{Ec. 27})$$

Donde I es la intensidad de espectro (eje Y), xc es la energía de enlace (eje X) y w es el ancho del pico. Un espectro se compone de varias contribuciones, el número de contribuciones va a depender de la naturaleza del material, por ejemplo, en el grafito puro se esperan las contribuciones de los grupos dos grupos principalmente: C-C/C=C y una pequeña contribución que corresponde a un pico satélite de los carbones grafiticos debido a la transición π - π^* . Los picos de estas contribuciones tendrán una intensidad (I), un ancho (w) y una energía de enlace (xc) que es diferente para cada contribución. Para el grafito oxidado además de estas contribuciones se espera la formación de otras como: C-OH, C=O con una I, xc y w específicas.

Teniendo claro el número de contribuciones que se espera en un espectro, en el programa de Origin se sigue la secuencia: “*Analysis-Fitting-Nonlinear-open dialog- Function Gauss- edit fitting function*”, se abrirá un recuadro como el de la **fig. A3**, en el cual se introducen datos como nombre de la función o nombre de la muestra para fácil identificación, la función que anteriormente describimos, así como las variables. Finalmente, al dar clic en “*Parameter Setting*” aparecerá otro recuadro en el cual se anota en valor para cada variable, dependiendo de la contribución que se esté buscando.

Al realizar este procedimiento se tendrá gráfica con dos líneas una negra que corresponderá a los datos experimentales y una línea roja que corresponde a los datos ajustados. Este proceso se repite varias veces hasta lograr juntar ambas líneas (**fig. A2**) que se traduce como un buen ajuste de datos. Finalmente, para conocer que grupos funcionales están presentes en la superficie del carbón, se grafican por separado cada una de las contribuciones que introdujimos en la función siguiendo el procedimiento antes descrito, de manera que en espectro de alta resolución aparecerán como curvas adicionales, pero será característico para determinado grupo funcional (**fig. A4**). Otro dato importante en XPS es la determinación de la relación atómica C/O, que se obtiene dividiendo el % atómico del carbono entre el % atómico del oxígeno. El % atómico de cada elemento se obtiene primeramente determinando el área bajo la curva de los espectros de alta resolución C1s y O1s. El valor obtenido se divide por el factor de sensibilidad (fs) de cada elemento, dato que proporciona el equipo donde se realizan las mediciones.

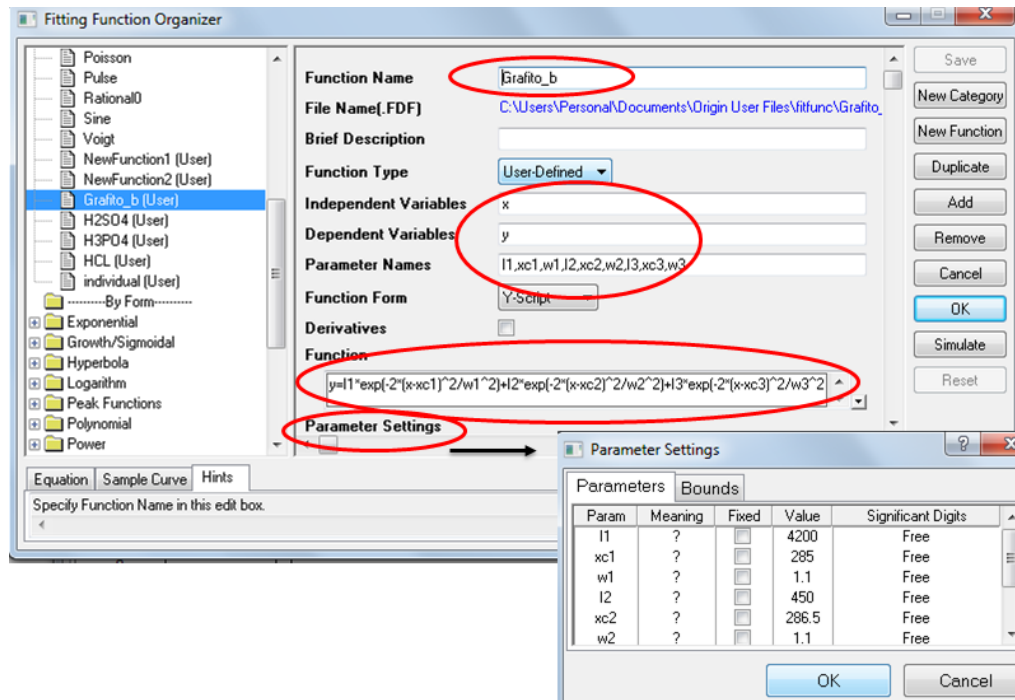


Figura A3: Ajuste de las variables mediante el programa originPro 9.0

Se hace una sumatoria de los valores obtenidos $((\text{área}_{\text{carbón}}/s_{\text{carbón}})+(\text{área}_{\text{oxígeno}}/s_{\text{oxígeno}}))$. El % atómico para cada elemento se determinó dividiendo el área de cada elemento escalado por su f_s entre el total de la sumatoria antes descrita. Siguiendo este procedimiento se determinó tanto el % atómico de cada elemento, así como la relación C/O que son datos importantes para esta técnica de caracterización.

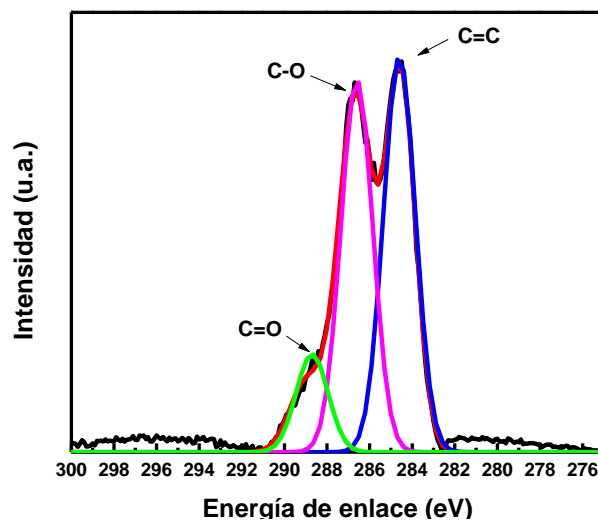


Figura A4: Deconvolución de un espectro de alta resolución C1s.

1.5 Microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

En un microscopio electrónico de barrido (SEM-*Scanning Electron Microscopy*), los electrones secundarios (de baja energía (<50 eV) son emitidos de la superficie de la muestra y se puede utilizar para dar una imagen. Para llevar a cabo este proceso, primero se recubre la muestra a analizar con una pequeña capa de un metal conductor, en la mayoría de los casos de Au. La imagen muestra la intensidad de los electrones secundarios emitidos por las diferentes partes de la muestra.

El microscopio electrónico permite la interacción de los electrones con la materia para obtener información estructural y morfológica de mayor resolución comparada con un microscopio óptico. En un microscopio electrónico de transmisión (TEM-*Transmission Electron Microscopy*) los electrones difractados pasan a través de la muestra (espesor menor a 100 nm) que genera un difractograma y puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. Por otro lado, las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante).

APÉNDICE 2: Caracterización electroquímica

2.1 Preparación de los electrodos

La cantidad de tinta depositada sobre el electrodo de trabajo se calculó de acuerdo a la siguiente formula [80]:

(Ec. 28)

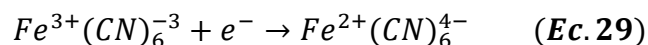
$$\frac{2 \text{ mg}_{\text{catalizador}}}{800 \text{ } \mu\text{l}_{\text{solución dispersante}}} \times 11.4 \text{ } \mu\text{l}_{\text{tinta depositada}} \times \frac{0.2\% \text{ de Pt sintetizado}}{0.283 \text{ cm}^2_{\text{area del electrodo}}} =$$

$$L_{Pt} = 0.02014 \frac{\text{mg Pt}}{\text{cm}^2} = \mathbf{20.14} \frac{\mu\text{g Pt}}{\text{cm}^2}$$

Por lo tanto, se depositó una carga catalítica (L_{Pt}) de 20.14 $\mu\text{g Pt}/\text{cm}^2$ en el electrodo de trabajo.

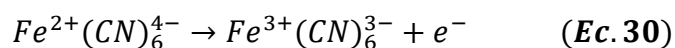
2.2 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una de las técnicas electroquímicas que permite conocer la electroactividad de las especies en estudio puesto que da a conocer mecanismos de reacción debido a que aporta información sobre los procesos redox [114,115]. Consiste en ciclar el potencial de un electrodo, partiendo de un potencial inicial hasta uno final donde se invierte el sentido del barrido mientras se mide la corriente resultante. Por ejemplo, un típico voltamperograma cíclico se muestra en la **fig. A5** y pertenece al proceso de reducción del ferricianuro a ferrocianuro usando un electrodo de Pt (electrodo de trabajo), sumergido en una solución que contiene 6.0mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en una solución acuosa 1.0 M KNO_3 (electrolito) [114]. El potencial inicial aplicado (E_i) es de 0.80 V para evitar la electrólisis del $\text{Fe}(\text{CN})_6$. El potencial se barre negativamente, hasta lograr un potencial lo suficientemente negativo para reducir $\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6^{3-}$, de acuerdo a la siguiente reacción:



En esta etapa se obtiene una corriente catódica (punto “b”), esta corriente aumenta rápidamente (punto b a punto d) hasta que la concentración de la especie $\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6^{3-}$ disminuye en la superficie del electrodo causando un pico de corriente (punto d). A partir de este punto, conforme las especies se van agotando la corriente disminuye (d \rightarrow g) como consecuencia de la conversión

electrolítica a $Fe^{2+}(CN)_6^{4-}$. Posteriormente se invierte el sentido del potencial hacia valores positivos a partir de -0.15 V manteniendo la reducción de las especies $Fe^{3+}(CN)_6^{3-}$ debido a que los potenciales no son lo suficientemente negativos para lograr el proceso. No obstante, el electrodo se hace fuertemente oxidante y las especies $Fe^{2+}(CN)_6^{4-}$ que se acumularon se oxidan de acuerdo a la siguiente reacción:



Este proceso genera una corriente anódica ($i \rightarrow k$) que se incrementa rápidamente hasta que la concentración de las especies $Fe^{2+}(CN)_6^{4-}$ disminuye y se obtiene un pico de corriente anódica (punto j). La corriente decae ($j \rightarrow k$) hasta que las especies se agotan.

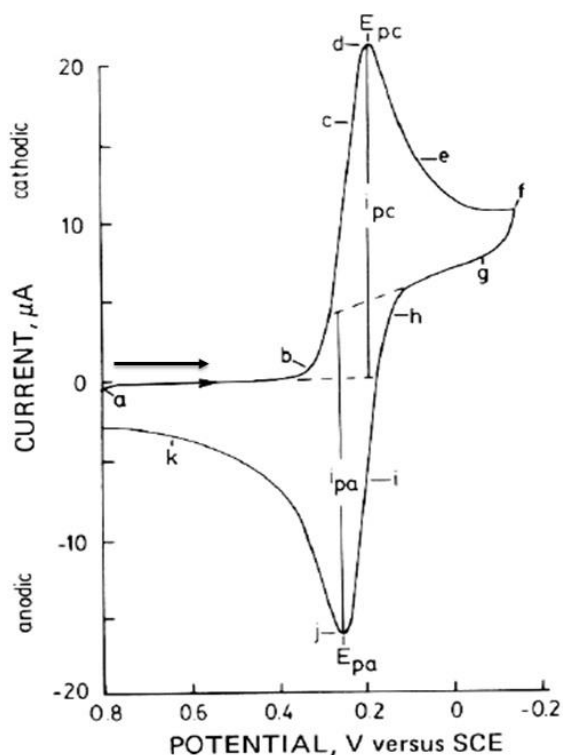


Figura A5: Voltamperometría cíclica para la oxidación-reducción $K_3Fe(CN)_6$. Figura tomada de la referencia [114].

El ciclo se completa cuando el potencial alcanza +0.8 V. Los parámetros importantes de un voltamperograma cíclico son: los potenciales de pico catódico (E_{pc}) y anódico (E_{pa}), y las intensidades de pico catódica (i_{pc}) y anódica (i_{pa}).

La **fig. A6** ilustra una voltamperometría cíclica de un catalizador comercial Pt/C Etek depositado sobre un electrodo de carbón vítreo. La VC se llevó a cabo, en un electrolito 0.1 M de HClO_4 , en una atmosfera saturada de N_2 y a 20 mV s^{-1} . El voltamperograma presenta un perfil típico para los catalizadores de Pt, el cual muestra zonas importantes como: zona anódica, zona catódica, zona de hidrógeno, zona de oxígeno y región de la doble capa [80]. La zona anódica se ubica en la parte superior que corresponde a la corriente positiva donde ocurren los procesos de oxidación, mientras que la zona catódica se ubica en la parte inferior y corresponde a la corriente negativa donde ocurren los procesos de reducción. **La región o zona de hidrógeno** se ubica a bajos potenciales ($<0.4 \text{ V}$), la reducción causa la adsorción de las especies sobre la superficie del Pt para formar Pt-H, generando picos hacia una corriente negativa. A un barrido de potencial más negativo ($<0.0 \text{ V}$) se produce la evolución de hidrógeno (burbujas de gas). Cuando el barrido del potencial va hacia valores positivos se tiene picos de desorción (corriente positiva), causados por el proceso de oxidación.

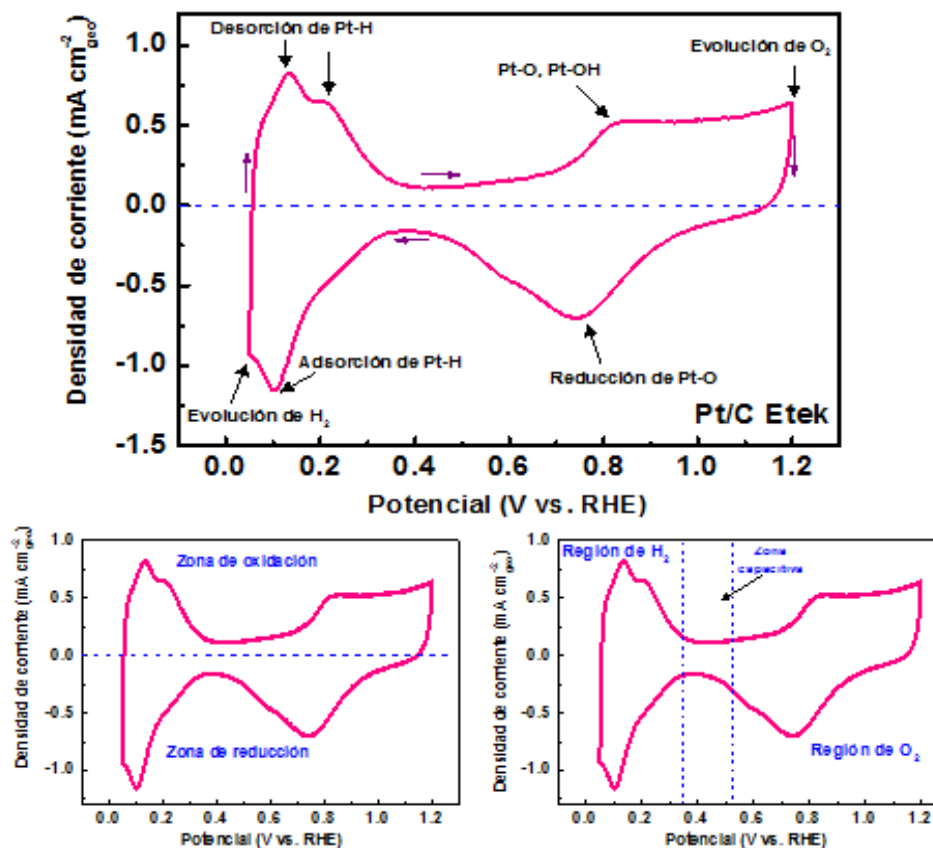


Figura A6: Perfil voltamperométrico del catalizador comercial Pt/C Etek.

Región o zona de oxígeno se encuentra a altos potenciales (>0.4 V), en el proceso de oxidación se forman especies Pt-O y Pt-OH. Si se continuara el barrido de potencial a valores más positivos se formarían moléculas gaseosas para dar paso a la evolución de oxígeno. Cuando el sentido del potencial se invierte las especies oxigenadas se reducen, dando paso a la formación de H₂O y H₂O₂.

La región de la doble capa se encuentra a potenciales intermedios donde solo se tiene procesos capacitivos generados por la interfaz electrodo-electrolito.

2.3 Electro-oxidación de CO (determinación del área electroquímicamente activa-ECSA)

Un parámetro importante es calcular el área superficial electroquímicamente activa (*ECSA- electrochemically active surface area*) ya que es fundamental para determinar la actividad específica y actividad másica que definen la actividad catalítica de un material. El monóxido de carbono (CO) tiene la propiedad de adsorción sobre la superficie de las partículas metálicas de Pt, y a partir de esto se puede determinar el área real por masa de Pt (m² g⁻¹). Este parámetro puede calcularse a partir de la región de adsorción-desorción de hidrógeno, sin embargo, para este trabajo se calculó por medio de la electro-oxidación de CO o conocida también como CO-stripping [82,105], ya que es la mejor opción para determinar el ECSA cuando se trata de Pt como catalizador.

La adsorción de CO sobre la superficie de las nanopartículas de Pt se obtiene al aplicar una voltamperometría cíclica al electrodo de trabajo, el CO disuelto en el seno de la solución se adsorberá bloqueando los sitios activos de Pt, es decir lleva a la pasivación del metal. Al aplicar un flujo de N₂ es posible la evacuación del CO, pero el CO adsorbido se oxida (CO₂), como consecuencia aparece un pico anódico característico alrededor de 0.6-0.8 V/RHE (**fig. A7**).

Para el cálculo del ECSA, primero se integra matemáticamente el pico de oxidación del CO usando el software Origin, el resultado numérico se divide por la velocidad de barrido (20 mV s⁻¹) para obtener la carga Pt (Q_{CO}), mediante el ajuste de unidades el valor se obtiene en μC [80-82]:

$$Q_{CO} = \frac{\int i dE}{2v} \quad (\text{Ec. 31})$$

Para determinar el área activa de Pt, la carga Pt (Q_{CO}), se divide por $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, que corresponde a la carga de adsorción para la formación de una monocapa de CO sobre la superficie metálica de Pt:

$$S_{CO} = \frac{Q_{CO}}{420 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}} \quad (\text{Ec. 32})$$

Finalmente, para obtener el valor del ECSA, el área activa de Pt (S_{CO}), se divide entre el producto de la carga catalítica de Pt (L_{Pt}), en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ y el área geométrica del electrodo (A_{geo}), en cm^2_{geo} .

$$ECSA = \frac{S_{CO}}{L_{Pt} * A_{geo}} \quad (\text{Ec. 33})$$

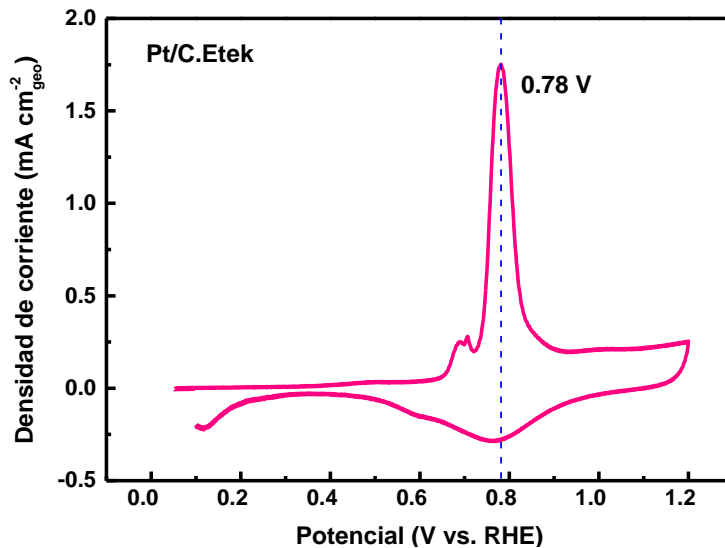


Figura A7: Voltamperograma para la electro-oxidación de CO del catalizador comercial Pt/C.Etek.

2.4 Curvas de polarización y reducción de oxígeno

La curva característica de corriente como función del potencial se obtiene aplicando voltamperometría lineal, y dependerá de la velocidad de rotación del electrodo disco rotatorio (EDR). La curva de polarización se divide en tres regiones [80] (**fig. A8**):

Región I: La densidad de corriente estará controlada por la transferencia de carga, y también es conocida como región de control de activación.

Región II: En esta sección la densidad de corriente estará controlada tanto por la transferencia de carga como por la transferencia de masa, también se conoce como región de control mixto.

Región III: En esta región la densidad de corriente dependerá únicamente del transporte de masa.

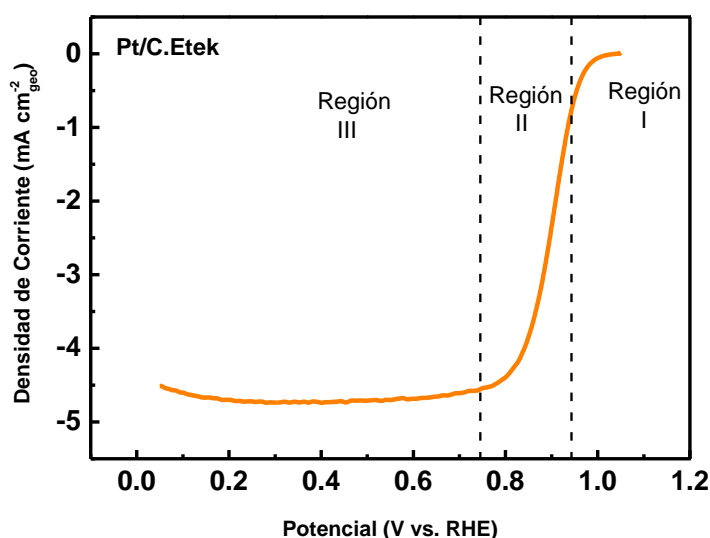


Figura A8: Curva de polarización del catalizador comercial Pt/C.EteK en el electrolito 0.1 M de HClO₄ a una velocidad de barrido de 20 mV/s a 1600 rpm.

La velocidad de reacción de las especies (r) será una función de la densidad de corriente (i) tal como se describe a continuación:

$$i = nFr \quad (\text{Ec. 34})$$

Donde n es número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (96,485 C mol⁻¹) y r corresponderá a las velocidades de reacción de las especies reducidas y oxidadas en el proceso:

$$r = r_{RED} - r_{OXI} \quad (\text{Ec. 35})$$



La velocidad global controlada por transferencia de carga en un proceso de óxido-reducción (región I) se describe como [81]:

$$i_k = nFAk_f C^* \quad (\text{Ec. 37})$$

Donde i_k es la corriente cinética independiente de la velocidad de rotación, A es el área geométrica del electrodo, k_f es la constante de velocidad de reacción para la transferencia de carga en sentido directo de acuerdo a la ecuación VIII y C^* es la concentración del oxígeno disuelto en el electrolito (1.26×10^{-6} mol cm^{-3} a 1 atm de presión).

La transferencia de carga se lleva a cabo a distancias muy cortas (aprox. a 0.5 nm). Debido a esto se requiere de un proceso que permita trasladar las especies reactivas cerca de la superficie del electrodo. Este efecto se consigue haciendo rotar el EDR a altas revoluciones provocando un movimiento perpendicular de succión de las especies reactivas hacia la superficie del electrodo. La superficie rotatoria actúa como una centrifuga que permite tener una concentración uniforme de todas las especies reactivas en el seno de la solución hasta una cierta distancia del electrodo donde no existe movimiento del electrolito permitiendo el transporte de masa por difusión. Debido a la baja solubilidad del oxígeno en medio ácido, la técnica de EDR es la más utilizada para los estudios cinéticos de la RRO. La ecuación que describe el proceso anterior lleva por nombre ecuación de Levich [83]:

$$i_l = 0.2nFAD^{2/3}v^{-1/6}C^*\omega^{1/2} \quad (\text{Ec. 38})$$

Donde i_l es la corriente límite por difusión, 0.2 es una constante que se usa cuando la velocidad de rotación del electrodo se expresa en rpm, n es el número de electrones que se transfieren por cada molécula diatómica de oxígeno al momento de reducirse ($n = 4$); F es la constante de Faraday, A es el área geométrica del electrodo, D es el coeficiente de difusión del oxígeno en el electrolito (1.7×10^{-5} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); v es la viscosidad cinemática del electrolito (1.01×10^{-2} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C^* es la concentración del oxígeno disuelto en el electrolito (1.26×10^{-6} mol cm^{-3} a 1 atm de presión), y finalmente ω es la velocidad de rotación del electrodo. Esta ecuación se aplica cuando la transferencia de carga es tan rápida que la velocidad de reacción global está determinada principalmente por el transporte de masa. La corriente total que involucra una corriente controlada por la transferencia de carga (i_k) y una corriente limitada por la transferencia de masa por difusión (i_l) se describe como:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_l} \quad (\text{Ec. 39})$$

La contribución de ambas corrientes se obtiene sustituyendo i_l en la ecuación 39 quedando como función de la velocidad de rotación:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.2nFAD^{2/3}v^{-1/6}C^*\omega^{1/2}} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (\text{Ec. 40})$$

Se puede observar que la ecuación fue reducida a un valor B conocido como la pendiente de Koutecky-Levich e involucra valores constantes [83]:

$$B = 0.2nFAD^{2/3}v^{-1/6}C^* \quad (\text{Ec. 41})$$

El valor B para el electrodo de Pt corresponde a $13.83 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^2 \text{ rpm}^{-0.5}$ para una transferencia de cuatro electrones en la RRO. Es importante tener en cuenta que la concentración del oxígeno en la solución (C^*) depende de la presión de saturación del gas que a su vez depende de la presión atmosférica, es decir el valor de B se ira modificando dependiendo del lugar donde se realicen las mediciones. Por ejemplo, en la ciudad de México la concentración de O_2 es menor que en lugares más cercanos al nivel del mar.

Las corrientes obtenidas (i_k, i_l) se pueden presentar como parámetros numéricos que indiquen la actividad catalítica de los materiales hacia la RRO, estos parámetros se denominan como: actividad Másica y la actividad específica. La actividad específica (S_a o j_k) se determina a partir de la normalización de la corriente cinética (i_k) con respecto a el área geométrica del electrodo (0.283 cm^2) y el área activa de Pt (S_{CO}) determinada a partir de la oxidación de CO [77,81,83,84]:

$$j_k = i_k * \frac{1}{S_{CO}} = \frac{i i_l}{i_l - i} * \frac{1}{S_{CO}} \quad (\text{Ec. 42})$$

Por otro lado, la actividad másica (MA o j_m) se determina considerando el área S_{CO} , la carga catalítica (L_{Pt}) y el área geométrica del electrodo, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$j_m = j_k * \frac{S_{CO}}{L_{Pt} * A_{geo}} \quad (\text{Ec. 43})$$

ANEXO 1

Artículos publicados

“Platinum nanoparticles supported on electrochemically oxidized and exfoliated graphite for the oxygen reduction reaction”. Elvia Teran-Salgado, Daniel Bahena-Uribe, Pedro A. Márquez-Aguilar, José Luis Reyes-Rodríguez, Rodolfo Cruz-Silva, Omar Solorza-Feria (2019). Electrochimica Acta 298 (2019) 172-185

Participación en congresos

Elvia Terán, Pedro Antonio Márquez Aguilar, Daniel Bahena Uribe, Felipe Castellón Barraza, Rodolfo Cruz Silva, "Electrochemical exfoliation of graphite in acid aqueous solution for energy storage", XXV International Materials Research Congress (IMRC). Del 14 -19 de agosto del 2016. Cancún, México.

Estancias

- Estancia de investigación en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (Cinvestav) unidad Zacatenco Ciudad de México, proyecto de movilidad estudiantil Santander-ECOES, de enero 2017 a Julio 2018. Se realizó el trabajo denominado “Exfoliación electroquímica de grafito y su aplicación en celdas de combustible”.
- Estancia en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) en Ensenada Baja California, México. Se realizó análisis de muestras de carbono por medio de Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS), del 21 de septiembre al 02 de octubre 2015. Proyecto CONACYT Ref. 134593.

