



**Tecnológico Nacional de México**

**Instituto Tecnológico de Tijuana**

Doctorado en Ciencias de la Ingeniería

Línea: Nanotecnología

**Síntesis de partículas Pt-Fe y Pt-Ni sobre nanotubos  
de carbono como electrocatalizadores en celdas de  
combustible tipo PEM**

Tesis Doctoral

**Presenta:**

M. C. Deisly Mildred López Rosas

**Director de tesis:**

Dr. Edgar Alonso Reynoso Soto

**Co-Director de tesis:**

Dr. José Roberto Flores Hernández



Tijuana Baja California, 19/Abril/2021

Asunto: Autorización de impresión de trabajo de tesis

**DRA. YAZMIN MALDONADO ROBLES**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**PRESENTE**

En lo referente al trabajo de tesis, **"Síntesis de partículas Pt-Fe y Pt-Ni sobre nanotubos de carbono como electrocatalizadores en celdas de combustible tipo PEM"**, presentado por la **M.C. Deisy Mildred López Rosas**, alumna del programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, con número de control **D08440452**; informamos a usted que después de una minuciosa revisión e intercambio de opiniones, los miembros del comité manifiestan **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias, por lo que se autoriza al interesado para que proceda de inmediato a la impresión del mismo.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica-*  
*Por una juventud integrada al desarrollo de México-*

**DR. EDGAR ALONSO REYNOSO SOTO**  
**DIRECTOR DE TESIS**

**DRA. ROSA MARIA FELIX NAVARRO**  
**MIEMBRO DEL COMITÉ**

**DR. SERGIO PEREZ SICAIROS**  
**MIEMBRO DEL COMITÉ**

**DR. JOSE ROBERTO FLORES HERNANDEZ**  
**CO-DIRECTOR DE TESIS**

**DRA. CAROLINA SILVA CARRILLO**  
**MIEMBRO DEL COMITÉ**

**DR. PAUL ANTONIO VALLE TRUJILLO**  
**SUPLENTE**

ccp. Archivo

Dr. José Ricardo Cárdenas Valdez - Coordinador Académico del Doctorado en Ciencias de la Ingeniería.





Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California,

11/mayo/2021

OFICIO No. 039/DEPI/2021

Asunto: **Autorización de Impresión de Tesis**

**MARIBEL GUERRERO LUIS**  
**JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES**  
**PRESENTE**

En lo referente al trabajo de tesis, "Síntesis de partículas Pt-Ni sobre nanotubos de carbono como electrocatalizadores en celdas de combustible tipo PEM". Presentado por C. **Deisly Mildred López Rosas**, alumna del Doctorado en Ciencias de la Ingeniería con número de control **D08440452**; 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 envío un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica*  
*Por una juventud integrada al desarrollo de México*

**YAZMIN MALDONADO ROBLES**  
**JEFA DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

ccp. Archivo  
YMR/lap



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN





Tijuana Baja California, 06/Mayo/2021  
Asunto: Carta de cesión de derechos

**A QUIEN CORRESPONDA**

La que suscribe **M.C Deisly Mildred López Rosas**, alumna del programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, con número de control **D08440452**, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de tesis, bajo la dirección del **Dr. Edgar Alonso Reynoso Soto**, cede los derechos del trabajo titulado **"Síntesis de partículas Pt-Fe y Pt-Ni sobre nanotubos de carbono como electrocatalizadores en celdas de combustible tipo PEM"** al Tecnológico Nacional de México para su difusión con fines académicos y de investigación en la comunidad estudiantil y científica del país.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, graficas, formulas o datos del trabajo sin permiso expreso del autor o director del trabajo. Este debe ser obtenido escribiendo a cualquiera de las siguientes direcciones de correo electrónico [Deisly.lopez@tectijuana.edu.mx](mailto:Deisly.lopez@tectijuana.edu.mx) y [Edgar.reynoso@tectijuana.edu.mx](mailto:Edgar.reynoso@tectijuana.edu.mx) o bien, dirigirse a las instalaciones del Instituto Tecnológico de Tijuana en Calzada del tecnológico S/N Esq. Av. Catillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin, Fracc. Tomas Aquino C.P 22414, Tijuana, Baja California conmutador 664-6078400.

Si se otorga el permiso, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo como lo indique el autor intelectual o el director del trabajo de tesis.

**ATENTAMENTE**

*Deisly López Rosas*

Deisly Mildred López Rosas  
Alumna del Doctorado en Ciencias de la Ingeniería



## Resumen

Este trabajo de investigación presenta la síntesis, caracterización y evaluación de electrocatalizadores Pt-Fe y Pt-Ni soportados sobre nanotubos de carbono (ntc), como electrocatalizadores catódicos en una celda de combustible tipo PEM (PEMFC, por sus siglas en inglés). Se sintetizaron nanotubos de carbono de pared múltiple utilizando el método de spray pyrolysis y un posterior tratamiento ácido; los nanotubos de carbono fueron caracterizados extensivamente y empleados en primera instancia como soporte de Fe y Ni, y posteriormente estos materiales (Fe/ntc y Ni/ntc) como soporte de Pt formando electrocatalizadores bimetalicos Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc, respectivamente.

El electrocatalizador Pt-Fe/ntc se sintetizó en dos etapas, en la primera etapa se depositaron partículas de Fe sobre los ntc por el método de microemulsión inversa; en esta parte de la investigación se analiza el efecto de la variación de la fase oleosa, tratamiento térmico y diferentes porcentajes de depósito de Fe durante la microemulsión inversa. En la segunda etapa de síntesis se depositaron partículas de Pt sobre el soporte Fe/ntc mediante el método de desplazamiento galvánico (DG), estudiando el efecto del tiempo del DG y la concentración de  $Pt^{4+}$ .

Para la síntesis del electrocatalizador Pt-Ni/ntc se utilizó primero el método de reducción directa para el depósito de Ni, estudiando el efecto del agente precursor, el agente quelante y el agente reductor. Posterior a esto, por medio de desplazamiento galvánico se depositaron partículas de Pt, evaluando el efecto del tiempo durante la deposición de estas partículas.

Los electrocatalizadores sintetizados Pt-Fe y Pt-Ni fueron evaluados frente a la reacción de reducción de oxígeno, con la finalidad de encontrar el mejor electrocatalizador catódico para cada electrocatalizador. Para la limpieza y activación de los electrocatalizadores se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica (VC), el área electroquímicamente activa del material se determinó con la técnica *CO stripping* y para la evaluación de la actividad electrocatalítica frente a la reducción de oxígeno se utilizó la técnica de voltamperometría de barrido lineal (VBL).

Con base en las caracterizaciones electroquímicas y fisicoquímicas se establecieron las mejores condiciones para la síntesis de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc, el mejor material de Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc se evaluó como electrocatalizador catódico en una celda de combustible tipo PEM prototipo. Para las pruebas de desempeño en celda, los catalizadores se depositaron sobre la capa microporosa del difusor de gas, para fabricar los electrodos difusores de gas (GDEs, por sus siglas en inglés) y mediante ciclos de activación en medio ácido se disolvió parte del Fe y Ni, en cada uno de los electrocatalizadores, aumentando con esto la potencia generada en la celda de combustible en un 82.5 y 29.13 % para Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc, ésto con respecto a los catalizadores sin activar.

Las densidad de potencia obtenida en el electrocatalizador Pt-Fe/ntc fue similar a la obtenida con el electrocatalizador comercial (Pt/C) y el electrocatalizador Pt-Ni/ntc mostró un menor desempeño. Sin embargo, en los catalizadores sintetizados en este trabajo, el contenido de Pt es de alrededor de 5 % para Pt-Fe/ntc y 2.68 % de Pt para Pt-Ni/ntc, mientras que en el Pt/C comercial estudiado el contenido de Pt es del 20%. Finalmente, el bajo contenido de platino hace a los catalizadores sintetizados en este trabajo muy atractivos desde el punto de vista económico, ya que éstos pueden ser mas baratos.

# Contenido

<b>CONTENIDO</b> .....	<b>I</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>IV</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
2.1. Justificación.....	3
2.2. Objetivo General y Objetivos Específicos.....	3
<b>III. ANTECEDENTES</b> .....	<b>4</b>
3.1. Celdas de combustible.....	4
3.2. Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO).....	6
3.3. Electrocatalizadores a base de platino.....	7
3.4. Capas catalíticas.....	35
3.4.1. Soporte de las capas catalíticas.....	36
3.4.1.1. Capa difusora de gas.....	37
3.5. Hipótesis.....	45
<b>IV. EXPERIMENTAL</b> .....	<b>46</b>
4.1. Síntesis y funcionalización de nanotubos de carbono.....	46
4.2. Síntesis de materiales de Fe y Ni depositados sobre ntc.....	46
4.2.1. Síntesis de partículas de Fe por microemulsión variando la fase continua.....	46
4.2.1.1. Síntesis de partículas de Fe sobre ntc fase isopropanol.....	47
4.2.1.2. Síntesis de partículas de Fe sobre ntc fase heptano-hexanol.....	47
4.2.2. Síntesis de partículas por reducción directa de un complejo de Ni.....	48
4.3. Desplazamiento galvánico.....	49
4.3.1. Desplazamiento galvánico de Fe y Ni por Pt.....	49
4.4. Caracterización de los electrocatalizadores.....	49
4.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA).....	49
4.4.2. Espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inductivo.....	50

4.4.3. Caracterización electroquímica de los materiales Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc.....	50
4.4.3.2. Activación y caracterización de los materiales en la RRO .....	50
4.4.3.3. Determinación del área electroquímicamente activa.....	51
4.5. Escalamiento de los electrocatalizadores Pt-M/ntc estudiados .....	51
4.5.1. Condiciones óptimas para la síntesis del electrocatalizador bimetalico Pt-Fe/ntc .....	51
4.5.2. Condiciones óptimas para la síntesis del electrocatalizador bimetalico Pt-Ni/ntc.....	52
4.5.3. Depósito de los electrocatalizadores sobre la capa difusora de gas .....	53
4.6. Activación de los electrocatalizadores Pt-M/ntc estudiados .....	53
4.7. Evaluación de los electrocatalizadores Pt-M/ntc estudiados .....	53
<b>V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>55</b>
5.1. Nanotubos de carbono .....	55
5.1.1. Síntesis y purificación de nanotubos de carbono .....	55
5.1.2. Caracterización de los ntc por microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	56
5.2. Electrocatalizador Pt-Fe/ntc depositado a partir de isopropanol como fase oleosa.....	56
5.2.1. Estudio de cada etapa de síntesis del electrocatalizador Pt-Fe/ntc.....	57
5.2.2. Caracterización electroquímica de los materiales en cada etapa de síntesis.....	58
5.3.1. Estudio del efecto de los ciclos de activación para el electrocatalizador Pt-Fe/ntc ...	60
5.3.2. Optimización del tiempo del desplazamiento galvánico sobre las propiedades del Pt-Fe/ntc <sup>61</sup>	
5.3.3. Estudio del efecto de la concentración de Pt <sup>4+</sup> en el desplazamiento galvánico .....	63
5.3.4. Efecto del tratamiento térmico sobre el electrocatalizador Pt-Fe/ntc.....	66
5.3.5. Pruebas de vida acelerada del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con y sin tratamiento térmico.....	68
5.3.6. Microscopia electrónica de barrido de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc sintetizado a partir de isopropanol como fase oleosa .....	72
5.4. Electrocatalizador Pt-Fe/ntc depositado a partir de heptano-hexanol como fase oleosa.....	73
5.4.1. Caracterización del soporte Fe/ntc.....	73
5.4.2. Efecto del tratamiento térmico en la plantilla .....	74



5.4.3. Estudio del efecto del desplazamiento galvánico sobre la plantilla con tratamiento térmico.....	75
5.4.4. Estudio del efecto de la concentración de platino en el desplazamiento galvánico de Fe	76
5.4.6. Microscopia electrónica de barrido de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc sintetizado a partir de heptano-hexanol.....	78
5.4.7. Escalamiento del electrocatalizador Pt-Fe/ntc.....	80
5.5. Electrocatalizador Pt-Ni/ntc .....	84
5.5.1. Caracterización de nanopartículas de níquel por espectroscopia ultravioleta-visible	84
5.5.2. Estudio del efecto de la cantidad de Ni depositados .....	85
5.5.3. Estudio del efecto de la cantidad del agente quelante en el depósito de Ni .....	87
5.5.4. Estudio del efecto de la concentración de agente quelante-agente reductor en la actividad electrocatalítica.....	89
5.5.5. Estudio del efecto de la cantidad del agente reductor en el depósito de níquel .....	91
5.5.6. Estudio del efecto del tiempo en el desplazamiento galvánico.....	93
5.5.7. Escalamiento del electrocatalizador Pt-Ni /ntc.....	94
5.5.8. Activaciones de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc depositados sobre la capa difusora de gas .....	99
5.5.9. Activaciones de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc depositados sobre la capa difusora de gas .....	99
5.5.10. Evaluación de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc depositados sobre la capa difusora de gas en una celda de combustible tipo PEM .....	102
<b>VI. CONCLUSIONES .....</b>	<b>107</b>
<b>VII. REFERENCIAS .....</b>	<b>108</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Componentes básicos de una monocelda de combustible tipo PEM. ....	4
<b>Figura 2.</b> Mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno. ....	6
<b>Figura 3.</b> Ilustración esquemática de la síntesis del electrocatalizador Pt/Cu/Pt/C. ....	8
<b>Figura 4.</b> Imágenes TEM de a) Pt/C y b) Pt/Cu/Pt/C. ....	8
<b>Figura 5.</b> Voltamperometría de barrido lineal y cíclica de los electrocatalizadores de Pt/Cu/Pt/C (c y d) y del comercial Pt/C (a y b) al iniciar y después de 10000 ciclos de activación. ....	9
<b>Figura 6.</b> Ilustración del procedimiento de síntesis del electrocatalizador PtAuCu/C. ....	10
<b>Figura 7.</b> TEM de a) electrocatalizador Pt <sub>10</sub> Au <sub>10</sub> Cu <sub>64</sub> sin tratamiento térmico; b) electrocatalizador Pt <sub>10</sub> Au <sub>10</sub> Cu <sub>64</sub> con tratamiento térmico; c) Electrocatálizador Pt <sub>10</sub> Au <sub>10</sub> Cu <sub>64</sub> con HAADF-STEM-EDS con tratamiento térmico; y d) EDS de electrocatalizador Pt <sub>10</sub> Au <sub>10</sub> Cu <sub>64</sub> con tratamiento térmico. ....	11
<b>Figura 8.</b> Voltamperometría cíclica del electrocatalizador con una relación molar Pt <sub>10</sub> Au <sub>10</sub> Cu <sub>64</sub> a diferentes ciclos de activación. ....	12
<b>Figura 9.</b> Representación esquemática de la redisolución del cobre de la aleación PtAuCu/C. ....	12
<b>Figura 10.</b> Esquema del proceso de preparación de los electrocatalizadores binarios Pt-Co y Pt-Ni. ....	13
<b>Figura 11.</b> Curvas de polarización de los electrocatalizadores PtNi, PtCo, PtNiCo y Pt puro en 0.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> saturado con oxígeno. Velocidad de rotación 1600 rpm a 10 mVs <sup>-1</sup> . ....	14
<b>Figura 12.</b> Curvas de polarización en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M; velocidad de rotación 1600 rpm. ....	15
<b>Figura 13.</b> Curvas de polarización de los electrocatalizadores Pt-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C, Pt-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C y Pt-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C comparado con el electrocatalizador comercial en 0.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> saturado con oxígeno. Velocidad de rotación 1600 rpm a 10 mVs <sup>-1</sup> . ....	16
<b>Figura 14.</b> Curvas de polarización y de potencia de Pt/C y Pt-M <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C (M= Mn, Fe y Co) a 80 °C. ....	17
<b>Figura 15.</b> Curvas de polarización (a) y de potencia (b) de Fe-N/C a diferentes temperaturas. ....	18
<b>Figura 16.</b> ECSA y E <sub>1/2</sub> después de la prueba de vida acelerada de los electrocatalizadores PtMCo/C (M= Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) y Pt/C comercial. ....	19
<b>Figura 17.</b> Curvas de polarización de los electrocatalizadores Pt/C y PtMCo/C (M= Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) a una temperatura de operación de 80° C. ....	19
<b>Figura 18.</b> Imágenes TEM de varios electrocatalizadores Pt <sub>3</sub> M <sub>1</sub> /CB y Pt <sub>3</sub> M <sub>1</sub> /NCB (M= Fe, Ni, Pd) antes y después de 1200 ciclos. ....	20
<b>Figura 19.</b> Cambios del área electroquímicamente activa de varios electrocatalizadores Pt <sub>3</sub> M <sub>1</sub> (M= Pd, Ni, Fe) depositados sobre CB y NCB durante 1200 ciclos de activación. ....	21
<b>Figura 20.</b> Curvas de polarización de MEAs fabricadas con diferentes electrocatalizadores Pt <sub>3</sub> M <sub>1</sub> (M= Pd, Ni, Fe) depositados sobre CB con y sin dopar y su comparativo con el electrocatalizador comercial. ....	22
<b>Figura 21.</b> Imágenes TEM de los electrocatalizadores de a) y b) Pt-Ni/VXC, c) y d) Pt-Ni/CNT y e) y f) Pt-Ni/grafeno. ....	23

<b>Figura 22.</b> Curvas de polarización del sistema de Pt-Ni con los diferentes soportes. ....	24
<b>Figura 23.</b> Curvas de polarización del sistema de Pt-Ni con los diferentes soportes utilizando la técnica de disco-anillo. ....	24
<b>Figura 24.</b> Imágenes TEM de los electrocatalizadores Pt-Ni soportado sobre nanotubos de carbono con diferentes relaciones de radio atómico. ....	25
<b>Figura 25.</b> Voltamperometría cíclica de los materiales sintetizados y comparados con los electrocatalizadores mono metálicos de platino. ....	26
<b>Figura 26.</b> Voltamperometría lineal de los materiales sintetizados y comparados con los electrocatalizadores mono metálicos de platino. ....	27
<b>Figura 27.</b> Representación esquemática de la reacción para la formación de nanopartículas Pt-Co/C en presencia de PVP como agente estabilizante (a) y mecanismo de formación de nanopartículas de Pt-Co/C con la técnica de síntesis asistida por ultrasonido. ....	28
<b>Figura 28.</b> Representación del esquema de reacción para la formación de nanopartículas Pt-Co. ....	28
<b>Figura 29.</b> Curvas de polarización y de potencia de dos MEAs (Pt-C y Pt-Co/C) probadas con un área activa de 25 cm <sup>2</sup> en una celda de combustible. ....	29
<b>Figura 30.</b> Imágenes TEM de a, b) FePt (3:1), c, d) FePt (1:1) y e, f) FePt (1:3). Escala de 40 y 4 nm, respectivamente. ....	30
<b>Figura 31.</b> a) voltamperometría de barrido lineal de los diferentes electrocatalizadores de FePt y Pt/C a 1600 rpm. b) prueba de estabilidad del mejor electrocatalizador sintetizado (FePt 1:1) al iniciar y a los 6000 ciclos de activación. c) Pruebas de desempeño de FePt 1:1 y Pt/C con y sin ensamblar la MEA. d) Todas las revoluciones por minutos de FePt (1:1) y Pt/C en la RRO en 0.1 M de HClO <sub>4</sub> saturado con oxígeno. ....	31
<b>Figura 32.</b> Representación esquemática de la formación nanopartículas de Pt <sub>x</sub> Ni con las condiciones de síntesis utilizadas. ....	32
<b>Figura 33.</b> Cantidades de Co, Ni y Fe disuelto de las aleaciones Pt-Co, Pt-Ni y Pt-Fe después de 100 y 200 ciclos de activación en una ventana de potencial de 0 hasta 1.4 V SHE en 0.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	33
<b>Figura 34.</b> Efecto del límite de potencial sobre las cantidades de Co, Ni y Fe disuelto de las aleaciones Pt-Co, Pt-Ni y Pt-Fe después de 100 ciclos de activación en 0.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de a) superior desde 0 V hasta (0.5, 1.0, 1.2 y 1.4 V) y b) inferior (0, 0.5, 0.8, 1.0 y 1.2 V) hasta 1.4 V. ....	33
<b>Figura 35.</b> Voltamperogramas cíclicos en el ciclo 100 en 0.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 100 mV/s (a) Pt-Co, (b) Pt-Ni, y (c) Pt-Fe] de los límites de potencial a) superior desde 0 V hasta (0.5, 1.0, 1.2 y 1.4 V) y b) inferior (0, 0.5, 0.8, 1.0 y 1.2 V) hasta 1.4 V. ....	34
<b>Figura 36.</b> Representación esquemática del mecanismo de transporte de la capa difusora de gas en el lado anódico. ....	38
<b>Figura 37.</b> Representación esquemática de la distribución de la MEA. ....	39
<b>Figura 38.</b> Representación de nanotubos de a) pared simple y b) pared múltiple. ....	40

<b>Figura 39.</b> Representación del método spray pyrolysis para la síntesis de nanotubos de carbono pared múltiple.....	41
<b>Figura 40.</b> Mecanismo de crecimiento de los nanotubos de carbono a partir de una solución de ferroceno en tolueno por el método de spray pyrolysis.....	42
<b>Figura 41.</b> Ilustración esquemática del posible mecanismo de oxidación de ntc con tratamiento ácido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y HNO <sub>3</sub> ). .....	44
<b>Figura 42.</b> Esquema de reacción para la formación de los ntc y su posterior funcionalización. ....	46
<b>Figura 43.</b> Representación esquemática de la síntesis de nanopartículas de Fe sobre nanotubos de carbono por microemulsión inversa.....	47
<b>Figura 44.</b> Termogramas de los nanotubos de carbono antes y después de la purificación. ....	55
<b>Figura 45.</b> Micrografía SEM de los nanotubos de carbono.....	56
<b>Figura 46.</b> Termogramas de cada etapa de síntesis de Pt-Fe/ntc con el método microemulsión inversa con isopropanol como fase oleosa. ....	57
<b>Figura 47.</b> Voltamperogramas del soporte (ntc), de la plantilla (Fe/ntc) y del electrocatalizador (Pt-Fe/ntc) a) cíclico y b) lineal a 1600 rpm.....	60
<b>Figura 48.</b> Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando el número de ciclos durante la activación. ....	61
<b>Figura 49.</b> Termogramas del electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando el tiempo de desplazamiento galvánico. ....	62
<b>Figura 50.</b> Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando el tiempo en el desplazamiento galvánico. ....	63
<b>Figura 51.</b> Termogramas del electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando la concentración de Pt <sup>4+</sup> durante el desplazamiento galvánico. ....	64
<b>Figura 52.</b> Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando la concentración de Pt <sup>4+</sup> en el desplazamiento galvánico.....	65
<b>Figura 53.</b> Termogramas del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con y sin tratamiento térmico comparado con su plantilla Fe/ntc. ....	66
<b>Figura 54.</b> Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con y sin tratamiento térmico.....	67
<b>Figura 55.</b> Gráfica de los porcentajes de la carga de hidrógeno a través de los ciclos de activación del electrocatalizador Pt-Fe/ntc sin tratamiento térmico.....	69
<b>Figura 56.</b> Voltamperogramas del electrocatalizador Pt-Fe/ntc sin tratamiento térmico realizado durante las pruebas de vida acelerada durante los diferentes ciclos de activación. ....	69
<b>Figura 57.</b> Gráfica de los porcentajes de la carga de hidrógeno a través de los ciclos de activación del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con tratamiento térmico.....	71

<b>Figura 58.</b> Voltamperogramas de barrido lineal hidrodinámico del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con tratamiento térmico realizado durante las pruebas de vida acelerada durante los diferentes ciclos de activación. ....	71
<b>Figura 59.</b> Imágenes SEM de la plantilla a) Fe/ntc y del electrocatalizador b) Pt-Fe/ntc obtenido a partir de las mejores condiciones obtenidas utilizando isopropanol como fase oleosa. ....	73
<b>Figura 60.</b> Termogramas de los ntc y de Fe depositado en un 10 y 20 % sobre los ntc. ....	73
<b>Figura 61.</b> Termogramas de los ntc y de Fe depositado en un 10 y 20 % sobre los ntc con tratamiento térmico. ....	74
<b>Figura 62.</b> Termogramas de los materiales Fe/ntc con a) 10 % y b) 20 %. Con y sin tratamiento térmico. ....	75
<b>Figura 63.</b> Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm de Fe depositado en un 10 y 20 % y su posterior desplazamiento galvánico.....	76
<b>Figura 64.</b> Termogramas de Fe depositado en un 10 % y su desplazamiento galvánico con diferentes concentraciones de Pt <sup>4+</sup> . ....	77
<b>Figura 65.</b> Voltamperogramas cíclico y de barrido hidrodinámico de Fe depositado en un 10 % y su desplazamiento galvánico con diferentes concentraciones de Pt <sup>4+</sup> . ....	78
<b>Figura 66.</b> Imágenes SEM de la plantilla Fe/ntc con un a) 10 y b) 20 % de Fe con tratamiento térmico. ....	79
<b>Figura 67.</b> Imágenes SEM de la plantilla Fe/ntc con a) 20 % de Fe con tratamiento térmico y b) su posterior desplazamiento galvánico. ....	79
<b>Figura 68.</b> Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Fe/ntc escalado y mezclado. ....	80
<b>Figura 69.</b> CO stripping del material plantilla Fe/ntc, del electrocatalizador bimetalico Pt-Fe/ntc y del electrocatalizador comercial Pt/C en 0.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	81
<b>Figura 70.</b> Voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm de la plantilla, el electrocatalizador Pt-Fe/ntc y el electrocatalizador comercial Pt/C. ....	83
<b>Figura 71.</b> Imágenes SEM del electrocatalizador escalado y mezclado de a) Fe/ntc y b) Pt-Fe/ntc después del desplazamiento galvánico. ....	84
<b>Figura 72.</b> Espectros de uv-visible de la formación de las nanopartículas de níquel. ....	85
<b>Figura 73.</b> Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Ni/ntc con diferentes concentraciones de níquel. ....	86
<b>Figura 74.</b> Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal hidrodinámico del electrocatalizador Pt-Ni/ntc con diferentes concentraciones de etilendiamina. ....	88
<b>Figura 75.</b> Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Ni/ntc con diferentes concentraciones de borohidruro teniendo constante la concentración de etilendiamina de 110 Mm y de níquel de 5.6 mM. ....	89

<b>Figura 76.</b> Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido hidrodinámico del electrocatalizador Pt-Ni/ntc con diferentes concentraciones de borohidruro de sodio en la síntesis de Ni/ntc. ....	90
<b>Figura 77.</b> Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Ni/ntc con diferentes concentraciones de borohidruro de sodio. ....	92
<b>Figura 78.</b> Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Ni/ntc con diferentes tiempos de desplazamiento galvánico. ....	93
<b>Figura 79.</b> Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal hidrodinámico del electrocatalizador Pt-Ni/ntc escalado y mezclado. ....	95
<b>Figura 80.</b> CO stripping del material plantilla Ni/ntc, del electrocatalizador bimetalico Pt-Ni/ntc y del electrocatalizador comercial Pt/C en 0.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	96
<b>Figura 81.</b> Voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm de la plantilla, el electrocatalizador Pt-Ni/ntc y el electrocatalizador comercial Pt/C. ....	98
<b>Figura 82.</b> Imágenes SEM del electrocatalizador escalado y mezclado a) Ni/ntc y b) Pt-Ni/ntc. ....	98
<b>Figura 83.</b> Termogramas de cada etapa de síntesis del material escalado de Pt-Ni/ntc. ....	99
<b>Figura 84.</b> Voltamperometría cíclica del material Pt-Fe/ntc/difusor con diferentes ciclos de activación. ....	100
<b>Figura 85.</b> Voltamperometría cíclica del material Pt-Ni/ntc/difusor con diferentes ciclos de activación. ....	101
<b>Figura 86.</b> Curvas de potencia del material Pt-Fe/ntc/difusor con diferentes ciclos de activación. ....	102
<b>Figura 87.</b> Curvas de potencia del material Pt-Ni/ntc/difusor con diferentes ciclos de activación. ....	103
<b>Figura 88.</b> Curvas de potencia del material Pt-Fe/ntc/difusor con 2000 ciclos de activación comparado con el electrocatalizador comercial. ....	104
<b>Figura 89.</b> Curvas de potencia del material Pt-Ni/ntc/difusor con 2000 ciclos de activación comparado con el electrocatalizador comercial. ....	105

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Área electroquímicamente activa del catalizador comercial y los catalizadores Pt-Ni. ....	15
<b>Tabla 2.</b> Tamaño de partícula promedio de metal estimado por la ecuación de Scherrer y las imágenes TEM.....	21
<b>Tabla 3.</b> Propiedades catalíticas de electrocatalizadores bimetálicos o trimétricos Pt-M reportados en la literatura. ....	35
<b>Tabla 4.</b> Parámetros cinéticos de electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando el número de ciclos en la activación. ....	61
<b>Tabla 5.</b> Parámetros cinéticos de electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando el tiempo en el desplazamiento galvánico. ....	63
<b>Tabla 6.</b> Parámetros cinéticos de electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando la concentración de Pt <sup>4+</sup> en el desplazamiento galvánico. ....	66
<b>Tabla 7.</b> Parámetros cinéticos del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con y sin tratamiento térmico.....	68
<b>Tabla 8.</b> Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO durante las pruebas de vida acelerada del electrocatalizador Pt-Fe/ntc sin tratamiento térmico. ....	70
<b>Tabla 9.</b> Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO durante las pruebas de vida acelerada del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con tratamiento térmico. ....	72
<b>Tabla 10.</b> Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del material Pt-Fe/ntc con diferentes porcentajes de Fe en la plantilla. ....	76
<b>Tabla 11.</b> Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del material Pt-Fe/ntc con diferentes concentraciones de Pt <sup>4+</sup> en el desplazamiento galvánico. ....	78
<b>Tabla 12.</b> Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del material escalado y mezclado Pt-Fe/ntc. ....	80
<b>Tabla 13.</b> Area electroquímicamente activa a partir de la carga de oxidación de CO y de la desorción de H.....	82
<b>Tabla 14.</b> Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del material escalado y mezclado Pt-Fe/ntc. ....	83
<b>Tabla 15.</b> Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del electrocatalizador con diferentes concentraciones de níquel.....	87
<b>Tabla 16.</b> Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del electrocatalizador con diferentes concentraciones de etilendiamina. ....	88
<b>Tabla 17.</b> Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del electrocatalizador con diferentes concentraciones de borohidruro de sodio.....	89
<b>Tabla 18.</b> Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del electrocatalizador con diferentes concentraciones de etilendiamina: borohidruro d sodio durante la síntesis de la plantilla Ni/ntc. ....	91

<b>Tabla 19.</b> Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del electrocatalizador con diferentes concentraciones de borohidruro de sodio. ....	92
<b>Tabla 20.</b> Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del electrocatalizador con diferentes tiempos de desplazamiento galvánico. ....	94
<b>Tabla 21.</b> Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica del material escalado y mezclado Pt-Ni/ntc. ....	95
<b>Tabla 22.</b> Área electroquímica activa de los electrocatalizadores Pt-Ni/ntc y Pt/C calculados a partir de la carga de oxidación de CO y la desorción de hidrógeno. ....	97
<b>Tabla 23.</b> Actividad másica y específica de los electrocatalizadores Pt-Ni/ntc y Pt/C calculados a partir de la carga de oxidación de CO y la desorción de hidrógeno. ....	97
<b>Tabla 24.</b> Comparaciones de las el área electroquímicamente activa de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc con diferentes ciclos de activación. ....	100
<b>Tabla 25.</b> Comparaciones de las el área electroquímicamente activa de los electrocatalizadores Pt-Ni/ntc con diferentes ciclos de activación. ....	101
<b>Tabla 26.</b> Comparaciones de las densidades de potencia de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc con diferentes ciclos de activación. ....	103
<b>Tabla 27.</b> Comparaciones de las densidades de potencia de los electrocatalizadores Pt-Ni/ntc con diferentes ciclos de activación. ....	104
<b>Tabla 28.</b> Comparaciones de las densidades de potencia de los electrocatalizadores sintetizados con el electrocatalizador comercial. ....	106



## **I. INTRODUCCIÓN**

Hoy en día, los recursos fósiles representan la principal fuente en la generación de energía, el aumento en su consumo aunado a sus reservas limitadas y el considerable impacto medio ambiental, han promovido la necesidad de investigar nuevas fuentes de generación de energía denominadas energías alternativas, caracterizándose en que sean limpias y renovables. Una de estas posibles alternativas son las celdas de combustible, esta es una tecnología que puede generar energía limpia y eficiente a partir del uso del hidrógeno, el cual es un combustible limpio y renovable, además de que ofrece varias ventajas sobre los sistemas convencionales de energía como; (i) ser mucho más eficiente, (ii) escalable a los pequeños tamaños, y (iii) no contamina el medio ambiente.<sup>1</sup>

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) utilizan hidrógeno como combustible, y oxígeno o aire como oxidante, este último se obtiene a partir del aire. El hidrógeno no existe en estado puro en la naturaleza como el oxígeno; sin embargo, este se obtiene a partir de recursos que contienen hidrógeno, tales como gas natural, biomasa y agua. Este elemento es considerado como un portador de energía, e ideal para el almacenamiento de la energía generada por las energías renovables.<sup>2</sup>

Las reacciones electrocatalíticas importantes en la celda de combustible son la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH). En los sistemas de celdas de combustible la reacción de reducción de oxígeno limita su aplicación debido a que la cinética de la reacción es muy lenta, comparada con la reacción de oxidación de hidrógeno. En las celdas de combustible, la activación de la reducción de oxígeno es mucho más difícil que la activación de la oxidación de hidrógeno, por lo que la reacción de reducción de oxígeno determina la eficiencia total.<sup>3</sup>

Para incrementar la cinética de la RRO se utilizan generalmente electrocatalizadores basados en platino. La limitante de utilizar platino como electrocatalizador es su costo relativamente alto<sup>4</sup>, por lo cual para reducir los costos de la producción de los componentes de una celda de combustible tipo PEM, es

necesario reducir la carga de platino en la capa catalítica sin modificar sus características y/o disminuir su estabilidad.<sup>5</sup> Un enfoque a la solución de este problema es formar nanopartículas bimetálicas en forma de una aleación de platino y un segundo metal (M). La formación de la aleación puede ser una manera eficaz de reducir la cantidad de platino para ser utilizado como electrocatalizador.<sup>6</sup> Se ha reportado que el uso de electrocatalizadores bimetálicos con Pt, mejora su actividad y durabilidad. Además con la modificación del segundo metal puede adoptar diferentes estructuras cristalinas, electrónicas y geométricas, a las cuales se les atribuye la actividad mejorada que presenta la estructura bimetálica.<sup>7</sup>

Existen reportes en la literatura de diversos elementos que pueden formar una aleación con el platino. Estos elementos presentan ciertas características en la aleación con el platino, como lo es la mejora en la actividad electrocatalítica, entre otras. Entre los distintos elementos que pueden formar esta aleación se encuentran el cobalto, níquel, fierro, cobre, cromo, titanio, vanadio, estaño, paladio, oro, plata, rutenio e iridio.<sup>6</sup> Cuando se tiene un electrocatalizador bimetálico este podría mostrar no solo la combinación de las propiedades relacionadas con la presencia de dos metales individuales, sino también nuevas propiedades debido a una sinergia entre dos metales.<sup>8</sup>

Otro aspecto en el soporte de las fases activas, éstas generalmente se soportan sobre diversas estructuras carbonaceas, el más utilizado es el carbón Vulcan. Su costo y la alta disponibilidad de negro de carbón (CB) contribuyen considerablemente en el costo total de la celda de combustible. Sin embargo, la presencia de impurezas como organosulfuros puede propiciar el envenenamiento del Pt.<sup>9, 10</sup> Los nanotubos de carbono comparado con otros soportes a base de carbón, como los nanotubos de carbono de pared simple, negro de carbón o grafeno; promueve la formación de más límites de fase triple (TPB, por sus siglas en ingles). TPB es el punto donde el gas reactivo se encuentra con el ionómero, el soporte y el electrocatalizador (gas-electrolito-electrodo); generando así el aumento del número de sitios activos de Pt, y por lo tanto, una mejora en la actividad y estabilidad electrocatalítica hacia la RRO.<sup>11</sup>

## **II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS**

### **2.1. Justificación**

Las celdas de combustible representan una alternativa viable para la generación de energía; sin embargo, es necesario mejorar esta tecnología para lograr producir la suficiente energía para hacer funcionar dispositivos electrónicos de gran interés para el mundo actual. La comercialización de las celdas de combustible PEMFC se ve limitada por el costo alto del platino; el cual es usado como electrocatalizador en estas celdas para acelerar la reacción limitante (RRO). Ante esta problemática, es necesario crear electrocatalizadores que contengan bajo contenido de platino sin sacrificar su actividad electrocatalítica. La estrategia es sintetizar electrocatalizadores de Pt-Fe y Pt-Ni con bajo contenido de platino y con excelentes propiedades electrocatalíticas.

### **2.2. Objetivo General y Objetivos Específicos**

El objetivo general que se planteó es el siguiente:

Sintetizar partículas de Fe y Ni depositadas sobre nanotubos de carbono que sirvan como plantilla para la síntesis de electrocatalizadores bimetálicos Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc con actividad electrocatalítica para la RRO.

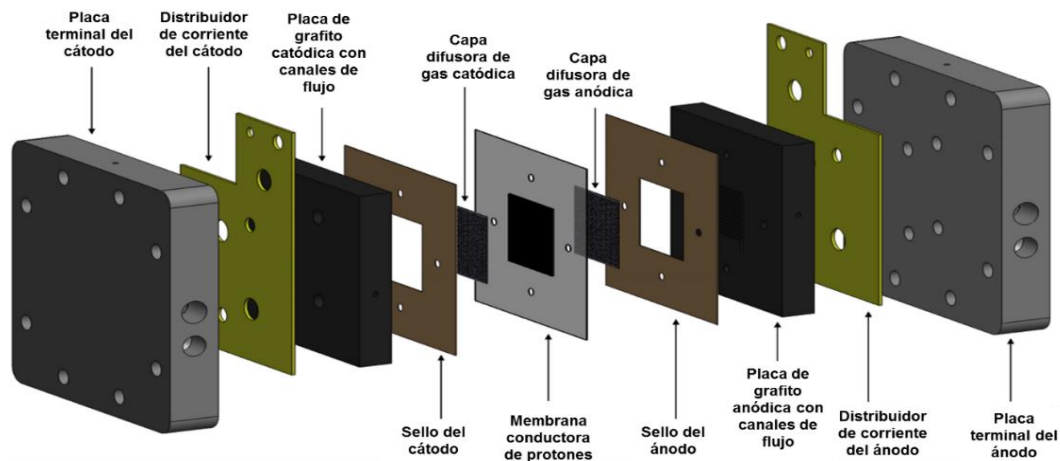
Los objetivos específicos para este trabajo de investigación son los siguientes:

1. Estudiar la reacción de depósito de hierro y níquel sobre nanotubos de carbono para obtener Fe/ntc y Ni/ntc.
2. Estudiar la reacción de desplazamiento galvánico con platino para obtener Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc.
3. Evaluar la actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno de los catalizadores Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc.
4. Realizar la caracterización de los materiales por SEM, EDS, TGA, ICP y diversas técnicas electroquímicas.
5. Realizar los depósitos de los catalizadores sobre difusor y probarlos en una celda de combustible prototipo tipo PEM.

### III. ANTECEDENTES

#### 3.1. Celdas de combustible

Una celda de combustible de intercambio de membrana de protones conocida como celda tipo PEM está compuesta por varios elementos, como se muestra en la Figura 1. Aunque el sistema global de la celda incluya equipos auxiliares de suministro de reactantes, gestión de calor y control, en esta sección se describen brevemente los elementos básicos que componen una celda. En una descripción general de los componentes de una celda de combustible tipo PEM primeramente se encuentran las placas finales, en estas placas se suministran los gases reactantes, por el lado de ánodo el hidrógeno y por el lado del cátodo el oxígeno. Posteriormente se encuentran los aislantes de corriente (no mostrados en esta Figura) y las placas colectoras de corriente, ya colocado estos elementos se ponen las placas de grafito, las cuales tienen unos serpentines que permiten la entrada y salida de los gases de manera controlada. Los sellos se colocan después de las placas de grafito y posteriormente el MEA.<sup>12</sup>



**Figura 1.** Componentes básicos de una monocelda de combustible tipo PEM.

Por otro lado, las celdas de combustible tipo PEM de intercambio de protones se caracterizan por la naturaleza polimérica de su electrolito comercial, el más común es el Nafion<sup>®</sup> desarrollado por Dupont. Estas membranas se caracterizan por poseer un grado de conducción protónica alto a través de ellas, ser impermeables a los gases y

aislantes eléctricos. Sin embargo, todas estas características no se cumplen absolutamente, o se dan sólo en condiciones de operación específicas, convirtiéndose en las principales causas de pérdidas de voltaje en la celda.

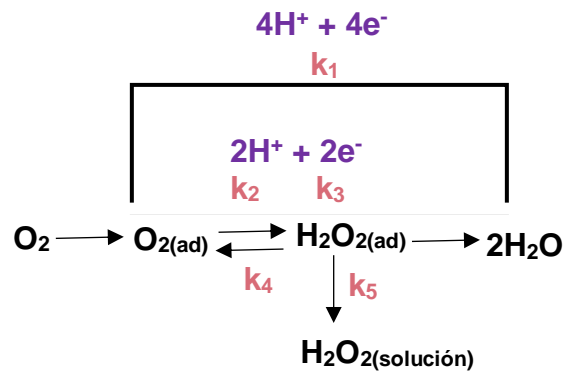
Aunque todavía no se tiene un conocimiento exacto de cuál es el mecanismo de transporte de los protones a través de la membrana, sí se ha comprobado que la cantidad de agua contenida en el polímero<sup>13</sup> es determinante en el funcionamiento de una celda. Una correcta hidratación fomenta la circulación protónica al formarse mayor número de agrupaciones conductivas o dipolos reorientados y, por tanto, disminuye la existencia de resistencias iónicas. Los componentes principales de esta celda es el ensamble membrana-electrodo (MEA), el cual está constituido de dos capas difusoras de gas, dos electrodos porosos (ánodo y cátodo) y una membrana conductora de protones.

El ánodo y el cátodo de estas celdas se pueden colocar tanto en la membrana polimérica como en la capa difusora de gas. La capa difusora de gas tiene un papel importante en las celdas de combustible tipo PEM, su principal objetivo es distribuir uniformemente los gases reactivos a lo largo del área activa de la capa de catalizador. Es un medio poroso que permite el paso de los gases combustible y oxidante hacia la capa catalítica de una manera uniforme, da soporte mecánico y crea un camino eléctrico para los electrones. La estructura porosa le permite al gas extenderse mientras se va difundiendo, lo que le permite ponerse en contacto con toda la superficie de la capa catalítica y, por consiguiente, con esa misma área de la membrana. Típicamente, esta capa difusora es hidrofóbica, ya que si el agua, producto de la reacción catódica, obstruye los poros, la difusión de los gases no será lo suficientemente veloz, o se bloqueará su paso disminuyendo el desempeño de la celda de combustible. Las celdas tipo PEM son una alternativa para generar energía debido a su eficiencia alta, densidad de potencia alta y cero emisiones de gases que contaminen al ambiente. Sin embargo, una limitante del desarrollo de estas celdas es la reacción catódica de reacción de oxígeno ya que es la más lenta por lo tanto limita la cinética de las reacciones, por lo que la eficiencia de estas celdas se basa en la cinética de esta reacción de reducción de oxígeno.<sup>14</sup>

### 3.2. Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)

Esta reacción es una de las más importantes que sucede en la naturaleza. La combustión, la respiración, la oxidación de los metales, son algunos ejemplos de cómo se utiliza la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en nuestro entorno. En aplicaciones tecnológicas las celdas de combustible utilizan esta reacción para generar energía a partir de reacciones químicas derivadas de la oxidación del hidrógeno y la reducción del oxígeno.

Los mecanismos de reducción se muestran en la Figura 2 de donde se observan los mecanismos de reducción que presenta el oxígeno al reducirse. En esta representación se observan principalmente dos mecanismos, el primero involucra la transferencia de cuatro electrones, que generalmente se denomina reducción directa o disociativa, y genera como producto de la reacción agua. El segundo mecanismo involucra la transferencia de dos electrones, partiendo de oxígeno hasta llegar al peróxido de hidrógeno como producto estable de la reacción, este a su vez puede continuar reduciéndose aceptando dos electrones hasta llegar a agua. Este último mecanismo se conoce como reducción incompleta o asociativa.



**Figura 2.** Mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno.<sup>15</sup>

Para aplicaciones en celdas de combustible, la reacción de reducción de oxígeno debe de llevarse a cabo por la transferencia directa de cuatro electrones para formar agua. Si la cinética de la reacción de lleva a cabo por medio de dos electrones formando peróxido de hidrógeno, este dañaría la membrana conductora de protones y por tanto no se generaría electricidad. Por otra parte, si se genera agua por la transferencia primero de dos electrones y después la transferencia de otros dos

electrones también se generaría deterioro en la membrana, por lo que lo más conveniente para estas aplicaciones es la transferencia directa de cuatro electrones.

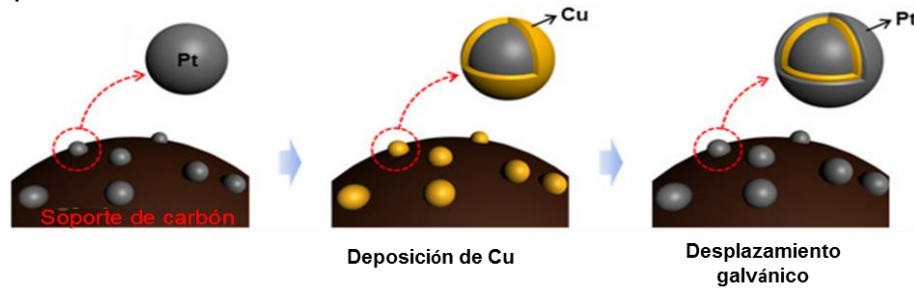
### 3.3. Electrocatalizadores a base de platino

El desarrollo de un catalizador activo para la reacción de reducción de oxígeno es un reto importante para el desarrollo de las celdas de combustible. Para llevar esta reacción rápidamente, es decir, aumentar la cinética de reacción se utilizan catalizadores. El platino es el catalizador más empleado para la RRO en medio ácido, el inconveniente de usar este metal es su costo alto, ya que no es muy abundante en la naturaleza. Además, se necesita una carga alta de este metal para asegurar una alta eficiencia en una celda de combustible. Diversos grupos de investigación centran sus investigaciones en crear electrocatalizadores con la misma actividad electrocatalítica del platino, sin embargo, superando los inconvenientes de la eficiencia de conversión de energía inadecuada, el costo alto y la durabilidad baja que presenta el uso de este metal.<sup>16</sup>

Se han reportado en la literatura que varias aleaciones a base de Pt incluyendo aleaciones con metales de transición tales como Fe, Co, Ni y Cu entre otros, son considerablemente más activos que el Pt puro. Debido a esto se están haciendo aleaciones bimetalicas de estos metales de transición con el platino para incrementar la actividad electrocatalítica para la RRO.<sup>17</sup>

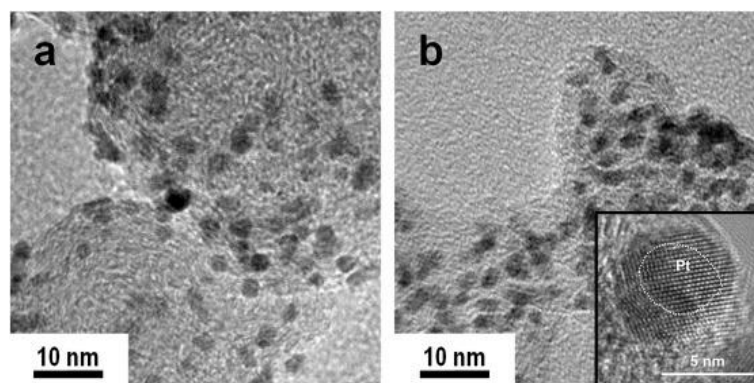
Taeho Lim et al.<sup>18</sup> reportan la síntesis de un electrocatalizador Pt/Cu/Pt/C por el método de reducción química de Cu sobre Pt/C y posteriormente desplazamiento galvánico de Pt sobre Pt/Cu/C. Como soporte utilizaron un catalizador comercial Pt/C con el 20 % en peso de Pt, teniendo el soporte disuelto en isopropanol y agua para su dispersión, después se colocan el precursor metálico de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ), EDTA, KOH y el agente reductor ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), la reacción se lleva a cabo por 30 minutos a 70 °C. Finalmente se centrifuga y se filtra para obtener el catalizador Cu/Pt/C. Teniendo el catalizador Cu-Pt/C este se impregna con una solución que contiene  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  teniendo una temperatura de 0 °C por un tiempo de 10 minutos. Colocando la solución que contiene el platino sobre el catalizador Pt-Cu/C ocurre una reacción de óxido-reducción,

de donde las reacciones son predichas por los potenciales de reducción del Pt y del Cu. El platino es más noble que el Cu por tener un potencial estándar de reducción más alto, por ello el platino se va a reducir depositándose y por otro lado el cobre se va a oxidar re disolviéndose hacia la solución. La representación de este proceso se muestra en la Figura 3, donde se observa cómo se tienen distribuidas los metales sobre el soporte de carbón.



**Figura 3.** Ilustración esquemática de la síntesis del electrocatalizador Pt/Cu/Pt/C.

Estos autores depositaron una aleación núcleo coraza de Pt y Cu, de donde el Cu se localiza en el núcleo y en la coraza el platino sobre un catalizador comercial, como se muestra en la Figura 4. En estas imágenes TEM se muestran las comparaciones del catalizador comercial Pt/C y el electrocatalizador sintetizado sobre el catalizador comercial (Pt/Cu/Pt/C), de donde se observa que en ambos catalizadores se muestra una distribución de partículas muy homogénea, el tamaño de partícula de Pt/C se encuentra alrededor de 2.2 nm y el catalizador Pt/Cu/Pt/C alrededor de 3.3 nm.

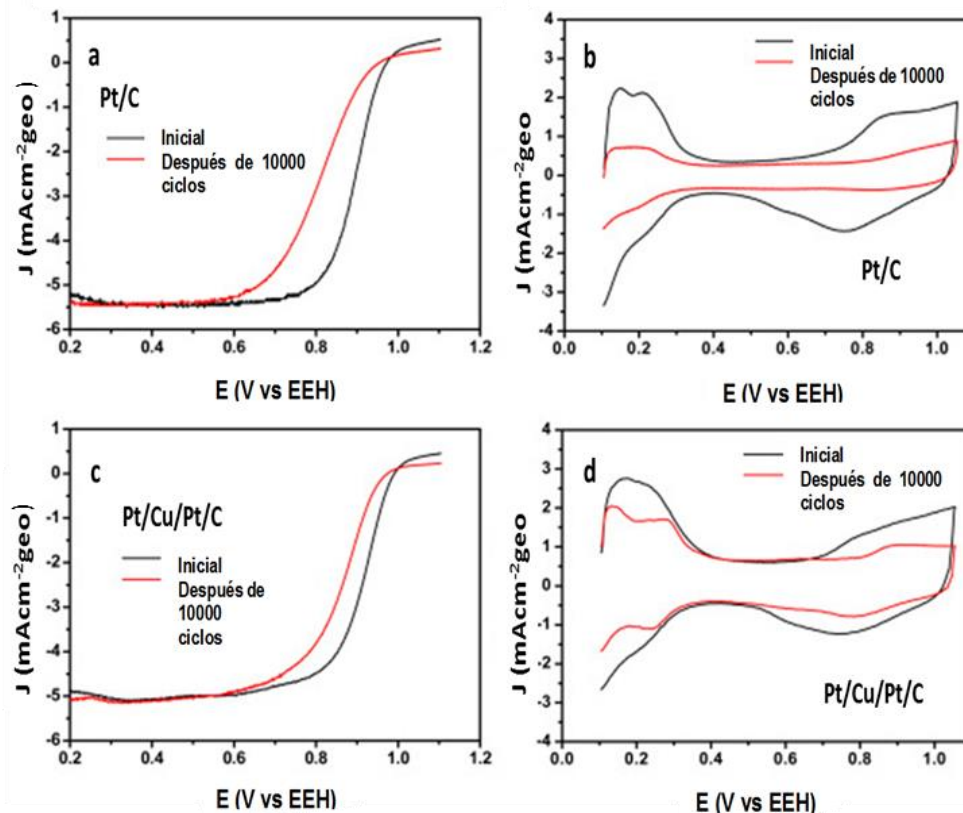


**Figura 4.** Imágenes TEM de a) Pt/C y b) Pt/Cu/Pt/C.

El incremento en el tamaño de partícula del electrocatalizador Pt/Cu/Pt/C sugiere que el depósito de las nuevas partículas de Pt/Cu se depositaron sobre el platino que ya se encontraba depositado sobre el carbón. En la imagen 4b se observa la



ampliación de las partículas, donde se observa que el exterior de la partícula está compuesto de Pt. Además estos autores realizaron el estudio de la estabilidad antes y después de realizar las deposiciones de Cu y Pt, de donde observaron que la actividad electrocatalítica es semejante, sin embargo, se mejora la estabilidad del catalizador comercial con la adición de estos metales como se muestra en la Figura 5. En las voltamperometrías lineales de barrido las cuales se observan en las figuras 5a y 5c, se aprecia como el potencial de media onda se mantiene hacia potenciales más positivos después de 10000 ciclos comparado con el catalizador comercial. En cuanto al área activa de estos catalizadores estas se observan en las figuras 5b y 5d, en donde el área de desorción de hidrógeno se observa que se mantiene con una mayor proporción en el catalizador sintetizado. Con estos estudios se puede concluir que al agregarle partículas metálicas de Pt y Cu aumenta la durabilidad del electrocatalizador.



**Figura 5.** Voltamperometría de barrido lineal y cíclica de los electrocatalizadores de Pt/Cu/Pt/C (c y d) y del comercial Pt/C (a y b) al iniciar y después de 10000 ciclos de activación.

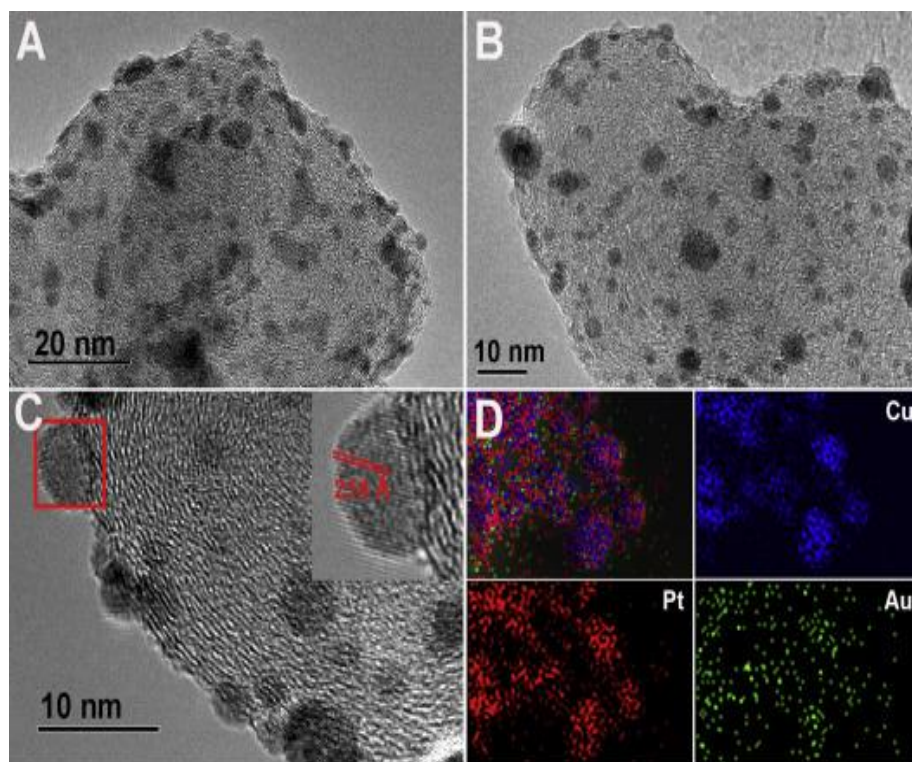
El grupo de trabajo de Xue Wang y col.<sup>19</sup> realizaron la síntesis de un electrocatalizador trimetálico PtAuCu/C depositado sobre carbón. Para sintetizar este catalizador la deposición de Cu y Au se realizó por reducción química. Posteriormente teniendo AuCu/C se realizó un desplazamiento galvánico de platino. Como precursor de Cu se utilizó  $\text{CuSO}_4$  el cual se colocó en ultrasonido con el soporte de carbón, etilenglicol, y  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor por un tiempo de 30 min, posteriormente se agregó el precursor de oro y se dejó en agitación por 5 h. El catalizador AuCu/C se lavó con agua y etanol y finalmente se centrifugo, después de este procedimiento este catalizador se colocó en una solución de  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  a diferentes tiempos. Finalmente, al catalizador PtAuCu/C se le dio un tratamiento térmico por 300 minutos a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Cabe resaltar que este catalizador se sintetizó con diferentes relaciones molares para el estudio tanto de la reacción de reducción de oxígeno como la reacción de oxidación de metanol. En la Figura 6 se muestra la representación de las partículas metálicas en cada uno de los pasos de síntesis.



**Figura 6.** Ilustración del procedimiento de síntesis del electrocatalizador PtAuCu/C.

En la Figura 7 se muestran las imágenes SEM del mejor electrocatalizador el cual tiene una relación molar de  $\text{Pt}_{10}\text{Au}_{10}\text{Cu}_{64}$ , las imágenes muestran a la partícula antes y después del tratamiento térmico. Con el tratamiento térmico aumenta el tamaño de la partícula de 2.7 a 3.3 nm mostrándose también ligeros agregados, sin embargo la distribución se muestra muy uniforme sobre el soporte de carbón. La imagen 7b muestra que todas las partículas metálicas que contiene el catalizador (cobre, oro y platino) se encuentran distribuidos muy uniforme sobre la partícula. En la micrografía 7c se aprecia un acercamiento sobre una partícula trimetálica de morfología esférica muy definida y en el mapeo EDS se muestra que hay presencia de los tres metales a

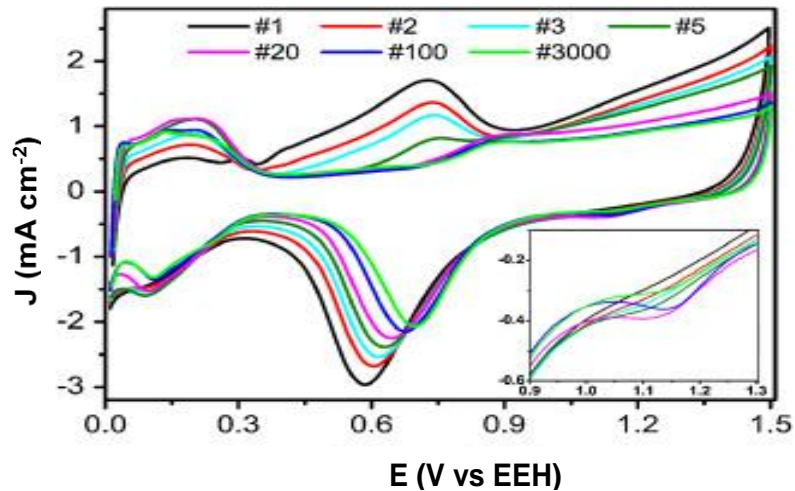
lo largo de todo el soporte, teniendo más concentración de partículas de Cu en ciertas zonas y la dispersión de todo el soporte por las partículas de Pt y de Au.



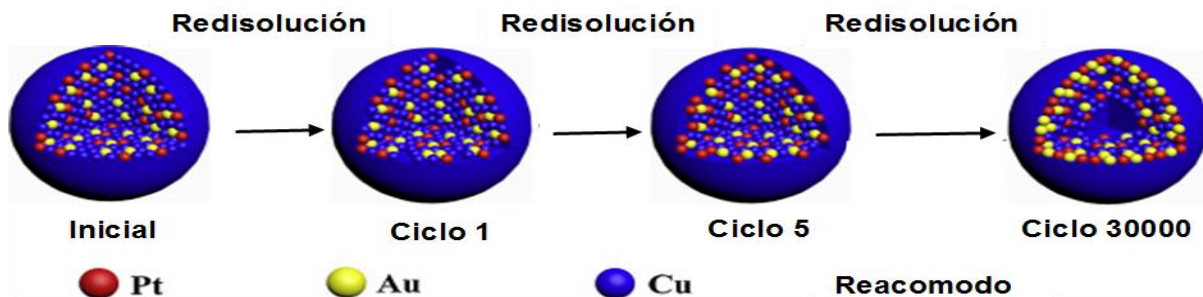
**Figura 7.** TEM de a) electrocatalizador  $Pt_{10}Au_{10}Cu_{64}$  sin tratamiento térmico; b) electrocatalizador  $Pt_{10}Au_{10}Cu_{64}$  con tratamiento térmico; c) Electrocatálizador  $Pt_{10}Au_{10}Cu_{64}$  con HAADF-STEM-EDS con tratamiento térmico; y d) EDS de electrocatalizador  $Pt_{10}Au_{10}Cu_{64}$  con tratamiento térmico.

Después de sintetizado el electrocatalizador se activó el material con la técnica de Voltamperometría cíclica, en este caso esta técnica la utilizan para re disolver el cobre superficial, ya que los materiales activos son el Au y el Pt. En la Figura 8 se muestra el voltamperograma del electrocatalizador  $Pt_{10}Au_{10}Cu_{64}$  a diferentes ciclos de activación, de ahí se observa la disminución del pico localizado entre 0.4 y 0.7 V, vs EEH, el cual es atribuido al cobre presente. Los autores proponen un esquema del proceso de redisolución del cobre y el acomodo de las partículas de Au y Pt, el esquema se presenta en la Figura 9, de donde se observan que las partículas de cobre al incrementar el número de ciclos estos se van re disolviendo hacia la solución dejando más expuestas a las partículas metálicas restantes, al final de la redisolución

se muestra que en la superficie del electrocatalizador solo quedan partículas metálicas de Au y Pt y el cobre queda solo en el interior de la partícula, esto se propone ya que la señal de oxidación atribuida a la oxidación de Cu desaparece conforme aumentan los ciclos de activación en el material.



**Figura 8.** Voltamperometría cíclica del electrocatalizador con una relación molar  $\text{Pt}_{10}\text{Au}_{10}\text{Cu}_{64}$  a diferentes ciclos de activación.



**Figura 9.** Representación esquemática de la redisolución del cobre de la aleación  $\text{PtAuCu/C}$ .

En el trabajo de Li et al.<sup>20</sup> reportan la síntesis de electrocatalizadores binarios de Co y níquel con platino, para la deposición del metal no noble (Co y Ni) realizaron una electrodeposición aplicando un potencial de  $-0.8$  V, vs EEH, a diferentes tiempos, partiendo de una solución precursora de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $0.25$  M en  $0.485$  M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Posteriormente teniendo el metal sobre un electrodo de disco rotatorio de

carbón vítreo (ECV), se realizó un desplazamiento galvánico por un tiempo de tres minutos sumergiendo el electrodo en una solución 1 mM de  $K_2PtCl_6$  en 0.1 M de HCl. En la Figura 10 se muestra el proceso de preparación del electrocatalizador. Obtenido el electrocatalizador bimetalico Pt-Co y Pt-Ni se redisolvió el metal de sacrificio mediante la activación del material por voltamperometría cíclica en medio ácido, ya que se someten a potenciales donde se lleva a cabo la oxidación de estos metales.



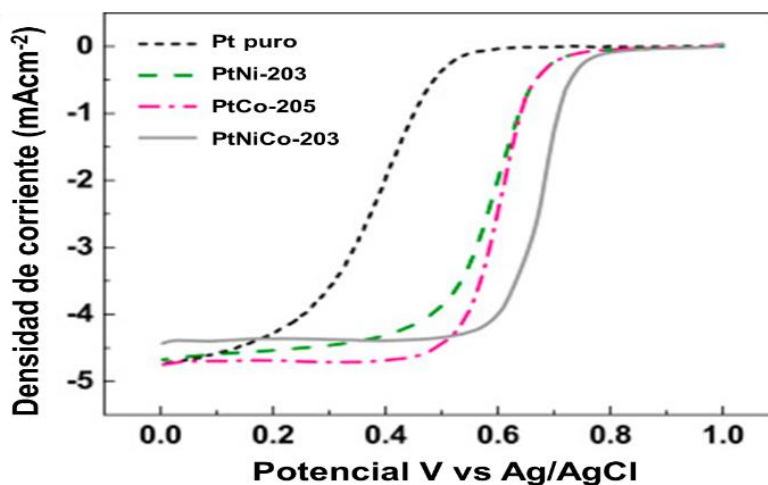
**Figura 10.** Esquema del proceso de preparación de los electrocatalizadores binarios Pt-Co y Pt-Ni.

En la Figura 11 se muestra que los electrocatalizadores binarios superan en actividad electrocatalítica al electrocatalizador de platino puro y su potencial de media onda se ve muy favorecido cuando se tienen los electrocatalizadores bimetalicos y trimetalicos. Esto se puede atribuir al sinergismo que presentan los materiales cuando se encuentran aleados al Pt, los cuales le ayudan a disminuir el envenenamiento del electrocatalizador.

Todos los materiales sintetizados por este grupo llegan a una densidad de corriente limite semejantes a la del electrocatalizador comercial, pero la mejora en su potencial de media onda si es mucho mejor para las aleaciones de platino, además de que estos materiales reportan una menor concentración de platino en el material por el método de síntesis utilizado, por otro lado, la redisolución del metal de sacrificio pudiera estar dejando porosa la superficie del catalizador, ya que teóricamente estos materiales sintetizados por el método desplazamiento galvánico generan por lo general estructuras tipo núcleo-coraza, por lo que al eliminar los metales no noble este emerge desde el núcleo de la partícula ayudándole al platino en su actividad electrocatalítica.

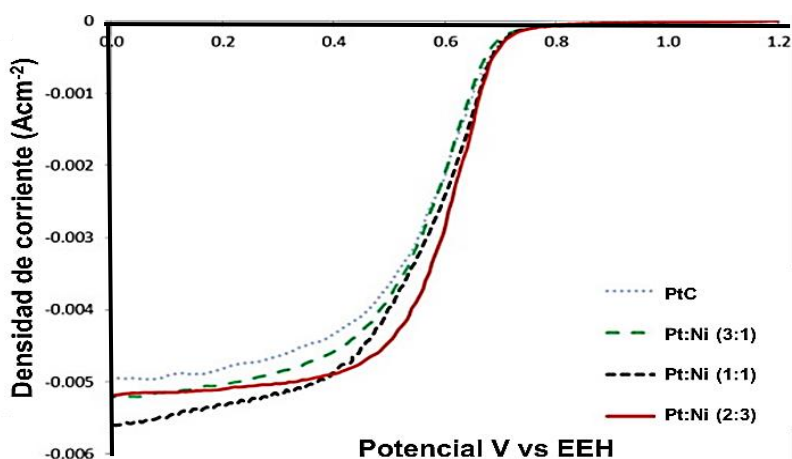


El material trimetálico PtNiCo es el que presenta el mejor potencial de media onda y el material bimetálico PtCo el que tiene una mejor densidad de corriente, lo que sugiere que estas aleaciones y estos métodos de síntesis son buenos candidatos para obtener electrocatalizadores buenos hacia la RRO.



**Figura 11.** Curvas de polarización de los electrocatalizadores PtNi-203, PtCo-205, PtNiCo-203 (el número después de los electrocatalizadores indica la carga de deposición en mCcm<sup>2</sup>) y Pt puro en 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturado con oxígeno. Velocidad de rotación 1600 rpm a 10 mVs<sup>-1</sup>.

El grupo de trabajo de Cetinkaya y colaboradores en el 2015,<sup>21</sup> realizaron la síntesis de un catalizador Pt-Ni variando su relación atómica de estos metales, teniendo una relación de 0.33, 1 y 1.5 de Ni con respecto al platino. Los resultados que obtuvieron con respecto a la reacción de reducción de oxígeno comparando estos con el catalizador comercial se muestran en la Figura 12. Los resultados obtenidos muestran que se tiene una relación de Ni con respecto al platino ideal, ya que al disminuir y al aumentar el contenido de Ni se muestran en los dos casos el decremento de las intensidades de corriente, sin embargo, este catalizador bimetálico muestra una mejor actividad electrocatalítica con respecto al catalizador comercial y además se observa un desplazamiento en el potencial de media onda en los electrocatalizadores bimetálicos y trimetálicos sintetizados, mostrando el electrocatalizador trimetálico un potencial de media onda más positivo, por lo que este material es prometedor para llevar a cabo este tipo de reacciones.



**Figura 12.** Curvas de polarización de los electrocatalizadores Pt:Ni con diferentes relaciones atómicas y Pt/C en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M; velocidad de rotación 1600 rpm.

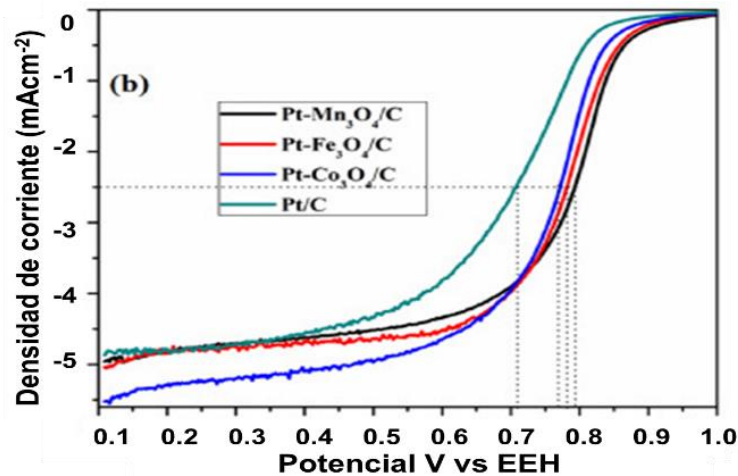
En la Tabla 1 se muestra el área electroquímicamente activa calculada a partir del voltamperograma cíclico de estos materiales, de donde se observa un incremento de esta área al aumentar la cantidad de níquel en los electrocatalizadores, sin embargo, aumenta la actividad de estos materiales hasta cuando se tiene una relación 1:1, esto se atribuye al aumento del número de sitios activos disponibles para la adsorción de los reactivos sobre el catalizador lo que intensifica las reacciones electroquímicas correspondientes.

**Tabla 1.** Área electroquímicamente activa del catalizador comercial y los catalizadores Pt-Ni.

Electrocatalizador	AEA ( $\text{m}^2\text{gPt}^{-1}$ )
Pt	24.62
Pt-Ni (3:1)	36.65
Pt-Ni (1:1)	53.42
Pt-Ni (2:1)	76.70

En el trabajo desarrollado por el grupo de Mohanraju y colaboradores,<sup>22</sup> sintetizaron una serie de electrocatalizadores a base de óxidos metálicos de manganeso, hierro y cobalto y posteriormente los decoraron con nanopartículas de platino. Estos materiales sintetizados sobre carbón comercial fueron evaluados en la RRO, las pruebas se

realizaron en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M saturada de oxígeno y se compararon los tres sistemas a 1600 rpm los cuales se muestran en la Figura 13. Los electrocatalizadores Pt- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  y Pt- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$  generaron una densidad de corriente de  $-5 \text{ mAcm}^{-2}$  similar a lo generado por el electrocatalizador comercial Pt/C. El electrocatalizador a base de cobalto generó una densidad de corriente de alrededor de  $-6 \text{ mAcm}^{-2}$  lo cual podría sugerir que este sistema es mejor para llevar a cabo la reacción. El potencial de media onda en orden descendente corresponde a Pt- $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$  > Pt- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  > Pt- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$  > Pt/C lo cual muestra que los electrocatalizadores se activan a diferentes potenciales siendo el potencial de media onda del sistema de manganeso de 0.792 V, vs EEH, mucho mayor comparado al sistema de Cobalto el cual es de 0.706 V, vs EEH.

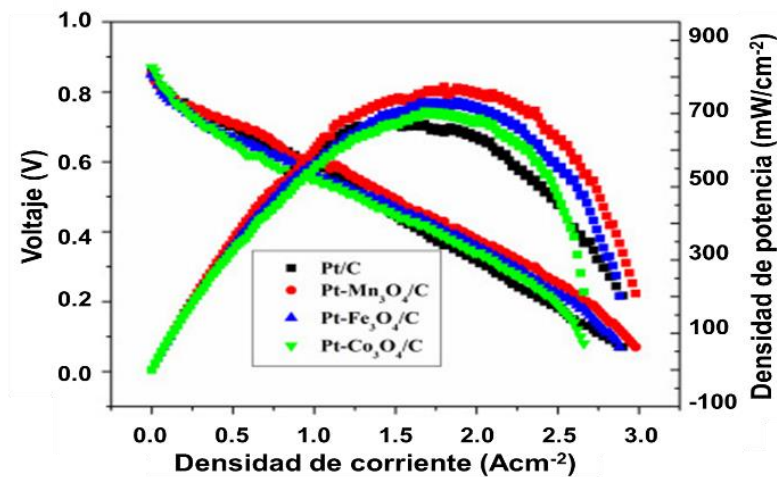


**Figura 13.** Curvas de polarización de los electrocatalizadores Pt- $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ , Pt- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  y Pt- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$  comparado con el electrocatalizador comercial en 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturado con oxígeno. Velocidad de rotación 1600 rpm a  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

Estos materiales fueron sometidos a pruebas de vida acelerada y se monitoreo el porcentaje de pérdida de ECSA después de 1000 ciclos, en todos los materiales fueron evidentes las pérdidas registradas. Estas pérdidas de ECSA fueron desde 17.5 % hasta un 42.5 % para los materiales Pt- $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$  y Pt/C, respectivamente. Esta mejor durabilidad del material  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  con respecto a los materiales  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sugiere que este material podría actuar como un mejor material para soporte para prevenir la aglomeración de las partículas de platino durante la prueba de vida acelerada. La eficiencia de estos electrocatalizadores sintetizados se comparó con la eficiencia del



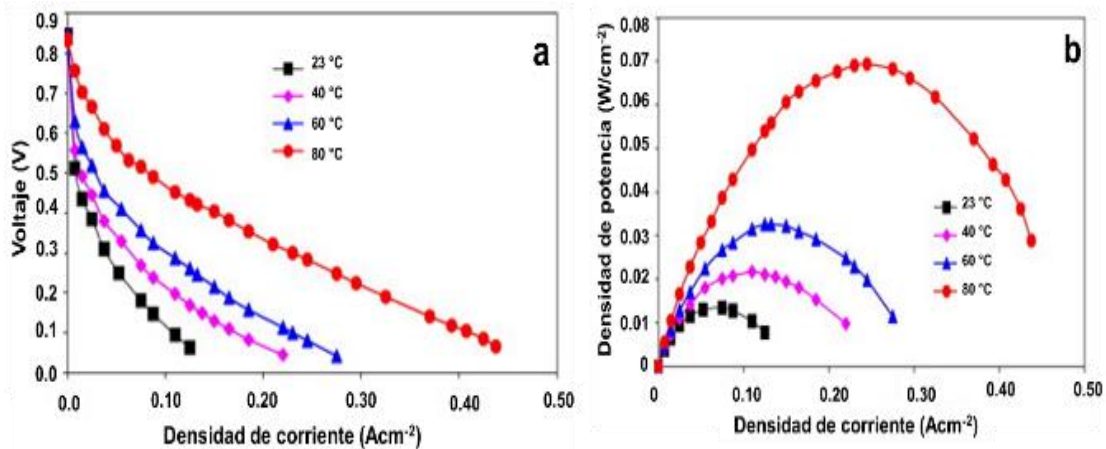
electrocatalizador comercial Pt/C generada en una celda de combustible tipo PEM operada a 80 °C. Las curvas de polarización de muestran en la Figura 14, las cuales muestran un incremento en la potencia generada en los tres sistemas sintetizados cuando se compara con el electrocatalizador comercial. La potencia generada del electrocatalizador comercial es de 666 mWcm<sup>-2</sup>, cuando se le depositan las partículas de manganeso, hierro y cobalto esta potencial aumenta 95, 61 y 33 mWcm<sup>-2</sup>, respectivamente. Con base en estos resultados se puede decir que es buena la contribución de heterouniones entre platino y óxidos de manganeso, hierro y cobalto ya que aumentan la actividad en la reacción de reducción de oxígeno.



**Figura 14.** Curvas de polarización y de potencia de Pt/C y Pt-M<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C (M= Mn, Fe y Co) a 80 °C.

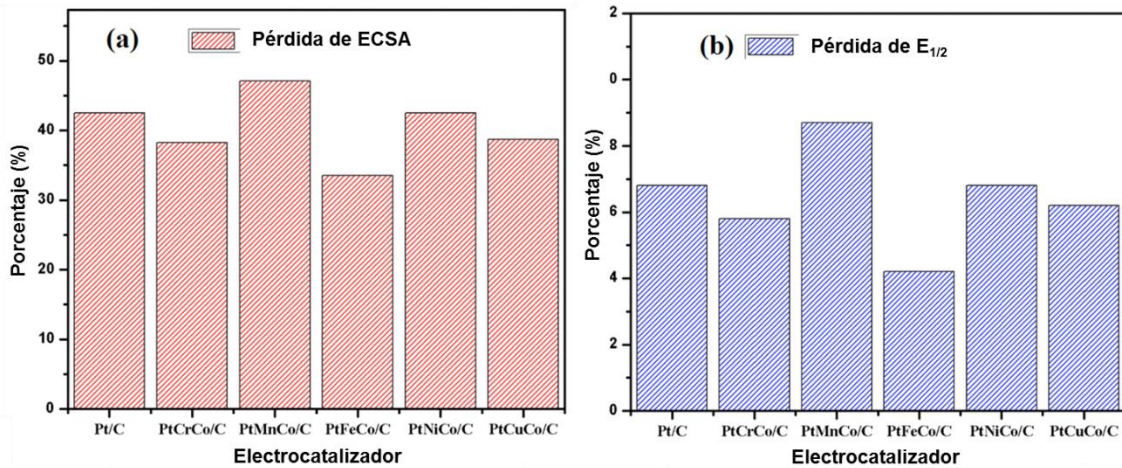
En el trabajo de investigación del grupo de Jianlu y colaboradores<sup>23</sup>, reportan la síntesis de un electrocatalizador Fe-N/C a partir de la formación de un complejo de Fe-TPTZ (2,4,6-Tri(2-pyridyl)-s-triazine), el cual fue depositado sobre carbón mediante agitación por 22 h. Tendiendo el electrocatalizador Fe-TPTZ/C se llevó a cabo un tratamiento térmico con flujo de nitrógeno por 2 h a 800 °C, Obtenido el material Fe-N/C se depositó sobre la capa difusora de gas en el cátodo en una celda de combustible tipo PEM, donde el material se evaluó a diferentes temperaturas como se muestra en la Figura 15. De estas figuras se observa que la potencia máxima alcanzada por este electrocatalizador es de 70 mWcm<sup>-2</sup> a 80 °C, en estas curvas se muestra que la potencia de la celda aumenta con respecto al aumento de la

temperatura, teniendo potencias de 12, 20, 30, 70  $\text{mWcm}^{-2}$  con temperaturas de operación de la celda de 23, 40, 60, y 80  $^{\circ}\text{C}$ , respetivamente. Este estudio nos muestra que los materiales no nobles no son buenos para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno y por lo tanto es necesario utilizar aleaciones con metales no nobles con platino.

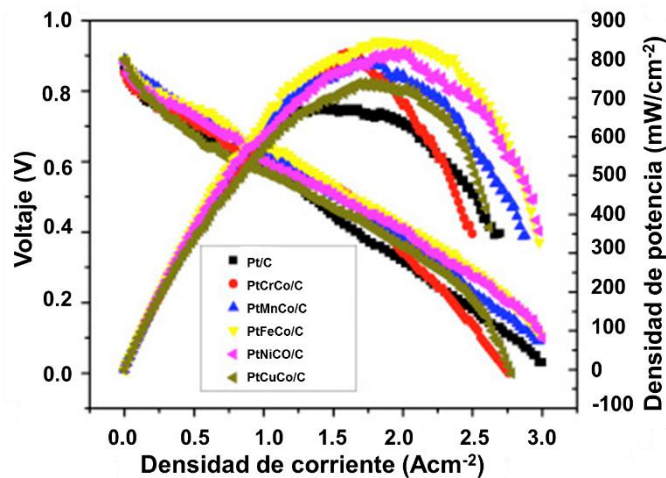


**Figura 15.** Curvas de polarización (a) y de potencia (b) de Fe-N/C a diferentes temperaturas.

Una serie de materiales trimetálicos PtMCo/C ( $M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) fueron sintetizados y evaluados en una celda de combustible tipo PEM por el grupo de trabajo de Mohanraju y colaboradores<sup>24</sup>, ellos realizaron pruebas de vida acelerada sometiendo a los electrocatalizadores a 1000 ciclos de activación y monitorearon el porcentaje de pérdidas de ECSA y del potencial de media onda de todos los materiales. En este análisis encontraron que todos los materiales sufren pérdidas al someterse a esta prueba, por lo que sugiere una degradación de los materiales en medio ácido, los materiales pierden alrededor de un 40 % de ECSA en los materiales y el potencial de media onda se ve desfavorecido alrededor de 7 % como se observa en la Figura 16. Además, estos materiales fueron evaluados en una celda tipo PEM a 60, 70 y 80  $^{\circ}\text{C}$  mostrando una mejor actividad de los materiales a 80  $^{\circ}\text{C}$  debido a que la temperatura actúa como catalizador y por ende aumenta la actividad de los materiales. Como se puede observar en la Figura 17, se muestran las curvas de polarización de los diferentes materiales sintetizados y del electrocatalizador comercial Pt/C.



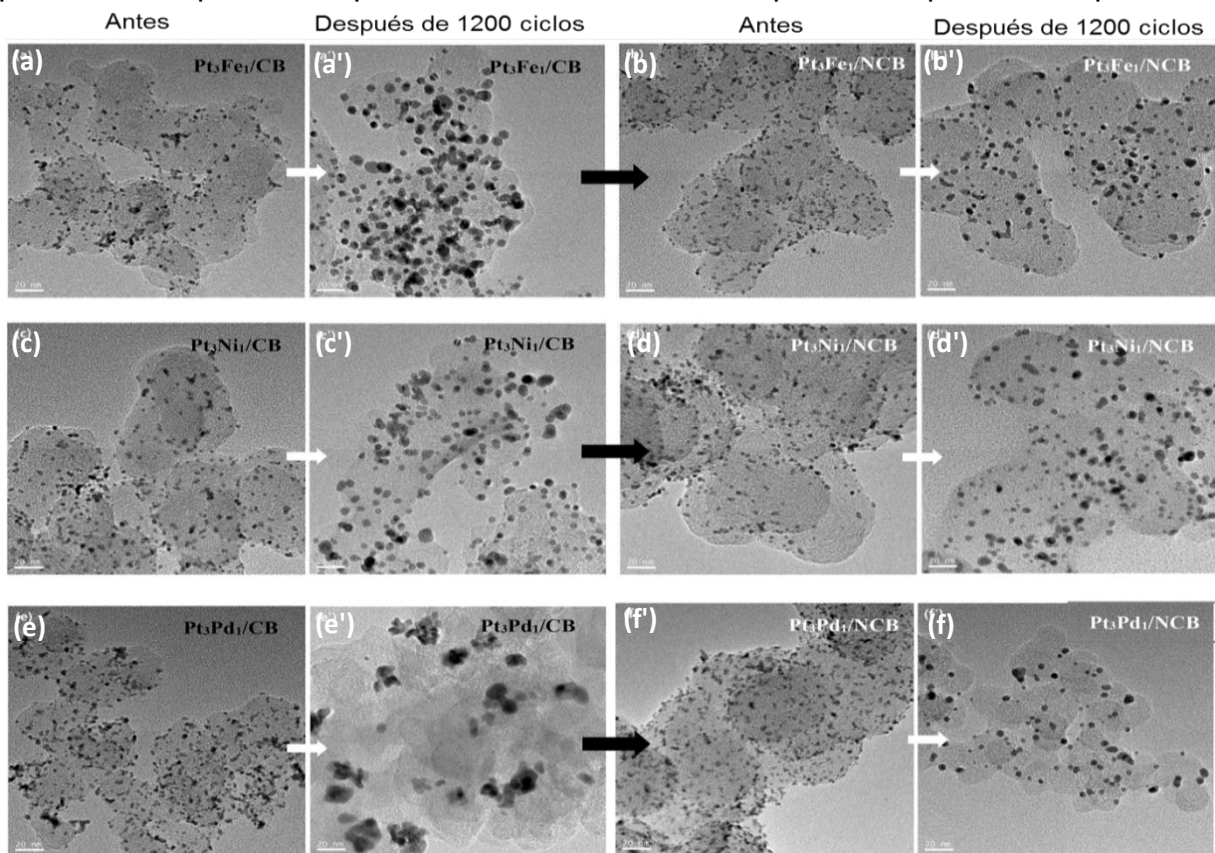
**Figura 16.** Porcentaje de pérdida del ECSA y  $E_{1/2}$  después de la prueba de vida acelerada de los electrocatalizadores PtMCo/C (M= Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) y Pt/C comercial.



**Figura 17.** Curvas de polarización de los electrocatalizadores Pt/C y PtMCo/C (M= Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) a una temperatura de operación de 80° C.

El rendimiento observado en orden descendente fue PtFeCo/C > PtCrCo/C = PtNiCo/C > PtMnCo/C > PtCuCo/C > Pt/C, superaron todos los materiales trimetálicos sintetizados al electrocatalizador comercial, por lo que, este estudio revela que las aleaciones de Pt con metales de transición mejoran el desempeño de la celda de combustible tipo PEM ya que estas aleaciones aumentan el área superficial en estos materiales trimetálicos.

Materiales bimetálicos Pt-M (M= Pd, Fe, Ni) soportados sobre negro de carbón dopado con nitrógeno y sin dopar, fueron sintetizados por el grupo de investigación de Yang y colaboradores,<sup>25</sup> estos materiales fueron evaluados frente a su estabilidad después de 1200 ciclos y su desempeño como cátodo en una celda de combustible tipo PEM. Todos los materiales fueron caracterizados por TEM antes y después de la prueba de estabilidad como se muestra en la Figura 18, se observa un incremento del tamaño de la partícula después de 1200 ciclos en todos los casos, el tamaño de las partículas es menor con el soporte dopado de nitrógeno como se puede observar en la Tabla 2, además esta tabla muestra que el tamaño de partículas es mayor en todos los sistemas después de la prueba de estabilidad. El soporte dopado con nitrógeno mostró además de una mayor dispersión de las partículas metálicas antes y después de las pruebas de estabilidad, así como un menor aumento en el tamaño de las partículas después de la prueba de estabilidad con respecto al soporte sin dopar.

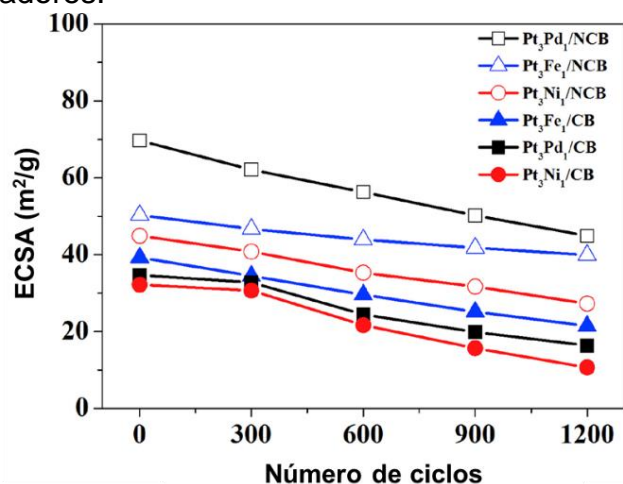


**Figura 18.** Imágenes TEM de varios electrocatalizadores  $Pt_3M_1/CB$  y  $Pt_3M_1/NCB$  (M= Fe, Ni, Pd) antes y después de 1200 ciclos.

**Tabla 2.** Tamaño de partícula promedio de metal estimado por la ecuación de Scherrer y las imágenes TEM.

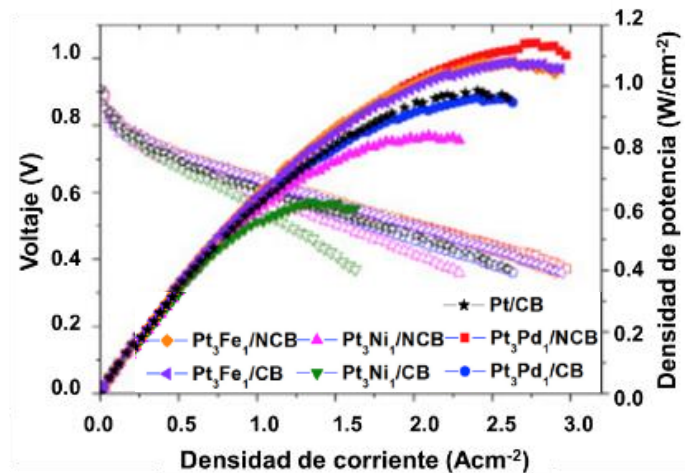
Electrocatalizador	Ecuación de Scherrer (nm)	Imágenes TEM antes de la prueba de estabilidad (nm)	Imágenes TEM después de la prueba de estabilidad (nm)
Pt <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /CB	3.1	3.2 ± 0.6	6.8 ± 1.4
Pt <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /NCB	2.7	2.9 ± 0.5	5.2 ± 1.2
Pt <sub>3</sub> Ni <sub>1</sub> /CB	2.8	2.9 ± 0.6	6.7 ± 2.0
Pt <sub>3</sub> Ni <sub>1</sub> /NCB	2.4	2.7 ± 0.6	4.6 ± 2.0
Pt <sub>3</sub> Pd <sub>1</sub> /CB	2.8	2.8 ± 0.6	8.3 ± 3.2
Pt <sub>3</sub> Pd <sub>1</sub> /NCB	2.4	2.6 ± 0.4	4.4 ± 1.9

En estas pruebas de estabilidad se observa una disminución de ECSA de los materiales al someterse a 1200 ciclos de activación, siendo los materiales con soporte dopado con nitrógeno los más estables. Las pérdidas fueron desde 30 % hasta 63 % del área activa para los materiales Pt<sub>3</sub>Pd<sub>1</sub>/NCB y Pt<sub>3</sub>Ni<sub>1</sub>/CB, respectivamente. Las pérdidas registradas por los electrocatalizadores a 300, 600, 900 y 1200 ciclos se muestran en la Figura 19, donde se observa que en los primeros 300 ciclos no se muestran pérdidas tan significativas, debido a los pocos ciclos de activación en todos los electrocatalizadores.

**Figura 19.** Cambios del área electroquímicamente activa de varios electrocatalizadores Pt<sub>3</sub>M<sub>1</sub> (M= Pd, Ni, Fe) depositados sobre CB y NCB durante 1200 ciclos de activación.



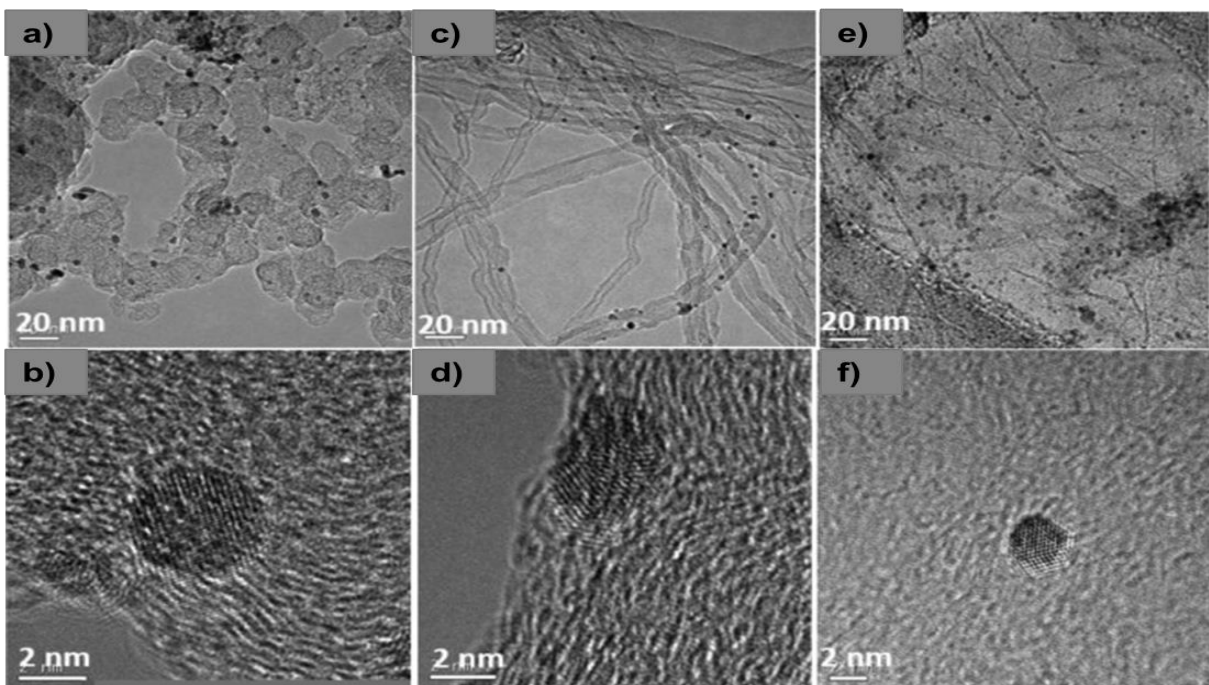
Estos materiales fueron evaluados en una celda de combustible tipo PEM a 80 °C, los resultados corroboraron que los materiales sintetizados a partir de depositar las partículas metálicas sobre el soporte dopado con nitrógeno muestran una mejoría en la potencia de la celda generada, con excepción con el sistema de Fe, ya que este sistema genera una potencia de  $1.08 \text{ Wcm}^{-2}$  con el soporte con y sin dopar. Esto se atribuyó a que el Fe tiene una menor electronegatividad, por lo que esto ayuda al platino a la transferencia de electrones de Fe a Pt, independientemente del dopaje con nitrógeno. Los resultados de las potencias generadas con estos electrocatalizadores se pueden observar en la Figura 20, en donde se muestran todos los sistemas sintetizados y se comparó con el electrocatalizador comercial Pt/C. El material que mostró un menor desempeño fue  $\text{Pt}_3\text{Ni}_1/\text{CB}$  y  $\text{Pt}_3\text{Pd}_1/\text{NCB}$  el mejor, superando al electrocatalizador comercial. Las propiedades electrocatalíticas se vieron favorecidas con el dopaje de nitrógeno ya que ayuda con la transferencia de electrones.



**Figura 20.** Curvas de polarización de MEAs fabricadas con diferentes electrocatalizadores  $\text{Pt}_3\text{M}_1$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Ni}, \text{Fe}$ ) depositados sobre CB con y sin dopar y su comparativo con el electrocatalizador comercial.

El grupo de trabajo de Shanmugam y colaboradores,<sup>26</sup> prepararon un electrocatalizador a base de níquel y platino con una relación de uno a uno en relación molar soportado sobre óxido de grafeno, nanotubos de carbono y carbón Vulcan XC-72. En la síntesis de las partículas de Pt-Ni se utilizó el mismo procedimiento para los tres soportes, para así comparar el efecto del soporte en la síntesis de esta aleación bimetalica. En la Figura 21 se muestran las imágenes TEM de los tres

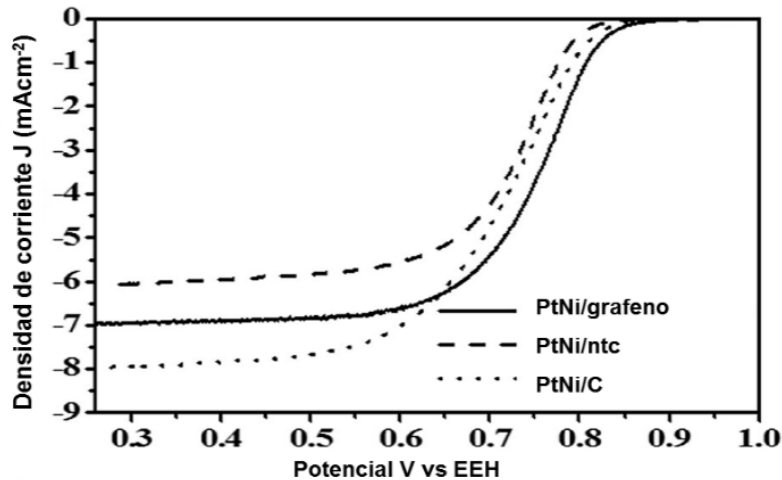
electrocatalizadores de Pt-Ni con los diferentes soportes. Los tamaños de partículas en los tres soportes no son mayores a 4 nm, lo que nos indica que no influye el soporte si no el método de síntesis para definir el tamaño de las partículas. Cuando el soporte es el carbón comercial presenta un tamaño de partícula de 3.45 nm y para los soportes de nanotubos de carbono y óxido de grafeno los tamaños de partícula son de 6.70 aproximadamente para los dos sistemas. Los depósitos de las partículas en los tres soportes se muestra de manera muy homogénea, depositándose a lo largo de todo el soporte no presentando aglomeraciones.



**Figura 21.** Imágenes TEM de los electrocatalizadores de a) y b) Pt-Ni/VXC, c) y d) Pt-Ni/CNT y e) y f) Pt-Ni/grafeno.

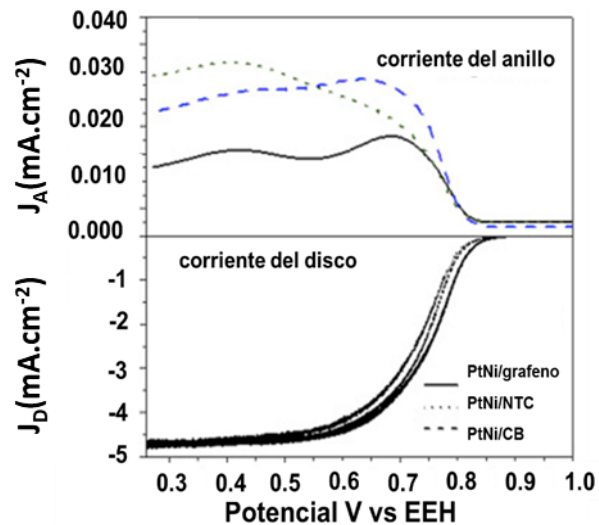
Estos materiales de Pt-Ni fueron evaluados en su actividad electrocatalítica hacia la RRO, donde el material de Pt-Ni soportado sobre el carbón comercial generó una densidad de corriente de  $-8 \text{ mAcm}^{-2}$  superior a los otros soportes de grafeno y nanotubos de carbono los cuales generaron  $-6$  y  $-7 \text{ mAcm}^{-2}$ . El potencial de media onda de estos materiales es de 0.77, 0.71 y 0.61 V, vs EEH, para los soportes de grafeno, nanotubos de carbono y carbón comercial respectivamente. Estos materiales fueron evaluados en 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturada de oxígeno a  $5 \text{ mVs}^{-1}$  y comparados a 1600 rpm. Estas comparaciones de los materiales se presentan en la Figura 22,

además se determinaron los electrones teóricos transferidos de estos tres materiales a base de Pt-Ni y esta se da por la transferencia teórica de cuatro electrones, por lo que son buenos candidatos estos materiales para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM.



**Figura 22.** Curvas de polarización del sistema de Pt-Ni con los diferentes soportes.

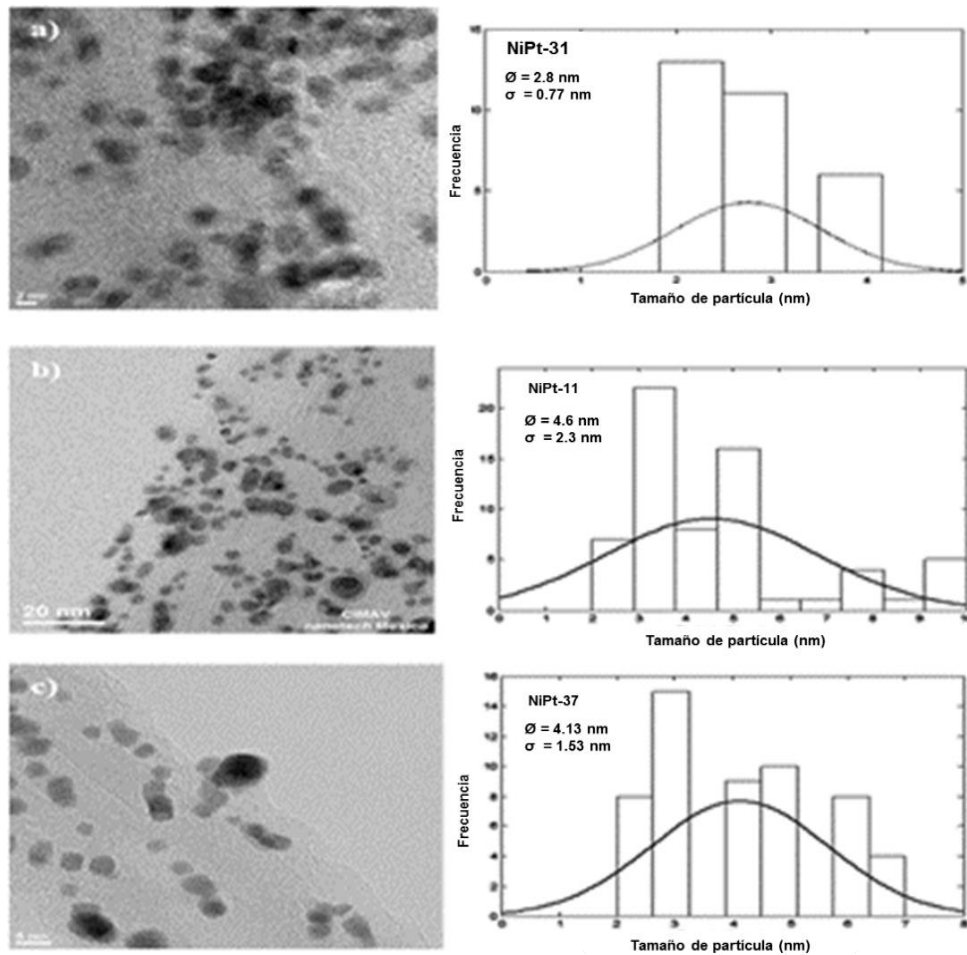
La transferencia de electrones de estos materiales indica que esta se lleva a cabo a través de la transferencia de cuatro electrones, para confirmar que el proceso no se lleva a cabo por transferir dos electrones y generar peróxido de hidrógeno, se realizó la prueba de disco anillo, esta prueba indicó que los materiales a base de Pt-Ni generan un poco de peróxido no importando el tipo de soporte utilizado. Estos resultados se muestran en la Figura 23.



**Figura 23.** Curvas de polarización del sistema de Pt-Ni con los diferentes soportes utilizando la técnica de disco-anillo.

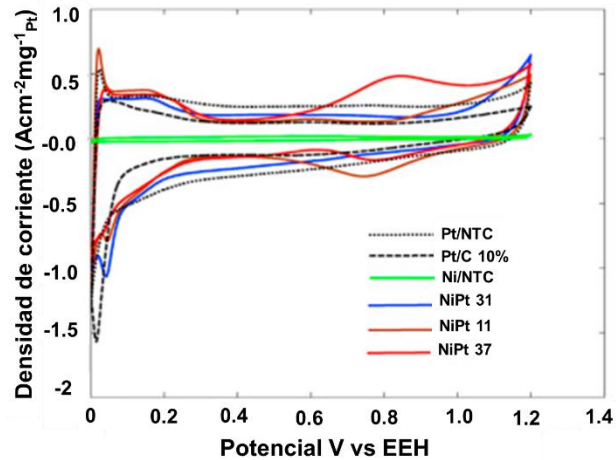


El grupo de investigación de Rosado y colaboradores,<sup>27</sup> realizó la síntesis de partículas de Pt-Ni depositadas sobre nanotubos de carbono con relaciones de radio atómico Ni:Pt de 3:1, 1:1 y 3:7. La Figura 24, muestra las imágenes TEM de los depósitos de NiPt sobre los nanotubos de carbono. De esta figura se muestran los electrocatalizadores con relaciones de 1 a 1 y de 3 a 7 en donde se observa que las partículas tienden a aglomerarse teniendo tamaños de partículas de entre 2 a 10 y de 2 a 7 nm, respectivamente; en cambio cuando se tienen relaciones de 3 a 1 no se muestran aglomerando teniendo partículas entre 2 y 4 nm, la síntesis utilizada para los depósitos de estas partículas generan tamaños de partícula menores a los 10 nm y la dispersión de las partículas a lo largo de la superficie de los nanotubos de carbono se muestra muy dispersa y homogénea.



**Figura 24.** Imágenes TEM de los electrocatalizadores Pt-Ni soportado sobre nanotubos de carbono con diferentes relaciones de radio atómico.

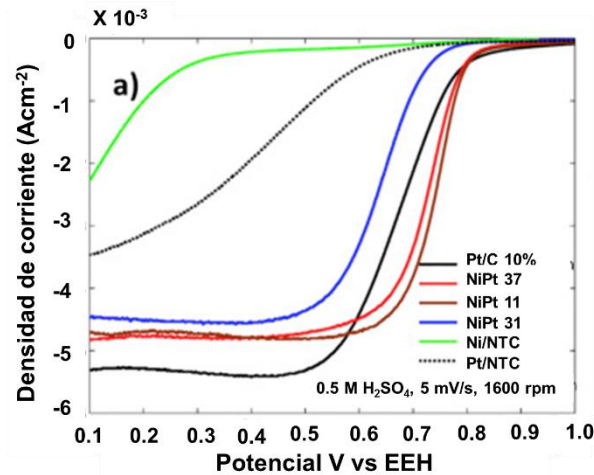
Estos materiales se caracterizaron electroquímicamente mediante voltamperometría cíclica las cuales se presentan en la Figura 25. Los materiales fueron evaluados y comparados con el electrocatalizador comercial y un electrocatalizador a base de platino soportado sobre nanotubos de carbono.



**Figura 25.** Voltamperometría cíclica de los materiales sintetizados y comparados con los electrocatalizadores mono metálicos de platino.

Todos los materiales tienen depósitos de partículas de Pt lo cual es comprobado debido a que presentan la zona de absorción-desorción de hidrógeno, la cual se presenta solo cuando se tiene la presencia de algún metal noble, en este caso el único metal noble depositado en estos electrocatalizadores es el platino, por lo cual se puede concluir que se tiene este metal depositado en estos distintos electrocatalizadores. De esta área se calculó el área electroquímicamente activa de platino, el material con una relación 1 a 1 es el que presenta un área mayor, la cual es de  $45.97 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  seguido del material con una relación de 3 a 1 y finalmente el material con relación 3 a 7, los cuales tienen áreas electroquímicamente activas de  $44.13$  y  $41.63 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  respectivamente. Los materiales a base de puro platino muestran áreas de  $32.27$  y  $30.28 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para los materiales de platino soportados sobre carbón Vulcan y nanotubos de carbono respectivamente. En la Figura 26, se observa los voltamperogramas de barrido lineal, en el cual se observa que el material sintetizado con la relación 3 a 1 Ni:Pt muestra un potencial de media muy desplazado hacia el lado de los potenciales negativos y una densidad de corriente de alrededor de  $-4.4 \text{ mAcm}^{-2}$  siendo menor a los otros dos

materiales sintetizados los cuales generaron densidades de corriente de  $-4.9 \text{ mAcm}^{-2}$  y potenciales de media onda de alrededor de  $0.7 \text{ V}$ , vs EEH, para los materiales con una relación de 1 a 1 y de 3 a 7 relación de radios atómicos de níquel y platino, respectivamente.

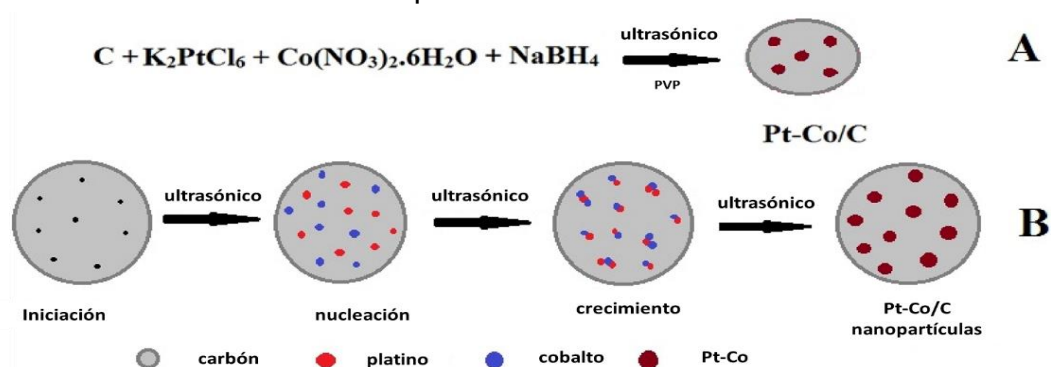


**Figura 26.** Voltamperometría lineal de los materiales sintetizados y comparados con los electrocatalizadores mono metálicos de platino.

Los materiales monometálicos de platino generan densidades de corriente que dependen del material soporte, el material de platino soportado sobre nanotubos de carbono produce una densidad de corriente de  $-3.5 \text{ mAcm}^{-2}$  y un potencial de media onda muy desplazado hacia los potenciales negativos. Cuando este metal se soporta sobre el carbón comercial su densidad de corriente se encuentra alrededor de  $-5.3 \text{ mAcm}^{-2}$  y el potencial de media onda en  $0.64 \text{ V}$ , vs EEH. Los materiales a base de níquel generan buenas densidades de corriente con cargas menores de platino, por lo que, estos materiales son buena alternativa para su aplicación en celdas de combustible.

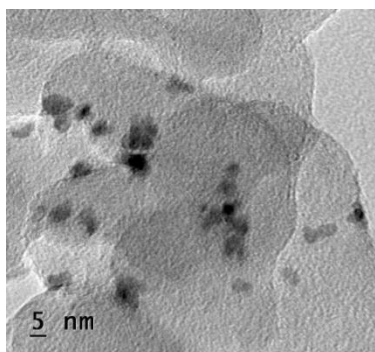
Como parte de la investigación del grupo de Rajesh y colaboradores,<sup>28</sup> sintetizaron un electrocatalizador a base de una aleación bimetálica Pt-Co la cual fue depositada sobre carbón, posteriormente fue evaluada en una celda tipo PEM y comparada con un electrocatalizador comercial Pt/C. En la síntesis de este material se utilizó la síntesis asistida por ultrasonido, en esta se adicionó el carbón, el precursor de cobalto y el precursor de Pt en agua y PVP, se sónico por 30 min. Terminado el tiempo de

sonicación se agregó el reductor, en este caso  $\text{NaBH}_4$  gota a gota y se dejó son por otros 30 min. Obtenido el material se centrifugó y secó a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 24h. En la Figura 27, se muestra el esquema de reacción que proponen estos autores para la formación de las nanopartículas de Pt-Co en presencia de PVP como agente estabilizante y las etapas de formación de estas nanopartículas con la técnica de ultrasonido.



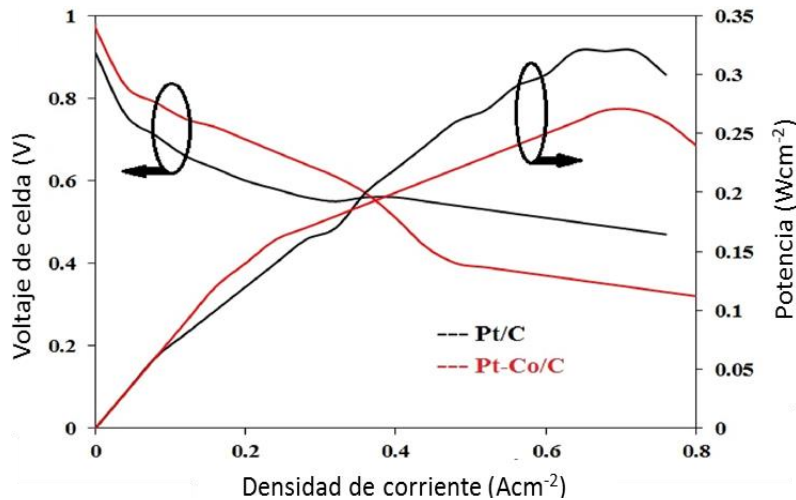
**Figura 27.** Representación esquemática de la reacción para la formación de nanopartículas Pt-Co/C en presencia de PVP como agente estabilizante (a) y mecanismo de formación de nanopartículas de Pt-Co/C con la técnica de síntesis asistida por ultrasonido.

Estos materiales sintetizados se caracterizaron mediante TEM, el cual se muestra en la Figura 28, en donde se observó una distribución uniforme del material bimetálico a lo largo de todo el soporte de carbón, mostrando partículas de un tamaño no mayor a las 5 nm en todo el material, lo que sugiere que este método de síntesis es bueno para obtener partículas con control de tamaño y buena dispersión del material. El mejor material obtenido se probó en una celda PEM y se comparó con un electrocatalizador comercial.



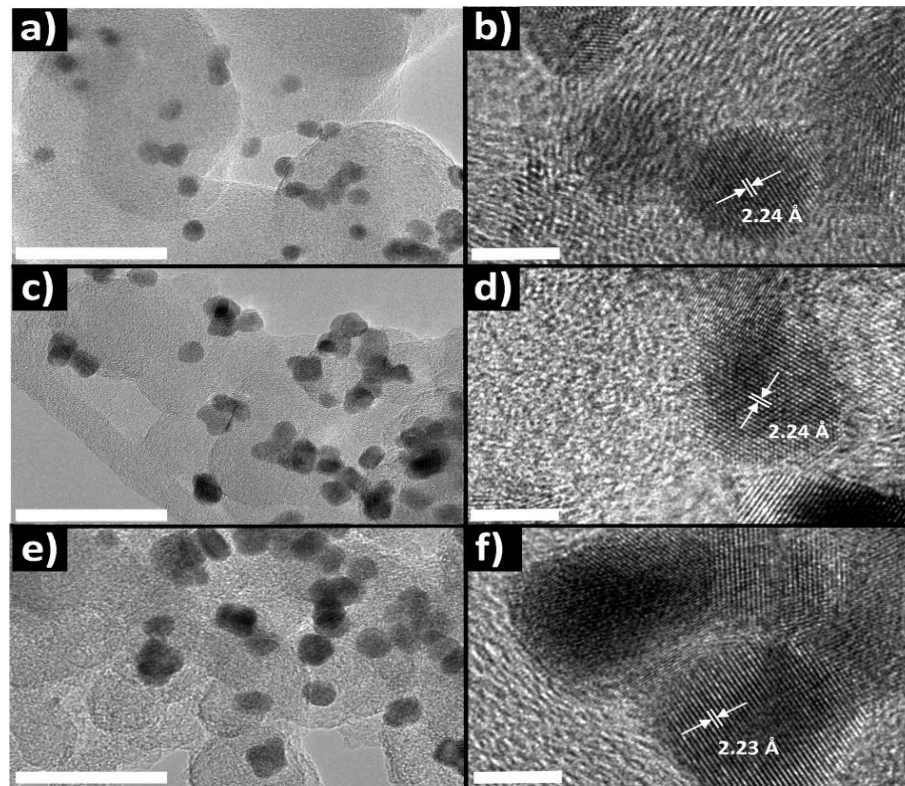
**Figura 28.** Representación del esquema de reacción para la formación de nanopartículas Pt-Co.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 29, en estas curvas de potencia se observa que el material sintetizado Pt-Co/C no supera al catalizador comercial, el cual genera una potencia máxima de  $320 \text{ mWcm}^{-2}$  y el material bimetalico genera una potencia de alrededor de  $255 \text{ mWcm}^{-2}$ , los autores señalan que la poca potencia generada podría ser atribuida a la poca porosidad del material sintetizado.



**Figura 29.** Curvas de polarización y de potencia de dos MEAs (Pt-C y Pt-Co/C) probadas con un área activa de  $25 \text{ cm}^2$  en una celda de combustible.

En el trabajo de investigación reportado por Sandström y colaboradores<sup>29</sup>, se sintetizó una serie de electrocatalizadores bimetalicos FePt con diferentes relaciones molares sobre Carbón Vulcan, la síntesis se llevó con precursores de acetilacetato de Pt y Fe en DMF, la reacción se llevó a cabo en un autoclave a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 hr. Después de hacer los lavados de material obtenido a este se le dio un tratamiento en aire a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 10 min, esto con el fin de eliminar la mayor parte de restos orgánicos presentes en el material. Las micrografías TEM de los electrocatalizadores obtenidos con relaciones molares de (3:1), (1:1) y (1:3) FePt se muestran en la Figura 30, en esta figura se puede apreciar que los tamaños de partículas en los tres electrocatalizadores sintetizados se encuentran entre 5.5 a 9 nm mostrando una morfología esférica y una buena dispersión de las nanopartículas, al aumentar la relación de Fe respecto a Pt el tamaño de la partícula es más pequeña de 5.5 con respecto a cuándo se tiene más Pt la cual es de 9 nm de diámetro por lo tanto hay aglomeración de partículas bimetalicas FePt.

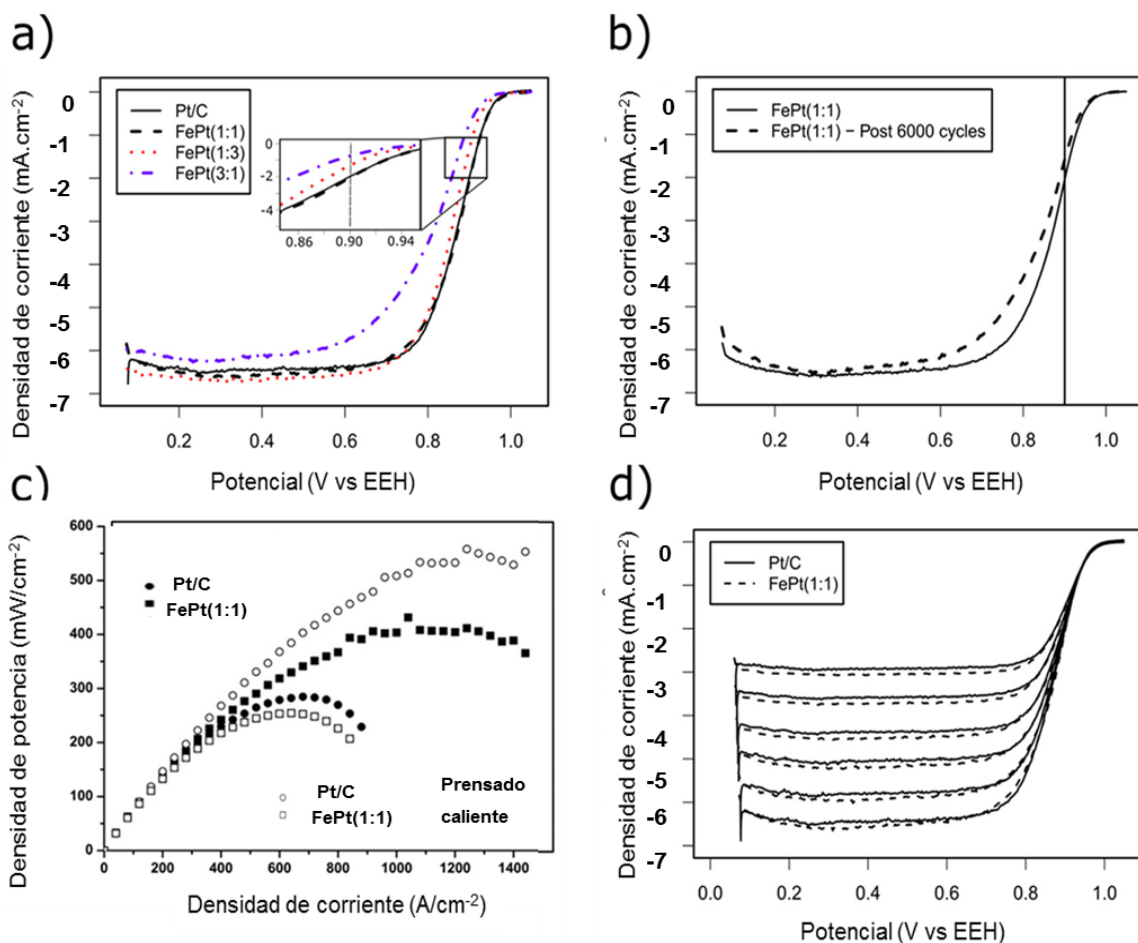


**Figura 30.** Imágenes TEM de a, b) FePt (3:1), c, d) FePt (1:1) y e, f) FePt (1:3). Escala de 40 y 4 nm, respectivamente.

En cuanto a la actividad electrocatalítica de estos materiales, tanto en media celda como en una celda tipo PEM, esta se muestran en la Figura 31, en la Figura 31a se muestra que la actividad electrocatalítica en la RRO de los tres materiales sintetizados, comparada con el electrocatalizador comercial, muestran una densidad de corriente límite similar para los tres materiales, mostrando un desplazamiento en el potencial de media onda con el aumento de la cantidad de Fe hacia potenciales negativos, este comportamiento es desfavorable para el electrocatalizador, sin embargo, la actividad electrocatalítica es similar reduciendo la cantidad de Pt por Fe.

El mejor material obtenido fue el de la relación 1:1 FePt ya que presentó la misma densidad de corriente que 1:3 FePt, pero con una menor cantidad de platino en su estructura, este material además fue evaluado en pruebas de estabilidad y este presenta estabilidad hasta los 6000 ciclos de activación, esto se puede observar en la Figura 31b En la Figura 31c se muestra las pruebas de desempeño del mejor

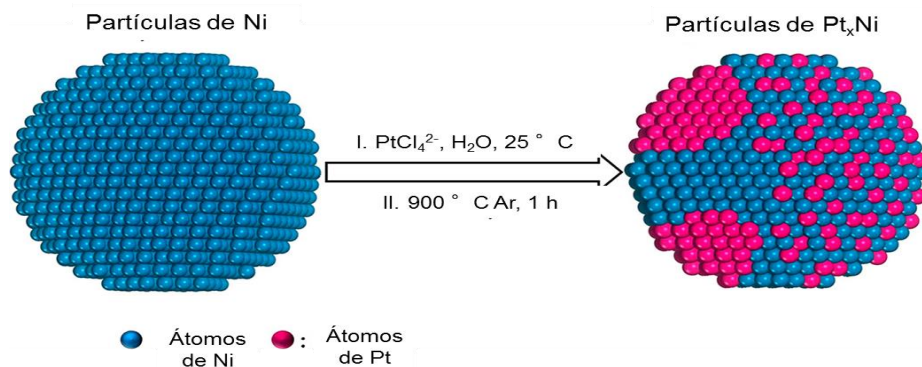
electrocatalizador sintetizado comparado con el comercial, realizando los ensambles con y sin presión durante el armado de la MEA, teniendo un material sin ensamblar y el otro aplicando una presión de ensamble de  $60 \text{ kgcm}^{-2}$  por 2 min a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . En los dos casos los materiales tienen un mayor desempeño superando al electrocatalizador comercial en los dos casos, teniendo una máxima potencia en celda de  $550 \text{ mWcm}^{-2}$  comparado con el comercial que es de  $390 \text{ mWcm}^{-2}$ . Estas pruebas de desempeño muestran que la aleación bimetalica de FePt muestra una mejora en la potencia generada que cuando se tiene solo platino el electrocatalizador.



**Figura 31.** a) voltamperometría de barrido lineal de los diferentes electrocatalizadores de FePt y Pt/C a 1600 rpm. b) prueba de estabilidad del mejor electrocatalizador sintetizado (FePt 1:1) al iniciar y a los 6000 ciclos de activación. c) Pruebas de desempeño de FePt 1:1 y Pt/C con y sin ensamblar la MEA. d) Todas las revoluciones por minutos de FePt (1:1) y Pt/C en la RRO en 0.1 M de HClO<sub>4</sub> saturado con oxígeno.



En el trabajo de investigación reportado por el grupo de investigación de Liu et al.<sup>30</sup> realizaron la síntesis de un electrocatalizador bimetalico PtNi/C obteniendo un electrocatalizador con un bajo contenido de platino. La síntesis se llevó a cabo en dos etapas, primero la síntesis de las partículas de Ni sobre el carbón y posteriormente mediante desplazamiento galvánico el depósito de las partículas de Pt. En la Figura 32, se muestra una representación esquemática de la formación de la nanoestructura bimetalica obtenida a partir del método de síntesis empleado por este grupo de investigación. En donde representan que la cantidad de átomos de Ni es mayor a los átomos de Pt, ya que solo tienen 2.76 % de Pt en el contenido del electrocatalizador bimetalico.

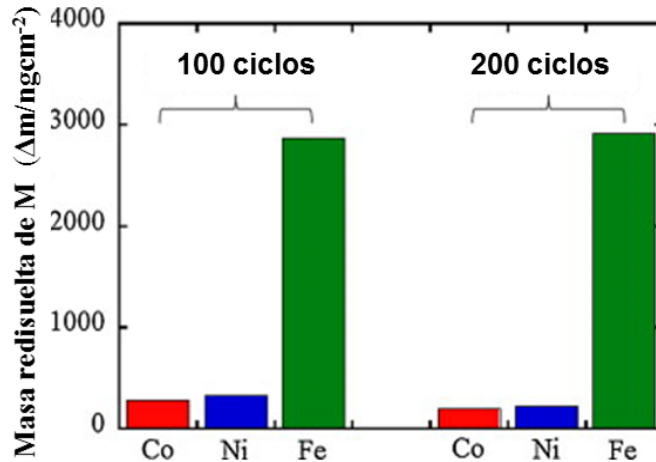


**Figura 32.** Representación esquemática de la formación nanopartículas de Pt<sub>x</sub>Ni con las condiciones de síntesis utilizadas.

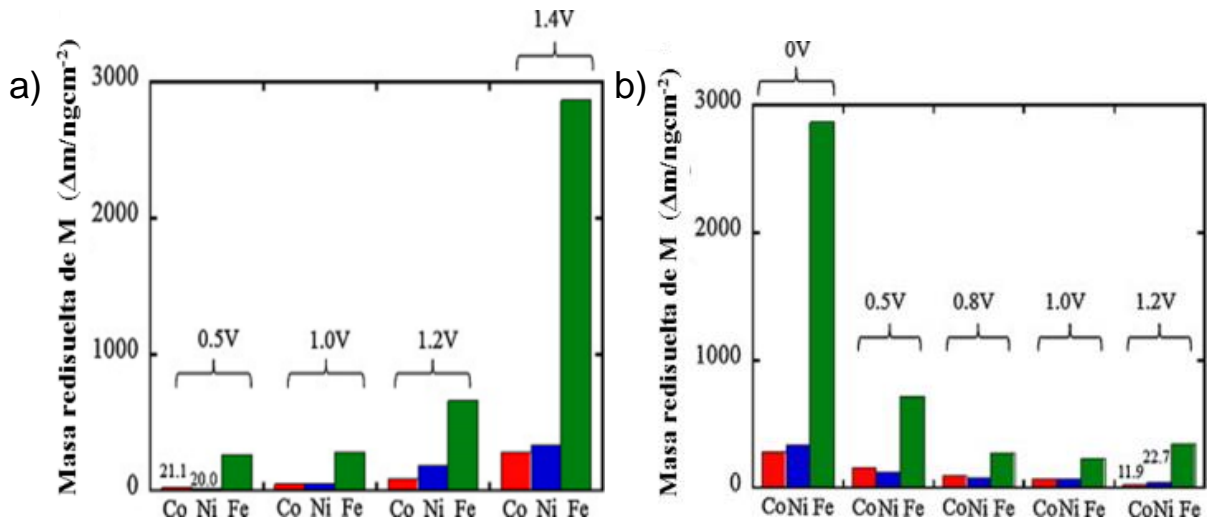
Yoshinao y colaboradores,<sup>31</sup> estudiaron el efecto del potencial aplicado en las activaciones para la redisolución de aleaciones de Pt-M (M: Co, Ni, Fe) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M y determinaron la cantidad de estos metales disueltos después de 100 y 200 ciclos de activación. En la Figura 33, se muestra la cantidad de metal disuelto en las aleaciones con Pt aplicando una ventana de potencial desde 0 a 1.4 V, vs EEH. En estos patrones de redisolución no se muestra una gran cantidad de metal disuelto en los sistemas Pt-Co (288 ngcm<sup>-2</sup>) y Pt-Ni (337 ngcm<sup>-2</sup>), mientras que, en el sistema Pt-Fe (2880 ngcm<sup>-2</sup>) por lo que la capa de capa de platino es más mayor después de la redisolución de Fe. Además, el estudio reveló la importancia de la ventana de potencial para la redisolución de los metales, ya que de esto depende la cantidad de metal redisuelto, esto se puede observar en la Figura34a donde la ventana de potencial va desde 0 V hasta 0.5, 1.0, 1.2 y 1.4 V; y en la Figura34b, la ventana fue de 1.4 V hasta



1.2, 1.0, 0.8, 0.5 y 0 V. En todo el estudio el metal más redissuelto fue Fe y esta disolución aumentó siempre que la ventana de potencial fue desde 0 hasta 1.4 V.



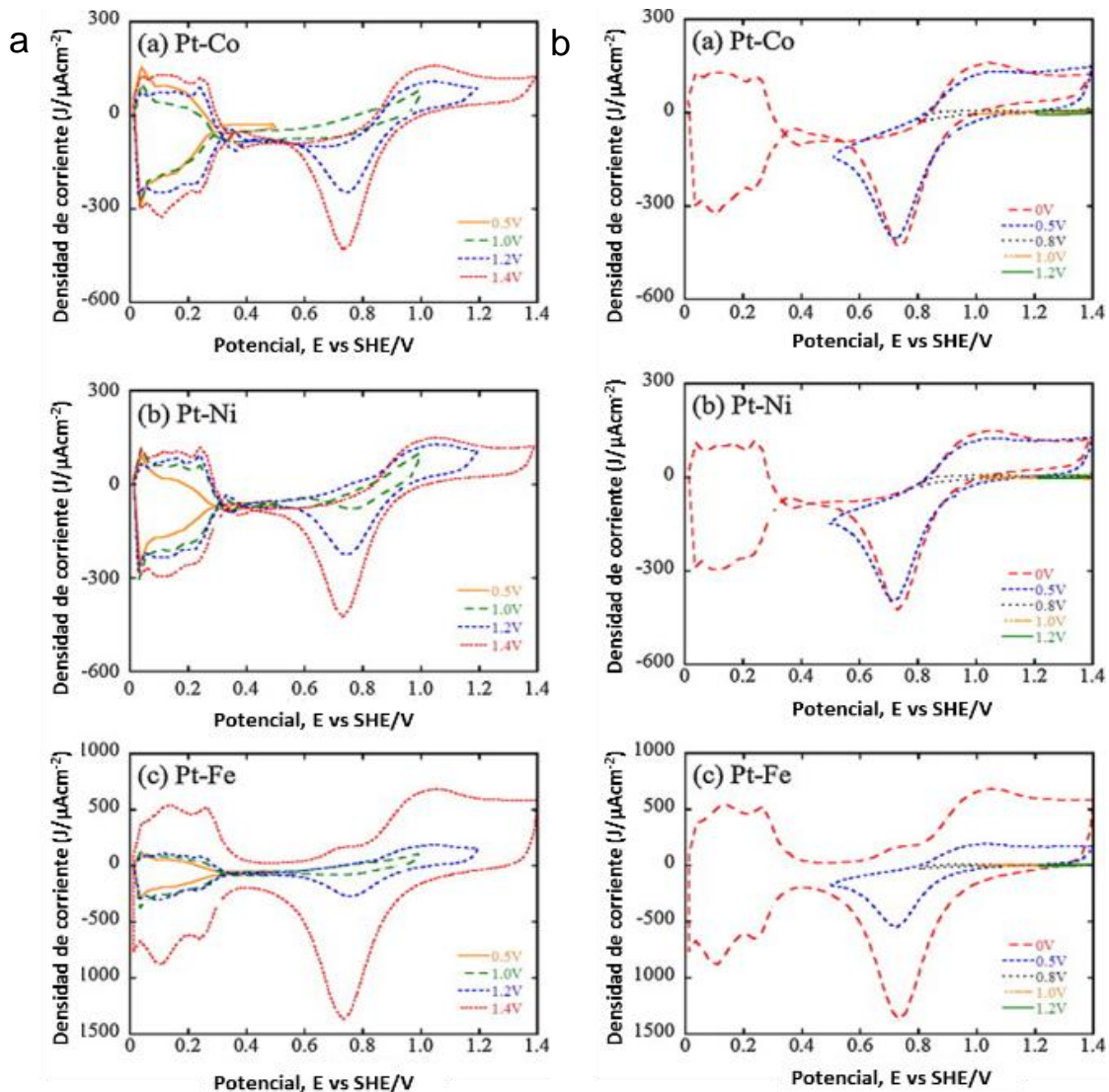
**Figura 33.** Cantidades de Co, Ni y Fe disueltas de las aleaciones Pt-Co, Pt-Ni y Pt-Fe después de 100 y 200 ciclos de activación en una ventana de potencial de 0 hasta 1.4 V SHE en 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figura 34.** Efecto del límite de potencial sobre las cantidades de Co, Ni y Fe disueltas de las aleaciones Pt-Co, Pt-Ni y Pt-Fe después de 100 ciclos de activación en 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de a) superior desde 0 V hasta (0.5, 1.0, 1.2 y 1.4 V) y b) inferior (0, 0.5, 0.8, 1.0 y 1.2 V) hasta 1.4 V.

Los voltamperogramas obtenidos en el estudio de la Figura 34, se muestran en la Figura 35, en la Figura 35a se observa que los materiales bimetálicos (a) Pt-Co, (b) Pt-Ni, y (c) Pt-Fe muestran una ECSA similar para todos los electrocatalizadores siendo la mayor en el sistema Pt-Fe. Los voltamperogramas desde 0 V hasta 1.2 y 1.4 V, vs

EEH, muestran un voltamperograma tipo de sistemas de Pt, mientras que para 1.0 y 0.5 solo muestran la señal característica de la adsorción/desorción de hidrógeno por la presencia de Pt. Por otro lado, en la Figura 35b, solo se observa la adsorción/desorción de hidrógeno de 1.4 hasta 1.0 V, vs EEH, ya que en los potenciales de 0 a 0.3 V, vs EEH, es donde sucede este proceso. Existe una dependencia de la ventana de potencial en las reacciones de óxido-reducción que se llevan a cabo en estos sistemas bimetalícos.



**Figura 35.** Voltamperogramas cíclicos en el ciclo 100 en 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 100 mV/s [(a) Pt-Co, (b) Pt-Ni, y (c) Pt-Fe] de los límites de potencial a) superior desde 0 V hasta (0.5, 1.0, 1.2 y 1.4 V) y b) inferior (0, 0.5, 0.8, 1.0 y 1.2 V) hasta 1.4 V.

Por todo lo anterior, en la Tabla 3 se muestra un resumen de los electrocatalizadores reportados en la literatura de sistemas de metales no nobles formando aleaciones bimetalicas o trimetalicas con Pt.

**Tabla 3.** Propiedades catalíticas de electrocatalizadores bimetalicos o trimétricos Pt M reportados en la literatura.

Electro-catalizador	ECSA ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Actividad másica ( $\text{mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$ )	Actividad específica ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Densidad de potencia ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )	Referencia
Pt-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C	135.3	109.5 (0.8 v)	81.0 (0.8 v)	727 (80 °C)	22
Pt <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /NCB	50.3	-	-	1080 (80 °C)	25
PtFeCo/C	156.2	57.6 (0.8 v)	39.2 (0.8 v)	460 (60 °C)	24
PtNiCo/C	113.5	33.5 (0.8 v)	31.2 (0.8 v)	543 (60 °C)	
PtCo/C	37.1	-	-	236 (60 °C)	32
PtCo/C	8.7			270 (60 °C)	
Pt <sub>45</sub> Fe <sub>55</sub> /OMC	123.8	283.2 (0.85 v)	228.8 (0.85 v)	-	33
Pt <sub>24</sub> Fe <sub>76</sub> /OMC	131.7	268.0 (0.85 v)	203.4 (0.85 v)	-	33
Pt-Fe/C-M	128.0	275.0 (0.8 v)	-	-	34
Pt <sub>46</sub> Ni <sub>22</sub> Fe <sub>32</sub> /C	26.5	330.(0.85 v)	-	620 (75 °C)	35
Mo-PtFe/C-H	132.5	780.0 (0.9 v)	560 (0.9 v)	-	36

### 3.4. Capas catalíticas

Básicamente el electrodo es una delgada capa catalítica localizada entre la membrana y las capas difusoras, tanto en el ánodo como en el cátodo. Los electrodos están formados por un material carbonoso altamente poroso (alta superficie específica) en el cual se soportan las moléculas de catalizador homogéneamente distribuidas. Es en estos centros activos donde se producen las reacciones electroquímicas del ánodo y del cátodo. En general, cuanto mayor sea el número de estos puntos de contacto,

mayor número de reacciones podrán producirse simultáneamente, siendo el voltaje efectivo obtenido también más alto.

El soporte carbonoso debe poseer una conductividad eléctrica elevada, una porosidad alta y una estabilidad química y mecánica alta. Por otro lado, es necesario que la fase activa o catalizador tenga un número de centros activos elevado (deben ser partículas pequeñas y muy bien dispersas), así como una actividad intrínseca alta de los sitios activos para que sea capaz de superar los sobre-potenciales de reacción anódica y catódica, las resistencias óhmicas y las de transporte de masa. En base a esto se han empleado en los últimos años la incorporación de soportes a base de nanoestructuras de carbono, ya que estas presentan mayor resistencia a la oxidación a diferencia del carbón Vulcan que es el soporte más empleado en la industria para celdas de combustibles, entre las nanoestructuras de carbono más empleadas están los nanotubos y el grafeno. En los últimos años la capa catalítica se deposita sobre la capa difusora de gas utilizando un aerógrafo, depositando generalmente el 20 % en peso del metal activo sobre esta capa difusora de gas.

#### 3.4.1. Soporte de las capas catalíticas

Es bien sabido que el material de soporte de cualquier elemento puede tener un efecto substancial en las propiedades de la síntesis del electrocatalizador, puede contribuir al diámetro de las partículas del metal, el tamaño y distribución de las partículas, composición, estabilidad, etc. Las partículas metálicas utilizadas como electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno se soportan generalmente sobre soportes a base de carbono, para posteriormente por diversas técnicas depositarlas sobre la membrana polimérica o la capa difusora de gas, las cuales son componentes de una celda de combustible tipo PEM, para lograr así proporcionar a los materiales una aplicación en la vida real y solucionar problemas de la vida diaria.

Los nanotubos de carbono son un material que se puede utilizar como un buen soporte, ya que se ha encontrado que es muy buen soporte para la síntesis de diferentes catalizadores; sin embargo, estos pueden incluir trazas de algún metal (Ni,

Fe, Co, etc.) o partículas de grafito. Son muy buenos como material de soporte a las partículas metálicas; sin embargo, para la aplicación en celda de combustible es necesario realizar un depósito del material sobre un elemento de la celda lo que significa mayor inconveniente al utilizarlo como generador de energía.

No existen reportes en la literatura que modifiquen con partículas metálicas la membrana polimérica o la capa difusora de gas, por lo que resulta muy interesante el estudio de los depósitos sobre estos elementos.

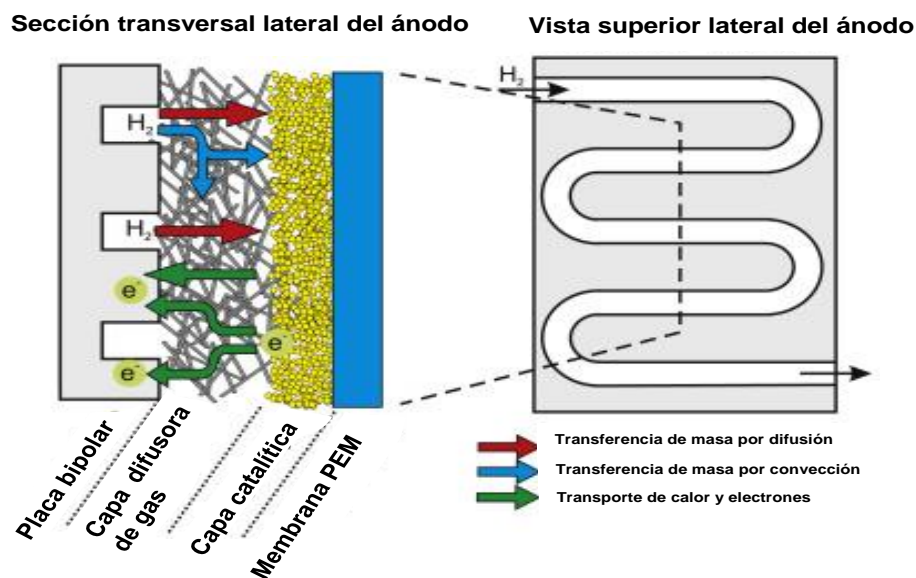
#### 3.4.1.1. Capa difusora de gas

Los gases reactivos que se introducen a la celda de combustible típicamente son hidrógeno y oxígeno (o aire), estos se introducen en conjunto con la MEA al núcleo de una celda de combustible, estos gases son transportados hacia el núcleo a través de unos serpentines localizados en las placas de grafito, posteriormente pasan a través de la capa difusora de gas hacia los electrodos catalíticos, donde las reacciones electroquímicas se llevan a cabo para generar electricidad.<sup>37</sup>

La difusión de los gases reactivos hacia la capa catalítica se ve facilitada por la porosidad alta y permeabilidad al flujo que ofrece la capa difusora de gas, además cuenta con una capa conductora eléctrica lo que facilita el paso de los gases reactivos hacia la capa catalítica. Esta capa difusora de gas se encuentra colocada entre los canales de flujo y los electrodos porosos (ánodo y cátodo) en ambos lados de la MEA y tiene propiedades relacionadas con el flujo, la transferencia de masa, conductividad térmica y conductividad eléctrica, lo que constituye un parámetro crucial para el funcionamiento eficiente de las celdas de combustible tipo PEM.<sup>37</sup>

La capa difusora de gas por lo general consta de dos capas porosas: la capa micro porosa y el sustrato de papel carbonoso. En este elemento de la celda de combustible es muy importante el tamaño de poro, puesto que si los poros son muy pequeños pueden ser atractivos debido a que puede tener baja saturación de agua; sin embargo, la desventaja de este tipo de poros es que puede restringir la difusividad de los gases reactivos dentro de la capa difusora de gas.<sup>37</sup>

Andreas y col.<sup>37</sup> reportan los mecanismos de transporte a través de la capa difusora de gas de la sección transversal del lado del ánodo de una celda de combustible tipo PEM. El mecanismo propuesto por estos autores plantea que el  $H_2$  fluye a través de los canales del plano bipolar y se transfiere hacia las superficies catalíticas por difusión y convección, principalmente en el plano de dirección. Por otro lado, el flujo de corriente y el calor eléctrico se transporta en la dirección opuesta hacia la placa bipolar. La representación propuesta se muestra en la Figura 36 en donde se pueden apreciar todas las direcciones propuestas.



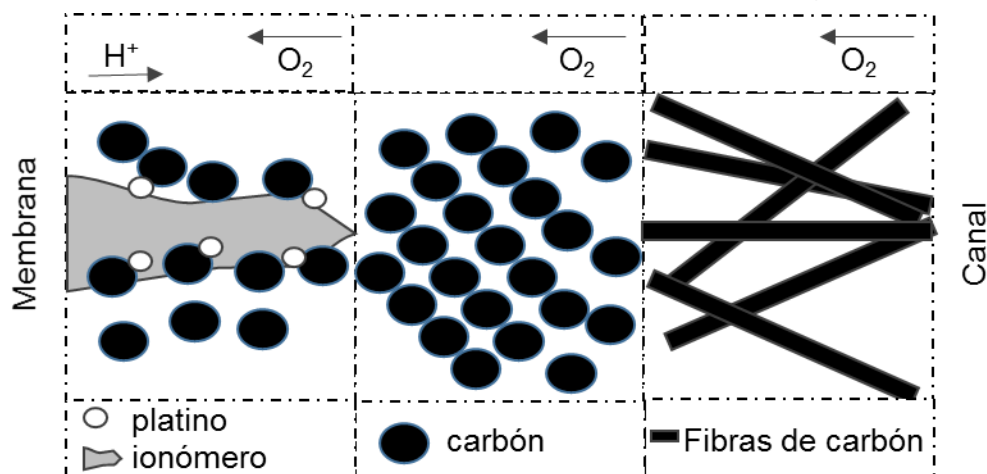
**Figura 36.** Representación esquemática del mecanismo de transporte de la capa difusora de gas en el lado anódico.

Otras investigaciones acerca de la capa difusora de gas se encaminan en el estudio de las mejores condiciones para garantizar una mayor eficiencia en las celdas de combustible. El grupo de investigación de Jingke y col.<sup>12</sup> reportaron que para lograr mejorar el rendimiento y los costos de la capa difusora de gas, sin comprometer su funcionalidad, es necesario que esta capa difusora de gas cumpla su función de transportar los gases reactivos, los electrones, el calor y los productos de manera eficiente, con tensión mínima, térmica, interfacial y con mínima pérdida de fluidos.<sup>12</sup>

Las principales funciones de la capa difusora de gas son las siguientes:

1. Permeabilidad del reactivo: Esta debe proporcionar acceso efectivo de los gases reactantes a través de la capa difusora hacia los sitios activos de la capa catalítica.
2. Permeabilidad del producto: Debe ofrecer vías de flujo del agua generada en la capa catalítica hacia los canales de flujo.
3. Conductividad electrónica: Proporcionar a los electrones todos los posibles lugares de reacción.
4. Conductividad térmica: Proporcionar canales suficientes para el transporte y distribución del calor de manera uniforme.
5. Interfacial y propiedades mecánicas: Proporcionar una alta resistencia a la corrosión y buenos contactos con los materiales.

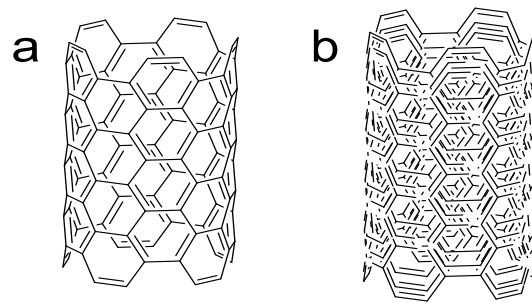
Chevalier y col.<sup>38</sup> reportan la representación general del corazón de una celda de combustible (MEA), esta consta de una capa difusora de gas, la capa catalítica activa para la RRO y la membrana de intercambio de protones, como se muestra en Figura 37. El difusor de gas son fibras de carbón porosas, las cuales permiten el paso del gas reactivo hacia la capa catalítica, posteriormente se encuentra el soporte de carbón y las partículas activas de metal junto con el ionómero, el cual es generalmente Nafion®.



**Figura 37.** Representación esquemática de la distribución de la MEA.

El ensamble membrana electrodo consta de dos difusores de gas modificados con las partículas metálicas y el ionómero y en medio la membrana de intercambio de protones. Entre todos los nanomateriales unidimensionales, los nanotubos de carbono son probablemente de los más importantes para numerosas aplicaciones hacia dispositivos de próxima generación, debido a sus propiedades electrónicas y eléctricas fascinantes, además de su alta resistencia y su buena conductividad térmica.<sup>39</sup>

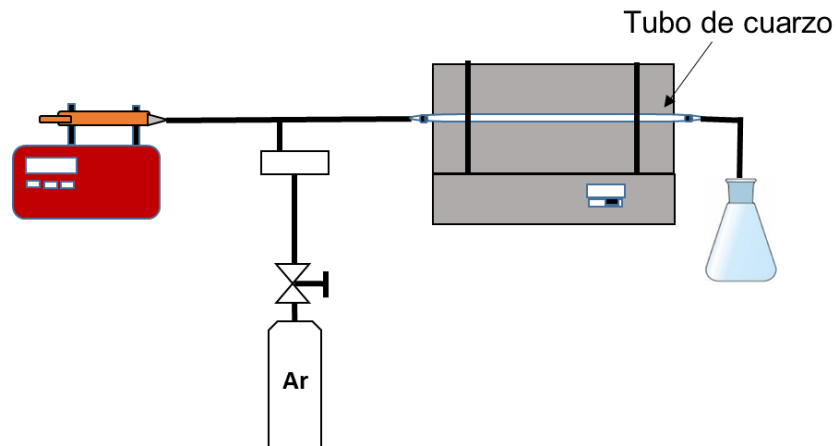
Los nanotubos de carbono son uno de los alótopos del carbono, como el diamante, el grafito o los furelenos. Su estructura puede ser procedente de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. Debido al grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, muestran distinto diámetro y geometría interna.<sup>40</sup> Existen diferentes tipos de ntc en función de las capas de grafito que los forman, estos pueden ser nanotubos de carbono de pared sencilla y nanotubos de carbono de pared múltiple, que pueden considerarse como capas de láminas de grafito enrolladas concéntricamente donde cada átomo de carbono está unido con otros tres mediante hibridación  $sp^2$ . En la Figura 38, se muestra un esquema de los nanotubos de carbono de pared simple y pared múltiple.<sup>40</sup>



**Figura 38.** Representación de nanotubos de a) pared simple y b) pared múltiple.

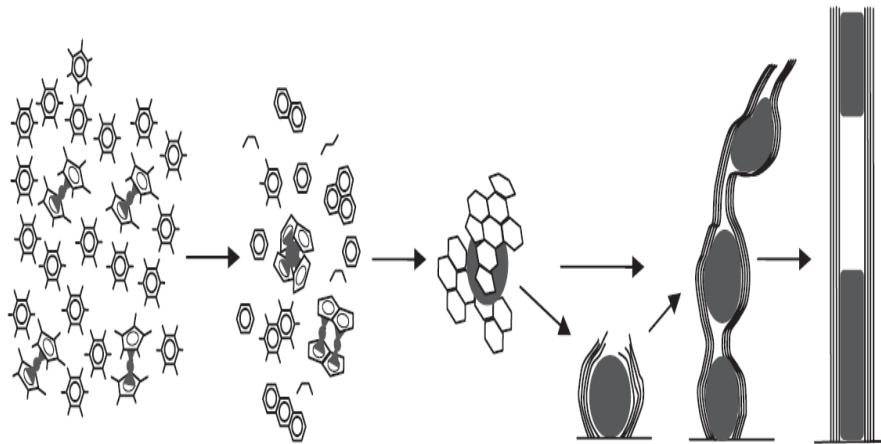
Aguilar-Elguézabal y colaboradores<sup>41</sup> sintetizaron nanotubos multipared por el método spray pyrolysis, en la Figura 39, se muestra la representación del sistema utilizado para la síntesis.





**Figura 39.** Representación del método spray pyrolysis para la síntesis de nanotubos de carbono pared múltiple.

Para la síntesis nebulizaron una solución de ferroceno en benceno hacia un horno tubular que contiene un tubo de cuarzo, la solución es arrastrada por un flujo de argón, la temperatura y el tiempo se variaron para el estudio. Estos autores realizaron un estudio de donde se determinó que para que se formen nanotubos se debe de tener una temperatura entre 800 °C y 900 °C, además proponen un mecanismo de crecimiento de los nanotubos mediante la utilización de este método de síntesis, el cual se muestra en la Figura 40. Además, proponen que el mecanismo de crecimiento de los nanotubos de carbono nace cuando pequeñas gotas de ferroceno en tolueno entran en la cámara de cuarzo la cual se encuentra a tal temperatura que desintegra térmicamente a las moléculas tanto de ferroceno como de tolueno. A partir de este proceso se desencadenan una serie de reacciones consecuentes, tales como deshidrogenación, la condensación del anillo, la apertura del anillo del ciclopentadieno y la aglomeración de los átomos de hierro. La formación de los nanotubos de carbono se produce cuando el  $\text{Fe}^{2+}$  se reduce a Fe metálico, el cual cataliza la pérdida de hidrógeno del benceno. El benceno deshidrogenado se comienza a unir a otros bencenos deshidrogenados para formar la pared de los nanotubos de carbono.<sup>41</sup>



**Figura 40.** Mecanismo de crecimiento de los nanotubos de carbono a partir de una solución de ferroceno en tolueno por el método de spray pyrolysis.

Otros autores también proponen un mecanismo de crecimiento de los nanotubos sintetizados por el método de spray pyrolysis utilizando ferroceno como catalizador; el ferroceno al alcanzar temperaturas superiores a 400 °C se descompone en  $C_5H_5$  y nanopartículas de Fe ( $Fe(C_5H_5)_2 \rightarrow 2C_5H_5 + Fe$ ), posteriormente el ciclopentadienilo ( $C_5H_5$ ) continúa con la pyrolysis por la catálisis de Fe. ( $C_5H_5 \rightarrow 10C + 5H_2$ ). Cuando la temperatura es de alrededor de 550 °C se forman laminas gráficas por la pirolisis de  $C_5H_5$  sobre las nanopartículas de Fe.<sup>42</sup>

La oxidación de nanotubos de carbono juega un rol importante en sus aplicaciones, gracias a que a través de ella se eliminan impurezas presentes en el material y se modifica su morfología superficial con la introducción de nuevos grupos funcionales. Existen diferentes métodos para eliminar las impurezas de los nanotubos de carbono. Algunos métodos utilizan como agentes oxidantes ácidos fuertes tales como:  $HNO_3$ , y mezclas de  $H_2SO_4/HNO_3$ .<sup>39</sup>

Kruusenberg y col.<sup>43</sup> estudiaron cuatro diferentes métodos de tratamiento ácido para la funcionalización de ntc, los cuales consisten en las siguientes condiciones experimentales  $HCl$  3 M,  $HNO_3$  3 M,  $H_2SO_4$  concentrado y la mezcla de  $HNO_3$  y  $H_2SO_4$ , primeramente dispersando los ntc en el ácido por 30 min y posteriormente, en agitación constante por 24 h; finalmente, los ntc se lavaron y secaron a 110 °C. Estos autores caracterizaron fisicoquímicamente a este soporte funcionalizado por espectroscopia

Raman, con el objetivo de estudiar la estructura cristalina de los ntc y la densidad de los defectos inducidos por el tratamiento ácido.

Las principales características en el espectro Raman de materiales de carbono, son picos nombrados como banda D, la cual aparece alrededor de  $1340\text{ cm}^{-1}$  y otro pico nombrado como banda G, el cual aparece en un intervalo de  $1550$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ . La banda D está asociada a la estructura desordenada o carbono amorfo presente en el ntc, nombrados como defectos sobre la superficie del ntc y la banda G está asociada al ordenamiento de la estructura  $sp^2$  del carbono.

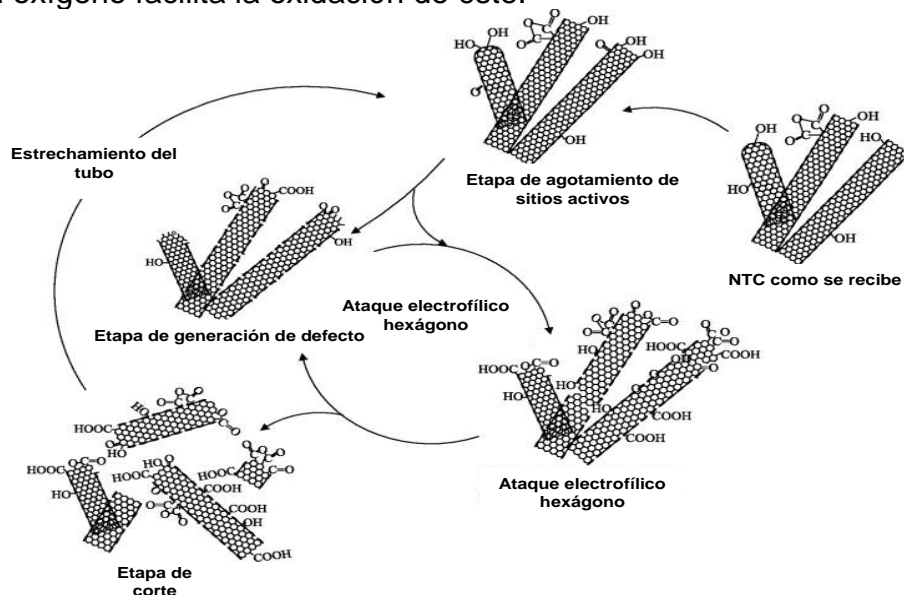
La relación de la intensidad de estas dos bandas (IG/ID) está atribuido a la calidad de la estructura del ntc y está relacionada con la cantidad de defectos en el ntc. Cuando se comparan estas bandas con el ntc sin tratamiento ácido con el ntc con tratamiento con  $\text{HNO}_3$  3 M, se puede observar una disminución de la banda D, lo cual indica que este tratamiento ácido reduce notablemente la cantidad de carbono amorfo en el NTC; mientras que para el tratamiento ácido con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y la mezcla de ácidos ( $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) muestran un aumento en la banda D comparado con el tratamiento con  $\text{HNO}_3$  3 M, lo cual podría ser debido a daños y defectos introducidos al ntc.

La relación de las intensidades en banda G y D son: ntc sin tratamiento de 1.12, ntc purificado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado de 1.19, ntc purificado con  $\text{HNO}_3$  3 M de 1.09 y ntc purificado con la mezcla de ácidos ( $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) de 1.16; de acuerdo a estos valores se puede concluir que mediante el uso de  $\text{HNO}_3$  3 M para el tratamiento de nanotubos mejora la pureza y el orden estructural de los ntc. Además, estudiaron el efecto de la actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) de los ntc antes y después de la funcionalización, modificando un electrodo de carbón vítreo para llevar a cabo estas pruebas, obteniendo como resultado que el ntc con tratamiento ácido presentó menor actividad catalítica para la RRO que el ntc sin tratamiento, debido a la ausencia del catalizador de metal sobre la superficie del ntc purificado.

Por otro lado, Yu-Chun y col.<sup>44</sup> realizaron el estudio del efecto de diferentes metodologías de funcionalización de ntc en el desempeño del material de Pt/ntc. Estos

autores estudiaron tres condiciones experimentales diferentes para la funcionalización de ese soporte; las cuales consisten en NTC purificado con ácido cítrico (cntc), ntc purificado con ácido cítrico dopado con  $N_2$  (cnt) y ntc purificado con monoetanolamina (nntc). Estos autores reportan la deposición de nanopartículas de platino en estos soportes purificados por el método coloidal, obteniendo tamaño de nanopartículas de  $3.98 \pm 1.23$  nm,  $2.91 \pm 1.18$  nm y  $4.40 \pm 1.57$  nm, respectivamente.

Estos autores estudiaron a estos nanomateriales como electrocatalizadores y los caracterizaron electroquímicamente por voltamperometría cíclica, obteniendo valores de área electroquímicamente activa para Pt/cntc, Pt/cnt y Pt/nntc de 59.5, 40.4 y 48.4  $m^2g^{-1}$ , respectivamente; además, evaluaron estos nanomateriales como electrocatalizadores en una celda de combustible, utilizando el material comercial de Pt/C (Johnson Matthey) como catalizador ánodo y Pt/cntc, Pt/cnt y Pt/nntc como catalizador del cátodo, obteniendo que la densidad de corriente en 0.6 V es de 658, 441 y 684  $mAcm^{-2}$ , y la densidad de potencia máxima de 661, 441, y 575  $mWcm^{-2}$ , respectivamente. Estos autores reportan el posible mecanismo de oxidación de ntc (Figura 41) con el tratamiento en medio ácido (mezcla de  $H_2SO_4/HNO_3$ ); la incorporación de cantidades grandes de grupos funcionales en la superficie que contienen oxígeno facilita la oxidación de éste.



**Figura 41.** Ilustración esquemática del posible mecanismo de oxidación de ntc con tratamiento ácido ( $H_2SO_4$  y  $HNO_3$ ).

La oxidación de la superficie de carbono puede ofrecer no sólo una estructura superficial más hidrófila, sino también un número más grande de grupos funcionales que contienen oxígeno, los cuales aumentan la capacidad de intercambio iónico del material. El tratamiento con ácido nítrico reduce a estos grupos y crea además los nuevos grupos ácidos, que dominan la carga superficial del material. Los nanotubos de carbono son una plantilla ideal sobre la que se pueden fijar nanopartículas metálicas debido a su gran área superficial.<sup>39</sup>

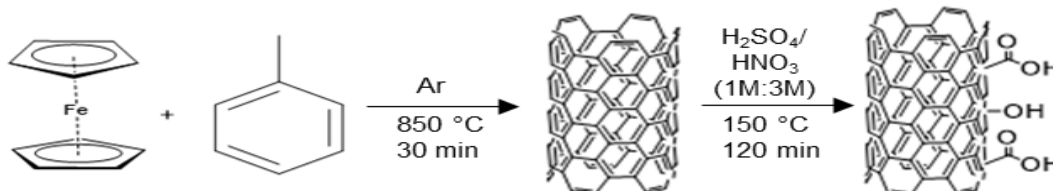
### **3.5. Hipótesis**

La síntesis de materiales de Fe y Ni aleados con Pt depositados sobre nanotubos de carbono, permitirá producir electrocatalizadores bimetalicos Pt-Fe/ntc, Pt-Ni/ntc con bajo contenido de Pt y excelente actividad catalítica para la RRO.

## IV. EXPERIMENTAL

### 4.1. Síntesis y funcionalización de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (ntc) se prepararon por el método de spray pyrolysis, en un tubo de cuarzo dentro de un horno tubular a 850 °C, en el cual se nebulizó una solución de ferroceno (0.2 M) disuelto en tolueno, con un tiempo de reacción de 30 min, en flujo de argón (20 psi). Posteriormente se dejó enfriar naturalmente en flujo de argón hasta 100 °C; una vez alcanzada la temperatura ambiente se extrajeron mecánicamente y se filtraron con tolueno y acetona para colocarlos a secar en una estufa durante 24 h. Posterior a la síntesis de los ntc, se sometieron a un tratamiento ácido con una mezcla acuosa 3 M de HNO<sub>3</sub> y 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente. La reacción se llevó a cabo a 150 °C por 2 h bajo agitación constante. Posteriormente se dieron lavados, primero con la solución ácida descrita anteriormente, el segundo con agua hasta alcanzar pH 7 de los ntc y finalmente se dejaron secar en la estufa durante 24 h a 100 °C. En la Figura 42 se muestra el esquema de reacción para la formación de los ntc y la representación general del proceso de funcionalización.

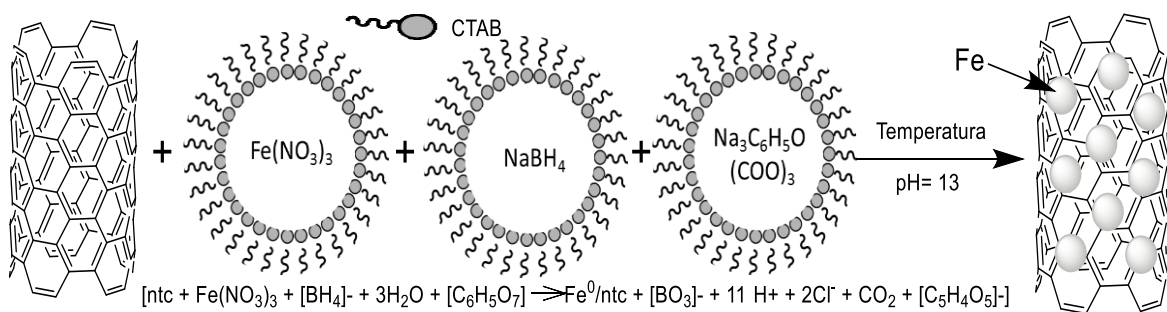


**Figura 42.** Esquema de reacción para la formación de los ntc y su posterior funcionalización.

### 4.2. Síntesis de materiales de Fe y Ni depositados sobre ntc

#### 4.2.1. Síntesis de partículas de Fe por microemulsión variando la fase continua

El depósito de las partículas de Fe sobre los nanotubos de carbono se llevó a cabo mediante el método de microemulsión inversa, evaluando el efecto de la fase continua, en isopropanol y una mezcla (3:1) de heptano-hexanol como fase oleosa. La representación esquemática de la síntesis de nanopartículas de Fe depositadas sobre los nanotubos de carbono por el método de microemulsión inversa se muestra en la Figura 43.



**Figura 43.** Representación esquemática de la síntesis de nanopartículas de Fe sobre nanotubos de carbono por microemulsión inversa.

#### 4.2.1.1. Síntesis de partículas de Fe sobre ntc fase isopropanol

Se preparó una microemulsión con una relación de concentración de agua y tensoactivo (W) de 90, a partir de la mezcla de  $2.74 \times 10^{-3}$  moles de CTAB disuelto en 0.36 moles de isopropanol y 0.11 moles de  $\text{H}_2\text{O}$ , ajustando el pH de la fase acuosa a 13 en agitación constante; el pH fue ajustado agregando una solución de NaOH. Ya preparada la microemulsión, se tomaron 10 mL y la solución restante se colocó en un matraz de tres bocas con 10 mg de ntc para dispersarse por ultrasonido durante 30 min. Esta mezcla se colocó a  $80^\circ\text{C}$  con agitación constante y posteriormente se preparó la solución precursora de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  con una concentración de 2.38 mM en 1.25 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  a pH 13 y 5 mL de la microemulsión, esta solución se añadió al matraz de tres bocas y se continuó con agitación constante por 10 min. Consecutivamente se preparó una solución con 3.43 mM de  $\text{NaBH}_4$  y 3.20 mM de citrato de sodio en 1.25 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  a pH 13 con 5 mL de la microemulsión, la cual se añadió a la reacción 1 mL cada 30 s, una vez agregada esta solución a la mezcla de reacción se dejó a  $80^\circ\text{C}$  durante 120 min. Finalizado el tiempo de reacción, se dejó en agitación constante hasta que la mezcla se enfrió. Una vez realizada esta síntesis el producto se filtró y se lavó con agua, isopropanol, metanol y cetona. El producto se recolectó y se secó por 24 h a  $100^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.1.2. Síntesis de partículas de Fe sobre ntc fase heptano-hexanol

Se preparó una microemulsión con una W de 20 a partir de la mezcla de 0.01 moles de CTAB en 0.28 moles de heptano, 0.11 moles de hexanol y 0.16 moles de  $\text{H}_2\text{O}$ ,

ajustando el pH de la fase acuosa a 13 en agitación constante. Esta microemulsión se colocó en un matraz de tres bocas con 20 mg de ntc para dispersarse por 30 min. Esta mezcla se colocó a 80 °C y posteriormente se preparó la solución precursora de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  al 8.90 mM en 0.5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  a pH 13 y una solución de reductores con 12.69 mM de  $\text{NaBH}_4$  y 11.83 mM de citrato de sodio en 0.5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  a pH 13. Estas soluciones se añadieron consecutivamente hacia la mezcla de microemulsión con los ntc, añadiendo primero el reductor y después el precursor sobre esta mezcla. Una vez agregados se dejó reaccionar por 2 h. Finalizado este tiempo de reacción, se dejó con agitación contante y se le añadió cetona hasta que la mezcla se enfrió. Una vez realizada esta síntesis el producto se filtró y se lavó con agua, isopropanol, metanol y agua. El producto se recolectó y se secó por 24 h a 100 °C. Este procedimiento se llevó a cabo para depositar un 10 % de Fe sobre los ntc. Para depositar el 20 % de Fe sobre los ntc se llevó a cabo un procedimiento similar, ajustando las concentraciones de los precursores y los reductores y llevando la reacción con una temperatura de 100 °C por 2 h.

#### 4.2.1.2.1. Purificación del material Fe/ntc mediante tratamiento térmico en atmósfera controlada

El material de Fe sobre los ntc sintetizado por microemulsión se purificó colocando 20 mg del metal correspondiente en un crisol de porcelana y colocándolo a tratamiento térmico a 400 °C durante 60 min en flujo de argón. Finalizado el tratamiento se caracterizó por TGA.

#### 4.2.2. Síntesis de partículas por reducción directa de un complejo de Ni

El depósito de las partículas de Ni sobre los nanotubos de carbono se llevó a cabo mediante reducción química directa de un complejo de níquel con etilendiamina. Para esto se colocaron 10 mg de ntc en un matraz y se añadieron 0.61 moles de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , posteriormente se colocaron en ultrasonido por 30 min. Esta mezcla se colocó a 80 °C y posteriormente se le añadió la solución precursora  $\text{NiCl}_2$  en 0.06 moles de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , esta mezcla se dejó por 10 min para posteriormente agregar la etilendiamina (en) y se dejó 10 min en agitación, transcurrido el tiempo se agregó el agente reductor ( $\text{NaBH}_4$ )



en 0.06 de CH<sub>3</sub>OH. Se dejó reaccionar por 2 h, finalizado el tiempo de reacción se dejó en agitación constante hasta que la mezcla alcanzó la temperatura ambiente, consecutivamente se filtró y lavó con metanol, agua y cetona. El producto se recolectó y se secó por 24 h a 100 °C. Se estudiaron diversos parámetros en la síntesis de este soporte tales como: efecto de la cantidad de precursor metálico, del agente quelante y del agente reductor.

### 4.3. Desplazamiento galvánico

Se llevó a cabo el método de desplazamiento galvánico para el depósito de Pt sobre los materiales plantilla. El procedimiento para cada sistema se muestra a continuación.

#### 4.3.1. Desplazamiento galvánico de Fe y Ni por Pt

Se colocaron 5 mg de la platilla en un matraz de vidrio y se dispersó en agua mediante ultrasonido, posteriormente se le adicionó un volumen definido de una solución madre de 0.50 mM de K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y se aforó a 10 mL para una concentración final de 0.10, 0.25 y 0.40 mM de Pt<sup>4+</sup> con tiempos de reacción de 10, 20, 30 y de 0.125 y 0.25 mM de Pt<sup>4+</sup> con tiempo de reacción de 20 min para para la plantilla de Fe/ntc fase isopropanol y heptano-hexanol, respectivamente. Para la plantilla Ni/ntc se estudiaron tiempos de desplazamiento galvánico de de 20, 30, 40 y 50 min, con una concentración de 0.25 mM de Pt<sup>4+</sup>.

### 4.4. Caracterización de los electrocatalizadores

La caracterización de los electrocatalizadores se llevó a cabo mediante análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP), microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) y técnicas electroquímicas (voltamperometría cíclica, voltamperometría de barrido lineal y CO *stripping*).

#### 4.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los materiales sintetizados se caracterizaron por TGA en un intervalo de temperatura desde 25 °C hasta 850 °C con una rampa de temperatura de 20 °C min<sup>-1</sup> en atmósfera oxidante.

#### 4.4.2. Espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inductivo

Para el análisis de ICP, las muestras de interés fueron calcinadas a 850 °C, a las cenizas recuperadas se le añadieron 2.5 mL de agua regia (HNO<sub>3</sub>:HCl 1:3 %v) y se colocó en ultrasonido por 30 s para posteriormente dejar reaccionar por 12 h, pasado el tiempo se preparó una solución acuosa tomando 500 µL de esta solución y se aforó a 10 mL con H<sub>2</sub>O, teniendo un factor de dilución de 201. Esta solución se analizó por esta técnica para determinar el contenido metálico total.

#### 4.4.3. Caracterización electroquímica de los materiales Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc

La caracterización de los materiales se realizó utilizando dos técnicas electroquímicas, empleando una celda convencional de tres electrodos, con el siguiente arreglo: como contraelectrodo una espiral de platino, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y como electrodo de trabajo un disco rotatorio de carbón vítreo modificado con los materiales sintetizados.

##### 4.4.3.2. Activación y caracterización de los materiales en la RRO

Mediante la técnica de Voltamperometría cíclica (VC) fueron caracterizados los electrocatalizadores bimetálicos, esto con la finalidad de activar la superficie de los electrocatalizadores y para analizar los sitios activos en la superficie de los electrodos. Estas pruebas consistieron en someter al material a ciclos de óxido-reducción en una ventana de potencial definida; para la evaluación de los materiales se realizaron barridos de potencial desde -0.160 hasta 1.4 V vs Ag/AgCl y de -0.3 hasta 1.2 V vs Ag/AgCl a 100 mVs<sup>-1</sup>, para los sistemas de Pt-M/ntc (M= Fe, Ni), en una solución electrolítica de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 0.5 M. La celda electroquímica para evaluar la actividad electrocatalítica del material hacia la reacción de reducción de oxígeno (RRO) burbujeando previamente oxígeno a la solución durante 20 min y se utilizó la técnica de voltamperometría hidrodinámica, la cual consiste en hacer una voltamperometría lineal desde un potencial de 1.20 hasta -0.30 V, vs EEH, a 5 mVs<sup>-1</sup>, haciendo girar el electrodo a 100, 250, 500, 750, 1000 y 1600 rpm. Con las corrientes generadas a las diferentes rpm se calcularon los parámetros cinéticos de la reacción tales como: la

resistencia a la transferencia de carga ( $R_c$ ), la densidad de corriente de intercambio ( $J_0$ ), el número de electrones transferidos ( $n$ ) y la densidad de corriente ( $J$ ).

#### 4.4.3.3. Determinación del área electroquímicamente activa

Se utilizó la técnica de CO *stripping* para determinar el área electroquímicamente activa de soporte (ntc), de los materiales plantilla (Fe/ntc) y (Ni/ntc) y los electrocatalizadores bimetalicos (Pt-M/ntc). La determinación se llevó a cabo burbujeando  $N_2$  por 30 min, posteriormente se llevaron a cabo 30 ciclos de activación del material en una ventana de potencial de -1.0 a 1.5 V, vs EEH, a  $25 \text{ mVs}^{-1}$ , y este se tomó como el voltamperograma base. Teniendo activado el material se burbujeó CO por 20 min, ya saturada la solución se aplicó la técnica de cronoamperometría aplicando un potencial de 0.05 V, vs EEH, por 3 minutos. Para la oxidación del CO depositado en la superficie se burbujeó  $N_2$  por 10 min y posteriormente se llevó a cabo una voltamperometría cíclica para determinar la carga de oxidación del CO a  $CO_2$ .

#### 4.5. Escalamiento de los electrocatalizadores Pt-M/ntc estudiados

El estudio sobre el comportamiento de los materiales sintetizados en a la RRO se llevó a cabo en pequeña escala, pero para probar su actividad en una celda de combustible tipo PEM fue necesario realizar su escalamiento. Una vez sintetizados los electrocatalizadores Pt-M/ntc se evaluó su actividad electrocatalítica en la RRO, obtenida la actividad deseada del electrocatalizador, las diferentes síntesis se mezclaron y se determinó la actividad electrocatalítica del material mezclado en la RRO.

##### 4.5.1. Condiciones óptimas para la síntesis del electrocatalizador bimetalico Pt-Fe/ntc

Se sintetizó la plantilla de Fe/ntc con un 20 % en peso de hierro sobre los nanotubos de carbono, utilizando una  $W$  de 20 en la microemulsión. La síntesis de Fe/ntc se escaló a 80 mg de material, para esto se mezclaron 0.04 moles de CTAB en 1.14 moles de heptano, 0.44 moles de hexanol y 0.66 moles de  $H_2O$ , ajustando el pH de la fase acuosa a 13 en agitación constante, ajustando el pH con una solución de NaOH. Se colocaron 80 mg de ntc en un matraz de tres bocas, y se añadió esta microemulsión y

se colocó esta mezcla por 30 min en ultrasonido para dispersar los ntc. Esta mezcla se colocó a 80 °C y posteriormente se preparó la solución precursora de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  a pH 13 teniendo una concentración de 17.8 mM y una solución reductora con 25.38 mM de  $\text{NaBH}_4$  y 23.66 mM de citrato en 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  a pH 13. Estas soluciones se añadieron consecutivamente hacia la mezcla de la microemulsión con los ntc, añadiendo primero el reductor y después el precursor sobre esta mezcla. Una vez agregados se dejó reaccionar por 3 h. Finalizado este tiempo de reacción, se dejó con agitación constante y se le añadió cetona hasta que la mezcla se enfrió. Una vez realizada esta síntesis, el producto se filtró y se lavó con agua, isopropanol, metanol y agua. El producto se recolectó y se secó por 24 h a 100 °C.

Una vez obtenida la plantilla, se realizó el desplazamiento galvánico para la incorporación de Pt y obtener el electrocatalizador bimetalico Pt-Fe/ntc, siguiendo el procedimiento siguiente: se colocó 40 mg de Fe/ntc y se dispersó en ultrasonido en 40 mL de agua, aplicando ultrasonido posteriormente se añadieron 40 mL de una solución acuosa 0.50 mM de  $\text{Pt}^{4+}$ , obteniendo una concentración final de 0.25 mM de  $\text{Pt}^{4+}$ . La reacción se colocó en ultrasonido por 2 h, finalizado el tiempo de reacción el material se filtró y se secó por 24 h a 100 °C.

#### 4.5.2. Condiciones óptimas para la síntesis del electrocatalizador bimetalico Pt-Ni/ntc

Se colocó 80 mg de ntc en un matraz y se añadieron 4.94 moles de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , posteriormente se colocaron en ultrasonido por 30 min. Esta mezcla se colocó a 100 °C y posteriormente se le añadió la solución precursora de  $\text{NiCl}_2$  en 0.49 moles de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , esta mezcla se dejó por 10 min para posteriormente agregar 0.05 moles de etilendiamina y se dejó 10 min en agitación, transcurrido el tiempo se agregó 0.02 moles del agente reductor ( $\text{NaBH}_4$ ) en 0.49 moles de  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Se dejó reaccionar por 4 h, finalizado el tiempo de reacción se dejó en agitación constante hasta que la mezcla alcanzó la temperatura ambiente, consecutivamente se filtró y lavó con metanol, agua y cetona. El producto se recolectó y se secó por 24 h a 100 °C. Después de la síntesis del material plantilla, se le incorporó el segundo metal para obtener Pt-Ni/ntc, la síntesis de este material se llevó a cabo colocando 40 mg de Ni/ntc en 40 mL de agua

y dispersados en ultrasonido. Ya dispersos se le añadió al material una solución acuosa 0.50 mM de  $Pt^{4+}$ , obteniendo una concentración final de 0.25 mM de  $Pt^{4+}$ . La reacción se colocó en ultrasonido por 3 h, finalizado el tiempo de reacción el material se filtró y se secó por 24 h a 100 °C.

#### 4.5.3. Depósito de los electrocatalizadores sobre la capa difusora de gas

Inicialmente se preparó una tinta de Pt-M/ntc mezclado con 0.553 %  $v/v$  de Nafion®, 6.913 %  $v/v$  de agua y 92.534 %  $v/v$  de etanol, realizando los cálculos respectivos para obtener 20 % del total de metales sobre los ntc. La tinta se colocó en ultrasonido por 4 h, posteriormente esta tinta fue depositada mediante la técnica de atomizado con un aerógrafo sobre un difusor a 70 °C, este proceso se realiza de forma manual, depositando de manera uniforme la tinta sobre todo el difusor; este mismo procedimiento se utilizó para preparar el electrodo anódico (Pt/C comercial). Ya preparados los electrodos anódico y catódico sobre el difusor. Estos materiales se prensan en un arreglo tipo sándwich, en donde se coloca una membrana polimérica en medio de estos dos electrodos. Las condiciones de prensado son: una temperatura de 120 °C, una presión de 0.4 ton y un tiempo de 2 min.

#### 4.6. Activación de los electrocatalizadores Pt-M/ntc estudiados

Teniendo el electrocatalizador depositado sobre la capa difusora de gas, este se sometió a ciclos de activación en una celda de tres electrodos utilizando como contraelectrodo carbón reticulado, como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl y como electrodo de trabajo el difusor de gas modificado con el electrocatalizador. Estas activaciones se realizaron en medio ácido, utilizando como electrolito  $H_2SO_4$  al 0.5 M en una ventana de potencial -0.3 a 1.0 V, vs EEH. Los materiales se evalúan sin activación y con  $n$  ciclos de activación.

#### 4.7. Evaluación de los electrocatalizadores Pt-M/ntc estudiados

Teniendo el material a evaluar (Pt-M/ntc/difusor con y sin activaciones) este se prensó en un ensamble membrana-electrodo (MEA) como cátodo, como ánodo un electrocatalizador comercial Pt/C/difusor y en medio de estos difusores una membrana de Nafion®. Teniendo el ensamble membrana-electrodo prensado este se coloca como

uno de los componentes principales en la celda de combustible tipo PEM. Para la evaluación de estos ensambles se lleva a cabo a 60 °C siguiendo el siguiente protocolo.

1. Armado de la celda (PEM)
2. Medida de la impedancia
3. Humectación de la membrana por 10 min
4. Medida de la impedancia
5. Acondicionamiento del ensamble
6. Medida de la impedancia
7. Curvas de polarización sin purga
8. Curvas de polarización con purga
9. Determinación del área activa

Realizando el protocolo anteriormente descrito se desarma la celda para obtener el ensamble membrana-electrodo para sus futuras caracterizaciones.

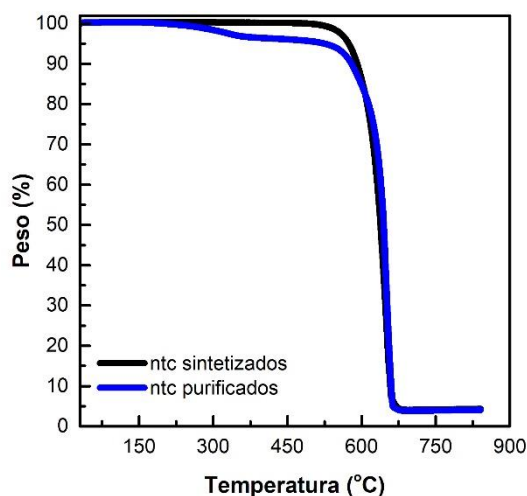
## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Nanotubos de carbono

#### 5.1.1. Síntesis y purificación de nanotubos de carbono

La síntesis de los nanotubos de carbono (ntc) se llevó a cabo mediante de método de spray pyrolysis, en la cual la formación de los ntc se da por la nucleación de las partículas de catalizador sobre el sustrato y la deposición de átomos de carbono sobre las partículas de catalizador.<sup>45</sup> La formación de los nanotubos de carbono se produce cuando el  $\text{Fe}^{2+}$  se reduce a Fe metálico, el cual cataliza la pérdida de hidrógeno del tolueno; el tolueno deshidrogenado se une a otros toluenos deshidrogenados para formar la pared de los nanotubos de carbono. Posterior a la síntesis de los ntc, éstos se sometieron a un tratamiento ácido con la finalidad de ayudar a la deposición de partículas, ya que se crean defectos sobre la superficie de los ntc y se anclan grupos funcionales como alcoholes, cetonas y ácidos carboxílicos.<sup>46</sup>

Los nanotubos de carbono se caracterizaron por diversas técnicas tales como TGA, SEM y técnicas electroquímicas, en este caso los ntc fueron caracterizados por TGA. Los termogramas obtenidos de los nanotubos de carbono antes y después de la purificación se muestran en la Figura 44.

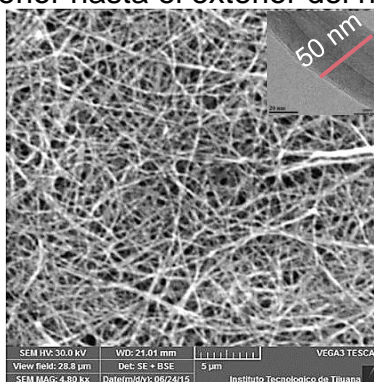


**Figura 44.** Termogramas de los nanotubos de carbono antes y después de la purificación.

En el termograma se muestra la comparación de los ntc antes y después de la purificación, en el cual se observa la pérdida de alrededor del 3 % desde 350 a 380 °C, la cual es atribuido a la pérdida de grupos funcionales de ntc generadas durante el tratamiento ácido,<sup>46</sup> ya que esta pérdida de peso no se observa en los ntc sin purificar. Los ntc tienen una estabilidad térmica mayor con respecto a los ntc purificados, la oxidación completa de los nanotubos es de 622 °C y 644 °C para los ntc purificados y sin purificar, respectivamente y el residuo metálico para ambos casos es de alrededor de 7 %.

### 5.1.2. Caracterización de los ntc por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los nanotubos fueron analizados por microscopía SEM, mediante la síntesis utilizada se ha conseguido obtener nanotubos de carbono no alineados, los cuales presentan un diámetro de alrededor de 50 nm, tal y como se puede ver en la Figura 45. El nanotubo de carbono sintetizado es de pared múltiple formado con capas concéntricas de forma cilíndrica, las cuales están separadas aproximadamente una distancia similar desde el interior hasta el exterior del ntc.



**Figura 45.** Micrografía SEM de los nanotubos de carbono.

### 5.2. Electrocatalizador Pt-Fe/ntc depositado a partir de isopropanol como fase oleosa

La plantilla de partículas de Fe sobre ntc se preparó por el método de microemulsión inversa y posteriormente se utilizó sustrato para depositar las partículas de Pt. Este método de depósito representa una ventaja en el depósito de las partículas de Fe por lo que es muy empleado, tiene buen control del tamaño de las partículas, ya que se

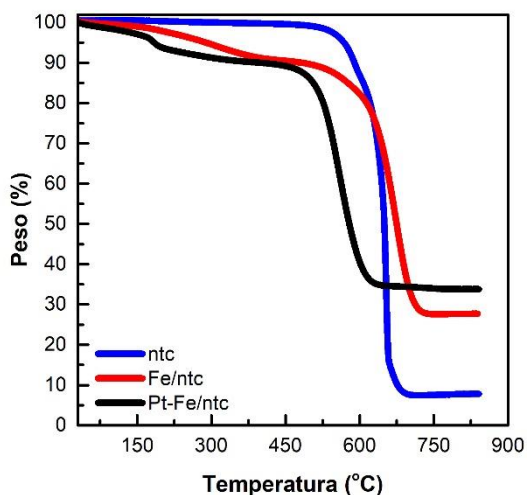


generan nanoreactores durante la microemulsión inversa, lo que permite el control de tamaño y de morfología.

Sintetizada la plantilla se realizó desplazamiento galvánico de Fe por Pt mediante la siguiente reacción:  $(2\text{Fe}^0 + \text{PtCl}_6^{4-} \rightarrow \text{Pt}^0 + 2 \text{Fe}^{2+} + 6\text{Cl}^-)$ . Esta reacción ocurre de manera espontánea debido a los potenciales de óxido-reducción del Fe y del Pt. El platino tiene un potencial de oxidación mayor que el del Fe, por lo que al colocar una solución de  $\text{Pt}^{4+}$  con una base de  $\text{Fe}^0$  la reacción se lleva a cabo reduciéndose el  $\text{Pt}^{4+}$  a  $\text{Pt}^0$  y, al mismo tiempo, oxidándose el  $\text{Fe}^0$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , posterior al desplazamiento galvánico se evaluó la actividad electrocatalítica del electrocatalizador Pt-Fe/ntc en la RRO.

### 5.2.1. Estudio de cada etapa de síntesis del electrocatalizador Pt-Fe/ntc

Se determinó el contenido metálico y la estabilidad térmica del electrocatalizador Pt-Fe/ntc y los intermedios de su síntesis como se muestra en la Figura 46.



**Figura 46.** Termogramas de cada etapa de síntesis de Pt-Fe/ntc con el método microemulsión inversa con isopropanol como fase oleosa.

El material Pt-Fe/ntc muestra dos etapas de descomposición con respecto al soporte de ntc, la cual es atribuida a la pérdida del surfactante proveniente de la síntesis de Fe/ntc. Además, en el termograma se observa un residuo metálico de los nanotubos de carbono de 7.78 % y al depositar partículas de Fe este residuo aumenta hasta 27.70 %, lo cual indica que se realizó un depósito de un 20 % en peso de Fe

sobre los ntc. Al observar el sistema Pt-Fe/ntc en los termogramas mostrados, se presenta un residuo metálico de FeO de 33.83 %, lo cual representa un depósito aproximado de 6.5 % de Pt más lo que se oxidó de Fe durante el desplazamiento galvánico de este. Cuando se analizó el material Pt-Fe/ntc se observa un residuo metálico de 33.83 % el cual representa un aumento de alrededor de 6.5 %. La diferencia en la estabilidad térmica de los ntc puede atribuirse a la presencia de Pt y Fe sobre éstos, lo que promueve la degradación del carbono a una menor temperatura, lo que sugiere una fuerte interacción entre las partículas Pt-Fe, en partículas bimetalicas estas presentan interacciones metal-metal de carácter electrónico.<sup>47</sup>

La estabilidad térmica de estos materiales va en el orden descendente Fe/ntc>ntc>Pt-Fe/ntc, lo que sugiere que las partículas de Fe se depositan sobre la superficie del ntc proporcionándole estabilidad, mientras que por otro lado, al depositarle además partículas de platino estas interaccionan con las partículas de Fe, lo cual acelera la formación de CO<sub>2</sub> en Pt-Fe/ntc con respecto a Fe/ntc, estas temperaturas de degradación son de 560 y 670 °C, respectivamente. Esto se origina por el contacto entre el carbono y las especies de oxígeno que forman Pt-Fe con la superficie del carbono.<sup>48</sup> Las pérdidas alrededor de los 200 °C las cuales son de un 5 % para Fe/ntc y de 10 % para Pt-Fe/ntc se puede atribuir a la degradación del surfactante, el cual es degradado totalmente alrededor de los 450 °C teniendo una pérdida en peso final de un 10 % para los materiales con partículas de Fe y partículas de Pt-Fe.

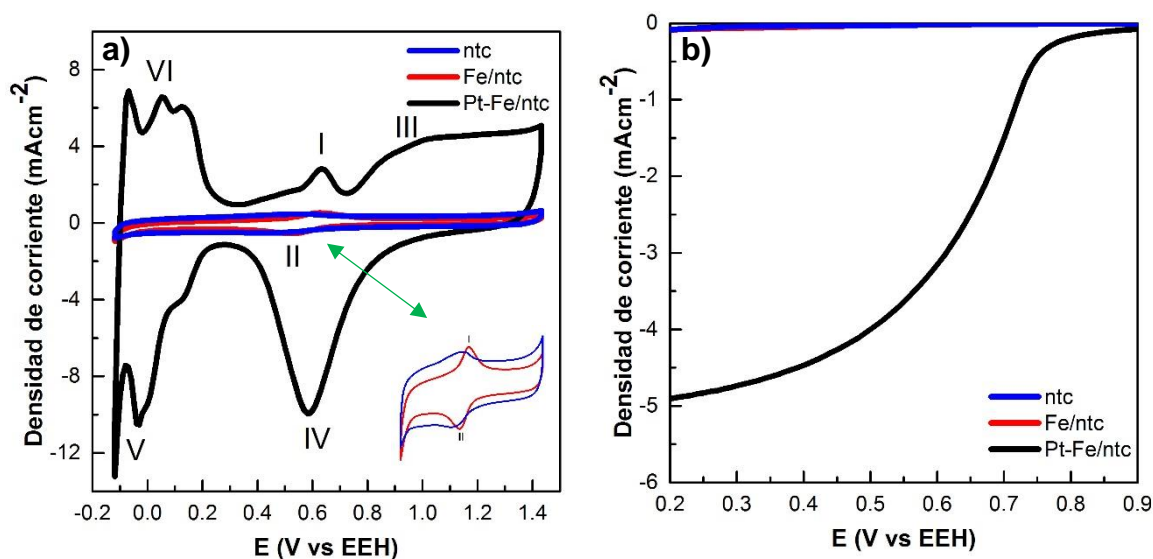
#### 5.2.2. Caracterización electroquímica de los materiales en cada etapa de síntesis

Los materiales además se caracterizaron por voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal, estas caracterizaciones se llevaron a cabo para determinar las señales características de cada uno de los materiales. En la Figura 47a, se puede observar que los nanotubos de carbono no presentan ninguna señal característica, ni de oxidación ni de reducción. La activación del material se llevó a cabo dándole 30 ciclos de activación, esto se realizó para remover parte del material plantilla y con ello volver activo al platino por el decremento del material inactivo y el

reacomodo del platino en la superficie del material. Las activaciones de estos materiales se realizaron en una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 0.5 M a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . Las señales que presenta el electrocatalizador bimetalico Pt-Fe/ntc se discute a continuación: la señal a 0.65 V, vs EEH, en la zona anódica, es atribuida a la oxidación de  $\text{Fe}^0$  a  $\text{Fe}^{2+}$  por medio de la reacción de  $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ , la señal a 0.6 V, vs EEH, en la zona catódica es atribuida a la desorción de grupos hidroxilos, la huella del platino se observa en el intervalo de potencial de 0.2 a -0.2 V, vs EEH, en donde se produce la absorción y desorción debido al Pt en el catalizador. De la zona de desorción se determinó la carga de desorción de hidrógeno ( $Q_H$ ) y posteriormente se calculó el área electroquímicamente activa (AEA) del catalizador, por lo que esta zona es una de las más importantes. Las reacciones que suceden en cada una de las señales que se muestran en el voltamperograma se describen a continuación.

- I.  $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- II.  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$
- III.  $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt}(\text{OH})_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$
- IV.  $\text{Pt}(\text{OH})_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtO}_{\text{ads}} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$
- V.  $\text{Pt} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Pt-H} + \text{H}_2\text{O}$
- VI.  $\text{Pt-H} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Pt} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Se evaluó la actividad electrocatalítica del material Pt-Fe/ntc y sus intermedios como se muestran en los voltamperogramas de barrido lineal hidrodinámico; que se muestran en la Figura 47b, el cual se presenta a una velocidad de rotación de 1600 rpm. En estas pruebas se apreció que la presencia de partículas de platino son las responsables de la actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno mostrando que dicho proceso se activó a un potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ) de 0.7 V, vs EEH; con una densidad de corriente límite de  $5.0 \text{ mAcm}^{-2}$ , un 90 o 98 % mayor a la actividad mostrada por el soporte ntc o las partículas de Fe soportadas en los ntc. En el caso de los ntc mejoran la transferencia de carga en la RRO y la presencia de partículas de Fe, mejora la  $Q_H$  y por ende, el AEA de la fase activa de Pt al momento de su redisolución en el proceso de activación del catalizador. Lo que hace a estos electrocatalizadores una buena alternativa para su aplicación en celdas de combustible.



**Figura 47.** Voltamperogramas del soporte (ntc), de la plantilla (Fe/ntc) y del electrocatalizador (Pt-Fe/ntc) a) cíclico y b) lineal a 1600 rpm.

### 5.3.1. Estudio del efecto de los ciclos de activación para el electrocatalizador Pt-Fe/ntc

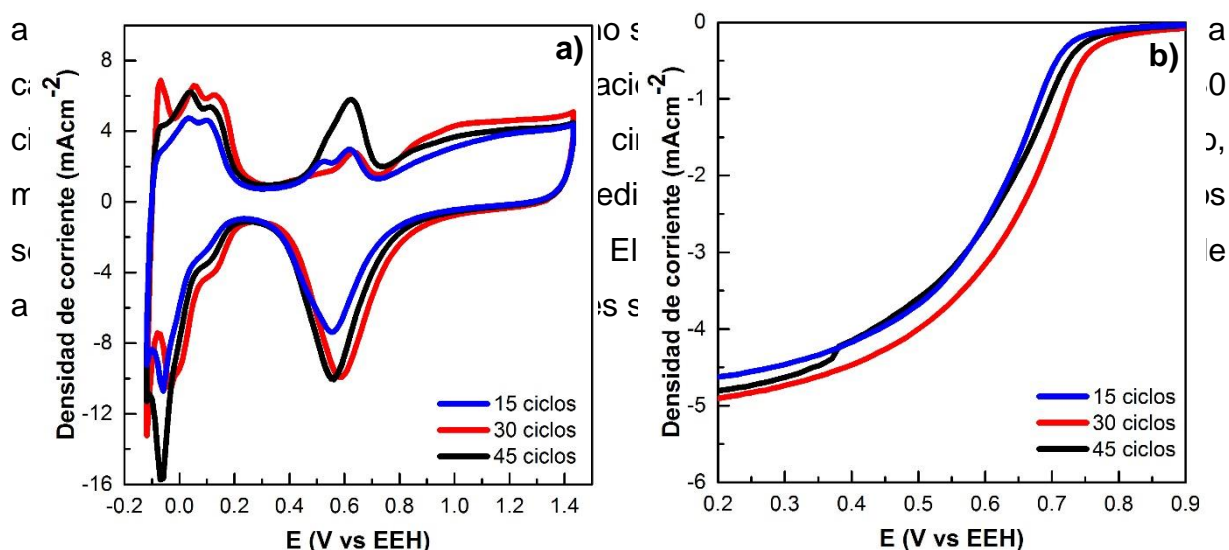
Con base en los resultados preliminares de la actividad catalítica mostrada por el material Pt-Fe/ntc en la RRO, se llevó a cabo el estudio del número de ciclos en la remoción del Fe sobre la actividad catalítica del Pt-Fe/ntc. Se realizó el estudio variando los ciclos de activación de 15, 30 y 45 ciclos. La caracterización electroquímica de estos materiales se muestra en la Figura 48, así como también los parámetros cinéticos de estos materiales se muestran en la

**Tabla 4.** Del voltamperograma mostrado en esta figura se determinó la carga de hidrógeno integrando el área bajo la curva en la desorción de hidrógeno del material.

# de Ciclos de activación de Pt-Fe/ntc (ciclos)	Jo (mAcm <sup>-2</sup> )	Ωcm <sup>2</sup>	E ½ (V vs EEH)	n a 0.4 V vs EEH
15	3.34 x10 <sup>-6</sup>	7.05	0.61	4
30	5.51 x10 <sup>-6</sup>	4.27	0.65	4
45	4.69 x10 <sup>-6</sup>	5.02	0.62	4

En los resultados obtenidos en la variación de la cantidad de ciclos se observa que al aplicar 15 ciclos el área activa es de 0.90 m<sup>2</sup>/ gr de Pt y esta incrementa hasta 1.51 m<sup>2</sup>/ gr de Pt al realizar la activación mediante 30 ciclos de activación, esta tendencia

de aumento no continúa debido a que al ir aumentando el número de ciclos a 45 se observa que el área va disminuyendo conforme aumenta el número de ciclos teniendo un área activa de 1.23. Este aumento y disminución del área puede deberse a que al darle 15 ciclos en la activación queda mucho Fe depositado sobre la superficie lo que pueda ocasionar que el platino no se encuentre muy activo para la reacción, y al



**Figura 48.** Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando el número de ciclos durante la activación.

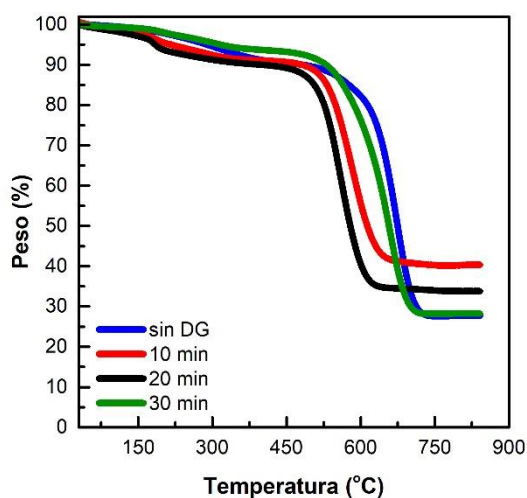
**Tabla 4.** Parámetros cinéticos de electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando el número de ciclos en la activación.

# de Ciclos de activación de Pt-Fe/ntc (ciclos)	Jo (mAcm <sup>-2</sup> )	Ωcm <sup>2</sup>	E ½ (V vs EEH)	n a 0.4 V vs EEH
15	3.34 x10 <sup>-6</sup>	7.05	0.61	4
30	5.51 x10 <sup>-6</sup>	4.27	0.65	4
45	4.69 x10 <sup>-6</sup>	5.02	0.62	4

### 5.3.2. Optimización del tiempo del desplazamiento galvánico sobre las propiedades del Pt-Fe/ntc

Sobre la plantilla de Fe/ntc se realizó desplazamiento galvánico variando el tiempo desde 10, 20 y 30 min, la reacción se llevó a cabo por ultrasonido. Teniendo el material sintetizado se caracterizó por TGA y técnicas electroquímicas. Los termogramas de

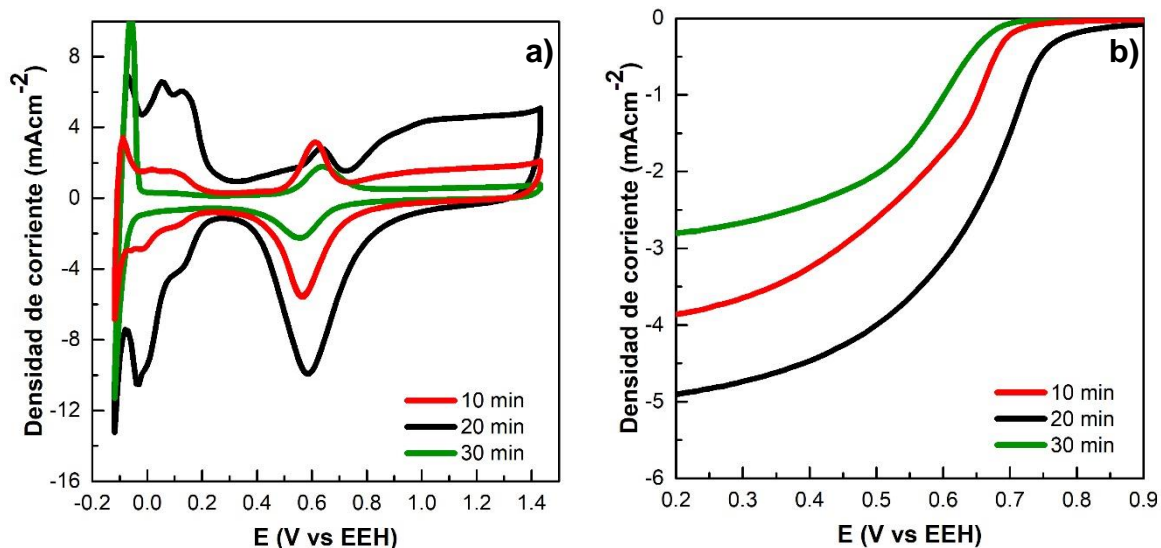
estos materiales se muestran en la Figura 49, donde se observan sus % en peso y la derivada correspondiente. Se determinó el contenido metálico y la estabilidad térmica de estos materiales, el orden de descomposición fue 20 min < 10 min < 30 min < 0 min, los cuales presentaron temperaturas de descomposición de 565, 590, 655 y 680 °C, respectivamente. Este desplazamiento en la estabilidad fue atribuida a la interacción de las partículas de Pt-Fe se encuentran más fuertemente unidas. El residuo metálico obtenido para el electrocatalizador Pt-Fe/ntc, partiendo de una plantilla de Fe/ntc con un 27.70 % de residuo, mostró aumentos en el porcentaje de 12.68, 6.13 y 0.58 % para tiempos de 10, 20 y 30 min, respectivamente. Estos aumentos en el residuo obtenido en el termograma, así como el desplazamiento de la temperatura de descomposición indican que la reacción de desplazamiento galvánico se llevó de manera adecuada.



**Figura 49.** Termogramas del electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando el tiempo de desplazamiento galvánico.

En la caracterización electroquímica de estos materiales se observan tendencias similares a la obtenidas en el TGA, el orden de mayor carga de desorción de hidrógeno ( $Q_H$ ) es a desplazamientos galvánicos con tiempos de 20 min > 10 min > 30 min, este mismo comportamiento se observó en la densidad de corriente límite en el cual el mejor material es el sintetizado a partir de 20 minutos, este material posee los mejores parámetros cinéticos para que se lleve a cabo la reacción. Los voltamperogramas de muestran en la Figura 50, y los parámetros cinéticos en la Tabla 5. En la tabla se muestra que el material presenta una menor resistencia a la transferencia de carga

cuando se realiza un desplazamiento galvánico por 20 min, además es el material que presenta un potencial de media onda mayor de 0.65 V, vs EEH, por lo que se sugiere que este es el mejor material obtenido. En los tres materiales la transferencia teórica es de cuatro electrones.



**Figura 50.** Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando el tiempo en el desplazamiento galvánico.

**Tabla 5.** Parámetros cinéticos de electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando el tiempo en el desplazamiento galvánico.

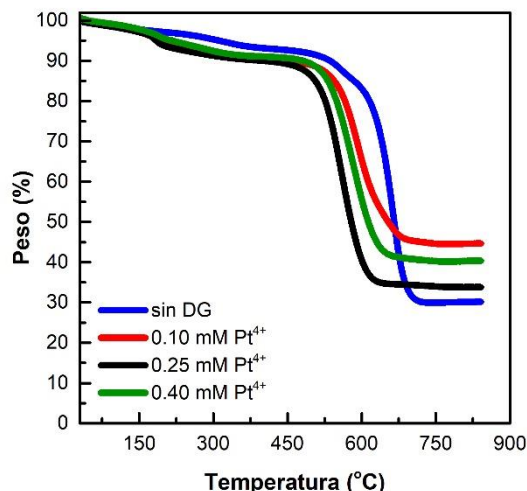
Tiempo de DG (min)	$J_0$ (mAcm <sup>-2</sup> )	$\Omega$ cm <sup>2</sup>	$E_{1/2}$ (V vs EEH)	$n$ a 0.4 V vs EEH
10	$2.03 \times 10^{-6}$	11.61	0.58	4
20	$5.51 \times 10^{-6}$	4.27	0.65	4
30	$9.09 \times 10^{-7}$	25.91	0.57	4

### 5.3.3. Estudio del efecto de la concentración de Pt<sup>4+</sup> en el desplazamiento galvánico

Es necesario realizar el estudio del efecto de la concentración de Pt<sup>4+</sup> para determinar la concentración óptima de platino, ya que demasiado y poco platino no es bueno para la actividad electrocatalítica del material. Por lo anteriormente descrito se estudiaron concentraciones de 0.10, 0.25 y 0.40 mM de Pt para realizar el desplazamiento galvánico, el cual se realizó por 20 min, ya que este tiempo se determinó que es el

óptimo para llevar a cabo la reacción. La tendencia observada en el TGA y en las pruebas electroquímicas concuerda con las obtenidas al variar el tiempo de desplazamiento galvánico. El material en orden ascendente de estabilidad es 0.25, 0.40, 0.10 y 0.0 mM, respectivamente, teniendo un residuo metálico de 33.83, 44.66, 40.38 y 30.17 % cada uno de estos materiales.

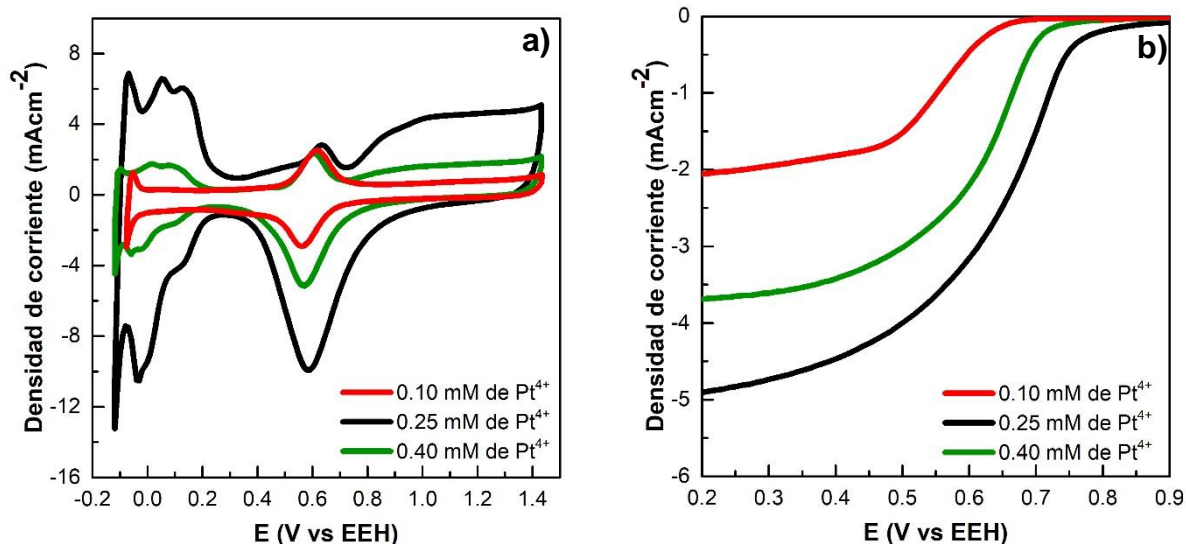
Los termogramas se muestran en la Figura 51, donde se presenta su porcentaje de pérdida en peso y su correspondiente derivada. Los tres materiales bimetálicos presentan una caída a 200 °C, la cual es atribuida a la pérdida del surfactante empleado en la síntesis de la plantilla de Fe/ntc, la descomposición final del surfactante se encuentra alrededor de los 450 °C teniendo una pérdida en peso de alrededor de 10 % en peso.



**Figura 51.** Termogramas del electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando la concentración de Pt<sup>4+</sup> durante el desplazamiento galvánico.

Cuando se realiza el desplazamiento galvánico con una menor concentración de Pt el % de residuo aumenta un 15 %, mientras que cuando se tiene la mayor concentración este aumenta solo un 10 %. Esto podría indicar que al tener una mayor cantidad de platino disponible para llevar a cabo la reacción de desplazamiento galvánico este no se da de una manera efectiva debido a la gran cantidad de platino disponible para la reacción y a la limitante del poco Fe disponible, estos materiales fueron evaluados en su actividad electrocatalítica hacia la RRO y los resultados se muestran en la Figura 52.





**Figura 52.** Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando la concentración de  $\text{Pt}^{4+}$  en el desplazamiento galvánico.

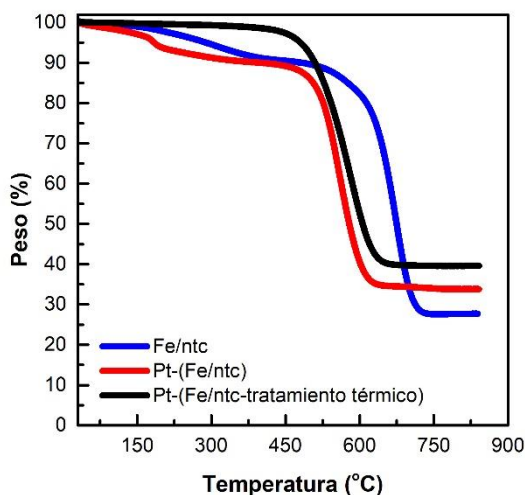
En los parámetros cinéticos obtenidos de los voltamperogramas mostrados en la figura anterior, se observa la relación tan estrecha entre cada una de las técnicas, así como la caracterización del material el cual es un buen candidato para ser efectivo en la RRO. El electrocatalizador sintetizado a partir de utilizar una concentración de 0.25 mM genera una mayor  $Q_H$ , una mayor densidad de corriente de intercambio, una menor resistencia a la transferencia de carga y un potencial de media onda más positivo, además de generar la mayor densidad de corriente límite en comparación a los otros materiales. Al aumentar y disminuir la cantidad de Pt en la reacción de desplazamiento galvánico genera que el electrocatalizador sea más resistivo a la transferencia de carga por lo que el potencial se ve afectado, además el platino no cuenta con alta actividad lo que se puede atribuir que se tiene un platino en bulto que no es activo para la reacción de interés. Este mismo efecto con la cantidad del metal se observa para el platino, el menor material tiene una relación en peso Pt-Fe (1-0.78), mientras que los otros dos materiales tienen una relación de (1-0.50) y (1-1.34) Pt-Fe por lo que la relación de Fe también juega un papel importante en el desempeño del electrocatalizador en la reacción. Los parámetros cinéticos de estos materiales son mostrados en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Parámetros cinéticos de electrocatalizador Pt-Fe/ntc variando la concentración de Pt<sup>4+</sup> en el desplazamiento galvánico.

Conc. de Pt <sup>4+</sup> en el DG (mM)	Q <sub>H</sub> (mC)	Jo (mAcm <sup>-2</sup> )	Ωcm <sup>2</sup>	E <sub>1/2</sub> (V vs EEH)	n a 0.4 V vs EEH
0.10	0.06	1.15 x10 <sup>-6</sup>	20.40	0.57	4
0.25	1.66	5.51x10 <sup>-6</sup>	4.26	0.65	4
0.40	0.40	2.05 x10 <sup>-7</sup>	11.42	0.57	4

#### 5.3.4. Efecto del tratamiento térmico sobre el electrocatalizador Pt-Fe/ntc

Se le realizó tratamiento térmico al mejor material obtenido en el estudio, el cual se sintetizó con la plantilla de Fe/ntc con 20 % de Fe, haciendo un desplazamiento galvánico por un tiempo de 20 minutos utilizando una concentración de Pt de 0.25 mM. Posterior a la síntesis se le realizó tratamiento térmico por 30 min a 450 °C en atmósfera de argón. El termograma obtenido en este estudio se muestra en la Figura 53, en el cual se puede apreciar que el material con el tratamiento término sufre solo una descomposición debida a la degradación de los ntc alrededor de los 590 °C, teniendo como residuo metálico un 39.59 %, el material sin el tratamiento térmico tiene una pérdida alrededor de los 200 °C debida a la pérdida del surfactante.

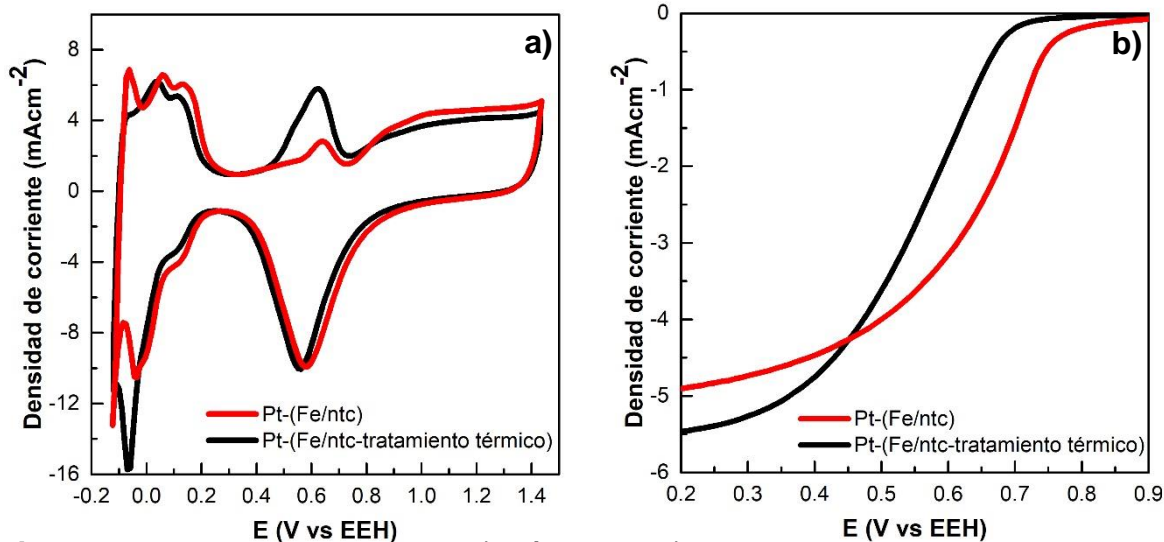


**Figura 53.** Termogramas del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con y sin tratamiento térmico comparado con su plantilla Fe/ntc.

El tratamiento térmico generó que se eliminará el surfactante presente en el material. El material sin el tratamiento térmico tuvo un residuo metálico de un 33.83 % y la degradación de los nanotubos se llevó acabo alrededor de los 560 °C, por lo que se

podría sugerir que este material sin el tratamiento será mejor para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno.

La caracterización electroquímica se muestra en la Figura 54, en donde se observa que si hay un efecto significativo cuando al material se le realiza un tratamiento térmico. Este se ve afectado principalmente por el potencial de media onda, ya que la densidad de corriente límite es similar en los dos sistemas.



**Figura 54.** Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con y sin tratamiento térmico.

Los parámetros cinéticos de estos electrocatalizadores se muestran en la Tabla 7, de estos resultados se observa que el electrocatalizador sin tratamiento térmico tiene los mejores parámetros cinéticos, pero no la mejor densidad de corriente límite, cuando se le da el tratamiento térmico  $Q_H$  disminuye un 56 %, la densidad de corriente disminuye y la resistencia a la transferencia de carga aumenta, además el potencial de media onda se ve desfavorecido pasando desde 0.65 V a 0.55 V; sin embargo, las densidades de corriente de los materiales son semejantes. Estos dos materiales prometen ser buenos para la RRO, en el estudio de los electrones transferidos en la reducción del oxígeno muestran que se lleva a cabo por la transferencia de cuatro electrones, por lo que es factible su aplicación para celdas de combustible.

**Tabla 7.** Parámetros cinéticos del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con y sin tratamiento térmico.

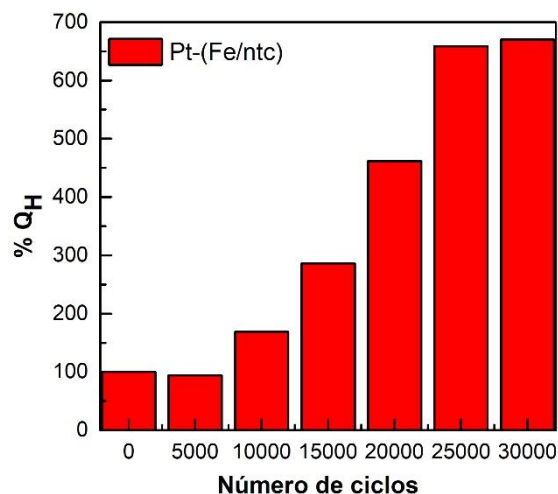
Pt-Fe/ntc	$Q_H$ (mC)	$J_o$ (mAcm <sup>-2</sup> )	$\Omega$ cm <sup>2</sup>	$E_{1/2}$ (V vs EEH)	$n$ a 0.4 V vs EEH
sin tratamiento térmico	1.66	$5.51 \times 10^{-6}$	4.26	0.65	4
con tratamiento térmico	0.67	$3.15 \times 10^{-6}$	7.46	0.55	4

### 5.3.5. Pruebas de vida acelerada del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con y sin tratamiento térmico

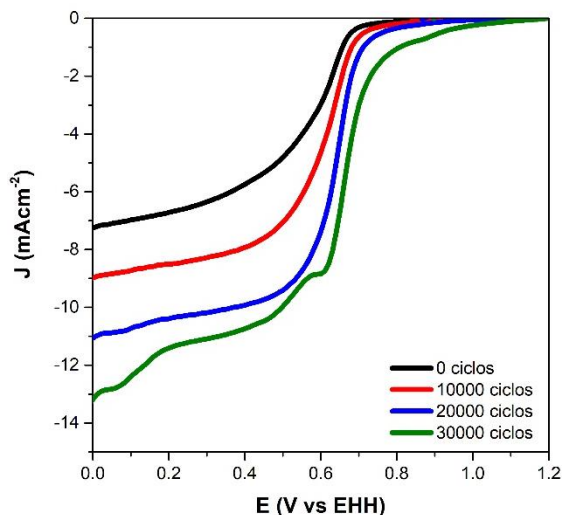
Los materiales sintetizados previamente (con y sin tratamiento térmico) se sometieron a pruebas de vida acelerada, las cuales consisten en exponer al electrocatalizador a múltiples ciclos de potencial y se estudia el comportamiento del material en el área de desorción de hidrógeno hasta los 30000 ciclos que duró la prueba. Además, se monitoréó la actividad electrocatalítica en la RRO en los ciclos 1, 5000, 10000, 20000 y 30000 en cada uno de los materiales.

Los resultados obtenidos con base en el porcentaje de la carga de hidrógeno del electrocatalizador Pt-Fe/ntc muestra que el área disminuye alrededor del 10 % a los 2500 ciclos de activación, posteriormente aumenta gradualmente hasta restablecerse al 100 % alrededor de los 5000 ciclos. A partir de los 7500 ciclos aumentan exponencialmente las cargas de desorción de hidrógeno hasta alcanzar un máximo, a los 30000 ciclos, de un 600 % de la carga de hidrógeno con respecto al valor inicial. Los perfiles de las pruebas de estabilidad se muestran en la gráfica de la Figura 55, donde se observan los porcentajes de la carga de hidrógeno en cada número de ciclo de activación.

Además, se evaluó también la actividad electrocatalítica de este material durante la prueba de vida acelerada, la cual se muestra en la Figura 56. el crecimiento exponencial del área de desorción de hidrógeno indica que el platino se hace más activo y esto podría atribuirse a que el Fe que se encuentra en el electrocatalizador con los ciclos de activación de oxida, lo que produce estructuras huecas de Pt, estas estructuras son muy activas para la RRO.



**Figura 55.** Gráfica de los porcentajes de la carga de hidrógeno a través de los ciclos de activación del electrocatalizador Pt-Fe/ntc sin tratamiento térmico.



**Figura 56.** Voltamperogramas del electrocatalizador Pt-Fe/ntc sin tratamiento térmico realizado durante las pruebas de vida acelerada durante los diferentes ciclos de activación.

En esta figura se observa que el potencial de media onda es más positivo al aumentar el número de ciclos de activación la densidad de corriente límite aumenta exponencialmente a partir de los 10000 ciclos. Cuando se aplican 5000 y 10000 ciclos de activación estas generan la misma actividad electrocatalítica; sin embargo, en los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 8, se muestra que los mejores parámetros cinéticos para que se lleve a cabo la reacción corresponde al electrocatalizador con

10000 ciclos de activación. A partir de los 10000 hasta los 30000 ciclos existe una tendencia, entre más ciclos de activación la densidad de corriente de intercambio aumenta, lo cual es favorable, además la resistencia va disminuyendo y el potencial de media onda se ve favorecido hasta alcanzar un máximo de 0.65 V, comparado con el inicial de 0.57 V. La densidad de corriente en el ciclo número 1 es alrededor de 7  $\text{mAcm}^{-2}$  y, al terminar la prueba de vida acelerada, a los 30000 ciclos la densidad alcanza un máximo de 13  $\text{mAcm}^{-2}$ . Estas pruebas de vida acelerada sugieren que al exponer el electrocatalizador a un gran número de ciclos de activación, esto genera nuevas estructuras en el electrodo, lo que favorece llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno.

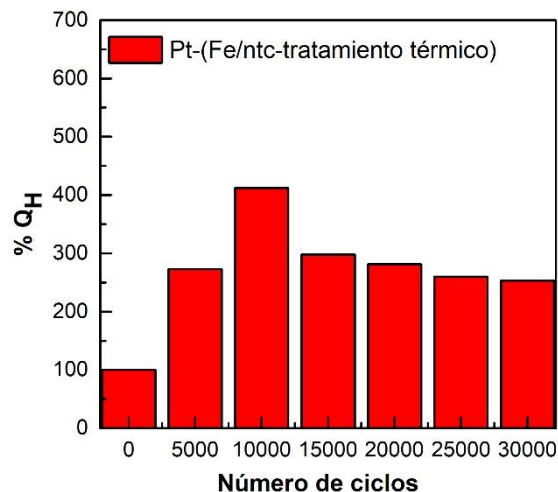
**Tabla 8.** Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO durante las pruebas de vida acelerada del electrocatalizador Pt-Fe/ntc sin tratamiento térmico.

Ciclos de activación Pt-Fe/ntc (sin tratamiento térmico)	$J_o$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	$\Omega$ $\text{cm}^2$	$E_{1/2}$ (V vs EEH)	n a 0.4 V vs EEH
1	$8.04 \times 10^{-6}$	2.42	0.57	4
5000	$3.17 \times 10^{-6}$	3.17	0.61	4
10000	$9.95 \times 10^{-6}$	2.36	0.61	4
20000	$1.26 \times 10^{-5}$	1.86	0.63	4
30000	$2.46 \times 10^{-5}$	0.95	0.65	4

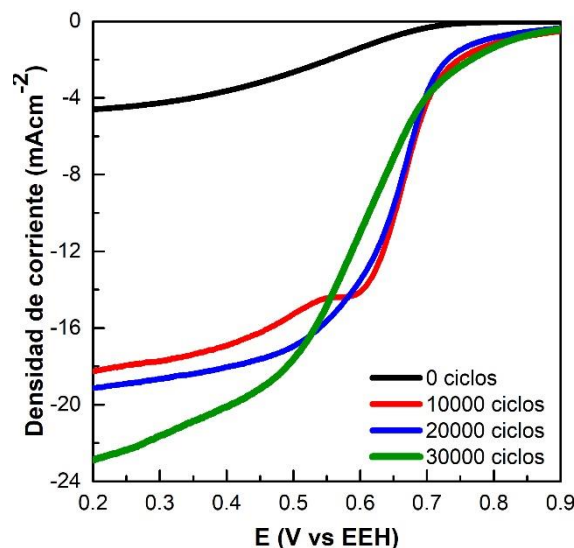
Los resultados obtenidos cuando se le realiza tratamiento térmico al material Pt-Fe/ntc tiene un comportamiento diferente, alcanza alrededor de 420 % de aumento en la carga de hidrógeno, esta carga la logra a los 7500 ciclos de activación, a partir de este ciclo la carga va disminuyendo gradualmente hasta quedar un porcentaje de alrededor de 250 % de carga con respecto al valor inicial. Los porcentajes de la carga de hidrógeno se muestran en la Figura 57.

Las actividades se muestran a 1600 rpm y estas se encuentran en la Figura 58. Los potenciales de media onda se muestran muy variables en cada uno de los ciclos de activación. El mejor potencial de media onda se muestra cuando se activa el electrocatalizador por 10000 ciclos, es importante mencionar que todos los electrocatalizadores tienen una resistencia a la transferencia de carga muy baja, por lo que pueden resultar buenos para la reacción. Todos los electrocatalizadores

generan densidades de corriente desde  $20 \text{ mAcm}^{-2}$  hasta  $26 \text{ mAcm}^{-2}$ , estas densidades de corriente son muy buenas, ya que se mejora 5 y 6 veces más la densidad de corriente límite.



**Figura 57.** Grafica de los porcentajes de la carga de hidrógeno a través de los ciclos de activación del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con tratamiento térmico.



**Figura 58.** Voltamperogramas de barrido lineal hidrodinámico del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con tratamiento térmico realizado durante las pruebas de vida acelerada durante los diferentes ciclos de activación.

En la Tabla 9 se muestran los parámetros cinéticos del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con tratamiento térmico en sus diferentes ciclos de activación. Estos parámetros se obtuvieron de las actividades de los electrocatalizadores a las diferentes velocidades de rotación del electrodo.

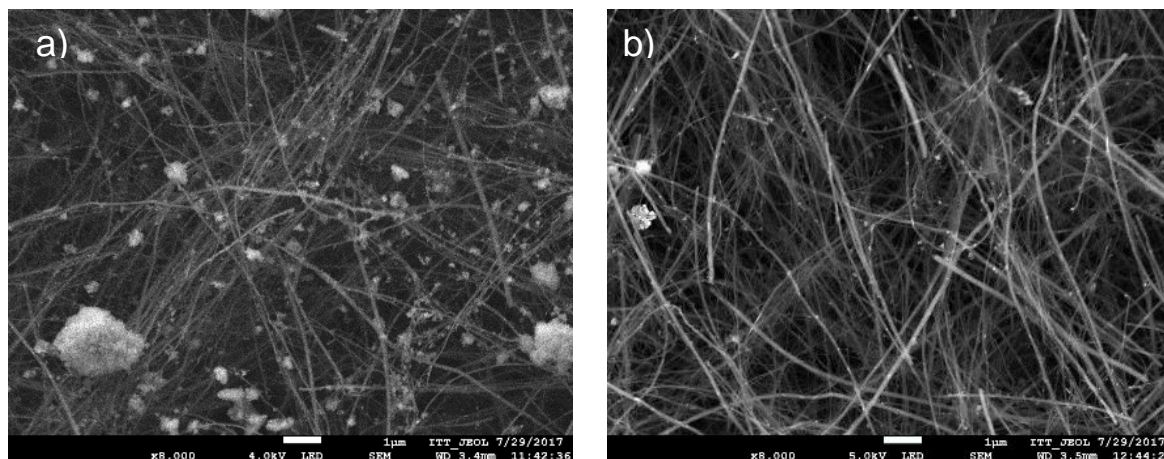
**Tabla 9.** Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO durante las pruebas de vida acelerada del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con tratamiento térmico.

Ciclos de activación de Pt-Fe/ntc (con tratamiento térmico)	$J_0$ (mAcm <sup>-2</sup> )	$\Omega$ cm <sup>2</sup>	$E_{1/2}$ (V vs EEH)	n a 0.4 V vs EEH
1	$6.71 \times 10^{-5}$	0.35	0.52	4
5000	$2.36 \times 10^{-3}$	0.01	0.62	4
10000	$5.24 \times 10^{-4}$	0.04	0.65	4
20000	$1.90 \times 10^{-5}$	1.23	0.64	4
30000	$2.24 \times 10^{-5}$	1.05	0.57	4

### 5.3.6. Microscopia electrónica de barrido de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc sintetizado a partir de isopropanol como fase oleosa

El mejor electrocatalizador obtenido en este estudio se caracterizó mediante microscopia electrónica de barrido de emisión de campo, la imagen SEM de la plantilla Fe/ntc y el electrocatalizador Pt-Fe/ntc se muestra en la Figura 59. En esta figura se observa que el material plantilla no es homogéneo en tamaños de partícula, presentando tamaños desde aproximadamente de 185 hasta 700 nm de diámetro. Los depósitos se dan a lo largo de los nanotubos de carbono, presentando en algunas zonas aglomerados de gran tamaño. Cuando se sintetiza el material con Pt el tamaño de las partículas disminuye hasta alrededor de 300 nm, obteniéndose un material homogéneo con tamaños de partículas uniformes. El material sintetizado no muestra reproducibilidad y esto es atribuido a que el material plantilla no se encuentra homogéneo, por lo tanto, al realizar el desplazamiento galvánico sobre esta plantilla las partículas de platino no se depositan de la misma manera en cada una de las síntesis. Para tener un material reproducible y con un buen desempeño en cuanto a su actividad electrocatalítica, es necesario que este se encuentre homogéneo, con tamaños y distribución de las partículas de manera uniforme.



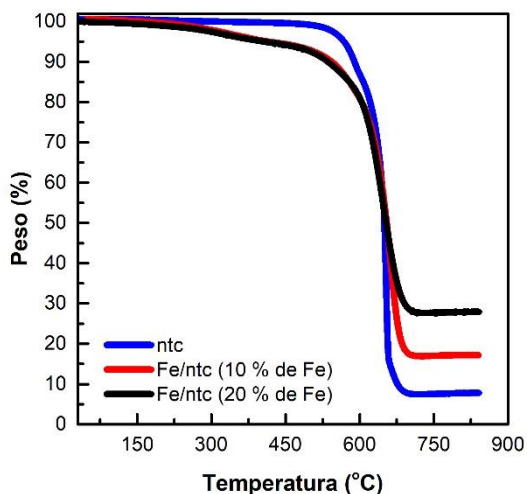


**Figura 59.** Imágenes SEM de la plantilla a) Fe/ntc y del electrocatalizador b) Pt-Fe/ntc obtenido a partir de las mejores condiciones obtenidas utilizando isopropanol como fase oleosa.

#### 5.4. Electrocatalizador Pt-Fe/ntc depositado a partir de heptano-hexanol como fase oleosa

##### 5.4.1. Caracterización del soporte Fe/ntc

Se realizó la síntesis de la plantilla Fe/ntc con un depósito de Fe de 10 % y 20 % sobre los ntc. En la Figura 60 se muestran los termogramas de estas síntesis comparadas con el soporte, en estos termogramas se observa un incremento de la estabilidad térmica del material compuesto a diferencia del soporte (ntc).

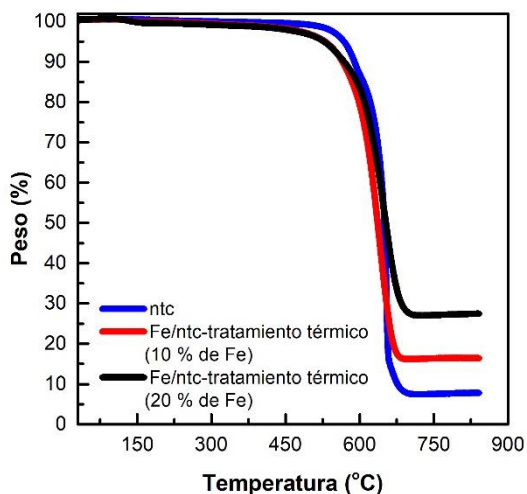


**Figura 60.** Termogramas de los ntc y de Fe depositado en un 10 y 20 % sobre los ntc.

Comparando el soporte con los materiales compuestos (Fe/ntc) se observaron dos etapas de descomposición, la primera se lleva a cabo en un intervalo de temperatura desde 150 a 485 °C con una temperatura de equilibrio térmico de 375 °C, con una pérdida de 9 % atribuida un 1 % a la descomposición de los grupos funcionales como se describe en el termograma, el 8 % restante se atribuye a los residuos del CTAB absorbidos en el material.

#### 5.4.2. Efecto del tratamiento térmico en la plantilla

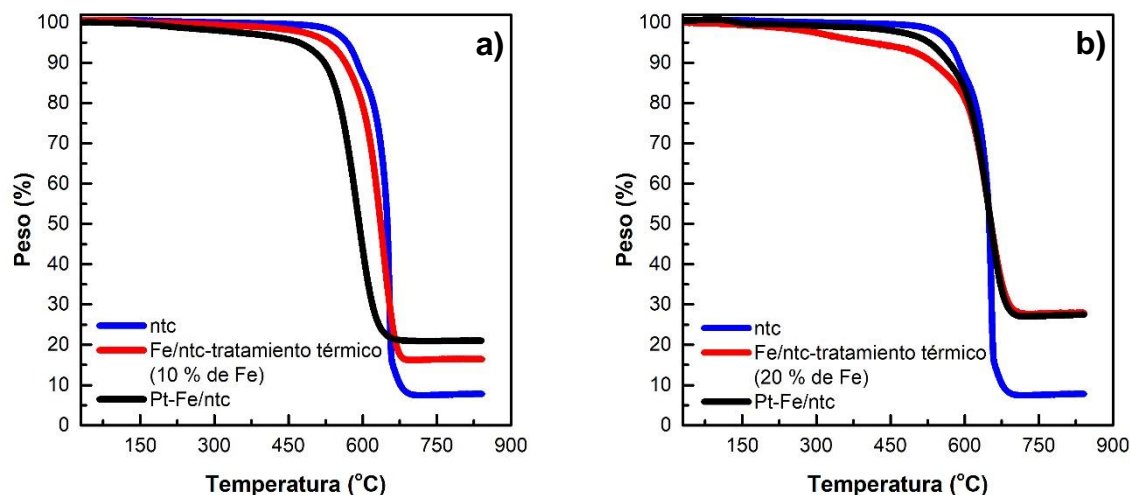
El porcentaje tan elevado de surfactante en el material plantilla pudiera generar que las partículas de platino no se puedan depositar de manera homogénea, por ello se le dio un tratamiento al material para eliminar el surfactante que pudiera estar adsorbido en este. En la Figura 61 se muestra en TGA de los materiales con 10 y 20 % de Fe con el tratamiento térmico de la plantilla Fe/ntc. En donde se observa que el contenido metálico no cambia; sin embargo, la señal correspondiente a la caída por el surfactante desaparece, lo que sugiere que este tratamiento térmico eliminó el surfactante presente en ambas plantillas. La descomposición del material con un 10 % de depósito se vio desplazado 15 °C después del tratamiento térmico, por lo que este material se descompone a una menor temperatura. La estabilidad térmica del material con un 20 % de depósito permaneció constante antes y después.



**Figura 61.** Termogramas de los ntc y de Fe depositado en un 10 y 20 % sobre los ntc con tratamiento térmico.

### 5.4.3. Estudio del efecto del desplazamiento galvánico sobre la plantilla con tratamiento térmico

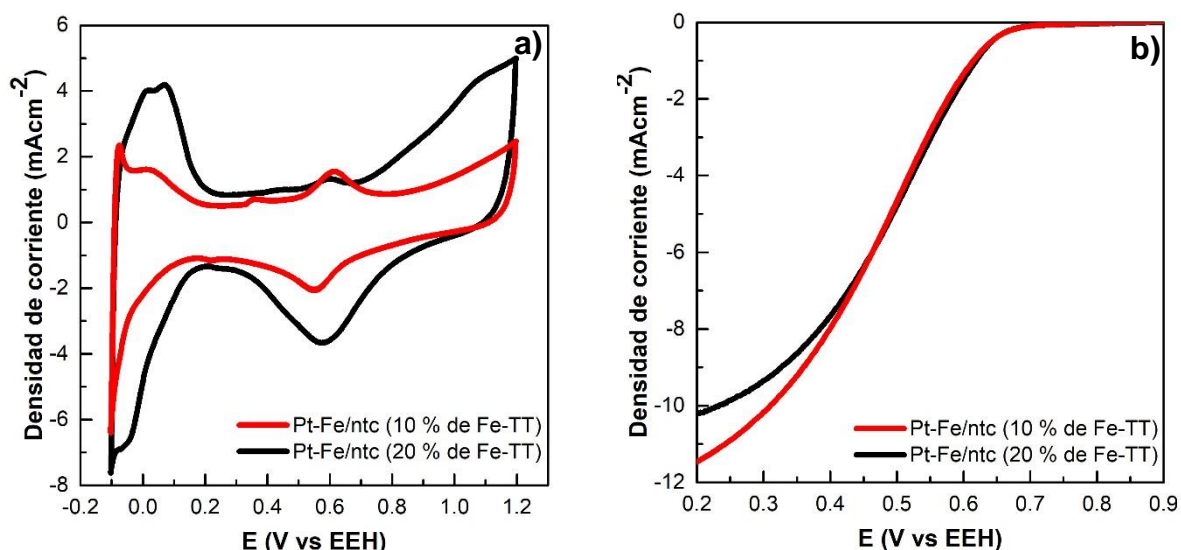
En la Figura 62, se muestran los termogramas de Pt-Fe/ntc con 20% y 10% de Fe con tratamiento térmico comparados con su respectiva plantilla y el soporte. Se observa en las dos plantillas un desplazamiento a menores temperaturas cuando se le realiza el depósito de las partículas de platino, estos se encuentran alrededor de 47 °C y 65 °C para el 10 y el 20 %, respectivamente. El residuo de óxidos se mantiene igual, este mismo efecto también se observa cuando no se elimina el surfactante a este material, por otra parte, aumenta alrededor de un 10 % de residuo metálico cuando se tiene una plantilla con un depósito de un 10 %, siendo este ligeramente mayor que cuando no se le elimina el surfactante, el cual era de 7.46 % aproximadamente.



**Figura 62.** Termogramas de los materiales Fe/ntc con a) 10 % y b) 20 %. Con y sin tratamiento térmico.

Estos materiales fueron evaluados en su actividad electrocatalítica y comparados con los materiales que se utilizaron como plantilla y contienen alrededor del 10 % de surfactante. El depósito de las partículas de platino se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de síntesis para poder hacer las comparaciones respectivas. En la siguiente figura se muestra la respuesta de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc después del tratamiento térmico con depósitos de 10 y 20 % del material plantilla. Cuando se parte de una plantilla libre de surfactante para el desplazamiento galvánico no importa la cantidad de metal depositado, este aumenta su actividad electrocatalítica. En los

voltamperogramas de barrido lineal mostrados en la Figura 63, se observa que el potencial de media onda mejora considerablemente para el material con una plantilla del 20 %, pasando de un potencial de media onda de 0.43 hasta 0.48 V, vs EEH, hasta y mejorando su densidad de corriente, generando una densidad de corriente de  $-9.28 \text{ mAcm}^{-2}$  siendo la anterior de  $5.89 \text{ mAcm}^{-2}$ . Con la plantilla de 10 %, el potencial de media onda se mantiene similar, sin embargo, la densidad de corriente aumenta pasando de  $-8.45 \text{ mAcm}^{-2}$  hasta  $-10.66 \text{ mAcm}^{-2}$ . Estos dos materiales generan la transferencia de 4 electrones como se muestra en la Tabla 10.



**Figura 63.** Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm de Fe depositado en un 10 y 20 % y su posterior desplazamiento galvánico.

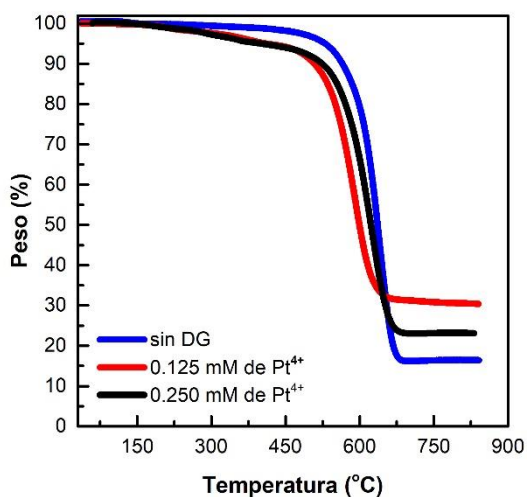
**Tabla 10.** Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del material Pt-Fe/ntc con diferentes porcentajes de Fe en la plantilla.

Fe	$Q_H$ (mC)	$J_o$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	$\Omega\text{cm}^2$	$E_{1/2}$ (V vs EEH)	n a 0.4 V vs EEH
10%	1.250	$5.19 \times 10^{-5}$	0.45	0.51	4
20%	0.250	$4.97 \times 10^{-5}$	0.47	0.42	4

#### 5.4.4. Estudio del efecto de la concentración de platino en el desplazamiento galvánico de Fe

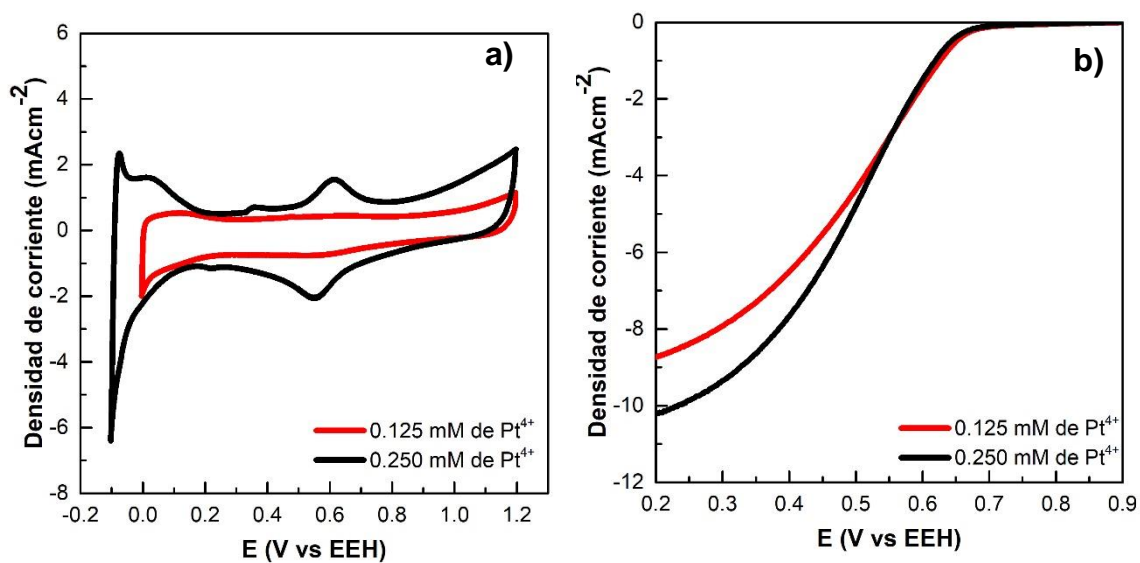
El mejor material obtenido fue a partir del depósito de un 10 % de Fe sobre los ntc y someter este a tratamiento térmico para eliminar el surfactante adsorbido en el material. Teniendo la mejor plantilla para el desplazamiento galvánico, se estudió el

efecto de la concentración de platino en el desplazamiento galvánico en este material. La condición inicial para todos los depósitos se mantuvo constantes para este estudio solo se varió la concentración de platino reduciéndolo a la mitad de la concentración (0.125 mM). La estabilidad térmica de los materiales sintetizados se muestra en la Figura 64, de donde se observa un ligero incremento en el residuo del 2 %, respecto al material sintetizado a partir de una concentración de Pt de 0.25 mM. El material sintetizado con una concentración de Pt de 0.125 mM presenta una temperatura de descomposición de 628 °C, semejante a la del soporte, mientras que el material sintetizado con la concentración de 0.25 mM presenta una temperatura de descomposición menor en 32 °C aproximadamente.



**Figura 64.** Termogramas de Fe depositado en un 10 % y su desplazamiento galvánico con diferentes concentraciones de Pt<sup>4+</sup>.

En la Figura 65, se puede observar la comparación de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc cuando se reduce la concentración de platino durante el desplazamiento galvánico. Se observa claramente en la comparación que cuando se reduce la concentración de platino el potencial de media onda y la densidad de corriente no se ven favorecidas. En cuanto a los parámetros cinéticos presentan resistencias similares de alrededor de 0.37 y 0.56  $\Omega\text{cm}^2$  para el de mayor y menor concentración, respectivamente. Los electrones teóricos transferidos son de 4 para ambos casos, como se muestran en la Tabla 11.



**Figura 65.** Voltamperogramas cíclico y de barrido hidrodinámico de Fe depositado en un 10 % y su desplazamiento galvánico con diferentes concentraciones de  $Pt^{4+}$ .

**Tabla 11.** Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del material Pt-Fe/ntc con diferentes concentraciones de  $Pt^{4+}$  en el desplazamiento galvánico.

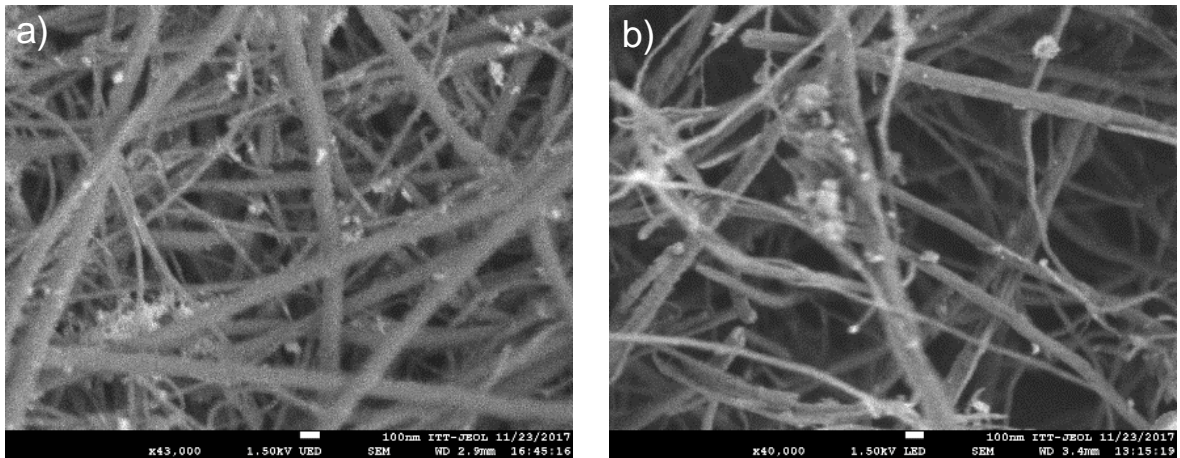
Concentración de $Pt^{4+}$ (mM)	$Q_H$ (mC)	$J_o$ ( $mAc_m^{-2}$ )	$\Omega cm^2$	$E_{1/2}$ (V vs EEH)	n a 0.4 V vs EEH
0.125	0.34	$6.34 \times 10^{-5}$	0.37	0.58	4
0.250	1.02	$4.15 \times 10^{-5}$	0.56	0.57	4

#### 5.4.6. Microscopia electrónica de barrido de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc sintetizado a partir de heptano-hexanol

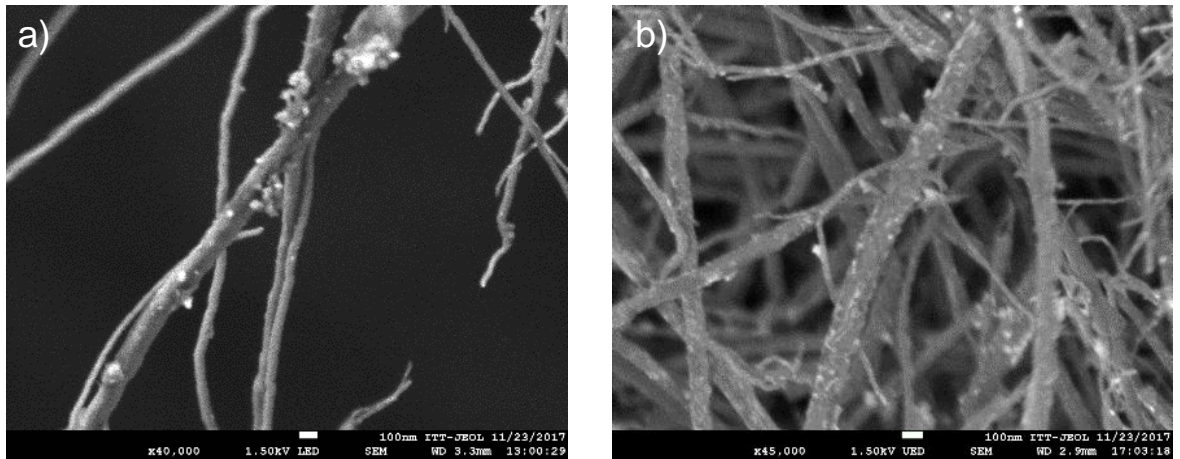
Se caracterizaron los materiales con un 10 y 20 % de Fe con tratamiento térmico y su correspondiente desplazamiento galvánico. En la Figura 66, se observa que la plantilla de hierro se encuentra depositada en algunas zonas de los ntc y presentan una forma irregular, teniendo tamaños de partículas de alrededor de 100 nm. En estas imágenes se muestran muchos agregados; sin embargo, el depósito no se da de manera uniforme sobre los nanotubos de carbono. Teniendo esta plantilla de base al realizar un desplazamiento galvánico para depositarle partículas de platino, esta muestra que el depósito forma aglomerados, por lo tanto, el tamaño de la partícula aumenta hasta alrededor de 135 nm, esto se podría atribuir a que se tiene en zonas del material plantilla muchos aglomerados, lo que no facilita el depósito de las partículas de platino. Por otra parte, cuando se tiene la plantilla con un 20 % de hierro y se le realiza un



depósito de las partículas de platino, el depósito de estas partículas se da de forma muy homogénea. Las imágenes SEM de estos materiales se muestran en la Figura 67, donde se observa que en la plantilla con el depósito del 20 % se tienen partículas esféricas de alrededor 50 nm y estas se depositan a lo largo de la estructura del ntc, por lo que esto generaría una mayor área activa. El tamaño de partícula disminuye cuando se depositan las partículas de Pt aproximadamente hasta 10 nm.



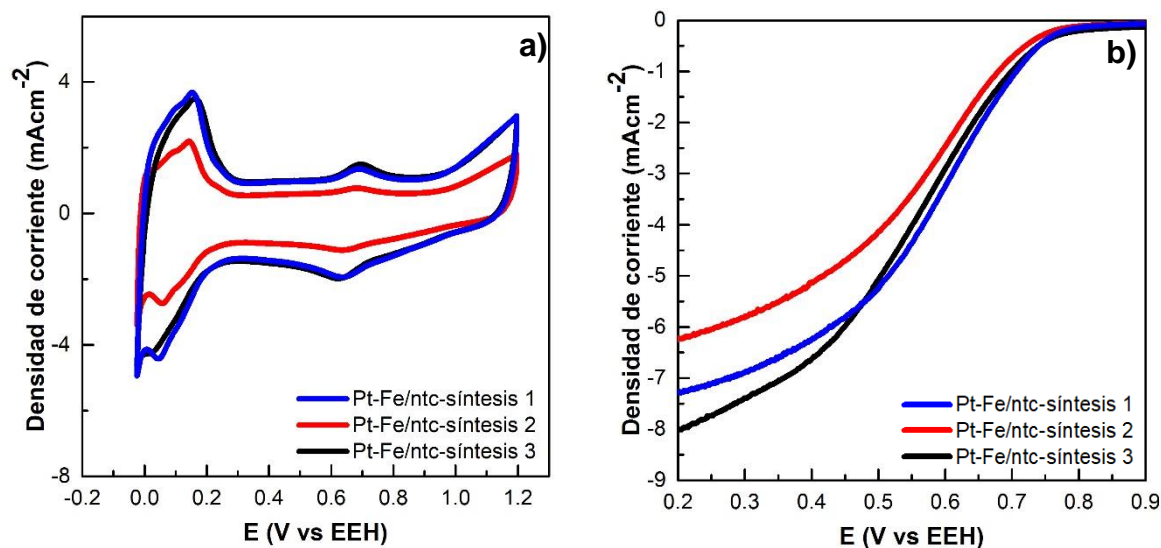
**Figura 66.** Imágenes SEM de la plantilla Fe/ntc con un a) 10 y b) 20 % de Fe con tratamiento térmico.



**Figura 67.** Imágenes SEM de la plantilla Fe/ntc con a) 20 % de Fe con tratamiento térmico y b) su posterior desplazamiento galvánico.

## 5.4.7. Escalamiento del electrocatalizador Pt-Fe/ntc

Se realizó la síntesis del electrocatalizador Pt-Fe/ntc con una plantilla que contiene 20 % de Fe con TT, ya que las imágenes SEM mostraron una buena dispersión de las partículas, tanto en la plantilla como en el electrocatalizador bimetalico, además de una buena actividad electrocatalítica en la RRO. En la Figura 68, se muestran los resultados de la caracterización electroquímica del material escalado y mezclado y en la Tabla 12 los parámetros cinéticos. En estos resultados se puede observar que hay diferencias en los voltamperogramas, sin embargo, las densidades de corriente se encuentran alrededor de  $-7 \text{ mAcm}^{-2}$ , por lo que este electrocatalizador es un buen material para ser probado en una celda de combustible. Cabe resaltar, que este material fue muy reproducible en las pruebas en celda de combustible, por lo que el material es homogéneo.



**Figura 68.** Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Fe/ntc escalado y mezclado.

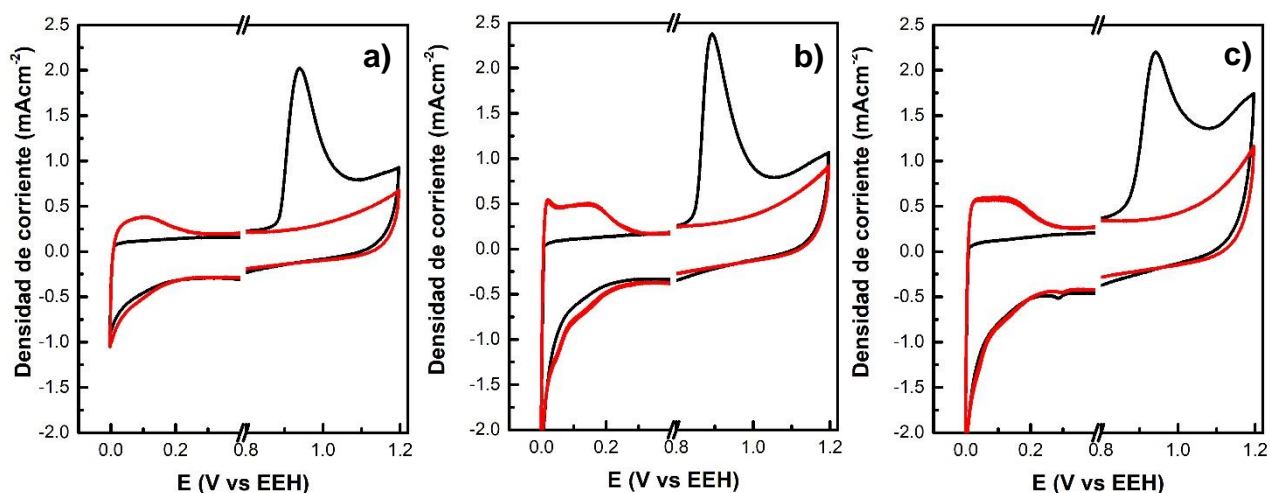
**Tabla 12.** Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del material escalado y mezclado Pt-Fe/ntc.

Pt-Fe/ntc	$Q_H$ (mC)	$J_o$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	$\Omega_{cm^2}$	$E_{1/2}$ (V vs EEH)	n a 0.4 V vs EEH
1	0.84	$6.34 \times 10^{-5}$	0.37	0.58	4
2	1.02	$4.15 \times 10^{-5}$	0.56	0.54	4
3	0.58	$1.01 \times 10^{-4}$	0.23	0.58	4



Además se le realizaron pruebas de CO *stripping* a este material escalado en cada una de las etapas de síntesis, como se muestra en la Figura 69.

De estos voltamperogramas se observa que el electrocatalizador Pt-Fe/ntc presenta el pico de oxidación de CO a 0.93, 0.89 y 0.94 V, vs EEH, para 0, 1000 y 2000 ciclos de activación. Estos cambios en el potencial son atribuidos al cambio de tamaño y cristalinidad de las nanopartículas de Pt.<sup>49</sup> Además, en la activación del material se puede apreciar el cambio de la naturaleza cristalina en la región de 0 a 0.4 V, vs EEH; por lo tanto, la cantidad de ciclos de activación en el material produce cambios en las terrazas y cambios de tamaño como se encuentra reportado en la literatura.<sup>50 51</sup>



**Figura 69.** CO stripping del electrocatalizador bimetalico Pt-Fe/ntc a diferentes ciclos de activación a) 0 b) 1000 y c) 2000.

Derivado de los resultados obtenidos en las pruebas de CO *stripping* se calcularon parámetros importantes para estos electrocatalizadores, entre ellos la carga de CO y de H resultante de la activación del material para la prueba, con esto se calculó el área electroquímicamente activa del material. Se muestra en la Tabla 13 el área electroquímicamente activa del material sintetizado con diferentes ciclos de activación y del electrocatalizador comercial Pt/C. Derivado de la carga de oxidación de CO se muestra un área electroquimicamente activa mayor en Pt/C con respecto al electrocatalizador Pt-Fe/ntc con los diferentes ciclos de activación y en el caso del cálculo con la carga de desorción de H los valores se asemejan al electrocatalizador

comercial después de 2000 ciclos de activación del material sintetizado. Esta mejora en el área electroquímicamente activa puede ser atribuida a la eliminación de Fe dejando al Pt mas disponible para llevara a cabo la reacción.

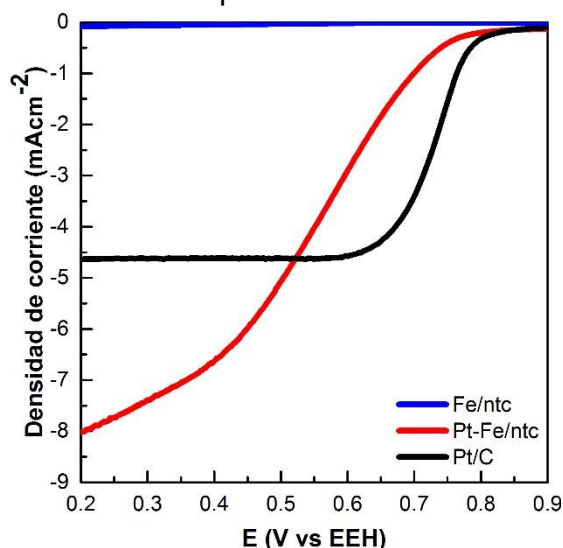
**Tabla 13.** Area electroquímicamente activa a partir de la carga de oxidación de CO y de la desorción de H.

Electrocatalizador	Q (mC)		AEA (cm <sup>2</sup> /mg <sub>Pt</sub> )	
	CO	H	CO	H
Pt-Fe/ntc 0 ciclos	0.49	0.09	204.13	73.78
1000 ciclos	0.62	0.20	253.73	163.48
2000 ciclos	0.47	0.22	193.36	183.37
Pt/C	2.40	0.86	501.78	179.43

El electrocatalizador escalado Pt-Fe/ntc se comparó con la actividad de la plantilla Fe/ntc y el electrocatalizador comercial Pt/C. Como ya está reportado, el Fe no es activo hacia la RRO en medio ácido, por lo que este electrocatalizador no presenta actividad en el voltamperograma. Por otro lado, la actividad que presenta el electrocatalizador Pt-Fe/ntc es mayor que el del electrocatalizador comercial que es de -8.06 y -4.57 mAcm<sup>-2</sup>, por lo que estos resultados prometen que este electrocatalizador es bueno para su evaluación en celdas de combustible tipo PEM, estos resultados se muestran en la Figura 70.

Con los resultados previamente obtenidos, como son la carga de CO y la actividad electrocatalítica de los materiales, fueron calculados la actividad másica y la actividad específica del material bimetalico sintetizado y se compararon con el electrocatalizador comercia Pt/C. Los resultados se muestran en la Tabla 14, con ello se puede determinar que tanto la actividad másica y la actividad específica del electrocatalizador bimetalico utilizado es mucho mayor que el electrocatalizador comercial, este incremento notable en estas determinaciones electroquímicas pueden ser atribuidas a la mayor densidad de corriente generada en el electrocatalizador Pt-Fe/ntc y al poco Pt que se encuentra en el electrocatalizador bimetalico. Además, es mucho mayor el

contenido de platino en el electrocatalizador comercial que esto hace que se disminuya su actividad másica y su actividad específica del material.



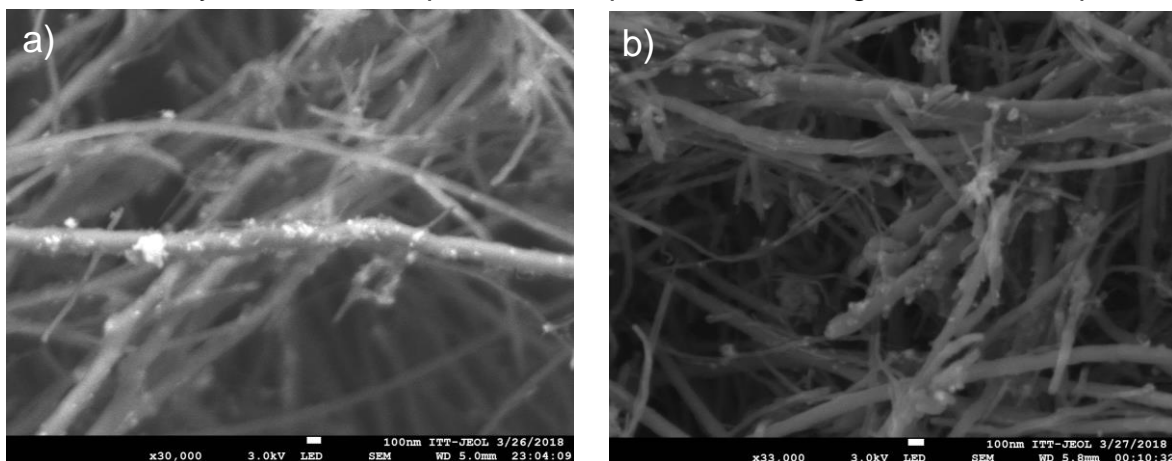
**Figura 70.** Voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm de la plantilla, el electrocatalizador Pt-Fe/ntc y el electrocatalizador comercial Pt/C.

**Tabla 14.** Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del material escalado y mezclado Pt-Fe/ntc.

Electrocatalizador	Actividad másica (mA/mg <sub>Pt</sub> )		Actividad específica (μA/cm <sup>2</sup> )	
	CO	H	CO	H
Pt-Fe/ntc 0 ciclos	69.32	25.06	36.04	99.71
1000 ciclos	86.68	55.52	28.99	45.00
2000 ciclos	65.66	62.27	38.04	40.12
Pt/C	40.56	29.01	3.52	14.43

Este material se caracterizó con FE-SEM, las imágenes se muestran en la Figura 71, en donde se observa que las partículas en el material plantilla y el material bimetalico se encuentran en el orden de los nanómetros, además estos se encuentran depositados a lo largo de los nanotubos de carbono, presentando una buena dispersión de las partículas sobre el material. Las partículas de hierro depositadas sobre los nanotubos de carbono presentan tamaños de alrededor de 10 nm y aglomerados de 100 nm aproximadamente. Cuando se tiene el electrocatalizador Pt-

Fe/ntc se observa que el tamaño de las partículas no aumentó; sin embargo, se observa una mayor cantidad de partículas depositadas a lo largo de todo el soporte.



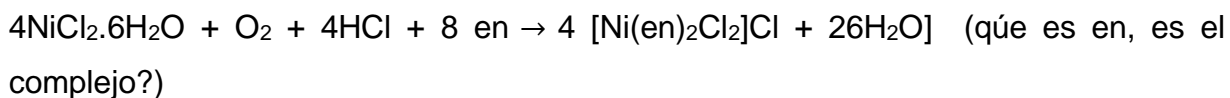
**Figura 71.** Imágenes SEM del electrocatalizador escalado y mezclado de a) Fe/ntc y b) Pt-Fe/ntc después del desplazamiento galvánico.

## 5.5. Electrocatalizador Pt-Ni/ntc

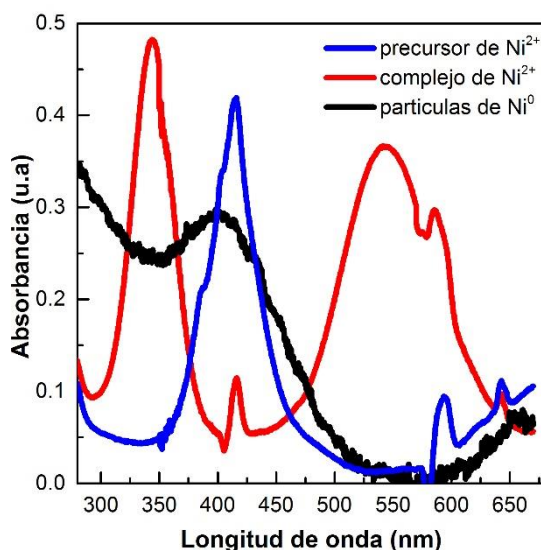
En esta sección se presentan los resultados obtenidos del estudio del sistema de níquel, se presentan los resultados utilizando diferentes concentraciones de níquel, etilendiamina, borohidruro y etilendiamina-borohidruro. Cabe resaltar que los métodos de síntesis utilizados entran en la categoría de síntesis verde, ya que no se utilizan surfactantes.

### 5.5.1. Caracterización de nanopartículas de níquel por espectroscopia ultravioleta-visible

Antes de depositar las nanopartículas de níquel sobre los nanotubos de carbono, se siguieron las reacciones en cada una de las etapas de síntesis por uv-visible. En la Figura 72, se muestran los espectros de uv del níquel, del complejo formado con la adición de etilendiamina y la reducción del níquel por la adición del borohidruro. El espectro del precursor de Ni ( $\text{NiCl}_2$ ) con metanol muestra una banda a 416 nm la cual es atribuida al  $\text{Ni}^{2+}$  presente en la solución, posteriormente al agregarle el agente quelante se lleva a cabo la siguiente reacción:



Esta reacción genera la formación de un complejo de níquel, por lo que el espectro uv de este sistema muestra dos bandas, la primera muestra un desplazamiento hacia menor longitud de onda a 348nm, la cual es atribuida a la presencia de  $\text{Ni}^{2+}$  y el surgimiento de una nueva banda a 549 nm, la cual sugiere la formación del complejo de níquel con etilendiamina. En la última fase de la reacción es la adición del agente reductor, en donde en esta fase no se definen las bandas ni del níquel ni las del complejo formado, por lo que se atribuye la reducción de estas especies.



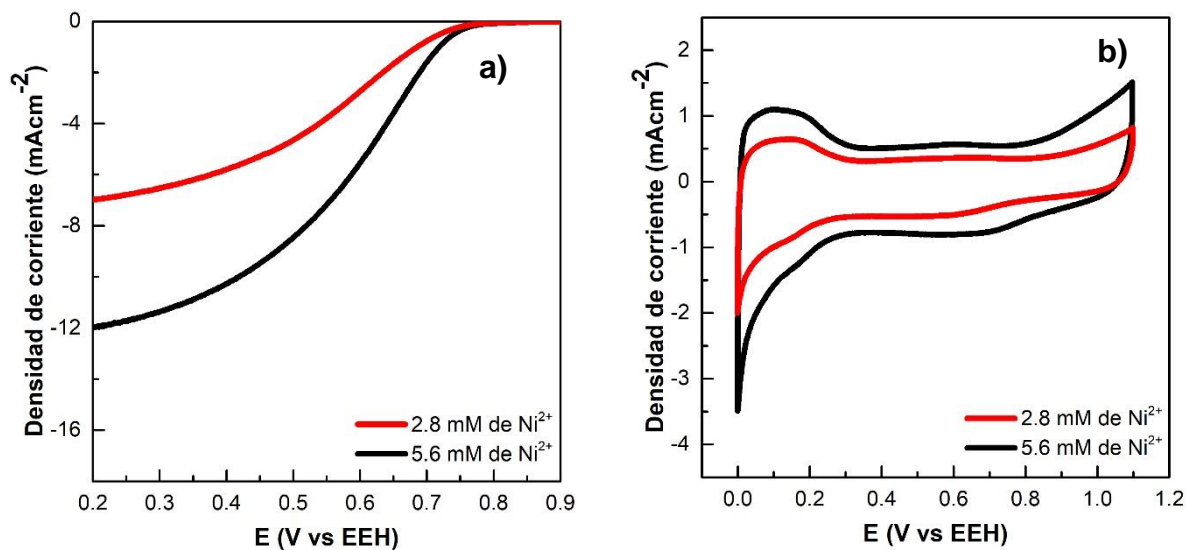
**Figura 72.** Espectros de uv-visible de la formación de las nanopartículas de níquel.

#### 5.5.2. Estudio del efecto de la cantidad de Ni depositados

En esta sección se presenta el efecto de la cantidad de níquel depositado sobre los nanotubos de carbono, se hizo una comparación de la actividad electrocatalítica del material Pt-Ni/ntc, por lo que sintetizado el material de estudio a este se le depositaron partículas de Pt, se utilizó el método de desplazamiento galvánico con un tiempo de reacción de 30 min y una concentración de Pt de 0.25 mM en agua.

Se estudiaron dos plantillas de Ni/ntc, en el primero se utilizó una concentración de 2.8 mM del precursor de níquel y otra con 5.6 mM. En la primera síntesis de la plantilla se utilizaron concentraciones de etilendiamina de 110 mM y de borohidruro de 37.5 mM, en la segunda plantilla se utilizó el doble de las concentraciones usadas en la primera plantilla. La Figura 73, muestra la caracterización electroquímica de los dos

materiales sintetizados, el material sintetizado con una concentración de 5.6 mM del complejo de níquel muestra la zona característica de la absorción y desorción de hidrógeno de 0.3 V a 0.0 V, vs EEH, ocasionada por la presencia de platino. En esta zona se calculó la desorción de hidrógeno, la cual es de alrededor de 0.2510 mC, por otra parte, el material con 2.8 mM de concentración del precursor metálico presenta la misma señal de absorción-desorción y al calcular la carga de hidrógeno esta es de 0.1407 mC, la cual representa una disminución del 44 % de la carga de hidrógeno del material con respecto al material sintetizado con una concentración de 5.6 mM. Se evaluaron estos materiales en su actividad electrocatalítica en la RRO, mostrando que a mayor concentración de níquel durante la síntesis genera una densidad de corriente de  $-11.63 \text{ mAcm}^{-2}$ , mientras que el de menor concentración presenta una densidad de corriente de  $-6.96 \text{ mAcm}^{-2}$ , lo que representa una disminución de un 40 % en la actividad electrocatalítica. El potencial se mejora al incrementar la cantidad de níquel en la plantilla pasando de 0.56 a 0.60 V, vs EEH, y la resistencia a la transferencia de carga pasa de  $0.3588$  a  $0.2625 \Omega \text{ cm}^2$  al incrementar la cantidad de níquel.



**Figura 73.** Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Ni/ntc con diferentes concentraciones de níquel.

Teóricamente estos dos materiales se reducen transfiriendo 4 electrones para producir agua, por lo que este sistema es candidato a ser probado en celdas de combustible tipo PEM. Estos parámetros cinéticos se muestran en la Tabla 15.

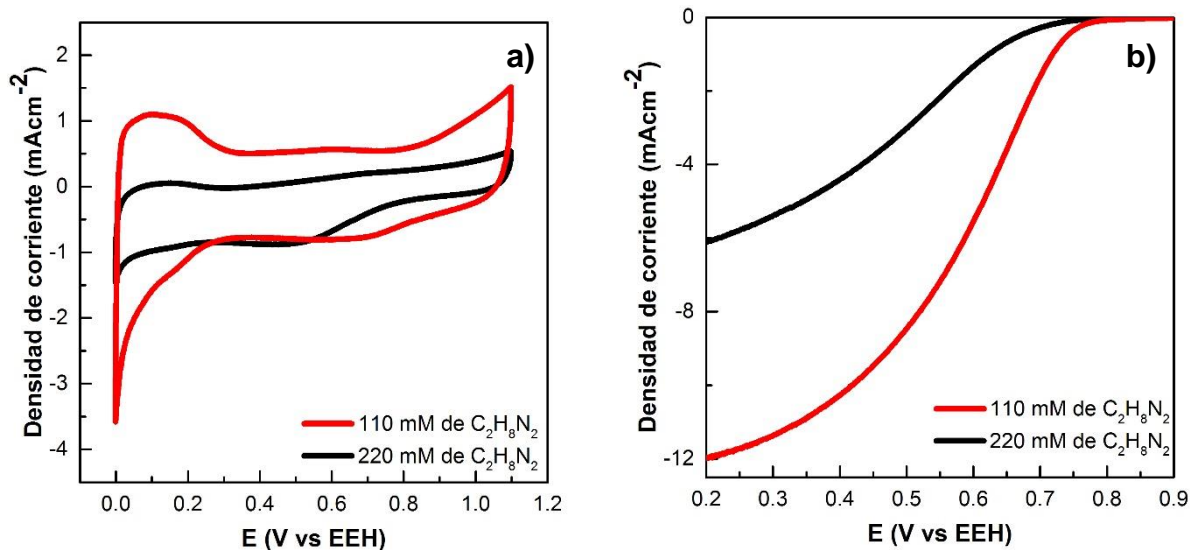
**Tabla 15.** Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del electrocatalizador con diferentes concentraciones de níquel.

Electrocatalizador	Concentración de Ni <sup>2+</sup> (mM)	Q <sub>H</sub> (mC)	J <sub>o</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )	Ωcm <sup>2</sup>	E ½ (V vs EEH)	n a 0.4 V vs EEH
Pt-Ni/ntc	2.8	0.14	6.55x10 <sup>-5</sup>	0.36	0.56	4
Pt-Ni/ntc	5.6	0.25	8.96x10 <sup>-5</sup>	0.26	0.60	4

### 5.5.3. Estudio del efecto de la cantidad del agente quelante en el depósito de Ni

Con base en los resultados anteriores donde el material sintetizado a partir de utilizar 5.6 mM de concentración del precursor metálico de níquel, el cual generó una buena densidad de corriente, se decidió determinar el efecto del agente quelante en este depósito de níquel. En este estudio se utilizaron 2 concentraciones de etilendiamina de 110 mM y 220 mM, para su evaluación se depositó Pt bajo las mismas condiciones anteriores (se utilizó el método de desplazamiento galvánico con un tiempo de reacción de 30 min y una concentración de Pt<sup>4+</sup> de 0.25 mM en agua).

Los voltamperogramas obtenidos de estas variaciones de precursor metálico en el electrocatalizador Pt-Ni/ntc se muestran en la Figura 74, en donde se observa que la carga de desorción de hidrógeno de este nuevo material pasa de 0.25 mC a 0.03 mC, lo cual representa una disminución de aproximadamente un 85 % de la carga del material, lo cual se corrobora con la voltamperometría de barrido lineal de estos materiales. La densidad de corriente alcanzada con este nuevo material es de -6.67 mAcm<sup>-2</sup>, lo cual representa una disminución de un 42 % de la actividad electrocatalítica del material. Está reportado que la estabilidad del ligando-metal (Ni-N) disminuye al aumentar la cantidad de níquel con respecto al agente quelante. Por lo que la actividad electrocatalítica de este material puede atribuirse a que la cantidad de etilendiamina no es suficiente para complejar todo el níquel disponible y, por ende, los depósitos y la actividad del electrocatalizador se ve desfavorecido.



**Figura 74.** Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal hidrodinámico del electrocatalizador Pt-Ni/ntc con diferentes concentraciones de etilendiamina.

En la Tabla 16 se muestran los parámetros cinéticos de estos dos materiales con diferentes concentraciones de etilendiamina, en esta tabla se muestra que el potencial de media onda no se ve favorecido al disminuir la cantidad de agente quelante pasando de 0.60 a 0.48 V, vs EEH, por lo que el material se activa a potenciales más negativos. La resistencia a la transferencia de carga se ve favorecida al disminuir la cantidad de agente quelante pasando de 0.2625 a 0.1828  $\Omega\text{cm}^2$ , teóricamente estos materiales tienen una transferencia de cuatro electrones, por lo que son candidatos a su evaluación en celdas de combustible tipo PEM.

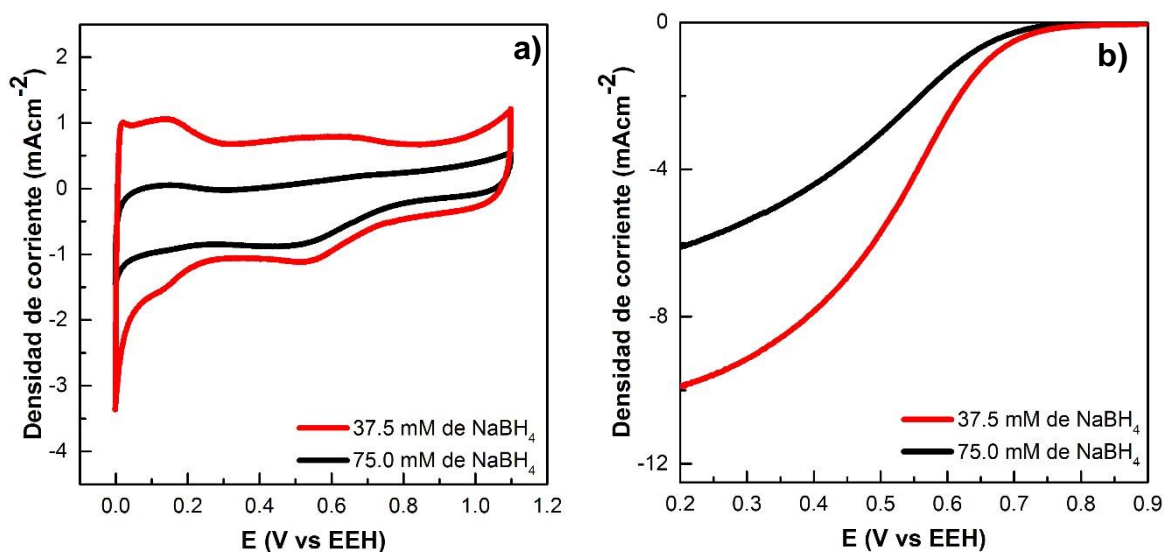
**Tabla 16.** Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del electrocatalizador con diferentes concentraciones de etilendiamina.

Electrocatalizador	Conc. de $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (mM)	$Q_H$ (mC)	$J_o$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	$\Omega\text{cm}^2$	$E_{1/2}$ (V vs EEH)	$n_{0.4 \text{ V vs EEH}}$
Pt-Ni/ntc	110	0.03	-6.67	0.18	0.48	4
Pt-Ni/ntc	220	0.25	-11.63	0.26	0.60	4



#### 5.5.4. Estudio del efecto de la concentración de agente quelante-agente reductor en la actividad electrocatalítica

Se realizó un estudio de la concentración de etilendiamina-borohidruro de sodio en la actividad electrocatalítica del sistema Pt-Ni/ntc, manteniendo constante la concentración de etilendiamina de 110 mM y variando la concentración de borohidruro de 37.5 y 75 mM, los resultados de la evaluación electroquímica se muestran en la Figura 75 y y en Tabla 17, se muestran los parámetros cinéticos de estos dos materiales.



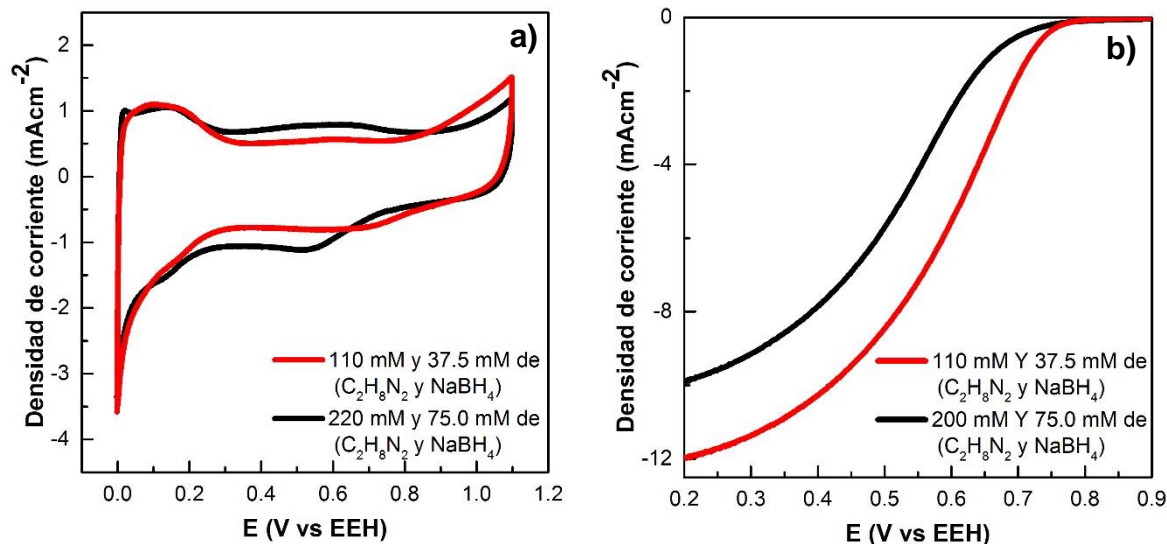
**Figura 75.** Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Ni/ntc con diferentes concentraciones de borohidruro teniendo constante la concentración de etilendiamina de 110 Mm y de níquel de 5.6 mM.

**Tabla 17.** Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del electrocatalizador con diferentes concentraciones de borohidruro de sodio.

Electrocatalizador	Concentración de NaBH <sub>4</sub> (mM)	QH	Jo (mAcm <sup>-2</sup> )	Ωcm <sup>2</sup>	E <sub>1/2</sub> (V vs EEH)	n a 0.4 V vs EEH
Pt-Ni/ntc	37.5 mM	0.03	-6.67	0.18	0.53	4
Pt-Ni/ntc	75 mM	0.14	-9.77	0.35	0.60	4

Los resultados obtenidos a partir de mantener la relación entre agente quelante y el agente reductor muestran que es necesario mantener una relación de 2.9 veces más agente quelante que agente reductor (110mM - 37.5mM) para que el sistema de níquel

se deposite, de tal manera que al realizar el depósito de las partículas de platino muestre una muy buena actividad electrocatalítica el material Pt-Ni/ntc. En la Figura 76 se muestran los resultados obtenidos de los electrocatalizadores Pt-Ni/ntc, a partir de utilizar la plantilla de Ni/ntc, con concentraciones etilendiamina-reductor de (110mM - 37.5mM) y (220mM - 75mM) en su síntesis, en la Tabla 18, se muestran los parámetros cinéticos de estos dos materiales.



**Figura 76.** Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido hidrodinámico del electrocatalizador Pt-Ni/ntc con diferentes concentraciones de borohidruro de sodio en la síntesis de Ni/ntc.

En el voltamperograma cíclico se observa la zona característica de la absorción-desorción de hidrógeno atribuido a la presencia de platino. En esta zona se calculó la carga de hidrógeno donde el material donde se utilizó una concentración de 110 mM de agente quelante muestra una carga de hidrógeno de 0.14 mC y cuando se tiene una concentración de 220 mM esta es de 0.2510 mC. Los resultados obtenidos en la actividad electrocatalítica de estos materiales muestran que los dos materiales generan buenas densidades de corriente de alrededor de  $-10 \text{ mAcm}^{-2}$ , el potencial de media onda se ve favorecido para el electrocatalizador con la mayor cantidad de agente reductor y agente quelante, por lo que estas relaciones son un factor importante para el comportamiento del electrocatalizador para estas pruebas.

**Tabla 18.** Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del electrocatalizador con diferentes concentraciones de etilendiamina: borohidruro de sodio durante la síntesis de la plantilla Ni/ntc.

Electrocatalizador	Concentración de (C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> -NaBH <sub>4</sub> ) (mM)	Q <sub>H</sub> (mC)	Jo (mAcm <sup>-2</sup> )	Ωcm <sup>2</sup>	E <sub>1/2</sub> (V vs EEH)	n a 0.4 V vs EEH
Pt-Ni/ntc	110-37.5	0.14	-9.77	0.35	0.52	4
Pt-Ni/ntc	220-75.0	0.25	-11.63	0.26	0.60	4

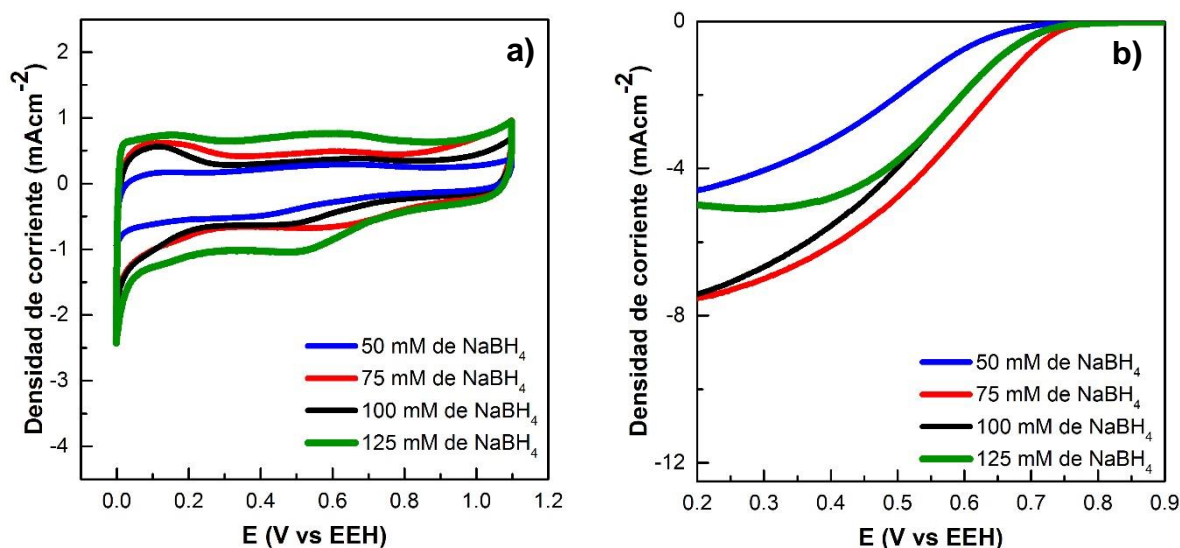
#### 5.5.5. Estudio del efecto de la cantidad del agente reductor en el depósito de níquel

Se estudió el efecto de la cantidad de agente reductor en el depósito de níquel, manteniendo constante la concentración de níquel de 5.6 mM y la de etilendiamina de 220 mM, para su evaluación se depositó Pt bajo las mismas condiciones anteriores (se utilizó el método de desplazamiento galvánico con un tiempo de reacción de 30 min y una concentración de Pt<sup>4+</sup> de 0.25 mM en agua).

En este estudio se varió la concentración del agente reductor de 50, 75, 100, 125 mM. En la Figura 77 se muestra la caracterización electroquímica de estos materiales, donde al calcular el área electroquímica de éstos, la cual se encuentra en una ventana de potencial de 0.3 a 0 V, vs EEH, se observa que al tener la concentración menor y mayor (50 y 125 mM) de agente reductor se observa muy poco el área del platino activo para la reacción de reducción de oxígeno, siendo de 0.0227 mC con una concentración de 50 mM y de 0.0771 mC para una concentración de 125 mM.

Los mejores materiales son los sintetizados a partir de 75 mM y 110 mM de borohidruro obteniendo una mayor carga de platino activo de 0.14 y 0.12 mC. La carga de hidrógeno coincide con las curvas de polarización obtenidas, en las cuales se observa que los materiales con poca Q<sub>H</sub> muestran actividades de -4.42 y -5.47 mAcm<sup>-2</sup>, y potenciales de media onda de 0.46 y 0.56 V, vs EEH, para los materiales con concentraciones de 50 y 125 mM, respectivamente. Los materiales que muestran mayor Q<sub>H</sub> tienen densidades de corriente muy similares de -7.57 y -7.76 mAcm<sup>-2</sup> y

potenciales de media onda de 0.55 y 0.50 V, vs EEH, con los electrocatalizadores sintetizados a partir de 75 y 100 mM de agente reductor, respectivamente. Los parámetros cinéticos son mostrados en la Tabla 19.



**Figura 77.** Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Ni/ntc con diferentes concentraciones de borohidruro de sodio.

**Tabla 19.** Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del electrocatalizador con diferentes concentraciones de borohidruro de sodio.

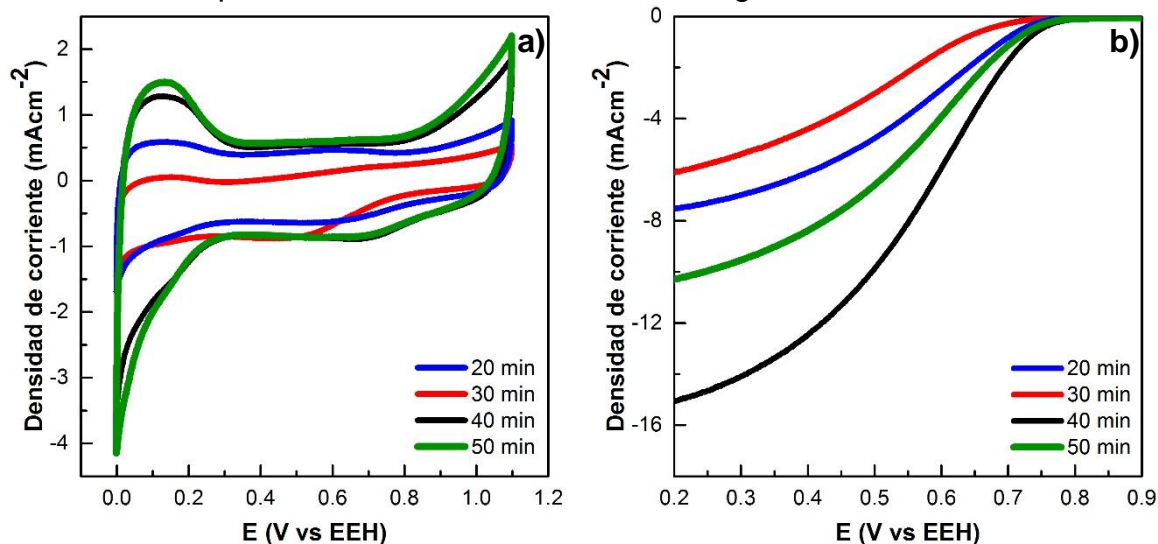
Electrocatalizador	Concentración de NaBH <sub>4</sub> (mM)	Q <sub>H</sub> (mC)	J <sub>o</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )	Ωcm <sup>2</sup>	E <sub>1/2</sub> (V vs EEH)	n a 0.4 V vs EEH
Pt-Ni/ntc	50mM	0.02	-4.42	0.16	0.46	4
Pt-Ni/ntc	75mM	0.14	-7.57	0.19	0.55	4
Pt-Ni/ntc	100mM	0.11	-7.76	0.50	0.50	4
Pt-Ni/ntc	125mM	0.07	-5.47	0.31	0.56	4

El material sintetizado a partir de 5.6 mM de níquel, 220 mM de etilendiamina y 75 mM de borohidruro fue el mejor material en cuanto a resistencia a la transferencia de carga, potencial de media onda, densidad de corriente de intercambio y densidad de corriente alcanzada. Estos materiales transfieren teóricamente cuatro electrones, por

lo que representan una buena opción para ser utilizados como electrocatalizadores en una celda de combustible tipo PEM.

#### 5.5.6. Estudio del efecto del tiempo en el desplazamiento galvánico

En la Figura 78, se muestran los voltamperogramas cíclico y lineal de este estudio con diferentes tiempos de desplazamiento galvánico de la mejor plantilla sintetizada anteriormente. En el voltamperograma cíclico de estos materiales se observa en la zona de 0.3 V a 0.0 V, vs EEH, la llamada huella del platino, que no es más que la absorción-desorción de hidrógeno ocasionado por la presencia de platino en el material, lo que nos indica que se depositó el platino sobre el material y que además puede ser activo para la reacción de reducción de oxígeno.



**Figura 78.** Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal a 1600 rpm del electrocatalizador Pt-Ni/ntc con diferentes tiempos de desplazamiento galvánico.

Se observa que al incrementar el tiempo de reacción en el desplazamiento galvánico  $Q_H$  aumenta, teniendo valores de 0.07, 0.25, 0.33 y 0.36 mC, respectivamente; para tiempos de 20, 30, 40 y 50 min. Esto se podría atribuir que a mayor tiempo de desplazamiento galvánico, el platino se encuentra más disponible para depositarse en el material, pero esto no significa que al tener más platino depositado en el material este va a ser más activo para la reacción de reducción de oxígeno.

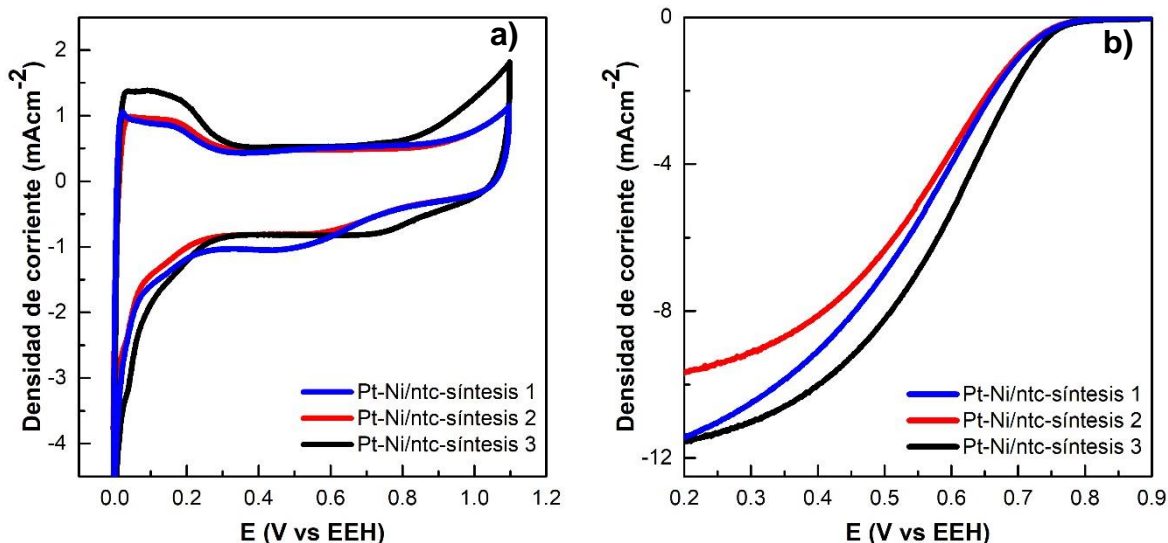
Estos materiales fueron evaluados en la actividad electrocatalítica para la RRO, en esta prueba se observa que la tendencia de aumentar la actividad electrocatalítica se mantiene hasta un tiempo máximo de 40 minutos, teniendo densidades de corriente que van desde  $-7.57 \text{ mAcm}^{-2}$  para un tiempo de 20 min,  $-11.63 \text{ mAcm}^{-2}$  para un tiempo de 30 min y de  $-15.29 \text{ mAcm}^{-2}$  para un tiempo de 40 min. Al aumentar el tiempo de reacción el voltamperograma cíclico muestra que aumenta  $Q_H$  del material; sin embargo, la actividad electrocatalítica en la RRO del material sintetizado utilizando un tiempo de reacción de 50 min en el desplazamiento galvánico genera una densidad de corriente de  $-10.75 \text{ mAcm}^{-2}$ . Los potenciales de media onda son muy variados para los materiales, siendo estos de 0.55, 0.60, 0.56 y 0.55 V, vs EEH, al aumentar el tiempo de desplazamiento galvánico, respectivamente. Estos resultados se muestran en la Tabla 20.

**Tabla 20.** Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica en la RRO del electrocatalizador con diferentes tiempos de desplazamiento galvánico.

Tiempo de desplazamiento galvánico	$Q_H$ (mC)	$J_o$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	$\Omega\text{cm}^2$	$E_{1/2}$ (V vs EEH)	n a 0.4 V vs EEH
20 min	0.07	$1.18 \times 10^{-4}$	0.19	0.55	4
30 min	0.25	$8.96 \times 10^{-5}$	0.26	0.60	4
40 min	0.33	$7.23 \times 10^{-5}$	0.32	0.56	4
50 min	0.36	$1.00 \times 10^{-4}$	0.23	0.55	4

#### 5.5.7. Escalamiento del electrocatalizador Pt-Ni /ntc

El mejor material obtenido en los experimentos anteriores se escaló para ser probado en una celda prototipo tipo PEM ya que este electrocatalizador bimetálico Pt-Ni/ntc muestra una buena actividad electrocatalítica hacia la RRO. En la Figura 79, se muestra la caracterización electroquímica del material escalado y mezclado, representando con el número de síntesis.



**Figura 79.** Voltamperogramas a) cíclico y b) de barrido lineal hidrodinámico del electrocatalizador Pt-Ni/ntc escalado y mezclado.

El voltamperograma cíclico muestra las mismas señales en los tres materiales, dos materiales muestran señales similares, por lo que se presentan  $Q_H$ , desde 0.58 hasta 1.02 mC. En cuanto a la actividad electrocatalítica en la RRO, éstos presentan densidades de corriente similares desde -7.19 hasta -8.65  $\text{mAcm}^{-2}$  y un potencial de media onda de 0.58 V, vs EEH, y una resistencia a la transferencia de carga de alrededor de  $0.3894 \Omega\text{cm}^2$  como se muestra en la Tabla 21. Este material puede ser un buen candidato para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM.

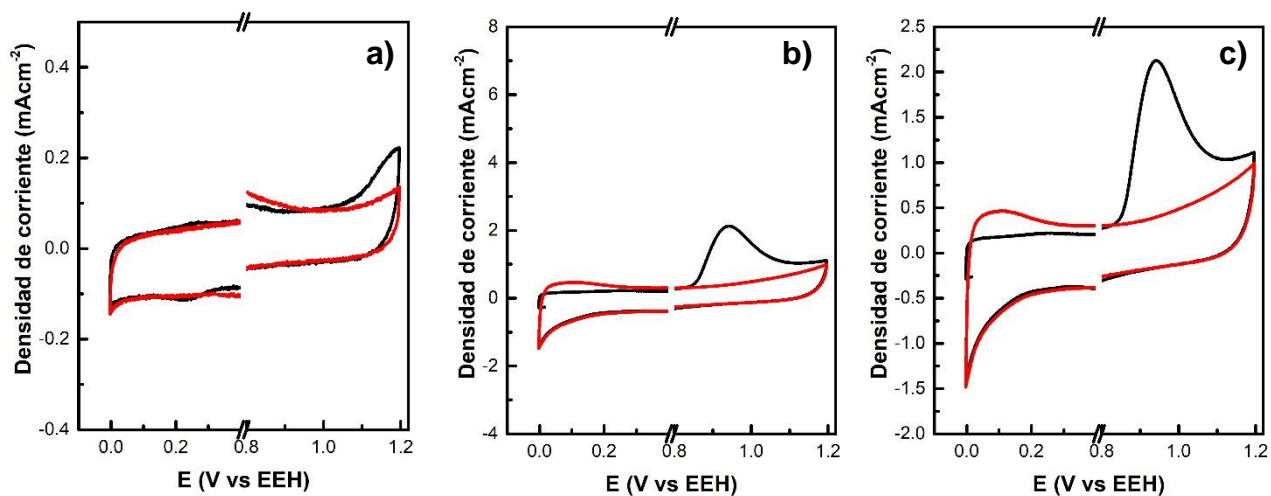
Pt-Ni/ntc	$Q_H$ (mC)	$J_o$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	$\Omega\text{cm}^2$	$E_{1/2}$ (V vs EEH)	n a 0.4 V vs EEH
1	0.84	$6.34 \times 10^{-5}$	0.37	0.58	4
2	1.02	$4.15 \times 10^{-5}$	0.56	0.54	4
3	0.58	$1.02 \times 10^{-4}$	0.23	0.58	4

**Tabla 21.** Parámetros cinéticos de la actividad electrocatalítica del material escalado y mezclado Pt-Ni/ntc.

Este material escalado y mezclado fue evaluado en CO stripping y comparado con el electrolizador comercial. Como era de esperarse el material plantilla Ni/ntc no presenta la señal de oxidación de CO, ya que esta señal solo se presenta en metales

nobles como el platino, como se muestra en la Figura 80, de esta figura se observa que los voltamperogramas obtenidos en la oxidación de CO del electrocatalizador Pt-Ni/ntc es muy pequeña, de alrededor de 0.15 mC, en comparación con el electrocatalizador comercial Pt/C que es de 1.58 mC. Esta diferencia tan grande en la oxidación de CO puede ser atribuida a la gran diferencia en los porcentajes de platino en los materiales estudiados.

Con los resultados obtenidos de las pruebas de CO stripping se determinó  $Q_H$  de los materiales estudiados. Estos resultados se muestran en la Tabla 22, en donde los resultados arrojan que el área electroquímicamente del electrocatalizador Pt-Ni/ntc es de  $544.62 \text{ cm}^2\text{mg}^{-1}$  y el del electrocatalizador Pt/C de  $258.02 \text{ cm}^2\text{mg}^{-1}$ . La carga de oxidación de CO del material comercial es 3.22 veces mayor que la obtenida para el electrocatalizador Pt-Ni/ntc, mientras que al calcular el AEA del electrocatalizador comercial Pt/C es ligeramente menor a la del electrocatalizador Pt-Ni/ntc. Esta mejora de las determinaciones electroquímicas del material bimetalico Pt-Ni/ntc se debe a que solo se tiene el 2.68 % de platino en su composición y el electrocatalizador comercial 20 % lo que representa un aumento de Pt de 7.46 veces.



**Figura 80.** CO stripping a) del material plantilla Ni/ntc, b) del electrocatalizador bimetalico Pt-Ni/ntc y c) del electrocatalizador comercial Pt/C en 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (línea negra CO stripping)



**Tabla 22.** Área electroquímica activa de los electrocatalizadores Pt-Ni/ntc y Pt/C calculados a partir de la carga de oxidación de CO y la desorción de hidrógeno.

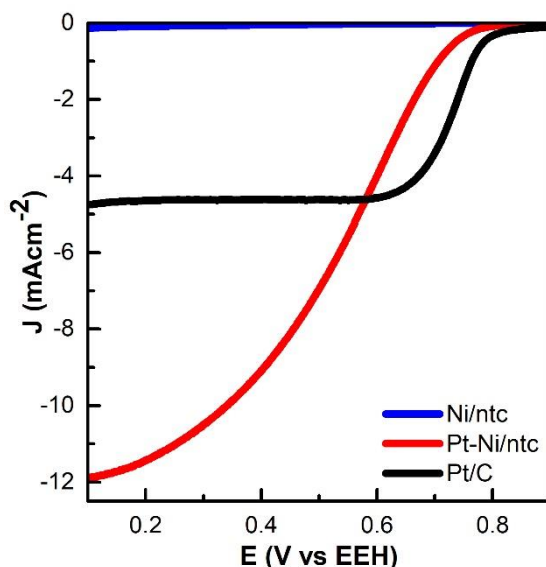
Electrocatalizador	Q (mC)		AEA (cm <sup>2</sup> /mg <sub>Pt</sub> )	
	CO	H	CO	H
Pt-Ni/ntc	0.75	0.18	544.62	258.02
Pt/C	2.40	0.86	501.78	179.43

Con los resultados obtenidos anteriormente se calcularon parámetros electroquímicos importantes como se reportan en la Tabla 23, en donde se observa que es muy baja la actividad másica y específica del electrocatalizador Pt-Ni/ntc con respecto al electrocatalizador comercial Pt/C. La actividad másica y la actividad específica del electrocatalizador bimetalico sintetizado es menor que el electrocatalizador comercial.

**Tabla 23.** Actividad másica y específica de los electrocatalizadores Pt-Ni/ntc y Pt/C calculados a partir de la carga de oxidación de CO y la desorción de hidrógeno.

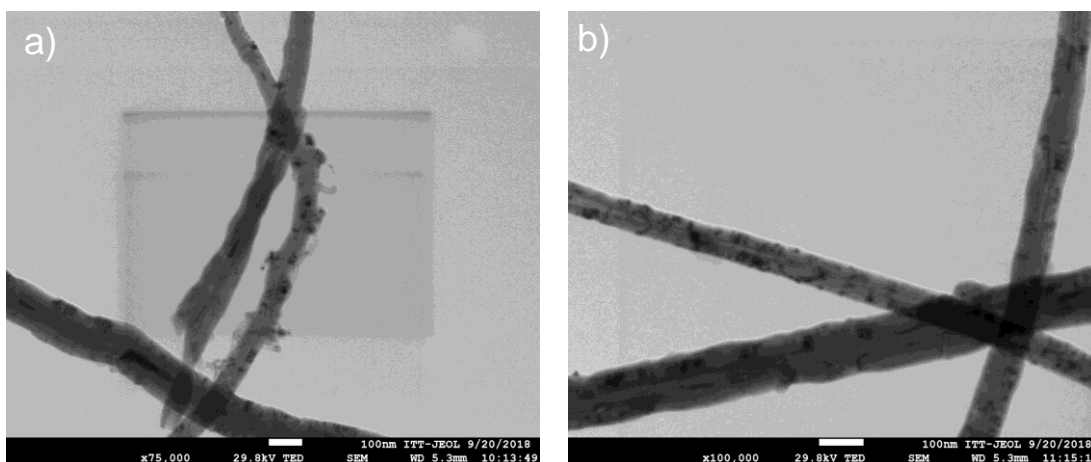
Electrocatalizador	Actividad másica (mA/mg <sub>Pt</sub> )		Actividad específica (μA/cm <sup>2</sup> )	
	CO	H	CO	H
Pt-Ni/ntc	22.14	5.85	0.38	1.43
Pt/C	102.75	113.13	1.39	1.26

Este material Pt-Ni/ntc fue comparado en actividad electrocatalítica con el electrocatalizador comercial Pt/C, el cual muestra que el material sintetizado tiene una mejor actividad electrocatalítica hacia la RRO que el electrocatalizador comercial; como se muestra en la Figura 81. El potencial de media onda es más favorable para el electrocatalizador comercial, sin embargo, la actividad del material bimetalico es tres veces mayor, por lo que esto representa una buena alternativa para ser utilizado como electrocatalizador catódico en una celda de combustible tipo PEM.



**Figura 81.** Voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm de la plantilla, el electrocatalizador Pt-Ni/ntc y el electrocatalizador comercial Pt/C.

La plantilla Ni/ntc y el electrocatalizador bimetalico se caracterizaron por FE-SEM, las imágenes se pueden observar en la Figura 82.



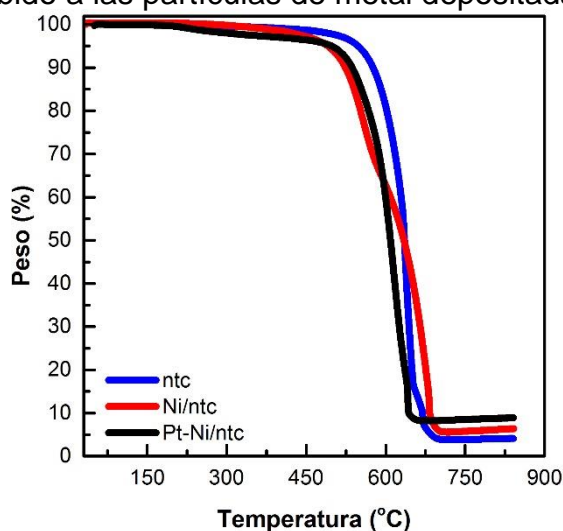
**Figura 82.** Imágenes SEM del electrocatalizador escalado y mezclado a) Ni/ntc y b) Pt-Ni/ntc.

De estas micrografías se puede apreciar que los depósitos tanto de Ni como de Pt-Ni se encuentran en tamaño en el orden de los nanómetros, además estas partículas se encuentran depositadas de manera homogénea a lo largo de los nanotubos de carbono. Los tamaños de partícula tanto en la plantilla como en el electrocatalizador

se mantienen constante, observándose solamente un aumento en la cantidad de partículas en el electrocatalizador bimetalico.

#### 5.5.8. Activaciones de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc depositados sobre la capa difusora de gas

El material escalado se caracterizó por análisis termogravimétrico, el termograma correspondiente se muestra en la Figura 83, en dicha figura se observa un residuo en el material sintetizado que corresponde al 1.82 % de Ni y un 2.58 % de Pt. La estabilidad del material sintetizado se desplaza de hacia menores temperaturas con las adiciones de los metales, este desplazamiento de las temperaturas se atribuye a que la incorporación de los metales en la superficie de los nanotubos de carbono funcionalizados aumenta la degradación de estos con la acumulación de una mayor cantidad de calor debido a las partículas de metal depositadas.

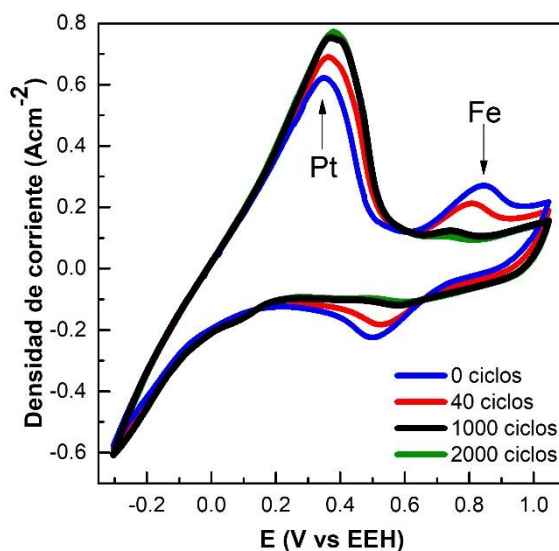


**Figura 83.** Termogramas de cada etapa de síntesis del material escalado de Pt-Ni/ntc.

#### 5.5.9. Activaciones de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc depositados sobre la capa difusora de gas

La activación de los electrocatalizadores se realizó con 0, 40, 1000 y 2000 ciclos para el sistema Pt-Fe/ntc y con 0, 170, 1000 y 2000 ciclos para el sistema Pt-Ni/ntc. El comportamiento en el área activa incrementa conforme se aumentan los ciclos en ambos sistemas, lo que sugiere que la activación remueve el material no noble del electrocatalizador dejando más activo al platino y por ende la estructura se vuelve porosa. En la Figura 84, se muestran los voltamperogramas cíclicos de las diferentes

activaciones del electrocatalizador Pt-Fe/ntc y en la Tabla 25 la  $Q_H$  y el AEA calculada a partir de la Figura 84.



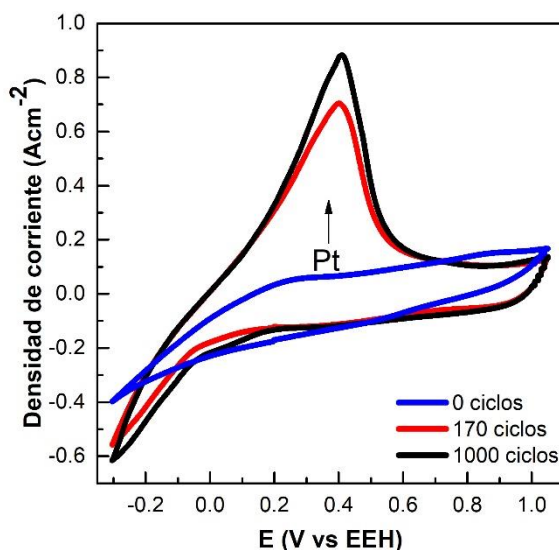
**Figura 84.** Voltamperometría cíclica del material Pt-Fe/ntc/difusor con diferentes ciclos de activación.

**Tabla 24.** Comparaciones del área electroquímicamente activa de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc con diferentes ciclos de activación.

Electrocatalizador	$Q_H$ (mC)	$ECSA_H$ ( $cm^2/mg_{Pt}$ )
Pt-Fe/ntc 0 ciclos	147.75	47.57
Pt-Fe/ntc 40 ciclos	172.51	55.54
Pt-Fe/ntc 1000 ciclos	180.40	58.08
Pt-Fe/ntc 2000 ciclos	182.85	59.02

En el sistema Pt-Fe/ntc se muestra el área de desorción de hidrógeno desde -0.3 hasta 0.5 V, vs EEH, en esta se muestra el material sin activación el cual muestra un área electroquímicamente activa de 147.75 mC, esta área va aumentando conforme aumentan los ciclos de activación. El material con 40 ciclos de activación presenta un área de 172.51 mC y el de 2000 ciclos aumenta hasta 182.85 mC. Estos datos revelan que el aumento del área electroquímicamente activa es de alrededor de un 23 % después de los 2000 ciclos de activación. La señal que se observa entre 0.7 y 1.0 V, vs EEH, es atribuida a la oxidación de hierro, esta señal desaparece a los 2000 ciclos,

lo que sugiere que el hierro que se encontraba en el electrocatalizador bimetalico se redisolvió, ya que la señal desaparece. En la Figura 85, se muestran los voltamperogramas cíclicos de las diferentes activaciones del electrocatalizador Pt-Ni/ntc y en la Tabla 25, la  $Q_H$  y el AEA calculada a partir de la Figura 84.



**Figura 85.** Voltamperometría cíclica del material Pt-Ni/ntc/difusor con diferentes ciclos de activación.

**Tabla 25.** Comparaciones del área electroquímicamente activa de los electrocatalizadores Pt-Ni/ntc con diferentes ciclos de activación..

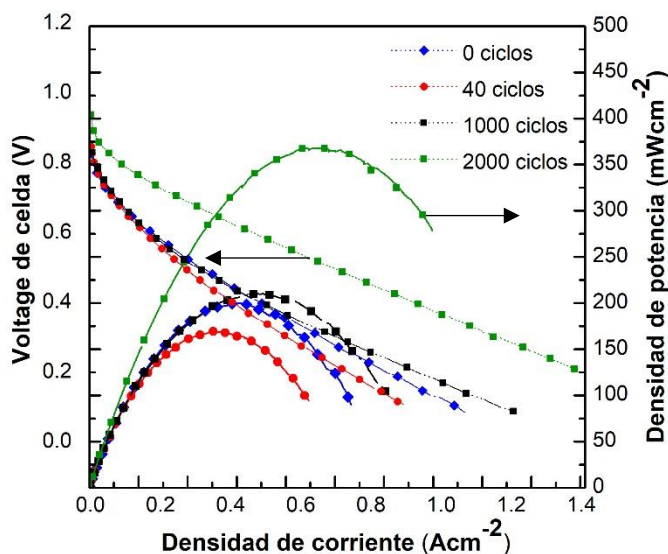
Electrocatalizador	$Q_H$ (mC)	$ECSA_H$ ( $cm^2/mg_{Pt}$ )
Pt-Ni/ntc 0 ciclos	10.80	6.04
Pt-Ni/ntc 170 ciclos	136.89	76.61
Pt-Ni/ntc 2000 ciclos	199.76	111.80

El sistema Pt-Ni/ntc presenta un comportamiento similar al del sistema de hierro, sin embargo, la señal de oxidación de níquel no se aprecia solo la desorción de hidrógeno, esto puede ser atribuido a que en el material solo se tiene alrededor de un 2.5 % de níquel. El área electroquímicamente activa aumenta con los ciclos de activación, esta área sin activación es de 10.80 mC la cual aumenta hasta 136.89 mC cuando se realizan 170 ciclos de activación. Cuando a este material se le dan 2000 ciclos de

activación esta área aumenta hasta 199.76 mC, lo que representa un aumento muy significativo del área electroquímicamente activa.

#### 5.5.10. Evaluación de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc depositados sobre la capa difusora de gas en una celda de combustible tipo PEM

Los electrocatalizadores sintetizados se evaluaron en una celda de combustible prototipo tipo PEM para determinar las parámetros de densidad de potencia y densidad de corriente, los resultados se muestran en la Figura 86. En estas curvas de polarización se observa una tendencia en 0, 1000 y 2000 ciclos, en donde la densidad de potencia aumenta conforme aumentan los ciclos de activación. En el caso de material con 40 ciclos de activación la potencia disminuye, esto puede ser atribuido a que las partículas de Fe emigran desde el interior del electrocatalizador y se colocan sobre la superficie, obstruyendo al platino. Al dar mas ciclos de activación este hierro que se encuentra en la superficie se elimina por los ciclos de activación del material, ocasionando el aumento de la actividad del material. Del material sintetizado sin ciclos de activación se observa un aumento de la densidad de potencia de un 134 % con respecto al material con 2000 ciclos de activacion. En la Tabla 26, se muestran las potencias generadas en los diferentes ciclos de activación por Pt-Fe/ntc.

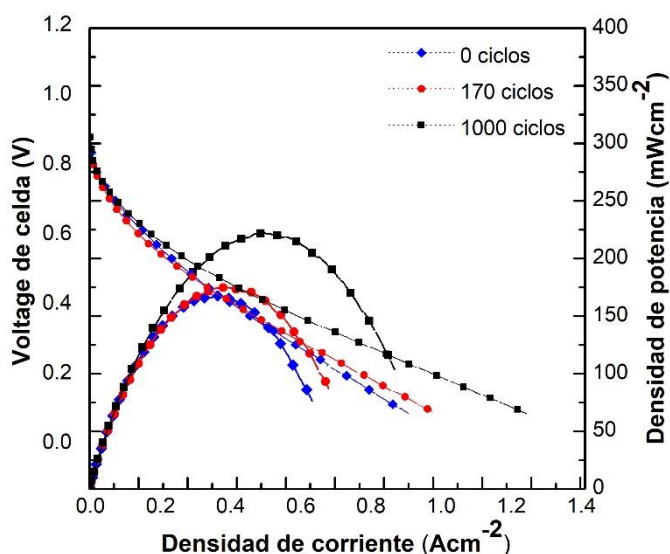


**Figura 86.** Curvas de potencia del material Pt-Fe/ntc/difusor con diferentes ciclos de activación a 60°C

**Tabla 26.** Comparaciones de las densidades de potencia de los electrocatalizadores Pt-Fe/ntc con diferentes ciclos de activación.

Electrocatalizador	Densidad de potencia (mW/cm <sup>2</sup> )
Pt-Fe/ntc 0 ciclos	156
Pt-Fe/ntc 40 ciclos	131
Pt-Fe/ntc 1000 ciclos	210
Pt-Fe/ntc 2000 ciclos	365

El sistema Pt-Ni/ntc evaluado se muestra en la Figura 87, en esta figura se muestra un crecimiento de la densidad de potencia conforme aumentan los ciclos de activación. Este incremento puede ser atribuido a la disolución de las partículas de níquel durante los ciclos de activación. Después de los 1000 ciclos de activación se observa un incremento de 31.73 % con respecto al material sin ciclos de activación. Este comportamiento puede ser atribuido a la redisolución del níquel y por ende esto podría estar dejando más activo al platino y con la estructura porosa. En la Tabla 27 se muestran las potencias generadas en los diferentes ciclos de activación por Pt-Ni/ntc.

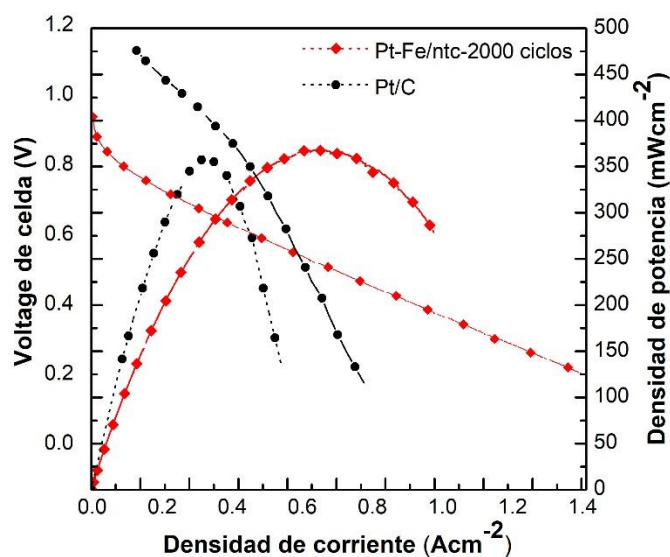


**Figura 87.** Curvas de potencia del material Pt-Ni/ntc/difusor con diferentes ciclos de activación a 60°C.

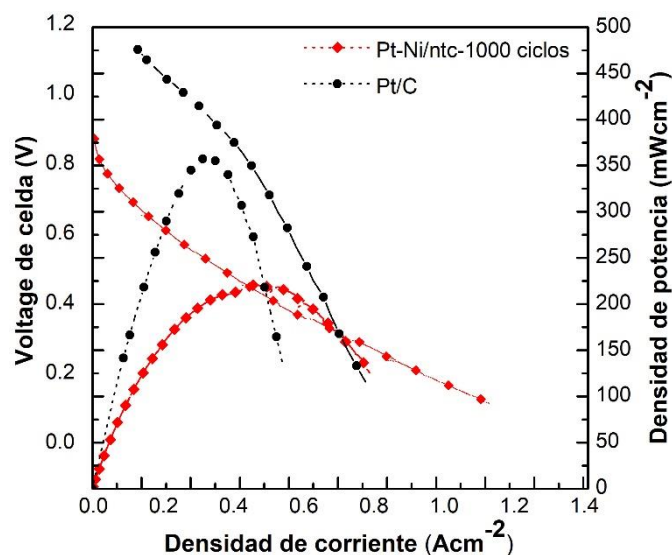
**Tabla 27.** Comparaciones de las densidades de potencia de los electrocatalizadores Pt-Ni/ntc con diferentes ciclos de activación.

Electrocatalizador	Densidad de potencia (mW/cm <sup>2</sup> )
Pt-Ni/ntc 0 ciclos	167
Pt-Ni/ntc 170 ciclos	199
Pt-Ni/ntc 1000 ciclos	220

En la Figura 88, y en la Figura 89, se muestran los resultados de los mejores electrocatalizadores a base de Pt-Fe y Pt-Ni comparados con el electrocatalizador comercial. La mejor potencia obtenida con estos dos sistemas fue la que presentó el sistema de hierro, la cual alcanzó una potencia máxima de 365 mWcm<sup>-2</sup>, lo cual es una buena potencia y el sistema de níquel alcanzó una potencia máxima de 221.64 mWcm<sup>-2</sup>, la cual es el 60 % de la potencia alcanzada por el sistema de hierro. Esto puede ser atribuido a que se tienen mas particulas de Fe que de Ni en las plantillas, por lo que con los ciclos de activación, el sistema de Fe pudo haber quedado con una estructura mas porosa que la de Ni.

**Figura 88.** Curvas de potencia del material Pt-Fe/ntc/difusor con 2000 ciclos de activación comparado con el electrocatalizador comercial a 60 °C.





**Figura 89.** Curvas de potencia del material Pt-Ni/ntc/difusor con 2000 ciclos de activación comparado con el electrocatalizador comercial a 60 °C.

El área electroquímica y la densidad de potencia del sistema Pt-Ni/ntc aumenta conforme aumenta la cantidad de ciclos de activación, esto se puede atribuir a que se elimina el Ni presente en el material dejando poroso el material lo que facilita la reacción.

El electrocatalizador Pt-Fe/ntc con 2000 ciclos de activación superó la potencia generada por el electrocatalizador comercial, ya que generaron potencias de 365 y 359  $\text{mWcm}^{-2}$ , respectivamente. Por otro lado, el electrocatalizador Pt-Ni/ntc con 1000 ciclos de activación no fue mayor a la del electrocatalizador comercial, ya que este generó una potencia de alrededor de 221.64  $\text{mWcm}^{-2}$ . Cabe destacar que la diferencia de composición de los materiales sintetizados respecto al electrocatalizador comercial es muy grande debido al porcentaje de Pt presente en cada uno de los materiales. Aunque el sistema de níquel no supere las potencias generadas por el electrocatalizador comercial se vuelve muy atractivo debido a su bajo contenido de platino. Las comparaciones de los dos electrocatalizadores sintetizados Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc con el electrocatalizador comercial Pt/C se muestran en la Tabla 28.

**Tabla 28.** Comparaciones de las densidades de potencia de los electrocatalizadores sintetizados con el electrocatalizador comercial.

<b>Electrocatalizador</b>	<b>Densidad de potencia (mW/cm<sup>2</sup>)</b>
Pt-Fe/ntc 2000 ciclos	365.00
Pt-Ni/ntc 1000 ciclos	221.64
Pt/C	359.00

## VI. CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis, se sintetizaron satisfactoriamente dos electrocatalizadores bimetalicos Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc para su aplicación como cátodos en una celda de combustible tipo PEM. El rendimiento de los electrocatalizadores fueron evaluados antes y después de aplicar ciclos de activación en medio ácido, generando la mejora en la actividad electrocatalítica debido a la redisolución del metal menos noble en el electrocatalizador bimetalico. Un incremento del área electroquímicamente activa con el numero de ciclos de 1.2 veces mas para el sistema de Fe y de 18.5 veces mas para el sistema de Ni después de 2000 y 1000 ciclos de activación, respectivamente; lo que sugiere la optimización de los sitios catalíticos de Pt. La densidad de potencia obtenida con el electrocatalizador Pt-Fe/ntc con 2000 ciclos de activación comparado con el electrocatalizador comercial Pt/C fue de 101.67% y el de Pt-Ni/ntc con 1000 ciclos de activación fue de 85.57%. Sin embargo, la cantidad de Pt es muy baja en los electrocatalizadores sintetizados comparado con el 20% de Pt del electrocatalizador comercial, estos porcentajes fueron de 5 y 2.68% para Pt-Fe/ntc y Pt-Ni/ntc, respectivamente. Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que estos electrocatalizadores son buenos candidatos para remplazar al electrocatalizador comercial, por las potencias obtenidas y el bajo contenido de platino.

## VII. REFERENCIAS

1. Raya, I. P.; Ellis, M. W.; Hernandez-Guerrero, A.; Elizalde-Blancas, F., Modeling the effect of membrane conductivity on the performance of alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources* **2016**, *307*, 898-906.
2. Cheng, Y.; Jiang, S. P., Advances in electrocatalysts for oxygen evolution reaction of water electrolysis-from metal oxides to carbon nanotubes. *Progress in Natural Science: Materials International* **2015**, *25* (6), 545-553.
3. Wu, Y.; Zang, J.; Dong, L.; Zhang, Y.; Wang, Y., High performance and bifunctional cobalt-embedded nitrogen doped carbon/nanodiamond electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions in alkaline media. *Journal of Power Sources* **2016**, *305*, 64-71.
4. Vorokhta, M.; Khalakhan, I.; Václavů, M.; Kovács, G.; Kozlov, S. M.; Kúš, P.; Skála, T.; Tsud, N.; Lavková, J.; Potin, V.; Matolínová, I.; Neyman, K. M.; Matolín, V., Surface composition of magnetron sputtered Pt-Co thin film catalyst for proton exchange membrane fuel cells. *Applied Surface Science* **2016**, *365*, 245-251.
5. Guterman, V. E.; Belenov, S. V.; Pakharev, A. Y.; Min, M.; Tabachkova, N. Y.; Mikheykina, E. B.; Vysochina, L. L.; Lastovina, T. A., Pt-M/C (M = Cu, Ag) electrocatalysts with an inhomogeneous distribution of metals in the nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (3), 1609-1626.
6. Lee, E.; Kwon, Y.-U., Multi-component electrocatalyst for low-temperature fuel cells synthesized via sonochemical reactions. *Ultrasonics Sonochemistry* **2016**, *29*, 401-412.
7. Zhang, B.-W.; Zhang, Z.-C.; Liao, H.-G.; Gong, Y.; Gu, L.; Qu, X.-M.; You, L.-X.; Liu, S.; Huang, L.; Tian, X.-C.; Huang, R.; Zhu, F.-C.; Liu, T.; Jiang, Y.-X.; Zhou, Z.-Y.; Sun, S.-G., Tuning Pt-skin to Ni-rich surface of Pt<sub>3</sub>Ni catalysts supported on porous carbon for enhanced oxygen reduction reaction and formic electro-oxidation. *Nano Energy* **2016**, *19*, 198-209.
8. Zaleska-Medynska, A.; Marchelek, M.; Diak, M.; Grabowska, E., Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Advances in Colloid and Interface Science* **2016**, *229*, 80-107.
9. Huang, H.; Wang, X., Recent progress on carbon-based support materials for electrocatalysts of direct methanol fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (18), 6266-6291.
10. Shao, Y.; Liu, J.; Wang, Y.; Lin, Y., Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19* (1), 46-59.
11. Bharti, A.; Cheruvally, G., Influence of various carbon nano-forms as supports for Pt catalyst on proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources* **2017**, *360*, 196-205.
12. Mo, J.; Dehoff, R. R.; Peter, W. H.; Toops, T. J.; Green Jr, J. B.; Zhang, F.-Y., Additive manufacturing of liquid/gas diffusion layers for low-cost and high-efficiency hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (4), 3128-3135.
13. Mani, A.; Holdcroft, S., Highly temperature dependent mass-transport parameters for ORR in Nafion<sup>®</sup> 211. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *651* (2), 211-215.
14. Pullamsetty, A.; Sundara, R., Investigation of catalytic activity towards oxygen reduction reaction of Pt dispersed on boron doped graphene in acid medium. *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, *479*, 260-270.
15. Taylor, S.; Fabbri, E.; Levecque, P.; Schmidt, T. J.; Conrad, O., The Effect of Platinum Loading and Surface Morphology on Oxygen Reduction Activity. *Electrocatalysis* **2016**, 1-10.

16. Kuttiyiel, K. A.; Choi, Y.; Sasaki, K.; Su, D.; Hwang, S.-M.; Yim, S.-D.; Yang, T.-H.; Park, G.-G.; Adzic, R. R., Tuning electrocatalytic activity of Pt monolayer shell by bimetallic Ir-M (M=Fe, Co, Ni or Cu) cores for the oxygen reduction reaction. *Nano Energy*.
17. Ou, L., The origin of enhanced electrocatalytic activity of Pt–M (M = Fe, Co, Ni, Cu, and W) alloys in PEM fuel cell cathodes: A DFT computational study. *Computational and Theoretical Chemistry* **2014**, *1048*, 69-76.
18. Lim, T.; Kim, O.-H.; Sung, Y.-E.; Kim, H.-J.; Lee, H.-N.; Cho, Y.-H.; Kwon, O. J., Preparation of onion-like Pt-terminated Pt–Cu bimetallic nano-sized electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Journal of Power Sources* **2016**, *316*, 124-131.
19. Wang, X.; Zhang, L.; Gong, H.; Zhu, Y.; Zhao, H.; Fu, Y., Dealloyed PtAuCu electrocatalyst to improve the activity and stability towards both oxygen reduction and methanol oxidation reactions. *Electrochimica Acta* **2016**, *212*, 277-285.
20. Li, M.; Lei, Y.; Sheng, N.; Ohtsuka, T., Preparation of low-platinum-content platinum–nickel, platinum–cobalt binary alloy and platinum–nickel–cobalt ternary alloy catalysts for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* **2015**, *294*, 420-429.
21. Cetinkaya, A. Y.; Ozdemir, O. K.; Koroglu, E. O.; Hasimoglu, A.; Ozkaya, B., The development of catalytic performance by coating Pt–Ni on CMI7000 membrane as a cathode of a microbial fuel cell. *Bioresource Technology* **2015**, *195*, 188-193.
22. Mohanraju, K.; Kirankumar, P. S.; Cindrella, L.; Kwon, O. J., Enhanced electrocatalytic activity of Pt decorated spinals (M<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M = Mn, Fe, Co)/C for oxygen reduction reaction in PEM fuel cell and their evaluation by hydrodynamic techniques. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, *794*, 164-174.
23. Zhang, J.; Zhang, L.; Bezerra, C. W. B.; Li, H.; Xia, Z.; Zhang, J.; Marques, A. L. B.; Marques, E. P., EIS-assisted performance analysis of non-noble metal electrocatalyst (Fe–N/C)-based PEM fuel cells in the temperature range of 23–80°C. *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (6), 1737-1743.
24. Mohanraju, K.; Cindrella, L., One-pot surfactant-free synthesis of high surface area ternary alloys, PtMCo/C (M = Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) with enhanced electrocatalytic activity and durability for PEM fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (22), 9320-9331.
25. Yang, H.; Ko, Y.; Lee, W.; Züttel, A.; Kim, W., Nitrogen-doped carbon black supported Pt–M (M = Pd, Fe, Ni) alloy catalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *Materials Today Energy* **2019**, *13*, 374-381.
26. Suh, W.-k.; Ganesan, P.; Son, B.; Kim, H.; Shanmugam, S., Graphene supported Pt–Ni nanoparticles for oxygen reduction reaction in acidic electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (30), 12983-12994.
27. Rosado, G.; Verde, Y.; Valenzuela-Muñiz, A. M.; Barbosa, R.; Miki Yoshida, M.; Escobar, B., Catalytic activity of Pt-Ni nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes for the oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (48), 23260-23271.
28. Kumar, P. R.; Suryawanshi, P. L.; Gumfekar, S. P.; Bhanvase, B. A.; Sonawane, S., Sonochemical synthesis of Pt-Co/C electrocatalyst for PEM fuel cell applications. *Surfaces and Interfaces* **2018**, *12*, 116-123.
29. Sandström, R.; Hu, G.; Wågberg, T., Compositional Evaluation of Coreduced Fe–Pt Metal Acetylacetonates as PEM Fuel Cell Cathode Catalyst. *ACS Applied Energy Materials* **2018**, *1* (12), 7106-7115.
30. Liu, J.; Li, Y.; Wu, Z.; Ruan, M.; Song, P.; Jiang, L.; Wang, Y.; Sun, G.; Xu, W., Pt<sub>0.61</sub>Ni/C for High-Efficiency Cathode of Fuel Cells with Superhigh Platinum Utilization. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (26), 14691-14697.

31. Hoshi, Y.; Tada, E.; Nishikata, A.; Tsuru, T., Effect of potential cycling on dissolution of equimolar Pt–M (M: Co, Ni, Fe) alloys in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta* **2012**, *85*, 268-272.
32. Chaisubanan, N.; Maniwan, W.; Hunsom, M., Effect of heat-treatment on the performance of PtM/C (M = Cr, Pd, Co) catalysts towards the oxygen reduction reaction in PEM fuel cell. *Energy* **2017**, *127*, 454-461.
33. Zheng, F.-S.; Liu, S.-H.; Kuo, C.-W., Ultralow Pt amount of Pt–Fe alloys supported on ordered mesoporous carbons with excellent methanol tolerance during oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (4), 2487-2497.
34. Xiong, L.; Manthiram, A., Nanostructured Pt–M/C (M=Fe and Co) catalysts prepared by a microemulsion method for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta* **2005**, *50* (11), 2323-2329.
35. Fang, B.; Wanjala, B. N.; Yin, J.; Loukrakpam, R.; Luo, J.; Hu, X.; Last, J.; Zhong, C.-J., Electrocatalytic performance of Pt-based trimetallic alloy nanoparticle catalysts in proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (5), 4627-4632.
36. He, C.; Ma, Z.; Wu, Q.; Cai, Y.; Huang, Y.; Liu, K.; Fan, Y.; Wang, H.; Li, Q.; Qi, J.; Li, Q.; Wu, X., Promoting the ORR catalysis of Pt-Fe intermetallic catalysts by increasing atomic utilization and electronic regulation. *Electrochimica Acta* **2019**, 135119.
37. Yiotis, A. G.; Kainourgiakis, M. E.; Charalambopoulou, G. C.; Stubos, A. K., Microscale characterisation of stochastically reconstructed carbon fiber-based Gas Diffusion Layers; effects of anisotropy and resin content. *Journal of Power Sources* **2016**, *320*, 153-167.
38. Chevalier, S.; Lee, J.; Ge, N.; Yip, R.; Antonacci, P.; Tabuchi, Y.; Kotaka, T.; Bazylak, A., In operando measurements of liquid water saturation distributions and effective diffusivities of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers. *Electrochimica Acta* **2016**, *210*, 792-803.
39. Andrade Guel, M. L.; López López, L. I.; Sáenz Galindo, A., Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas. *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas* **2012**, *43*, 9-18.
40. Lahiri, I.; Lahiri, D.; Jin, S.; Agarwal, A.; Choi, W., Carbon Nanotubes: How Strong Is Their Bond with the Substrate? *ACS Nano* **2011**, *5* (2), 780-787.
41. 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. *Diamond and Related Materials* **2006**, *15* (9), 1329-1335.
42. Zhu, H.-L.; Bai, Y.-J.; Cui, H.-Z.; Liu, L., Facile synthesis of carbon nanotubes via low temperature pyrolysis of ferrocene. *Journal of Crystal Growth* **2014**, *404*, 44-47.
43. Kruusenberg, I.; Alexeyeva, N.; Tammeveski, K.; Kozlova, J.; Matisen, L.; Sammelselg, V.; Solla-Gullón, J.; Feliu, J. M., Effect of purification of carbon nanotubes on their electrocatalytic properties for oxygen reduction in acid solution. *Carbon* **2011**, *49* (12), 4031-4039.
44. Chiang, Y.-C.; Lin, W.-H.; Chang, Y.-C., The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> oxidation. *Applied Surface Science* **2011**, *257* (6), 2401-2410.
45. Annu, A.; Bhattacharya, B.; Singh, P. K.; Shukla, P. K.; Rhee, H.-W., Carbon nanotube using spray pyrolysis: Recent scenario. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *691*, 970-982.
46. Lavagna, L.; Massella, D.; Pavese, M., Preparation of hierarchical material by chemical grafting of carbon nanotubes onto carbon fibers. *Diamond and Related Materials* **2017**, *80*, 118-124.
47. Sternik, M.; Couet, S.; Łażewski, J.; Jochym, P. T.; Parlinski, K.; Vantomme, A.; Temst, K.; Piekarczyk, P., Dynamical properties of ordered Fe–Pt alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *651*, 528-536.

48. Rodríguez, J. R.; Félix, R. M.; Reynoso, E. A.; Gochi-Ponce, Y.; Gómez, Y. V.; Moyado, S. F.; Alonso-Núñez, G., Synthesis of Pt and Pt-Fe nanoparticles supported on MWCNTs used as electrocatalysts in the methanol oxidation reaction. *Journal of Energy Chemistry* **2014**, *23* (4), 483-490.
49. Urchaga, P.; Baranton, S.; Coutanceau, C., Changes in COchem oxidative stripping activity induced by reconstruction of Pt (111) and (100) surface nanodomains. *Electrochimica Acta* **2013**, *92*, 438-445.
50. Guerin, S.; Hayden, B. E.; Lee, C. E.; Mormiche, C.; Owen, J. R.; Russell, A. E.; Theobald, B.; Thompsett, D., Combinatorial Electrochemical Screening of Fuel Cell Electrocatalysts. *Journal of Combinatorial Chemistry* **2004**, *6* (1), 149-158.
51. Maillard, F.; Eikerling, M.; Cherstiouk, O. V.; Schreier, S.; Savinova, E.; Stimming, U., Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility. *Faraday Discussions* **2004**, *125* (0), 357-377.