

SEP

SES

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Tijuana

Centro de Graduados e Investigación en Química

Trabajo de Tesis

“Síntesis y estudio de la actividad electrocatalítica de nanoestructuras de óxido de manganeso para celdas de combustible de membrana alcalina”

Presentado por: M.C. Ivan Cruz Reyes

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN QUÍMICA

Directora: Dra. Rosa María Félix Navarro

Co-Director: Dr. Balter Trujillo Navarrete

Tijuana, B.C.

Febrero del 2023

Ivan Cruz Reyes 2023

CARTA DE LIBERACIÓN DE TESIS



Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana Baja California, 18/enero/2023

Oficio No. 27/CG/2023

Asunto: Se autoriza Impresión de Trabajo de Tesis

GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Los que suscriben tienen a bien informar que el manuscrito de tesis titulado "Síntesis y estudio de la actividad electrocatalítica de nanoestructuras de óxido de manganeso para celdas de combustible de membrana alcalina", presentado por el C. Iván Cruz Reyes, (con número de control D1921010), cumple con los requisitos de calidad y formato para tesis de Doctorado en Ciencias en Química. Por consiguiente, se aprueba y autoriza al interesado para que proceda a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DRA. ROSA MARÍA FÉLIX NAVARRO
Presidenta

DR. BALTER TRUJILLO NAVARRETE
Secretario del Jurado

DR. VALENTÍN MIRANDA SOTO
2do. Vocal del Jurado

DR. MOISES ISRAEL SALAZAR GASTÉLUM
1er. Vocal del Jurado

DR. JOSÉ ROBERTO FLORES HERNÁNDEZ
3er. Vocal del Jurado

C.p. Oficina de Titulación
C.p. Expediente
C.p. Interesado
RMFN/BTN/MISG/VMS/JRFH/rmp



Calzada del Tecnológico S/N esquina Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzín,
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400
dir_tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | tijuana.tecnm.mx



CARTA DE AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN EMITIDA POR LA DEPI



Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California, 25/enero/2023
OFICIO No. 005/DEPI/2023
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

MARÍA MAGDALENA SERRANO ORTEGA
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES
PRESENTE

En lo referente al trabajo de tesis, "Síntesis y estudio de la actividad electrocatalítica de nanoestructuras de óxido de manganeso para celdas de combustible de membrana alcalina". Presentado por C. Iván Cruz Reyes, alumno del Doctorado en Ciencias en Química con número de control D1921010; informo a usted que a solicitud del comité de tutorial, tengo a bien Autorizar la impresión de Tesis, atendiendo las disposiciones de los Lineamientos para la Operación de Estudios de Posgrado del Tecnológico Nacional de México.

Sin más por el momento le envié un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
Excelencia en Educación Tecnológica
Por una Juventud Integrada al Desarrollo de México



GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO
JEFE DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo
GHE/lap



Calzada del Tecnológico S/N esquina Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzín,
Fracc. Tomás Aquino C.P. 22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400
dir_tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | tijuana.tecnm.mx



CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS



Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana Baja California, **23/enero/2023**

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

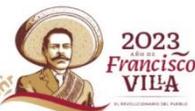
En la ciudad de Tijuana, B.C. del 23 de enero del 2023, el **C. Ivan Cruz Reyes** alumno del Programa de Doctorado en Ciencias en Química con número de control **D1921010**, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de la Dra. Rosa María Félix Navarro y el co-director, el Dr. Balter Trujillo Navarrete, ceden los derechos del trabajo titulado "*Síntesis y estudio de la actividad electrocatalítica de nanoestructuras de óxido de manganeso para celdas de combustible de membrana alcalina*" al Tecnológico Nacional de México/IT Tijuana para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, figuras, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones de correo electrónico: rmfelix@tectijuana.mx y balter.trujillo@tectijuana.edu.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ivan Cruz Reyes
ATENTAMENTE



Calzada del Tecnológico S/N esquina Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin,
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400
dir_tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | tijuana.tecnm.mx



DEDICATORIAS

Quiero dedicar el siguiente trabajo con mucho cariño a mis padres, que me dieron la vida y han estado conmigo en cada momento. Gracias papá y mamá, por apoyarme y creer en mí, aunque hemos pasado momentos difíciles, siempre han estado apoyándome y brindándome su amor, por todo esto les agradezco de todo corazón el que estén conmigo.

Contenido

Carta de liberación de Tesis	ii
Carta de autorización de impresión emitida por la DEPI.....	iii
Carta de cesión de derechos	iv
Dedicatorias.....	v
Índice de figuras	xiii
Índice de tablas.....	xx
Lista de siglas y acrónimos.....	xxiii
Agradecimientos	xxv
Reconocimientos institucionales.....	xxvi
Vita.....	xxvii
Resumen	xxix
Abstract.....	xxxí
Publicaciones producto de la tesis.....	xxxiii
I. Introducción	1
II. Justificación y objetivos	3
2.1. Justificación	3
2.2. Objetivo general.....	4
1.3. Objetivos específicos	4
III. Antecedentes.....	5
3.1 Celdas de combustible.....	5
3.1.1 Tipos de celdas de combustible.....	5
3.1.2 Componentes de una celda de combustible	7
3.1.3 Celdas de combustible de membrana de intercambio aniónico.....	8

3.1.4	Reacción de reducción de oxígeno.....	9
3.1.5	Reacción de oxidación de hidrógeno.....	14
3.2	Electrocatalizadores	15
3.2.1	Electrocatalizadores para la RRO.....	16
3.2.2	Electrocatalizadores para la ROH.....	17
3.2.3	Electrocatalizadores bifuncionales.....	20
3.2.4	Métodos de síntesis.....	20
3.3	Óxido de manganeso.....	22
3.3.1	Estructura cristalina del óxido de manganeso	23
3.3.2	Electrocatalizadores a base de óxidos de manganeso para la RRO y la ROH	24
3.3.3	Efecto de la temperatura de calcinación en óxido de manganeso.....	28
3.3.4	Dopado del óxido de manganeso	29
3.3.5	Decorado del óxido de manganeso con diferentes metales	30
3.4	Caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores.....	31
3.4.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	31
3.4.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	32
3.4.3	Área superficial (BET).....	33
3.4.4	Análisis termogravimétrico (TGA)	35
3.4.5	Espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).....	35
3.4.6	Espectroscopía Raman.....	36
3.4.7	Difracción de rayos-X (XRD).....	37
3.4.8	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)	38
3.5	Caracterización electroquímica de los electrocatalizadores	39

3.5.1	Voltamperometría cíclica	39
3.5.2	Voltamperometría de barrido lineal.....	39
3.6	Evaluación del desempeño de electrocatalizadores en celda de combustible AEM.....	40
3.6.1	Curvas de polarización	40
3.6.2	Electrocatalizadores para AEMFC.....	42
3.7	Hipótesis	43
IV.	Experimental.....	44
4.1	Reactivos.....	44
4.2	Equipos.....	45
4.3	Síntesis de MnO ₂ con diferentes morfologías.....	46
4.3.1	Síntesis de las nanoflores de MnO ₂	46
4.3.2	Síntesis de los nanovarillas MnO ₂	47
4.4	Compositos de MnO ₂ con materiales carbonáceos	47
4.5	Tratamiento térmico del MnO ₂	48
4.6	Dopado de los materiales de MnO ₂	48
4.7	Decorado de los materiales de MnO ₂ con NPs metálicas.....	49
4.7.1	Decorado del MnO ₂ con NPs de Pd.....	49
4.7.2	Decorado del MnO ₂ con NPs de Pd con diferentes variantes en la síntesis....	49
4.7.3.	Decorado del MnO ₂ con diferentes metales (Ni, Fe, Co, Cu, Ag y Pt).....	51
4.8	Síntesis de electrocatalizadores bimetálicos Pd-M (M=Ni, Fe, Co, Cu y Ag)...	52
4.9	Síntesis de electrocatalizadores bimetálicos Pd-Ag con diferentes condiciones de síntesis.....	52
4.10	Electrocatalizadores de NPs de Pd sobre soporte carbonáceo (CV y NTFC) .	53
4.11	Caracterización fisicoquímica	54

4.11.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	54
4.11.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	54
4.11.3 Área superficial (BET)	55
4.11.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	55
4.11.5 Espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)	55
4.11.6 Espectroscopía Raman	55
4.11.7 Difracción de rayos-X	56
4.11.8 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X.....	56
4.12 Caracterización electroquímica.....	56
4.12.1 Celda electroquímica.....	56
4.12.2 Preparación de la tinta catalítica	57
4.12.3 Voltamperometría cíclica	57
4.12.4 Voltamperometría hidrodinámica de barrido lineal	58
4.13 Caracterización en celda de combustible AEM.....	58
4.13.1 Elaboración de los ensambles membrana-electrodo (MEA).....	58
4.13.2 Preparación de la tinta catalítica para ensamble	58
4.13.3 Atomizado de la tinta catalítica	59
4.13.4 Activación membrana-electrodo	60
4.13.5 Ensamble de la celda de combustible	60
V. Resultados y discusión	61
5.1 Caracterización de las nanoestructuras de MnO ₂	61
5.1.1 Microscopia electrónica de barrido y de transmisión	61
5.1.2 Análisis termogravimétrico	63

5.1.3	Área superficial y análisis de porosidad.....	65
5.1.4	Espectroscopía Raman.....	66
5.1.5	Difracción de rayos-X.....	67
5.1.6	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X.....	73
5.1.7	Voltamperometría cíclica para las nanoestructuras de MnO ₂	75
5.1.8	Actividad electrocatalítica de las nanoestructuras para la RRO	76
5.2	Estudio de estabilidad de las nanoestructuras con morfología flor diente de león	80
5.2.1	Microscopia electrónica de barrido	80
5.2.2	Actividad catalítica de la morfología flor diente de león en función del tiempo de interacción con el ambiente	81
5.3	Calcinación de las varillas de MnO ₂	82
5.3.1	Microscopia electrónica de barrido	82
5.3.2	Análisis termogravimétrico para las nanovarillas de MnO ₂ calcinadas	83
5.3.3	Espectroscopía Raman.....	84
5.3.4	Difracción de rayos-X.....	85
5.3.5	Actividad catalítica para la RRO de los materiales calcinados	86
5.4	Dopado de las nanovarillas de MnO ₂ con La y Nd	89
5.4.1	Microscopia electrónica de barrido	89
5.4.2	Espectroscopía Raman.....	91
5.4.3	Difracción de rayos-X para los catalizadores dopados	91
5.4.4	Actividad catalítica para la RRO de las nanovarillas de MnO ₂ dopadas.....	92
5.5	Decorado de las varillas de MnO ₂ con NPs de Pd.....	94
5.5.1	Microscopia electrónica de transmisión	94
5.5.2	Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDS).....	95

5.5.3	Difracción de rayos-X.....	96
5.5.4	Actividad para la RRO de las nanovarillas dopadas con NPs de Pd	97
5.5.5	Actividad electrocatalítica para la ROH de las nanovarillas decoradas	100
5.6	Decorado de las nanovarillas de MnO ₂ usando diferentes variantes en la síntesis.	103
5.6.1	ICP para catalizadores Pd usando diferentes variantes en la síntesis.	104
5.6.2	Actividad catalítica para la RRO de las nanovarillas de MnO ₂ decoradas con Pd.	104
5.6.3	Actividad catalítica para la ROH de las nanovarillas de MnO ₂ decoradas con Pd usando diferentes variantes en la de síntesis.	106
5.7	Decorado de las nanovarillas de MnO ₂ con diferentes metales.....	108
5.7.1	Análisis ICP para catalizadores con diferentes metales	108
5.7.2	Actividad catalítica para la RRO de las nanovarillas de MnO ₂ decoradas con diferentes metales	109
5.7.3	Actividad catalítica para la RRO de electrocatalizadores bimetálicos con diferentes metales.	110
5.7.4	Actividad catalítica para la ROH de electrocatalizadores bimetálicos con diferentes metales.	111
5.7.5	ICP para catalizadores bimetálicos de Ag con variaciones en la síntesis.....	113
5.7.6	Área superficial y análisis de porosidad de los catalizadores bimetálicos	113
5.7.7	Difracción de rayos-X para los catalizadores bimetálicos decorados	115
5.7.8	Actividad catalítica para la RRO de los electrocatalizadores bimetálicos de PdAg.....	115
5.7.9	Actividad catalítica para la ROH de los electrocatalizadores bimetálicos PdAg sintetizados mediante variaciones en la síntesis.	117
5.8	Decorado de las nanovarillas de MnO ₂ y soportes carbonáceos.....	118

5.8.1	Actividad catalítica para la RRO para los catalizadores monometálicos híbridos	119
5.8.2	Actividad catalítica para la ROH para los catalizadores monometálicos híbridos	120
5.8.3	Actividad catalítica para la ROH para los catalizadores bimetálicos.....	122
5.9	Estudio de desempeño de los electrocatalizadores monometálicos en una celda de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC)	123
5.9.1	Resultados del desempeño como cátodos de los electrocatalizadores en una AEMFC.	123
5.9.2	Resultados del desempeño como ánodos de los electrocatalizadores en una AEMFC.	126
VI.	Conclusiones	129
VII.	Perspectivas generales o recomendaciones	132
VIII.	Referencias.....	133
IX.	Apéndices	146
A 1.	Electrodo rotatorio de disco-anillo rotatorio.....	146
A 2.	Curvas de calibración para ICP	147
A 3.	Resultados para la RRO y ROH de las diferentes proporciones de MnO ₂ -CV o NTCF	149

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Componentes de una celda de combustible.....	7
Figura 2. Comparación de las celdas de combustible a) PEMFC y b) AEMFC.	8
Figura 3. Esquema general de reacción para la reducción de O ₂ en medio alcalino.	10
Figura 4. Diagrama de un electrodo de disco rotatorio (EDR) en una configuración de una celda de tres electrodos. Los catalizadores se inmovilizan en un EDR de carbón vítreo. CE y ER son siglas de contra electrodo y electrodo de referencia, respectivamente.	11
Figura 5. Curva de polarización típica a 1600 rpm para la RRO utilizando un catalizador de Pt/C obtenida a partir de un EDR.	11
Figura 6. a) Gráfica de la densidad de corriente de intercambio para la reacción de desprendimiento de hidrógeno vs energía de enlace M-H de diferentes materiales y b) Gráfica tipo volcán de la actividad catalítica hacia la RRO de los metales.	16
Figura 7. Estructuras cristalinas de los óxidos de manganeso comunes: a) rutilo, b) ramsdellita, c) holandita, d) birnessita, e) magnita, f) bixbyita, g) perovskita y h) espinela.	23
Figura 8. Mecanismo propuesto para la RRO sobre el MnO ₂	27
Figura 9. Diagramas para a) microscopio de barrido electrónico y b) microscopio electrónico de transmisión.	33
Figura 10. Tipos de isotermas de adsorción.	34
Figura 11. Representación esquemática de un termograma: a) convencional (curva azul y eje izquierdo) y b) diferencial (curva roja y eje derecho).	35
Figura 12. Esquema operacional de los principios básicos de la técnica de ICP-AES.	36
Figura 13. Esquema operacional de Raman.	37
Figura 14. Representación del rayo incidente y el rayo reflejado sobre la materia....	37

Figura 15. Esquema del principio de la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X.....	38
Figura 16. (a y b) Señal de perturbación en forma de potencial a través del tiempo y (c y d) voltamperogramas obtenidos de la señal de perturbación. a y c) corresponde a voltamperometría de barrido lineal y b y d) corresponde a voltamperometría cíclica.....	40
Figura 17. Curva de la densidad de potencia eléctrica en función de la densidad de corriente eléctrica de una celda de combustible.....	42
Figura 18. Esquema de síntesis de MnO ₂ con morfología de flor de león de tamaño intermedio.....	47
Figura 19. Micrografías SEM de los materiales de MnO ₂ con morfología de a) nanovarillas, b) flor diente de león. Imágenes TEM del MnO ₂ con morfología c)-d) tipo flor diente de león.....	62
Figura 20. Micrografías SEM de los materiales MnO ₂ con morfología de flor diente de león de diferentes tamaños a) 7 μm, b) 4 μm y c) 2 μm.	63
Figura 21. Termogramas de los materiales de MnO ₂ con morfología de nanovarillas y flor diente de león.....	64
Figura 22. Termograma de los materiales de MnO ₂ con morfología de flor diente de león con diámetros diferentes.	64
Figura 23. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las diferentes morfologías de MnO ₂ . El inserto muestra las curvas de distribución de tamaño de poro por el método BJH.....	66
Figura 24. Espectros de Raman de los materiales de MnO ₂ con morfología de flor diente de león y nanovarillas.	67
Figura 25. Difractogramas de los materiales de MnO ₂ con morfología de flor diente de león y nanovarillas.....	68
Figura 26. Gráfico de Scherrer para los materiales de MnO ₂ a) flor diente de león y b) nanovarillas.	69

Figura 27. Análisis de W-H para los materiales de MnO ₂ a) flor diente de león y b) nanovarillas.	71
Figura 28. Graficas de refinamiento Rietveld de los patrones de XRD para a) flor diente de león y b) nanovarillas de MnO ₂ . Las barras verticales () indican las posiciones de Bragg del MnO ₂	72
Figura 29. Espectros XPS del MnO ₂ a) Espectro Mn 2p nanovarillas, b) Espectro 1s nanovarillas, c) Espectro Mn 2p flor diente de león y d) Espectro 1s flor diente de león.	75
Figura 30. Voltamperograma cíclico de los materiales de β-MnO ₂ con morfología de nanovarillas y flor diente de león. (línea punteada: NTCF). Solución de KOH 6 M a una velocidad de barrido de 1 mV s ⁻¹	76
Figura 31. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO a 1600 rpm para la RRO en una solución NaOH 0.1 M saturada con O ₂ a una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ para diferentes relaciones de MnO ₂ :NTCF y b) comparación de los dos diferentes materiales carbonáceos.	77
Figura 32. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO a diferentes velocidades de rotación con los materiales de MnO ₂ con morfología de a) nanovarillas y b) flor diente de león. Solución de NaOH 0.1 M saturada con O ₂ a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ . c) gráficas de Koutecky-Levich obtenidas a partir de las curvas de polarización de a y b. d) Comparación de la actividad electrocatalítica para la RRO del MnO ₂ con diferentes morfologías.	79
Figura 33. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO a 1600 rpm para la RRO del MnO ₂ con morfología de flor diente de león de diferentes tamaños. En una solución de NaOH 0.1 M saturada con O ₂ a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹	80
Figura 34. Micrografías SEM para las flores de MnO ₂ en función del tiempo de interacción con el medio ambiente.	81

Figura 35. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución de NaOH 0.1 M saturada en H ₂ a 1600 rpm para las flores diente de león a diferentes intervalos de tiempo.	82
Figura 36. Micrografías SEM de los materiales MnO ₂ calcinados a diferentes temperaturas a) Sin calcinar, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 450°C, e) 500 °C y f) 600°C.	83
Figura 37. Termogramas de las nanovarillas de MnO ₂ calcinadas a diferentes temperaturas.	84
Figura 38. Espectros de Raman para las nanovarillas de MnO ₂ calcinadas a diferentes temperaturas.	85
Figura 39. Patrones de difracción de las nanovarillas de MnO ₂ calcinadas a diferentes temperaturas.	86
Figura 40. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O ₂ a 1600 rpm para los catalizadores: a) Calcinados y b) Comparación con el catalizador de 10% Pd/MnO ₂	87
Figura 41. Gráficas de Koutecky-Levich obtenidas a partir de las curvas de polarización para las nanovarillas de MnO ₂ : a) Sin calcinar y b) calcinadas a 400 °C. .	88
Figura 42. Micrografías SEM de los materiales sin calcinar de MnO ₂ dopados con: a) 0.5% La, b) 1.0% La, c) 2.0% La, d) 0.5% Nd, e) 1.0 % Nd y f) 2.0 % Nd.	90
Figura 43. Micrografías SEM de los materiales de MnO ₂ calcinados a 400°C dopados con: a) 0.5% La, b) 1.0% La, c) 2.0% La, d) 0.5% Nd, e) 1.0 % Nd y f) 2.0 % Nd.	90
Figura 44. Espectros de Raman para las nanovarillas de MnO ₂ dopadas a diferentes cargas de Nd y La.	91
Figura 45. Patrones de difracción de las nanovarillas de MnO ₂ a diferentes cargas de Nd y La.	92

Figura 46. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O ₂ a 1600 rpm para los materiales de MnO ₂ dopados con a) La y con b) Nd.	93
Figura 47. Imágenes TEM de los materiales sintetizados de MnO ₂ con a) 1.0% Pd, b) 2.5% Pd, c) 5.0% Pd y d) 10% Pd.....	95
Figura 48. Caracterización de las NPs de Pd sobre las nanovarillas MnO ₂ : a) Tamaño de partícula y b) espectro de EDS.....	96
Figura 49. Difractogramas de los materiales de MnO ₂	96
Figura 50. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO a diferentes velocidades de rotación en medio de NaOH 0.1 M para (a) MnO ₂ , (b) 1.0% Pd/MnO ₂ , (c) 2.5% Pd/MnO ₂ , (d) 5.0% Pd/MnO ₂ , (e) 10.0% Pd/MnO ₂ , (f) comparación a 1600 rpm.	98
Figura 51. a) Gráficos de Koutecky-Levich obtenidos a partir de la RRO a 0.3 V vs RHE para MnO ₂ , 1.0% Pd/MnO ₂ , 2.5% Pd/MnO ₂ , 5.0% Pd/MnO ₂ y 10.0% Pd/MnO ₂ y b) Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución NaOH 0.1 M saturada de O ₂ a 1600 rpm para los catalizadores 10% Pd/MnO ₂ , 10% Pt/MnO ₂ y Pt/C.	99
Figura 52. Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución de NaOH 0.1 M a diferentes velocidades de rotación para (a) 1.0% Pd/MnO ₂ , (b) 2.5% Pd/MnO ₂ , (c) 5.0% Pd/MnO ₂ , (d) 10.0% Pd/MnO ₂ , (e) comparación at 1600 rpm y (f) Comparación de los gráficos Koutecky-Levich a 0.85 V vs RHE para todos los electrocatalizadores.	102
Figura 53. Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución de NaOH 0.1 M saturada en H ₂ a 1600 rpm para los catalizadores 10% Pd/MnO ₂ , 10% Pt/MnO ₂ y 20% Pt/C.....	103
Figura 54. Voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm para la RRO de a) MnO ₂ , MnO ₂ calcinado (τMnO ₂) y los catalizadores de NPs de Pd depositadas sobre MnO ₂ sin calcinar (Pd/MnO ₂) y calcinado (Pd/τMnO ₂) y catalizador (Pd/MnO ₂ CDS) obtenido calcinando el catalizador Pd/MnO ₂ . b) τMnO ₂ , el	

<p>catalizador donde el Pd se incorporó en la síntesis hidrotermal del MnO₂ (Pd/τMnO₂ RH) y el catalizador obtenido impregnando el precursor metálico antes de la síntesis (Pd/τMnO₂ 12H).....</p>	105
<p>Figura 55. Voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm para la ROH en una solución de NaOH 0.1 M saturada en H₂ para los catalizadores de Pd sintetizados con diferentes variantes en la síntesis.....</p>	107
<p>Figura 56. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O₂ a 1600 rpm para los catalizadores a) diferentes metales y b) comparativo.</p>	109
<p>Figura 57. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O₂ a 1600 rpm para los catalizadores bimetálicos...</p>	111
<p>Figura 58. Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución de NaOH 0.1 M saturada en H₂ a 1600 rpm para los catalizadores bimetálicos con diferentes metales.</p>	112
<p>Figura 59. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los catalizadores bimetálicos.</p>	114
<p>Figura 60. Difractogramas de los materiales de MnO₂ para los catalizadores bimetálicos mediante diferentes variantes de síntesis.</p>	115
<p>Figura 61. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O₂ a 1600 rpm para los catalizadores bimetálicos mediante diferentes variantes de síntesis.</p>	116
<p>Figura 62. Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución de NaOH 0.1 M saturada en H₂ a 1600 rpm para los catalizadores bimetálicos PdAg/MnO₂.</p>	118
<p>Figura 63. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O₂ a 1600 rpm para los catalizadores monometálicos con diferente soporte de carbono a) CV y b) NTCF.</p>	119

- Figura 64.** Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución de NaOH 0.1 M saturada en H₂ a 1600 rpm para los catalizadores monometálicos de a) Pd/τMnO₂-NTCF y b) Pd/τMnO₂-CV..... 121
- Figura 65.** Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución de NaOH 0.1 M saturada en H₂ a 1600 rpm para los catalizadores bimetálicos de Pd/τMnO₂ con a) CV y b) NTCF..... 122
- Figura 66.** Curvas de polarización a 60 °C de una celda tipo AEM alimentada usando un flujo de 0.125 L min⁻¹ de H₂ y 0.250 L min⁻¹ de O₂ a 10 psia en ambos compartimientos, para los materiales híbridos con diferente soporte de carbono empleados como cátodo. 124
- Figura 67.** Curvas de polarización a 60 °C de una celda tipo AEM alimentada usando un flujo de 0.125 L min⁻¹ de H₂ y 0.250 L min⁻¹ de O₂ a 10 psia en ambos compartimientos, para los materiales híbridos con diferente soporte de carbono empleados como ánodo. 127

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible	6
Tabla 2. Enfoques de síntesis ascendente y descendente.	22
Tabla 3. Valores de potenciales para catalizadores a base de MnO ₂ reportados en la literatura para la RRO.....	26
Tabla 4. Condiciones de síntesis para el decorado de MnO ₂ con diferentes metales.	51
Tabla 5. Condiciones de síntesis para el decorado de los soportes carbón con Pd. .	54
Tabla 6. Condiciones operativas que deben utilizarse para atomizar la tinta catalítica sobre los difusores.	59
Tabla 7. Área superficial, tamaño de poro y volumen de poro para las nanoestructuras de MnO ₂	65
Tabla 8. Parámetros microestructurales calculados a partir del refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de XRD.	73
Tabla 9. Composición química y estado de oxidación promedio para los materiales de MnO ₂	74
Tabla 10. Parámetros cinéticos para la RRO obtenidos con MnO ₂ y diferentes relaciones de MnO ₂ :NTCF.....	78
Tabla 11. Parámetros cinéticos obtenidos para la RRO de los materiales calcinados a diferentes temperaturas.....	89
Tabla 12. Parámetros cinéticos obtenidos para la RRO de los materiales de MnO ₂ dopados con La y con Nd.....	93
Tabla 13. Tamaño promedio de las NPs, desviación estándar y mediana.	94
Tabla 14. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los electrocatalizadores para la RRO basados en diferentes proporciones de Pd sobre MnO ₂	100
Tabla 15. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los electrocatalizadores para la ROH basados en diferentes proporciones de Pd sobre MnO ₂	101

Tabla 16. Resultados de ICP para los electrocatalizadores de Pd sintetizados con diferentes variantes en la síntesis.	104
Tabla 17. Parámetros cinéticos obtenidos para la RRO de los catalizadores Pd/MnO ₂ sintetizados mediante diferentes variantes en la síntesis.....	106
Tabla 18. Parámetros cinéticos obtenidos para la ROH de los catalizadores Pd/MnO ₂ sintetizados mediante diferentes variantes en la síntesis.....	108
Tabla 19. Resultados de ICP para los electrocatalizadores monometálicos.....	108
Tabla 20. Parámetros cinéticos obtenidos para la RRO de los diferentes metales empleados.....	110
Tabla 21. Parámetros cinéticos obtenidos para la RRO de los electrocatalizadores bimetalicos de Pd con diferentes metales.	111
Tabla 22. Parámetros cinéticos obtenidos para la ROH de los electrocatalizadores bimetalicos de Pd con diferentes metales.	112
Tabla 23. Resultados de ICP para los electrocatalizadores.....	113
Tabla 24. Área superficial, tamaño de poro y volumen de poro para las nanoestructuras de MnO ₂	114
Tabla 25. Parámetros cinéticos obtenidos para la RRO de los materiales sintetizados mediante diferentes formas.	117
Tabla 26. Parámetros cinéticos de los electrocatalizadores bimetalicos PdAg/MnO ₂ para la ROH.	118
Tabla 27. Parámetros cinéticos de los electrocatalizadores monometálicos Pd/MnO ₂ y Pd/C para la RRO.....	120
Tabla 28. Parámetros cinéticos de los electrocatalizadores para la ROH.	121
Tabla 29. Parámetros cinéticos de los electrocatalizadores bimetalicos para la ROH.	123
Tabla 30. Valores de parámetros obtenidos en la evaluación como cátodo de los ensambles en celda de combustible tipo AEMFC.	125

Tabla 31. Resumen de los parámetros obtenidos para diferentes ensambles empleados en AEMFC con catalizadores diferentes en el cátodo.	126
Tabla 32. Valores de parámetros obtenidos en la evaluación como ánodo de los ensambles en celda de combustible tipo AEMFC.	128

LISTA DE SIGLAS Y ACRÓNIMOS

AEMFC	Celda de combustible de membrana de intercambio aniónico.
AFC	Celda de combustible alcalina.
BET	Brunauer, Emmett and Teller.
BHJ	Barrett-Joyner-Halenda.
CE	Contra electrodo.
NTCF	Nanotubos de carbono funcionalizados
DAFC	Celda de combustible de alcohol directo.
EDAR	Electrodo de disco-anillo rotatorio.
EDR	Electrodo de disco rotatorio.
EDS	Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva.
ER	Electrodo de referencia.
FC	Celdas de combustible.
MCFC	Celda de combustible de carbonato fundido.
MEA	Ensamble membrana electrodo.
PAFC	Celda de combustible de ácido fosfórico.
PEMFC	Celda de combustible de membrana de intercambio de protones.
RACI	Reactor tipo autoclave de acero inoxidable.
REH	Reacción de evolución de hidrógeno.
REO	Reacción de evolución de oxígeno.
ROH	Reacción de reducción de hidrógeno.
RRO	Reacción de reducción de oxígeno.
SEM	Microscopia electrónica de barrido.

SLPM	Litros estándar por minuto.
SOFC	Celda de combustible de óxido sólido.
TEM	Microscopia electrónica de transmisión.
TGA	Análisis termogravimétrico.
VT	Vaso de Teflón.
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X.
XRD	Difracción de rayos-X.
W-H	Método de Williamson-Hall.

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Rosa María Félix Navarro, por aceptarme en su equipo de trabajo, por su apoyo, su paciencia y por compartir sus conocimientos conmigo.

Al Dr. Balter Trujillo, gracias por sus enseñanzas, ideas y conocimientos compartidos. Al Dr. José Roberto Flores Hernández, quien, con su experiencia, ha sido parte fundamental en el desarrollo de este trabajo.

También me gustaría agradecer los consejos y el apoyo recibido por parte de mi comité a lo largo del posgrado. Al Dr. Valentín Miranda y al Dr. Moisés Salazar, agradezco su paciencia, dedicación y esfuerzo. Por brindarme continuamente las recomendaciones y conocimientos necesarios para desarrollar el presente proyecto de investigación.

A mis amigos y compañeros de trabajo, a los cuales agradezco su apoyo y su amistad.

RECONOCIMIENTOS INSTITUCIONALES

El presente trabajo se desarrolló en los laboratorios del Centro de Graduados e investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana, específicamente en los laboratorios de Electroquímica y Síntesis de materiales pertenecientes a la línea de investigación de detección y remoción de contaminantes, a cargo de la Dra. Rosa María Félix Navarro.

Se agradece el apoyo brindado por el CONACYT, para la realización de estudios de postgrado (No. 790155).

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo al proyecto SENER-CONACYT de México 292862 y al TecNM por el proyecto 6306.19-P.

Por otra parte, se agradecen las facilidades otorgadas en el Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias (INEEL-Cuernavaca, Mor., México), durante las estancias doctorales.

Por último, un agradecimiento especial al Instituto Tecnológico de Tijuana por el apoyo brindado para la realización de estos estudios.

VITA

12-diciembre-1993	Nacido en Veracruz.
2011-2015	Licenciatura en Ingeniería Química.
2016-2018	Becario CONACYT.
2018	Maestría en Ciencias de la Ingeniería. Universidad Autónoma de Zacatecas.
2019-2022	Becario CONACYT.
2023	Doctorado en Ciencias en Química. Instituto Tecnológico de Tijuana.

PUBLICACIONES

1. Gibran, D.; Sanchez A; Cruz, I; Ruben, A, Serrano, B; Catalytic Steam Gasification of glucose for hydrogen production using stable based Ni on a γ – alumina fluidizable catalyst. **2019**, 1–17. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2019-0104>.

2. Sanchez A; Cruz, I; Gibran, D.; Serrano, B; Hydrogen Production via Surrogate biomass gasification using 5 % Ni and low loading of Lanthanum co-impregnated on Fluidizable γ -Alumina Catalysts. **2020**. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0186>.

3. Ríos, G.; Cruz, I.; Vargas, P.; Félix, M.; Quiñones, G.; Lozada, L. Mathematical modeling of infrared drying of red pitaya pulp (*Stenocereus Queretaroensis*) for Potential use of Its Betalains. *J. Food Process Eng.* **2022**, No. May, 1–14. <https://doi.org/10.1111/jfpe.14108>.

Áreas de estudio

Área principal: Electroquímica

Síntesis de nanomateriales con aplicaciones en celdas de combustible para la generación de energía.

Estancias de investigación

Estancia de investigación doctoral en el Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias (INEEL), en el grupo de almacenamiento de energía y celdas de combustible llevada a cabo en noviembre del 2021 en Cuernavaca, Mor., México.

Estancia de investigación doctoral en el Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias (INEEL), en el grupo de almacenamiento de energía y celdas de combustible llevada a cabo en mayo del 2022 en Cuernavaca, Mor., México.

RESUMEN

“Síntesis y estudio de la actividad electrocatalítica de nanoestructuras de óxido de manganeso para celdas de combustible de membrana alcalina”

Por

M. C. Ivan Cruz Reyes

Doctorado en Ciencias en Química

Instituto Tecnológico de Tijuana, 2022

Dra. Rosa María Félix Navarro
Directora de Tesis

Dr. Balter Trujillo Navarrete
Codirector de Tesis

Las celdas de combustible son dispositivos para la conversión de energía química en energía eléctrica, siendo una fuente de energía alterna. Dentro de las celdas de combustible (AEMFC y PEMFC) ocurren dos reacciones principales; la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH), que ocurre en el ánodo y la reacción de reducción de oxígeno (RRO), la cual se lleva a cabo en el cátodo. Los catalizadores a base de Pt son los que mejores resultados han reportado, pero debido a su alto costo y poca disponibilidad se han buscado nuevas alternativas para la síntesis de catalizadores con desempeño mejorado.

Existen diferentes tipos de celdas de combustible clasificadas de acuerdo a la potencia entregada, en donde las celdas de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC) han recibido un interés particular, debido a que se pueden emplear electrocatalizadores libres Pt. Dentro de los óxidos metálicos, el

óxido de manganeso (MnO_2) se ha empleado como catalizador para la RRO, debido a su bajo costo, alto rendimiento catalítico, alta abundancia y estabilidad.

En el presente trabajo, se planteó la síntesis de nanoestructuras de MnO_2 , para evaluar su actividad catalítica en la reacción anódica y catódica de una AEMFC. Se realizó una mezcla física del MnO_2 con materiales carbonáceos a diferentes proporciones, con el fin de incrementar su conductividad eléctrica. Además, el MnO_2 se decoró con NPs de diferentes metales tales como; Ag, Co, Cu, Fe, Ni y Pd. A partir de los catalizadores monometálicos (Pd/MnO_2) que presentaron mejores resultados se sintetizaron electrocatalizadores bimetálicos usando diferentes estrategias.

Finalmente, los electrocatalizadores con mayor potencial fueron empleados para preparar ensambles para una celda de membrana de intercambio aniónico. Donde se encontró que el catalizador de $\text{Pd/CV/Pd}_\tau\text{MnO}_2$ presentó buena respuesta como cátodo y ánodo de una AEMFC.

ABSTRACT

“Synthesis and study of the electrocatalytic activity of manganese oxide nanostructures for alkaline membrane fuel cells”

by

M. C. Ivan Cruz Reyes

Ph.D. in Chemical Sciences

Instituto Tecnológico de Tijuana, 2022

Dra. Rosa María Félix Navarro
Thesis Advisor

Dr. Balter Trujillo Navarrete
Thesis Coadvisor

Fuel cells (FC) are devices for the conversion of chemical energy into electrical energy, being an alternative source of energy. Two main reactions take place in a FC. The hydrogen oxidation reaction (HOR), that occurs at the anode and the oxygen reduction reaction (ORR), which takes place at the cathode. Pt-based catalysts are one that has been reported the best results, but due to their high cost and low availability, new alternatives have been sought for the synthesis of catalysts with enhanced performance.

There are different types of fuel cells classified according to the power delivered. Anion exchange membrane fuel cells (AEMFC) have received particular interest because Pt-free electrocatalysts can be used. The transition metal oxide catalysts (TMO) are of particular interest. The manganese oxide (MnO_2) has been

used as catalyst for ORR, due to its low cost, high catalytic performance, high stability and abundance.

In the present work, the synthesis of MnO_2 nanostructures was proposed, in order to evaluate its catalytic activity for the anodic and cathodic reaction. A blend of the MnO_2 was made with different proportions in order to increase its electrical conductivity. In addition, the MnO_2 was decorated with NPs of different metals such as Ag, Co, Cu, Fe, Ni and Pd. From the monometallic catalyst that presented the best results, bimetallic electrocatalysts were synthesized using different strategies.

Finally, the electrocatalysts that presented the best results were used to prepare assemblies for AEMFC. It was found that the Pd/CV/Pd- MnO_2 presented a good performance as cathode and anode.

PUBLICACIONES PRODUCTO DE LA TESIS

1. I. Cruz-Reyes; B. Trujillo-Navarrete; K. García-Tapia; M.I. Salazar-Gastélum; F. Paraguay-Delgado; R.M. Félix-Navarro. Pd/MnO₂ as bifunctional electrocatalyst for potential application in alkaline fuel cells. *Fuel* **2020**, 279, 118470.

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la población a nivel mundial necesita un consumo mayor de energía para la realización de las actividades cotidianas. Hasta hace algunos años la mayor parte de la energía consumida provenía de la utilización de combustibles fósiles, p. ej. el petróleo; de la cual el 90% es utilizado en las centrales de energía eléctrica o los medios de transporte, mientras que el 10% restante se ha empleado carbón y gas natural, para satisfacer la demanda de energía eléctrica.¹

El agotamiento gradual de dichos combustibles ha motivado la investigación y el desarrollo de fuentes de energía alternas (p. ej., eólica, solar, geotérmica, hidráulica, nuclear y el hidrógeno).² El hidrógeno es usado principalmente en la industria química, la industria de alimentos, la fabricación de fertilizantes, la alimentación de microturbinas y desde hace algunos años, en el transporte mediante el uso de la tecnología de celdas de combustible. Las celdas de combustible son una atractiva opción, debido a su baja o nula contaminación. Las celdas de combustible convierten la energía química en energía eléctrica con una alta eficiencia termodinámica.

Existen diversos tipos de celdas de combustible, entre las que destacan: celdas enzimáticas (EFC), celdas alcalinas (AFC), celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC), celdas de combustible de membrana de intercambios de aniones (AEMFC), celdas de alcohol (DAFC), celdas de ácido fosfórico (PAFC), celdas de carbón fundido (MCFC) y celdas de óxidos sólidos (SOFC). La principal diferencia entre las AFCs y las AEMFCs, radica en que el electrolito es sólido (membrana de intercambio iónico), en lugar de ser líquido (solución de KOH). Las AEMFCs son una opción viable para cubrir la demanda creciente de energía.

Las AEMFCs presentan una alta flexibilidad en su configuración, ya que se pueden emplear diferentes tipos de combustibles, p. ej., hidrógeno, alcoholes e hidrocarburos ligeros, etc. El hidrógeno es la opción más viable, debido a que ha mostrado un mejor desempeño en los procesos de conversión energética.

En las AFCs y AEMFCs; las reacciones que ocurren son: la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH). Por lo que el desarrollo de electrocatalizadores eficientes y estables que presenten actividad para ambas reacciones es un reto científico. Actualmente, los nanomateriales a base de NPs de platino (Pt) muestran el mejor desempeño para la RRO, debido a su actividad electrocatalítica y estabilidad.^{3,4} Sin embargo, los catalizadores basados en estos nanomateriales son costosos para su uso en celdas, limitando su aplicación comercial.

El disminuir los costos de fabricación ha sido una motivación adicional en la realización de investigaciones de nanomateriales basados en metales no nobles. En donde las celdas de combustible alcalinas son una opción viable, debido a que se pueden usar metales de un costo menor, p. ej., Ag, Ni y Co en el compartimento catódico, favoreciendo la transferencia de carga y aumentando el área activa.

El manganeso es el décimo material más abundante en la naturaleza, presenta una baja toxicidad. Además, posee una buena actividad catalítica para la RRO, por lo que se le considera como un buen candidato para el desarrollo de electrocatalizadores para una AEMFC.⁵ El MnO₂ presenta una buena actividad catalítica para la RRO debido a la transición de Mn⁴⁺ /Mn³⁺, lo que proporciona un electrón (e^-) para la reacción. Otro factor importante a considerar es que el MnO₂ posee diversas fases cristalinas, siendo las más comunes α -MnO₂, β -MnO₂ y γ -MnO₂. La fase α del MnO₂ muestra la mayor actividad catalítica para la RRO. Sin embargo, se ha encontrado que la actividad catalítica para esta reacción no solo depende de la estructura cristalina. La morfología de los materiales es otro factor importante a considerar, ya que la actividad catalítica se ve afectada.

En cuanto a la ROH, no se tiene información acerca de materiales a base de MnO₂ que hayan presentado actividad catalítica en esta reacción o que se hayan utilizado como un soporte de electrocatalizadores en la ROH. Con base a esto, en el presente trabajo, se plantea la síntesis de electrocatalizadores a base de MnO₂ dopados y decorados con metales de transición con actividad catalítica para la RRO y la ROH, para su potencial aplicación como catalizadores de AEMFC.

II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2.1. Justificación

Las tecnologías de almacenamiento y generación de energías renovables se consideran una solución viable, que permite satisfacer las necesidades de energía actuales en todo el mundo. La combinación de ambas tecnologías permitirá cerrar la brecha de intermitencia por parte de las fuentes de energía basadas en recursos naturales.

La implementación del uso de fuentes de energía alternas puede ayudar a los objetivos mundiales de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. México pretende ser un ejemplo de sustentabilidad a nivel mundial, al ser el primer país en vías de desarrollo con un plan establecido en su marco regulatorio.⁶

La tecnología de generación de energía electroquímica, como las celdas de combustible, tienen el potencial de ofrecer una solución, desarrollando AEMFC de bajo costo. Donde el desarrollo de tecnología de generación eléctrica limpia y asequible puede mejorar la transición de México a una economía energética sostenible.

La AEMFC se ha propuesto como una tecnología disruptiva para la generación de energía eléctrica limpia, eficiente y confiable. La AEMFC tiene el potencial de reducir los costos de fabricación y operación, ya que el ambiente alcalino permite el uso de metales diferentes al grupo Pt como catalizadores de reacciones catódicas y anódicas, debido a que el catalizador es el componente más caro de una celda de combustible. El poder para sustituir el Pt, con metales más baratos, hace que las AEMFCs sean más atractivas que las PEMFC.

A diferencia de otros metales, el Pt no se produce en México; las minas en el mundo se concentran principalmente en Sudáfrica. El sustituir al Pt con otros metales disponibles en México, como Mn, Au y Cu, ayudará a alcanzar la independencia energética y la disminución del uso del Pt, modificando el paradigma actual.

2.2. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar materiales basados en MnO_2 dopados y/o decorados con nanopartículas para su uso como electrocatalizadores en una celda de combustible de intercambio aniónico.

1.3. Objetivos específicos

- 1) Sintetizar nanoestructuras de MnO_2 con morfologías de nanovarillas y flores.
- 2) Dopar las estructuras de MnO_2 con tierras raras (La^{3+} y Nd^{3+}).
- 3) Decorar las nanoestructuras de MnO_2 sintetizadas con metales de transición (p. ej. Pd y M-Pd donde M = Fe, Co, Cu, Ni y Ag).
- 4) Caracterizar los materiales por las diversas técnicas espectroscópicas como: espectroscopía Raman (ER), difracción de rayos-X (XRD) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).
- 5) Caracterizar los materiales mediante: análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- 6) Evaluar la actividad electrocatalítica de los materiales a base de MnO_2 formando composites con materiales carbonáceos para la RRO y la ROH.
- 7) Evaluar el desempeño de los materiales como electrocatalizadores en una monocelda de combustible de membrana de intercambio aniónico.

III. ANTECEDENTES

Ante la situación energética mundial, México requiere un cambio de paradigma energético.² Teniendo en cuenta el agotamiento de las fuentes de energías convencionales. El uso de energías renovables es una alternativa viable para la producción de energía a nivel mundial, permitiendo la disminución de gases emitidos a la atmósfera, siendo las celdas de combustibles una buena opción, ya que son capaces de transformar la energía química en energía eléctrica.

Una celda de combustible es un generador electroquímico que produce energía eléctrica a partir de la reacción química entre un combustible y las moléculas de oxígeno del aire. Las celdas de combustible están formadas por dos compartimentos: anódico y catódico; un electrolito basado en una membrana polimérica. Los compartimentos anódico y catódico se conectan mediante un circuito externo donde ocurre el transporte de los e^- . En el compartimento anódico se produce la reacción de oxidación del combustible (hidrógeno, alcoholes, amoníaco, etc.) y en el compartimento catódico la RRO. El electrolito tiene dos funciones principales; transportar protones o aniones entre los compartimentos y separar los reactivos.

3.1 Celdas de combustible

3.1.1 Tipos de celdas de combustible

En la **Tabla 1** se muestra un resumen de los tipos de celdas de combustible, donde se indican las reacciones que se realizan entre los electrodos y sus aplicaciones. Los primeros cuatro tipos de celdas de combustible que se muestran en la **Tabla 1** se aplican en dispositivos electrónicos portátiles y en transporte, mientras que los últimos tres tipos de celdas se utilizan para estaciones fijas de mediana a alta potencia.

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible.

Celda de combustible	Electrolito (ion móvil)	Temperatura de operación (°C)	Reacciones electroquímicas	Aplicaciones
Alcalina (AFC)	Solución acuosa (OH ⁻)	65-100	$\begin{aligned} \text{Ánodo: } & \text{H}_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \\ \text{Cátodo: } & \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^- \\ \text{Global: } & \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	Transporte espacial
Membrana de intercambio aniónico (AEMFC)	Polímero sólido (OH ⁻)	60-100	$\begin{aligned} \text{Ánodo: } & \text{H}_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \\ \text{Cátodo: } & \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^- \\ \text{Global: } & \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	Trasporte y dispositivos portátiles de baja potencia
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	Polímero sólido (H ⁺)	60-100	$\begin{aligned} \text{Ánodo: } & \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \\ \text{Cátodo: } & \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} \\ \text{Global: } & \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	Trasporte y dispositivos portátiles de baja potencia
Metanol directo (DMFC)	Polímero sólido (H ⁺)	20-90	$\begin{aligned} \text{Ánodo: } & \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ \\ \text{Cátodo: } & 6\text{H}^+ + 1.5\text{O}_2 + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} \\ \text{Global: } & \text{CH}_3\text{OH} + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	Equipos portátiles de computación y telefonía
Ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico (H ⁺)	205	$\begin{aligned} \text{Ánodo: } & \text{H}_2 + 2(\text{OH}^-) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \\ \text{Cátodo: } & \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH}^-) \\ \text{Global: } & \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	Estaciones fijas de 200 kW
Carbonato fundido (MCFC)	Solución de Li, Na y K (CO ₃ ²⁻)	650	$\begin{aligned} \text{Ánodo: } & \text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \\ \text{Cátodo: } & \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} \\ \text{Global: } & \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	Estaciones fijas con capacidad de potencia en MW
Óxido sólido (SOFC)	Óxidos refractarios (O ₂ ⁻)	500-1000	$\begin{aligned} \text{Ánodo: } & \text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \\ \text{Cátodo: } & \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-} \\ \text{Global: } & \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	Sistemas eléctricos con capacidad en multi-MW

3.1.2 Componentes de una celda de combustible

Una celda de combustible de membrana de intercambio está compuesta por varios elementos: capas catalíticas, capas difusoras, ensamble membrana-electrodo, distribuidores de corriente, empaques y placas terminales; los cuales se esquematizan en la **Figura 1**.

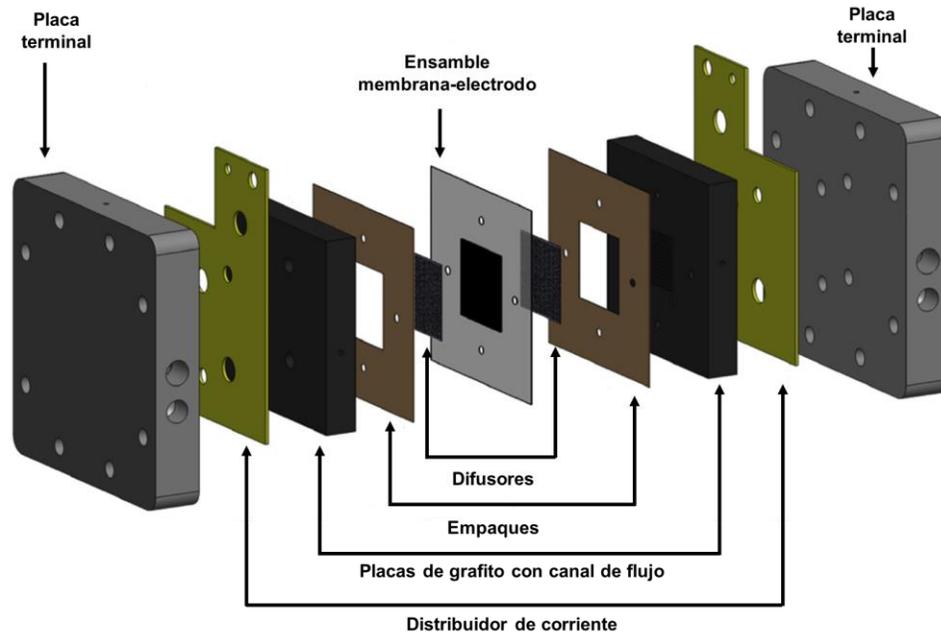


Figura 1. Componentes de una celda de combustible.

El centro de la celda de combustible es el sistema ensamble membrana electrodo (MEA, por sus siglas en inglés), el cual está compuesto por las capas catalíticas (son electrodos los cuales están compuestos por una capa delgada del catalizador) depositadas sobre ambos lados de la membrana o sobre los difusores de gas (GDLs, por sus siglas en inglés). Estos difusores permiten la distribución uniforme de los gases y sirven como soporte mecánico de los electrodos. La distribución de los gases también se hace mediante unas placas de grafito, las cuales constan de canales.

El distribuidor de corriente permite cerrar el circuito eléctrico de la celda y realiza la conexión con la carga eléctrica exterior, que demande la corriente eléctrica generada. Los empaques forman parte del sellado de la celda, su principal función es evitar fugas de los gases al exterior de la celda o el cruce de gases entre los

compartimentos. Finalmente, las placas terminales se utilizan para tener una distribución uniforme de la presión al momento de integrar la celda y lograr un cierre hermético, se colocan al final, constituyendo el cuerpo de la celda de combustible. Estas placas contienen conexiones para la entrada y salida de reactivos y productos.

3.1.3 Celdas de combustible de membrana de intercambio aniónico

Las AEMFC han recibido cada vez más atención, debido a que permiten el uso de catalizadores a base de metales no nobles en el cátodo, lo que reduce drásticamente su costo por kWh de energía en los dispositivos de celdas de combustible. Técnicamente, los AEMFC son similares a los PEMFC (**Figura 2**), con la diferencia principal de que la membrana sólida es una membrana de intercambio de aniones (AEM, por sus siglas en inglés) en medio alcalino en lugar de una membrana de intercambio de protones en medio ácido.

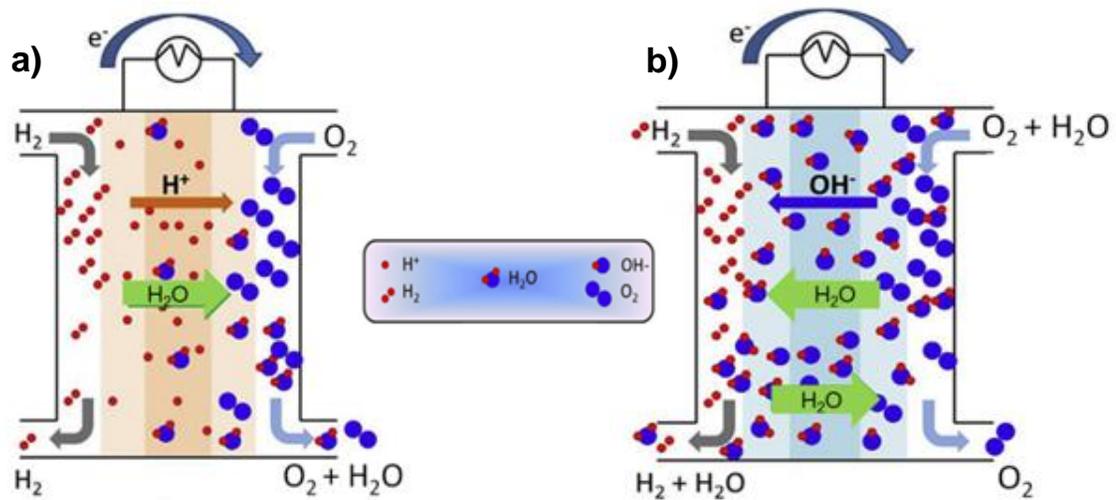


Figura 2. Comparación de las celdas de combustible a) PEMFC y b) AEMFC.

En una AEMFC, la especie aniónica es el ion hidróxido (OH⁻), generado en el cátodo de acuerdo con la RRO descrita en la **Ecuación 1**. El ion OH⁻ es transportado al ánodo, en donde si se utiliza hidrógeno como combustible, se realiza la reacción de oxidación (**Ecuación 2**).





El uso de una AEMFC ofrece tres ventajas principales sobre las celdas tipo PEMFC: (a) una mejora en la catálisis para la reducción de oxígeno, permitiendo el uso de catalizadores libres de Pt o de metales nobles; (b) selección más amplia de combustibles además del hidrógeno y (c) el empleo de polímeros de menor costo.

3.1.4 Reacción de reducción de oxígeno

Existen una gran variedad de procesos electrocatalíticos de interés tecnológico que requieren el uso de materiales de electrodo con actividad catalítica. La RRO es una de las reacciones más importantes, ya que se encuentra presente en varios procesos (p. ej. la respiración biológica y los sistemas de conversión de energía, además de celdas de combustible y baterías metal-aire).

La RRO se ha convertido en un reto en el área electroquímica, debido a que es una reacción extremadamente lenta, en comparación con otras reacciones electrónicas, y su mecanismo de reacción es complejo y controversial. El sobre potencial alto para la RRO en todo tipo de electrolitos es un obstáculo a vencer, así como producir electrocatalizadores que aumenten la velocidad de la reacción catódica.

A pesar de los diversos trabajos cinéticos reportados sobre la RRO, el mecanismo de reacción aún no se encuentra comprendido en su totalidad. De los diferentes esquemas propuestos para la RRO, la versión de Reshetenko y col., describen en forma sencilla la ruta de reacción, por la que el O_2 es reducido en medio alcalino.⁷ En la **Figura 3**, se muestra el esquema de la RRO en medio alcalino, el primer paso implica la adsorción de O_2 , donde mediante una ruta de reducción directa se transfieren cuatro electrones produciendo el ion OH^- , sin la formación de intermedios (ruta de 4 e^- , paso 2).

El oxígeno se puede reducir también por una ruta indirecta, en donde primero se transfieren dos electrones produciendo el ion perhidroxilo (HO_2^-) (**Ecuación 3**). Posteriormente, una transferencia de otros dos electrones para generar el ion OH^- (paso 3), lo cual se representa en la **Ecuación 4**.



La reacción también puede proceder por una transferencia de 2e^- formando el ion HO_2^- , el cual se desorbe y es transportado hacia el seno de la solución (paso 4). El ion HO_2^- adsorbido puede sufrir una desproporción al ion OH^- o regresar a formar O_2 (paso 5).

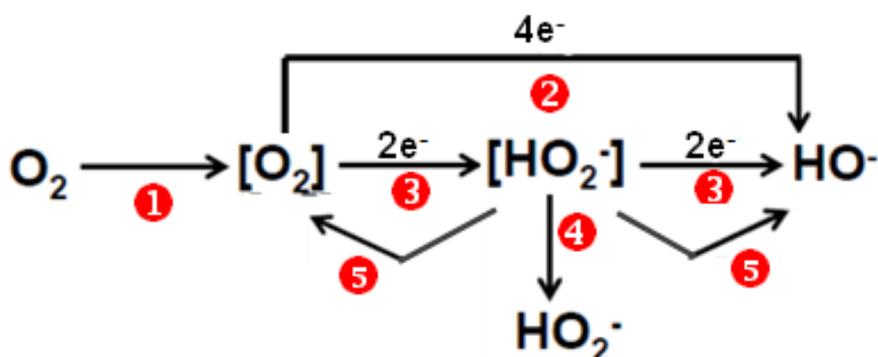


Figura 3. Esquema general de reacción para la reducción de O_2 en medio alcalino.

Generalmente, se ha observado que la cinética y el mecanismo de la reducción del oxígeno depende de tres factores principalmente: (1) el material electrocatalítico, (2) el tipo de electrolito y (3) el tamaño de partícula. La RRO ocurre por la ruta directa transfiriéndose 4e^- . -La ruta indirecta de 2e^- es indeseable, debido a que el ion HO_2^- degrada la membrana de la celda, reduciendo el tiempo de vida de la misma.⁸

En la literatura, se han reportado varias técnicas para determinar el número de electrones transferidos en la RRO por molécula de O_2 , con la finalidad de conocer como procede la reacción. Una alternativa es usar la técnica de voltamperometría de barrido lineal, usando la técnica de electrodo de disco rotatorio (EDR).⁸ El EDR es un electrodo que se utiliza bajo condiciones de difusión-convección del analito que consta de un disco de electrodo y un eje giratorio (**Figura 4**).

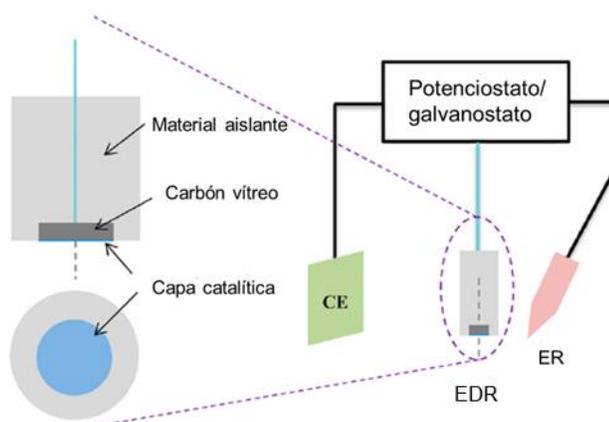


Figura 4. Diagrama de un electrodo de disco rotatorio (EDR) en una configuración de una celda de tres electrodos. Los catalizadores se inmovilizan en un EDR de carbón vítreo. CE y ER son siglas de contra electrodo y electrodo de referencia, respectivamente.

En la **Figura 5**, se muestra una curva de polarización típica para la RRO, a partir de la cual se pueden obtener algunos indicadores del rendimiento de la cinética de la reacción como, p. ej. el potencial de inicio (E_0), potencial de media onda ($E_{1/2}$), sobre potencial a una densidad de corriente específica (η_j) y la densidad de corriente límite (J_L).

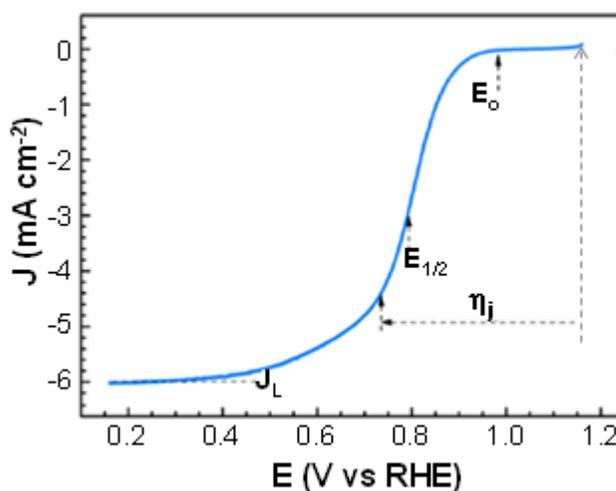


Figura 5. Curva de polarización típica a 1600 rpm para la RRO utilizando un catalizador de Pt/C obtenida a partir de un EDR.

Las propiedades electroquímicas e hidrodinámicas de un EDR se pueden relacionar mediante la ecuación de Koutecky-Levich (K-L), como se indica en la **Ecuación 5**.

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_L} + \frac{1}{J_k} \quad (5)$$

En donde J_L es la densidad de corriente atribuido al proceso de transferencia de masa y se obtiene cuando la concentración de la especie REDOX es nula en la superficie, otra característica es dada bajo esas condiciones, p. ej. la densidad de corriente es independiente del potencial aplicado y solo depende de los mecanismos de transferencia de masa (difusión-convección). La **Ecuación 6** se le conoce como ecuación de Levich.⁹

$$J_L = 0.2nFD^{2/3}\vartheta^{-1/6}C_{O_2}\omega^{1/2} \quad (6)$$

En donde el valor de 0.2 se utiliza cuando la velocidad de rotación se encuentra en revoluciones por minuto (rpm), en esta ecuación se expresa la relación lineal entre J_L y $\omega^{1/2}$, cuando J_L está gobernado por el transporte de masa. Por otro lado, para un proceso que es gobernado solo por la transferencia de carga, donde la corriente J_k (corriente cinética) es independiente de ω , la cual está determinada por la **Ecuación 7**.

$$J_k = nFkC_{O_2} \quad (7)$$

Finalmente, si se sustituye la **Ecuación 6** y **7** en la **Ecuación 5** se obtiene:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{nFkC_{O_2}} + \frac{1}{0.2nFD^{2/3}\vartheta^{-1/6}C_{O_2}\omega^{1/2}} \quad (8)$$

Donde J es la corriente medida en el electrodo de disco, k la constante de velocidad de reacción, n el número de electrones transferidos por molécula de O_2 , F es la constante de Faraday (96,485 C mol⁻¹), C_{O_2} es la concentración de O_2 en una solución de KOH 0.1 M (1.2x10⁻⁶ mol cm⁻³), D es el coeficiente de difusión de O_2 (en KOH 0.1 M es 1.9x10⁻⁵ cm² s⁻¹), ϑ la viscosidad cinemática del electrolito (en KOH 0.1 M es 0.01 cm² s⁻¹). Finalmente, ω es la velocidad de rotación en rpm. El número de

electrones transferidos y k se pueden inferir a partir de la pendiente y el intercepto de la gráfica K-L, respectivamente.

Por otra parte, a partir de la ecuación de Butler-Volmer se rigen los procesos cinéticos electroquímicos. El tratamiento de pendientes Tafel relaciona los principales parámetros cinéticos a partir de los cuales se pueden establecer mecanismos de reacción y velocidades de transferencia electrónica, de acuerdo a la **Ecuación 9**.

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha F} \text{Log } J_0 - \frac{2.3RT}{\alpha F} \text{Log } J \quad (9)$$

La **Ecuación 9** puede ser reescrita como:

$$\eta = a - b \text{Log } J \quad (10)$$

En donde las constantes empíricas a y b se identifican como se observa en la **Ecuación 11 y 12**.

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \text{Log } J_0 \quad (11)$$

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha F} \quad (12)$$

El coeficiente b , representa la pendiente de Tafel, a es el valor del sobre potencial por unidad de densidad de corriente, dependiendo del valor de J_0 y b . η , se define como el sobre potencial, que es la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio de la reacción en estudio. Finalmente, α es el coeficiente de transferencia electrónica que mide la simetría de la curva de energía libre en estado de transición durante la transferencia de un electrón.

A valores de sobre potencial bajos, la ecuación de Tafel permite caracterizar microscópicamente la cinética de una reacción de electrodo cuando se evalúan los parámetros J_0 , b y α .

3.1.5 Reacción de oxidación de hidrógeno

La ROH en medio alcalino es una reacción de aproximadamente de dos órdenes de magnitud más lenta comparada con la misma reacción en medio ácido, sin embargo, presenta la ventaja de que los catalizadores presentan mayor estabilidad, lo que permite la disminución de la carga metálica o el desarrollo de investigaciones de materiales catalíticos con excelente desempeño.

Se han realizado diversas investigaciones de la ROH en medio alcalino. Gasteiger y col., estudiaron la ROH en medio ácido y básico, reportando los mecanismos que sigue la reacción de los medios.¹⁰ El primer paso es descrito por la etapa de Tafel (**Ecuación 13**).



Tanto en el medio ácido como en el básico, se sigue la misma ruta (etapa de Tafel), mientras que los dos siguientes pasos (etapa de Heyrovsky y Volmer), varían dependiendo del medio de reacción. Para el medio ácido se sigue la siguiente ruta, (**Ecuación 14 y 15**).



Por otra parte, en medio básico los pasos Heyrovsky y Volmer se han escrito convencionalmente con iones OH^- , en lugar de protones (**Ecuación 16y 17**).¹¹



La etapa de Tafel es donde ocurre la adsorción del hidrógeno, además de ser la única que no involucra una transferencia de carga. Mientras, la etapa de Heyrovsky involucra la transferencia de un e^- y la adsorción de un átomo de H_2 . Finalmente, la etapa de Volmer consiste en la transferencia de un e^- por parte del átomo de H_2 adsorbido en la superficie del metal del electrodo.

En la literatura, se ha reportado que mediante el estudio de los valores de las pendientes de Tafel es posible conocer cuál es la etapa determinante en la ROH. Un valor cercano a 30 mV dec^{-1} indica que la etapa determinante es la etapa de Tafel (adsorción de H_2), mientras que un valor cercano a 120 mV dec^{-1} indica que la etapa determinante es la transferencia de e^- (etapa de Heyrovsky o Volmer).^{12,13}

3.2 Electrocatalizadores

Un electrocatalizador es un material que se utiliza para modificar la velocidad de una reacción electroquímica o la selectividad del proceso para obtener un producto determinado. Los metales del grupo del Pt (Pt, Pd, Ru, Ir, Os, Rh) muestran una mayor actividad catalítica, mayor conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión en varios medios electrolíticos en comparación con otros metales de transición. Estas propiedades hacen que estos materiales resulten ser atractivos para una variedad de aplicaciones, dentro de las que se incluyen como electrocatalizadores para dispositivos, tales como las celdas electroquímicas.

Los metales del grupo del Pt son los que presentan mejores resultados como electrocatalizadores, en comparación con los otros materiales utilizados, ya que son capaces de quimisorber distintas sustancias reversiblemente y poseen una función electrocatalítica destacada. En la **Figura 6a** se muestra la gráfica de energía de enlace M-H vs. J_0 para la reacción de desprendimiento de hidrógeno, en la cual se puede observar que el Pt es uno de los mejores electrocatalizadores para la reacción de desprendimiento de H_2 (RDH) debido a que presenta la mayor densidad de corriente de intercambio.¹⁴

Por otra parte, metales como Ni, Co, Fe y Cu presentan densidades de corriente de intercambio de dos órdenes de magnitud más bajas. Sin embargo, estos metales presentan energías de enlace M-H pequeñas debido a su carácter oxofílico, lo cual en catalizadores bimetálicos pueden ayudar en la desorción de los productos y, por lo tanto, regenerar los sitios activos del catalizador.

En la **Figura 6b**, se muestra la gráfica tipo volcán, en donde se muestran las energías libres de todos los intermediarios que se forman en la RRO para distintas

superficies metálicas. Para metales que se unen con demasiada fuerza al O_2 , la actividad está limitada por la transferencia de protones y electrones a O^* u OH^* . Por otro lado, los metales que se unen muy débilmente al oxígeno, la actividad está limitada por la transferencia de P^+ y e^- al O_2^* (mecanismo asociativo) o la división del enlace O-O en el O_2 (mecanismo disociativo), dependiendo del potencial aplicado.

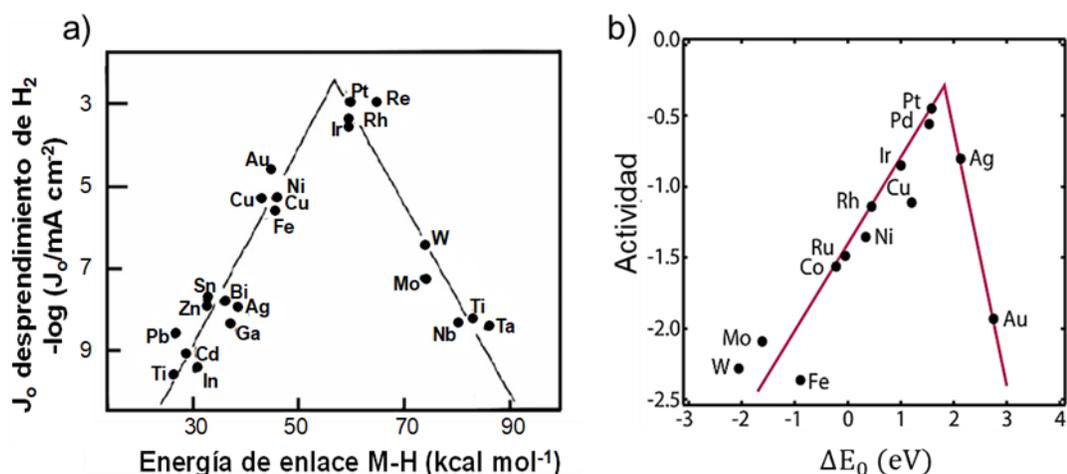


Figura 6. a) Gráfica de la densidad de corriente de intercambio para la reacción de desprendimiento de hidrógeno vs energía de enlace M-H de diferentes materiales y b) Gráfica tipo volcán de la actividad catalítica hacia la RRO de los metales.

En las celdas de combustible, el catalizador comúnmente utilizado es el Pt, en forma de NPs, dispersado generalmente sobre la superficie del carbón (p. ej. carbón vulcano). Sin embargo, debido a la baja resistencia a la corrosión del carbón se ha buscado emplear otros materiales como soportes (p. ej., óxidos metálicos y polímeros conductores).

3.2.1 Electrocatalizadores para la RRO

Aunque los electrocatalizadores a base de metales nobles son eficientes para la RRO, su alto costo limita su uso. Por lo tanto, con el fin de reducir el costo, se han desarrollado electrocatalizadores a base de metales de transición. Recientemente, Li y col., sintetizaron electrocatalizadores a base de Co y Fe soportados sobre carbono. Ellos evaluaron el efecto del calor en el tratamiento posterior a la síntesis de los materiales. Los autores encontraron que el tratamiento térmico juega un rol importante

en la generación de sitios activos. El catalizador de CoFeN/C presentó una densidad de potencia máxima de 177 mW cm^{-2} y un potencial de circuito abierto de 0.97 V .¹⁵

Por otra parte, el trabajo de Song y col., reportaron la preparación de catalizadores a base de carbón vulcan con Fe ($\text{Fe-N}_x/\text{C}$) con diferentes relaciones de Fe/N para la RRO. Encontrando que la actividad catalítica está dada de la siguiente forma: $\text{Fe-N}_{4/2}\text{-C} > \text{Fe}_4\text{-N-C} > \text{N-C} \gg \text{Fe}_4\text{-C} \approx \text{C}$. Donde el electrocatalizador con 10% de Fe en peso y 1.57 % en peso mostró mejor desempeño (107 mW cm^{-2}).¹⁶ En conclusión, en comparación con los electrocatalizadores a base de metales nobles, el uso de electrocatalizadores a base de metales no nobles reduce el costo. Sin embargo, este tipo de materiales sufren corrosión y degradación durante la operación de la celda de combustible, especialmente a altas densidades de corriente. Esto ocasiona que se busque mejorar su estabilidad.

Por otra parte, los óxidos de metales de transición (TMOs, por sus siglas en inglés) han llamado la atención para su uso como catalizadores o como soportes en la RRO en medios alcalinos. Los TMOs presentan aplicaciones potenciales para baterías de metal-aire y celdas de combustible.^{17,18} Dentro los TMOs el MnO_2 es de particular interés debido a su bajo costo, nula toxicidad y abundancia, el cual cuenta con una alta actividad electrocatalítica para la RRO y la reacción de evolución de oxígeno (REO).^{19,20}

3.2.2 Electrocatalizadores para la ROH

El Pt se usa generalmente como electrocatalizador para la oxidación de H_2 en una AEMFC, lo cual resulta un poco contradictorio, debido a que una principal ventaja del uso de estas celdas es la posibilidad de emplear materiales que están libres de Pt. Ledezma y col., argumentaron que el cambio de la energía de enlace del hidrógeno dependiente del pH no explica el potencial excesivo de la REH en Pt (111). Los autores encontraron que tanto la REH como la deposición a subpotencial de H_2 (HUPD) eran más lentas en medios alcalinos, incluso si la fuerza motriz termodinámica era la misma, lo que implicaba que la adsorción del H_2 era un paso cinéticamente impedido. Con base en esto se encontró que ante el potencial de HUPD y REH, la red de agua

interfacial interactúa con el campo eléctrico interfacial en medios alcalinos. Resultando en una red de agua más rígida y más difícil de reorganizar durante la transferencia de carga a través de la doble capa eléctrica.²¹

Debido a que la tasa de adsorción de H_2 está influenciada por la barrera energética derivada de la fuerza del campo eléctrico interfacial. Se han realizado muchos esfuerzos para desarrollar electrocatalizadores libres de Pt para la ROH con una alta actividad a un costo menor. A continuación, se describen algunos materiales que se han empleado como electrocatalizadores para la ROH, incluyendo metales y óxidos metálicos.

Diversos investigadores han realizado muchos esfuerzos para aumentar la actividad de los electrocatalizadores a base de diferentes metales, con el objetivo de reducir la cantidad de Pt o incluso reemplazarlo. Dado que el Pd, es similar al Pt en propiedades electrónicas, la ROH en la superficie del Pd puede seguir el mismo mecanismo.²² El Pd tiene una configuración electrónica similar al Pt y forma enlaces de baja energía con la mayoría de los adsorbentes, las principales diferencias entre ambos metales son que los orbitales d del Pd están más cerca del núcleo que en el Pt, debido a una menor densidad de electrones disponibles en el orbital d para el enlace.²³ Lo anterior conduce a interacciones más débiles con los enlaces d , permitiendo que se manifiesten fenómenos catalíticos muy interesantes. Por otra parte, el Pd tiene un mayor potencial de oxidación que el Pt y sus óxidos son más estables.

Bakos y col., estudiaron la actividad catalítica para la ROH de electrocatalizadores Ni cubiertos con películas de Pd a diferentes cargas (1-80%) en medio alcalino. Los autores reportaron que una película de Ni cubierta por una capa del 17% de Pd con un espesor de aproximadamente 15 nm exhibe la mayor actividad catalítica para la ROH, con respecto a otras coberturas de Pd. Para las coberturas de Pd inferiores al 17%, la densidad de corriente aumentó linealmente con la carga del metal. Posteriormente, alcanzó una meseta con un aumento adicional, que ha sido atribuido al límite de difusión en la ROH.²⁴

Por otra parte, Hu y col., estudiaron la viabilidad del Ni dopado con W (Ni-W), como electrocatalizador anódico en una AEMFC. Los resultados mostraron que el

potencial de equilibrio para la ROH con los materiales de Ni-W se establecieron a 200 s y la tolerancia a la oxidación sobre la superficie de Ni mostró una mejora significativa.²⁵

Con el fin de incrementar la actividad catalítica para la ROH, se ha empleado el uso de materiales carbonáceos. En donde se puede encontrar el trabajo de Zhuang y col., que sintetizaron electrocatalizadores a base de NPs de Ni soportadas sobre nanotubos de carbono nitrogenados (Ni/NTC-N). Aunque los NTC-N no contribuyeron significativamente con la actividad catalítica para la ROH, encontraron que el uso de NTC-N mejoró significativamente la actividad de las nanopartículas (NPs) de Ni. Debido a que la densidad de corriente incrementó alrededor de 20 veces más, comparadas con las NPs de Ni solas. Indicando un efecto sinérgico entre el átomo de N y el Ni.²⁶

Otro elemento que se ha reportado es el rutenio (Ru), que se ha empleado para la ROH. Existen escasos estudios sobre los catalizadores Ru en la literatura para la ROH en medios alcalinos. Podemos encontrar el trabajo de Ohyama y col., en donde los autores encontraron una dependencia del tamaño de partícula con la actividad para la ROH. Se encontró que NPs de Ru con un tamaño menor a 3 nm, depositadas sobre la superficie de carbón presentan una actividad catalítica mayor (0.64 mA cm^{-2}) comparadas con las NPs comerciales de Pt soportadas sobre carbono (0.34 mA cm^{-2}).²⁷ Por otra parte, se ha empleado al Ir como electrocatalizador para la ROH en medio alcalino, p. ej. Zheng y col., encontraron que al emplear catalizadores de Ir/C, la fracción de sitios de Ir con una baja energía de enlace al hidrógeno incrementa con respecto al tamaño de las partículas.²⁸

Aunque los electrocatalizadores metálicos son prometedores, los electrocatalizadores a base de óxidos metálicos han sido ampliamente estudiados. Miller y col., encontraron que al sintetizar electrocatalizadores de NPs de Pd soportadas sobre CeO_2 se obtiene buena actividad catalítica para la ROH (500 mW cm^{-2}) al utilizarse como material anódico en una AEMFC. Cuando se emplea el Pd como electrocatalizador anódico, el pico de densidad de corriente decrece alrededor de 100 mW cm^{-2} .²⁹

Pese a que se ha avanzado mucho en el desarrollo de electrocatalizadores para la ROH con alta actividad catalítica y bajo costo para reemplazar al Pt en AEMFC, la estabilidad de los electrocatalizadores libres de Pt sigue siendo el principal factor limitante para las aplicaciones comerciales.

3.2.3 Electrocatalizadores bifuncionales

Los esfuerzos recientes se han centrado en el desarrollo de electrocatalizadores con poca o nula cantidad de Pt para la ROH y la RRO.³⁰⁻³² Dentro de los catalizadores bimetalicos con Pd se encuentra el trabajo de Tsiakaras y col., en donde sintetizaron catalizadores a base Pd, Rh y Pd_xRh_y (20% en peso; x:y = 1:1, 3:1, 1:3) soportados sobre carbón. Los autores reportaron que el catalizador PdRh₃ presentó la mayor actividad catalítica para ambas reacciones (ROH y RRO). De acuerdo a los resultados reportados, los autores encontraron que el Rh puro podría ser una posible alternativa para una mayor actividad catalítica anódica y catódica. Sin embargo, debido a su alto costo, su uso sigue limitado.³³

Más tarde, Tsiakaras y col., reportaron la síntesis de catalizadores de Pd, Ir y Pd_xIr_y con diferentes relaciones atómicas (x:y) de 3:1, 1:1, 1:3 para ambas reacciones (ROH y RRO). Los autores reportaron que una relación de 1:1 es la de mayor actividad catalítica para ambas reacciones. De las gráficas de K-L encontraron que casi todos los catalizadores transfieren dos e⁻ durante la ROH excepto los Pd/C e Ir/C.³⁴

En la literatura, no se han encontrado reportes sobre del uso de catalizadores a base de MnO₂ con actividad catalítica para ambas reacciones (RRO y ROH), por lo que el uso de catalizadores de MnO₂ con partículas de Pd se considera novedosa para catalizadores bifuncionales en tecnología AEMFC.

3.2.4 Métodos de síntesis

La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional del tamaño y la forma de las partículas, lo que provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales a una aplicación específica. Las NPs se producen de dos enfoques principalmente. El enfoque tradicional de producir partículas finas ha sido de “arriba hacia abajo” (*top-down*), refiriéndose a la reducción por desgaste y varios

métodos de conminución en el sentido tradicional. Durante los últimos años, los métodos de producción que utilizan técnicas de “abajo hacia arriba” (*bottom-up*) se utilizan cada vez más. El enfoque de abajo hacia arriba se refiere a la acumulación de un material desde abajo: átomo por átomo, molécula por molécula o grupo por grupo.³⁵

En la aproximación de *top-down*, se involucran principalmente métodos físicos, tales como la evaporación térmica, la preparación de clúster gaseosos, la implantación de iones, el depósito químico en fase vapor y la molienda o activación mecanoquímica. Por otro lado, la aproximación *bottom-up* involucra principalmente métodos químicos.

Hay ventajas y desventajas en ambos enfoques. El mayor problema con el enfoque *top-down* es la imperfección de estructura superficial y daño cristalográfico significativo a los patrones. Aunque el enfoque *bottom-up* con frecuencia se prefiere en nanotecnología, no es un concepto nuevo. Es importante tener en cuenta que los materiales producidos pueden tener propiedades significativamente diferentes, dependiendo de la ruta elegida para fabricarlos. Además de la manipulación directa del átomo, hay varios métodos conocidos para producir nanomateriales: físicos, químicos y mecánicos (**Tabla 2**).

Entre todos los métodos conocidos para producir nanomateriales, tales como (i) físicos, (ii) químicos y (iii) mecánicos, la síntesis hidrotermal se considera una ruta efectiva y económica.^{36,37} La síntesis hidrotermal se está convirtiendo en una de las herramientas más importantes para la síntesis de nanomateriales, particularmente debido a sus ventajas, las cuales poseen una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas p. ej. electrónica, optoelectrónica, catálisis, cerámica, almacenamiento de datos magnéticos, biomédicos y biofotónica.

La síntesis hidrotermal no solo ayuda a producir NPs monodispersas y altamente homogéneas, sino que también actúa como uno de los métodos más atractivos para sintetizar materiales nanohíbridos y nanocompuestos. El término "hidrotermal" es de origen geológico, fue utilizado por primera vez por el geólogo británico, Sir Roderick Murchison (1792-1871) para describir la acción del agua a temperatura y presión

elevadas, provocando cambios en la corteza terrestre que conducen a la formación de varias rocas y minerales.

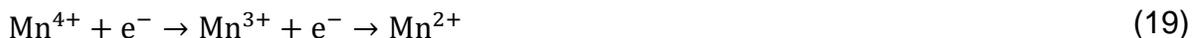
El proceso hidrotermal puede definirse como cualquier reacción heterogénea en presencia de disolventes acuosos o mineralizadores, que en condiciones de alta presión y temperatura logran disolver y recristalizar (recuperar) materiales que son relativamente insolubles en condiciones normales.³⁸

Tabla 2. Enfoques de síntesis ascendente y descendente.

Físicos (<i>Bottom-up</i>)	Químicos (<i>Bottom-up</i>)	Químicos (<i>Top-down</i>)
Deposición de vapor físico	Deposición de vapor químico	Aleación mecánica
Vaporización laser	Crecimiento epitaxial	Molienda de alta energía
Pirolisis láser	Métodos sol-gel	Síntesis de activación mecanoquímica
Técnicas de haz iónico	Métodos hidrotermales	Deformación plástica severa
Nanolitografía	Microemulsión	
Síntesis de plasma	Polimerización	
Microondas		

3.3 Óxido de manganeso

El Mn pertenece al grupo VII, se ubica en el periodo cuatro de la tabla periódica, presenta diversos estados de oxidación que van desde +1 hasta +7, siendo los más comunes +2, +4 y +7. En general, los MnO_x son compuestos que contienen oxígenos de red lábiles en sus estructuras. Sus propiedades catalíticas son atribuidas a la capacidad del manganeso para formar óxidos con variados estados de oxidación (MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, Mn₅O₈, MnO). Además, de su capacidad de almacenamiento de oxígeno en la red cristalina. Debido a la labilidad de su enlace con el oxígeno, el Mn es capaz de actuar tanto como agente reductor (**Ecuación 18**) como agente oxidante (**Ecuación 19**).



3.3.1 Estructura cristalina del óxido de manganeso

El Mn adopta una variedad de estructuras cristalinas y puede existir en diferentes estados de oxidación de +2, +3 y +4, o mezclas de estos. Las estructuras cristalinas de los óxidos de manganeso más relevantes para la reducción de oxígeno se muestran en la **Figura 7**.¹⁹ Estas estructuras difieren en el arreglo poliédrico del octaedro (MnO_6).

El MnO_2 puede adoptar diferentes estructuras tipo túnel unidimensionales, p. ej. $\beta\text{-MnO}_2$, el cual es termodinámicamente más estable a temperatura ambiente entre todos los óxidos de manganeso, con túneles 1x1 y grupo espacial $P_{42/mnm}$ (**Figura 7a**), ramsdellita MnO_2 con túneles 1x2 y un grupo espacial P_{bnm} (**Figura 7b**), un entrecruzamiento de estas fases con túneles 1x1 y 1x2 denominados dióxido de manganeso electrolítico (EMD, por sus siglas en inglés) y $\alpha\text{-MnO}_2$ con túneles 2x2 y grupo espacial $I_{4/m}$ (**Figura 7c**).

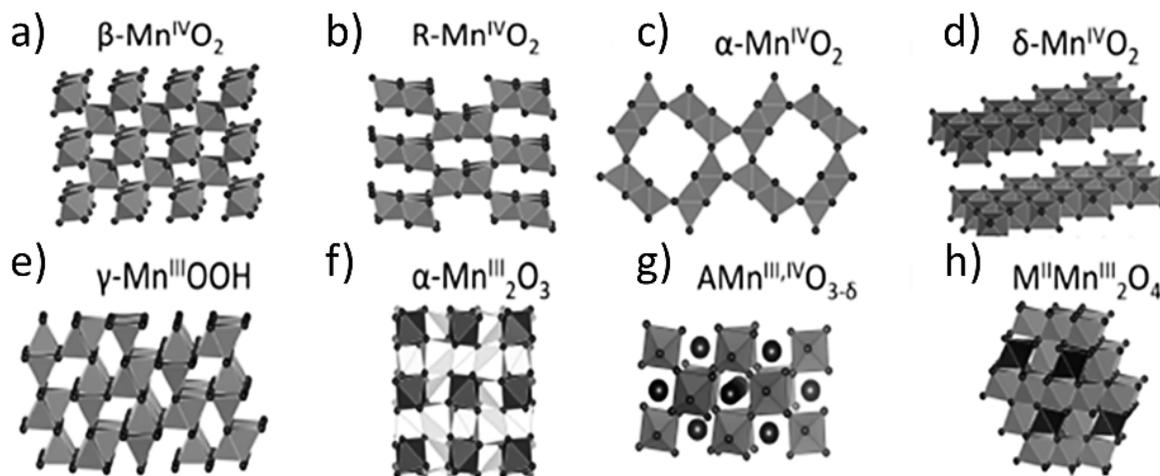


Figura 7. Estructuras cristalinas de los óxidos de manganeso comunes: a) rutilo, b) ramsdellita, c) holandita, d) birnessita, e) magnita, f) bixbyita, g) perovskita y h) espinela.

Otro óxido de manganeso comúnmente estudiado es del tipo birnessita ($\delta\text{-MnO}_2$), que consiste en capas de Mn octaédrico en el grupo espacial $C_{2/m}$ (**Figura 7d**), el cual

contiene cierta extensión de cationes del grupo I entre las capas y reduce parte del Mn a Mn^{3+} .

En formas reducidas totalmente compuestas de Mn^{3+} , se encuentra la γ - $MnOOH$, que posee túneles 1×1 similares en la fase β - MnO_2 con el grupo espacial $P_{21/C}$ (**Figura 7e**),³⁹ donde el Mn^{3+} está rodeado por octaedros que comparten bordes de la mitad del átomo de O_2 y mitad de los ligandos OH, la bixbyita (α - Mn_2O_3) tiene octaedros que comparten sus aristas, algunos de los cuales se estiran con enlaces apicales más largos ocasionando una distorsión definida por el efecto de Jahn-Teller que da al grupo espacial ortorrómbico P_{cab} (**Figura 7f**).⁴⁰

Finalmente, se encuentran las perovskitas denominadas $AMnO_3$, las cuales poseen octaedros para compartir esquinas e iones de tierras raras en el sitio A (**Figura 7g**). En formas reducidas, la espinela AMn_2O_4 forma una mezcla de Mn^{2+} y Mn^{3+} que se encuentran en sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente, con el grupo espacial $F_{d\bar{3}m}$ (**Figura 7h**).⁴¹

En general, los MnO_2 han demostrado tener un buen desempeño catalítico en reacciones de oxidación. Los óxidos de manganeso p. ej. β - MnO_2 o Mn_2O_3 son utilizados en reacciones de oxidación parcial de alcoholes (p. ej. butanol, ciclohexanol, alcohol bencílico y fenoles), reacciones de deshidrogenación oxidativa (p. ej. etilbenceno a estireno, propano a propileno y 1-buteno a 1-3-butadieno). Los MnO_2 , como la birnessita y criptomelano han demostrado tener una actividad catalítica alta para reacciones de reducción catalítica selectiva de NO_x con NH_3 , descomposición de ozono o combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles.⁴² En las baterías alcalinas, se usa comúnmente el γ - MnO_2 , mientras que en las celdas de combustible de membrana de intercambio aniónico se ha reportado que el α - MnO_2 presenta un mejor desempeño como catalizador para la reducción del oxígeno.^{43,44}

3.3.2 Electrocatalizadores a base de óxidos de manganeso para la RRO y la ROH

Los electrocatalizadores para celdas de combustible deben poseer una alta actividad catalítica específica, tanto para la oxidación electroquímica del hidrógeno en el ánodo, como para la reducción del oxígeno en el cátodo. La actividad del material

catódico debe ser alta para favorecer y mejorar la cinética de la RRO, disminuyendo la barrera de sobre potencial del paso lento de $4 e^-$.⁴⁵

Cheng y col., realizaron un estudio de las propiedades catalíticas del MnO_2 comparando las diferentes fases (α , β y γ) y morfologías (partículas, nanovarillas y nanoesferas). Para mejorar la conductividad eléctrica del MnO_2 se prepararon nanocompuestos de nanoalambres de MnO_2 con partículas de Ni. Los autores reportaron que el rendimiento catalítico del MnO_2 depende en gran medida tanto de la estructura cristalográfica como de la morfología, siguiendo el siguiente orden $\alpha > \beta > \gamma$ - MnO_2 . De las tres fases cristalinas del MnO_2 , la α - MnO_2 posee el túnel de mayor tamaño, lo que favorece la inserción y transferencia de iones en la red. Además, de que se encuentra reportado que la fase α - MnO_2 contiene una mayor cantidad de defectos y grupos OH^- , lo que favorece la adsorción del O_2 en la superficie y la disociación de los enlaces O-O.

Por otra parte, se encontró que las nanovarillas tienen una mayor actividad catalítica comparadas con las partículas debido a su alto potencial para reducir el O_2 y mayor densidad de corriente. El depósito de NPs de Ni en la superficie de los alambres de MnO_2 incremento la actividad catalítica para la RRO.⁴³

Mas tarde, Sun y col., reportaron el uso de electrocatalizadores de MnO_2 híbridos decorados con NPs de Ag (50%Ag- MnO_2) sintetizados mediante el recubrimiento electrolítico de Ag sobre el MnO_2 . La morfología de los soportes híbridos de MnO_2 consistió de microesferas y nanovarillas, las cuales coexistían junto con nanoesferas de plata. Las pruebas electroquímicas mostraron que la actividad del catalizador 50%Ag- MnO_2 hacia la RRO se mejoró considerablemente en comparación con la de Ag y MnO_2 , debido a la fuerte interacción entre los componentes de Ag y MnO_2 en el catalizador híbrido.⁴⁶

Lan y col., sintetizaron microesferas tipo flor diente león con diferentes grados de defectos y conductividades eléctricas, controlando la temperatura de reacción (60, 80 y 140 °C). Los autores encontraron que los materiales preparados a 80 °C, presentaron defectos estructurales moderados y que poseían un desempeño superior para la RRO, con un E_0 de 0.79 V vs ERH y una densidad de corriente de -3 mA/cm^2 .⁴⁷

Diversos grupos de investigación han reportado la actividad electrocatalítica para los materiales sintetizados a base de MnO_2 con diferentes morfologías para su uso en celdas de combustible, los cuales se enlistan en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Valores de potenciales para catalizadores a base de MnO_2 reportados en la literatura para la RRO.

Material	E_{RRO}/V a $J=-3\text{mA cm}^{-2}$	Referencia
$\alpha\text{-MnO}_2$ -(60,80 y 140 °C)	0.75, 0.79 y 0.76	47
$\lambda\text{-MnO}_2\text{-z}$	-0.67	48
$\alpha\text{-MnO}_2\text{-HT}$	0.75	49
Nanohojas de MnO_2	0.75	50
Nanohojuelas de MnO_2	0.64	51
$\alpha\text{-MnO}_2$	-0.72	52
$\alpha\text{-MnO}_2$	-0.72	53

Raybova y col., propusieron un mecanismo por el cual ocurre la RRO sobre MnO_2 (**Figura 8**). El primer paso es la conversión de $\text{O}_{\text{ad}}/\text{OH}_{\text{ad}}$ acompañado de la transición de Mn^{4+} a Mn^{3+} , en donde ocurre la hidrogenación proveniente de la reducción del agua. El segundo paso es la adsorción electroquímica del oxígeno, que se produce por desplazamiento de OH^- adsorbido, acompañada de una transferencia de electrones sobre el Mn^{3+} . El tercer paso, es una transferencia acoplada de electrones y protones de las moléculas de agua. El cuarto paso se realiza vía la adsorción/desorción del H_2O_2 , en donde este último se disocia en el ion HO_2^- en medio alcalino. Finalmente, el último paso es químico y da como resultado la formación de dos sitios de Mn^{4+} .⁵⁴

Shi y col., reportaron el uso de electrocatalizadores α -MnO₂ con morfología de nanovarillas como electrocatalizador catódico para celda de combustible de membrana de intercambio aniónico y lo comparan con el desempeño del catalizador comercial de Pt/C. En donde se encontró que el catalizador α -MnO₂ tiene un $E_{1/2}$ de solo 0.15 V más negativo que el Pt/C. Además, el catalizador comercial alcanza una densidad de potencia máxima de 60 mW cm⁻² y el catalizador α -MnO₂ alcanza 45 mW cm⁻², solo 25% menos eficiente que el catalizador comercial.⁵⁵

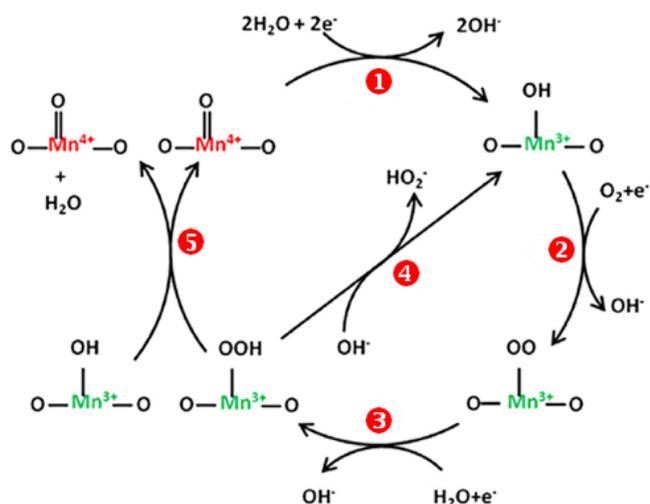


Figura 8. Mecanismo propuesto para la RRO sobre el MnO₂.

Sin embargo, aun con este tipo de catalizadores, los resultados no se pueden comparar con los obtenidos con los catalizadores de Pt. El Pd es otro metal activo para el RRO. Los sistemas binarios de metal con base de Pd se han identificado como catalizadores prometedores. Como alternativas para mejorar la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores basados en Pd, los materiales de soporte de carbono se han modificado con óxidos semiconductores, como TiO₂, MoO_x y SnO₂.^{56,57}

El MnO₂ se ha empleado como soporte para partículas de Pd. Chen y col., sintetizaron catalizadores de MnO₂ con NPs de Pd (Pd@MnO₂). Estos catalizadores arrojaron resultados prometedores ya que el potencial de inicio del catalizador Pd@MnO₂ para la RRO se desplazó positivamente por más de 250 mV en comparación con del MnO₂. También se encontró que el E_0 y la J_L del catalizador estaban cerca de los del catalizador de Pt/C. En cuanto a la ROH, en la literatura no

se han encontrado informes de catalizadores basados en MnO_2 utilizados para esta reacción.⁵⁸

3.3.3 Efecto de la temperatura de calcinación en óxido de manganeso

Con el fin de incrementar la actividad catalítica de los catalizadores de MnO_2 se han empleado tratamientos térmicos de las nanoestructuras en un intervalo diverso de temperaturas (200-600 °C).

Zhichuan y col., sintetizaron nanohojuelas ultrafinas de MnO_2 mediante reducción controlada de KMnO_4 con un tensoactivo catiónico. Se empleó, un tratamiento térmico de 500 °C, con el fin de mejorar la cristalinidad del material, ya que los patrones de difracción no se ajustaban a la carta cristalográfica del $\alpha\text{-MnO}_2$. Los autores encontraron una mejora en la actividad catalítica de las nanohojuelas de MnO_2 , debido al empleo de una temperatura de calcinación.⁵¹

Por otra parte, Jaramillo y col., investigaron el papel del tratamiento térmico en la mejora de la actividad de los óxidos de manganeso para las reacciones de reducción y evolución del oxígeno. Los autores estudiaron cinco diferentes materiales basados en MnO_2 preparados por electrodeposición sobre electrodos de carbón vítreo. Los materiales a base de MnO_2 se trataron térmicamente a diferentes temperaturas (250, 300, 350, 450 y 500 °C), y se compararon con el material sin tratamiento térmico, encontrando que el material sin calcinar posee mayores cambios en el estado de oxidación del Mn. Al emplearse una temperatura de 450 y 500 °C se detectaron cambios menores en el estado de oxidación del Mn. De acuerdo a la caracterización de los materiales, la actividad electrocatalítica de las películas delgadas expuestas a las dos temperaturas más altas se asoció con una buena actividad bifuncional para la RRO y la REO. La mejora en la actividad de la RRO se atribuyó a la formación de la fase de Mn_2O_3 , mientras que la mejora en la actividad de la REO se explica principalmente por el aumento en el área electroquímica del catalizador.⁵⁹

Zheng y col., analizaron el efecto de la temperatura de calcinación de diversas fases cristalinas del MnO_2 (α , β y γ) para la RRO, para incrementar la concentración de vacancias de oxígeno. Los resultados mostraron que el emplear un tratamiento

térmico sobre el α -MnO₂ y γ -MnO₂ incrementa la actividad para la RRO. Para el β -MnO₂ no se observó un cambio en la actividad catalítica cuando los materiales se calcinaron a 300 °C, lo cual atribuyeron a su alta estabilidad térmica.⁶⁰

El trabajo anterior contrasta con el de Cheng y col., en donde se reporta que el incremento de las vacancias de oxígeno en el β -MnO₂, es consecuencia de la temperatura de calcinación. Para analizar el efecto del aumento de las vacancias de oxígeno en función de la temperatura se analizaron diversas temperaturas de calcinación (250, 350, 400 y 450 °C). A medida que se incrementa la temperatura de calcinación y el tiempo, se observa un incremento en las vacancias de oxígeno. Los materiales que se calcinaron a 500 °C exhibieron cambios estructurales, lo cual afecta directamente sobre la actividad catalítica del MnO₂. Los autores reportaron que la mejor temperatura de calcinación se encuentra entre 350 °C y 400°C.⁶¹ Lo anterior proporciona una ruta para la síntesis de catalizadores, ya que se proporciona una estrategia sencilla para mejorar la actividad catalítica del MnO₂ al introducir vacancias de oxígeno, sin la necesidad de adicionar otros materiales.

3.3.4 Dopado del óxido de manganeso

Comúnmente, el dopaje se considera principalmente como un enfoque para mejorar la conductividad de los materiales de los catalizadores basados en óxidos metálicos. Se han empleado algunos tipos de dopantes como los no metálicos,⁶² metales de transición⁶³ e incluso metales nobles para dopar el MnO₂, con el fin de incrementar su rendimiento electroquímico. Por lo cual puede ser prometedor, introducir algunos dopantes de estado de oxidación inferior en el MnO₂, seguidos de la fácil formación de vacancias de oxígeno, debido a la facilitación de estos dopantes.

Cheng y col., propusieron el dopaje de la ramsdellita-MnO₂ con Zn²⁺ con el fin de facilitar la formación de vacantes de oxígeno, que son efectivas para mejorar la conductividad y actividad de la ramsdellita-MnO₂. Mediante cálculos de teoría funcional de la densidad (DFT+U), se encontró que las energías de formación de las vacantes de oxígeno tanto en el bulto como en la superficie de ramsdellita-MnO₂ disminuyen aparentemente después del dopaje con Zn. Es decir, el dopaje con átomos de Zn con

un estado de valencia inferior ayuda al crecimiento de R-MnO₇ y a una formación más fácil de vacantes, siendo un factor clave para el desempeño electroquímico.⁶⁴

Wang y col., reportaron el dopado de nanoalambres de MnO₂ con Zr⁴⁺, encontrando que los iones de Mn³⁺, Mn⁴⁺ y Zr⁴⁺ coexisten en la estructura del cristal. La adición del Zr en una relación de 1:1 con el MnO₂ mostró un incremento de alrededor del 23% en la densidad de corriente comparado con el MnO₂ solo, debido a que la adición de Zr⁴⁺ mejoró la adsorción de las moléculas de O₂.⁶⁵

Por otra parte, el dopado de MnO₂ con cationes no solo puede mejorar la conductividad eléctrica, sino que también puede afectar la estructura cristalográfica. Johnston y col., reportaron que la actividad catalítica del catalizador Ag-MnO_x era mayor al compararse con la de la Ag-C o MnO_x.⁶⁶ Davis y col., sintetizaron catalizadores de MnO₂ dopados con Cu²⁺ mediante síntesis hidrotérmica. La mejora observada en la actividad para la RRO se correlaciona con un aumento en el contenido de Mn³⁺ en la superficie de los nanocables de Cu- α -MnO₂.⁶⁷ Roche y col., reportaron que el uso de catalizadores de Ni-MnO_x/C muestran buena actividad para la reacción de reducción de oxígeno cercana al catalizador comercial de 10% Pt /C.⁶⁸

3.3.5 Decorado del óxido de manganeso con diferentes metales

En la literatura, se pueden encontrar diversos trabajos que muestran que el decorado de MnO₂ con otros metales como Ag, Ni, Co, Fe, etc.⁶⁹⁻⁷¹ tienen un aumento significativo en la actividad catalítica de los materiales. Por ejemplo, Johnston y col., encontraron que la deposición de partículas de Ag sobre el MnO₂ presenta un aumento significativo en la actividad para la RRO. Además, la reacción procede por una vía de transferencia de cuatro electrones.⁶⁶ Li y col., sintetizaron un catalizador de Ag/MnO_x soportado sobre carbón vulcan por esquema de codeposición no electrolítica. Se encontró que la actividad fue cercana a la del catalizador comercial de Pd/CV, además de que el número de electrones transferidos fue de 3.5.⁷²

Pan y col., investigaron la influencia de la carga del metal en la actividad del catalizador Ag/C en media celda. Ellos encontraron que la carga óptima de plata era de alrededor del 20% en peso, ya que aumentando más la carga del metal el

desempeño disminuía. Esto contrastó, con el trabajo de Varcoe y col., los cuales encontraron que una carga del 60 % en peso de Ag, el cual es tan bueno como el electrodo de Pt(20%)/C en una celda de combustible de membrana de intercambio aniónico.⁷³

Por otra parte, Ghouri y col., sintetizaron nanovarillas de MnO₂ a las cuales incorporaron NPs de Ag para usarse como catalizador bifuncional en baterías litio-aire. Las nanovarillas de MnO₂ decoradas con Ag mostraron una estabilidad para el proceso de carga y descarga comparadas con las nanovarillas sin decorar, esto se atribuyó a la mejora del desempeño del catalizador al aumento del área superficial del catalizador después de la deposición de plata.⁷⁴

El Co es otro de los metales que se ha empleado para decorar al MnO₂. En donde, las espinelas Co₃O₄ también se han explorado como electrocatalizador para la RRO debido a su buena actividad electrocatalítica. Por ejemplo, Liu y col., lograron la deposición de NPs Co₃O₄ sobre nanovarillas de MnO₂, las cuales se sintetizaron mediante síntesis hidrotermal en dos etapas. Los materiales híbridos presentaron una mayor actividad catalítica para la RRO comparadas con el MnO₂ o el Co₃O₄ por sí solos.⁷⁵ Finalmente, tenemos el trabajo de Chen y col., donde reportan que los óxidos de espinela de CoMnO₄, poseen una gran cantidad de defectos y abundantes vacancias, lo cual favorece una buena actividad electrocatalítica para la RRO.⁷¹

3.4 Caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se encuentra principalmente compuesto por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas. La función del emisor es generar un haz de electrones (electrones incidentes), con una aceleración entre 200 V y 30 keV, el cual viaja a través de la columna (vacío de 10⁻⁴ Pa). En la columna el haz de electrones pasa a través de las diferentes lentes electromagnéticas y un sistema de deflexión, que permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido superficial de la muestra (**Figura 9a**).

Una vez que los electrones incidentes interactúan con la superficie de la muestra se generan diferentes señales: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos-X, etc. Estas señales son analizadas por distintos tipos de detectores, ayudando a obtener información morfológica y de composición química superficial de la muestra.

3.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para el caso del TEM (**Figura 9b**), un haz de electrones de alta energía (300 keV) atraviesa una muestra muy delgada (menor a los 150 nm), lo que altera varias propiedades físicas del haz de electrones, que son recopiladas por diversos detectores: Detector de ángulo amplio de campo oscuro (HAADF), CCD de alta velocidad y GIF (para espectroscopia electrónica de pérdidas de energía (EELS) y microscopio electrónico de transmisión con filtrado de energía EFTEM). La iluminación con el haz se hace en dos formas: en TEM con iluminación contante sobre la muestra y en STEM donde un haz muy pequeño (“nanoprobe”) barre la muestra en un área rectangular. De acuerdo al funcionamiento de la lente objetiva se poseen dos modos de operación del instrumento, en modo imagen y en modo difracción. Por otro lado, al interactuar el haz de electrones con la muestra, esta última emite rayos-X característicos que son colectados por un detector EDS de estado sólido comúnmente de Si.

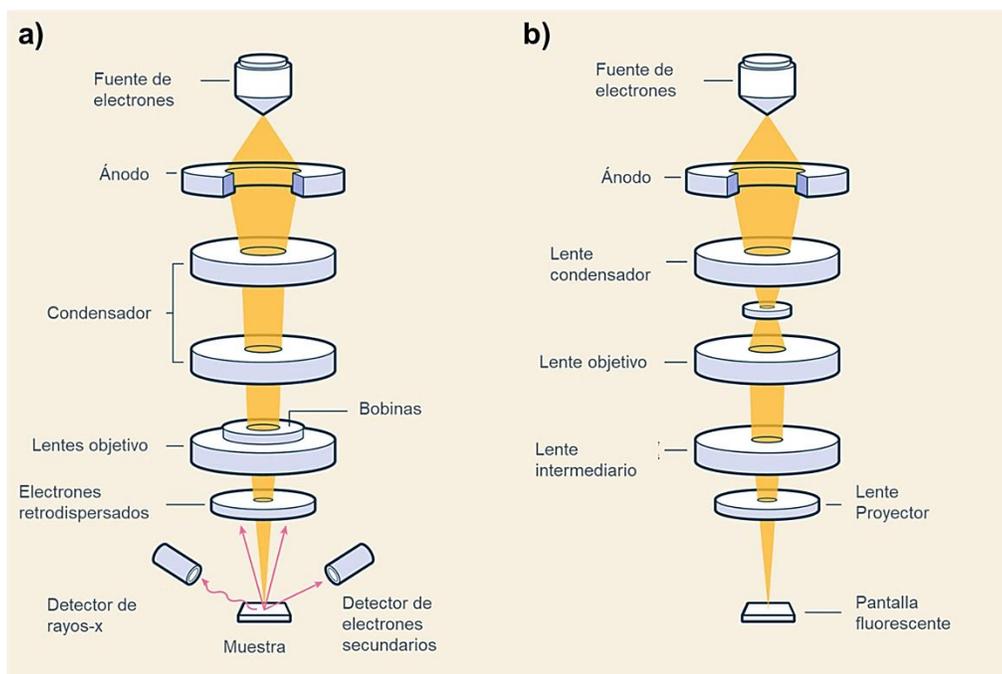


Figura 9. Diagramas para a) microscopio de barrido electrónico y b) microscopio electrónico de transmisión.

3.4.3 Área superficial (BET)

El método B.E.T., desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso de nitrógeno, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas informan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión y permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño y forma de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

Existen seis isotermas de adsorción para gases en sólidos como se muestra en la **Figura 10**.

El tipo I, se asocia con sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas (por ejemplo, carbón activado, zeolitas moleculares y ciertos tipos de óxidos).

El tipo II, es la forma normal de una isoterma obtenida con un material adsorbente no poroso o macroporoso. Este tipo de isoterma representa una adsorción monocapa-multicapa.

El tipo III, no es muy común, pero hay un número de sistemas (por ejemplo, nitrógeno en polietileno) que dan isotermas con curvatura gradual. Indica interacciones adsorbato-adsorbentes débiles.

El tipo IV, se caracteriza por una curva de histéresis causada por condensación capilar en mesoporos. Este tipo de isotermas se da en muchos adsorbentes mesoporosos industriales.

Una isoterma tipo V, está relacionada a la isoterma tipo III en donde las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles. Se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.

Finalmente, la isoterma tipo VI, se observa una forma escalonada la cual depende del sistema y la temperatura, representa una adsorción en multicapas sobre una superficie uniforme no porosa.

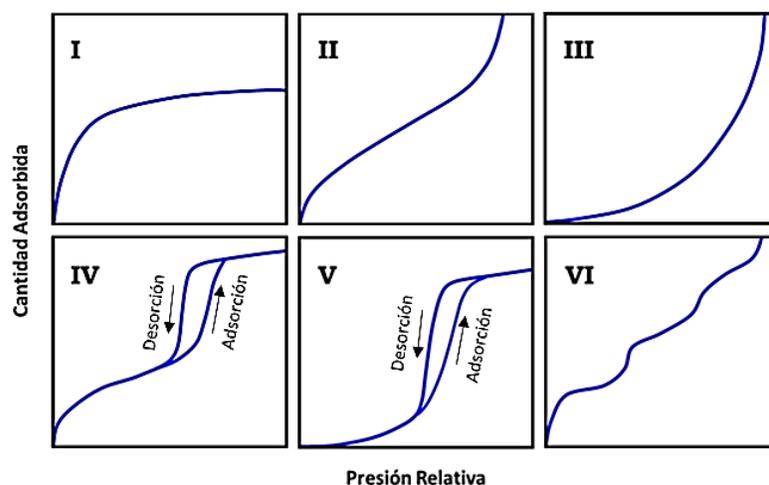


Figura 10. Tipos de isotermas de adsorción.

3.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se usa para caracterizar las propiedades térmicas y químicas de los materiales, en una atmósfera controlada. En donde, se registra de manera continua el cambio en la masa de la muestra en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso se le denomina experimento dinámico, ya que la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo). En el segundo ocurre cuando la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. A la representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial, en donde se registra la variación de la masa o la derivada con respecto a la temperatura o al tiempo, dependiendo del experimento se puede llamar experimento dinámico o isotérmico, respectivamente. En la **Figura 11**, se muestra una representación esquemática de un termograma convencional.

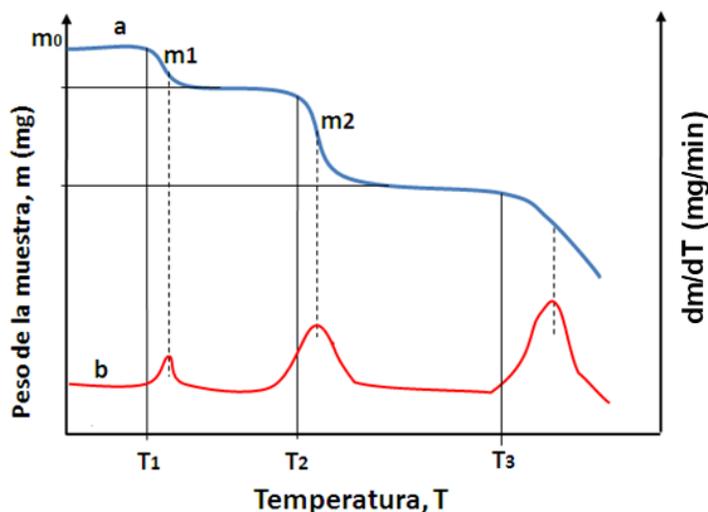


Figura 11. Representación esquemática de un termograma: a) convencional (curva azul y eje izquierdo) y b) diferencial (curva roja y eje derecho).

3.4.5 Espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

La espectrometría de emisión atómica (**Figura 12**), se basa en el hecho de que los átomos son promovidos a niveles electrónicos de energía superiores, cuando se

calientan a altas temperaturas con una fuente de plasma, emitiendo radiación a longitudes de onda características. Esta técnica permite un análisis elemental con la mínima preconcentración o dilución de las muestras. Cuenta entre sus aplicaciones más comunes con la determinación de elementos de interés medioambiental en aguas, suelos y residuos sólidos, analizando más de 70 elementos de forma simultánea. Se puede utilizar como control de calidad para asegurar la correcta composición elemental.

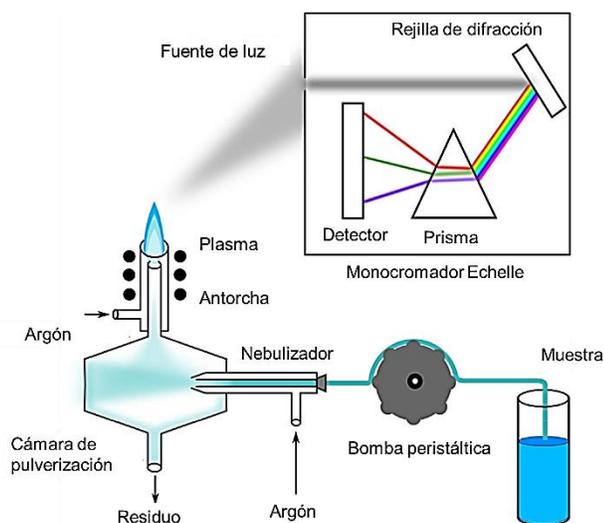


Figura 12. Esquema operativo de los principios básicos de la técnica de ICP-AES.

3.4.6 Espectroscopía Raman

La espectroscopía de Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía de Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. En donde una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente, experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material sin necesidad de algún tipo de preparación especial, además de que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza

el análisis. En la **Figura 13** se muestra el esquema experimental de un espectroscopio de Raman.

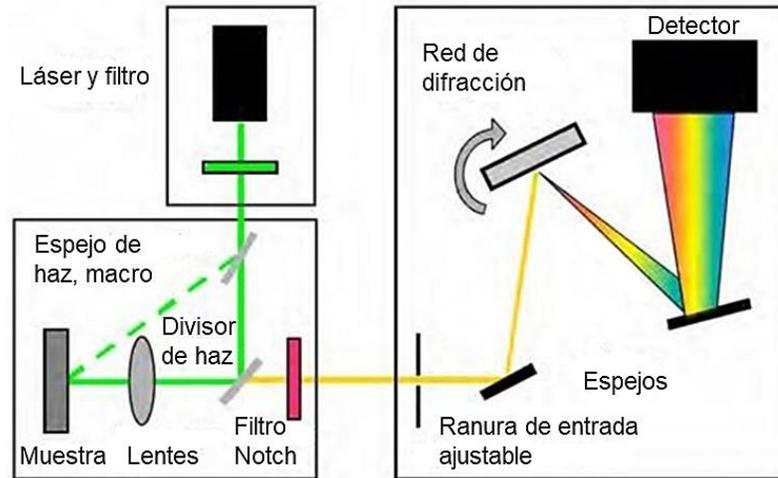


Figura 13. Esquema operacional de Raman.

3.4.7 Difracción de rayos-X (XRD)

La difracción de rayos-X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos-X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos-X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos-X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio, tal como se muestra en la **Figura 14**.

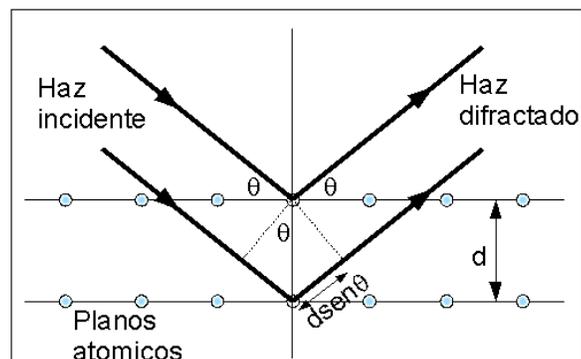


Figura 14. Representación del rayo incidente y el rayo reflejado sobre la materia.

El fenómeno de la difracción puede describirse conforme a la Ley de Bragg (Ec. 16), que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos-X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (20)$$

La difracción de rayos-X en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractogramas característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo.

3.4.8 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X consiste en excitar una superficie con fotones de rayos-X, con lo cual se extraen electrones de los átomos de la muestra a estudiar (**Figura 15**). La medida de la energía de enlace de los electrones de los niveles internos de los átomos (localizados en una región superficial de unas pocas capas atómicas), así como las intensidades de los picos de fotoemisión permiten determinar el estado de oxidación y la concentración de los átomos superficiales.

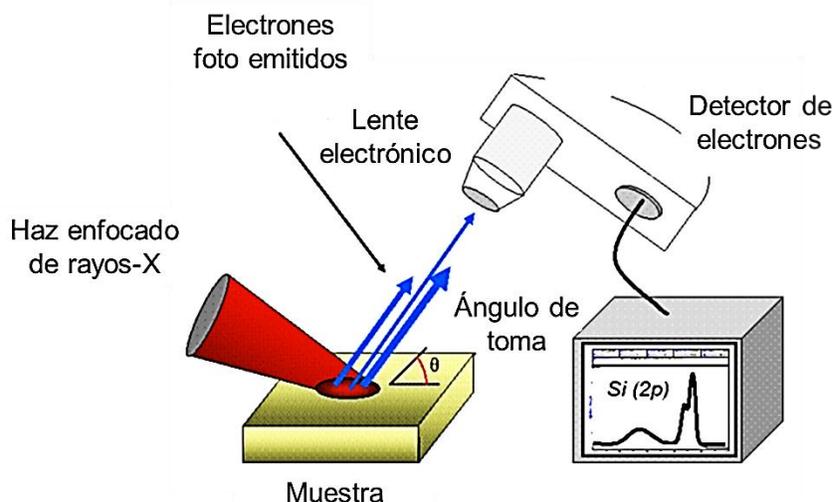


Figura 15. Esquema del principio de la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X.

La interacción de fotones de rayos-X con los átomos de una superficie produce la emisión de fotoelectrones provenientes de capas internas del átomo. Las vacantes creadas en estas capas se llenan con electrones de niveles energéticos más altos

dando lugar tanto a la emisión de rayos-X fluorescentes, denominado emisión electrónica Auger.

3.5 Caracterización electroquímica de los electrocatalizadores

La caracterización electroquímica brinda información sobre la actividad que presentan los materiales a las reacciones electroquímicas, además de los parámetros cinéticos de importancia para el estudio de estos materiales.

3.5.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica consiste en la variación del potencial con respecto al tiempo, como se muestra en la **Figura 16b**. El potencial se varía linealmente desde un potencial de inicio (E_o) hasta potencial de cambio (E_f), cuando se ha alcanzado este valor, el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor inicial E_o . Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se le denomina potenciales de cambio. El intervalo de potencial de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por el transporte de masa de una o más especies. Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva. La corriente generada se grafica con respecto al potencial aplicado, formando un voltamperograma cíclico. En la **Figura 16d** se muestra un voltamperograma cíclico de un sistema reversible. Los voltamperogramas se pueden obtener en un amplio intervalo de velocidades de barrido (ϑ) y de potencial (E) y el número de ciclos se puede variar.

3.5.2 Voltamperometría de barrido lineal

La voltamperometría de barrido lineal es un método electroquímico en donde se hace un barrido de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia con respecto al tiempo (**Figura 16a**). El potencial varía linealmente desde un potencial de inicio (E_o) hasta potencial final (E_f). El barrido puede ser en sentido positivo (oxidación) o en sentido negativo (reducción), dependiendo del proceso que se estudie. La respuesta obtenida de corriente con respecto al potencial aplicado se

muestra en la **Figura 16c**. Las cuales se le denomina voltamperograma de barrido lineal o curva de polarización.

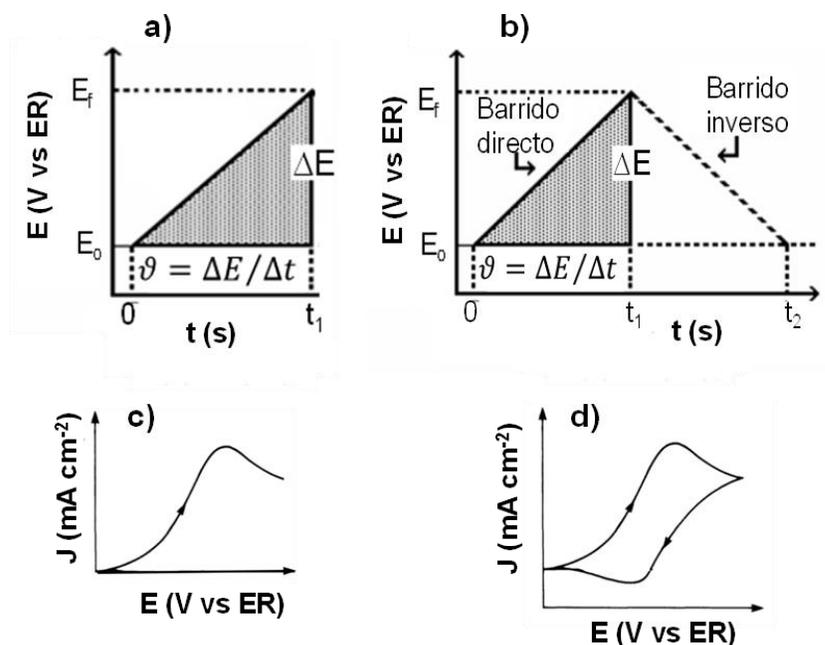


Figura 16. (a y b) Señal de perturbación en forma de potencial a través del tiempo y (c y d) voltamperogramas obtenidos de la señal de perturbación. a y c) corresponde a voltamperometría de barrido lineal y b y d) corresponde a voltamperometría cíclica.

3.6 Evaluación del desempeño de electrocatalizadores en celda de combustible AEM

Una de las ventajas principales esperadas para las AEMFC sobre las PEMFC es la capacidad para operar con catalizadores libres de Pt, tanto para la RRO, como la ROH. En el caso de la RRO, el reemplazar al Pt con otros materiales ha sido un poco más sencillo, que en el caso de la ROH.

3.6.1 Curvas de polarización

En las celdas de combustible, la evaluación del desempeño de los electrocatalizadores se realiza a partir de las curvas de polarización. Las curvas de polarización son la representación gráfica de la variación del potencial respecto a la densidad de corriente que se genera en la celda de combustible. La curva representa el comportamiento real de la celda debido a la presencia de diferentes pérdidas como

son: resistencias óhmicas, pérdidas por activación y pérdidas por concentración. A continuación, se describen cada tipo de pérdidas:

Pérdidas por activación. - También se conoce como sobre potencial, es un desequilibrio del potencial determinado en un instante y posición específico respecto a los dos electrodos que generan el flujo de carga y de iones en base a la reacción electroquímica. Este valor es el potencial consumido para lograr vencer la barrera de la energía de activación y hacer que la reacción ocurra. Por lo tanto, depende del material y la microestructura del electrocatalizador, además de la actividad química de los reactantes.

Pérdidas óhmicas. - Es la pérdida más grande, la cual se debe a la resistencia iónica en el electrolito y los electrodos, a la resistencia electrónica en los electrodos y colectores y a la resistencia de contacto.

Pérdidas por concentración. – Es la pérdida debida a la variación de la concentración de los reactantes en distintos puntos a lo largo de la celda. Es decir, son el resultado de las limitaciones, debido a la tasa de transferencia de masa de los reactantes dependiendo de la densidad de corriente y la estructura de los electrodos.

Por otra parte, también se pueden evaluar las curvas de potencia, en función de la densidad de corriente. La curva de potencia es una gráfica que presenta la variación de la potencia eléctrica de la celda conforme varía la corriente eléctrica (**Figura 17**). Es útil representar gráficamente ambas curvas con una sola gráfica de dos dimensiones al incluir un segundo eje vertical.

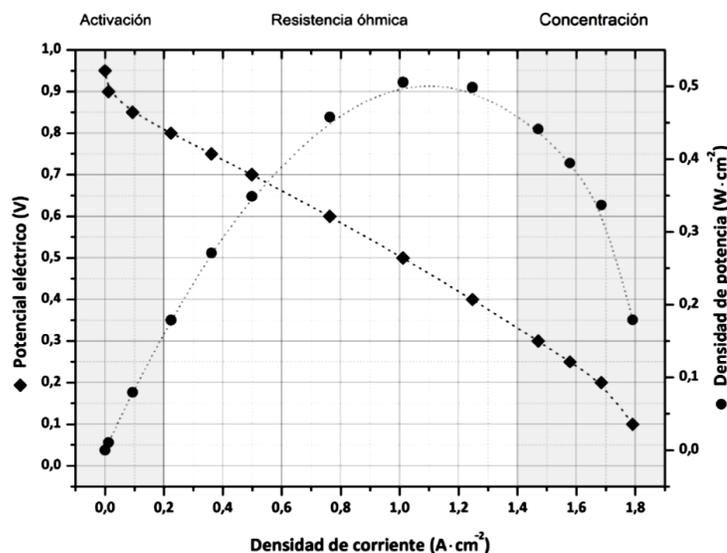


Figura 17. Curva de la densidad de potencia eléctrica en función de la densidad de corriente eléctrica de una celda de combustible.

3.6.2 Electrocatalizadores para AEMFC

Se han propuesto diferentes tipos de catalizadores de Pt para su uso como cátodo en celdas de combustible AEMFC. Dentro de las diferentes propuestas podemos encontrar a los materiales de Ag (soportados sobre nanoestructuras de carbón, incluyendo los NTC y el grafeno), Co, Fe, etc.; por otra parte, también se encuentran los materiales a bases de óxidos metálicos como el Co_3O_4 o el MnO_2 con sus diferentes fases y morfologías.

Wang y col., sintetizaron catalizadores a base de óxidos de cobalto con películas de polietileno. Los cuales se probaron como cátodo en una celda AEMFC. La carga de catalizador fue de 0.3 mg cm^{-2} , la cual presentó un valor de $P_{\text{max}} 850 \text{ mW cm}^{-2}$ y un valor de densidad de corriente de 500 mA cm^{-2} .⁷⁶

Sokka y col., sintetizaron un catalizador libre de Pt, basado en nanofibras de carbono electrohiladas co-dopadas con Fe y Co pirolizados para su aplicación en cátodo en una celda de combustible AEMFC. En donde el catalizador sintetizado mostró un valor de P_{max} de 195 mW cm^{-2} , incrementando un 78% comparado con catalizador comercial de Pt/C. La alta actividad catalítica para la RRO es atribuida a la estructura de las nanofibras de carbono, su mesoporocidad y los sitios activos del metal- N_x .⁷⁷

Por otra parte, Peng y col., depositaron NPs de ferrita de cobalto sobre carbón vulcan (CV) mediante síntesis hidrotermal. El catalizador mostró una alta actividad catalítica para la RRO, con un potencial de media onda de 0.71 V. Cuando el material se usó como cátodo en una celda AEMFC de 5 cm², el catalizador alcanzó P_{max} de 1350 mW cm⁻².⁷⁸ En otro trabajo de Peng y col., se sintetizó un catalizador similar mediante pirolisis de un complejo de organometálico con una plantilla de NaCl. El catalizador N-C-CoO_x, el catalizador mostró una buena actividad catalítica para la RRO, con un potencial de media onda de 0.84 V vs RHE, este material se evaluó en una AEMFC, obteniendo una densidad de corriente de 100 mA cm⁻² a 0.85 V.⁷⁹

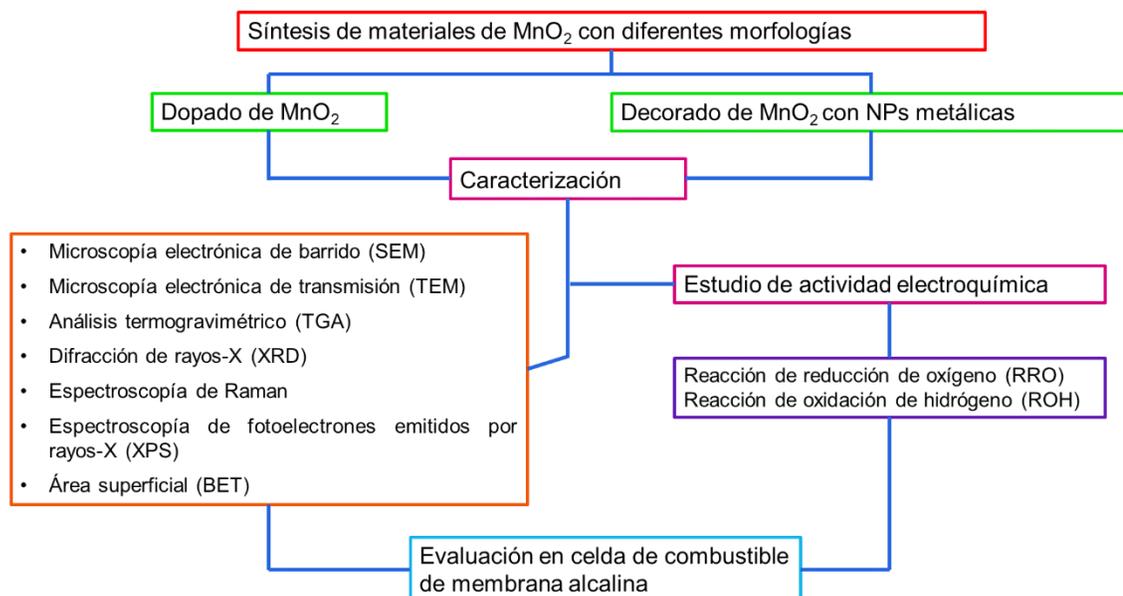
Santori y col., reportaron el uso de diferentes fases cristalinas del MnO₂ (α , β y δ) decoradas con Fe-N_x-C como cátodo en una celda AEMFC. Encontrando que la adición del Fe al óxido ayuda a eliminar el H₂O₂ formado durante la RRO. También se encontró que la fase cristalina α -MnO₂ muestra una mayor actividad para la reducción del H₂O₂ que las otras fases cristalinas. Finalmente, mostraron que la actividad a 0.9 V en AEMFC es similar a la que se obtiene cuando se emplea el material comercial de Pt/C en el cátodo.⁸⁰

3.7 Hipótesis

La síntesis de nanoestructuras de MnO₂ con morfología controlada para su uso como soportes para catalizadores en AEMFC, junto con el empleo de materiales carbonáceos podría mejorar la actividad catalítica de electrocatalizadores bifuncionales para la RRO y ROH con mejor desempeño y estabilidad que el catalizador comercial Pt/C.

IV. EXPERIMENTAL

La metodología planteada en este trabajo se presenta en el siguiente esquema.



4.1 Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos con los proveedores correspondientes, sin modificación alguna previo a su uso. Los reactivos empleados en esta investigación fueron:

- Agua desionizada grado miliQ.
- Acetato de neodimio ((CH₃CO₂)₃Nd H₂O, 99%)
- Acetato de níquel (Ni(OCOCH₃)₂ · 4H₂O, 98%)
- Acetato de lantano (La(CH₃CO₂)₃ H₂O, 99%)
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄, 97.3%), Fermont.
- Borohidruro de sodio (NaBH₄, 98%)
- Cloruro de cobalto (CoCl₂ · 6H₂O, 98%)
- Etanol (C₂H₅OH, 99%), Fermont.
- Fluoruro de neodimio (NdF₃, 99%)

- Hexacloroplatinato de potasio (K_2PtCl_6 , 99%)
- Hidróxido de sodio (NaOH, 98%), Faga Lab.
- Metanol (CH_3OH , 99%) Faga Lab.
- Nafion[®] 117 ($C_7HF_{13}O_5S \cdot C_2F_4$, 5%p), Sigma Aldrich.
- Nitrato de plata ($AgNO_3$, 99%)
- Nitrato de hierro ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 99%)
- Permanganato de potasio ($KMnO_4$, 98%), Monterrey Reactivo Analítico.
- Persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$, 98%), Faga Lab.
- Persulfito de potasio ($K_2S_2O_5$, 98%), Baker Analysis Reagent.
- Sulfato de manganeso monohidratado ($MnSO_4 \cdot H_2O$, 98%), Monterrey Reactivo Analítico.
- Sulfato de potasio (K_2SO_4 , 99%), Sigma Aldrich.
- Tetracloropaladato de sodio (Na_2PdCl_4 , 98%), Sigma Aldrich.

4.2 Equipos

Los equipos utilizados se encuentran localizados en las instalaciones del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, en los laboratorios de electroquímica, síntesis y laboratorio de caracterización fisicoquímica. Se contó con la colaboración del Laboratorio Nacional de Nanotecnología, el cual se encuentra localizado en las instalaciones del Centro en Investigaciones de Materiales Avanzados, S.C. (Chih., México) y del Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias (INEEL), en el grupo de almacenamiento de energía y celdas de combustible. A continuación, se enlistan cada uno de los equipos empleados:

- Reactor tipo autoclave de acero inoxidable (RACI, Parr Instruments Company[®])
- Horno de convección de uso universal (Memmet[®], SN110)
- Mufla (Thermo Scientific[®], FD1540M)

- Bomba de vacío (BUCHI®, Switzerland, V-700).
- Difractómetro de rayos-X (PANalytical®, X'Pert Pro y Brucker, D8 Advance)
- Analizador termogravimétrico (TA Instrument®, Q500)
- Espectrómetro Raman (Thermo Scientific®, SMART DXR)
- Espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (Perkin Elmer®, Optima 8300)
- SEM (TESCAN®, VEGA3)
- Microscopio JEOL® JEM-2200FS
- Analizador Autosorb®, Quantachrome Inc
- Espectrómetro de fotoelectrones emitidos por rayos-X modelo XPS-UPS System (SPECS GmbH)
- Potenciostato/Galvanostato (Basi®, modelo EC Epsilon y Biologic modelo VMP-300)
- Estación SCRIBNER modelo 850 “*Fuel Cell Test system*”

4.3 Síntesis de MnO₂ con diferentes morfologías

La síntesis de los materiales de MnO₂ se realizó mediante el método hidrotermal, utilizando los reactivos recibidos por el proveedor sin purificación alguna. A continuación, se plantea la metodología para la obtención de las nanoestructuras de MnO₂.

4.3.1 Síntesis de las nanoflores de MnO₂

Se sintetizaron flores tipo diente de león de tres tamaños diferentes. La flor de mayor tamaño (7 μm) se sintetizó utilizando 1 mmol de KMnO₄, 2 mmoles de K₂S₂O₅ y 2 mmoles de K₂SO₄, los cuales se dispersaron en 15 mL de una solución de H₂SO₄ 0.2 M. La solución obtenida se transfirió a un VT, colocándose en un RACI, el cual se calentó en un horno a 180 °C por 6 h.

Los materiales de MnO_2 con forma de flor tipo diente de león de tamaño intermedio ($4 \mu\text{m}$) se sintetizaron preparando una solución con 2 mmol de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2 mmol de K_2SO_4 y 1 mmol de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, los cuales fueron dispersados en 15 mL de una solución H_2SO_4 2.0 M. La solución obtenida se transfirió a un VT, colocándose en un RACI, el cual se calentó en un horno a 120°C por 12 h.

Las flores de menor tamaño ($2 \mu\text{m}$) se obtuvieron incrementando al triple la concentración del $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mientras se mantenía la misma concentración de los otros precursores. La temperatura de síntesis y el tiempo de reacción fueron los mismos que para las flores de tamaño intermedio (120°C y 12 h, respectivamente). En la **Figura 18**, se muestra el esquema de síntesis del MnO_2 con morfología de flor tipo diente de león de tamaño intermedio.



Figura 18. Esquema de síntesis de MnO_2 con morfología de flor de león de tamaño intermedio.

4.3.2 Síntesis de los nanovarillas MnO_2

La síntesis de los materiales de MnO_2 con forma de varillas se realizó empleando una solución con 1 mmol de KMnO_4 y 1 mmol de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, los cuales se dispersaron en 30 mL de agua desionizada por 30 min. La solución obtenida se transfirió a un VT, colocándose en un RACI, el cual se calentó a 120°C por 12 h.

4.4 Compositos de MnO_2 con materiales carbonáceos

Debido a que la actividad del MnO_2 para la RRO es baja comparada con el Pt/C, lo cual se debe a la conductividad intrínseca insuficiente ($1 \times 10^5 \text{ S cm}^{-2}$). En el presente

trabajo, se combinaron los materiales sintetizados con materiales carbonáceos conductores como negro de carbón-vulcan[®] XC-72 y nanotubos de carbono (NTCF) para aumentar la conductividad del MnO₂.

El CV fue adquirido de Fuel Cell Store[®] y los NTCF se sintetizaron por el método de nebulización pirolítica, de acuerdo con el método de Aguilar-Elguézabal y col., con ligeras modificaciones. Se preparó una solución disolviendo 0.5 g de Fe(C₅H₅)₂ en 20 mL de C₇H₈, la solución se roció en un tubo de cuarzo colocado en un horno tubular a 850 °C usando Ar como gas de arrastre a 7 mL min⁻¹. Una vez que se alcanzó la temperatura, el tiempo de rocío del procedimiento fue de 30 min.⁸¹ Después, el producto se retiró del tubo de cuarzo. Finalmente, se realizó un tratamiento ácido con una solución 3:1 de HNO₃/H₂SO₄ durante 2 h, para oxidar la superficie de NTCF. El CV se funcionalizó con una solución de HNO₃ 0.5 M a 80 °C bajo reflujo durante 30 min.

4.5 Tratamiento térmico del MnO₂

Las nanovarillas de MnO₂ se sintetizaron mediante el método hidrotermal como se describe en la sección 4.3.2. Una vez obtenidos los materiales estos se calcinaron a diferentes temperaturas (300, 400, 450, 500 y 600 °C) durante 4 h. Finalmente, transcurrido el tiempo de calcinación, los materiales se enfriaron a temperatura ambiente y se almacenaron para su uso posterior.

4.6 Dopado de los materiales de MnO₂

Una estrategia para aumentar la conductividad eléctrica del MnO₂ es el dopaje con tierras raras (La³⁺ y Nd³⁺). La metodología de síntesis que se utilizó es la misma que se empleó para la síntesis de MnO₂ sin dopar. Se consideró el uso de dos sales de neodimio: acetato de neodimio ((CH₃CO₂)₃Nd H₂O) y fluoruro de neodimio (NdF₃) y una sal de lantano: acetato de lantano (La(CH₃CO₂)₃ H₂O). Las sales fueron adicionadas a la solución en diferentes proporciones para sustituir los iones de Mn⁴⁺. La solución obtenida se colocó en agitación constante a 300 rpm por 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente, se procedió a colocar en un VT y en un RACI, el cual fue colocado en el interior de un horno de convección a 120 °C por 12 h. Una

vez terminado el tiempo de reacción, se enfrió a temperatura ambiente. El precipitado obtenido fue separado por decantación y lavado tres veces; las primeras dos veces con agua desionizada y la tercera con CH₃OH, luego se secó en una estufa a 60 °C.

4.7 Decorado de los materiales de MnO₂ con NPs metálicas

De las diferentes estructuras de MnO₂ sintetizadas, las nanovarillas se eligieron para la deposición de NPs debido a que presentaron mayor estabilidad. La síntesis de las NPs de diferentes metales (Pd, Ag, Cu, Co, Fe, Ni y Pt) sobre las varillas MnO₂ se realizó por el método de reducción directa.

4.7.1 Decorado del MnO₂ con NPs de Pd

La deposición de Pd sobre el MnO₂ se realizó mediante reducción directa del Pd. Se dispersaron 20 mg de las nanovarillas de MnO₂ en 50 mL de CH₃OH durante 15 min en un baño de ultrasonido. Se preparó una solución de 0.68 mM, 1.36 mM, 2.72 mM y 5.43 mM de Na₂PdCl₄ en 5 mL de CH₃OH para obtener catalizadores con una carga metálica de Pd del 1.0%, 2.5%, 5.0% y 10.0%, respectivamente. Después, la solución obtenida se añadió a la primera dispersión que se encontraba a 70 °C a reflujo. A continuación, se añadieron 5 mL de una solución de NaBH₄ 133 mM en CH₃OH, lo que dio como resultado la reducción de Pd y la formación de núcleos de Pd sobre la superficie de las nanovarillas de MnO₂. El material híbrido obtenido (X%Pd/MnO₂) se lavó usando CH₃OH y agua. Se secó en un horno a 60 °C durante toda la noche.

4.7.2 Decorado del MnO₂ con NPs de Pd con diferentes variantes en la síntesis.

Decorado del MnO₂ mediante reducción directa

Por otra parte, una vez seleccionada la temperatura de calcinación de 400 °C se logró la deposición de NPs de Pd sobre el MnO₂-400 °C (τMnO₂). La síntesis se realizó mediante reducción directa del Pd. Se dispersaron 20 mg de las nanovarillas de MnO₂ en 50 mL de CH₃OH durante 15 min en un baño de ultrasonido. Se preparó una solución de Na₂PdCl₄ 5.43 mM en 30 mL de CH₃OH para obtener catalizadores con una carga metálica de Pd del 10.0%, respectivamente. Después, la solución obtenida

se añadió a la primera dispersión que se encontraba a 70 °C a reflujo. A continuación, se añadieron 5 mL de una solución de NaBH₄ 133 mM en CH₃OH. El material híbrido obtenido (Pd/τMnO₂) se lavó usando CH₃OH y agua y se secó en un horno a 60 °C durante toda la noche.

Decorado del MnO₂ con NPs de Pd y calcinación

La deposición de Pd sobre el MnO₂ se realizó mediante reducción directa del Pd como se explicó en la sección **4.7.1**. Una vez sintetizado el catalizador de Pd/τMnO₂, este se calcinó empleando una temperatura de 400 °C.

Decorado del MnO₂ con Pd mediante síntesis hidrotermal

La síntesis del catalizador Pd/τMnO₂-RH se realizó utilizando la misma metodología que se empleó para la síntesis de MnO₂. Solo que en este caso se añadió la sal de Pd (Na₂PdCl₄) al VT. La solución obtenida se colocó en agitación constante a 300 rpm por 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente, se procedió a colocar en un VT y en un RACI, el cual fue colocado en el interior de un horno de convección a 120 °C por 12 h. Una vez terminado el tiempo de reacción se enfrió a temperatura ambiente. El precipitado obtenido fue separado por decantación y lavado tres veces; las primeras dos veces con agua desionizada y la tercera con CH₃OH, luego se secó en una estufa a 60 °C. Una vez sintetizado el catalizador se etiquetó como Pd/τMnO₂-RH, el catalizador se calcinó empleando una temperatura de 400 °C.

Decorado del MnO₂ con Pd empleando un tiempo de impregnación de 12 h

La síntesis del catalizador Pd/τMnO₂-12 h se realizó mediante reducción directa del Pd. Se dispersaron 20 mg de las nanovarillas de τMnO₂ en 50 mL de CH₃OH durante un tiempo de 12 h en un baño de ultrasonido. Se preparó una solución de Na₂PdCl₄ 5.43 mM en 30 mL de CH₃OH para obtener catalizadores con una carga de Pd del 10.0% respectivamente. Después, la solución obtenida se añadió a la primera dispersión que se encontraba a 70 °C a reflujo. A continuación, se añadieron 5 mL de una solución de NaBH₄ 133 mM en CH₃OH. El material híbrido obtenido (Pd/τMnO₂-12h) se lavó usando CH₃OH y agua y se secó en un horno a 60 °C durante toda la noche.

4.7.3. Decorado del MnO₂ con diferentes metales (Ni, Fe, Co, Cu, Ag y Pt)

A continuación, se describe el procedimiento general para decorar el τMnO₂ con cualquier de los siguientes metales (Ni, Fe Co, Ag y Pt). Los valores de las concentraciones empleadas para cada metal, así como la concentración de precursor, cantidad de etilendiamina (ETD) y concentración de NaBH₄ se enlistan en la **Tabla 4**.

La deposición de los diferentes metales sobre el MnO₂ se realizó mediante reducción directa. Se dispersaron 20 mg de las nanovarillas de τMnO₂ en 50 mL de CH₃OH durante 15 min en un baño de ultrasonido. Se preparó una solución de una concentración definida, dependiendo del metal para obtener un catalizador con una carga del 10.0%. Después, la solución obtenida se añadió a la primera dispersión que se encontraba a 70 °C a reflujo. A continuación, se añadieron 5 mL de una solución de NaBH₄ en CH₃OH, lo que dio como resultado la reducción del metal. El tiempo de reacción fue de 2 h. Finalmente, el material híbrido obtenido (M/τMnO₂) se lavó usando CH₃OH y agua, posteriormente se secó en un horno a 60 °C durante toda la noche.

Tabla 4. Condiciones de síntesis para el decorado de MnO₂ con diferentes metales.

Sal Precursora	[Precursor] (mM)	ETD (μL)	NaBH₄ (mM)
C ₄ H ₆ NiO ₄ ·4H ₂ O	20.0	3.00	266
Fe(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O	38.0	50.0	266
CoCl ₂	208	150	266
AgNO ₃	5.00	1.80	266
K ₂ PtCl ₆	4.00	7.70	266

La síntesis de reducción directa se adecuó para el decorado con Cu²⁺. Se dispersaron 20 mg de las nanovarillas de MnO₂ en 100 mL de una solución A (80% agua desionizada/20% CH₃OH, pH 11) durante 20 min. Posteriormente, el soporte dispersado se colocó en agitación constante y se mantuvo a una temperatura entre 90 y 100 °C. Una vez alcanzada la temperatura, se preparó la solución 30 mM del agente reductor 1 (Citrato de sodio, Na₃C₆H₅O₇). Inmediatamente después se preparó la

solución 125 mM del agente reductor 2 (NaBH_4) para adicionarse a la solución del material soporte. Después se preparó la solución 5.6 mM del precursor metálico en 10 mL de solución A; una vez disuelto el precursor metálico, se adicionó 1.0 μL de ETD. El tiempo de reacción fue de 2 h en agitación constante. El material híbrido obtenido ($\text{Cu}/\tau\text{MnO}_2$) se lavó usando CH_3OH y agua, posteriormente se secó en un horno a 60 °C durante toda la noche.

4.8 Síntesis de electrocatalizadores bimetálicos Pd-M (M=Ni, Fe, Co, Cu y Ag)

Previo a la síntesis del catalizador bimetálico, se realizó la síntesis de los catalizadores monometálicos $\text{M}/\tau\text{MnO}_2$ como se menciona en la **sección 4.7.3**. La deposición del Pd se realizó al dispersar 20 mg del catalizador $\text{M}/\tau\text{MnO}_2$ en 50 mL de CH_3OH durante 15 min en un baño de ultrasonido. Se preparó una solución de Na_2PdCl_4 5.43 mM en 30 mL de CH_3OH . Después, la solución obtenida se añadió a la primera dispersión que se encontraba a 70 °C a reflujo. La adición del NaBH_4 se realizó en intervalos de cada 30 min ($t=0, 30, 60$ y 90 min). El material híbrido obtenido se lavó usando CH_3OH y agua y se secó en un horno a 60 °C durante toda la noche.

4.9 Síntesis de electrocatalizadores bimetálicos Pd-Ag con diferentes condiciones de síntesis

Se realizó la síntesis de NPs bimetálicas (Pd-Ag) depositadas sobre τMnO_2 mediante cuatro estrategias diferentes.

PdAg/ τMnO_2 R. - La deposición de las NPs de Pd se realizó sobre el catalizador $\text{Ag}/\tau\text{MnO}_2$ adicionando el agente reductor NaBH_4 en una adición. Se dispersaron 20 mg de las nanovarillas de MnO_2 en 50 mL de CH_3OH durante 15 min en un baño de ultrasonido. Se preparó una solución de Na_2PdCl_4 5.43 mM en 5 mL de CH_3OH para obtener una carga del 10.0%. La solución obtenida se añadió a la primera dispersión que se encontraba a temperatura ambiente con agitación constante. A continuación, se añadieron 5 mL de una solución de NaBH_4 133 mM en CH_3OH . El tiempo de reacción fue de 2 h, el material obtenido se lavó usando CH_3OH y agua y se secó en un horno a 60 °C durante toda la noche.

PdAg/τMnO₂ RT. - La deposición de Pd sobre el Ag/τMnO₂ se realizó mediante reducción directa del Pd. Se dispersaron 20 mg de Ag/τMnO₂ en 50 mL de CH₃OH durante 15 min en un baño de ultrasonido. Se preparó una solución de Na₂PdCl₄ 5.43 mM en 30 mL de CH₃OH. Después, la solución obtenida se añadió a la primera dispersión que se encontraba a 70 °C a reflujo. A continuación, se añadieron 5 mL de una solución de NaBH₄ 133 mM en CH₃OH. El material híbrido obtenido se lavó usando CH₃OH y agua, secando en un horno a 60 °C durante toda la noche.

PdAg/τMnO₂ ER. - La deposición de las NPs de Pd se realizó sobre catalizador de Ag/τMnO₂, solo que en esta ocasión el agente reductor se añadió en etapas. La síntesis es la misma que la empleada para la estrategia 1, solo que la adición del NaBH₄ se realizó en intervalos de cada 30 min (t = 0, 30, 60 y 90 min). Nuevamente el material obtenido se lavó usando CH₃OH y agua y se secó en un horno a 60 °C durante toda la noche.

PdAg/τMnO₂ ERT. - La deposición de Pd sobre el Ag/τMnO₂ se realizó mediante reducción directa del Pd. Se dispersaron 20 mg de Ag/τMnO₂ en 50 mL de CH₃OH durante 15 min en un baño de ultrasonido. Se preparó una solución de Na₂PdCl₄ 5.43 mM en 30 mL de CH₃OH. Después, la solución obtenida se añadió a la primera dispersión que se encontraba a 70 °C a reflujo. La adición del NaBH₄ se realizó en intervalos de cada 30 min (t=0, 30, 60 y 90 min). El material híbrido obtenido se lavó usando CH₃OH y agua y se secó en un horno a 60 °C durante toda la noche.

4.10 Electrocatalizadores de NPs de Pd sobre soporte carbonáceo (CV y NTCF)

Con el fin de mejorar la actividad catalítica de los electrocatalizadores monometálicos se realizó el decorado con NPs de Pd de los soportes carbonáceos. A continuación, se presenta la metodología para la síntesis de las NPs de Pd sobre el CV y los NTCF.

La deposición de Pd sobre los soportes carbonáceos se realizó mediante reducción directa del Pd. Se dispersaron 20 mg del soporte de carbono en 50 mL de CH₃OH durante 15 min en un baño de ultrasonido. Se preparó una solución de

Na_2PdCl_4 en 5 mL de CH_3OH para obtener catalizadores con una carga de Pd del 10.0%, respectivamente. Después, la solución obtenida se añadió a la primera dispersión que se encontraba a 70 °C a reflujo. A continuación, se añadieron 5 mL de una solución de NaBH_4 en CH_3OH , lo que dio como resultado la reducción del Pd. El material obtenido (Pd/CV o Pd/NTCF) se lavó usando CH_3OH y agua y se secó en un horno a 60 °C durante toda la noche. En la **Tabla 5** se muestran las concentraciones empleadas para cada material.

Tabla 5. Condiciones de síntesis para el decorado de los soportes carbón con Pd.

Soporte carbonáceo	$[\text{Na}_2\text{PdCl}_4]$ (mM)	NaBH_4 (mM)
CV	4.43	133
NTCF	3.73	133

4.11 Caracterización fisicoquímica

La caracterización fisicoquímica se realizó mediante las siguientes técnicas fisicoquímicas: SEM, TEM, TGA, BET, espectroscopía Raman, XRD, XPS y ICP-AES, que permitieron identificar morfología, tamaño de partícula, carga metálica, área superficial, tamaño de poro, los estados vibracionales, fases cristalinas, composición de la superficie y cantidad de metales neta.

4.11.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio de la morfología del material fue realizado usando un microscopio electrónico de barrido Tescan[®], Vega3. Para la preparación de la muestra, una cantidad aproximada de 0.1 mg de los materiales fue dispersada en alcohol etílico durante 15 min y se montó una gota en un soporte de carbono. Las imágenes fueron analizadas a través de un procesamiento de imágenes digitales (DIP, por sus siglas en inglés), calculando las dimensiones, longitud y anchura o su tasa de aspecto.

4.11.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se obtuvieron imágenes de los materiales por TEM. Para lo cual se empleó un microscopio JEOL[®] JEM-2200FS.

4.11.3 Área superficial (BET)

La determinación del área superficial de los catalizadores se determinó en un equipo Autosorb, Quantachrome Inc, empleando como gas de análisis una mezcla de 10% nitrógeno-helio, las muestras fueron desgasificadas por 30 min a 280 °C. Se utilizó una trampa de N₂(l), recalculándose el área superficial y el tamaño de poro.

4.11.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El comportamiento térmico del nanomaterial se determinó mediante TGA, utilizando un analizador termogravimétrico TA Instrument®, modelo Q500. Los experimentos se realizaron con 2 mg del MnO₂ desde 30 °C a 900 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C min⁻¹ en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 60 mL min⁻¹.

4.11.5 Espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

La cuantificación de la cantidad de contenido metálico de los electrocatalizadores se realizó en un espectrómetro Perkin Elmer® modelo Optima 8300. Las muestras se prepararon mediante una digestión en agua regia (HNO₃:HCl, 3:1). Se pesaron 5 mg del catalizador, los cuales se colocaron en un VT junto con 10 mL de agua regia. La solución obtenida se colocó en un reactor RACI, el cual se calentó a 120 °C durante 1 h. Terminado el tiempo, se enfrió y se tomó una alícuota de 1 mL, la cual se diluyó con 9 mL de agua.

4.11.6 Espectroscopía Raman

Se utilizó un espectrómetro Raman marca Thermo Scientific®, modelo Smart DXR equipado con un láser de diodo con longitud de onda de 780 nm, para la identificación de la fase cristalina y de la estructura de los materiales de MnO₂. Antes de cada análisis, las muestras fueron compactadas en pequeñas pastillas para su análisis posterior.

4.11.7 Difracción de rayos-X

La fase cristalina de los materiales sintetizados se identificó mediante un difractómetro de rayos-X (PANalytical®, X'Pert Pro y Brucker, D8 Advance) con una fuente de radiación de Cu K_{α} ($\lambda=1.541$). El equipo se configuró en un arreglo típico Bragg-Brentano. Los espectros fueron obtenidos en un intervalo de ángulo desde 15 hasta 90° de 2θ con una razón $K_{\alpha 2}$ de 0.5, sin monocromador, con un paso de escaneo de 0.016 de 2θ y un tiempo de paso de 15 s. La identificación de fase se realizó en el software Match-Phase Identification Pro Powder Diffraction® (Versión 2.2.1m), usando como referencia la base de datos PDF-4+ – ICDD, por su nombre en inglés International Centre for Diffraction Data.

4.11.8 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X

La composición en la superficie de los materiales se midió mediante un espectrómetro de fotoelectrones emitidos por rayos-X modelo XPS-UPS System (SPECS GmbH)®.

4.12 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de los materiales de MnO_2 se realizó mediante voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría de barrido lineal (VBL), usando la técnica de disco-rotatorio, para estudiar la actividad catalítica para la RRO y la ROH. A partir de las curvas de polarización de la RRO y la ROH se obtuvieron diferentes parámetros catalíticos, como el E_0 , el $E_{1/2}$ y la J_L . También se realizó el análisis de la pendiente de K-L y Tafel, las cuales proporcionaron información sobre los parámetros cinéticos y mecanismos de reacción, tales como la densidad de corriente cinética (J_k), el número de electrones transferidos (n) y la densidad de corriente de intercambio (J_0).

4.12.1 Celda electroquímica

Los estudios electroquímicos se realizaron utilizando una celda convencional de tres electrodos, con un EDR de carbón vítreo de 5 mm de diámetro como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Hg/HgO/NaOH 1.0 M y un contra electrodo de espiral de platino. Algunos experimentos se realizaron con un electrodo de disco-anillo

rotatorio (EDAR) (**Apéndice I**) (disco de carbón vítreo de 5 mm de diámetro y anillo de Pt al cual se le aplicó un potencial constante de 0.9 V vs Hg/HgO/NaOH 1.0 M. Todas las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en una estación electroquímica marca BioLogic, modelo VMP-300, usando un sistema rotatorio marca Pine modelo AFMSRCE. El electrodo de carbón vítreo se modificó con las tintas catalíticas de cada uno de los materiales investigados en este trabajo. Antes de modificar el electrodo de trabajo, este se pulió con alúmina de 5 μm y posteriormente se enjuagó varias veces con agua desionizada.

4.12.2 Preparación de la tinta catalítica

Se prepararon tintas catalíticas individuales para los diferentes catalizadores y materiales carbonáceos, luego estas se mezclaron en diferentes proporciones V/V para encontrar la mejor relación de catalizador/material carbonáceo. Los materiales carbonáceos que se utilizaron fueron nanotubos de carbono (NTCF) y carbón vulcan (CV).

La preparación de la tinta catalítica se realizó con 2 mg del catalizador o material carbonáceo, dispersados en 550 μl de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y 150 μl de una solución de Nafion[®] 117 al 5%. La solución obtenida se dispersó en un baño ultrasonido durante 1 min para dispersar el catalizador. A partir de la tinta catalítica preparada se tomaron 40 μL los cuales se depositaron sobre el electrodo de carbón vítreo en dos adiciones de 5 μl y tres adiciones de 10 μL .

4.12.3 Voltamperometría cíclica

Se realizó la caracterización por voltamperometría cíclica (VC) usando una solución de KOH 6 M saturada con nitrógeno (-0.1 V a 0.2 V vs Hg/HgO/NaOH 1.0 M). Las mediciones se realizaron a una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} . Las tintas se prepararon como se describe sección 4.12.2, usando MnO_2 y NTCF en una proporción 30% y 70% respectivamente.

4.12.4 Voltamperometría hidrodinámica de barrido lineal

El estudio de la actividad catalítica para la RRO y ROH se realizó mediante VBL a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Antes de realizar las mediciones de actividad, se realizó una activación de los materiales imponiendo 30 ciclos de potencial (-0.6 V a 0.6 V vs Hg/HgO/NaOH 1.0 M) en una solución de NaOH 0.1 M saturada en N₂ a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹.

Para el estudio de la actividad catalítica de la RRO y ROH se utilizó como electrolito una solución de NaOH 0.1 M a temperatura ambiente saturada con O₂ e H₂ respectivamente. Para lograr la saturación se burbujeo el gas durante 20 min y se mantuvo el flujo constante durante las mediciones de corriente-potencial. La evaluación de la actividad catalítica para la RRO y la ROH se realizó en los intervalos de potencial de 0.4 V a -1.0 V vs Hg/HgO/NaOH 1.0 M y 0.0 V a 1.6 V vs Hg/HgO/NaOH 1.0 M, respectivamente. Los estudios se realizaron a partir de las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación del electrodo (generalmente 100, 250, 500, 750, 1000 y 1600 rpm) a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹.

4.13 Caracterización en celda de combustible AEM

4.13.1 Elaboración de los ensambles membrana-electrodo (MEA)

El MEA es el componente principal de la tecnología de celdas de combustible tipo AEM, los electrodos de este ensamble son películas delgadas de 30 µm de espesor, depositadas sobre una membrana polimérica la cual funciona como aislante eléctrico, pero como conductor de iones OH⁻, obligando con ello a los electrones a fluir por el circuito externo de carga desde el ánodo hasta el cátodo. El proceso de fabricación de MEA's involucraron la ejecución de diversos pasos: 1) Preparación de la tinta catalítica, 2) atomizado de la tinta y 3) activación de la MEA. A continuación, se describen a detalle cada paso involucrado.

4.13.2 Preparación de la tinta catalítica para ensamble

Se preparó una sola tinta en donde se colocaron las cantidades correspondientes a las proporciones de los catalizadores a sintetizar 70/30 (V/V). El área del difusor fue

de 9 cm² y se realizaron los cálculos correspondientes para mantener una carga de catalizador de 0.5 mg cm⁻² considerando un 30% extra debido a las pérdidas. Del área que conforma el área del difusor con el catalizador solo se emplearon 5 cm² para el ensamble y el resto se guarda para análisis de microscopía. Finalmente, con la tinta obtenida, se procede a la atomización de difusor, en donde el número de capas dependerá de la cantidad de tinta preparada conforme a la composición de ésta.

4.13.3 Atomizado de la tinta catalítica

En el proceso de atomización de la tinta catalítica, se utilizó la técnica de atomización y/o rociado. En esta etapa se debe contar con el siguiente equipo; (i) un equipo de atomización con desplazamientos en los ejes x-y, (ii) un sistema de atomizado de doble acción (tipo aerógrafo), (iii) un sistema de vacío (mesa de vacío con sujeción y bomba), (iv) una línea presurizada de aire o de nitrógeno y (v) una base de calentamiento por resistencias eléctricas u otro método de calentamiento con control automático. En la **Tabla 6**, se muestran las condiciones que se deben utilizar para atomizar la tinta catalítica.

Tabla 6. Condiciones operativas que deben utilizarse para atomizar la tinta catalítica sobre los difusores.

Variables	Valor
Presión de gas para rociado (psi)	20.0
Tiempo de homogenizado de la tinta (min)	60.0
Distancia entre boquilla y membrana (cm)	3.0
Diámetro de boquilla	0.5

Una vez que se haya depositado toda la tinta catalítica sobre el difusor, se debe suspender el suministro eléctrico a la resistencia y mantener estas condiciones por un periodo de 15 min. Finalmente, el difusor obtenido se colocó en un horno a 70°C durante 2 h para terminar de evaporar los solventes.

4.13.4 Activación membrana-electrodo

La activación de la membrana es el proceso químico mediante el cual la membrana comercial del tipo de intercambio iónico, incorpora grupos hidroxilo capaces de intercambiar aniones. Para este proceso tanto la membrana como los electrodos se sumergen en agua desionizada por 24 h, después se reemplaza el agua con una solución electrolítica de KOH 1 M durante 48 h, después de este tiempo se retira el exceso de solución de KOH y se ensambla en celda.

4.13.5 Ensamble de la celda de combustible

Para el ensamble de la celda, primero se limpiaron con alcohol todos los componentes de la celda, exceptuando a los difusores. Primeramente, se coloca el colector de corriente sobre la placa del ánodo, sobre estos se colocó la placa de grafito junto con el sello. Después, se coloca el difusor junto con el catalizador que se va a emplear en el ánodo. Encima se coloca la membrana, seguida de un sello para colocar el segundo difusor con el catalizador del cátodo. Finalmente, se colocan la placa de grafito, la placa colectora y la placa del cátodo. Los tornillos de la celda se colocan de manera alternada y se aplica un torque de manera progresiva; iniciando en 20 lb hasta 60 lb en pasos de 10 lb.

Una vez ensamblada la celda de combustible, se realizaron pruebas de fuga, haciendo pasar N_2 por el compartimiento anódico o catódico y observando que la presión no disminuya con el tiempo.

Las condiciones de operación de la celda fueron las siguientes; se mantuvo una temperatura de operación de 60 °C, con un flujo de O_2 de 0.125 L min^{-1} en el cátodo y un flujo de H_2 de 0.250 L min^{-1} en el ánodo. Se mantuvo una presión de 10 psia en ambos compartimientos. La evaluación de los catalizadores se realizó en una estación SCRIBNER modelo 850 “*Fuel Cell Test system*”. El procedimiento de operación, así como el protocolo que se siguió durante la evaluación de los materiales se puede encontrar en el reporte titulado “Fabricación y pruebas de desempeño de MEAs” elaborado en el Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias (INEEL) en el 2021.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir de los materiales de MnO₂ que se abordaron en este trabajo. En la primera sección, se presenta el efecto de la morfología del MnO₂, para la RRO y la ROH. En la segunda parte se analizaron dos estrategias, el dopado y el decorado con metales. A partir de esto, se continuo con el decorado y dopado de las varillas de MnO₂. Una vez encontrada la mejor carga de metal se procedió a la modificación de las condiciones en la síntesis, para proseguir con el decorado con otros metales. Con la información obtenida, se sintetizaron los catalizadores bimetálicos, realizando un ajuste a estos materiales para probarse como ánodo y cátodo en una AEMFC. Finalmente, se presentan los resultados de la caracterización en celda tipo AEMFC.

5.1 Caracterización de las nanoestructuras de MnO₂

A continuación, se presentan los resultados obtenidos por SEM, TEM, TGA, BET, XRD y XPS para las dos nanoestructuras de MnO₂ sintetizadas, además del análisis microestructural, con el fin de comprender la relación entre la morfología y la actividad catalítica para la RRO.

5.1.1 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión

La **Figura 19a** y **Figura 19b** muestran las imágenes SEM de los materiales de MnO₂. La morfología de varillas presentó una longitud promedio de $1.3 \pm 0.17 \mu\text{m}$ y un ancho de $100 \pm 20 \text{ nm}$. Por otra parte, la morfología de las flores tipo diente de león presentó un diámetro promedio de $5 \pm 0.88 \mu\text{m}$. A partir de las imágenes TEM (**Figura 19c** y **Figura 19d**) se puede observar que la formación de las flores ocurre a través del ensamble de múltiples varillas acomodadas de forma radial, las cuales presentan un núcleo con una barra inicial. En ambas estructuras se puede observar una superficie homogénea, además de que no se observa la presencia de NPs o aglomerados.

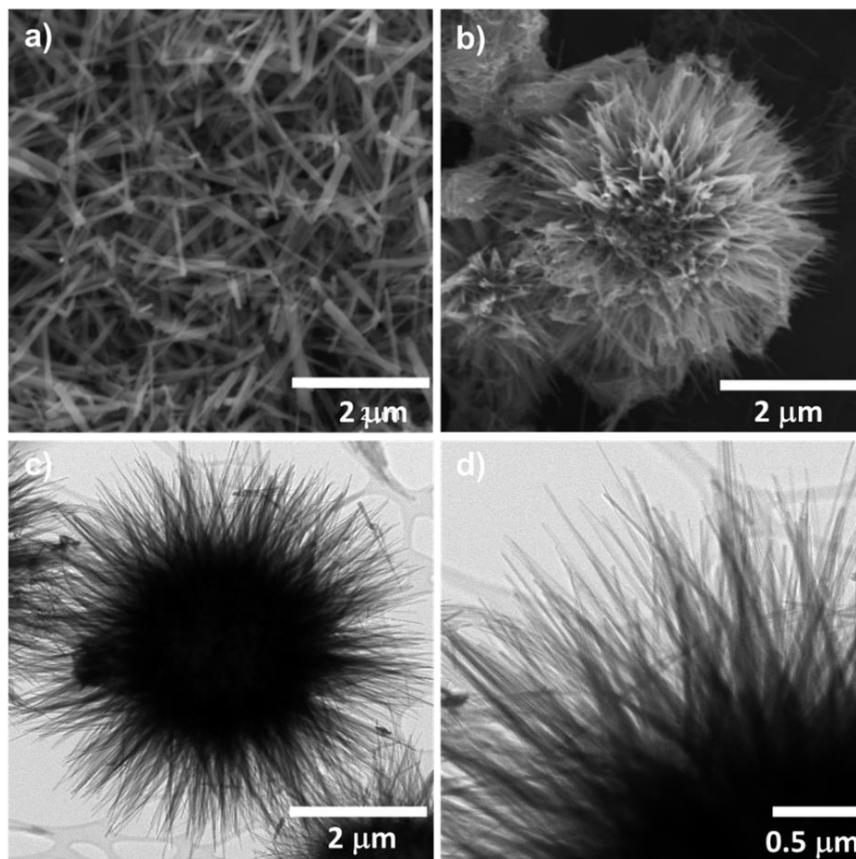


Figura 19. Micrografías SEM de los materiales de MnO_2 con morfología de a) nanovarillas, b) flor diente de león. Imágenes TEM del MnO_2 con morfología c)-d) tipo flor diente de león.

Tres tamaños distintos de flores se obtuvieron (**Figura 20**). La flor de mayor tamaño ($\sim 7 \mu\text{m}$) fue obtenida cuando se disminuyó la temperatura de síntesis de las varillas de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 20a**). La temperatura juega un rol importante en el control de las morfologías de MnO_2 en los procesos de nucleación y crecimiento. El aumento de la temperatura de reacción facilita la nucleación homogénea y el crecimiento de las nanoestructuras de MnO_2 , ya que con una temperatura mayor se le proporciona la energía suficiente al sistema para que ocurra el cambio de fase cristalina y reordenamiento en la estructura.

La flor con tamaño intermedio ($\sim 4 \mu\text{m}$) (**Figura 20b**) se obtiene como se mencionó en la **sección 4.3.1**. Finalmente, se sintetizó una flor de menor tamaño ($\sim 2 \mu\text{m}$) (**Figura 20c**) cuando se incrementó la concentración del H_2SO_4 de 0.2 M a 0.8 M , ya que con el incremento de la concentración se tiene un aumento en la viscosidad del H_2SO_4 ,

provocando una mayor presión en el reactor, lo que indica una menor difusión de los reactivos, permitiendo la formación de núcleos, evitando que se aglomeren formando las flores de menor tamaño.

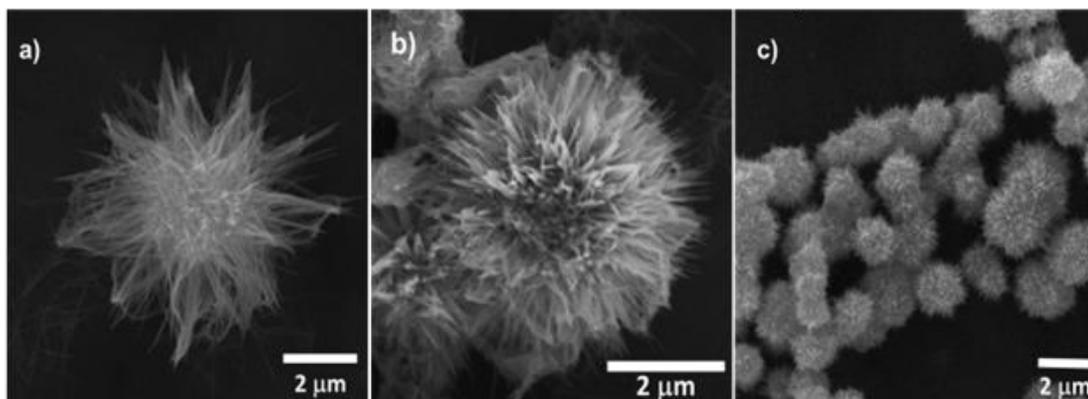


Figura 20. Micrografías SEM de los materiales MnO_2 con morfología de flor diente de león de diferentes tamaños a) $7 \mu\text{m}$, b) $4 \mu\text{m}$ y c) $2 \mu\text{m}$.

5.1.2 Análisis termogravimétrico

De acuerdo al termograma obtenido (**Figura 21**), los materiales presentan tres caídas de peso: (i) La pérdida del agua adsorbida en la superficie externa e interna del material, la cual ocurre en el intervalo de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, (ii) La conversión de MnO_2 a Mn_2O_3 de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, debido a un cambio de estado de oxidación del manganeso (Mn^{4+} a Mn^{3+}).^{82,83} Finalmente, (iii) una pequeña pérdida de peso, la cual se observa entre 700 y $800 \text{ }^\circ\text{C}$, atribuida a la descomposición térmica del Mn_2O_3 a Mn_3O_4 .

Es evidente que la desorción de las moléculas de agua fisisorbidas y/o quimisorbidas de los materiales de MnO_2 es influenciada por la nanoestructura del material. Por ejemplo, en el caso de las nanovarillas de MnO_2 , se tiene una menor cantidad de agua adsorbida sobre la estructura en comparación con las flores tipo diente de león. Esto es debido a que la forma de la estructura de la flor, permite formar un camino para las moléculas de agua.⁸⁴

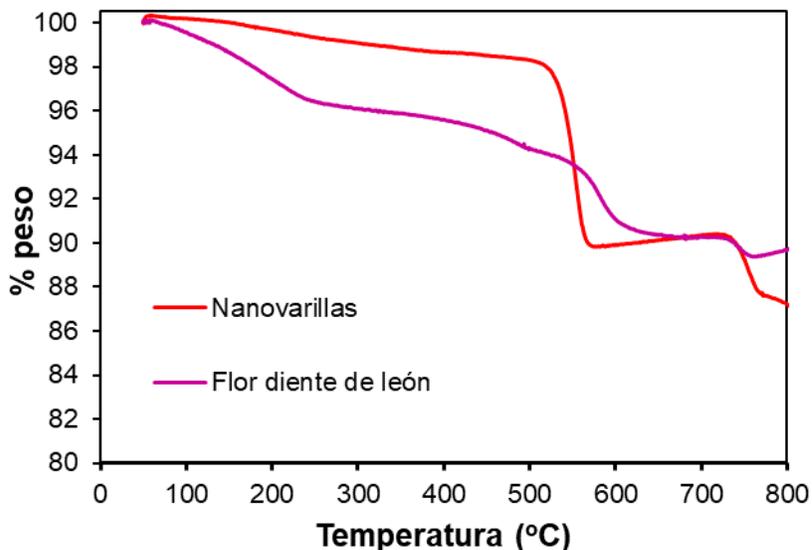


Figura 21. Termogramas de los materiales de MnO_2 con morfología de nanovarillas y flor diente de león.

En la **Figura 22**, se muestra el termograma para las flores de distintos tamaños. Se puede observar que conforme incrementa el tamaño de la flor, se obtiene una menor pérdida del agua adsorbida en la estructura. En donde se observa que las flores de menor tamaño presentan una mayor adsorción de moléculas de agua en la superficie.

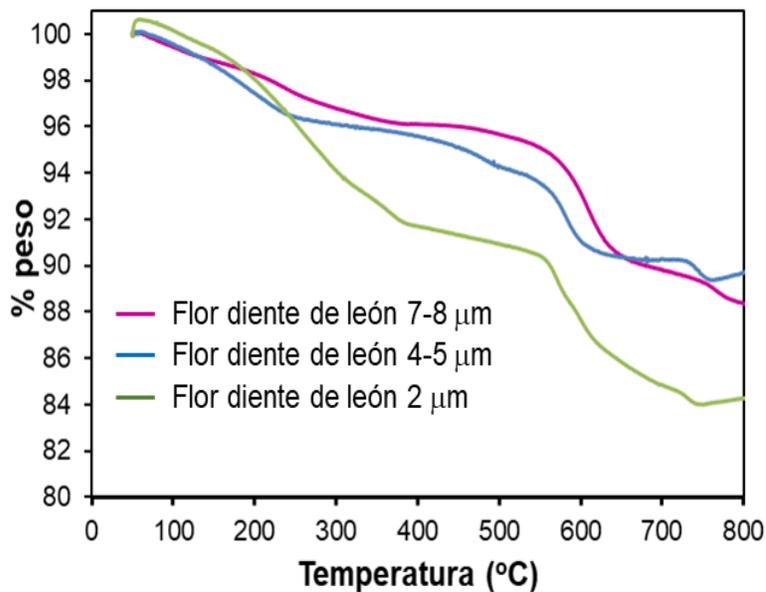


Figura 22. Termograma de los materiales de MnO_2 con morfología de flor diente de león con diámetros diferentes.

5.1.3 Área superficial y análisis de porosidad

Los parámetros de superficie como; el área superficial, el tamaño de poro (T_p) y volumen de poro (V_p) de los materiales de MnO_2 con diferentes morfologías se investigaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de N_2 . La **Figura 23** muestra las isotermas para las diferentes nanoestructuras de MnO_2 en el intervalo 0.3-0.8 P/P_0 . Las isotermas de las nanovarillas y flor diente de león concuerdan con una isoterma tipo IV con una histéresis H_3 , lo que indica la existencia de poros en forma de hendidura según la clasificación IUPAC.⁸⁵ La distribución del tamaño de poro del análisis de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) muestra que todos los materiales exhiben mesoporos que van desde los 2 nm hasta a los 8 nm (**inserto Figura 23**).

En la **Tabla 7**, se muestran los datos relacionados con el área superficial BET, el volumen de poro y el tamaño de poros para las diferentes muestras. Como se puede observar con el MnO_2 con morfología controlada, se obtiene un incremento en el área superficial de alrededor de seis veces comparado con el MnO_2 comercial. El aumento del área superficial presenta una ventaja ya que, al contar con una mayor área superficial, se cuentan con más sitios activos donde se pueden llevar a cabo las reacciones de reducción.

Tabla 7. Área superficial, tamaño de poro y volumen de poro para las nanoestructuras de MnO_2 .

Muestra	Área superficial BET ($m^2 g^{-1}$)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro ($cm^3 g^{-1}$)
Flor diente de león	28.50	2.50	0.12
Nanovarillas	31.96	2.30	0.10
Comercial	5.30	2.44	0.16

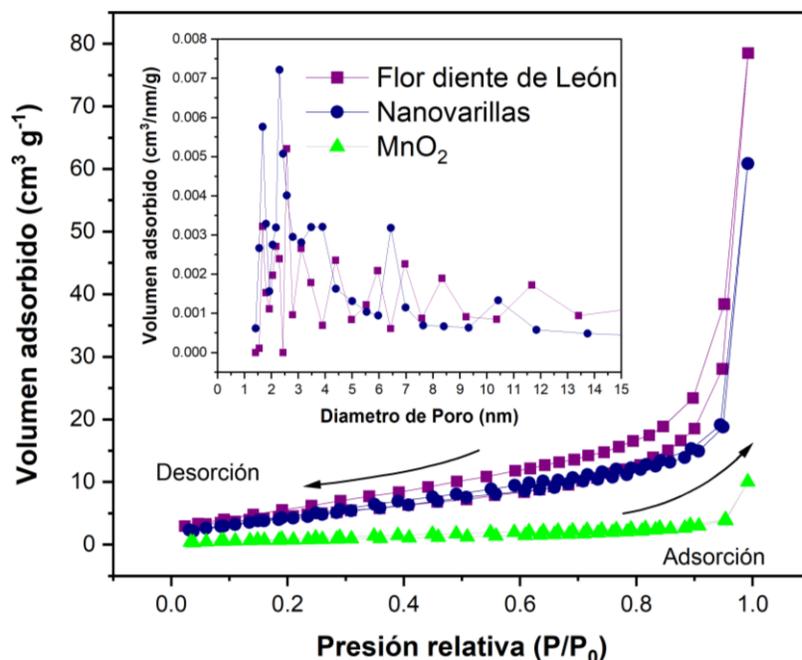


Figura 23. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las diferentes morfologías de MnO_2 . El inserto muestra las curvas de distribución de tamaño de poro por el método BJH.

5.1.4 Espectroscopía Raman

En la **Figura 24**, se muestra el espectro de Raman para las nanovarillas y flores sintetizadas. Es notorio la presencia de tres modos vibracionales, localizados en 177, 600 y 644 cm^{-1} para las nanovarillas de MnO_2 y 177, 578 y 616 cm^{-1} para las flores tipo diente de león. Las bandas alrededor de 644 cm^{-1} y 578 cm^{-1} están correlacionadas con las naturalezas de las especies tipo túnel corroborando la fase $\beta\text{-MnO}_2$, la cual posee una red tetragonal, tipo rutilo, formada por cadenas infinitas de octaedros de MnO_6 unidos por los vértices. Esta estructura tipo rutilo permite once fonones ópticos de simetría $A_{1g}+A_{2g}+A_{2u}+B_{1g}+B_{2g}+E_g+2B_{1u}+3E_u$, los cuales solo son activos en Raman $A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$. Además, es común que el modo B_{1g} de las estructuras de tipo rutilo tenga las energías e intensidades vibratorias más bajas, el cual se observa en el intervalo de 143-177 cm^{-1} .^{86,87} Por otra parte, se ha reportado en la literatura la presencia de bandas débiles alrededor de 200–400 cm^{-1} , las cuales aparecen para los óxidos de tipo rutilo, comúnmente atribuidos a la dispersión Raman de segundo orden.

Esto explicaría el pico de intensidad que se muestra débilmente a 377 cm^{-1} en ambos materiales.⁸⁸

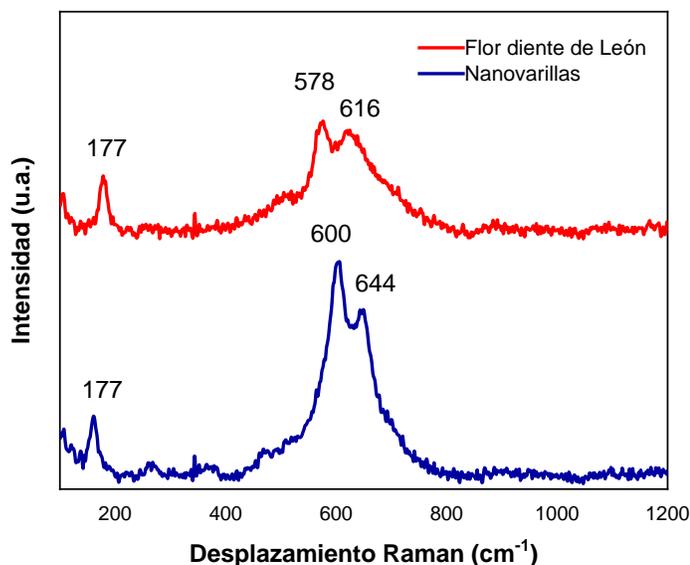


Figura 24. Espectros de Raman de los materiales de MnO_2 con morfología de flor diente de león y nanovarillas.

5.1.5 Difracción de rayos-X

En la **Figura 25**, se muestran los difractogramas obtenidos para las dos morfologías sintetizadas (flores tipo diente de león y nanovarillas). La indexación de los picos de intensidad coincide con los planos de la fase $\beta\text{-MnO}_2$ a 2θ ($^\circ$) = $27^\circ, 37^\circ, 42^\circ, 57^\circ, 58^\circ, 60^\circ, 66^\circ$ y 73° . Estas corresponden a los planos de difracción (110), (101), (200), (111), (121), (211), (220) y (112), respectivamente, ajustando con la tarjeta No 1514101 de la ICSD ID. La fase $\beta\text{-MnO}_2$ posee un sistema cristalino tetragonal y un grupo espacial $P_{42/mnm}$. Se puede observar que todos los picos de difracción son agudos pero amplios, lo que indica que las muestras de MnO_2 cuentan con nanocristales con un alto grado de cristalinidad, libre de otras fases cristalinas.

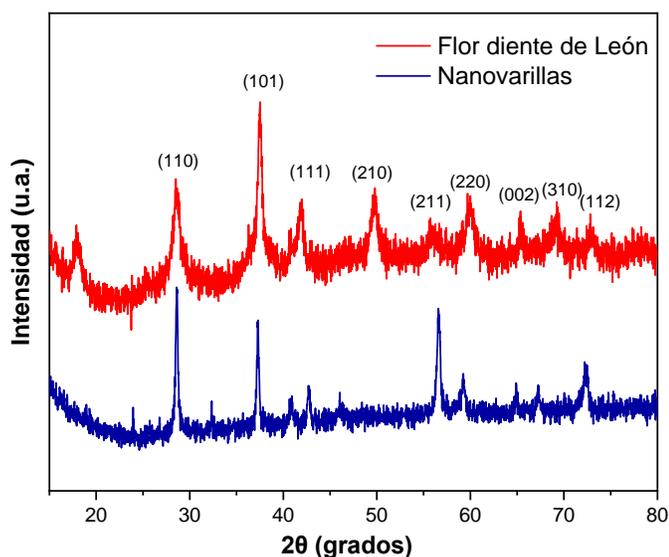


Figura 25. Difractogramas de los materiales de MnO_2 con morfología de flor diente de león y nanovarillas.

5.1.5.1 Determinación del tamaño del cristal por el análisis de Scherrer

El ensanchamiento del pico de XRD, se debe principalmente a tres tipos de contribuciones: (1) la instrumental, (2) defectos como el tamaño del cristal y (3) la deformación de red en el material. Las contribuciones de cada uno de estos defectos provocan una ampliación general de los picos de difracción. La ecuación de Scherrer, proporciona solo la contribución dada por el tamaño del cristal. El tamaño del cristal D_v se calcula mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 21), donde D_v está dado en nm, k es el factor de forma ($k = 0.9$), λ es la longitud de onda de los rayos-X ($\lambda = 0.154056$ nm). θ_{hkl} es el ángulo de difracción y β_{hkl} es la ampliación del pico de difracción hkl medido a la mitad de su intensidad máxima (en unidades de radianes).

Tanto para las nanovarillas, como para las flores tipo diente de león de MnO_2 , se calculó el tamaño del cristal utilizando la ecuación de Scherrer, para comparar los valores obtenidos con el modelo de Williamson-Hall (W-H). A partir, de la pendiente de la **Figura 26a** y **Figura 26b** se calculó el tamaño del cristal, en donde las nanovarillas de MnO_2 poseen un tamaño de cristal de 86.66 nm y las flores tipo diente de león un tamaño de 81.56 nm.

$$D_v = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}} \quad (21)$$

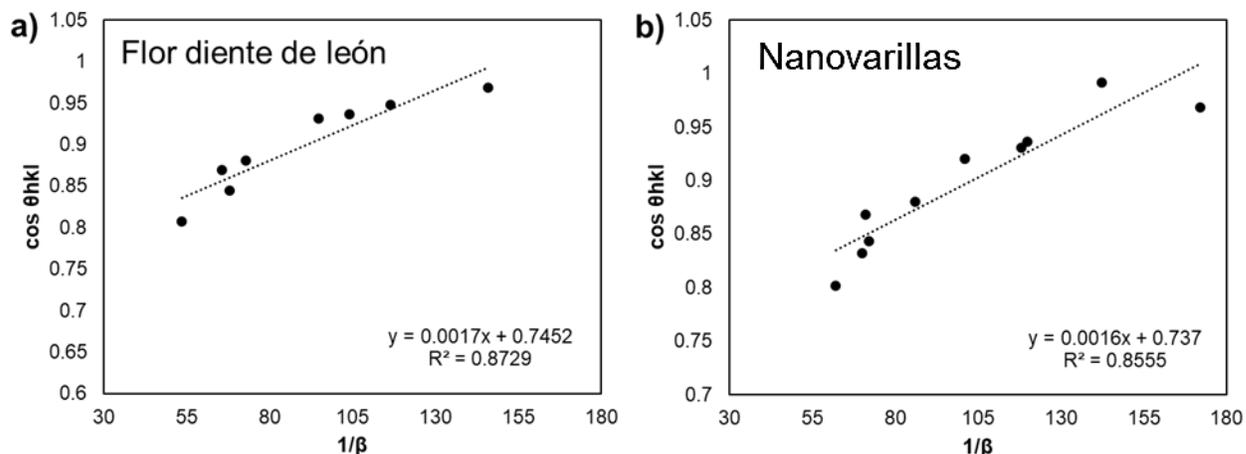


Figura 26. Gráfico de Scherrer para los materiales de MnO_2 a) flor diente de león y b) nanovarillas.

5.1.5.2 Estimación de la tensión de red (ϵ) y el tamaño de cristal mediante el modelo de Williamson-Hall (W-H)

La ecuación de Scherrer considera solo el efecto del tamaño del cristalito en el ensanchamiento del pico de los patrones de difracción, pero no dice nada sobre las microestructuras de la red, i.e., sobre la tensión intrínseca, que se desarrolla en los nanocristales debido a los defectos, p. ej., límite de grano, fallos de unión y apilamiento. Existen diversas aproximaciones en la literatura para medir la contribución como el método de W-H, el método de Warren-Averbach, etc., que consideran el efecto del ensanchamiento del pico, inducido por la tensión y se pueden utilizar para el cálculo de la tensión intrínseca junto con el tamaño de partícula. Entre estos métodos, el método de W-H es el más fácil de implementar.

El método de W-H también es conocido como el modelo de deformación uniforme (UDM), el cual considera la deformación uniforme en toda la dirección cristalográfica que se introduce en los nanocristales debido a las imperfecciones del cristal. En otras palabras, UDM considera la tensión de naturaleza isotrópica. Esta tensión intrínseca en realidad afecta el ensanchamiento físico del perfil del pico y este ensanchamiento

del pico inducido por la tensión se puede expresar como se muestra en la **Ecuación 22**.

$$\beta_{tensión} = 4\varepsilon \tan \theta_{hkl} \quad (22)$$

Entonces, el ensanchamiento total debido a la tensión y el tamaño en un pico particular que tiene el valor hkl , se puede expresar como se muestra en la **Ecuación 23**.

$$\beta_{hkl} = \beta_{tamaño} + \beta_{tensión} \quad (23)$$

Donde, β_{hkl} es el ancho total a la mitad de la intensidad máxima para diferentes planos de difracción.

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D_v \cos \theta_{hkl}} + 4\varepsilon \tan \theta_{hkl} \quad (24)$$

Si se reorganiza la **Ecuación 25**, obtenemos:

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D_v} + 4\varepsilon \sin \theta_{hkl} \quad (25)$$

Si se grafica $4 \sin \theta_{hkl}$ en el eje “x” y $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ a lo largo del eje “y” como se muestra en la **Figura 27**, La ecuación 20 es un modelo de una línea recta, donde la pendiente involucra la tensión del cristalito y la ordenada al origen el tamaño del mismo. Donde k es el factor de forma y D_v es el tamaño del cristal. Las nanovarillas de MnO_2 presentaron un tamaño de cristal de 50 nm y de 70 nm para las flores tipo diente de león. La **Ecuación 24**, considera la naturaleza isotrópica homogénea del cristal. Sin embargo, en muchos casos, no se cumple el supuesto de homogeneidad e isotropía, lo que explicaría la gran dispersión que se observa en la **Figura 27**, lo que sugiere un material anisotrópico.

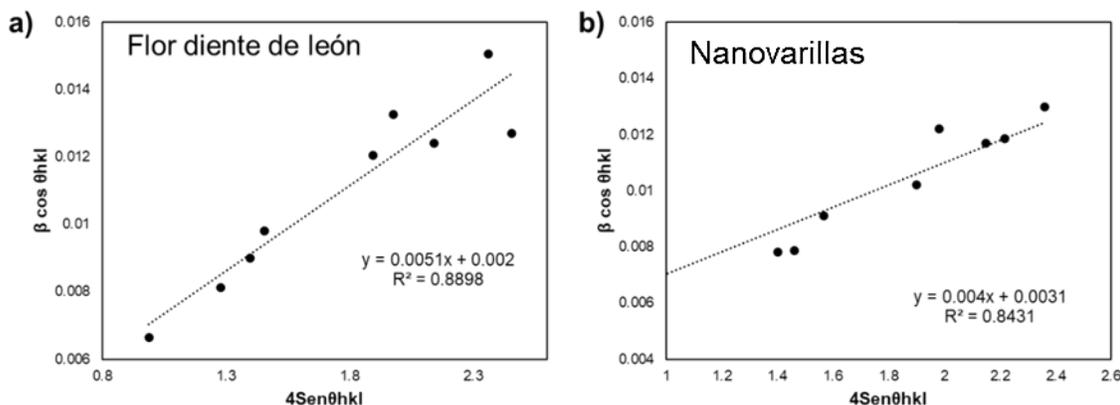


Figura 27. Análisis de W-H para los materiales de MnO_2 a) flor diente de león y b) nanovarillas.

5.1.5.3 Refinamiento Rietveld

El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc., así como experimentales, que dependen de las condiciones de experimentación al perfil completo del difractograma; suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.⁸⁹

El refinamiento para ambas morfologías se realizó empleando el software Fullprof[®], dado que el archivo de entrada (en el cual son ingresados la información estructural de la muestra, así como las condiciones del experimento) resulta más amigable que los correspondientes a otros programas (DBWS[®], GSAS[®], Maud[®], etc.).⁹⁰ En la **Figura 28** se muestran los patrones Rietveld de salida para los difractogramas usando una función Thompson-Cos-Hastings-pseudo-Voigt de ajuste de bondad. El refinamiento de las estructuras se realizó siguiendo la receta de refinamiento (“Rietveld refinement guidelines”).⁹¹ Las líneas de color negro conforman los difractogramas correspondiente a las estructuras analizadas (datos experimentales), mientras que la curva continua es el patrón ajustado (línea de color rojo). Las líneas verticales indican las posiciones de Bragg y la línea azul debajo de éstas corresponde a la diferencia entre las intensidades experimentales y calculadas.

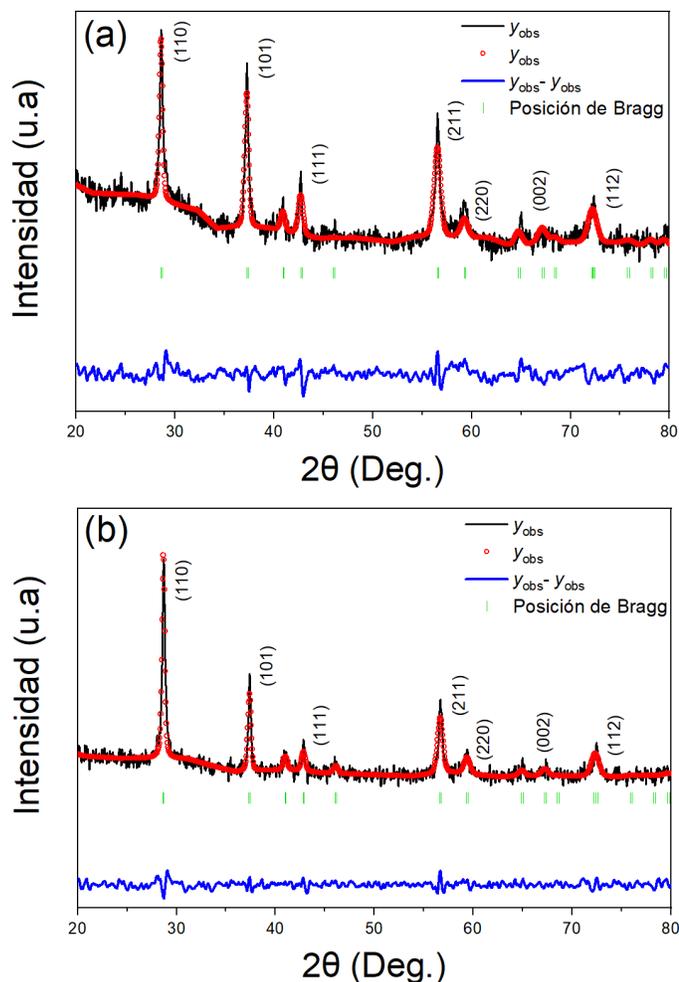


Figura 28. Graficas de refinamiento Rietveld de los patrones de XRD para a) flor diente de león y b) nanovarillas de MnO_2 . Las barras verticales (|) indican las posiciones de Bragg del MnO_2 .

A partir del refinamiento, se encontró que los materiales presentan un tamaño de cristal de 84.10 nm para las nanovarillas y 74.30 nm para las flores, también se encontró que la tensión del cristal es de 37.70 y 71.12, respectivamente.

En la **Tabla 8**, se muestran los parámetros microestructurales obtenidos para ambas morfologías. Se puede observar un valor grande de la desviación estándar para ambos materiales, indicando una alta anisotropía, es decir, se presentan muchos cristales con diferentes tamaños en diferentes direcciones, lo que afecta considerablemente la actividad catalítica. Con base en la información del análisis estructural se esperaría que las flores tipo diente de león, presenten una buena actividad catalítica.

Tabla 8. Parámetros microestructurales calculados a partir del refinamiento Rietveld de los patrones de XRD.

Parámetros microestructurales	Flores diente de león	Varillas de MnO ₂
Tamaño de cristal (nm)	74.30 ± 6.68	84.10 ± 14.74
Tensión del cristal (ε)	71.12 ± 0.05	62.31 ± 0.03
Parámetros estructurales		
a=b (nm)	0.4408	0.4402
c (nm)	0.2879	0.2872
V (nm ³)	0.0559	0.0556

5.1.6 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X

La composición en la superficie y los estados de oxidación fueron analizados mediante XPS y los resultados para las dos morfologías se muestran en la **Figura 29a**. La **Figura 29 a-c** muestra dos picos característicos a 653.5 eV y 642.0 eV los cuales corresponden a Mn 2p_{1/2} y Mn 2p_{3/2} respectivamente. Estos valores de energía de enlace pueden atribuirse a la presencia de Mn⁴⁺ y Mn³⁺.⁹²⁻⁹⁴

En la **Tabla 9**, se presenta la relación de Mn³⁺/Mn⁴⁺ para cada morfología. En la literatura se reporta que las vacancias de oxígeno se generan para mantener el balance electrostático, una vez que aparece el Mn³⁺, lo cual se representa de la siguiente forma:



En donde \blacksquare , representa una vacancia de oxígeno en la red. Debido a esto entre mayor sea la relación de Mn³⁺/Mn⁴⁺ se tiene un contenido mayor de vacancias de oxígeno, lo que juega un papel importante para las reacciones de oxidación.⁹² Las nanovarillas de MnO₂ presentan la mayor cantidad de vacancias de O₂, i.e. un aumento en la concentración de iones de Mn³⁺. Shao-Horn y col., reportaron que una relación de Mn³⁺/Mn⁴⁺>1 es importante para que la RRO se desarrolle por una vía de cuatro e⁻.¹⁹ Para un electrocatalizador eficiente en la RRO el estado de oxidación de los

centros de manganeso es crítico. Anteriormente, se ha reportado que la presencia de Mn^{3+} con una pequeña cantidad de Mn^{4+} maximiza la vía de $4 e^-$ para la RRO.⁹⁵

La **Figura 29b-d**, muestra el espectro O1s para ambas estructuras, el cual se puede deconvolucionar en tres picos: un primer pico alrededor de 529 eV, el cual corresponde a los oxígenos de la red (O_L), el segundo pico a 531.1 eV representa las especies de oxígeno adsorbidas (O_{ads}) en la superficie (tales como, O_2^- , O^- y los grupos OH^-) y un tercer pico a 533 eV, el cual se puede atribuir a la presencia de agua adsorbida (O_w).⁹⁶ La relación O_{ads}/O_L es una medida de la movilidad de las especies de oxígeno en la superficie, en donde el MnO_2 con morfología de flor diente de león tienen la mayor relación con un valor de 1.51 (**Tabla 9**), comparadas con el MnO_2 con morfología de nanovarillas.

Las especies de oxígeno de superficie tienen mayor movilidad que el oxígeno de red y una mayor concentración de oxígeno de superficie generalmente conduce a un mejor rendimiento catalítico. Para la oxidación catalítica, un catalizador eficiente requiere un alto poder oxidante, así como una alta movilidad de oxígeno (vacantes de oxígeno). Sin embargo, un gran contenido de vacancias de oxígeno significa una mayor concentración de Mn^{3+} lo que reduce la capacidad oxidante.

Tabla 9. Composición química y estado de oxidación promedio para los materiales de MnO_2 .

Morfología del MnO_2	Be (eV)		Mn^{3+}/Mn^{4+}	Be (eV)			O_{ads}/O_L
	M n^{4+}	M n^{3+}		O L	O ads	O w	
Nanovarillas	643.22	641.72	1.69	529.08	531.08	533.10	1.03
Flor diente de león	644.07	642.15	0.66	529.54	531.25	534.04	1.51

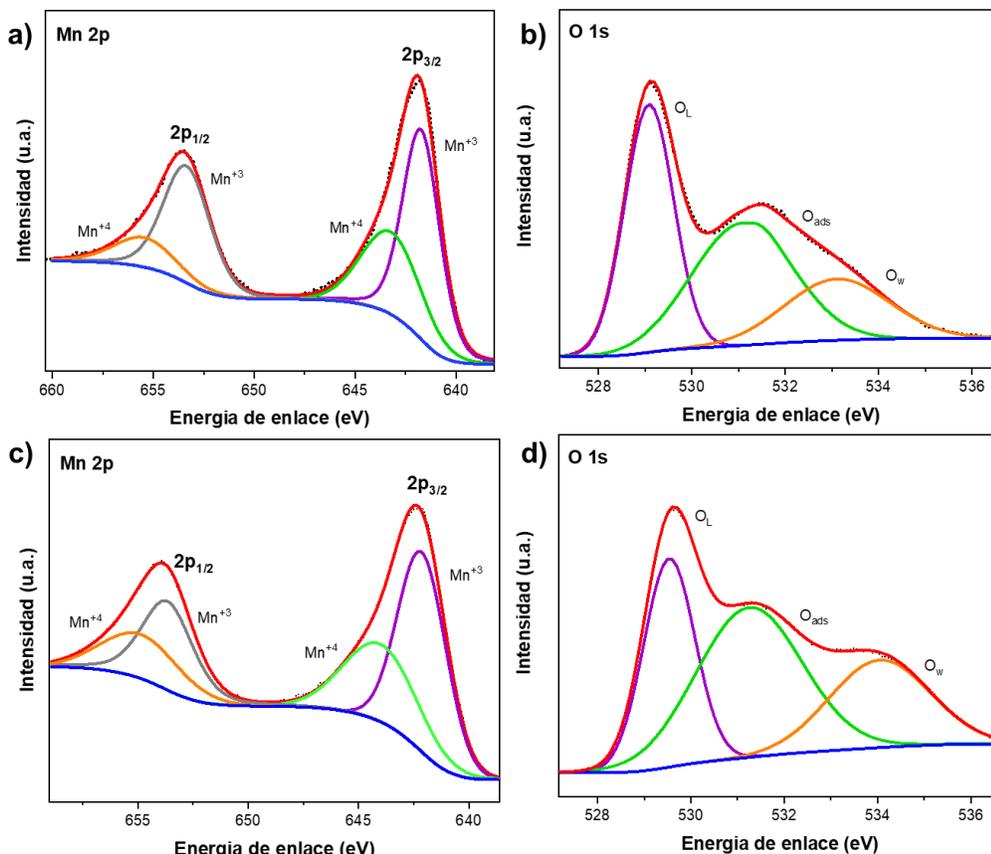


Figura 29. Espectros XPS del MnO_2 a) Espectro Mn 2p nanovarillas, b) Espectro 1s nanovarillas, c) Espectro Mn 2p flor diente de león y d) Espectro 1s flor diente de león.

5.1.7 Voltamperometría cíclica para las nanoestructuras de MnO_2

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la actividad catalítica para la RRO de los diferentes materiales. La caracterización se realizó mediante VC y VBL usando la técnica de EDR ya antes descrita en la **sección 4.12.3**.

Se realizó la caracterización electroquímica de los materiales de MnO_2 con morfología de varillas y flor diente de león usando VC en un intervalo de potencial de -0.9 a 0.2 V a 1 mV s^{-1} en una solución de KOH 6.0 M. En la **Figura 30**, se muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos, el MnO_2 presenta dos picos catódicos (P_c y P_1) y un anódico (P_a). Los picos P_c y P_1 alrededor de -0.4 V y -0.5 V, se puede atribuir a la reducción de Mn^{4+} y Mn^{3+} de acuerdo a las **Ecuaciones 27 a la Ecuación 29**. La señal de oxidación (P_a) en -0.16 V para varillas y -0.26 V para las flores diente de león puede ser atribuido a la formación del MnOOH .⁹⁷



Si se comparan los dos voltamperogramas de MnO_2 , se puede apreciar que la señal de reducción P_c es más intensa en la flor diente de león, mientras que la señal de reducción P_1 es más intensa para el MnO_2 con morfología de nanovarillas. P_c y P_1 son de 40 a 60 mV más positivos en el MnO_2 con morfología de varillas. Otro aspecto a mencionar es que, de acuerdo a las señales catódicas, se puede decir que la relación de señales $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ es mucho mayor en las nanovarillas comparadas con las flores diente de león, lo cual coincide de acuerdo con los resultados de XPS. También se integró el voltamperograma de los NTCF en la **Figura 30**, debido a que el material carbonáceo se utilizó en la medición como un blanco.

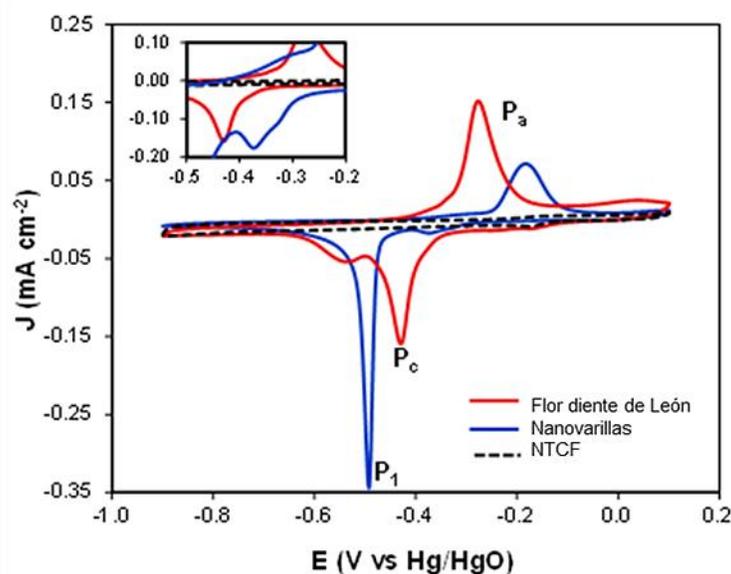


Figura 30. Voltamperograma cíclico de los materiales de $\beta\text{-MnO}_2$ con morfología de nanovarillas y flor diente de león. (línea punteada: NTCF). Solución de KOH 6 M a una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} .

5.1.8 Actividad electrocatalítica de las nanoestructuras para la RRO

En la **Figura 31**, muestra las curvas de polarización para la RRO de las nanovarillas de MnO_2 y la mezcla de diferentes proporciones de MnO_2 :NTCF. Se

puede ver que cuando se usa MnO_2 sin NTCF, el $E_{1/2}$ es 0.540 V vs RHE y el J_L a 0.2 V es -1.30 mA cm^{-2} . A medida que los NTCF se incorporan en proporciones de 20, 40, 60 y 70% de NTCF, el $E_{1/2}$ cambia a valores más positivos y la J_L aumenta.

Sin embargo, cuando el contenido de NTCF aumenta a 80% de NTCF, la actividad disminuye, lo que demuestra que la mejor relación es 70% de NTCF y 30% de MnO_2 . En la **Tabla 10** se muestra un resumen de E_0 , $E_{1/2}$ y $J_{0.2V}$ para las nanovarillas con diferentes proporciones de MnO_2 :NTCF.

La **Figura 31** muestra la comparación del uso de dos materiales carbonáceos (NTCF y CV) combinados con las nanovarillas de MnO_2 para mejorar la actividad catalítica para la RRO. Esto sugiere que los NTCF es el mejor material carbonáceo para mejorar la conductividad eléctrica de MnO_2 . Lo cual se puede atribuir a una mayor conductividad eléctrica de NTCF en comparación con el CV.⁹⁸ Estos resultados obtenidos concuerdan con lo reportado en la literatura, en donde los NTCF han demostrado una excelente actividad electrocatalítica para la RRO en medios alcalinos.^{99–101} El efecto positivo de la adición del material carbonáceo se ha atribuido al efecto sinérgico entre NTCF y MnO_2 .⁵⁸

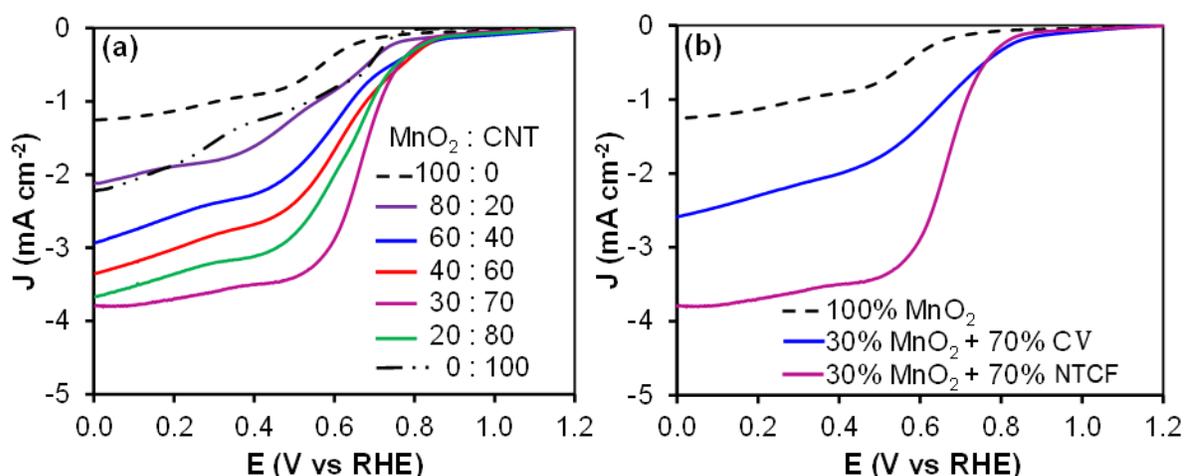


Figura 31. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO a 1600 rpm para la RRO en una solución NaOH 0.1 M saturada con O_2 a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} para diferentes relaciones de MnO_2 :NTCF y b) comparación de los dos diferentes materiales carbonáceos.

Tabla 10. Parámetros cinéticos para la RRO obtenidos con MnO₂ y diferentes relaciones de MnO₂:NTCF.

MnO ₂ : NTCF	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.2 \text{ V vs RHE}}$ (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	J_o (mA cm ⁻²)
100 : 0	0.710	0.540	-1.30	2.19x10 ⁻²	45.5	1.56
80 : 20	0.765	0.580	-2.35	1.63x10 ⁻²	65.0	1.43
60 : 40	0.860	0.590	-3.18	1.94x10 ⁻²	60.0	1.34
40 : 60	0.860	0.600	-3.55	1.64x10 ⁻²	70.5	1.80
30 : 70	0.860	0.670	-3.69	1.61x10 ⁻²	33.2	1.26
20 : 80	0.860	0.620	-3.80	1.82x10 ⁻²	77.0	1.41
0 : 100	0.810	0.385	-2.27	2.00x10 ⁻²	57.0	1.66
30 : 70%CV	0.860	0.640	-2.76	1.10x10 ⁻²	78.0	1.42

En la **Figura 32a-b**, se muestran las curvas de polarización a distintas velocidades de rotación para las nanovarillas y flor diente de león de MnO₂. En donde, se pueden observar tres regiones características: la primera región es la región de control cinético (alrededor de 1 a 0.75 V vs RHE). La región de control cinético representa la parte donde la tasa de reducción de O₂ es lenta con un pequeño aumento en la densidad de corriente con potencial decreciente. La segunda región se observa en la región donde existe una ligera dependencia de la corriente con la velocidad de rotación del electrodo, la cual se conoce como control mixto debido a que existe una aportación por el transporte de masa, además de la transferencia de electrones, esta zona se puede observar de 0.75 a 0.6 V vs RHE. Finalmente, la tercera región es la que está controlada únicamente por el transporte de masa, la cual se caracteriza porque la corriente se incrementa con el aumento de la velocidad de rotación. En las curvas de polarización se observa que las nanovarillas de MnO₂ muestran E_0 de 0.76 V, $E_{1/2}$ de 0.63 V y J_L de -5 mA cm⁻². Las flores tipo diente de león presentaron un valor de J_L de -7.0 mA cm⁻², E_0 de 0.87 V y $E_{1/2}$ de 0.74 V.

En la **Figura 32c**, se muestra la comparación de los gráficos de Koutecky-Levich para las nanovarillas y las flores diente de león de MnO₂. El número de electrones transferidos en la RRO para ambos catalizadores fue de cuatro, lo cual es una ventaja

sobre la vía de dos electrones debido a la mayor eficiencia y ausencia de especies H_2O_2 .

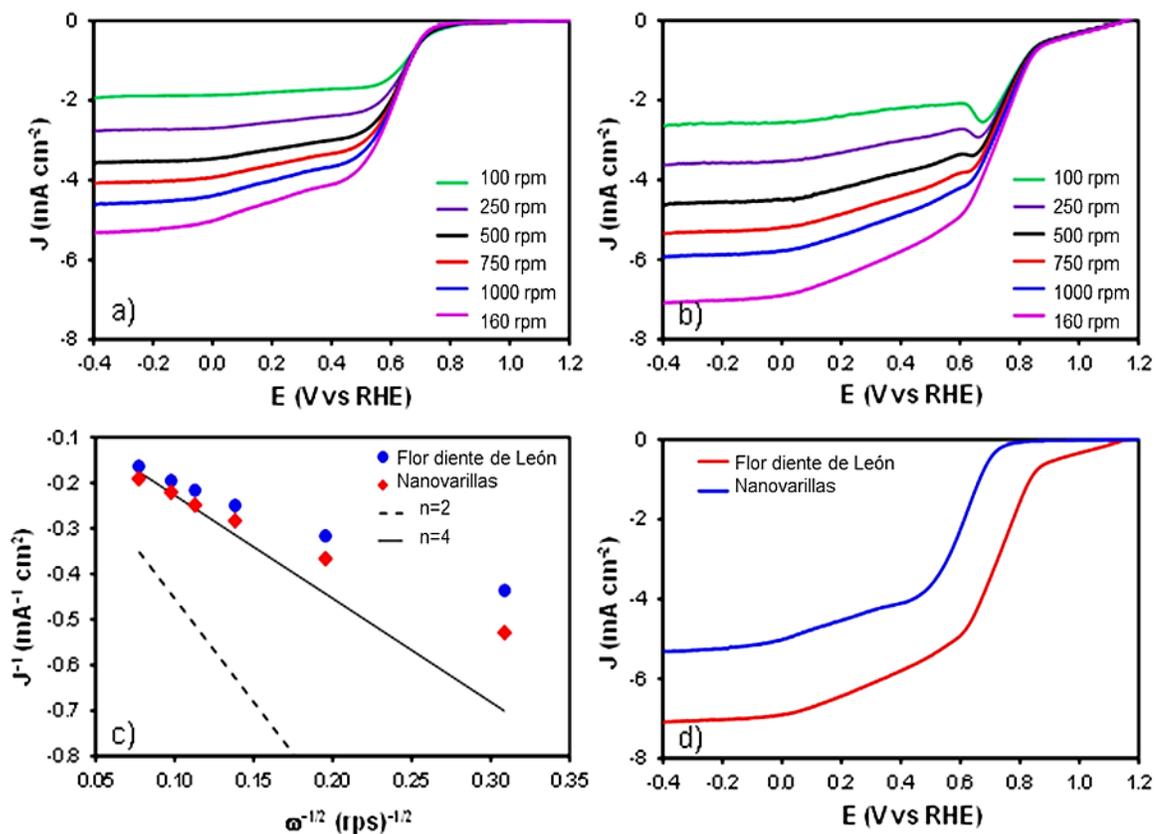


Figura 32. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO a diferentes velocidades de rotación con los materiales de MnO_2 con morfología de a) nanovarillas y b) flor diente de león. Solución de NaOH 0.1 M saturada con O_2 a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} . c) gráficas de Koutecky-Levich obtenidas a partir de las curvas de polarización de a y b. d) Comparación de la actividad electrocatalítica para la RRO del MnO_2 con diferentes morfologías.

Debido a que se obtuvieron flores diente de león de MnO_2 de distintos tamaños se evaluó su actividad catalítica para la RRO. En la **Figura 33**, se muestra las curvas de polarización a 1600 rpm obtenidas, donde se puede observar que la flor con un tamaño promedio $4\text{-}5 \mu\text{m}$ es la que mostró una mayor actividad catalítica para la RRO.

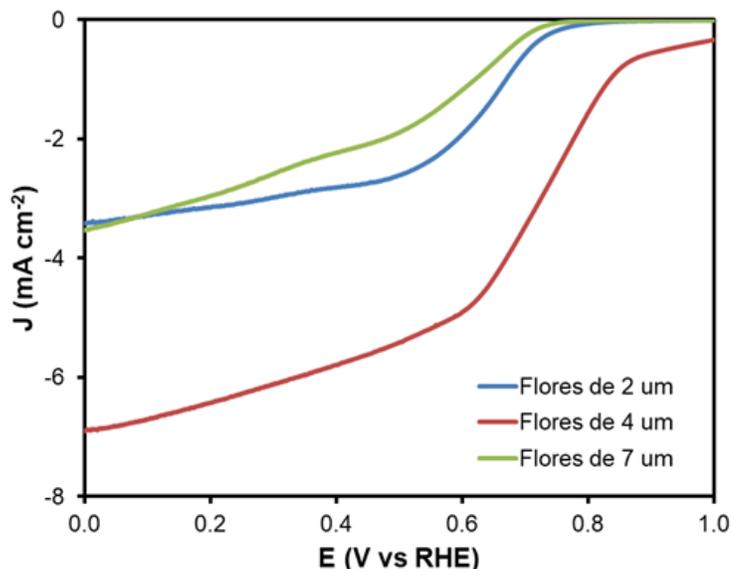


Figura 33. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO a 1600 rpm para la RRO del MnO_2 con morfología de flor diente de león de diferentes tamaños. En una solución de NaOH 0.1 M saturada con O_2 a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

5.2 Estudio de estabilidad de las nanoestructuras con morfología flor diente de león

Pese a que las flores mostraron la mayor actividad catalítica para la RRO, no se planteó el dopado o decorado de estas estructuras, debido a que la nanoestructura no es estable al entrar al contacto con el ambiente. A continuación, se muestra el seguimiento de la morfología en función del tiempo de interacción con el medio ambiente.

5.2.1 Microscopia electrónica de barrido

En la **Figura 34**, muestra los cambios en la morfología en función del tiempo de interacción con el ambiente. Es evidente después de interactuar con el ambiente la pérdida considerable de la morfología formándose monocristales. Después de transcurrir 48 h se observó que la morfología de la flor diente de león se degradó a una gran velocidad, obteniéndose una mayor relación de monocristales con respecto a las flores.

Finalmente, al transcurrir cuatro días, se observa que parte de las flores se convierten en monocristales. La formación de monocristales es una limitación para su uso en celdas de combustible.

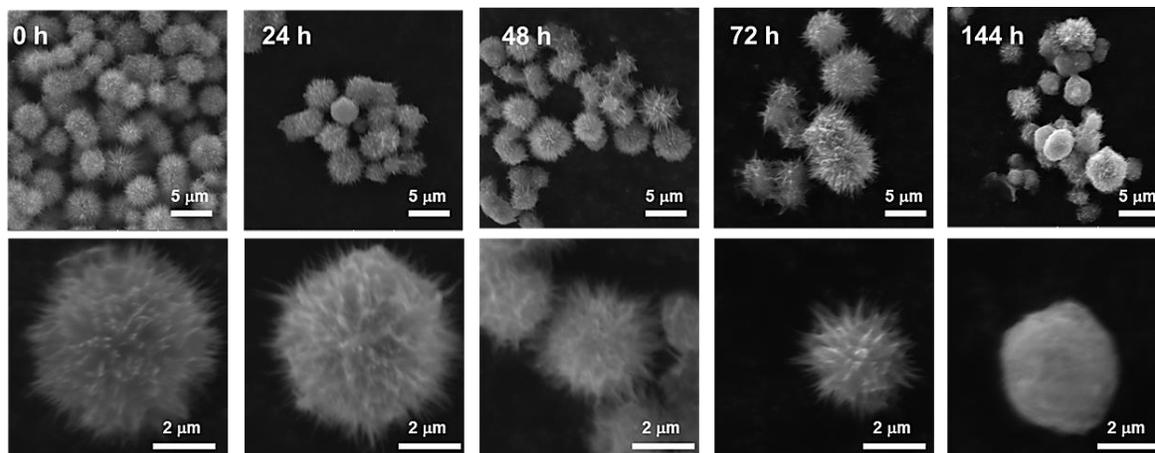


Figura 34. Micrografías SEM para las flores de MnO₂ en función del tiempo de interacción con el medio ambiente.

5.2.2 Actividad catalítica de la morfología flor diente de león en función del tiempo de interacción con el ambiente

La **Figura 35** muestra las curvas de polarización a 1600 rpm para la flor diente de león en el día uno (línea roja, es decir el día en el que se sintetizaron) y para la flor diente de león transcurridos 15 días. Como se puede observar, la pérdida de la morfología afecta considerablemente la actividad catalítica en la RRO, obteniéndose una disminución de alrededor del 50% en la densidad de corriente cuando se ha perdido totalmente la morfología de las flores y solo quedan la presencia de monocristales de MnO₂. Estos resultados, definitivamente limitan la aplicación de la morfología de las flores diente de león en aplicaciones en AEMFC.

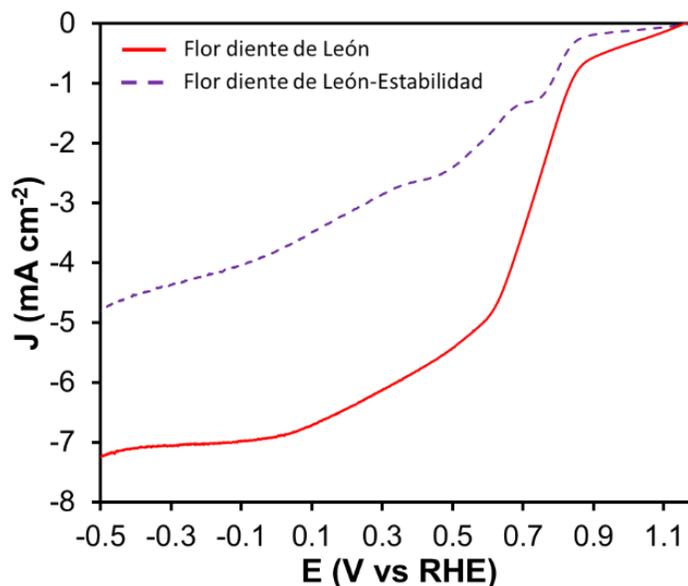


Figura 35. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución de NaOH 0.1 M saturada en H₂ a 1600 rpm para las flores diente de león a diferentes intervalos de tiempo.

5.3 Calcinación de las varillas de MnO₂

Con el objetivo de incrementar la actividad catalítica para la RRO de los electrocatalizadores MnO₂, se calcinaron las varillas del MnO₂, probándose diferentes temperaturas de calcinación (300, 400, 450, 500 y 600 °C).

5.3.1 Microscopia electrónica de barrido

En la **Figura 36a-f**, se muestra las micrografías SEM para las nanovarillas calcinadas a diferentes temperaturas. Las nanovarillas de MnO₂ sin calcinar, presentan una longitud promedio de $1.3 \pm 0.17 \mu\text{m}$ y un ancho de $100 \pm 20 \text{ nm}$ (**Figura 36a**). Conforme se incrementa la temperatura de calcinación (**Figura 36b-f**) se observa que no existe un cambio en la morfología de los materiales de MnO₂, indicando que se posee una estructura estable. Al emplearse una temperatura de calcinación más alta (600 °C) no se observa un cambio en la morfología, pese a que se encuentra un cambio en la fase cristalina (*sección 5.4.4*). Lo cual sugiere el cambio de fase en el cristal que conforma la estructura.

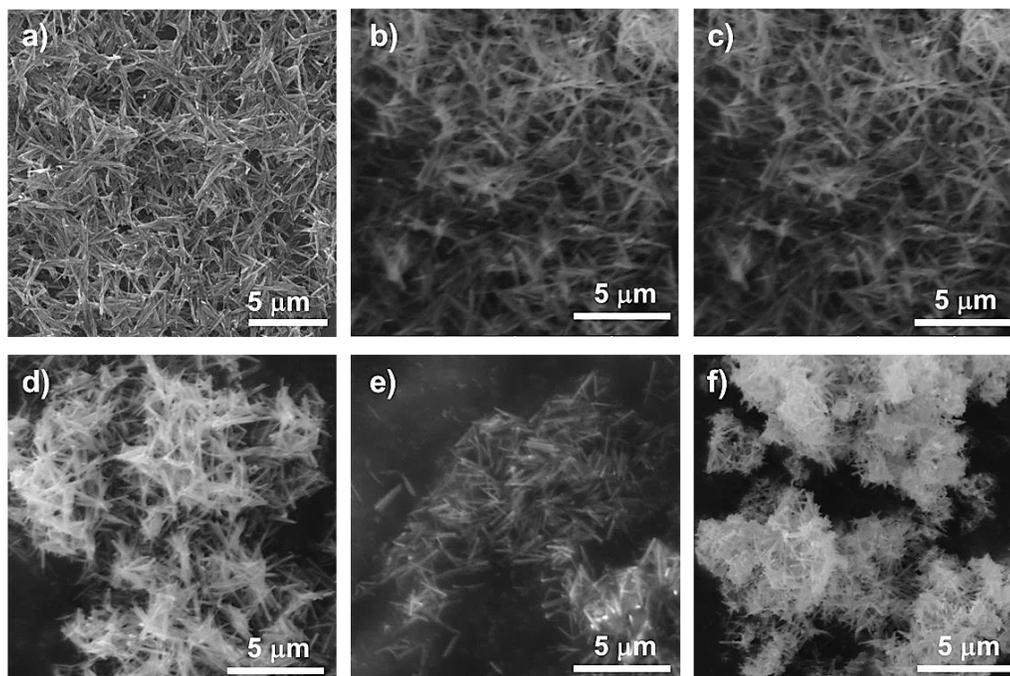


Figura 36. Micrográficas SEM de los materiales MnO_2 calcinados a diferentes temperaturas a) Sin calcinar, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 450 °C, e) 500 °C y f) 600 °C.

5.3.2 Análisis termogravimétrico para las nanovarillas de MnO_2 calcinadas

Los termogramas para las nanovarillas de MnO_2 calcinadas a diferentes temperaturas se muestran en la **Figura 37 a**. Cuando se calcinan los materiales hasta una temperatura de 500 °C, se pueden observar las tres caídas previamente mencionadas en la sección **5.1.2**. La primera caída se observa hasta antes de los 300 °C, la cual se relaciona con la pérdida del agua adsorbida en la superficie externa e interna del material. La segunda caída, que se da entre 500 y 600 °C ocurre debido a la conversión del MnO_2 a Mn_2O_3 , en donde ocurre un cambio de estado de oxidación del manganeso (Mn^{4+} a Mn^{3+}).^{82,83} Finalmente, se puede observar una pequeña pérdida de peso entre 700 y 800 °C, la cual se atribuye a la descomposición térmica del Mn_2O_3 a Mn_3O_4 .

Al emplearse una temperatura de calcinación de 600 °C (**Figura 37a**) se obtiene un termograma diferente con respecto a los otros materiales calcinados. Primero se puede observar una menor pérdida de peso del material; a primera vista se podría indicar que no se cuentan con las tres caídas antes mencionadas para el MnO_2 . Lo

cual se atribuye a una conversión del MnO_2 a Mn_2O_3 , debido a la temperatura de calcinación.

En la **Figura 37b**, muestra un acercamiento al termograma obtenido para la muestra calcinada a 600 °C, en donde se pueden observar tres zonas, la primera que generalmente ocurre debido a la eliminación de agua del material, la segunda zona entre 450 °C y 600 °C, se relaciona con la descomposición del Mn_2O_3 a MnO , esto es una descomposición habitual en los óxidos metálicos.¹⁰²

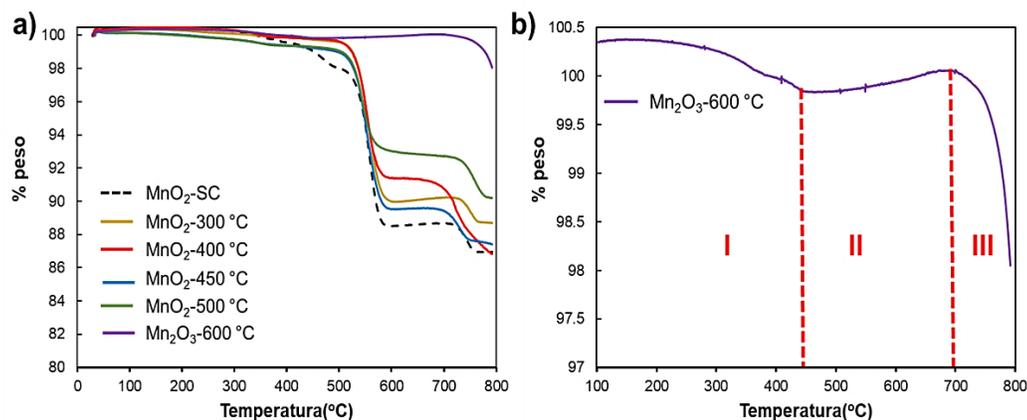


Figura 37. Termogramas de las nanovarillas de MnO_2 calcinadas a diferentes temperaturas.

5.3.3 Espectroscopía Raman

La **Figura 38a-b** muestra el espectro de Raman para las nanovarillas de MnO_2 calcinadas a diferentes temperaturas en la región de 100 a 1200 cm^{-1} . Todas las muestras presentan una banda de mayor intensidad alrededor de 670 cm^{-1} , la cual disminuye de intensidad conforme se incrementa la temperatura de calcinación. La presencia de esta banda se asigna al modo vibracional A_{1g} que se atribuye con la vibración del enlace Mn-O.⁸⁶ Cuando se emplea una temperatura de calcinación de 600 °C, se observa la presencia de una nueva banda a 310 cm^{-1} la cual junto con la banda a 670 cm^{-1} pueden ser atribuidas a los modos de flexión fuera del plano de Mn_2O_3 , es decir el estiramiento asimétrico de las especies de oxígeno del enlace Mn-O-Mn, y estiramiento simétrico de los grupos Mn_2O_3 , respectivamente.¹⁰³⁻¹⁰⁵ De lo anterior, se puede concluir que hay un cambio de fase al emplearse una temperatura de calcinación de 600 °C.

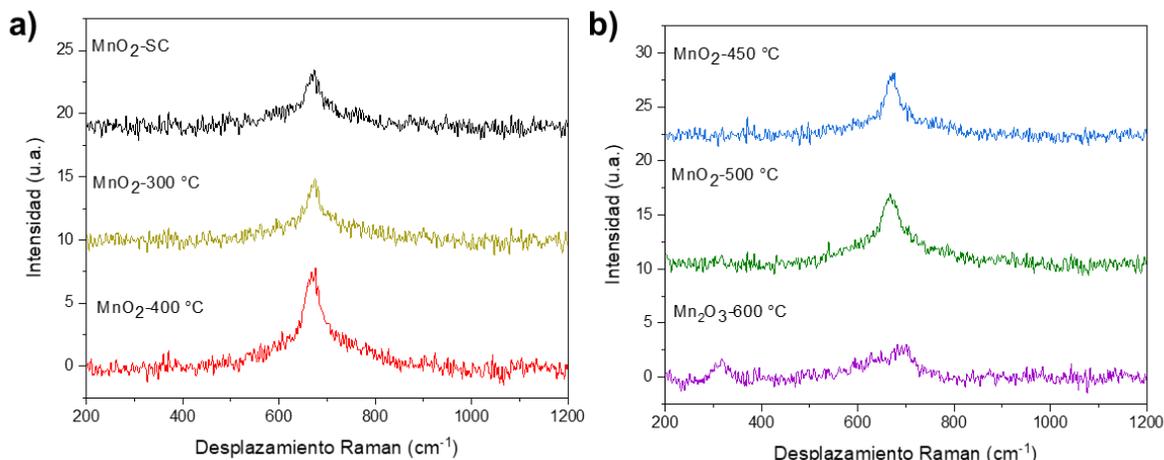


Figura 38. Espectros de Raman para las nanovarillas de MnO_2 calcinadas a diferentes temperaturas.

5.3.4 Difracción de rayos-X

Los patrones de difracción para el MnO_2 calcinado y sin calcinar se muestran en la **Figura 39 a-b**. La indexación de los picos de intensidad a 2θ ($^\circ$) = $27^\circ, 37^\circ, 42^\circ, 57^\circ, 58^\circ, 60^\circ, 66^\circ$ y 73° para la nanovarillas sin calcinar y calcinadas a $300, 400$ y 450 $^\circ\text{C}$ coincide con los planos de la fase $\beta\text{-MnO}_2$, estos corresponden a los planos de difracción (110), (101), (200), (111), (121), (211), (220) y (112), respectivamente (JCPDS No. 1544101). Si se comparan la intensidad de los patrones de difracción del MnO_2 sin calcinar con respecto al calcinado a 300 $^\circ\text{C}$ y 400 $^\circ\text{C}$ se encuentra que, al aumentar la temperatura, dichos picos se vuelven más nítidos y definidos, dando evidencia de una mejora en la cristalinidad de los materiales.

Entre 400 y 450 $^\circ\text{C}$ no se observa un cambio en cuanto a la intensidad de los picos de difracción, pero incrementa la cristalinidad del MnO_2 , ya que se observan los picos de los difractogramas más nítidos, en comparación con el material sin calcinar. Sin embargo, a partir de los 500 $^\circ\text{C}$ se observan la presencia de picos de baja intensidad a $23.1^\circ, 32.9^\circ$ y 55.0° de 2θ , correspondientes a los planos (211), (222) y (400) de la fase $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, los cuales se indexaron con la tarjeta cristalográfica JCPDS No. 1514113, encontrándose que el MnO_2 sufre una conversión parcial a Mn_2O_3 debido a la calcinación. La fase de Mn_2O_3 se caracteriza por picos muy marcados. Finalmente, cuando se incrementa la temperatura de calcinación a 600 $^\circ\text{C}$, se observó un

incremento en la intensidad los picos de la fase α - Mn_2O_3 , lo cual confirma el cambio de fase en las nanovarillas de MnO_2 consecuencia de la temperatura de calcinación.

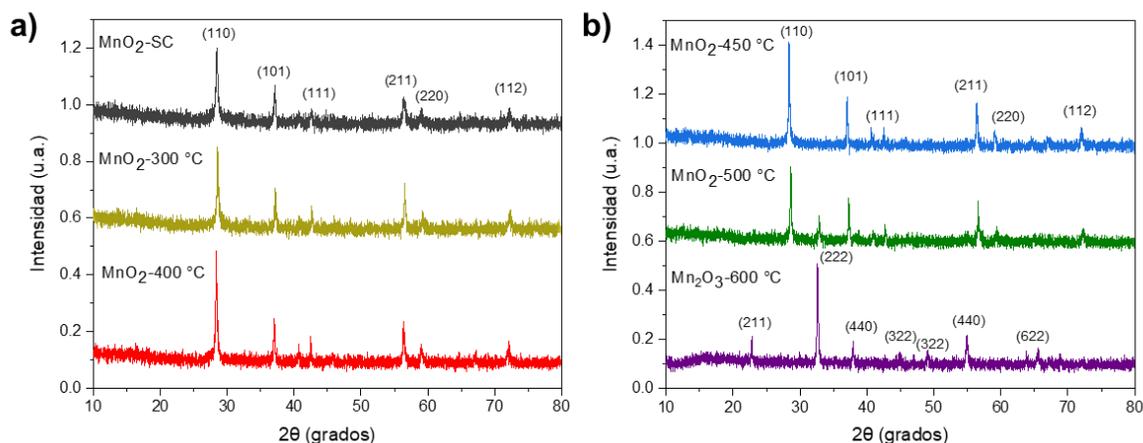


Figura 39. Patrones de difracción de las nanovarillas de MnO_2 calcinadas a diferentes temperaturas.

5.3.5 Actividad catalítica para la RRO de los materiales calcinados

Las curvas de polarización para la RRO de los diferentes electrocatalizadores a 1600 rpm se muestran en la **Figura 40a-b**. La **Figura 40a** muestra las curvas de polarización a 1600 rpm para los electrocatalizadores, en donde el electrocatalizador calcinado a 400 °C posee la mayor densidad de corriente. De las curvas de polarización, se puede observar que las nanovarillas de MnO_2 sin calcinar muestran E_0 de 0.76 V, $E_{1/2}$ de 0.67 V y J_L de -3.69 mA cm^{-2} .

Por otra parte, la densidad J_L aumenta alrededor de un 8% cuando se emplea una temperatura de calcinación de 300 °C. Sin embargo, las nanovarillas calcinadas a 400 °C la J_L alcanzó un incremento del 54%, en comparación con las nanovarillas de MnO_2 sin calcinar. Al emplear una temperatura de calcinación de 450 °C se obtiene un incremento del 50% comparado con el catalizador sin calcinar, pero se observa también una disminución con respecto al material calcinado a 400 °C. Encontrándose que la mejor temperatura de calcinación es de 400 °C.

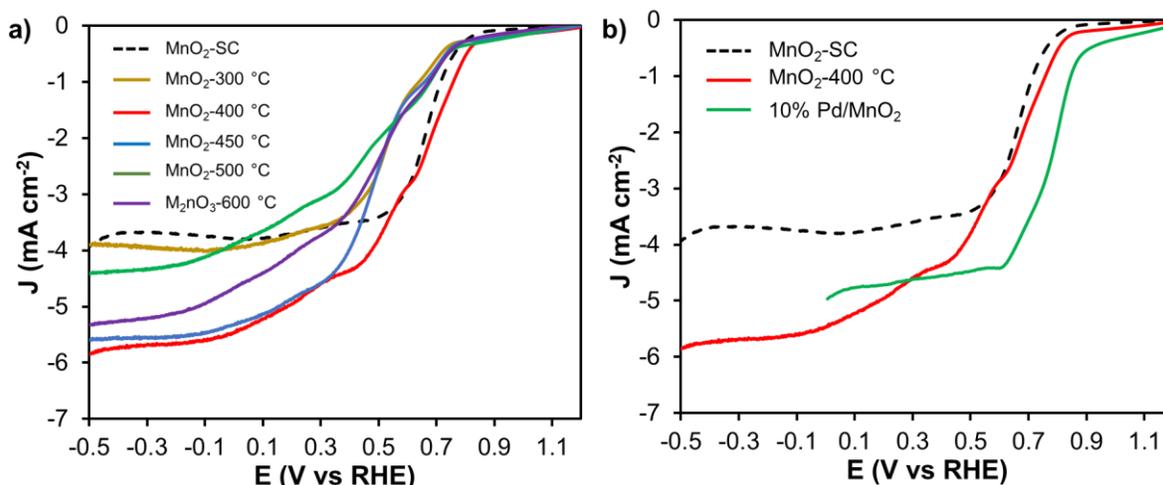


Figura 40. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O_2 a 1600 rpm para los catalizadores: a) Calcinados y b) Comparación con el catalizador de 10% Pd/MnO₂.

Con respecto a los materiales calcinados a 500 y 600 °C se observó una disminución en la J_L , esto es debido a que estos materiales presentan un cambio de fase de β -MnO₂ a α -Mn₂O₃.¹⁰⁶ Con base a los parámetros catalíticos, se mostró que el usar una temperatura de calcinación de 400 °C, resulta ser una buena opción para mejorar las propiedades catalíticas de las nanovarillas de MnO₂.

La **Figura 40 b** muestra la comparación de las nanovarillas calcinadas con respecto al material decorado con NPs de Pd para observar el efecto de la temperatura. Se puede observar que, al calcinar a 400 °C se obtiene un incremento de alrededor del 20%. Aunque el catalizador 10% Pd/MnO₂ mantiene un E_0 desplazado hacia valores más positivos, no se puede ignorar el efecto positivo de la temperatura de calcinación sobre la densidad de corriente.

En la **Figura 41a-b** se muestra la comparación de los gráficos de Koutecky-Levich para las nanovarillas de MnO₂ sin calcinar y las calcinadas a 400 °C. El número de electrones transferidos (n) para ambos catalizadores es cercano a cuatro, lo cual es una ventaja sobre la vía de dos electrones debido a la ausencia de H₂O₂.

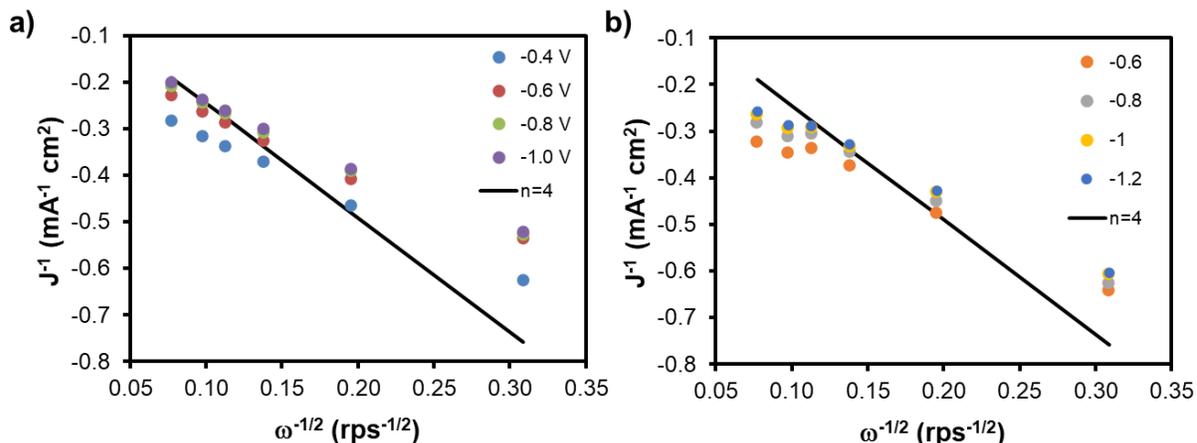


Figura 41. Gráficas de Koutecky-Levich obtenidas a partir de las curvas de polarización para las nanovarillas de MnO_2 : a) Sin calcinar y b) calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

La **Tabla 11** muestra la actividad catalítica, parámetros cinéticos y las pendientes de Tafel de todos los electrocatalizadores calcinados y sin calcinar para la RRO. Cuando se emplea una temperatura de calcinación de $300\text{ }^\circ\text{C}$, se encontró una pendiente de Tafel con un valor de 68 mV dec^{-1} , lo cual indica que el paso determinante para la reacción es la transferencia del primer electrón con la adsorción del oxígeno sobre el catalizador de manera no ideal (adsorción de Temkin). Conforme se incrementa la temperatura de calcinación, se obtienen valores de la pendiente de Tafel de alrededor de 80 mV dec^{-1} , la cual es más cercana a la del catalizador de Pt/C (89 mV dec^{-1}).

Tabla 11. Parámetros cinéticos obtenidos para la RRO de los materiales calcinados a diferentes temperaturas.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.3 V vs RHE}$ (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
MnO ₂	0.760	0.670	-3.68	1.61x10 ⁻²	33.2	1.26
MnO ₂ -300 °C	0.730	0.531	-3.96	1.55x10 ⁻²	68.3	1.09
MnO ₂ -400 °C	0.820	0.700	-5.68	1.59x10 ⁻²	78.5	1.08
MnO ₂ -450 °C	0.710	0.520	-5.56	2.54x10 ⁻²	80.9	1.09
MnO ₂ -500 °C	0.750	0.650	-4.34	1.34x10 ⁻²	78.0	1.09
MnO ₂ -600 °C	0.760	0.600	-5.20	2.02x10 ⁻²	69.7	1.10

5.4 Dopado de las nanovarillas de MnO₂ con La y Nd

Una vez seleccionada la mejor temperatura de calcinación (400 °C), se procedió con el dopado de las nanovarillas de MnO₂ con La y Nd con la finalidad de estudiar el efecto del dopado en la actividad catalítica para la RRO. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para los distintos materiales.

5.4.1 Microscopia electrónica de barrido

Se realizó el dopado de las nanovarillas de MnO₂ con diferentes cargas de La y Nd (0.5%, 1% y 2%). La **Figura 42 a-f** muestra las micrográficas obtenidas para los diferentes materiales, se puede observar que no se observa ningún cambio en la estructura de las varillas al agregar el 0.5% y 1%, tanto de Nd como de La. Sin embargo, cuando se emplea el 2% de La se observa la formación de aglomerados, junto con la formación de las nanovarillas de MnO₂. Por otra parte, cuando se emplea el 2% de Nd sucede algo parecido que con el La, pese a que se mantiene la presencia de nanovarillas, se comienza con la formación de aglomerados.

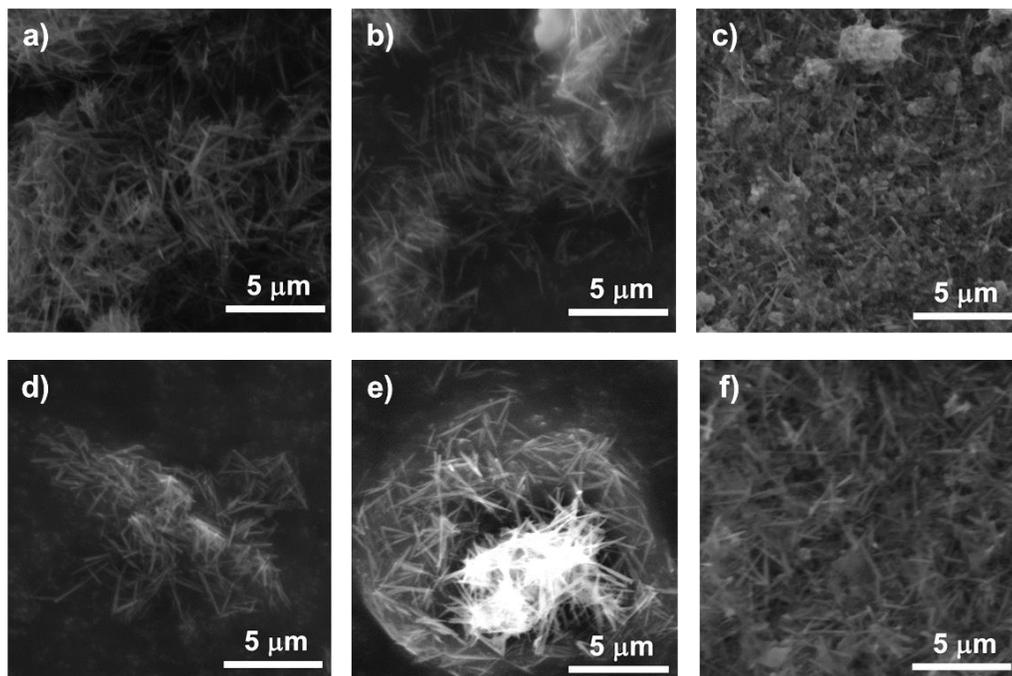


Figura 42. Micrografías SEM de los materiales sin calcinar de MnO_2 dopados con: a) 0.5% La, b) 1% La, c) 2% La, d) 0.5% Nd, e) 1.0 % Nd y f) 2.0 % Nd.

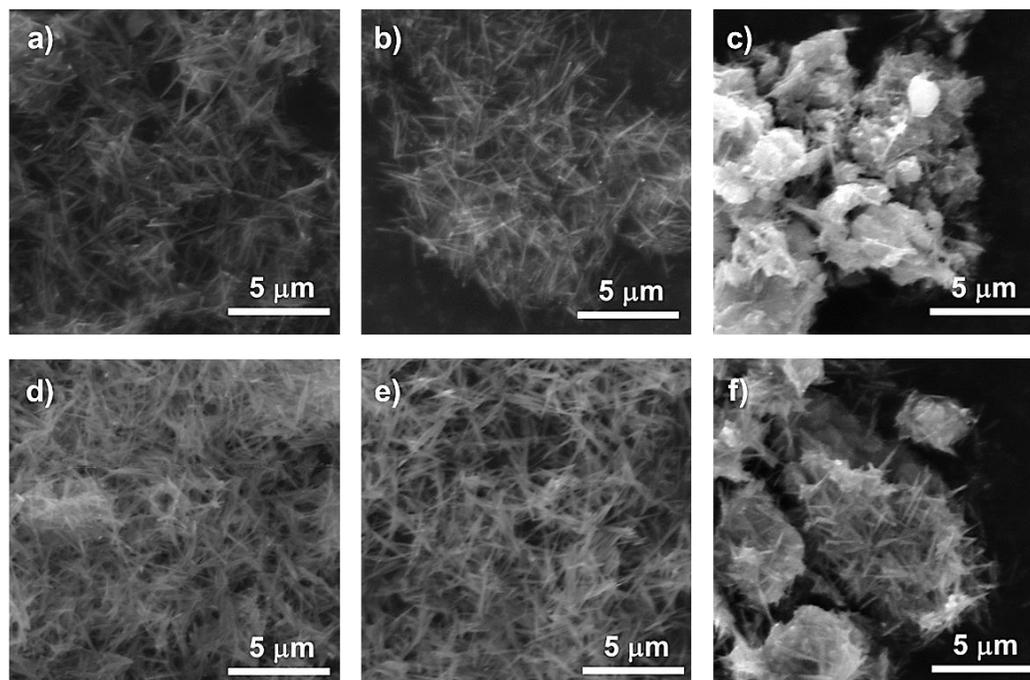


Figura 43. Micrografías SEM de los materiales de MnO_2 calcinados a 400°C dopados con: a) 0.5% La, b) 1% La, c) 2% La, d) 0.5% Nd, e) 1.0 % Nd y f) 2.0 % Nd.

Los materiales dopados con La y Nd, se calcinaron a 400 °C debido a que fue la mejor temperatura de calcinación. Como se puede observar en la **Figura 43a-f** no

ocurre un cambio en la morfología de los materiales a causa de la temperatura de calcinación, la formación de los aglomerados que se observa es debido a la síntesis.

5.4.2 Espectroscopía Raman

En la **Figura 44**, se muestra el espectro de Raman para las nanovarillas dopadas. Se observa la presencia de un modo vibracional en 670 cm^{-1} para las nanovarillas de MnO_2 dopadas. La presencia de esta banda está relacionada con la naturaleza de las especies tipo túnel, lo que corrobora la fase $\beta\text{-MnO}_2$, el cual posee una red tetragonal, tipo rutilo, formada por cadenas infinitas de octaedros de MnO_6 unidos por los vértices. No se observan la presencia de las bandas reportadas anteriormente, debido a que son bandas que se pueden confundir con el ruido del equipo dada su baja intensidad.

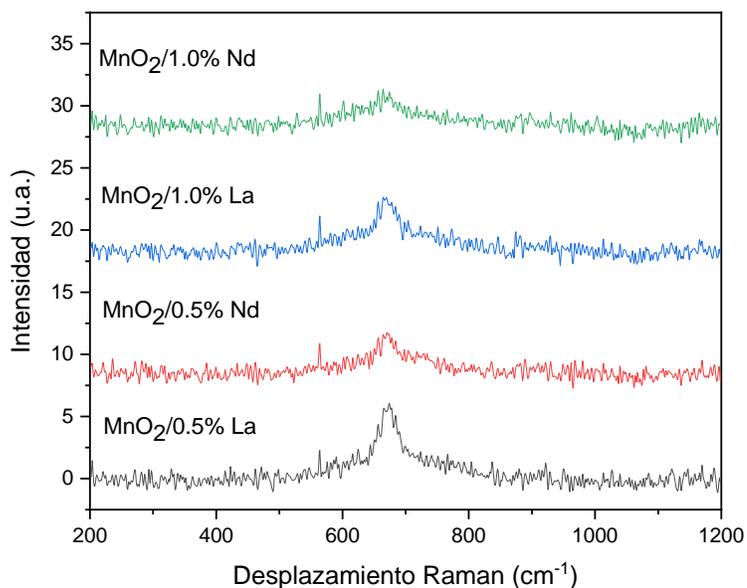


Figura 44. Espectros de Raman para las nanovarillas de MnO_2 dopadas a diferentes cargas de Nd y La.

5.4.3 Difracción de rayos-X para los catalizadores dopados

La **Figura 45** muestra los patrones de difracción de las nanovarillas de MnO_2 calcinadas a 400 °C para los diferentes porcentajes de dopados. La indexación de los picos de intensidad a $2\theta\text{ (°)} = 27^\circ, 37^\circ, 42^\circ, 57^\circ, 58^\circ, 60^\circ, 66^\circ$ y 73° para la nanovarillas dopadas coincide con los planos de la fase $\beta\text{-MnO}_2$, las cuales corresponden a los planos de difracción (110), (101), (200), (111), (121), (211), (220) y (112),

respectivamente (JCPDS No. 1544101). No se encontraron la presencia de picos adicionales que correspondan al Nd o La, esto podría ser debido a la baja carga del dopado.

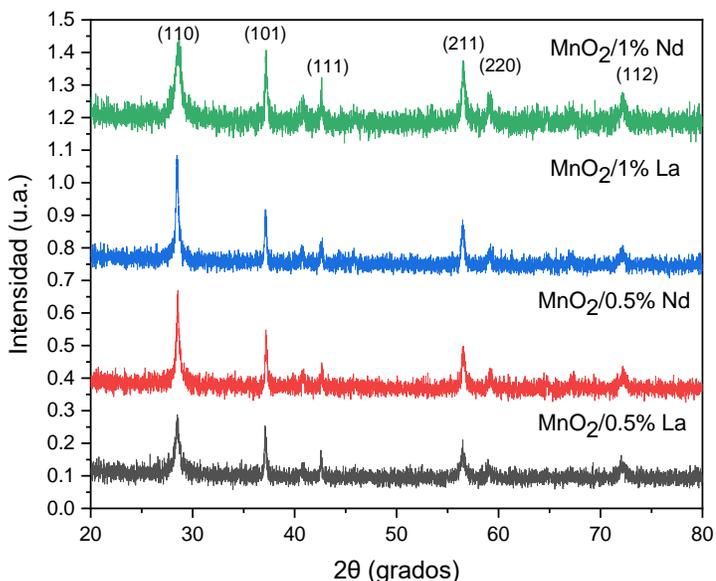


Figura 45. Patrones de difracción de las nanovarillas de MnO₂ a diferentes cargas de Nd y La.

5.4.4 Actividad catalítica para la RRO de las nanovarillas de MnO₂ dopadas

En la **Figura 46a-b** muestra las curvas de polarización a 1600 rpm para la RRO de las nanovarillas de MnO₂ dopadas con La y Nd a diferentes porcentajes. Pese a que se probaron dos sales de precursores de Nd para la síntesis de los electrocatalizadores, no se encontró alguna diferencia en cuanto a la actividad catalítica del catalizador, por lo que se planteó el uso de una sola sal (CH₃CO₂)₃Nd H₂O.

Se puede observar que la adición de Nd y La en diferentes porcentajes, no tiene un efecto significativo sobre el valor de la densidad de corriente, la mayor densidad de corriente se presentó con el catalizador de 1% La, con un valor de -6.30 mA cm⁻². La **Tabla 12** muestra los parámetros cinéticos obtenidos para los materiales dopados. Se puede observar, al compararse los valores de la pendiente de Tafel no se obtiene un gran cambio en el valor de la pendiente, de lo cual se puede concluir que no hay cambios en el mecanismo de la RRO, sin importar el efecto ni del tipo de dopante, ni de la carga de dopante.

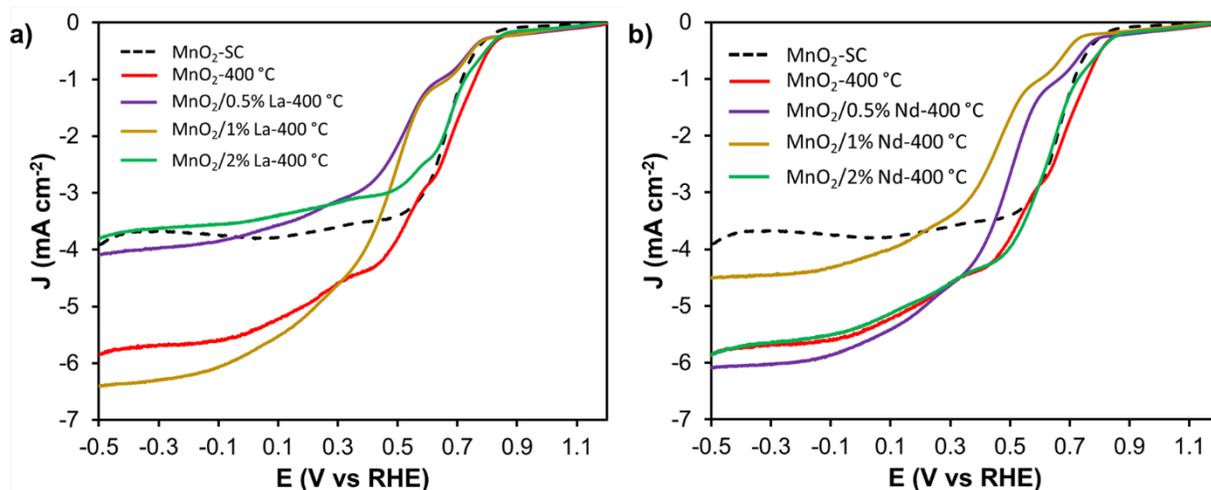


Figura 46. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O₂ a 1600 rpm para los materiales de MnO₂ dopados con a) La y con b) Nd.

Tabla 12. Parámetros cinéticos obtenidos para la RRO de los materiales de MnO₂ dopados con La y con Nd.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.3 \text{ V vs RHE}}$ (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
MnO ₂	0.760	0.670	-3.68	1.61x10 ⁻²	33.2	1.26
MnO ₂ /0.5% Nd	0.750	0.529	-6.04	2.37x10 ⁻²	71.67	1.09
MnO ₂ /1.0% Nd	0.670	0.486	-4.46	1.85x10 ⁻²	78.78	1.10
MnO ₂ /2.0 % Nd	0.780	0.650	-5.64	2.38x10 ⁻²	67.34	1.11
MnO ₂ /0.5% La	0.750	0.556	-3.98	1.50x10 ⁻²	79.64	1.11
MnO ₂ /1.0% La	0.750	0.5112	-6.30	2.37x10 ⁻²	74.04	1.10
MnO ₂ /2.0% La	0.800	0.6898	-3.62	1.39x10 ⁻²	70.29	1.10

5.5 Decorado de las varillas de MnO₂ con NPs de Pd

Se realizó el depósito de NPs de Pd a diferentes porcentajes (1.0%, 2.5%, 5.0% y 10.0%) sobre las nanovarillas de MnO₂, con la finalidad de estudiar su actividad catalítica como electrocatalizadores bifuncionales para la RRO y la ROH. A continuación, se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica obtenidos para los distintos materiales sintetizados.

5.5.1 Microscopia electrónica de transmisión

El tamaño y la distribución de las NPs de Pd depositadas sobre las nanovarillas de MnO₂ se determinaron mediante las imágenes TEM. La **Figura 47** muestra las nanovarillas de MnO₂ con una longitud promedio 1300 ± 170 nm y un ancho de 100 ± 20 nm. En la **Tabla 13**, se muestran los parámetros morfológicos de las NPs de Pd, las cuales presentan una forma esférica con un tamaño promedio de 11 nm para las diferentes cargas de Pd. Este valor sugiere que la síntesis mediante reducción directa permite obtener un control sobre el tamaño de las NPs. Sin embargo, conforme se incrementa la carga de Pd se favorece la aglomeración de las partículas (**Figura 47c-d**).

Tabla 13. Tamaño promedio de las NPs, desviación estándar y mediana.

Catalizador	NPs (nm)	SD	Mediana
MnO ₂	-	-	-
1.0%Pd/MnO ₂	10.64	1.88	10.53
2.5%Pd/MnO ₂	11.66	1.80	11.74
5.0Pd/MnO ₂	11.06	4.08	9.86
10%Pd/MnO ₂	11.85	5.30	10.64

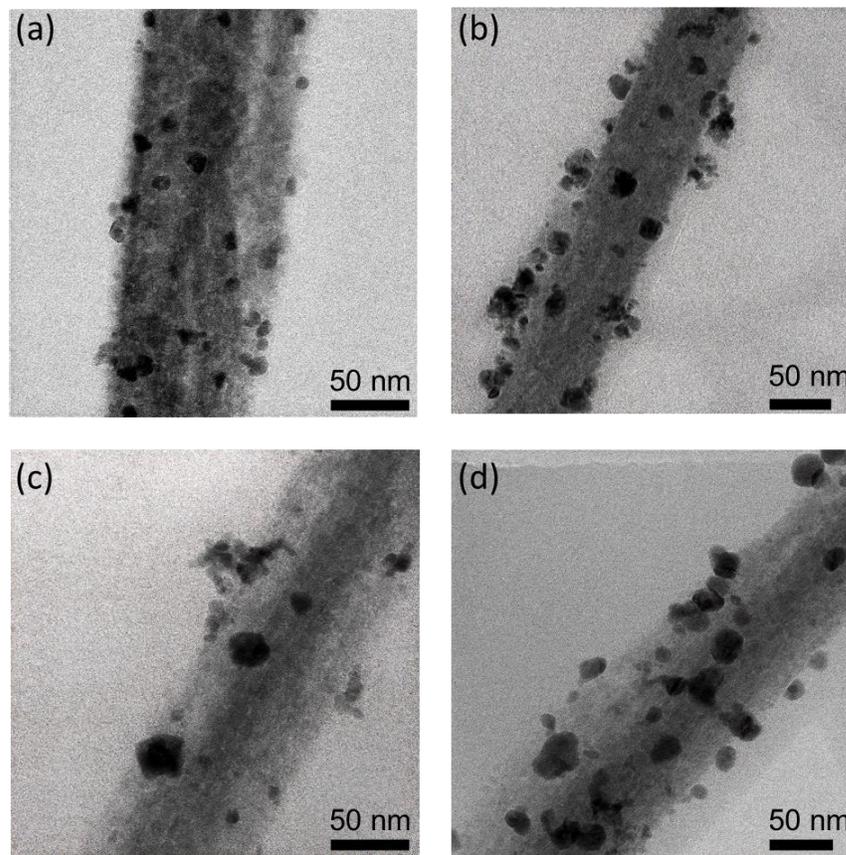


Figura 47. Imágenes TEM de los materiales sintetizados de MnO₂ con a) 1.0% Pd, b) 2.5% Pd, c) 5.0% Pd y d) 10% Pd.

5.5.2 Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDS)

La **Figura 48a** muestra las curvas de densidad para los diámetros (dp) de las NPs depositadas sobre la superficie del MnO₂. Los valores de tamaño obtenidos se ajustaron a una distribución de densidad de frecuencia Log normal para todas las muestras. Conforme se incrementa la carga de Pd se obtiene una mayor variación en el tamaño de la partícula para las cargas de 5% y 10%, en donde este comportamiento se puede atribuir a la disminución de la distancia intersticial entre partículas vecinas, generando grupos o aglomerados de NPs de Pd. Sin embargo, el tamaño promedio fue similar, lo que indica la repetibilidad del método de síntesis. La **Figura 48b** muestra los espectros de EDS para los materiales sintetizados. Los picos indican solo la presencia de Mn, O y Pd lo que sugiere que los materiales están libres de impurezas.

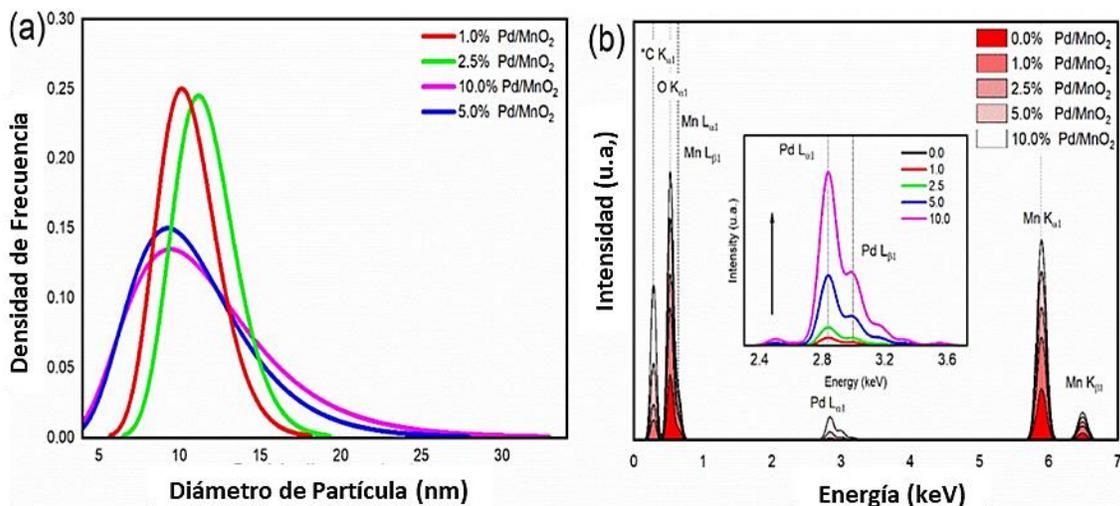


Figura 48. Caracterización de las NPs de Pd sobre las nanovarillas MnO₂: a) Tamaño de partícula y b) espectro de EDS.

5.5.3 Difracción de rayos-X

La **Figura 49** muestra el espectro de difracción de los polvos de MnO₂. Los picos de difracción de las nanovarillas de MnO₂ a 27°, 37°, 42°, 57°, 60°, y 73° a 2θ coinciden con la estructura cristalina β-MnO₂, con una simetría tetragonal y un grupo espacial P_{42/mnm} (JCPDS No. 1544101). Para Pd/MnO₂ se encontraron dos picos a 40° y 68° de 2θ (°), los cuales coinciden con los planos (111) y (220) del Pd (JCPDS No. 05-0681, grupo espacial P2_{1/c}).

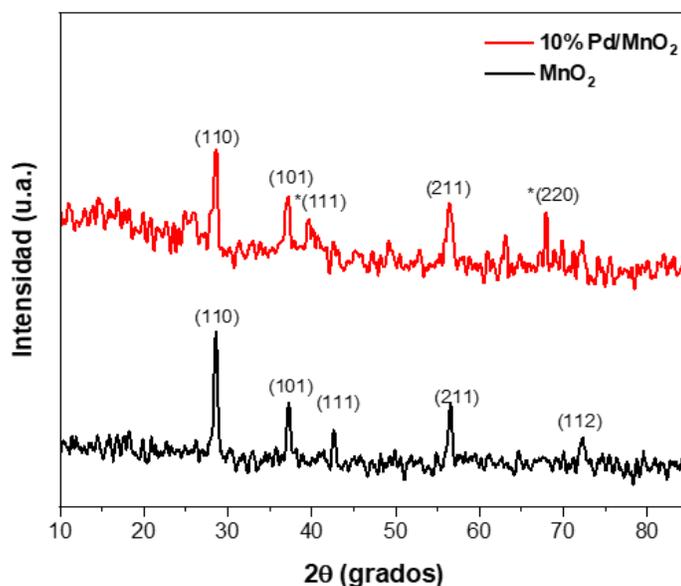


Figura 49. Difractogramas de los materiales de MnO₂.

5.5.4 Actividad para la RRO de las nanovarillas dopadas con NPs de Pd

Las curvas de polarización para la RRO de los diferentes electrocatalizadores a diferentes velocidades de rotación se muestran en la **Figura 50a-e**. La **Figura 50f** muestra las curvas de polarización a 1600 rpm para los electrocatalizadores, en donde el catalizador de 10% Pd/MnO₂ posee la mayor densidad de corriente. De las curvas de polarización se puede observar que las nanovarillas de MnO₂ muestran E_0 de 0.76 V, $E_{1/2}$ de 0.67 V y J_L de -3.69 mA cm⁻². Conforme se agregan las NPs de Pd al MnO₂ el $E_{1/2}$ se desplaza a valores más positivos de 0.70 V, 0.71 V, 0.76 V y 0.78 V para 1.0% Pd, 2.5% Pd, 5.0% Pd y 10.0% Pd, respectivamente.

Por otra parte, la J_L incrementa en un intervalo del 9% al 15%, cuando la carga de Pd incrementa del 1% al 5%. Sin embargo, cuando se incrementa al 10%, la J_L alcanza un incremento de alrededor del 28%, en comparación con las nanovarillas de MnO₂ sin decorar. Aunque se observa un buen incremento en la actividad catalítica para la RRO, debido a la incorporación de las partículas de Pd, no se puede ignorar el efecto del MnO₂ sobre la RRO, ya que exhibe buena actividad por sí solo. Con base en los parámetros catalíticos, el 10.0% Pd/MnO₂ reveló ser una excelente opción para un catalizador catódico en una aplicación potencial para AEMFC.

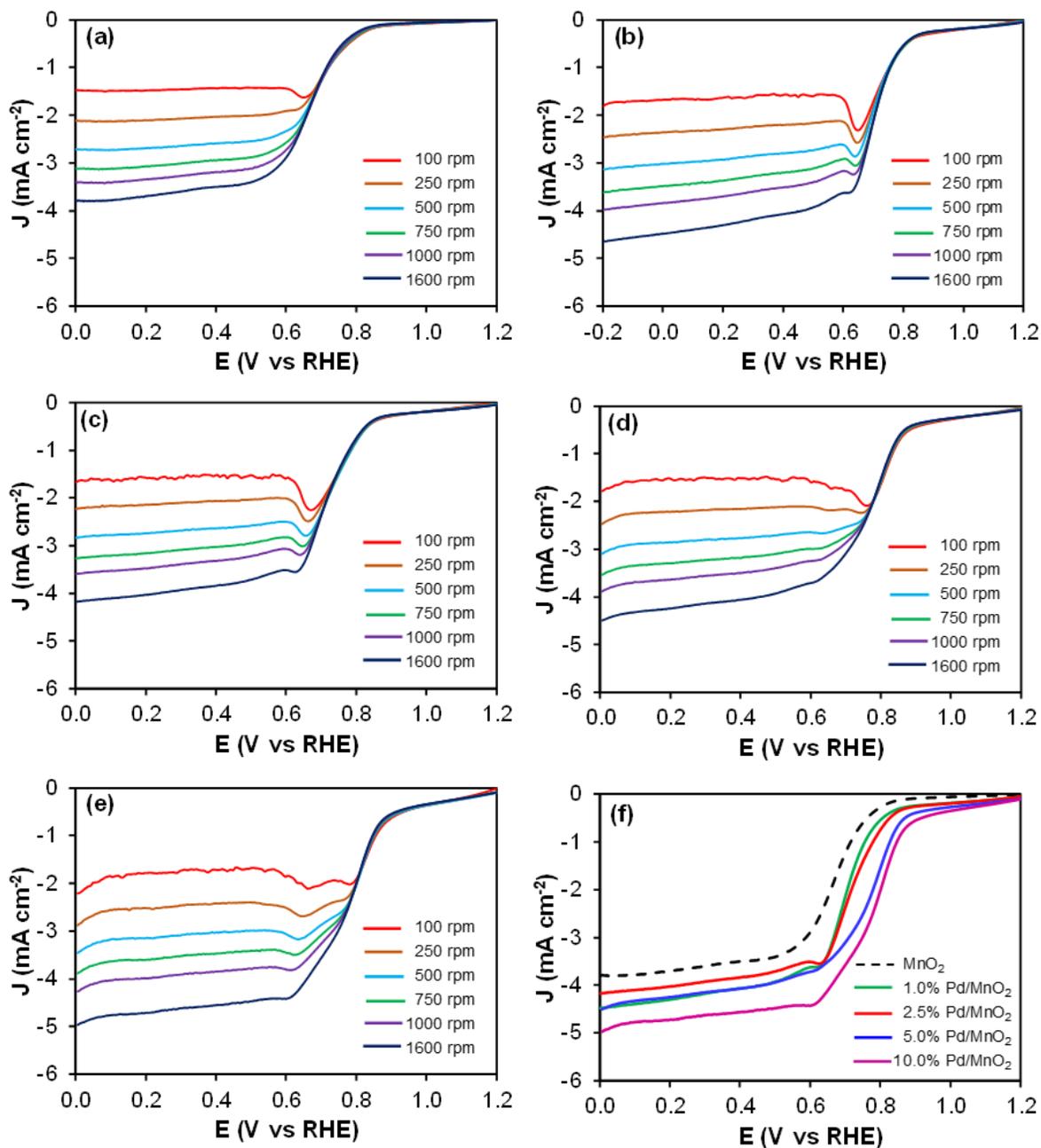


Figura 50. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO a diferentes velocidades de rotación en medio de NaOH 0.1 M para (a) MnO_2 , (b) 1.0% Pd/ MnO_2 , (c) 2.5% Pd/ MnO_2 , (d) 5.0% Pd/ MnO_2 , (e) 10.0% Pd/ MnO_2 , (f) comparación a 1600 rpm.

En la **Figura 51a**, muestra la comparación de los gráficos de Koutecky-Levich para las nanovarillas de MnO_2 y Pd/ MnO_2 a diferentes cargas de Pd. El número de electrones transferidos (n) para todos los catalizadores fue de aproximadamente cuatro, lo cual es una ventaja sobre la vía de dos electrones debido a la ausencia de

especies de H_2O_2 . Los valores de la constante cinética obtenidos a partir del intercepto del gráfico de Koutecky-Levich son de 0.0161 cm s^{-1} , 0.0177 cm s^{-1} y 0.0159 cm s^{-1} para las nanovarillas de MnO_2 , 1.0% Pd/ MnO_2 y 2.5% Pd/ MnO_2 , respectivamente. Para los electrocatalizadores con 5% y 10% de Pd, el valor fue de aproximadamente de 0.02 cm s^{-1} .

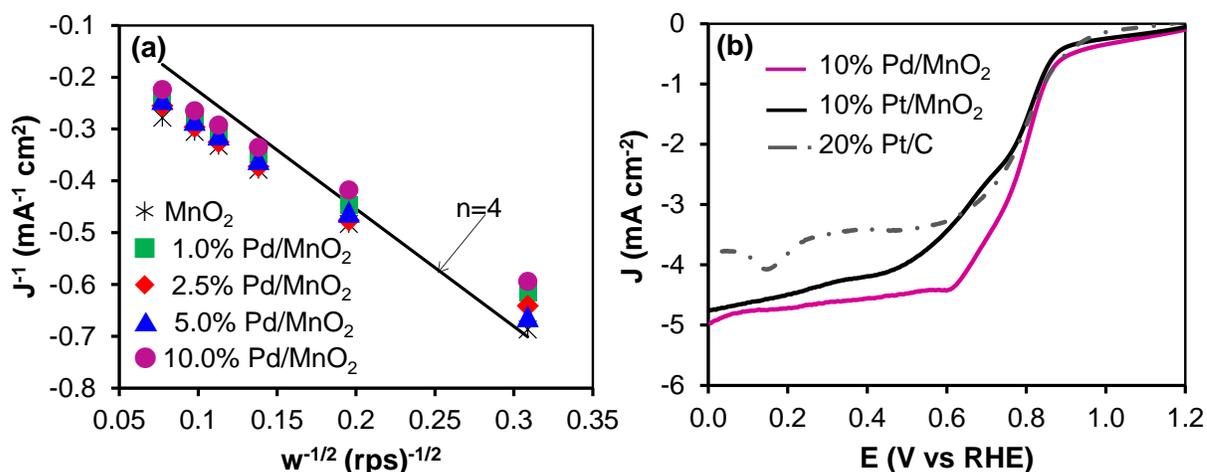


Figura 51. a) Gráficos de Koutecky-Levich obtenidos a partir de la RRO a 0.3 V vs RHE para MnO_2 , 1.0% Pd/ MnO_2 , 2.5% Pd/ MnO_2 , 5.0% Pd/ MnO_2 y 10.0% Pd/ MnO_2 y b) Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución NaOH 0.1 M saturada de O_2 a 1600 rpm para los catalizadores 10% Pd/ MnO_2 , 10% Pt/ MnO_2 y Pt/C.

En la **Tabla 14**, se muestra la actividad catalítica, parámetros cinéticos y las pendientes de Tafel de todos los electrocatalizadores para la RRO. Con la incorporación del 1.0% y 2.5% de Pd sobre las nanovarillas de MnO_2 , se calculó una pendiente de Tafel con un valor de 60 mV dec^{-1} , esto sugiere que el paso determinante para la RRO es la transferencia del primer e^- con la adsorción no ideal del O_2 en el electrocatalizador (Adsorción de Temkin). Bajo estas condiciones la entalpía de adsorción disminuye a medida que aumenta la cantidad de O_2 . Adicional, la incorporación del 5.0% y 10.0% de Pd incrementó la pendiente de Tafel a 85 mV dec^{-1} , sugiriendo un cambio en el paso determinante de la velocidad de reacción hacia una adsorción ideal del O_2 en el electrocatalizador (adsorción de Langmuir); bajo estas condiciones la entalpía de adsorción no varía cuando la cantidad de O_2 cambia.¹⁰⁷

Tabla 14. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los electrocatalizadores para la RRO basados en diferentes proporciones de Pd sobre MnO₂.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.2 V vs RHE}$ (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
MnO ₂	0.760	0.670	-3.69	1.61x10 ⁻²	33.2	1.26
1.0% Pd/MnO ₂	0.770	0.700	-4.30	1.77x10 ⁻²	59.7	1.28
2.5% Pd/MnO ₂	0.800	0.710	-4.03	1.59x10 ⁻²	60.5	1.29
5.0% Pd/MnO ₂	0.853	0.760	-4.25	2.04x10 ⁻²	74.7	1.35
10.0%Pd/MnO ₂	0.866	0.780	-4.72	1.95x10 ⁻²	84.7	1.35

A continuación, se evaluó el catalizador 10.0% Pt/MnO₂, como un estudio de referencia con respecto al catalizador 10.0% Pd/MnO₂. La **Figura 51b** muestra que el catalizador de Pt/MnO₂ presentó una menor actividad catalítica para la RRO comparado con el catalizador de Pd/MnO₂. El $E_{1/2}$ del catalizador de 10.0% Pd/MnO₂ es alrededor de 20 mV más positivo que el catalizador de 10.0% Pt/MnO₂, así como una mayor J_L . En la **Figura 51b**, además se muestra la actividad catalítica para la RRO del catalizador comercial de Pt/C, el catalizador de Pt/C posee una actividad ligeramente menor que el catalizador de Pd/MnO₂, el $E_{1/2}$ para ambos catalizadores es el mismo. Sin embargo, la J_L es aproximadamente 20% mayor para el catalizador de Pd/MnO₂ comparado al catalizador comercial.

5.5.5 Actividad electrocatalítica para la ROH de las nanovarillas decoradas

En la **Figura 52a-d**, se muestra las curvas de polarización para la ROH de los electrocatalizadores Pd/MnO₂ con diferentes cargas de Pd. Las curvas de polarización de los materiales mostraron las tres regiones asociadas con la condición límite de transporte de masa, (i) la primera región se caracteriza por el aumento de la J_L con el potencial (región cinética), el análisis de la pendiente de Tafel se realiza en esta región. (ii) La segunda región es la región mixta, donde la J aumenta con el potencial y la velocidad de rotación. (iii) La tercera región en donde se realiza el análisis de Koutecky-Levich, donde la J es independiente del potencial pero varía con la velocidad de

rotación del electrodo. Es esencial señalar que el MnO₂ monocristalino no exhibe las condiciones limitantes de transporte de masa, lo que está relacionado con la falta de respuesta catalítica hacia la ROH.

Para evaluar la actividad catalítica de los materiales Pd/MnO₂, se midieron los anteriores parámetros que para la RRO (E_0 , $E_{1/2}$ y J_L). El catalizador con 2.5% de Pd presenta la mayor J medida a 1.1 V vs RHE (**Figura 52e**). Conforme se incrementó la carga de Pd se observa que los E_0 y $E_{1/2}$ disminuyeron, lo cual se puede relacionar con una menor energía de activación.

El análisis de Koutecky-Levich muestra un comportamiento lineal entre el inverso de la densidad de corriente y el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo. Lo que muestra que los catalizadores siguen el mismo mecanismo para la ROH (**Figura 52f**).

Tabla 15. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los electrocatalizadores para la ROH basados en diferentes proporciones de Pd sobre MnO₂.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.85 \text{ V vs RHE}}$ (mA cm ⁻²)	J_k (mA cm ⁻²)	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
1.0% Pd/MnO ₂	0.260	0.670	1.88	6.20	55.8	32.30
2.5% Pd/MnO ₂	0.160	0.508	2.92	8.55	34.8	33.11
5.0% Pd/MnO ₂	0.125	0.384	2.61	6.68	35.0	41.56
10.0% Pd/MnO ₂	0.098	0.279	2.33	6.18	35.0	10.43

La **Tabla 15** muestra un resumen de E_0 , $E_{1/2}$, J_L , y J_k para los electrocatalizadores sintetizados. Se observa que para las cargas de 2.5%, 5.0% y 10.0% de Pd se tiene un valor de la pendiente de Tafel de 35 mV dec⁻¹, el cual incrementó a 55 mV cuando se tiene una carga del 1.0%; esto se asocia con el paso determinante de la reacción (RDS, por sus siglas en inglés) para la ROH, el incremento del valor se le ha relacionado con el aumento de la barrera energética para la reacción. La **Tabla 15** incluye la densidad de J_0 de los catalizadores basados en Pd, en donde un valor alto

de J_0 está asociado con un proceso de alta velocidad cinética de las reacciones. De todos los catalizadores basados en Pd, el 5.0% Pd/MnO₂ exhibió los parámetros cinéticos y de mecanismos más competitivos, lo que reveló a este catalizador como uno de los materiales más prometedores para su uso como catalizador anódico.

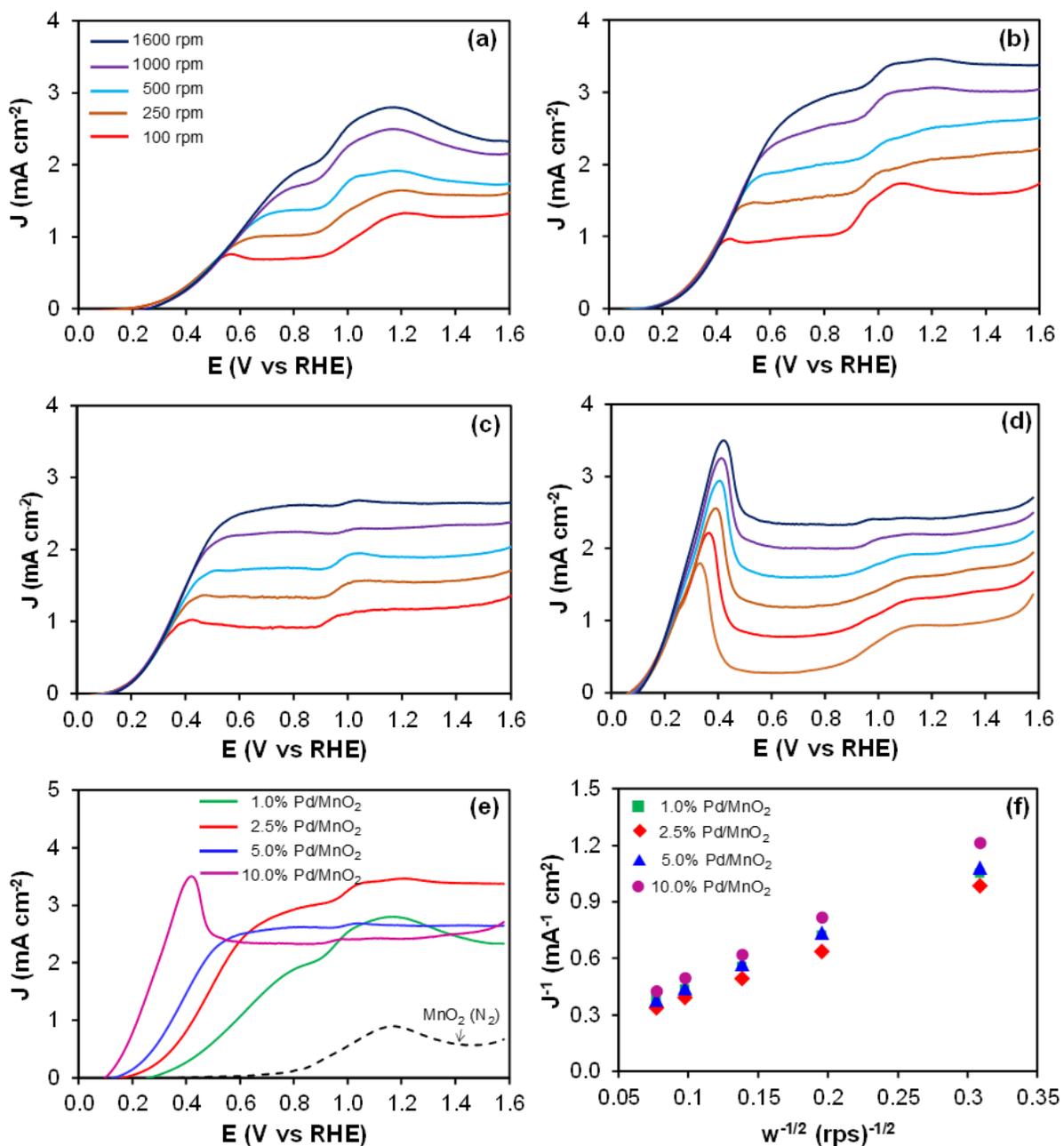


Figura 52. Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución de NaOH 0.1 M a diferentes velocidades de rotación para (a) 1.0% Pd/MnO₂, (b) 2.5% Pd/MnO₂, (c) 5.0% Pd/MnO₂, (d) 10.0% Pd/MnO₂, (e) comparación at 1600 rpm y (f) Comparación de los gráficos Koutecky-Levich a 0.85 V vs RHE para todos los electrocatalizadores.

Conjuntamente, se sintetizó el catalizador Pt/MnO₂ con el fin de compararse con el catalizador de Pd/MnO₂ y el catalizador comercial de Pt/C. En la **Figura 53**, se muestra las curvas de polarización de los tres materiales. En donde se puede observar que ambos catalizadores de Pt/C y Pt/MnO₂, los cuales muestran un $E_{1/2}$ de 0.09 V, el cual es 145 mV menor que el del Pd/MnO₂, pero la densidad de corriente del catalizador de Pt/MnO₂ mostró un valor de J_L 1.4 veces menor que el obtenido por el catalizador con Pd. El catalizador de Pt/C mostró un valor J_L 1.18 veces mayor que el valor obtenido con el catalizador de Pd/MnO₂. La actividad del catalizador de Pt/C es consistente con lo reportado por la gráfica teórica de Trasatti, donde el Pt exhibe la mayor densidad de corriente de intercambio J_0 para la ROH/REH.¹⁴

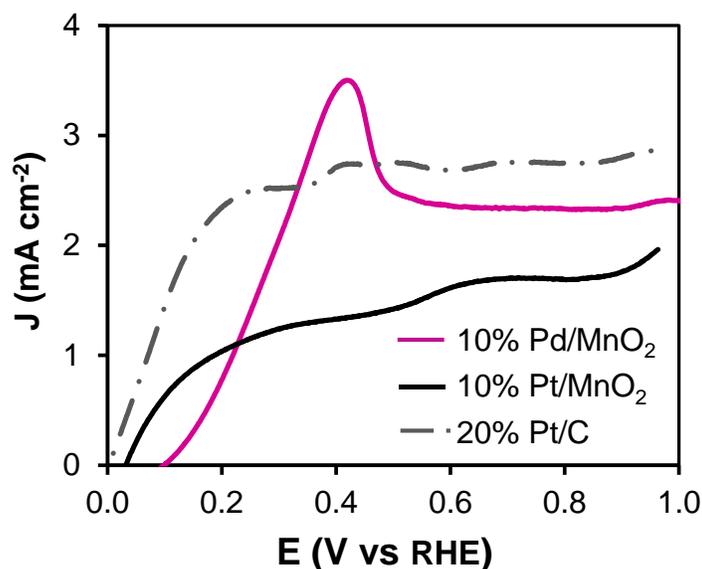


Figura 53. Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución de NaOH 0.1 M saturada en H₂ a 1600 rpm para los catalizadores 10% Pd/MnO₂, 10% Pt/MnO₂ y 20% Pt/C.

5.6 Decorado de las nanovarillas de MnO₂ usando diferentes variantes en la síntesis.

Estableciendo la morfología del MnO₂ (nanovarillas), la mejor condición de carga del metal (10% Pd) y la temperatura de calcinación de 400 °C, se probó el efecto de modificar condiciones en las variables de síntesis de las NPs para los electrocatalizadores monometálicos.

5.6.1 ICP para catalizadores Pd usando diferentes variantes en la síntesis.

Para determinar la carga de Pd depositada sobre la superficie de las nanovarillas de MnO₂ se realizó el análisis de la composición de los electrocatalizadores a través de ICP-AES. La **Tabla 16** muestra los resultados de ICP-AES obtenidos cuando se varían las condiciones de síntesis. Se puede observar un efecto de la carga depositada y las condiciones de la síntesis. Esto se relaciona con su actividad catalítica para la RRO y ROH (sección 5.6.2 y 5.6.3)

Tabla 16. Resultados de ICP para los electrocatalizadores de Pd sintetizados con diferentes variantes en la síntesis.

<i>Catalizador</i>	<i>% Metal</i>
Pd/MnO ₂	15.4
Pd/ τ MnO ₂	9.4
Pd/ τ MnO ₂ -RH	1.2
Pd/ τ MnO ₂ -12h	14.6
Pd/ τ MnO ₂ -CDS	9.3

5.6.2 Actividad catalítica para la RRO de las nanovarillas de MnO₂ decoradas con Pd.

Anteriormente, se estableció que la deposición de las NPs de Pd sobre la superficie de las nanovarillas de MnO₂, mostraron un desempeño mejorado de la actividad tanto para la RRO, como la ROH. Además, se encontró que con la calcinación del MnO₂ a 400 °C se logró obtener un incremento en la actividad catalítica para la RRO, en donde este incremento es atribuido al aumento de la cantidad de defectos en la estructura del material. Con base a esto se planteó la síntesis de NPs de Pd (en proporción de 10%) sobre el MnO₂ calcinado a 400 °C, con el fin de ver si el calcinado del MnO₂ favorece la actividad electrocatalítica, este material se etiquetó como Pd/ τ MnO₂.

En la **Figura 54a**, se muestra las curvas de polarización a 1600 rpm para la RRO de los electrocatalizadores basados en NPs de Pd soportados sobre MnO₂ sin calcinar (Pd/MnO₂) y NPs de Pd soportados sobre MnO₂ calcinado (Pd/ τ MnO₂), además del electrocatalizador calcinado después de la deposición de las NPs de Pd (Pd/MnO₂

CDS). Conjuntamente, en la **Tabla 17**, se muestran los parámetros cinéticos y pendientes Tafel. Cuando se depositan las NPs de Pd sobre el MnO₂ calcinado se obtiene un incremento en la J_L de alrededor más del 40% y un desplazamiento del $E_{1/2}$ de 31 mV hacia valores más positivos. Mientras que cuando se realizó la calcinación después de la síntesis de Pd/MnO₂, se obtiene un ligero aumento en la densidad de corriente con respecto al material sin calcinar, pero no se encontró una mejora en el $E_{1/2}$.

En la **Figura 54b** se muestran las curvas de polarización a 1600 rpm. Los resultados mostraron que ninguna de estas variantes favoreció la actividad electrocatalítica para la RRO. Cuando el Pd se incorporó en la reacción de hidrotermal, se obtiene un ligero incremento en la J_L (alrededor del 14%) con respecto al material sin calcinar, sin embargo, el potencial de media onda se ve desplazado hacia potenciales negativos (alrededor de 126 mV). Con base a los parámetros obtenidos de la RRO se encontró que la mejor opción para la deposición de las NPs de Pd se da sobre el MnO₂ calcinado a 400 °C.

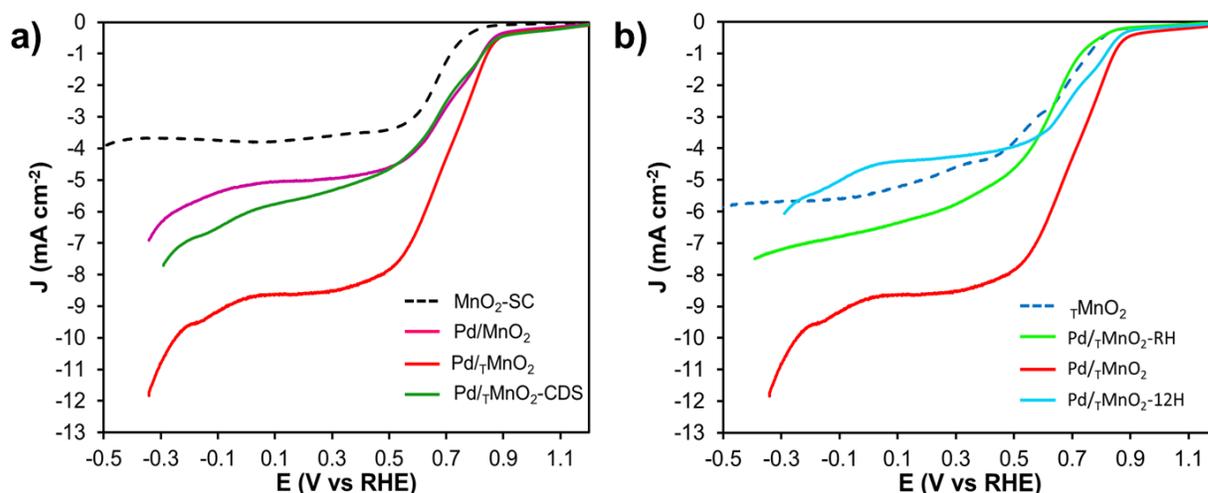


Figura 54. Voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm para la RRO de a) MnO₂, MnO₂ calcinado (τ MnO₂) y los catalizadores de NPs de Pd depositadas sobre MnO₂ sin calcinar (Pd/MnO₂) y calcinado (Pd/ τ MnO₂) y catalizador (Pd/MnO₂ CDS) obtenido calcinando el catalizador Pd/MnO₂. b) τ MnO₂, el catalizador donde el Pd se incorporó en la síntesis hidrotermal del MnO₂ (Pd/ τ MnO₂ RH) y el catalizador obtenido impregnando el precursor metálico antes de la síntesis (Pd/ τ MnO₂ 12H).

También se exploró algunas variantes en la síntesis, como el incorporar el Pd durante el proceso de síntesis de MnO₂ (Pd/MnO₂ RH), después se le dio tratamiento térmico para obtener Pd/τMnO₂ RH. Otra variante explorada fue impregnar el precursor metálico sobre las nanovarillas de τMnO₂ antes de realizar la síntesis del catalizador (Pd/τMnO₂ 12H).

Tabla 17. Parámetros cinéticos obtenidos para la RRO de los catalizadores Pd/MnO₂ sintetizados mediante diferentes variantes en la síntesis.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.3\text{ V vs RHE}}$ (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
MnO ₂	0.760	0.670	-3.68	1.61x10 ⁻²	33.2	1.26
MnO ₂ -400 °C	0.820	0.700	-5.68	1.59x10 ⁻²	78.5	1.08
Pd/MnO ₂	0.889	0.710	-4.97	1.95x10 ⁻²	72.8	1.08
Pd/τMnO ₂	0.910	0.731	-8.49	1.60x10 ⁻²	72.5	1.04
Pd/τMnO ₂ -CDS	0.867	0.700	-5.31	2.22x10 ⁻²	36.1	1.13
Pd/τMnO ₂ -12H	0.863	0.726	-4.25	1.58x10 ⁻²	71.7	1.09
Pd/τMnO ₂ -RH	0.763	0.640	-5.77	2.88x10 ⁻²	78.6	1.09

5.6.3 Actividad catalítica para la ROH de las nanovarillas de MnO₂ decoradas con Pd usando diferentes variantes en la de síntesis.

En la **Figura 55**, muestra las curvas de polarización para la ROH de los electrocatalizadores Pd/τMnO₂ sintetizados mediante diferentes variantes en la síntesis (Pd/τMnO₂ RH, Pd/τMnO₂-CDS, Pd/τMnO₂-12H y Pd/τMnO₂). Para evaluar la actividad catalítica de los materiales Pd/τMnO₂ se midieron los mismos parámetros que para la RRO (E_0 , $E_{1/2}$ y J_L). El catalizador Pd/τMnO₂-12H presentó la mayor J_L (**Figura 55**). Sin embargo, dicho catalizador (Pd/τMnO₂) exhibió un E_0 y $E_{1/2}$ menor, lo cual se puede relacionar con la disminución de la energía de activación. Por otra parte, se puede observar que la adición de la sal de Pd a la síntesis hidrotermal no tiene un

efecto positivo para la ROH, lo cual se podría atribuir a la formación de óxidos en la superficie del MnO₂.

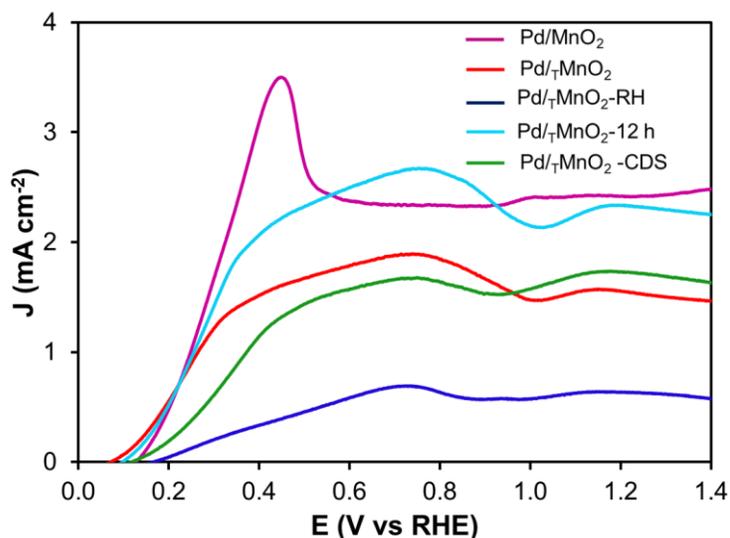


Figura 55. Voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm para la ROH en una solución de NaOH 0.1 M saturada en H₂ para los catalizadores de Pd sintetizados con diferentes variantes en la síntesis.

En la **Tabla 18**, muestra un resumen de los parámetros cinéticos para los electrocatalizadores sintetizados. Se observa que los catalizadores presentan valores de pendiente de Tafel cercanas a 80 mV, lo cual correspondería a un incremento en el valor relacionado con el aumento de la barrera de energía para la reacción. La **Tabla 18** también incluye la J_0 de los catalizadores, en donde valores altos de J_0 están asociados con un proceso de alta velocidad cinética. Con base a los parámetros cinéticos de los catalizadores se encontró que la deposición de las NPDs de Pd sobre el soporte de MnO₂ calcinado es la mejor opción, convirtiéndolo un buen candidato como catalizador anódico con una aplicación potencial para AEMFC.

Tabla 18. Parámetros cinéticos obtenidos para la ROH de los catalizadores Pd/MnO₂ sintetizados mediante diferentes variantes en la síntesis.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.85 \text{ V vs RHE}}$ (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
Pd/MnO ₂	0.098	0.279	2.33	1.15x10 ⁻²	35.0	10.43
Pd/τMnO ₂	0.110	0.233	1.77	1.60x10 ⁻²	74.5	9.39
Pd/τMnO ₂ -RH	0.234	0.388	1.59	1.60x10 ⁻²	79.1	9.34
Pd/τMnO ₂ -12 H	0.127	0.273	2.57	1.09x10 ⁻²	80.3	9.48
Pd/τMnO ₂ .CDS	0.168	0.348	0.59	1.15x10 ⁻²	86.6	9.44

5.7 Decorado de las nanovarillas de MnO₂ con diferentes metales

También se evaluó el desempeño de las nanovarillas de MnO₂, al decorarse con otros metales como p. ej., Ag, Cu, Co, Fe, Ni, Pd y Pt, para esto se fijaron las siguientes condiciones; el MnO₂ se calcinó a 400 °C, se mantuvo una carga teórica del metal no noble de 10% (%p/p), y la síntesis se realizó mediante reducción directa.

5.7.1 Análisis ICP para catalizadores con diferentes metales

Se realizó el análisis de la composición de metales por ICP-AES para medir el contenido metálico depositado sobre las nanovarillas del MnO₂. La **Tabla 19** muestra el porcentaje en peso de los metales depositados sobre el MnO₂.

Tabla 19. Resultados de ICP para los electrocatalizadores monometálicos.

Catalizador	% Metal
Pd/τMnO ₂	9.4
Pt/τMnO ₂	11.5
Fe/τMnO ₂	14.7
Ag/τMnO ₂	15.0
Co/τMnO ₂	10.6
Cu/τMnO ₂	15.9
Ni/τMnO ₂	7.3

5.7.2 Actividad catalítica para la RRO de las nanovarillas de MnO₂ decoradas con diferentes metales

Se realizó la deposición de NPs de Fe, Co, Ni, Ag y Cu sobre MnO₂ calcinado a 400 °C. En la **Figura 56a y Figura 56b**, se muestran las curvas de polarización para la RRO de los catalizadores obtenidos con la deposición de los diferentes metales. Como se puede observar, la incorporación de NPs sobre la superficie del MnO₂ calcinado tiene un efecto positivo en el valor de J_L y solo en algunos casos en el $E_{1/2}$. En la **Tabla 20** muestra la actividad catalítica, los parámetros cinéticos y las pendientes de Tafel de estos electrocatalizadores. En el caso de las pendientes de Tafel se obtuvieron valores cercanos a 80 mV, lo que corresponde a una cinética de primer orden, con la transferencia del primer e^- del electrocatalizador a la molécula de O₂ quimisorbida en la superficie del electrodo. Los catalizadores presentaron valores de J_0 cercanos a la unidad, como se sabe J_0 es una medida del balance de cargas en el electrodo y las especies redox en solución, en el potencial de equilibrio. Es decir, un valor pequeño de J_0 , indica que existe baja actividad interfacial y se requiere un gran sobre potencial para alcanzar una corriente farádica, mientras que un valor mayor indica que se requiere un mínimo sobre potencial para alcanzar dicha corriente.

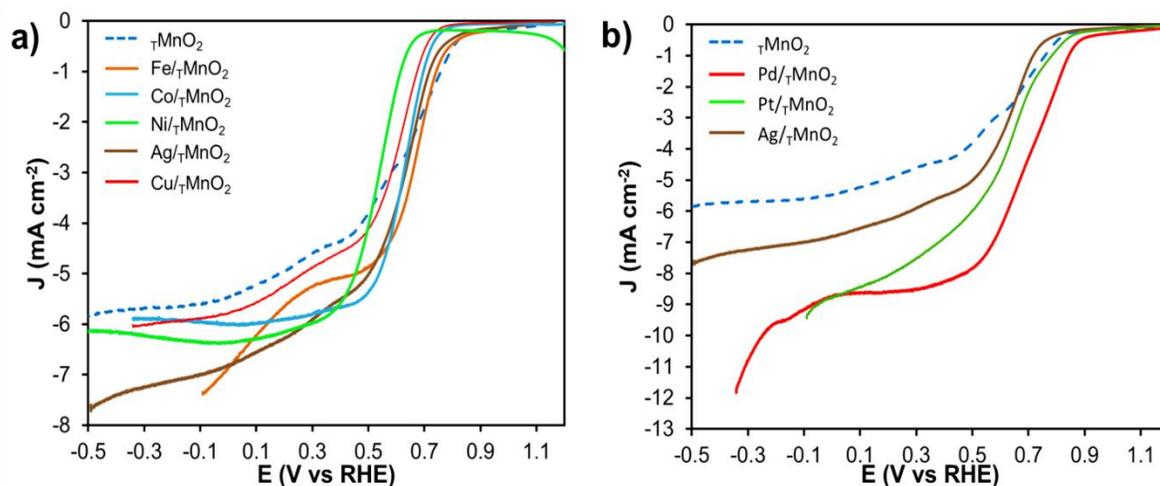


Figura 56. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O₂ a 1600 rpm para los catalizadores a) diferentes metales y b) comparativo.

Tabla 20. Parámetros cinéticos obtenidos para la RRO de los diferentes metales empleados.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.3 \text{ V vs RHE}}$ (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
MnO ₂ -400 °C	0.820	0.700	-5.68	1.59x10 ⁻²	78.5	1.08
Pd/γMnO ₂	0.910	0.7315	-8.49	1.60x10 ⁻²	72.5	1.04
Pt/γMnO ₂	0.813	0.662	-5.16	1.99x10 ⁻²	77.2	1.09
Fe/γMnO ₂	0.776	0.700	-4.48	1.82x10 ⁻²	70.7	1.03
Ag/γMnO ₂	0.750	0.635	-4.61	2.08x10 ⁻²	69.2	1.12
Co/γMnO ₂	0.738	0.617	-5.78	3.16x10 ⁻²	70.7	1.09
Cu/γMnO ₂	0.723	0.620	-4.87	2.32x10 ⁻²	70.9	1.12
Ni/γMnO ₂	0.640	0.586	-5.97	3.38x10 ⁻²	73.5	1.04

5.7.3 Actividad catalítica para la RRO de electrocatalizadores bimetalicos con diferentes metales.

Una vez sintetizados los materiales monometalicos de los diferentes metales, se procedió a la deposición de las NPs de Pd sobre la superficie del MnO₂ decorado con las NPs de los otros metales. La **Figura 57** muestra las curvas de polarización para la RRO a 1600 rpm, como se puede observar pese a que se logra la deposición de las NPs de ambos metales sobre la superficie de las nanovarillas del MnO₂ no se obtiene un incremento en el valor de la J_L . La **Tabla 21** muestra los parámetros cinéticos obtenidos para los catalizadores bimetalicos, en donde el catalizador de PdCo presenta buenos resultados, sin embargo, los valores de J_L y E_0 son menores al de PdAg. Para todos los catalizadores bimetalicos el número de electrones transferidos fue de cuatro y el valor de la pendiente de Tafel fue cercano a 80 mV dec⁻¹.

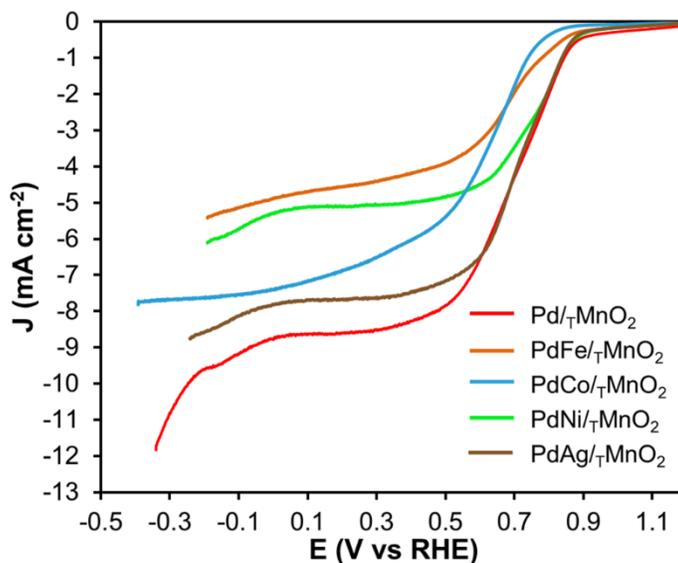


Figura 57. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O₂ a 1600 rpm para los catalizadores bimetalícos.

Tabla 21. Parámetros cinéticos obtenidos para la RRO de los electrocatalizadores bimetalícos de Pd con diferentes metales.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.3 \text{ V vs RHE}}$ (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
Pd/TMnO ₂	0.910	0.7315	-8.49	1.60x10 ⁻²	72.5	1.04
PdFe/TMnO ₂	0.850	0.693	-4.40	1.82x10 ⁻²	68.5	1.10
PdAg/TMnO ₂	0.872	0.743	-7.60	3.34x10 ⁻²	71.1	1.09
PdCo/TMnO ₂	0.823	0.626	-6.51	3.37x10 ⁻²	71.9	1.11
PdNi/TMnO ₂	0.899	0.784	-5.07	2.02x10 ⁻²	78.3	1.09

5.7.4 Actividad catalítica para la ROH de electrocatalizadores bimetalícos con diferentes metales.

La **Figura 58** muestra las curvas de polarización para la ROH de los catalizadores obtenidos, como se puede observar la incorporación de NPs sobre la superficie de las nanovarillas del MnO₂ calcinado tiene un efecto positivo en el valor de la J_L y solo en algunos casos en el $E_{1/2}$ al compararse con el material sin las NPs. Aunque, al emplear otros metales como Fe, Co o Ni, no se mejoran los parámetros cinéticos como J_0 , E_0

ó $E_{1/2}$ como con el catalizador de Ag, no se descarta como potencial catalizador debido a que se logra la deposición de las NPs sobre la superficie de las nanovarillas del MnO_2 . En la **Tabla 22** se muestra la actividad catalítica, los parámetros cinéticos y las pendientes de Tafel de estos electrocatalizadores. En el caso de las pendientes de Tafel se obtuvieron valores cercanos a 80 mV.

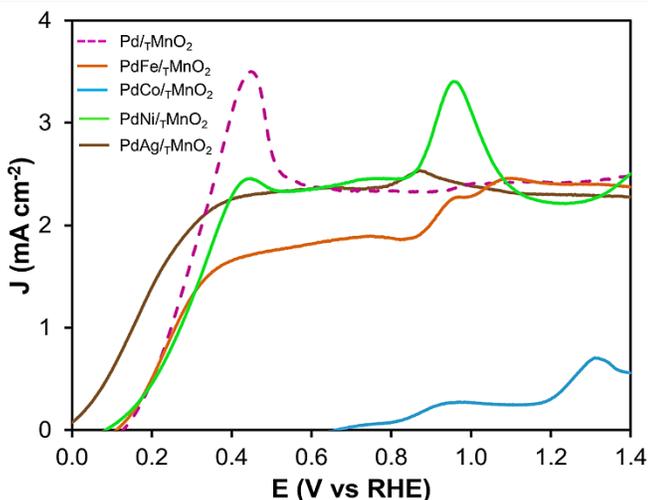


Figura 58. Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución de NaOH 0.1 M saturada en H_2 a 1600 rpm para los catalizadores bimetalicos con diferentes metales.

Tabla 22. Parámetros cinéticos obtenidos para la ROH de los electrocatalizadores bimetalicos de Pd con diferentes metales.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.85 V vs}$ RHE (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
Pd/TMnO ₂	0.098	0.279	2.33	1.60x10 ⁻²	35.0	10.43
PdFe/TMnO ₂	0.137	0.246	1.87	1.03x10 ⁻²	74.4	9.47
PdAg/TMnO ₂	0.125	0.243	1.89	1.00x10 ⁻²	75.6	9.45
PdCo/TMnO ₂	0.827	0.835	0.14	1.06x10 ⁻²	71.2	9.25
PdNi/TMnO ₂	0.121	0.326	2.49	1.15x10 ⁻²	72.8	9.48

5.7.5 ICP para catalizadores bimetalicos de Ag con variaciones en la síntesis

A partir de los resultados obtenidos en la sección 5.7.3 y 5.7.4 se planteó el uso de la Ag como un segundo metal para decorar la superficie de las nanovarillas del MnO₂.

En la **Tabla 23**, se muestran los resultados de análisis composicional a través de ICP-AES de los catalizadores bimetalicos, sintetizados por diferentes estrategias. Para el catalizador sintetizado mediante la estrategia 1, se obtiene una carga de Ag del 15% y una carga de Pd del 12%. En el caso del catalizador E₃, se observa una disminución en el contenido de Ag, consecuencia del emplear temperatura en la síntesis (~70°C), en donde la disminución de la carga de Ag se puede atribuir a una redisolución de la misma en el solvente durante la síntesis del catalizador bimetalico.

Tabla 23. Resultados de ICP para los electrocatalizadores

Catalizador	% Ag	% Pd
Pd/Ag- τ MnO ₂ -R	15.5	12.5
Pd/Ag- τ MnO ₂ -RT	20.0	12.6
Pd/Ag- τ MnO ₂ -ER	7.9	14.1
Pd/Ag- τ MnO ₂ -ERT	0.0	13.0

5.7.6 Área superficial y análisis de porosidad de los catalizadores bimetalicos

El área superficial, el tamaño de poro y volumen de poro de los materiales de MnO₂ con diferentes morfologías se investigaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de N₂. La **Figura 59** muestra las isotermas para las diferentes nanoestructuras de MnO₂ en el intervalo 0.05-1.0 P/P₀. En el caso de los tres materiales las isotermas concuerdan con una isoterma tipo IV con una histéresis H₃, lo que indica la existencia de poros en forma de hendidura según la clasificación IUPAC.⁸⁵ La distribución del tamaño de poro del análisis de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) muestra que todos los materiales exhiben mesoporos que van desde los 2 nm hasta a los 8 nm.

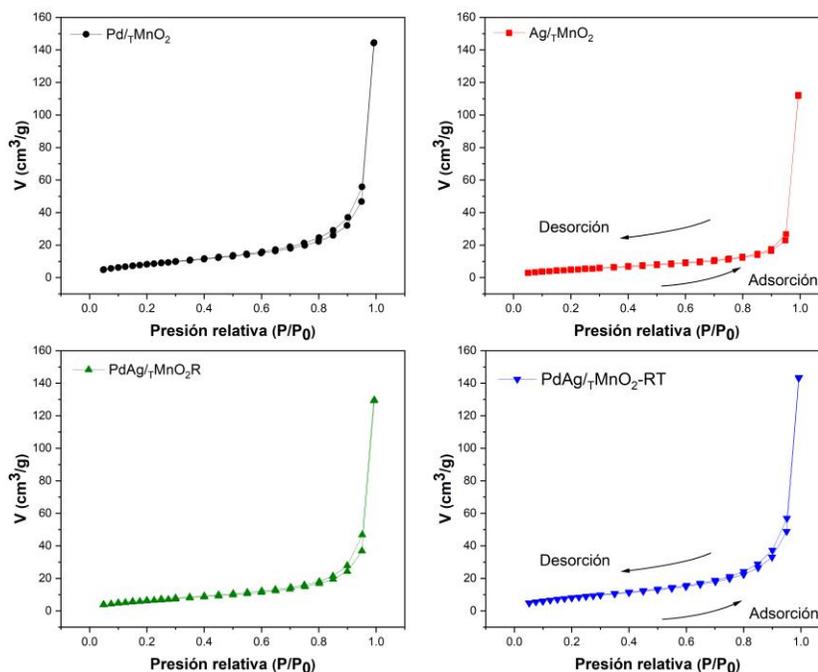


Figura 59. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los catalizadores bimetalícos.

En la **Tabla 24**, se muestran los datos relacionados con el área superficial BET, el volumen de poro y el tamaño de poros para las diferentes muestras. Como se puede observar el decorado el γ MnO₂ con NPs de Ag incrementa el área superficial alrededor de un 30%. Por otra parte, cuando se depositan las NPs de Pd se obtiene un incremento del área superficial específica de aproximadamente dos veces mayor que el MnO₂. El aumento del área superficial específica presenta una ventaja ya que al contar con una mayor área superficial se cuentan con más sitios activos donde se pueden llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción.

Tabla 24. Área superficial, tamaño de poro y volumen de poro para las nanoestructuras de MnO₂.

Muestra	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
γ MnO ₂	13.82	1.53	0.12
Ag/ γ MnO ₂	18.86	1.53	0.17
Pd/ γ MnO ₂	31.97	1.53	0.20
Pd/Ag- γ MnO ₂ -R	24.17	1.53	0.20
Pd/Ag- γ MnO ₂ -RT	31.69	1.70	0.22

5.7.7 Difracción de rayos-X para los catalizadores bimetálicos decorados

La **Figura 60** muestra los difractogramas obtenidos para los electrocatalizadores decorados. En todos los materiales, la indexación de los picos de intensidad coincide con los planos de la fase β -MnO₂ a $2\theta = 27^\circ, 37^\circ, 42^\circ, 57^\circ, 58^\circ, 60^\circ, 66^\circ$ y 73° , las cuales corresponden a los planos de difracción (110), (101), (200), (111), (121), (211), (220) y (112), respectivamente, que ajustan con la tarjeta 1514101 de la ICSD ID. Para el material con Ag se localizaron tres picos a $26^\circ, 38^\circ$ y 64° de 2θ , los cuales coinciden con los planos (210), (111) y (220) del JCPDS No. 02-109. Finalmente, para el Pd se encontraron dos picos a 40° y 68° de 2θ ($^\circ$), los cuales coinciden con los planos (111) y (220) del Pd (JCPDS No. 05-0681, grupo espacial P2_{1/C}). En el caso de los materiales bimetálicos, se observa la presencia de los picos correspondientes para la Ag y el Pd. Finalmente, se observa una disminución en la intensidad de los picos para el material PdAg/TMnO₂ RT al compararse con el catalizador sintetizado a temperatura ambiente (PdAg/TMnO₂ R).

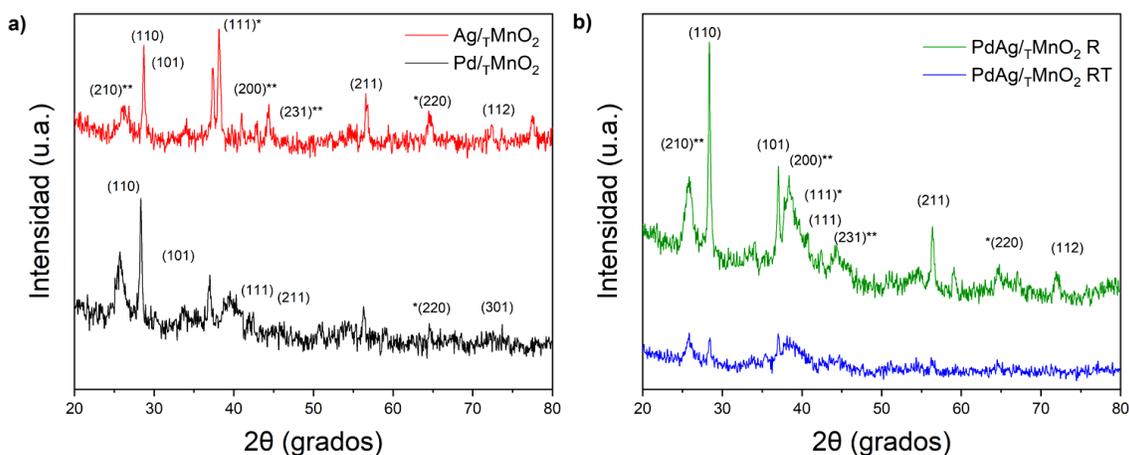


Figura 60. Difractogramas de los materiales de MnO₂ para los catalizadores bimetálicos mediante diferentes variantes de síntesis.

5.7.8 Actividad catalítica para la RRO de los electrocatalizadores bimetálicos de PdAg

Se seleccionó Ag como primer metal a explorar en la síntesis de electrocatalizadores bimetálicos debido a que el catalizador monometálico presentó buena actividad para la RRO.

Las curvas de polarización a 1600 rpm para la RRO de los electrocatalizadores bimetalicos PdAg/MnO₂ se muestran en la **Figura 61a y Figura 61b**. En estas figuras, se puede observar que la adición de las NPs de Pd muestra una mejora principalmente en la J_L , independiente de la estrategia usada para la obtención de los catalizadores. En la **Figura 61a y Figura 61b**, se puede observar que el usar temperatura en la síntesis de catalizador tiene un efecto positivo en el $E_{1/2}$ y en el E_0 . El catalizador PdAg/ τ MnO₂-R (T_{amb} y una sola adición del NaBH₄) se obtuvo un $E_{1/2}$ de 0.64 V y J_L de -8.40 mA cm⁻². Mientras que para el catalizador PdAg/ τ MnO₂-ER (T_{amb} y adiciones de NaBH₄ en intervalos de tiempo) se encontró un aumento en J_L de más del 20% y no hubo una mejora en el $E_{1/2}$. Con el PdAg/ τ MnO₂ RT ($T_{120}^{\circ}C$ y una adición de NaBH₄) hay un desplazamiento del $E_{1/2}$ de 100 mV con respecto a Ag/ τ MnO₂ y de 95 mV con respecto a PdAg/ τ MnO₂-R. Por otra parte, el catalizador PdAg/ τ MnO₂-ERT mostró un E_0 muy cercano al del catalizador de Pd/ τ MnO₂.

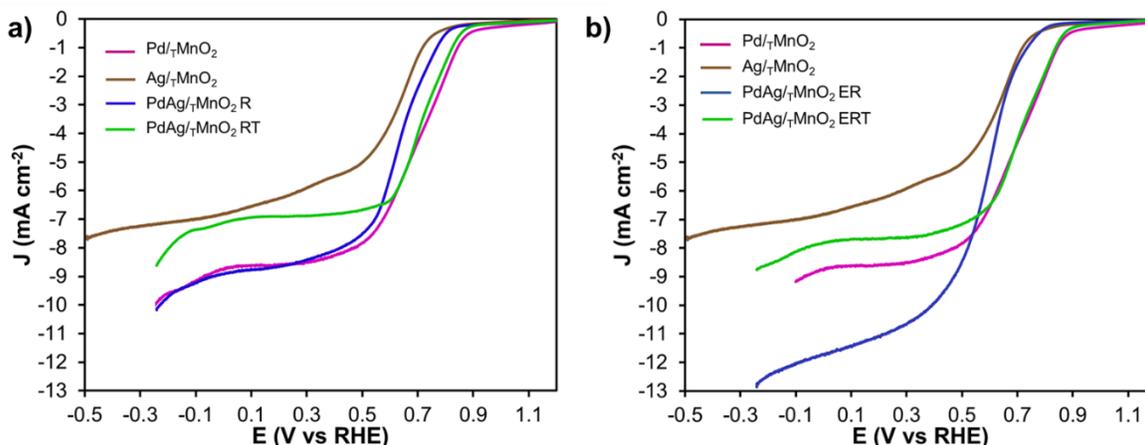


Figura 61. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O₂ a 1600 rpm para los catalizadores bimetalicos mediante diferentes variantes de síntesis.

En la **Tabla 25**, se muestran los parámetros cinéticos y las pendientes de Tafel para la RRO de los electrocatalizadores PdAg/ τ MnO₂ sintetizados con diferentes estrategias. Los valores de la pendiente de Tafel son cercanos a 80 mV dec⁻¹, indicando una adsorción ideal del oxígeno en el electrocatalizador (adsorción de Langmuir); en donde bajo estas condiciones la H_{ads} no varía cuando la cantidad de O₂ cambia. En base a los parámetros catalíticos, se observa que el emplear intervalos en la adición del NaBH₄, resulta ser una buena opción para mejorar las propiedades

catalíticas para la RRO y a su vez esto nos permite encontrar un catalizador catódico con una aplicación potencial para AEMFC.

Tabla 25. Parámetros cinéticos obtenidos para la RRO de los materiales sintetizados mediante diferentes formas.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.3\text{ V vs RHE}}$ (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
Ag/τMnO ₂	0.750	0.635	-4.61	2.08x10 ⁻²	69.2	1.12
Pd/τMnO ₂	0.910	0.732	-8.49	1.60x10 ⁻²	72.5	1.04
PdAg/τMnO ₂ -R	0.776	0.640	-8.40	3.85x10 ⁻²	67.1	1.10
PdAg/τMnO ₂ -RT	0.800	0.619	-10.64	5.63x10 ⁻²	79.1	1.10
PdAg/τMnO ₂ -ER	0.870	0.735	-6.87	3.23x10 ⁻²	75.3	1.09
PdAg/τMnO ₂ -ERT	0.872	0.743	-7.60	3.34x10 ⁻²	71.1	1.09

5.7.9 Actividad catalítica para la ROH de los electrocatalizadores bimetálicos PdAg sintetizados mediante variaciones en la síntesis.

La **Figura 62** muestra las curvas de polarización para la ROH a 1600 rpm para los electrocatalizadores bimetálicos de PdAg/τMnO₂ sintetizados mediante diferentes estrategias. Como se puede observar, los catalizadores bimetálicos PdAg/τMnO₂ presentan un $E_{1/2}$ menores comparados con el catalizador monometálico Pd/MnO₂, inclusive el catalizador de PdAg/τMnO₂-RT presenta el mayor valor de densidad de corriente y un potencial de media onda menor.

En la **Tabla 26**, se muestra un resumen de los parámetros cinéticos (E_0 , $E_{1/2}$, J_L , y J_k) para los electrocatalizadores bimetálicos sintetizados en comparación con el catalizador Pd/MnO₂. Se observa que los catalizadores presentan valores de pendiente de Tafel cercanas a 80 mV. A partir de los resultados obtenidos se encontró que la síntesis del catalizador bimetálico mediante la estrategia tres (PdAg/τMnO₂-RT),

es decir, haciendo la síntesis del material bimetalico a 70 °C es una estrategia para catalizadores anódicos.

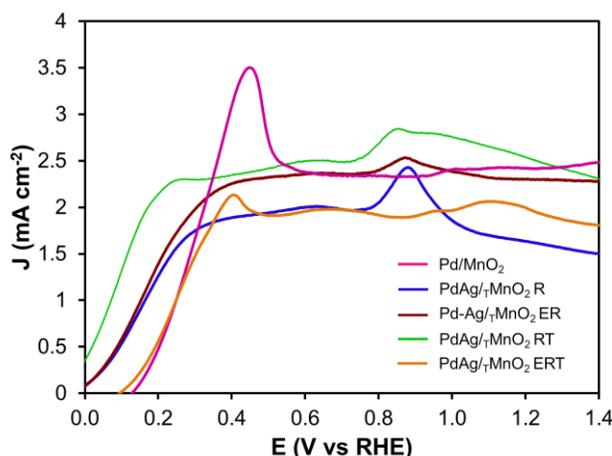


Figura 62. Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución de NaOH 0.1 M saturada en H₂ a 1600 rpm para los catalizadores bimetalicos PdAg/MnO₂.

Tabla 26. Parámetros cinéticos de los electrocatalizadores bimetalicos PdAg/MnO₂ para la ROH.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.85 \text{ V vs}}$ RHE (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
PdAg/γMnO ₂ -R	0.005	0.138	2.32	1.01x10 ⁻²	81.0	9.48
PdAg/γMnO ₂ -RT	0.008	0.171	2.50	1.00x10 ⁻²	96.7	9.54
PdAg/γMnO ₂ -ER	-0.04	0.095	2.84	1.01x10 ⁻²	86.0	9.55
PdAg/γMnO ₂ -ERT	0.125	0.243	1.89	1.31x10 ⁻²	75.6	9.45

5.8 Decorado de las nanovarillas de MnO₂ y soportes carbonáceos

A partir de los resultados obtenidos en la sección anterior, se consideró también el decorado del soporte carbonáceo con NPs de Pd y a partir de los materiales obtenidos se prepararon mezclas con lo MnO₂ en diferentes relaciones.

5.8.1 Actividad catalítica para la RRO para los catalizadores monometálicos híbridos

Con el fin de incrementar la actividad catalítica de los catalizadores a base de MnO_2 , se procedió a decorar el CV o NTCF con NPs de Pd. Además, se probaron diferentes relaciones de MnO_2 -CV o MnO_2 -NTCF para encontrar la mejor relación del MnO_2 decorado con respecto al material carbonáceo decorado. En el **Apéndice A3**, se muestran los resultados obtenidos para las diferentes mezclas los catalizadores obtenidos.

En la **Figura 63a-b**, se muestran los resultados obtenidos para las mejores relaciones del MnO_2 con respecto al soporte de carbono. Como se puede observar, tanto el MnO_2 como el CV y el NTCF por si solos presentan un desempeño bajo para la RRO. Cuando se prepararon las mezclas físicas de ambos materiales se obtiene un incremento en el valor de la J_L . En caso del electrocatalizador de Pd/NTCF/Pd/ γ - MnO_2 se obtiene un incremento del 80% y del 49% al compararse con el γ - MnO_2 y el NTCF, respectivamente. Para el electrocatalizador de Pd/CV/Pd/ γ - MnO_2 se obtiene un incremento en el valor de la J_L del 73% y 37.5% al compararse con los valores obtenidos para los materiales individuales.

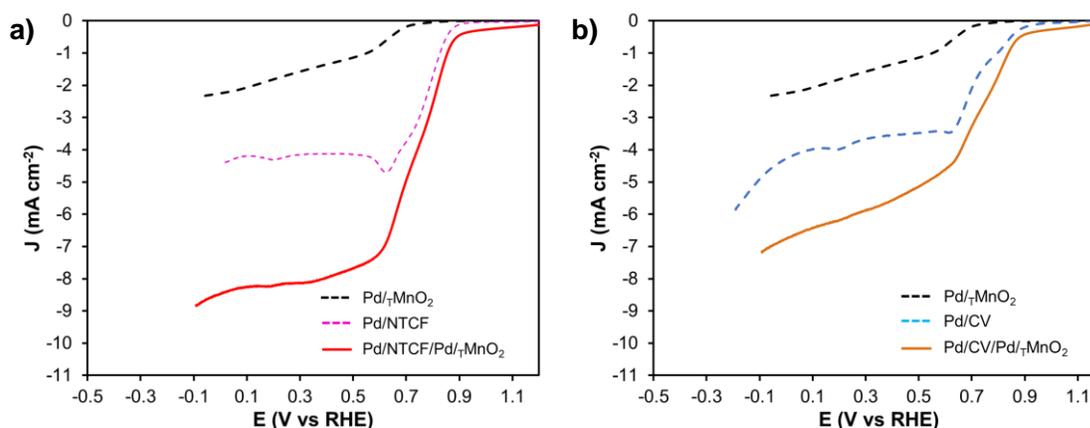


Figura 63. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O_2 a 1600 rpm para los catalizadores monometálicos con diferente soporte de carbono a) CV y b) NTCF.

En la **Tabla 27**, se muestran los parámetros cinéticos y las pendientes de Tafel obtenidos para la RRO de los electrocatalizadores sintetizados. Exceptuando a los catalizadores de Pd/ γ - MnO_2 y el Pd/CV, los valores de las pendientes de Tafel fue

cercano a 80 mV dec⁻¹. Con base a los parámetros cinéticos obtenidos los catalizadores se consideraron buenos candidatos para probarse en el cátodo en una AEMFC.

Tabla 27. Parámetros cinéticos de los electrocatalizadores monometálicos Pd/MnO₂ y Pd/C para la RRO.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.3V \text{ vs RHE}}$ (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
Pd/τMnO ₂	0.69	0.54	-1.57	6.33 x10 ⁻³	92.0	1.16
Pd/CV	0.90	0.72	-3.67	1.40 x10 ⁻²	95.5	1.12
Pd/NTCF	0.87	0.78	-4.16	1.73 x10 ⁻²	78.3	1.18
Pd/CV/Pd/τMnO ₂	0.86	0.74	-5.88	2.23 x10 ⁻²	83.7	1.10
Pd/NTCF/Pd/τMnO ₂	0.89	0.74	-8.15	3.96 x10 ⁻²	83.3	1.10

5.8.2 Actividad catalítica para la ROH para los catalizadores monometálicos híbridos

La **Figura 64a-b** muestra las curvas de polarización para la ROH a 1600 rpm para los electrocatalizadores monometálicos. De acuerdo a los resultados obtenidos, el E_0 mejora al emplear materiales de MnO₂ combinados con el soporte carbonáceo, ya sea NTCF o CV. En cuanto al valor de densidad de corriente, se obtiene el mayor valor para el catalizador de Pd/CV-Pd/τMnO₂ con incremento del 20%, al compararse con el de Pd/CV.

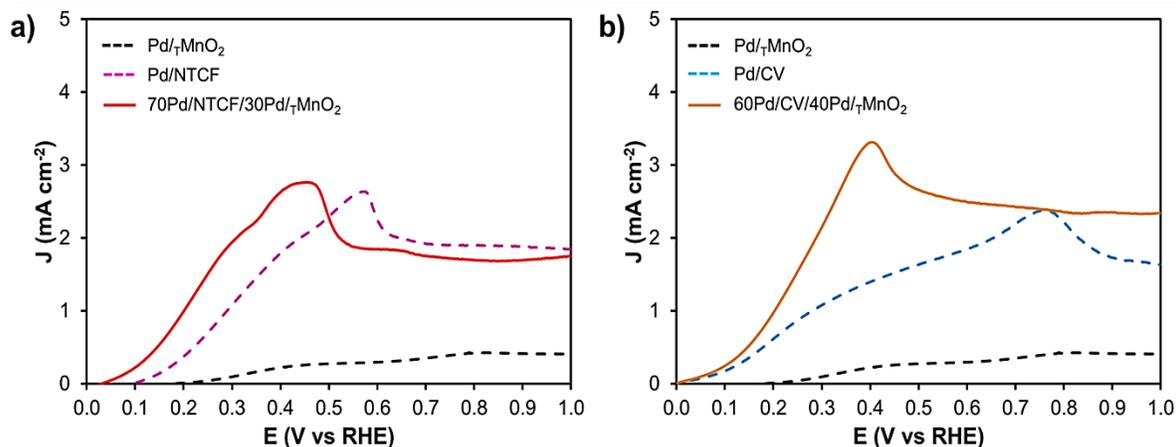


Figura 64. Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución de NaOH 0.1 M saturada en H₂ a 1600 rpm para los catalizadores monometálicos de a) Pd/TMnO₂-NTCF y b) Pd/TMnO₂-CV.

En la **Tabla 28**, muestra los parámetros cinéticos obtenidos para los electrocatalizadores evaluados en la ROH. En el caso de todos los catalizadores presentaron una pendiente de Tafel cercana a 120 mV dec⁻¹. Con base a los parámetros obtenidos los electrocatalizadores procedieron evaluarse como ánodo en una celda AEM.

Tabla 28. Parámetros cinéticos de los electrocatalizadores para la ROH.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.85 \text{ V vs RHE}}$ (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
Pd/TMnO ₂	0.30	0.56	0.42	4.00x10 ⁻²	102	9.35
Pd/CV	0.06	0.49	1.89	2.99x10 ⁻³	101	9.48
Pd/NTCF	0.13	0.38	1.88	2.00x10 ⁻²	108	9.54
Pd/CV/Pd/TMnO ₂	0.05	0.27	2.34	3.00x10 ⁻²	112	9.54
Pd/NTCF/Pd/TMnO ₂	0.07	0.28	1.68	4.02x10 ⁻²	113	9.57

5.8.3 Actividad catalítica para la ROH para los catalizadores bimetálicos

La **Figura 65a-b** muestra las curvas de polarización para la ROH a 1600 rpm para los electrocatalizadores bimetálicos de PdAg/ γ MnO₂ sintetizados con los diferentes soportes carbonáceos (CV y NTCF, también decorados con ambos metales). Como se puede observar, el catalizador bimetálico de PdAg/NTCF/PdAg/ γ MnO₂ presenta el menor valor de $E_{1/2}$ al compararse con los otros catalizadores.

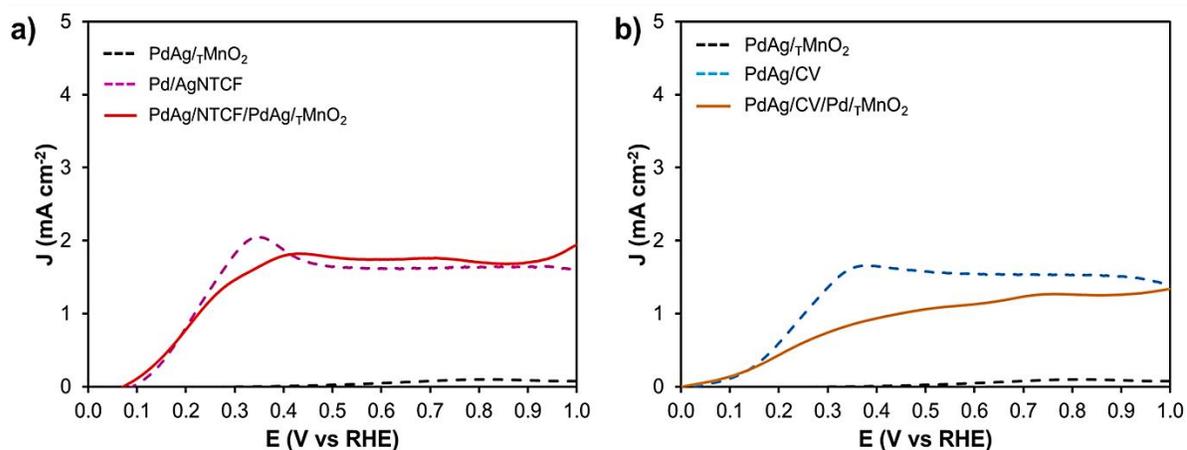


Figura 65. Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución de NaOH 0.1 M saturada en H₂ a 1600 rpm para los catalizadores bimetálicos de Pd/ γ MnO₂ con a) CV y b) NTCF.

En la **Tabla 29**, se muestra un resumen de los parámetros cinéticos para los electrocatalizadores bimetálicos sintetizados. Se observa que los catalizadores presentan valores de pendiente de Tafel mayores a 80 mV.

Tabla 29. Parámetros cinéticos de los electrocatalizadores bimetalicos para la ROH.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.85\text{ V vs}}$ RHE (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
PdAg/τMnO ₂	0.34	0.7	0.09	1.01x10 ⁻²	94.71	9.21
PdAg/CV	0.09	0.26	1.53	1.00x10 ⁻³	100	9.49
PdAg/NTCF	0.11	0.23	1.63	2.00x10 ⁻²	102	9.58
PdAg/CV/PdAg/τMnO ₂	0.07	0.35	1.25	1.88x10 ⁻²	102	9.48
PdAg/NTCF/AgPd/τMnO ₂	0.09	0.24	1.68	1.70x10 ⁻²	115	9.61

5.9 Estudio de desempeño de los electrocatalizadores monometálicos en una celda de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC)

Los catalizadores que presentaron mejores resultados en media celda tanto para la RRO y como la ROH, se evaluaron como cátodo y ánodo en una celda de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC).

5.9.1 Resultados del desempeño como cátodos de los electrocatalizadores en una AEMFC.

El desempeño de los electrocatalizadores de Pd Pd/CV ó Pd/NTCF con MnO₂ evaluados como cátodo en una celda tipo AEM. La carga metálica de Pd fue de 0.5 mg cm⁻² en cada uno de los ensambles. La **Figura 66 a-b**, muestra los valores obtenidos para la J_L y P_{max} para cada uno de los ensambles.

La **Figura 66a** muestra que el catalizador de Pd/τMnO₂ presenta un valor de J menor, al compararse con los NTCF decorados con Pd. Cuando se realiza la mezcla de los ambos catalizadores en una relación 70/30 se obtiene un incremento en la densidad de corriente (~3 veces más). En la **Figura 66b**, se observa un comportamiento parecido al que se obtiene cuando se realiza una mezcla de NTCF con el MnO₂ incrementándose el valor de la densidad de corriente. Si se comparan

ambos materiales híbridos se puede observar que no existe una gran diferencia en el valor de la J obtenida. En ambos materiales se puede observar una caída en el valor de la J a potenciales menores a 0.5 V; lo cual se puede atribuir a la acumulación del agua dentro del compartimiento anódico de la celda. La gestión del agua es un punto clave para la mejora del desempeño en una celda AEMFC; el transporte rápido del agua desde el ánodo evitaría el problema de inundación del ánodo y al mismo tiempo suministraría agua al cátodo para su consumo.

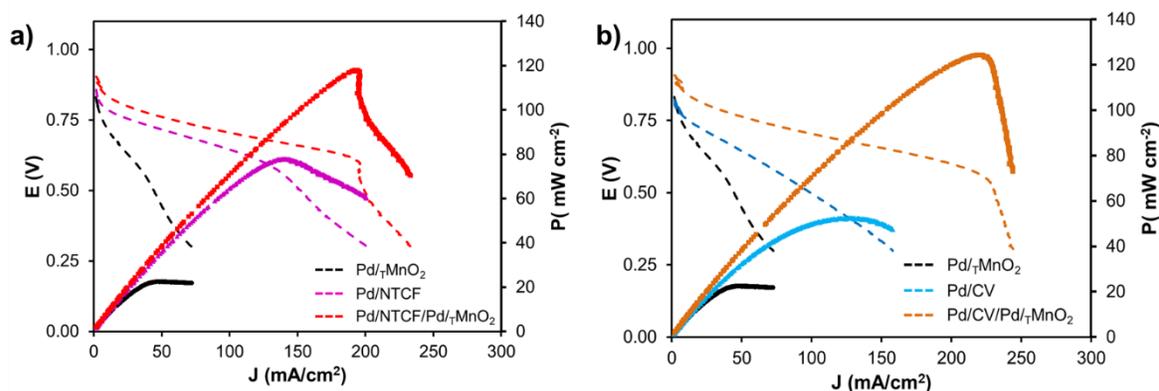


Figura 66. Curvas de polarización a 60 °C de una celda tipo AEM alimentada usando un flujo de 0.125 L min⁻¹ de H₂ y 0.250 L min⁻¹ de O₂ a 10 psia en ambos compartimientos, para los materiales híbridos con diferente soporte de carbono empleados como cátodo.

En la **Tabla 30**, se muestran los valores obtenidos a partir de las curvas de polarización; además de que se reportan los valores de la resistencia (R) de cada uno de los ensambles. Los valores de la resistencia se obtuvieron a partir de los diagramas de Nyquist obtenidos de los espectros de impedancia electroquímica; en donde el valor de la impedancia imaginaria (Z'') es igual a cero. El mayor valor de R se obtuvo para el catalizador de Pd/γMnO₂, lo cual indica que se podría optimizar algunas variables como el contacto eléctrico entre los componentes de la celda o la conductividad de la membrana, etc.

La **Tabla 30**, también muestra los valores máximos de P_{max} obtenidos para los ensambles, en el caso del Pd/γMnO₂ presenta un valor de P_{max} bajo, si se compara con los materiales carbonáceos decorados con Pd. Cuando se realiza una mezcla de ambos electrocatalizadores se logra obtener un incremento en el valor P_{max} de

alrededor de 6 veces más.; esto se debe a la mejora en las propiedades eléctricas debido a la combinación con un material carbonáceo.

Tabla 30. Valores de parámetros obtenidos en la evaluación como cátodo de los ensambles en celda de combustible tipo AEMFC.

<i>Ensamble (ánodo)</i>	<i>Ensamble (Cátodo)</i>	<i>OCP (V)</i>	<i>R (Ω)</i>	<i>J (mA cm⁻², E=0.5 V)</i>	<i>P_{max} (mW cm⁻²)</i>
Pt/C	Pd/γMnO ₂	0.832	1.493	59.0	22
Pt/C	Pd/CV	0.822	0.151	103.2	52
Pt/C	Pd/NTCF	0.857	0.178	165.7	78
Pt/C	Pd/CV/Pd/γMnO ₂	0.906	0.158	200.8	124
Pt/C	Pd/NTCF/Pd/γMnO ₂	0.904	0.283	197.2	118

El comparar el rendimiento de los catalizadores de este trabajo con los reportados en la literatura resulta un poco complicado debido a la diferencia en las condiciones experimentales, tales como presión de los gases, temperatura de celda, flujo de los gases de alimentación, carga del metal en el ensamble, etc.

La **Tabla 31** muestra los diversos resultados obtenidos para una celda AEMFC de diferentes grupos de trabajo cuando se emplean materiales libres de Pt en el cátodo. También se agregan los resultados obtenidos durante este proyecto a modo de comparación. Aunque algunas condiciones de operación son diferentes para los materiales, esta comparación nos da una idea del material; por ejemplo, se esperaría que al incrementar el flujo de los gases de alimentación de la celda (H₂/O₂) se incremente el valor de la densidad de corriente, así como la potencia de la misma, lo que haría que los materiales a base de MnO₂ sea competitivos con los que se reportan en la literatura.

Tabla 31. Resumen de los parámetros obtenidos para diferentes ensambles empleados en AEMFC con catalizadores diferentes en el cátodo.

Ánodo (mg/cm ²)	Cátodo (mg cm ⁻²)	T _{cell} °C	Flujo de H ₂ /O ₂ (SLPM)	J (mA cm ⁻² , E=0.5 V)	P _{max} (mW cm ⁻²)	Ref.
Pt Ru (0.7)	FeMnN-NTC (0.74)	60	1.0/1.0	1100	600	108
PtRu/C comercial (0.9)	α-MnO ₂ O ₃ /Fe _{0.5} - NH ₃ (0.3-1.2)	60	1.0/1.0	1750	870	80
PtRu (0.8)	FeMn-N-MPC (2)	60	1.0/1.0	870	473	109
Pt/C (0.12)	NiCo/NTC (4)	60	0.5/0.5	120	65	110
Pt/C (0.5)	Pd/NTCF/Pd/τMnO ₂ (0.5)	60	0.1/0.2	197	118	TW
Pt/C (0.5)	Pd/CV/Pd/τMnO ₂ (0.5)	60	0.1/0.2	201	124	TW

5.9.2 Resultados del desempeño como ánodos de los electrocatalizadores en una AEMFC.

Por otra parte, los materiales evaluados como cátodo, se evaluaron como ánodo en una celda tipo AEM. El catalizador empleado en el cátodo para los ensambles fue el catalizador comercial Pt/C (20%). La **Figura 67 a** muestra las curvas de polarización correspondientes para los materiales de NTCF y MnO₂. Se puede observar que al tener un material híbrido en el ánodo se logra un incremento en el valor de la *J*. Por otra parte, la **Figura 67a** muestra las curvas de densidad de potencia.

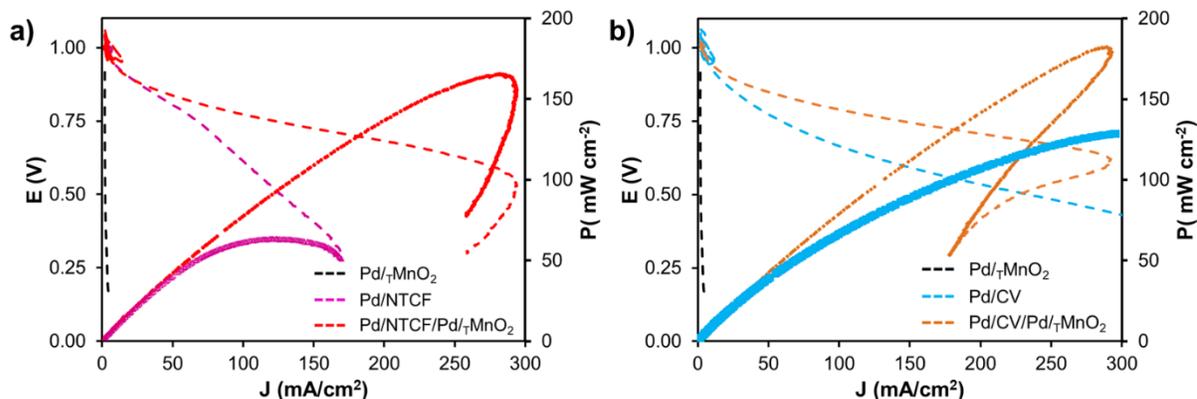


Figura 67. Curvas de polarización a 60 °C de una celda tipo AEM alimentada usando un flujo de 0.125 L min⁻¹ de H₂ y 0.250 L min⁻¹ de O₂ a 10 psia en ambos compartimientos, para los materiales híbridos con diferente soporte de carbono empleados como ánodo.

La **Figura 67b** muestra los resultados obtenidos para los ensambles con los materiales de CV. A partir de las curvas de polarización se observa una tendencia similar que la obtenida con los materiales con NTCF. En donde el material híbrido de Pd/CV y Pd/γMnO₂ presenta un mejor desempeño. El desempeño de los catalizadores se podría mejorar, si se solucionan las limitantes como la transferencia de masa, se podrían obtener resultados cercanos a estos.

La **Tabla 32** se muestran los parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización, potencia y los diagramas de Nyquist para los ensambles evaluados. Se puede observar que el Pd/γMnO₂ presenta el mayor valor de resistencia, con un bajo desempeño, pero que al combinarse con un soporte carbonáceo se logró mejorar la respuesta del electrocatalizador, indicando que, pese a que el óxido no presenta actividad catalítica para la ROH, las nanovarillas de MnO₂ pueden servir como un soporte para otras NPs.

Tabla 32. Valores de parámetros obtenidos en la evaluación como ánodo de los ensambles en celda de combustible tipo AEMFC.

<i>Ensamble</i>	<i>OCP</i> (V)	<i>R</i> (Ω)	<i>J</i> (mA cm ⁻² , E=0.5 V)	<i>P_{max}</i> (mW cm ⁻²)
Pd/τMnO ₂	0.915	10.000	1.000	-
Pd/CV	1.062	0.126	174.0	130
Pd/NTCF	1.027	0.221	126.0	64
Pd/CV/Pd/τMnO ₂	1.022	0.131	435.0	162
Pd/NTCF/Pd/τMnO ₂	1.058	0.109	297.0	165

VI. CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar nanoestructuras de MnO_2 con morfología de nanovarillas y flor diente de león. Los materiales se obtuvieron con una buena dispersión y forma, debido a que no se encontró la presencia de aglomerados, ni otras estructuras residuales sobre la superficie.

1. De acuerdo a la caracterización fisicoquímica se encontró que ambos materiales de MnO_2 con forma de nanovarillas y flor diente de león presentan la fase cristalina β con un área superficial cinco veces mayor que el catalizador comercial.
2. Mediante el refinamiento Rietveld de los patrones de XRD se encontró que las flores poseen un tamaño de cristalito de 74 nm y las varillas de 84 nm. Las nanovarillas de MnO_2 presentaron una mayor cantidad de vacancias de oxígeno y una relación de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} > 1$, lo cual es importante para que la RRO se desarrolle por una vía directa de $4e^-$. Encontrando que un tamaño de cristal pequeño relacionado con la tasa $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ favorece la actividad catalítica para la RRO.
3. El MnO_2 con la morfología de nanovarillas y flor diente de león presentaron buena actividad catalítica para la RRO en medio alcalino cuando se combinaron con materiales carbonáceos. La mejor relación entre el material carbonáceo y el MnO_2 fue de 70% y 30% respectivamente. De los distintos materiales carbonáceos que se emplearon, los NTCF muestran el mayor efecto sinérgico en la actividad electrocatalítica.
4. El MnO_2 con la morfología de flor diente de león presentó mayor actividad que el MnO_2 con morfología de nanovarillas, con un incremento del 28% en la J_L . Junto con un desplazamiento del E_0 hacia valores más positivos (~ 100 mV). Pero su uso como material de soporte estuvo limitado debido a la falta de estabilidad de la nanoestructura al interaccionar con el medio ambiente.
5. Al emplear una temperatura de calcinación de 400 °C se demostró que se puede incrementar la actividad catalítica de las nanovarillas de MnO_2 , obteniendo un

incremento del 50% en la actividad catalítica para la RRO, manteniendo la morfología. Por otra parte, se logró obtener un cambio en la estructura cristalina del β - MnO_2 al α - Mn_2O_3 , manteniendo la morfología de las varillas.

6. El dopado de las nanovarillas de MnO_2 se realizó a diferentes porcentajes de Nd y La, manteniendo la morfología de varillas. No se encontró un incremento en la actividad catalítica para la RRO con los materiales dopados, lo cual no ofrece ventaja para su aplicación en AEMFC, sin embargo, dichos materiales se podrían emplear en otras aplicaciones.
7. El decorado de las nanovarillas de MnO_2 con NPs de Pd, se realizó mediante reducción directa, logrando un tamaño uniforme de 11 nm y una buena distribución de las NPs sobre las nanovarillas de MnO_2 . Todos los materiales de Pd/ MnO_2 siguieron una ruta directa de $4e^-$ para la RRO, independientemente del porcentaje de Pd. Con base en los parámetros cinéticos, el catalizador con 10% de Pd es el mejor candidato para su uso en el cátodo de una AEMFC. Este catalizador presentó mejor desempeño que el Pt/C y que Pt/ MnO_2 .
8. De las diferentes variantes en la síntesis para la deposición de las NPs de Pd sobre el MnO_2 se encontró que la deposición de las NPs sobre el MnO_2 calcinado ($\text{Pd}/\tau\text{MnO}_2$) presenta un incremento $\sim 70\%$ en la J_L para la RRO, además de un E_0 y un $E_{1/2}$ desplazado hacia valores más positivos.
9. El decorado de las nanovarillas de MnO_2 con NPs con diferentes metales (M=Fe, Co, Ni, Ag, Cu y Pd) se realizó mediante reducción directa sobre el MnO_2 calcinado. Todos los materiales de M/ MnO_2 siguieron una ruta directa de cuatro electrones para la RRO, independientemente del metal depositado.
10. La incorporación de Pd en los catalizadores bimetálicos PdAg/ MnO_2 se realizó mediante reducción directa mediante cuatro estrategias diferentes en la síntesis. Se encontró que emplear temperatura en la síntesis (70 °C) de los catalizadores tiene un efecto positivo sobre el $E_{1/2}$ para la RRO. Por otra parte, se encontró que la adición del agente reductor en intervalos de tiempo es la mejor estrategia para incrementar el valor J_L .

11. Los catalizadores de Pd con otros metales (Fe, Co y Ni) no mostraron una mejora en los parámetros cinéticos tanto para la RRO como la ROH, pero no se descarta su uso para otras aplicaciones, ya que se logró la deposición de las NPs de ambos metales. Con base a esto se planteó, la síntesis de los catalizadores de PdAg sintetizados mediante la estrategia E₃ para su uso como ánodo en una AEMFC.
12. A partir de los resultados obtenidos en una celda tipo AEMFC, se encontró que los electrocatalizadores de Pd sintetizados en este trabajo presentaron una buena actividad catalítica tanto como cátodo, como ánodo. El catalizador de Pd/NTCF/Pd/γMnO₂ como cátodo presentó un valor de J_L mayor que el catalizador de Ag/CV, el cual era el de mejor desempeño en el grupo.

VII. PERSPECTIVAS GENERALES O RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos de este trabajo se proponen las siguientes recomendaciones; mejorar la dispersión de los metales sobre la superficie de las nanovarillas de MnO_2 , modificar y variar la carga metálica para el segundo metal, esto con el fin de obtener el mejor efecto sinérgico.

En cuanto a la evaluación en celda AEM se propone llevar a cabo estudios para la optimización de los parámetros de celda; p. ej. flujo de los gases (H_2/O_2), presión de celda, T_{cell} , la deposición del electrocatalizador sobre la membrana, el tipo de membrana de intercambio aniónico, etc. Por otra parte, también se podrían, realizar modificaciones al MnO_2 , para usarse como soporte para otras NPs metálicas.

VIII. REFERENCIAS

- (1) BP statistical Review of world energy. *67 Th Edition Contents Is One of the Most Widely Respected*; 2018.
- (2) Aguillón Martínez, J. E.; Islas Samperio, J. M.; Martínez Juménez, A.; Riegelhaupt, E. Energías Alternativas: Propuesta de Investigación y Desarrollo Tecnológico Para México. *Energías alternas Propues. Investig. y Desarro. tecnológico para México* **2010**, 152.
- (3) Treshchalov, A.; Erikson, H.; Puust, L.; Tsarenko, S.; Saar, R.; Vanetsev, A.; Tammeveski, K.; Sildos, I. Stabilizer-Free Silver Nanoparticles as Efficient Catalysts for Electrochemical Reduction of Oxygen. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 491, 358–366. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.053>.
- (4) Yiliguma; Tang, Y.; Zheng, G. Colloidal Nanocrystals for Electrochemical Reduction Reactions. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 485, 308–327. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.062>.
- (5) Zhao, S.; Yan, L.; Luo, H.; Mustain, W.; Xu, H. Recent Progress and Perspectives of Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Catalyst Development for Regenerative Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Nano Energy* **2018**, 47, 172–198. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.02.015>.
- (6) DOF SENER. Prospectiva de Energías Renovables. *D. Of. la Fed.* **2015**, 1, 156.
- (7) Reshetenko, T.; Odgaard, M.; Schlueter, D.; Serov, A. Analysis of Alkaline Exchange Membrane Fuel Cells Performance at Different Operating Conditions Using DC and AC Methods. *J. Power Sources* **2018**, 375 (September), 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.030>.
- (8) Ge, X.; Sumboja, A.; Wu, D.; An, T.; Li, B.; Goh, F. W. T.; Hor, T. S. A.; Zong, Y.; Liu, Z. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catal.* **2015**, 5 (8), 4643–4667. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00524>.
- (9) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals of Electrochemistry*; Jhon Wiley Sons: New york; 2001; p 266.

-
- (10) Sheng, W.; Gasteiger, H. A.; Shao-Horn, Y. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (11). <https://doi.org/10.1149/1.3483106>.
- (11) Schouten, K. J. P.; Van Der Niet, M. J. T. C.; Koper, M. T. M. Impedance Spectroscopy of H and OH Adsorption on Stepped Single-Crystal Platinum Electrodes in Alkaline and Acidic Media. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (46), 15217–15224. <https://doi.org/10.1039/c0cp00104j>.
- (12) St. John, S.; Atkinson, R. W.; Unocic, R. R.; Zawodzinski, T. A.; Papandrew, A. B. Ruthenium-Alloy Electrocatalysts with Tunable Hydrogen Oxidation Kinetics in Alkaline Electrolyte. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (24), 13481–13487. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03284>.
- (13) Durst, J.; Siebel, A.; Simon, C.; Hasché, F.; Herranz, J.; Gasteiger, H. A. New Insights into the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Mechanism. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (7), 2255–2260. <https://doi.org/10.1039/c4ee00440j>.
- (14) Galizzioli, D.; Trasatti, S. Work Function, Electronegativity, and Electrochemical Behaviour of Metals. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1973**, *44* (3), 367–388. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(73\)80469-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(73)80469-3).
- (15) Li, X.; Popov, B. N.; Kawahara, T.; Yanagi, H. Non-Precious Metal Catalysts Synthesized from Precursors of Carbon, Nitrogen, and Transition Metal for Oxygen Reduction in Alkaline Fuel Cells. *J. Power Sources* **2011**, *196* (4), 1717–1722. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.018>.
- (16) Song, P.; Zhang, Y.; Pan, J.; Zhuang, L.; Xu, W. Cheap Carbon Black-Based High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (10), 1972–1975. <https://doi.org/10.1039/C4CC07677J>.
- (17) Zhang, Z.; Liu, J.; Gu, J.; Su, L.; Cheng, L. An Overview of Metal Oxide Materials as Electrocatalysts and Supports for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (8), 2535–2558. <https://doi.org/10.1039/c3ee43886d>.
- (18) Cheng, F.; Chen, J. Metal-Air Batteries: From Oxygen Reduction Electrochemistry to Cathode Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (6), 2172–2192. <https://doi.org/10.1039/c1cs15228a>.
- (19) Stoerzinger, K. A.; Risch, M.; Han, B.; Shao-Horn, Y. Recent Insights into Manganese

- Oxides in Catalyzing Oxygen Reduction Kinetics. *ACS Catal.* **2015**, *5* (10), 6021–6031. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01444>.
- (20) Suntivich, J.; Gasteiger, H. A.; Yabuuchi, N.; Nakanishi, H.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y. Design Principles for Oxygen-Reduction Activity on Perovskite Oxide Catalysts for Fuel Cells and Metal-Air Batteries. *Nat. Chem.* **2011**, *3* (7), 546–550. <https://doi.org/10.1038/nchem.1069>.
- (21) Ledezma-Yanez, I.; Wallace, W. D. Z.; Sebastián-Pascual, P.; Climent, V.; Feliu, J. M.; Koper, M. T. M. Interfacial Water Reorganization as a PH-Dependent Descriptor of the Hydrogen Evolution Rate on Platinum Electrodes. *Nat. Energy* **2017**, *2* (4), 17031. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.31>.
- (22) Maiorova, N. A.; Mikhailova, A. A.; Khazova, O. A.; Grinberg, V. A. Thin-Film Rotating Disk Electrode as a Tool for Comparing the Activity of Catalysts in the Hydrogen Oxidation Reaction. *Russ. J. Electrochem.* **2006**, *42* (4), 331–338. <https://doi.org/10.1134/S1023193506040082>.
- (23) Meng, H.; Zeng, D.; Xie, F. Recent Development of Pd-Based Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Catalysts* **2015**, *5* (3), 1221–1274. <https://doi.org/10.3390/catal5031221>.
- (24) Bakos, I.; Paszternák, A.; Zitoun, D. Pd/Ni Synergistic Activity for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Conditions. *Electrochim. Acta* **2015**, *176*, 1074–1082. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.109>.
- (25) Hu, Q.; Li, G.; Pan, J.; Tan, L.; Lu, J.; Zhuang, L. Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cell with Ni-Based Anode and Co-Based Cathode. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (36), 16264–16268. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.125>.
- (26) Zhuang, Z.; Giles, S. A.; Zheng, J.; Jenness, G. R.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G.; Yan, Y. Nickel Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Hydrogen Oxidation Reaction Catalyst in Alkaline Electrolyte. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 10141. <https://doi.org/10.1038/ncomms10141>.
- (27) Ohyama, J.; Sato, T.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Satsuma, A. Size Specifically High Activity of Ru Nanoparticles for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (21), 8016–8021. <https://doi.org/10.1021/ja4021638>.
- (28) Zheng, J.; Zhuang, Z.; Xu, B.; Yan, Y. Correlating Hydrogen Oxidation/Evolution

- Reaction Activity with the Minority Weak Hydrogen-Binding Sites on Ir/C Catalysts. *ACS Catal.* **2015**, 5 (7), 4449–4455. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00247>.
- (29) Miller, H. A.; Lavacchi, A.; Vizza, F.; Marelli, M.; Di Benedetto, F.; D'Acapito, F.; Paska, Y.; Page, M.; Dekel, D. R. A Pd/C-CeO₂ Anode Catalyst for High-Performance Platinum-Free Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55 (20), 6004–6007. <https://doi.org/10.1002/anie.201600647>.
- (30) Adzic, R. R.; Zhang, J.; Sasaki, K.; Vukmirovic, M. B.; Shao, M.; Wang, J. X.; Nilekar, A. U.; Mavrikakis, M.; Valerio, J. A.; Uribe, F. Platinum Monolayer Fuel Cell Electrocatalysts. *Top. Catal.* **2007**, 46 (3–4), 249–262. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-9003-x>.
- (31) Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T. Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-Alloy, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, 56 (1–2), 9–35. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.021>.
- (32) Lefèvre, M.; Proietti, E.; Jaouen, F.; Dodelet, J.-P. Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Science*. **2009**, 324 (5923), 71–74. <https://doi.org/10.1126/science.1170051>.
- (33) Tzorbatzoglou, F.; Brouzgou, A.; Tsiakaras, P. Electrocatalytic Activity of Vulcan-XC-72 Supported Pd, Rh and Pd_xRh_y toward HOR and ORR. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 174–175, 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.002>.
- (34) Tzorbatzoglou, F.; Brouzgou, A.; Jing, S.; Wang, Y.; Song, S.; Tsiakaras, P. Oxygen Reduction and Hydrogen Oxidation Reaction on Novel Carbon Supported Pd_xIr_y Electrocatalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, 43 (26), 11766–11777. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.071>.
- (35) ulinski, M.; Jurczyk, M. *Nanomaterials Synthesis Methods*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2017; p 75–98. <https://doi.org/10.1002/9783527800308.ch4>.
- (36) Gao, K.; Zhu, Y. Y.; Tong, D. Q.; Tian, L.; Wang, Z. H.; Wang, X. Z. Hydrothermal Synthesis of Single-Crystal CeCO₃OH and Their Thermal Conversion to CeO₂. *Chinese Chem. Lett.* **2014**, 25 (2), 383–386. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2013.11.047>.
- (37) Yao, W. T.; Yu, S. H. Recent Advances in Hydrothermal Syntheses of Low Dimensional

- Nanoarchitectures. *Int. J. Nanotechnol.* **2007**, *4* (1–2), 129–162. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2007.012320>.
- (38) Byrappa, K.; Adschiri, T. Hydrothermal Technology for Nanotechnology. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2007**, *53* (2), 117–166. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001>.
- (39) Dollase, W. A. *Solid State Chemistry and Its Applications*; Willey: UK; 2014; Vol. 41. p 52.
- (40) Geller, S. Structure of α - Mn_2O_3 , $(\text{Mn}_{0.983}\text{Fe}_{0.017})_2\text{O}_3$ and $(\text{Mn}_{0.37}\text{Fe}_{0.63})_2\text{O}_3$ and Relation to Magnetic Ordering. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1971**, *27* (4), 821–828. <https://doi.org/10.1107/s0567740871002966>.
- (41) Zhu, L.; Li, X.; Liu, Z.; Yao, L.; Yu, P.; Wei, P.; Xu, Y.; Jiang, X. High Catalytic Performance of Mn-Doped Ce-Zr Catalysts for Chlorobenzene Elimination. *Nanomaterials* **2019**, *9* (5), 675. <https://doi.org/10.3390/nano9050675>.
- (42) Zhu, L.; Li, X.; Liu, Z.; Yao, L.; Yu, P.; Wei, P.; Xu, Y.; Jiang, X. High Catalytic Performance of Mn-Doped Ce-Zr Catalysts for Chlorobenzene Elimination. *Nanomaterials* **2019**, *9* (5), 675. <https://doi.org/10.3390/nano9050675>.
- (43) Cheng, F.; Su, Y.; Liang, J.; Tao, Z.; Chen, J. MnO_2 -Based Nanostructures as Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media †. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 898–905. <https://doi.org/10.1021/cm901698s>.
- (44) Kalubarme, R. S.; Cho, M. S.; Yun, K. S.; Kim, T. S.; Park, C. J. Catalytic Characteristics of MnO_2 Nanostructures for the O_2 Reduction Process. *Nanotechnology* **2011**, *22* (39). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/39/395402>.
- (45) Ramos, S. G. Electrodo de Tecnología Avanzada Para Sistemas de Conversión de Energía. Tesis de doctorado en Ingeniería, departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de la Plata, 2013.
- (46) Sun, S.; Miao, H.; Xue, Y.; Wang, Q.; Li, S.; Liu, Z. Oxygen Reduction Reaction Catalysts of Manganese Oxide Decorated by Silver Nanoparticles for Aluminum-Air Batteries. *Electrochim. Acta* **2016**, *214*, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.127>.
- (47) Lan, B.; Zheng, X.; Cheng, G.; Han, J.; Li, W.; Sun, M.; Yu, L. The Art of Balance: Engineering of Structure Defects and Electrical Conductivity of α - MnO_2 for Oxygen Reduction Reaction. *Electrochim. Acta* **2018**, *283*, 459–466.

- <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.195>.
- (48) Lee, S.; Nam, G.; Sun, J.; Lee, J.-S.; Lee, H.-W.; Chen, W.; Cho, J.; Cui, Y. Enhanced Intrinsic Catalytic Activity of λ -MnO₂ by Electrochemical Tuning and Oxygen Vacancy Generation. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55* (30), 8599–8604. <https://doi.org/10.1002/anie.201602851>.
- (49) Meng, Y.; Song, W.; Huang, H.; Ren, Z.; Chen, S.; Suib, S. L. Structure–Property Relationship of Bifunctional MnO₂ Nanostructures: Highly Efficient, Ultra-Stable Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction Reaction Catalysts Identified in Alkaline Media. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (32), 11452–11464. <https://doi.org/10.1021/ja505186m>.
- (50) Zhang, T.; Ge, X.; Zhang, Z.; Tham, N. N.; Liu, Z.; Fisher, A.; Lee, J. Y. Improving the Electrochemical Oxygen Reduction Activity of Manganese Oxide Nanosheets with Sulfurization-Induced Nanopores. *ChemCatChem* **2018**, *10* (2), 422–429. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701192>.
- (51) Wei, C.; Yu, L.; Cui, C.; Lin, J.; Wei, C.; Mathews, N.; Huo, F.; Sritharan, T.; Xu, Z. Ultrathin MnO₂ Nanoflakes as Efficient Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (58), 7885. <https://doi.org/10.1039/c4cc02781g>.
- (52) Cheng, G.; Xie, S.; Lan, B.; Zheng, X.; Ye, F.; Sun, M.; Lu, X.; Yu, L. Phase Controllable Synthesis of Three-Dimensional Star-like MnO₂ Hierarchical Architectures as Highly Efficient and Stable Oxygen Reduction Electrocatalysts. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (42), 16462–16468. <https://doi.org/10.1039/c6ta04530h>.
- (53) Zhang, B.; Cheng, G.; Lan, B.; Zheng, X.; Sun, M.; Ye, F.; Yu, L.; Cheng, X. Crystallization Design of MnO₂ via Acid towards Better Oxygen Reduction Activity. *CrystEngComm* **2016**, *18* (36), 6895–6902. <https://doi.org/10.1039/C6CE01131D>.
- (54) Ryabova, A. S.; Napolskiy, F. S.; Poux, T.; Istomin, S. Y.; Bonnefont, A.; Antipin, D. M.; Baranchikov, A. Y.; Levin, E. E.; Abakumov, A. M.; Kéranguéven, G.; Antipov, E. V.; Tsirlina, G. A.; Savinova, E. R. Rationalizing the Influence of the Mn(IV)/Mn(III) Red-O_x Transition on the Electrocatalytic Activity of Manganese Oxides in the Oxygen Reduction Reaction. *Electrochim. Acta* **2016**, *187* (2016), 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.012>.
- (55) Shi, X.; Ahmad, S.; Pérez-Salcedo, K.; Escobar, B.; Zheng, H.; Kannan, A. M.

- Maximization of Quadruple Phase Boundary for Alkaline Membrane Fuel Cell Using Non-Stoichiometric α -MnO₂ as Cathode Catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44* (2), 1166–1173. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.042>.
- (56) Li, R.; Hao, H.; Huang, T.; Yu, A. Electrodeposited Pd–MoO_x Catalysts with Enhanced Catalytic Activity for Formic Acid Electrooxidation. *Electrochim. Acta* **2012**, *76*, 292–299. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.041>.
- (57) Kim, I.-T.; Choi, M.; Lee, H.-K.; Shim, J. Characterization of Methanol-Tolerant Pd–WO₃ and Pd–SnO₂ Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Direct Methanol Fuel Cells. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19* (3), 813–818. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.10.022>.
- (58) Sun, W.; Hsu, A.; Chen, R. Palladium-Coated Manganese Dioxide Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *J. Power Sources* **2011**, *196* (10), 4491–4498. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.031>.
- (59) Gorlin, Y.; Nordlund, D.; Jaramillo, T. F. The Role of Heat Treatment in Enhanced Activity of Manganese Oxides for the Oxygen Reduction and Evolution Reactions. *ECS Trans.* **2013**, *58* (1), 735–750. <https://doi.org/10.1149/05801.0735ecst>.
- (60) Zheng, H.; Modibedi, M.; Mathe, M.; Ozoemena, K. The Thermal Effect on the Catalytic Activity of MnO₂ (α , β , and γ) for Oxygen Reduction Reaction. *Mater. Today Proc.* **2017**, *4* (11), 11624–11629. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.074>.
- (61) Cheng, F.; Zhang, T.; Zhang, Y.; Du, J.; Han, X.; Chen, J. Enhancing Electrocatalytic Oxygen Reduction on MnO₂ with Vacancies. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (9), 2474–2477. <https://doi.org/10.1002/anie.201208582>.
- (62) Chi, H. Z.; Li, Y.; Xin, Y.; Qin, H. Boron-Doped Manganese Dioxide for Supercapacitors. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (87), 13349–13352. <https://doi.org/10.1039/C4CC05457A>.
- (63) Moon, J.-H.; Munakata, H.; Kanamura, K. Hydrothermal Synthesis of Fe-Substituted Manganese Dioxide and Its Electrochemical Characterization for Lithium Rechargeable Batteries. *Electrochim. Acta* **2014**, *134*, 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.103>.
- (64) Chen, C.; Xu, K.; Ji, X.; Zhang, B.; Miao, L.; Jiang, J. Enhanced Electrochemical Performance by Facile Oxygen Vacancies from Lower Valence-State Doping. *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.* **2015**, *00*, 1–7. <https://doi.org/10.1039/C5TA01930C>.

- (65) Wang, Y.; Li, Y.; Lu, Z.; Wang, W. Improvement of O₂ Adsorption for α-MnO₂ as an Oxygen Reduction Catalyst by Zr⁴⁺ Doping. *RSC Adv.* **2018**, 8 (6), 2963–2970. <https://doi.org/10.1039/C7RA10079E>.
- (66) Slanac, D. A.; Lie, A.; Paulson, J. A.; Stevenson, K. J.; Johnston, K. P. Bifunctional Catalysts for Alkaline Oxygen Reduction Reaction via Promotion of Ligand and Ensemble Effects at Ag/MnO_x Nanodomains. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (20), 11032–11039. <https://doi.org/10.1021/jp3012816>.
- (67) Davis, D. J.; Lambert, T. N.; Vigil, J. A.; Rodriguez, M. A.; Brumbach, M. T.; Coker, E. N.; Limmer, S. J. Role of Cu-Ion Doping in Cu-α-MnO₂ Nanowire Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (31), 17342–17350. <https://doi.org/10.1021/jp5039865>.
- (68) Roche, I.; Chai, E.; Chatenet, M.; Vondra, J. Carbon-Supported Manganese Oxide Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Alkaline Medium : Physical Characterizations and ORR Mechanism. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111 (3), 1434–1443. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp0647986>.
- (69) Hao, J.; Liu, Y.; Shen, H.; Li, W.; Li, J.; Li, Y.; Chen, Q. Effect of Nickel-Ion Doping in MnO₂ Nanoneedles as Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2016**, 27 (6), 6598–6605. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4606-2>.
- (70) Begum, H.; Ahmed, M. S.; Jeon, S. δ-MnO₂ Nanoflowers on Sulfonated Graphene Sheets for Stable Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reaction. *Electrochim. Acta* **2019**, 296, 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.073>.
- (71) Cheng, F.; Shen, J.; Peng, B.; Pan, Y.; Tao, Z.; Chen, J. Rapid Room-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Spinels as Oxygen Reduction and Evolution Electrocatalysts. *Nat. Chem.* **2011**, 3 (1), 79–84. <https://doi.org/10.1038/nchem.931>.
- (72) Han, J.-J.; Li, N.; Zhang, T.-Y. Ag/C Nanoparticles as an Cathode Catalyst for a Zinc-Air Battery with a Flowing Alkaline Electrolyte. *J. Power Sources* **2009**, 193 (2), 885–889. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.082>.
- (73) Li, D.; Wu, S.; Wang, Q.; Wu, Y.; Peng, W.; Pan, L. Ag@C Core–Shell Colloidal Nanoparticles Prepared by the Hydrothermal Route and the Low Temperature Heating–Stirring Method and Their Application in Surface Enhanced Raman Scattering. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (22), 12283–12294. <https://doi.org/10.1021/jp3018088>.

- (74) Awan, Z.; Ghouri, Z. K.; Hashmi, S. Influence of Ag Nanoparticles on State of the Art MnO₂ Nanorods Performance as an Electrocatalyst for Lithium Air Batteries. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43* (5), 2930–2942. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.083>.
- (75) Cui, C.; Du, G.; Zhang, K.; An, T.; Li, B.; Liu, X.; Liu, Z. Co₃O₄ Nanoparticles Anchored in MnO₂ Nanorods as Efficient Oxygen Reduction Reaction Catalyst for Metal-Air Batteries. *J. Alloys Compd.* **2020**, *814*, 152239. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152239>.
- (76) Wang, L.; Bellini, M.; Miller, H. A.; Varcoe, J. R. A High Conductivity Ultrathin Anion-Exchange Membrane with 500+ h Alkali Stability for Use in Alkaline Membrane Fuel Cells That Can Achieve 2 W cm⁻² at 80 °C. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (31), 15404–15412. <https://doi.org/10.1039/c8ta04783a>.
- (77) Sokka, A.; Mooste, M.; Käärik, M.; Gudkova, V.; Kozlova, J.; Kikas, A.; Kisand, V.; Treshchalov, A.; Tamm, A.; Paiste, P.; Aruväli, J.; Leis, J.; Krumme, A.; Holdcroft, S.; Cavaliere, S.; Jaouen, F.; Tammeveski, K. Iron and Cobalt Containing Electrospun Carbon Nanofibre-Based Cathode Catalysts for Anion Exchange Membrane Fuel Cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46* (61), 31275–31287. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.025>.
- (78) Peng, X.; Kashyap, V.; Ng, B.; Kurungot, S.; Wang, L.; Varcoe, J.; Mustain, W. High-Performing PGM-Free AEMFC Cathodes from Carbon-Supported Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Catalysts* **2019**, *9* (3), 264. <https://doi.org/10.3390/catal9030264>.
- (79) Peng, X.; Omasta, T. J.; Magliocca, E.; Wang, L.; Varcoe, J. R.; Mustain, W. E. Nitrogen-doped Carbon–CoO_x Nanohybrids: A Precious Metal Free Cathode That Exceeds 1.0 W Cm⁻² Peak Power and 100 h Life in Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, *58* (4), 1046–1051. <https://doi.org/10.1002/anie.201811099>.
- (80) Santori, P. G.; Speck, F. D.; Cherevko, S.; Firouzjaie, H. A.; Peng, X.; Mustain, W. E.; Jaouen, F. High Performance FeNC and Mn-Oxide/FeNC Layers for AEMFC Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (13), 134505. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abb7e0>.
- (81) Aguilar-Elguézabal, A.; Antúnez, W.; Alonso, G.; Delgado, F. P.; Espinosa, F.; Miki-Yoshida, M. Study of Carbon Nanotubes Synthesis by Spray Pyrolysis and Model of Growth. *Diam. Relat. Mater.* **2006**, *15* (9), 1329–1335.

- <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.10.011>.
- (82) Liang, C.; Feng, X.; Yu, J.; Jiang, X. Facile One-Step Hydrothermal Syntheses of Graphene Oxide–MnO₂ Composite and Their Application in Removing Heavy Metal Ions. *Micro Nano Lett.* **2018**, *13* (8), 1179–1184. <https://doi.org/10.1049/mnl.2017.0761>.
- (83) Qu, J.; Shi, L.; He, C.; Gao, F.; Li, B.; Zhou, Q.; Hu, H.; Shao, G.; Wang, X.; Qiu, J. Highly Efficient Synthesis of Graphene/MnO₂ Hybrids and Their Application for Ultrafast Oxidative Decomposition of Methylene Blue. *Carbon N. Y.* **2014**, *66*, 485–492. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.025>.
- (84) Selvakumar, K.; Senthil Kumar, S. M.; Thangamuthu, R.; Ganesan, K.; Murugan, P.; Rajput, P.; Jha, S. N.; Bhattacharyya, D. Physicochemical Investigation of Shape-Designed MnO₂ Nanostructures and Their Influence on Oxygen Reduction Reaction Activity in Alkaline Solution. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (12), 6604–6618. <https://doi.org/10.1021/jp5127915>.
- (85) Zhang, Y.; Yang, Y.; Zhang, Y.; Zhang, T.; Ye, M. Heterogeneous Oxidation of Naproxen in the Presence of α -MnO₂ Nanostructures with Different Morphologies. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *127*, 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.014>.
- (86) Gao, T.; Fjellvåg, H.; Norby, P. A Comparison Study on Raman Scattering Properties of α - and β -MnO₂. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *648* (2), 235–239. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.059>.
- (87) Gao, T.; Fjellvåg, H.; Norby, P. Structural and Morphological Evolution of β -MnO₂ Nanorods during Hydrothermal Synthesis. *Nanotechnology* **2009**, *20* (5), 055610. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/5/055610>.
- (88) Widjaja, E.; Sampanthar, J. T. The Detection of Laser-Induced Structural Change of MnO₂ Using in Situ Raman Spectroscopy Combined with Self-Modeling Curve Resolution Technique. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *585* (2), 241–245. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.01.008>.
- (89) Balzar, D.; Popa, N. C. Analyzing Microstructure by Rietveld Refinement. *The rigaku journal* **2005**, *22* (1), 16–25.
- (90) Rodríguez-Carvajal, J. AN INTRODUCTION TO THE PROGRAM (Version July2001). *Lab. Leon Brillouin* **2002**, 1–139.
- (91) McCusker, L. B.; Von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Louër, D.; Scardi, P. Rietveld Refinement

- Guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32* (1), 36–50. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- (92) Huang, N.; Qu, Z.; Dong, C.; Qin, Y.; Duan, X. Superior Performance of A@ β -MnO₂ for the Toluene Oxidation: Active Interface and Oxygen Vacancy. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *560* (March), 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.05.001>.
- (93) Boyjoo, Y.; Rochard, G.; Giraudon, J.-M.; Liu, J.; Lamonier, J.-F. Mesoporous MnO₂ Hollow Spheres for Enhanced Catalytic Oxidation of Formaldehyde. *Sustain. Mater. Technol.* **2019**, *20*, e00091. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00091>.
- (94) Huang, M.; Mi, R.; Liu, H.; Li, F.; Zhao, X. L.; Zhang, W.; He, S. X.; Zhang, Y. X. Layered Manganese Oxides-Decorated and Nickel Foam-Supported Carbon Nanotubes as Advanced Binder-Free Supercapacitor Electrodes. *J. Power Sources* **2014**, *269*, 760–767. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.031>.
- (95) Tulloch, J.; Donne, S. W. Activity of Perovskite La_{1-x}Sr_xMnO₃ Catalysts towards Oxygen Reduction in Alkaline Electrolytes. *J. Power Sources* **2009**, *188* (2), 359–366. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.024>.
- (96) Wang, J.; Li, J.; Jiang, C.; Zhou, P.; Zhang, P.; Yu, J. The Effect of Manganese Vacancy in Birnessite-Type MnO₂ on Room-Temperature Oxidation of Formaldehyde in Air. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *204*, 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.036>.
- (97) Gao, H.; Li, Z.; Qin, X. Synthesis of Carbon Microspheres Loaded with Manganese Oxide as Air Cathode in Alkaline Media. *J. Power Sources* **2014**, *248*, 565–569. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.033>.
- (98) Marinho, B.; Ghislandi, M.; Tkalya, E.; Koning, C. E.; de With, G. Electrical Conductivity of Compacts of Graphene, Multi-Wall Carbon Nanotubes, Carbon Black, and Graphite Powder. *Powder Technol.* **2012**, *221*, 351–358. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.01.024>.
- (99) Chen, W.; Zhang, Y.; Wei, X. Catalytic Performances of PdNi/MWCNT for Electrooxidations of Methanol and Ethanol in Alkaline Media. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (2), 1154–1162. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.069>.
- (100) Dumitru, A.; Mamlouk, M.; Scott, K. Effect of Different Chemical Modification of Carbon Nanotubes for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *Electrochim. Acta* **2014**, *135*, 428–438. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.123>.

- (101) Molina-García, M. A.; Rees, N. V. Effect of Catalyst Carbon Supports on the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media: A Comparative Study. *RSC Adv.* **2016**, *6* (97), 94669–94681. <https://doi.org/10.1039/C6RA18894J>.
- (102) Son, Y.-H.; Bui, P. T. M.; Lee, H.-R.; Akhtar, M. S.; Shah, D. K.; Yang, O.-B. A Rapid Synthesis of Mesoporous Mn_2O_3 Nanoparticles for Supercapacitor Applications. *Coatings* **2019**, *9* (10), 631. <https://doi.org/10.3390/coatings9100631>.
- (103) Niu, X.; Wei, H.; Tang, K.; Liu, W.; Zhao, G.; Yang, Y. Solvothermal Synthesis of 1D Nanostructured Mn_2O_3 : Effect of Ni^{2+} and Co^{2+} Substitution on the Catalytic Activity of Nanowires. *RSC Adv.* **2015**, *5* (81), 66271–66277. <https://doi.org/10.1039/C5RA14618F>.
- (104) Luo, Y.; Deng, Y.-Q.; Mao, W.; Yang, X.-J.; Zhu, K.; Xu, J.; Han, Y.-F. Probing the Surface Structure of $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ Nanocrystals during CO Oxidation by Operando Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (39), 20975–20981. <https://doi.org/10.1021/jp307637w>.
- (105) Han, Y.; Ramesh, K.; Chen, L.; Widjaja, E.; Chilukoti, S. Observation of the Reversible Phase-Transformation of $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ Nanocrystals during the the catalytic combustion of methane by situ Raman spectroscopy. **2010**, *3*, 2830–2833.
- (106) Fang, Y.; Wang, Y.; Wang, F.; Zhu, J. 3D Structured Mn_2O_3 Synthesized Using Tween Surfactant: Influence on the Morphology and Oxygen Reduction Catalytic Performance. *CrystEngComm* **2019**, *21* (3), 420–429. <https://doi.org/10.1039/C8CE01358F>.
- (107) Velázquez-Palenzuela, A.; Centellas, F.; Brillas, E.; Arias, C.; Rodríguez, R. M.; Garrido, J. A.; Cabot, P.-L. Kinetic Effect of the Ionomer on the Oxygen Reduction in Carbon-Supported Pt Electrocatalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (23), 17828–17836. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.090>.
- (108) Kumar, Y.; Kibena-Pöldsepp, E.; Kozlova, J.; Rähn, M.; Treshchalov, A.; Kikas, A.; Kisand, V.; Aruväli, J.; Tamm, A.; Douglin, J. C.; Folkman, S. J.; Gelmetti, I.; Garcés-Pineda, F. A.; Galán-Mascarós, J. R.; Dekel, D. R.; Tammeveski, K. Bifunctional Oxygen Electrocatalysis on Mixed Metal Phthalocyanine-Modified Carbon Nanotubes Prepared via Pyrolysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (35), 41507–41516. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06737>.
- (109) Lilloja, J.; Kibena-Pöldsepp, E.; Sarapuu, A.; Käärik, M.; Kozlova, J.; Paiste, P.; Kikas,

- A.; Treshchalov, A.; Leis, J.; Tamm, A.; Kisand, V.; Holdcroft, S.; Tammeveski, K. Transition Metal and Nitrogen-Doped Mesoporous Carbons as Cathode Catalysts for Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, 306 (September 2021), 121113. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121113>.
- (110) Hanif, S.; Iqbal, N.; Shi, X.; Noor, T.; Ali, G.; Kannan, A. M. NiCo–N-Doped Carbon Nanotubes Based Cathode Catalyst for Alkaline Membrane Fuel Cell. *Renew. Energy* **2020**, 154, 508–516. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.060>.

IX. APÉNDICES

A 1. Electrodo rotatorio de disco-anillo rotatorio

La **Figura A1.1**, muestra los resultados mediante la técnica de electrodo de disco-anillo rotatorio (EDAR), se puede observar que tanto las nanovarillas de MnO₂ como los flores diente de león siguen una ruta de 4 electrones, confirmando lo obtenido anteriormente mediante el análisis de K-L. En cuanto a la formación del H₂O₂, las nanovarillas presentan la menor cantidad de este, lo cual es una gran ventaja para su uso en celdas de membrana alcalina de intercambio aniónico, ya que se evitaría la degradación de la membrana por la presencia del H₂O₂. El rendimiento del H₂O₂ y n se calculó a partir de las **ecuaciones A.1-A.2**, donde I_r es la corriente del anillo, I_d es la corriente del disco, N es la eficiencia de colección ($N=0.25$) y n el número de electrones transferidos.

$$H_2O_2\% = 100 * \frac{2 * I_r / N}{I_d + I_r / N} \quad (A.1)$$

$$n = 4 * \frac{I_d}{I_d + I_r / N} \quad (A.2)$$

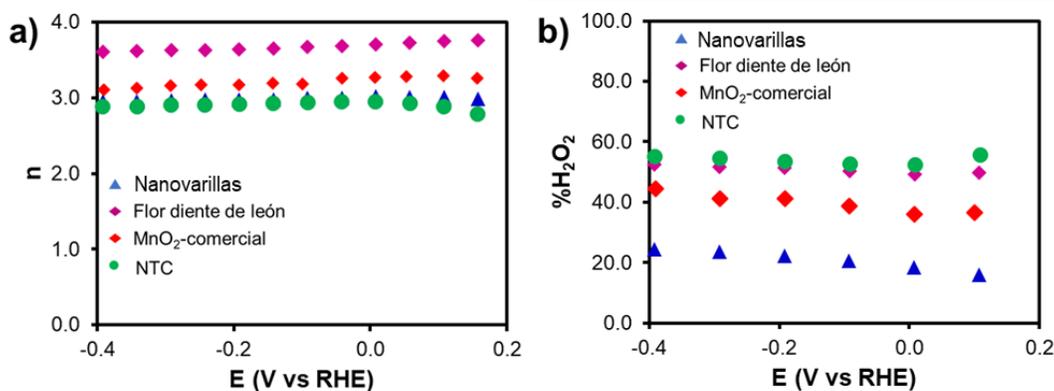


Figura A1.1 Comparación de las diferentes morfologías de MnO₂ mediante EDAR: a) número de electrones transferidos y b) generación de H₂O₂.

La **Figura A1.2**, muestra los resultados mediante la técnica EDAR para las nanovarillas de MnO₂ calcinadas a diferentes temperaturas. En donde se observa una

tendencia hacia una ruta de cuatro electrones. Las nanovarillas de MnO_2 calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ presentaron la menor formación de H_2O_2 , con base a esto y los otros parámetros cinéticos obtenidos se consideró esta temperatura como la mejor condición para la calcinación de las nanovarillas de MnO_2 .

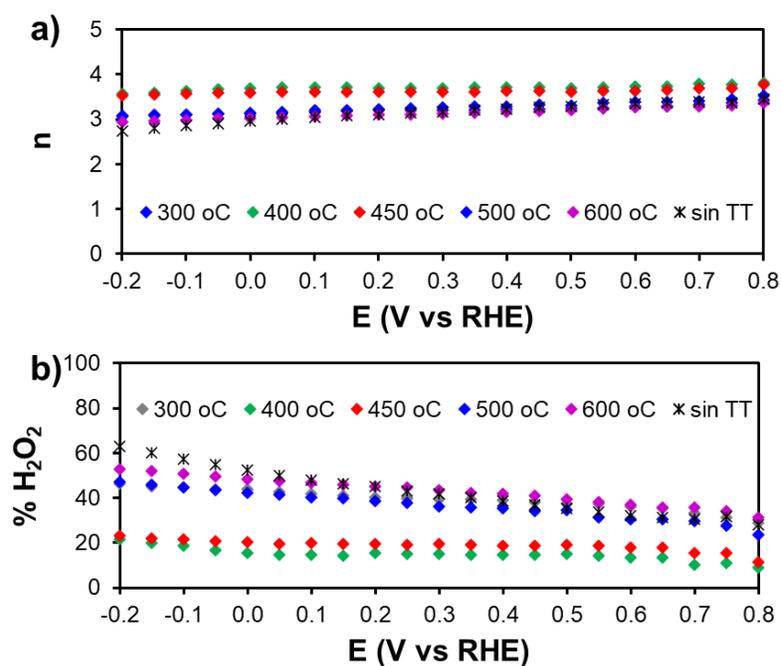
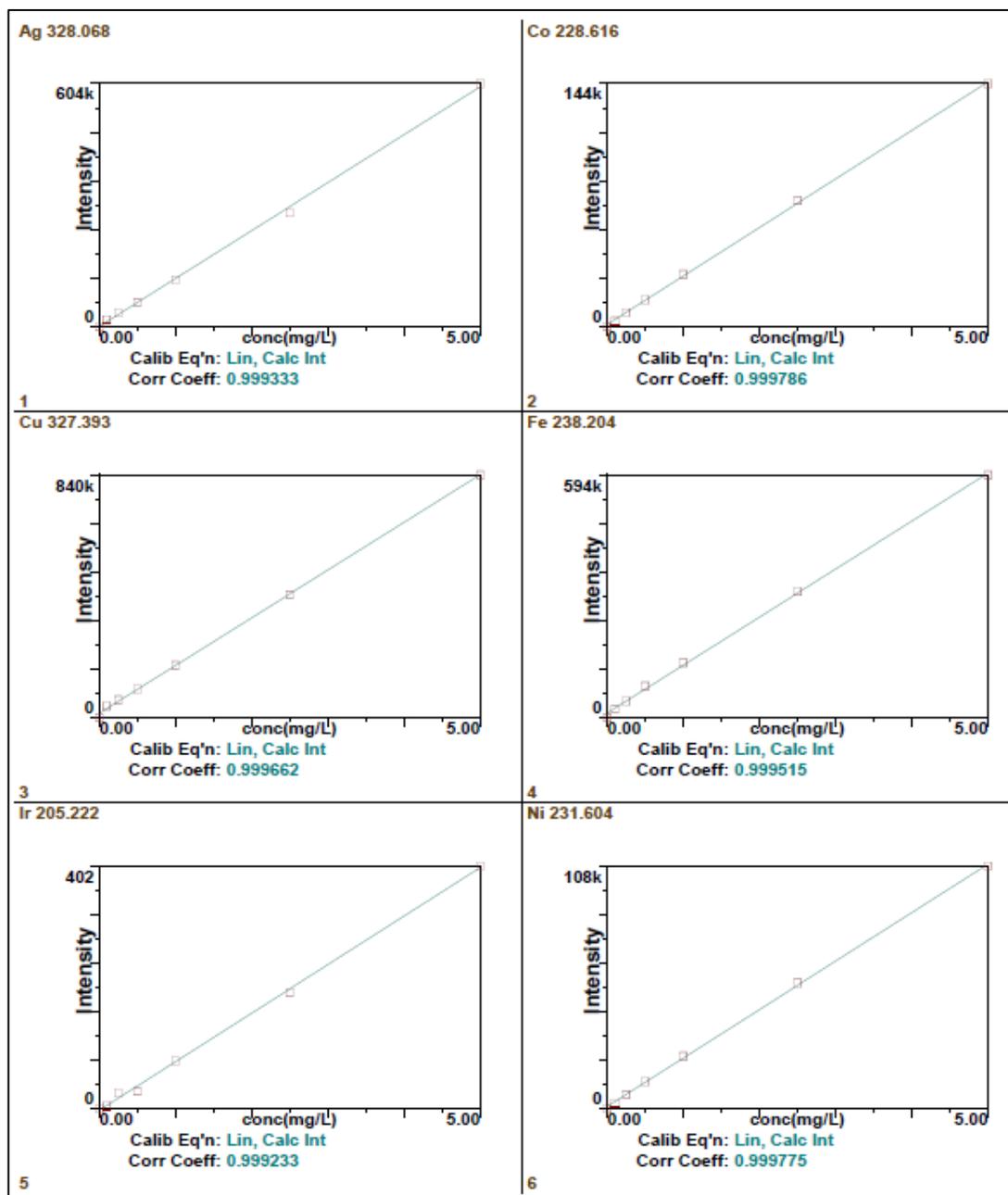


Figura A1.2. Comparación del MnO_2 calcinado a diferentes temperaturas mediante EDAR: a) número de electrones transferidos y b) generación de H_2O_2 .

A 2. Curvas de calibración para ICP

La **Figura A2.1**, muestra las curvas de calibración para el ICP, de los metales que se emplearon para el decorado de las nanovarillas de MnO_2 .



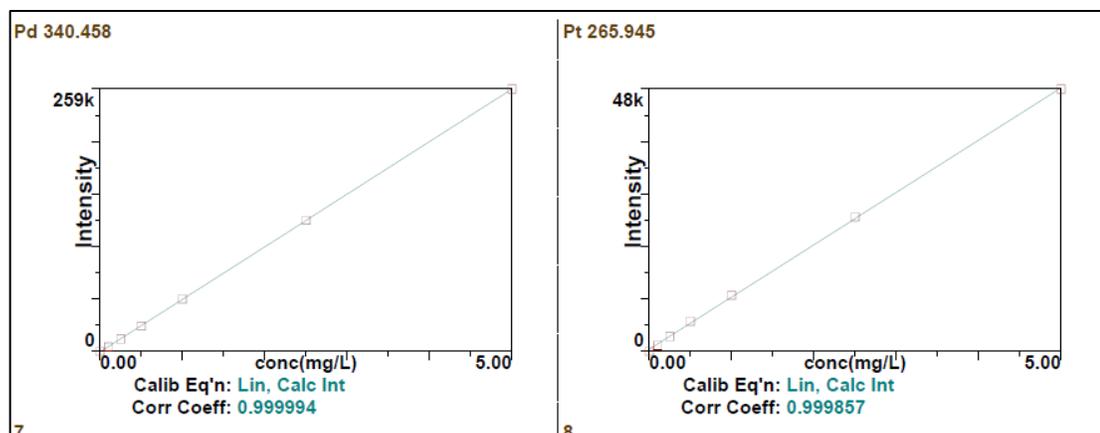


Figura A 2.1 Curvas de calibración para los diferentes metales medidos.

A 3. Resultados para la RRO y ROH de las diferentes proporciones de MnO_2 -CV o NTCF

La Figura A3.1a-b muestra los resultados obtenidos para las diferentes relaciones de los catalizadores $\text{Pd}/\tau\text{MnO}_2$ y Pd/CV para la RRO y la ROH. De acuerdo a los resultados obtenidos, se encontró que la mejor relación es de 60:40, es decir 60% el catalizador de Pd/CV y 40% el catalizador de $\text{Pd}/\tau\text{MnO}_2$. La relación de 60:40 se consideró para ambas reacciones (RRO y ROH) debido a que presentó los mejores resultados.

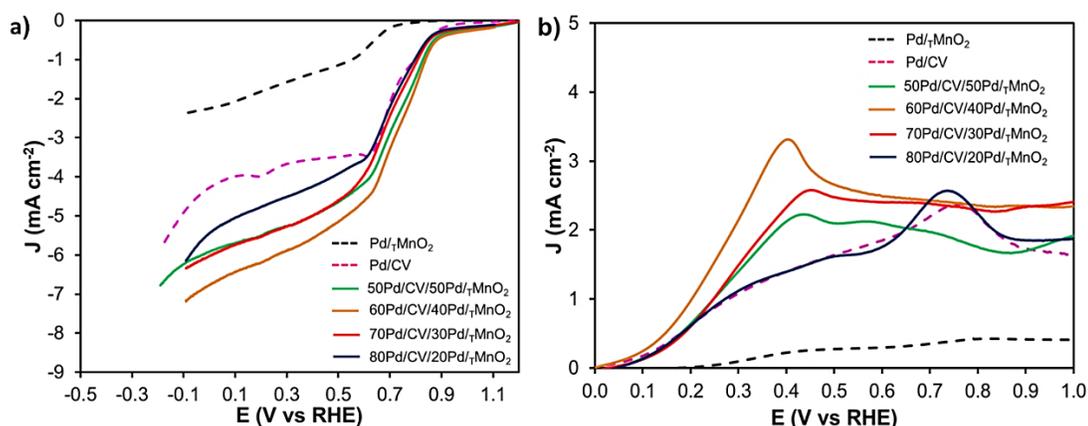


Figura A 3.1 Voltamperogramas de barrido lineal para la: a) RRO y b) ROH en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O_2 ó H_2 a 1600 rpm para los catalizadores de Pd/MnO_2 y Pd/CV a diferentes proporciones.

La **Figura A3.2a-b** muestra los resultados obtenidos para las diferentes relaciones de los catalizadores Pd/ γ MnO₂ y Pd/NTCF para la RRO y la ROH. De acuerdo a los resultados obtenidos se encontró que la mejor relación es de 70:30, es decir 70% el catalizador de Pd/CV y 30% el catalizador de Pd/ γ MnO₂. La relación de 70:30 se consideró para ambas reacciones RRO y ROH, debido a que presentó los mejores resultados.

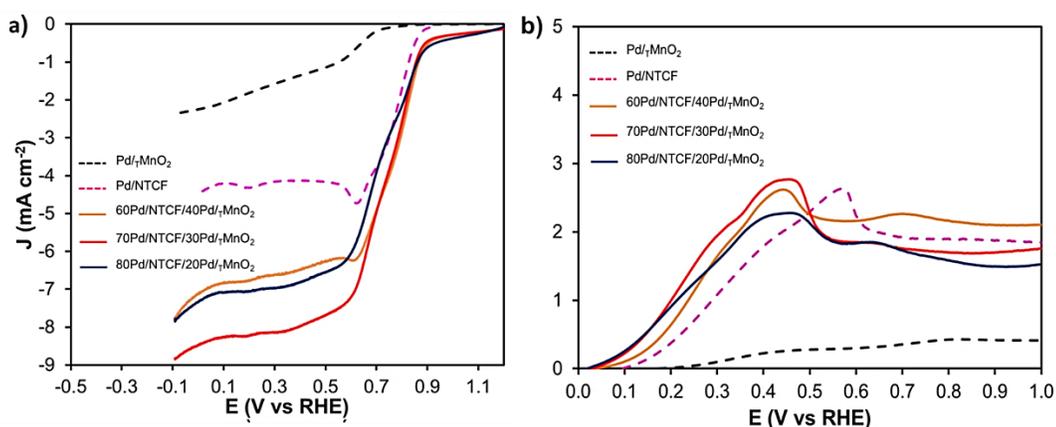


Figura A 3.2 Voltamperogramas de barrido lineal para la: a) RRO y b) ROH en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O₂ ó H₂ a 1600 rpm para los catalizadores de Pd/MnO₂ y Pd/NTCF a diferentes proporciones.

Las tablas A.1 a la A.4, muestran los diferentes parámetros para la RRO y ROH de los diferentes electrolizadores sintetizados.

Tabla A. 1. Parámetros cinéticos para la RRO de los catalizadores de Pd/MnO₂ y Pd/CV a diferentes proporciones.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.3V}$ vs RHE (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
Pd/τMnO ₂	0.69	0.54	-1.57	6.33 x10 ⁻³	92.0	1.16
Pd/CV	0.90	0.72	-3.67	1.40 x10 ⁻²	95.5	1.12
60Pd/CV/40Pd/τMnO ₂	0.86	0.74	-5.88	2.23 x10 ⁻²	83.7	1.10
70Pd/CV/30Pd/τMnO ₂	0.90	0.67	-5.27	1.93 x10 ⁻²	78.0	1.43
80Pd/CV/20Pd/τMnO ₂	0.86	0.71	-4.51	1.93 x10 ⁻²	77.8	1.41

Tabla A. 2. Parámetros cinéticos para la RRO los catalizadores de Pd/MnO₂ y Pd/NTCF a diferentes proporciones.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.3V}$ vs RHE (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
Pd/τMnO ₂	0.69	0.54	-1.57	6.33 x10 ⁻³	92.0	1.16
Pd/NTCF	0.87	0.78	-4.16	1.73 x10 ⁻²	78.3	1.18
60Pd/NTCF/40Pd/τMnO ₂	0.90	0.80	-6.61	4.00 x10 ⁻²	86.2	1.10
70Pd/NTCF/30Pd/τMnO ₂	0.89	0.74	-8.15	3.96 x10 ⁻²	83.3	1.10
80Pd/NTCF/20Pd/τMnO ₂	0.88	0.75	-6.94	3.70 x10 ⁻²	76.6	1.12

Tabla A. 3. Parámetros cinéticos para la ROH los catalizadores de Pd/MnO₂ y Pd/CV a diferentes proporciones.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.85 \text{ V vs RHE}}$ (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
Pd/TMnO ₂	0.30	0.56	0.42	4.00x10 ⁻²	102	9.35
Pd/CV	0.06	0.49	1.89	2.99x10 ⁻³	101	9.48
60Pd/CV/40Pd/TMnO ₂	0.04	0.16	2.35	2.70x10 ⁻²	116	9.55
70Pd/CV/30Pd/TMnO ₂	0.05	0.27	2.34	3.00x10 ⁻²	112	9.54
80Pd/CV/20Pd/TMnO ₂	0.05	0.25	1.92	2.85x10 ⁻²	109	9.55

Tabla A. 4. Parámetros cinéticos para la ROH los catalizadores de Pd/MnO₂ y Pd/CNTCF a diferentes proporciones.

	E_0 (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	$J_{0.85 \text{ V vs RHE}}$ (mA cm ⁻²)	k (cm s ⁻¹)	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)
Pd/TMnO ₂	0.30	0.56	0.42	4.00x10 ⁻²	102	9.35
Pd/NTCF	0.13	0.38	1.88	2.00x10 ⁻²	108	9.54
60Pd/NTCF/40Pd/TMnO ₂	0.03	0.22	2.12	3.90x10 ⁻²	116	9.53
70Pd/NTCF/30Pd/TMnO ₂	0.07	0.28	1.68	4.02x10 ⁻²	113	9.57
80Pd/NTCF/20Pd/TMnO ₂	0.05	0.20	1.51	4.00x10 ⁻²	107	9.56