



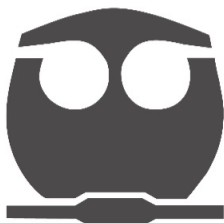
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

“SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS
DE $O_{s_x}Ru_y$ PARA SU APLICACIÓN COMO
ELECTROCATALIZADOR DE LA RRO Y LA ROH”

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA

PRESENTA
ÁNGELA GABRIELA SELVA OCHOA

CDMX 2021





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente: Profesor: Gustavo Tavizón Alvarado

Vocal: Profesor: Aurora de los Ángeles Ramos Mejía

Secretario: Profesor: Edgar Jesús Borja Arco

1er SUPLENTE: Profesor: Marco Polo Jiménez Segura

2° SUPLENTE: Profesor: Luis Alejandro Díaz Flores

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 212, Edificio F, Facultad de Química, Ciudad Universitaria,
Col. Copilco, Del. Coyoacán, CDMX, México, C.P. 04510.

Asesor del tema:

Sustentante:

Dr. Edgar Jesús Borja Arco

Ángela Gabriela Selva Ochoa



“Síntesis Asistida por
Microondas de Os_xRu_y
para su aplicación como
electrocatalizador de la
RRO y la ROH”

Ángela Gabriela Selva Ochoa

Agradecimientos

Agradezco a la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México, por acogerme durante mis años de estudio y permitirme llegar al punto en el que ahora me encuentro, siendo pilar fundamental de mi formación.

Al Departamento de Superación Académica de la Facultad de Química, quien apoyó y promovió financieramente la realización de esta tesis mediante el Subprograma 127 “Formación Básica en Investigación”.

Agradezco profundamente a mi profesor y tutor de tesis Dr. Edgar Jesús Borja Arco, por abrirme las puertas de su laboratorio y brindarme todo el apoyo, conocimiento y ayuda posible. Doy gracias por el tiempo que invirtió en mi formación, por su escucha y paciencia.

Al Maestro Javier Su, quien me ayudó, orientó y apoyó durante el trabajo en el laboratorio y especialmente el tratamiento de datos de rayos X de este proyecto.

A los miembros del jurado por su orientación y ayuda en la mejora de este trabajo.

Agradecimientos personales

Doy un agradecimiento especial a mi familia, por siempre estar ahí para motivarme y apoyarme en lo que fuera necesario. A mi mamá Lolita por todo lo que me da y me enseña con su gran humanidad, a mi papá Miguel quien, con su forma tan peculiar de ser, siempre me ha ayudado a buscar ser mejor y aprender siempre más; a mi hermano Cabo por guiarme, inspirarme y ayudarme cada vez que lo necesito.

Quiero agradecer a mi pequeña familia materna, a Natalia, Juan, Sofi y especialmente a Alí, por ayudarme siempre en todos mis proyectos con su gran creatividad y arte.

Agradezco a Jacqueline, por ser más que mi amiga, mi hermana, por escucharme y compartir conmigo los momentos alegres y amargos de la vida.

A Max, por ser mi gran amigo, por siempre escucharme, ayudarme, hacerme reír y permitirme crecer y mejorar como ser humano. Agradezco además a sus bellos padres, quienes siempre me han acogido con cariño. Gracias Sr. Raúl, por su tiempo y apoyo en esta tesis.

Quiero agradecer a mis grandiosos amigos de la facultad, a Germán por acompañarme desde primer semestre hasta ahora, a Norma por ser una amiga maravillosa y a Jorge y Wendy, con quienes he formado una amistad sumamente especial y un gran equipo de trabajo.

Agradezco a aquellas personas que aunque ya no se encuentren conmigo, han sido indudablemente parte importante de mí, porque somos pasajeros de la vida. Brindo con esto, un agradecimiento especial a mi hermosa Tía Julia, quien tanto dio al mundo de su vida a cambio de poco, gracias por acompañarme a nacer y ser mi otra “má”; te envío un enorme abrazo donde sea que te encuentres dentro de este inmenso e incomprensible universo. Esta tesis definitivamente queda dedicada a ti.

“Porque es necesario que sepáis todos que los hombres no trabajamos para nosotros sino para los que vienen detrás, y que éste es el sentido moral de todas las revoluciones, y en último caso, el verdadero sentido de la vida”.

Federico García Lorca

El presente trabajo se encuentra publicado en la revista científica *Materials*, bajo la referencia:

Selva-Ochoa, Á.; Su-Gallegos, J.; Sebastian, P.J.; Magallón-Cacho, L.; Borja-Arco, E.
Hydrogen Oxidation and Oxygen Reduction Reactions on an OsRu-Based Electrocatalyst
Synthesized by Microwave Irradiation. *Materials* **2021**, *14*, 5692.

<https://doi.org/10.3390/ma14195692>

Además puede ser consultado al final de este documento

Resumen

El presente trabajo de tesis muestra la síntesis de un electrocatalizador bimetalico de OsRu a través de un método rápido y eficiente mediante la irradiación de microondas.

A lo largo del contenido se muestra la caracterización morfológica, estructural y electroquímica del material obtenido, donde se tiene un electrocatalizador altamente prometedor que muestra una actividad catalítica dual, tanto hacia la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH), como hacia la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en medio ácido.

El material se caracteriza morfológica y estructuralmente a través del uso de técnicas como FT-IR, difracción de rayos X, EDS y SEM, resultados que indican en conjunto la obtención de un material conformado por nanopartículas de Os y Ru aparentemente depositadas sobre estructuras más grandes de carbono en forma de esponja, pero igualmente de orden nanométrico.

El estudio de la actividad electrocatalítica del material se hace en H₂SO₄ 0.5 M a través de la técnica de disco rotatorio, empleando voltamperometrías cíclicas y voltamperometrías de barrido lineal, a fin de obtener los parámetros cinéticos para las reacciones de interés. El desarrollo experimental de la parte electroquímica se hace mediante el estudio de dos formulaciones de tintas electrocatalíticas, con el objetivo de observar su influencia sobre las curvas de polarización. De esta manera, se estudia la reacción de reducción de oxígeno (tanto en ausencia como en presencia de metanol) y la reacción de oxidación de hidrógeno, donde los

estudios muestran que el material tiene la capacidad de catalizar ambas reacciones, soportando contaminantes como el metanol, a altas concentraciones (2.0 M), durante la RRO.

La combinación de estas propiedades indican que el electrocatalizador sintetizado tiene características atractivas que lo vuelven viable para ser utilizado en celdas de combustible tipo PEM y de metanol directo, tanto en el ánodo como en el cátodo.



Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1. Celdas de combustible	4
2.1.1. Definición de una celda de combustible	4
2.1.2. Historia de las celdas de combustible	5
2.1.3. Clasificación de las celdas de combustible	8
2.1.4. Componentes de una celda de combustible tipo PEM	11
2.1.5. Funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM	16
2.1.6. Importancia de las celdas de combustible	18
2.1.7. Desventajas de las celdas de combustible tipo PEM	20
2.2. Fundamentos químicos y termodinámicos	23
2.2.1. Reacción de oxidación de hidrógeno	23
2.2.2. Reacción de reducción de oxígeno	25
2.2.3. Eficiencia teórica de la celda de combustible	28
2.2.4. Pérdidas de potencial en las celdas de combustible	30
2.3. Electroquímica: Cinética al electrodo	34
2.3.1. Velocidad de reacción al electrodo	34
2.3.2. Modelo de Butler-Volmer	37

2.3.3. Aproximaciones de la ecuación de Butler-Volmer	45
2.3.4. Fenómenos de transporte de masa	47
2.4. Síntesis de electrocatalizadores	48
2.4.1. Generación de nanopartículas	50
2.4.3. Desarrollo previo de nanopartículas de Os y Ru	53
3. Justificación	57
4. Objetivos	60
4.1. Objetivo general	60
4.2. Objetivos particulares	60
5. Hipótesis	62
6. Desarrollo experimental	64
6.1. Síntesis asistida por microondas	64
6.2. Caracterización morfológica y estructural	65
6.3. Caracterización electroquímica	65
6.3.1. Preparación del electrodo de trabajo	65
6.3.2. Montaje de la celda electroquímica	66
6.3.3. Activación y limpieza del electrodo de trabajo: voltamperometría cíclica	67
6.3.4. Estudio de la RRO	68
6.3.4.1. Con activación de la superficie electrocatalítica	68
6.3.4.2. Sin activación de la superficie electrocatalítica	68
6.3.5. Estudio de la ROH	69
6.3.5.1. Con activación de la superficie electrocatalítica	69
6.3.5.2. Sin activación de la superficie electrocatalítica	69
6.3.6. Test de durabilidad acelerada (ADT)	70
7. Resultados y discusión	72
7.1. Síntesis asistida por microondas	72

7.2. Caracterización morfológica y estructural	73
7.2.1. FT-IR	73
7.2.2. Difracción de Rayos-X	74
7.2.3. Espectroscopía de dispersión de energía (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM)	77
7.3. Caracterización electroquímica	79
7.3.1. Voltamperometría cíclica	79
7.3.2. Reacción de reducción de oxígeno (RRO)	81
7.3.2.1. Curvas de polarización	81
7.3.2.2. Estimación del mecanismo de reacción de la RRO	83
7.3.2.3. Corrección por transporte de masa: Gráficos de Tafel	85
7.3.2.4. Parámetros electrocinéticos de la RRO	87
7.3.3. Reacción de oxidación de hidrógeno (ROH)	90
7.3.3.1. Curvas de polarización	90
7.3.3.2. Gráficos de Koutecky-Levich	91
7.3.3.3. Corrección por transporte de masa: Gráficos de Tafel	92
7.3.3.4. Parámetros electrocinéticos de la ROH	93
7.3.4. Test de durabilidad acelerada (ADT)	94
8. Conclusiones	97
9. Bibliografía	100
10. Artículo: Hydrogen Oxidation and Oxygen Reduction Reactions on an OsRu-Based Electrocatalyst Synthesized by Microwave Irradiation	109

Índice de tablas

Tabla 1. Pendientes de Tafel teóricas para distintos mecanismos y condiciones cinéticas de la ROH asumiendo $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ y un coeficiente de transferencia de carga $\alpha = 0.5$	25
Tabla 2. Parámetros cinéticos y potenciales a circuito abierto para la RRO en ausencia y presencia de metanol de los materiales $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a $25\text{ }^\circ\text{C}$	54
Tabla 3. Parámetros cinéticos y potenciales a circuito abierto para la ROH en ausencia y presencia de CO de los materiales $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a $25\text{ }^\circ\text{C}$	54
Tabla 4. Cantidades empleadas para la preparación de las tintas electrocatalíticas	66
Tabla 5. Programas de perturbación aplicados para la activación, limpieza y caracterización de la superficie electrocatalítica del material OsRu y Pt	68
Tabla 6. Resultados cristalográficos obtenidos para el material OsRu sintetizado: parámetros de red y tamaño del cristalito con sus respectivas desviaciones estándar. Se consideró el grupo puntual $P6_3/mmc$ con un factor de ocupación de 1 para ambas fases	75
Tabla 7. Composición química del electrocatalizador de OsRu sintetizado, obtenida mediante EDS	77

Tabla 8.	Parámetros cinéticos y potenciales a circuito abierto de la RRO en ausencia y presencia de metanol del material OsRu en H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ a 25 °C	88
Tabla 9.	Parámetros cinéticos y potenciales a circuito abierto de la ROH del material OsRu en H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ a 25 °C	93

Índice de figuras

Figura 1. Prototipo de la celda de combustible desarrollada por Grove	6
Figura 2. Celda de combustible del programa Apolo	7
Figura 3. Tipos de celdas de combustible, sus reacciones y temperaturas de operación	10
Figura 4. Esquema de los componentes de una celda de combustible tipo PEM	12
Figura 5. Estructura química del Nafión®	13
Figura 6. Representación gráfica de los sitios de reacción en el electrodo	14
Figura 7. Principio de funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM	18
Figura 8. Mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno llevada a cabo sobre metales nobles	26
Figura 9. Pérdidas de potencial en una celda de combustible y su curva de polarización resultante	34

Figura 10. Efecto del cambio de potencial en las energías libres de activación estándar de la oxidación y la reducción a) del proceso completo y b) su amplificación cerca del estado de transición	39
Figura 11. El coeficiente de transferencia de carga como indicador de la simetría de la barrera energética de las reacciones. Las líneas punteadas indican el cambio en la curva $O + e^-$ a medida que el potencial se hace más positivo	42
Figura 12. Efecto del coeficiente de transferencia de carga en la simetría de las curvas corriente-sobrepotencial para $O + e^-$ a $T = 298\text{ K}$ y $j_0 = 10^{-6}\text{ A cm}^{-2}$	43
Figura 13. Efecto de la densidad de corriente de intercambio (j_0), en el sobrepotencial requerido para generar densidades de corrientes netas en el sistema, considerando a) $j_0 = 10^{-3}\text{ A cm}^{-2}$, b) $j_0 = 10^{-6}\text{ A cm}^{-2}$ y a) $j_0 = 10^{-9}\text{ A cm}^{-2}$. En todos los casos la reacción considerada es $O + e^-$ a $T = 298\text{ K}$ y $\alpha = 0.5$	44
Figura 14. Gráficos de Tafel de las ramas anódica y catódica de las curvas de corriente-sobrepotencial para $O + e^-$ a $T = 298\text{ K}$, $\alpha = 0.5$ y $j_0 = 10^{-6}\text{ A cm}^{-2}$	47
Figura 15. Comparación de gradientes de temperatura entre el calentamiento en a) un baño de aceite y b) mediante irradiación de microondas	51
Figura 16. Representación esquemática de la celda electroquímica empleada	67
Figura 17. Material de OsRu sintetizado a 180 °C mediante irradiación de microondas	72
Figura 18. Espectros IR de los precursores Os ₃ (CO) ₁₂ y Ru ₃ (CO) ₁₂ , así como del material OsRu sintetizado a través de irradiación de microondas	74
Figura 19. Difractograma del material de OsRu sintetizado mediante microondas y su correlación con los patrones de Os, Ru, grafito, grafeno, OG y GI	76

Figura 20. Imágenes de los mapeos elementales de (a) Ru, (b) Os, (c) C y (d) O con (e) las imágenes superpuestas, de un (f) área seleccionada en el material OsRu	78
Figura 21. Micrografías SEM del electrocatalizador OsRu sintetizado a 180 °C mediante irradiación de microondas con ampliaciones de (a) ×30, (b) ×100, (c) ×200 y (d) ×350	79
Figura 22. Voltamperogramas cíclicos del electrocatalizador de OsRu obtenidos en H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ a una velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹ para las tintas de la RRO (—) y la ROH (---)	80
Figura 23. Curvas de polarización de la reacción de reducción de oxígeno (a) con activación y (b) sin activación de la tinta electrocatalítica de OsRu en ausencia (—) y presencia (-·-) de metanol 2 mol L ⁻¹ empleando como electrolito H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ y obtenidas a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹	82
Figura 24. Gráficos de Koutecky-Levich experimentales de la reacción de reducción de oxígeno para las tintas preparadas del material OsRu (con VC y sin VC en ausencia y presencia de metanol 2.0 mol L ⁻¹) en H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ comparados con los obtenidos teóricamente para un proceso de 2e ⁻ y 4e ⁻	84
Figura 25. Gráficos de Tafel de la reacción de reducción de oxígeno en el material OsRu para las tintas electrocatalíticas sin activación (---) y con activación en ausencia (—) y presencia de metanol 2.0 M (-·-)	86
Figura 26. Curvas de polarización de la reacción de oxidación de hidrógeno con activación (—) y sin activación previa (---) de la tinta electrocatalítica de OsRu obtenidas en H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ como electrolito y a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹	90
Figura 27. Gráficos de Koutecky-Levich experimentales de la reacción de oxidación de hidrógeno para las tintas preparadas del material OsRu con VC y sin ella en H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ comparados el teórico para un proceso de 2e ⁻	91

Figura 28. Gráficos de Tafel de la reacción de oxidación de hidrógeno en el material OsRu para las tintas electrocatalíticas con activación (—) y sin activación previa (---)	92
Figura 29. Pruebas de estabilidad mediante voltamperogramas cíclicos sucesivos a 50 mV s ⁻¹	95



1. Introducción

El creciente consumo energético actual, combinado con los estragos causados al medio ambiente por la actividad humana, han tomado un papel de suma relevancia para la investigación científica; diversos grupos de investigación se han enfocado en la creación y mejoramiento de alternativas energéticas más limpias y eficientes que logren sustituir el uso desmedido de fuentes de energía de recursos no renovables con alta emisión de contaminantes y gases de efecto invernadero.

Entre las alternativas energéticas más destacadas se ha procurado el aprovechamiento de fuentes de energía renovables, como son el caso de la energía solar, eólica, hidráulica, mareomotriz, entre otras. Sin embargo, su uso no ha sido capaz de abastecer la demanda energética mundial, la cual mostró un incremento en el consumo de energías primarias del 2.9% para el 2018, donde del total sólo el 4.0% correspondía a fuentes de energías renovables; además las emisiones de carbono presentaron un crecimiento del 2.0%.^[1] Esto muestra que el sector energético debe ir acrecentando sus esfuerzos por disminuir las emisiones de carbono al ambiente y promover el uso de tecnologías energéticas sustentables.

En la búsqueda de opciones energéticas amigables con el ambiente, ha surgido el interés en las celdas de combustible, ya que éstos son dispositivos electroquímicos capaces de convertir la energía química de un combustible en energía eléctrica de forma directa con nulas o bajas emisiones de contaminantes. De éstas, las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell) han destacado

por su simplicidad, viabilidad y gran versatilidad de aplicaciones que tienen en sistemas portátiles, estacionarios y automotrices.^[2,3] No obstante, a pesar de estas grandes ventajas, su uso se ha visto limitado por los altos costos de los electrocatalizadores comúnmente empleados a base de Pt, y su corta vida útil por el envenenamiento que sufren ante contaminantes comunes como el CO presente en el hidrógeno proveniente del reformado de hidrocarburos;^[4] es así que el desarrollo de nuevos electrocatalizadores toma un papel sustancial para el avance y uso de las celdas de combustible.

Ante estos hechos, la búsqueda de electrocatalizadores plantea poder superar las desventajas que se tienen, para ello, se han aprovechado las cada vez más versátiles propiedades de los materiales nanoparticulados donde se requiere un método de síntesis eficiente, selectivo y con altos rendimientos, por lo que la síntesis asistida por microondas juega un papel esencial en este desarrollo.^[5]

De esta manera, la mejora de las celdas de combustible permite tener alternativas energéticas sustentables que disminuyan el impacto nocivo que el ser humano ha tenido en el planeta.



2. Antecedentes

2.1. Celdas de combustible

2.1.1. Definición de una celda de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir de forma directa y continua, la energía química presente en un combustible (usualmente hidrógeno) y un oxidante (usualmente oxígeno) en energía eléctrica, a través de la reacción electroquímica entre éstos.^[3,5]

El principio de funcionamiento es similar al de una batería, se tiene un electrodo positivo y uno negativo donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas, y un electrolito entre ellos que permite la conducción iónica. Sin embargo, en las celdas de combustible esto ocurre de manera continua mientras los reactivos sean suministrados, por lo que contrario a las baterías comunes, las celdas podrían ser usadas indefinidamente (mientras sus componentes no se degraden), ya que su vida útil no queda limitada por el consumo de los reactivos involucrados en la reacción electroquímica contenidos en ella (descarga), sino que éstos se proporcionan de forma externa.^[3]

Cabe destacar que la generación de energía eléctrica se realiza convencionalmente a través del aprovechamiento del calor generado mediante la quema de combustibles fósiles, donde se llevan a cabo distintos pasos de transformaciones energéticas. Dicho proceso se ve limitado

por el ciclo de Carnot, en donde una máquina para transformar energía calorífica en energía mecánica funcionando bajo condiciones ideales, presenta inevitablemente pérdidas energéticas a consecuencia de la segunda ley de la termodinámica, en donde parte de la energía suministrada se disipa en calor que no puede ser aprovechado y es transferido a un cuerpo con menor temperatura teniendo un aumento en la entropía; es así que se tienen pérdidas en energía que no pueden ser aprovechadas y por lo tanto la eficiencia del proceso se ve comprometida. Es así que la máxima eficiencia (η_{max}) que se puede obtener depende de la diferencia en temperatura que haya entre el reservorio de calor (T_1) y la del cuerpo donde una fracción de éste se disipa (T_2), como se muestra en la Ec. 1.

$$\eta_{max} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1)$$

Por lo que en un motor de combustión interna la transformación energética tiene distintos pasos para llegar a obtener energía eléctrica los cuales consisten en:

1. Transformación de la energía química del combustible en calor al quemarlo.
2. El calor generado calienta un reservorio de agua para convertirlo en vapor.
3. El vapor acciona una turbina, transformando la energía térmica en trabajo.
4. La energía mecánica mueve los conductores de un generador produciendo una fuerza electromotriz.

En contraste, en las celdas de combustible, el proceso de obtención de energía eléctrica ocurre de forma directa de energía química a eléctrica, por lo que no se ve limitado por el ciclo de Carnot, implicando que es posible lograr una transformación energética significativamente más eficiente.^[3,6]

2.1.2. Historia de las celdas de combustible

El planteamiento intelectual de la celda de combustible se remonta a 1838, donde el abogado y científico Sir William Grove (padre de la celda de combustible), desarrolló un esquema de una celda de combustible (Figura 1). En 1839 es cuando Grove crea la primer celda de

combustible, donde descubre que empleando un catalizador adecuado se podía llevar a cabo el proceso de electrólisis inversa (formar agua a partir de hidrógeno y oxígeno), obteniendo con ello electricidad. Posteriormente, en 1842 desarrolló un stack de 50 celdas de combustible, a lo que denominó como “batería voltaica gaseosa”.

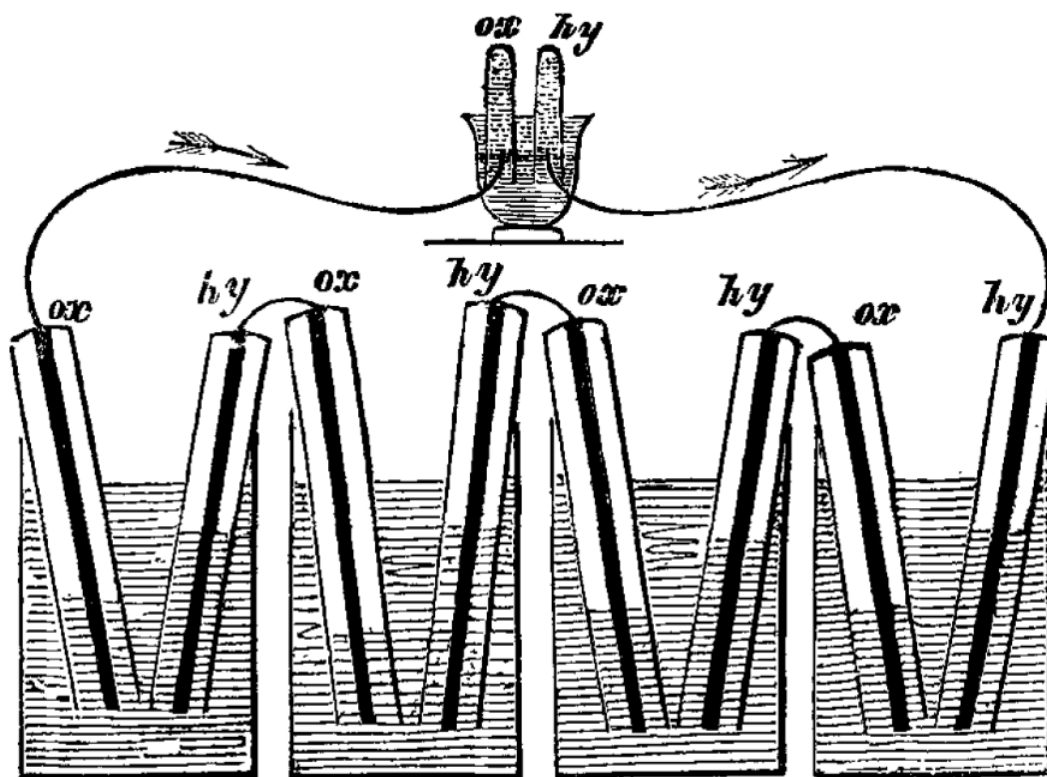


Figura 1. Prototipo de la celda de combustible desarrollada por Grove.^[7]

Este descubrimiento permaneció prácticamente inexplorado durante casi un siglo, cuando en 1937 Francis T. Bacon comenzó a estudiar el desarrollo de celdas de combustible funcionales, logrando crear a finales de la década de 1950 un stack de 40 celdas capaz de generar 5 kW.

Con estos precedentes, General Electric inventó la primera celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC) a principios de los 60s gracias al trabajo de Thomas Grubb y Leonard Niedrach; dispositivos que fueron aprovechadas por la NASA en las naves empleadas en el marco de la carrera espacial en el programa Gemini; sin embargo, debido a los inconvenientes encontrados, fueron reemplazadas en el programa Apolo por

las celdas de combustible alcalinas construidas por Pratt y Whitney basadas en la patente de Bacon (Figura 2).

El uso de las celdas de combustible se vio limitado a proyectos espaciales debido a los altos costos de producción, no siendo sino hasta finales de la década de 1980 e inicios de los 90s que Ballard Power Systems se interesó por estudiar las celdas de combustible como generadores de energía eléctrica para un mayor número de aplicaciones. Con esto se reenforzó la atención en las PEMFC. En 1989 Perry Energy Systems en conjunto con Ballard, logró propulsar un submarino de forma satisfactoria con el uso de esta tecnología. Así en 1993 Ballard Power Systems las empleó para operar autobuses y Energy Partners en carros de pasajeros. Ante esto, la industria automotriz comenzó a estudiar la construcción de vehículos impulsados por celdas de combustible, trayendo la promesa de una revolución energética.

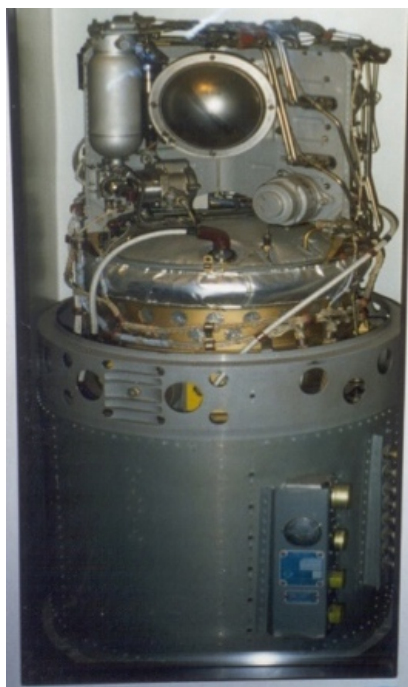


Figura 2. Celda de combustible del programa Apolo (obtenida del National and Space Museum).

Actualmente el interés en las celdas de combustible ha ido creciendo, su investigación y desarrollo se ha intensificado en distintos institutos y universidades a lo largo de todo el mundo con el objetivo de hacer rentable su uso y poder tener energía de forma limpia y

sustentable, aumentando así las distintas patentes en referencia a este tema. Incluso ahora se han hecho distintas rutas carreteras con estaciones de hidrógeno en distintas partes del mundo gracias a la iniciativa del gobierno canadiense de crear la primer carretera de hidrógeno.^[3,5]

2.1.3. Clasificación de las celdas de combustible

Las celdas de combustible se clasifican usualmente en función del electrolito empleado, puesto que éste determina en gran manera las condiciones operacionales de la celda, como la temperatura, presión, catalizador y aplicaciones en las que se puede usar. La clasificación que se tiene en función del electrolito es:^[3]

a) Celdas de combustible alcalinas (AFCs, Alkaline Fuel Cells)

Emplean KOH como electrolito, ya sea a altas concentraciones (85 % peso) para altas temperaturas de operación (250 °C) o a concentraciones menores (35-50 % peso) para temperaturas de operación bajas (<120 °C). En éstas, el electrolito está contenido en una matriz de asbesto usualmente y pueden emplearse una amplia variedad de electrocatalizadores (como Ag, Ni, óxidos metálicos y metales nobles). Presentan intolerancia a la presencia de CO₂ por la formación de precipitados de carbonatos que inhabilitan el funcionamiento de la celda. Su aplicación ha sido principalmente en programas espaciales.

b) Celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones o de membrana electrolítica polimérica (PEMFCs, Proton Exchange membrane fuel cells o Polymer electrolyte membrane fuel cells)

Utilizan como electrolito una membrana polimérica conductora de protones con un espesor menor a 50 µm (usualmente ácido perfluorosulfónico). El catalizador comúnmente empleado es Pt nanoparticulado (2-3 nm) soportado sobre carbono en cargas de aproximadamente 40-60 % peso. Su concentración por área superficial puede variar en dependencia de si se usa en el ánodo (menores cargas) o en el cátodo (mayores cargas) de la celda. Cuando se emplea hidrógeno proveniente del reformado de combustibles, el cual contiene trazas de

CO, se usan aleaciones de Pt-Ru como catalizador. Éstas operan a temperaturas entre 60 y 80 °C. Las diversas ventajas que tiene el uso de un electrolito polimérico, hace de las celdas de combustible tipo PEM una tecnología atractiva para su uso en dispositivos portátiles, automotrices y como fuente de poder a pequeña escala.^[3,5,8]

Dentro de este tipo de celdas, se suelen considerar a las *celdas de combustible de metanol directo (DMFC, Direct methanol fuel cell)*, dado que éstas funcionan con el mismo electrolito que las PEMFCs, a diferencia que en lugar de utilizar H₂ como combustible, usan metanol; sin embargo, en ocasiones son categorizadas como otro tipo de celdas de combustible. La ventaja que las DMFCs plantean es el uso de un combustible líquido sobre uno gaseoso, el cual es más fácil de manipular y almacenar; no obstante se requiere de electrocatalizadores tolerantes a la presencia de metanol en el cátodo y a CO en el ánodo por la generación de éste como intermediario en la oxidación de metanol.

c) Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFCs, Phosphoric acid fuel cells)

Emplean ácido fosfórico a altas concentraciones (~100 %) como electrolito. La matriz que se emplea para retenerlo es usualmente SiC y el electrocatalizador empleado es de Pt en ambos electrodos. La temperatura de operación normalmente se encuentra entre 150-220 °C. Las celdas de combustible de ácido fosfórico son empleadas usualmente como generadores de electricidad estacionaria (200 kW). Actualmente son comercializadas y se tienen múltiples unidades instaladas en todo el mundo.

d) Celdas de combustible de carbonato fundido (MCFCs, Molten carbonate fuel cells)

En estas celdas, el electrolito está compuesto por la combinación de carbonatos alcalinos (Li, Na, K), lo cuales se encuentran retenidos en una matriz de LiAlO₂. Funcionan a altas temperaturas (600-700 °C), ya que de esta forma las sales de los carbonatos se encuentran fundidas presentando una alta conductividad, donde los iones carbonato son los responsables de la conducción iónica. Usualmente no es requerido el uso de metales nobles como catalizadores a temperaturas tan altas de operación. Se pretende poder comercializar este tipo de celdas como una fuente de poder estacionaria.

e) Celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs, Solide oxide fuel cells)

Emplean como electrolito un óxido metálico sólido nanoporoso, usualmente ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 (YSZ). Estas celdas operan a temperaturas de 800 a 1000 °C, donde el proceso de conducción es llevada a cabo por iones oxígeno a través de las vacancias de oxígeno generadas por el dopaje. Su uso se ha enfocado como fuente de poder estacionaria, aunque también se tienen investigaciones de unidades pequeñas para ser empleadas en automóviles como fuente de energía portátil o auxiliar.

En la Figura 3 se resumen las características básicas y los procesos electroquímicos que ocurren en las distintas celdas de combustible.

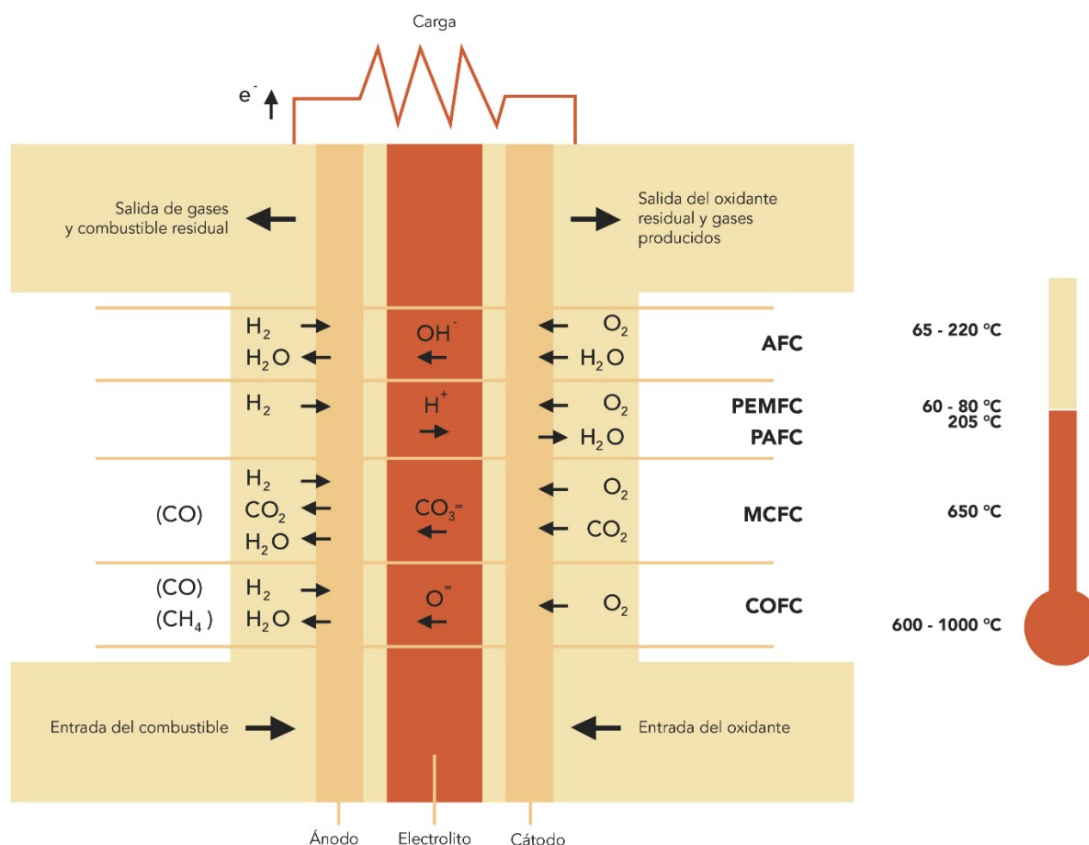


Figura 3. Tipos de celdas de combustible, sus reacciones y temperaturas de operación.^[3]

Como puede observarse, hay múltiples tipos de celdas de combustible; sin embargo, las celdas de combustible tipo PEM han resultado ampliamente atractivas gracias a sus

distinguidas características como es el uso de un electrolito cuasi-sólido, temperaturas de operación bajas, altas densidades de potencia (0.6 W cm^{-2}), sistema compacto y la posibilidad de emplear un combustible líquido, lo que las vuelve un sistema capaz de ser empleado como fuente energética en diversas aplicaciones, desde fuentes de poder en pequeña escala, hasta dispositivos portátiles y sistemas de transporte. Es así que este trabajo se centra en la descripción, estudio y desarrollo de estos dispositivos en particular.

2.1.4. Componentes de una celda de combustible tipo PEM

El componente clave en una celda de combustible tipo PEM es lo que se conoce como ensamble membrana electrodo (MEA, membrane electrode assembly); el cual consiste en una membrana polimérica (donde se lleva a cabo el intercambio iónico) en contacto con el ánodo y el cátodo en ambas caras. Para funcionar, la membrana debe ser capaz de conducir protones de un electrodo a otro y a la vez impedir el paso de los gases; mientras que los electrodos deben ser porosos para que los gases lleguen a la interfase entre el electrodo y la membrana, lugar donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas correspondientes. Con el objetivo de soportar el MEA, distribuir los gases óptimamente y coleccionar la corriente de forma externa, se coloca adicionalmente un par de difusores de gas y platos colectores de corriente. En la Figura 4 se muestra un esquema de los componentes de una celda tipo PEM.

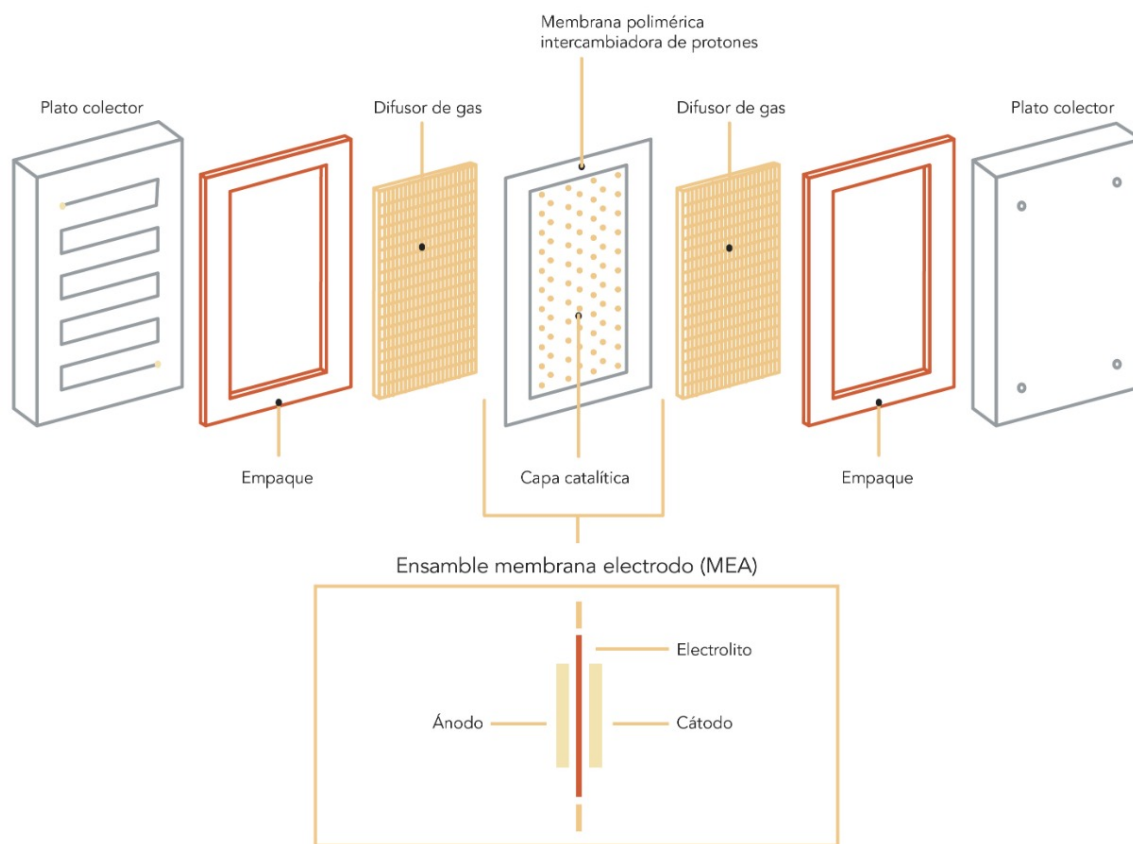


Figura 4. Esquema de los componentes de una celda de combustible tipo PEM.

a) Membrana polimérica intercambiadora de protones

La membrana en las PEMFCs tiene como función principal permitir el transporte de protones del ánodo al cátodo; para ello el material es usualmente un polímero modificado con iones, generalmente grupos sulfónicos que facilitan el transporte de los protones. Además, mantiene separados al combustible del oxidante impidiendo que éstos se mezclen y generen un corto circuito. Finalmente es capaz de mitigar la presencia de contaminantes como oxidantes fuertes o radicales reactivos y soportar altas temperaturas o fluctuaciones en ella. Es así, que el polímero ideal a emplear debe poseer una excelente conductividad protónica, estabilidad química y térmica, baja permeabilidad gaseosa, baja resistencia al agua, fuerza mecánica y flexibilidad, combinado con un bajo costo y alta disponibilidad.^[3,5]

La membrana más ampliamente conocida y empleada es el Nafion®, estructurado por una cadena principal perfluorada, unida mediante un enlace éter a cadenas con un grupo sulfonato,

responsable del intercambio catiónico. La Figura 5 muestra la estructura química de éste. El Nafion® es un copolímero de tetrafluoroetileno y fluoruro de sulfonil viniléter de estructura semicristalina similar al teflón; brindando de forma conjunta dureza y estabilidad a condiciones oxidantes o reductivas, con una importante conductividad protónica (ionómero).

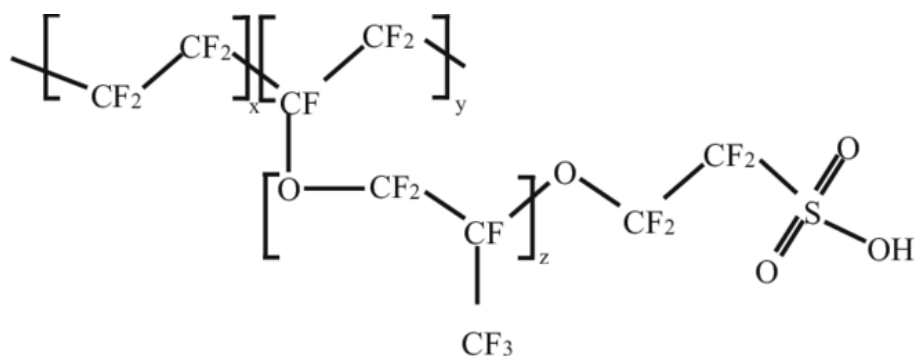


Figura 5. Estructura química del Nafión®.

Gracias a la naturaleza iónica, el extremo de la cadena polimérica es hidrofílica; lo que permite que la membrana absorba altas cantidades de agua, con lo que los dominios iónicos se hinchan y forman canales a través de los cuales se mueven los iones. La conductividad en la membrana incrementa con el incremento de agua hasta un punto crítico, donde posteriormente debido a la disminución de la concentración de los protones, la conductividad disminuye.^[5]

b) Electrodo

En una celda de combustible, los electrodos están hechos esencialmente por una capa delgada de electrocatalizador soportada en un sustrato poroso eléctricamente conductor.

Es a través de la superficie del catalizador que ocurren los procesos electroquímicos, donde interviene la participación de los reactivos gaseosos, electrones y protones; por lo que los electrodos deben ser materiales porosos a través de los cuales lleguen los gases a adsorberse en la superficie del electrocatalizador, deben permitir el libre flujo de electrones entre el catalizador y el sustrato para poder ser conducidos a los circuitos eléctricos y finalmente debe tener un contacto adecuado con el ionómero para que los protones puedan

ser intercambiados. Por otra parte, es importante que el agua generada en el cátodo pueda ser removida de forma efectiva y no se entorpezca el acceso del oxígeno al electrodo. Es así que en los electrodos se encuentra la conjugación de tres distintas fases, las cuales se representan en la Figura 6; donde se observa que se requiere de espacios vacíos a través de los cuales pasen los gases, el catalizador sólido y el ionómero que conducirá los protones.

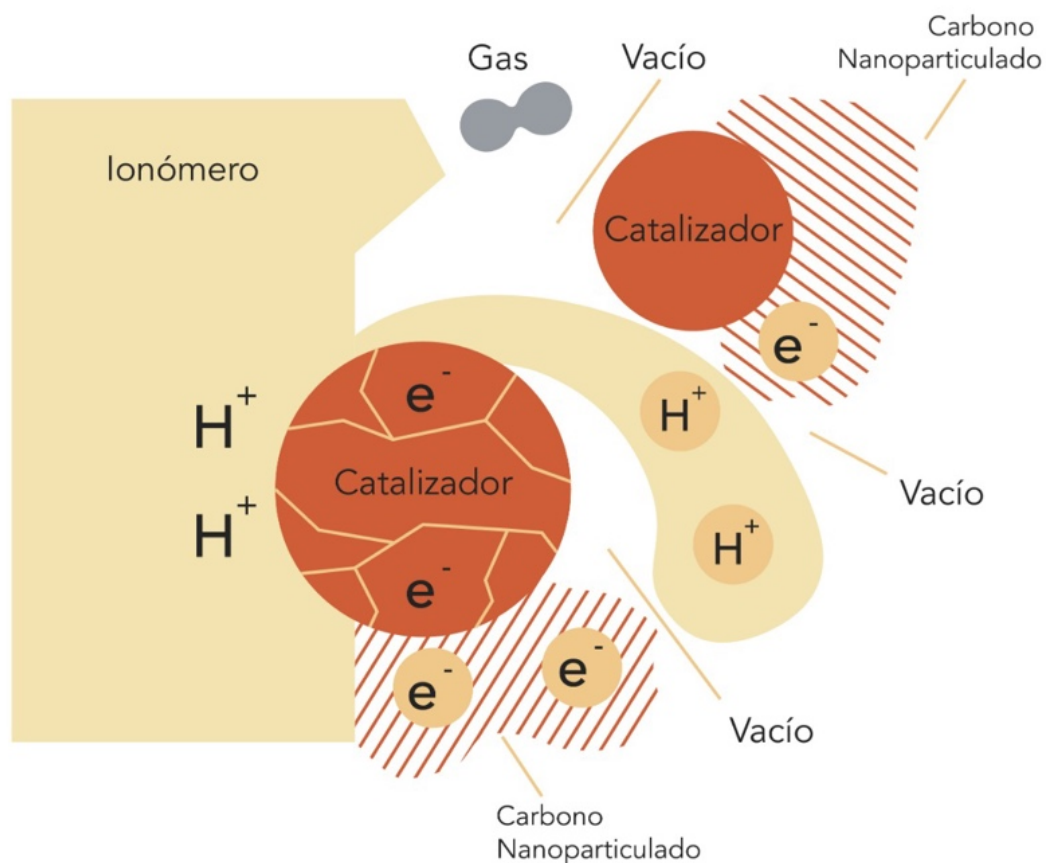


Figura 6. Representación gráfica de los sitios de reacción en el electrodo.^[3]

El catalizador mayormente empleado en las celdas de combustible tipo PEM tanto para el ánodo como para el cátodo ha sido el Pt nanoparticulado (< 4 nm), el cual es dispersado típicamente sobre polvos de carbono (~ 40 nm, Vulcan XC72R); disminuyendo así la cantidad de Pt utilizada (10-40%) y maximizando el área de contacto entre el electrocatalizador y los reactivos, lo que conlleva a un mejor desempeño de la celda a un menor costo económico.

Usualmente para permitir la unión entre la capa catalítica y la membrana polimérica y formar el ensamble membrana electrodo o MEA, se pueden llevar a cabo dos distintos procesos. El

primero consiste en depositar la mezcla de electrocatalizador soportado sobre la capa difusora (típicamente una fibra de papel carbón o tela de carbono) y después se prensa a altas presiones y temperaturas con la membrana. El segundo método consiste en aplicar la capa de electrocatalizador directamente sobre la membrana por ambas caras de ésta, siendo una cara el ánodo y la otra el cátodo. El proceso de depósito del electrocatalizador ya sea sobre el difusor o sobre la membrana, se puede hacer a través de distintas técnicas (brushing, spreading, spraying, entre otras), buscando tener un espesor delgado y homogéneo.

Recientemente se ha tenido una exhaustiva investigación en el desarrollo de materiales electrocatalizadores que puedan ir sustituyendo el uso de Pt a materiales que presenten mayor tolerancia a contaminantes, prolongando su vida útil y logren disminuir los costos de la celda.

c) Difusor de gas

La capa difusora de gas o difusor de corriente se encuentra entre la capa catalítica y los platos colectores de corriente. Su principal función consiste en difundir los gases reactivos suministrados, a toda el área catalíticamente activa en el MEA y a su vez conectarlo eléctricamente con los platos colectores de corriente para cerrar el circuito eléctrico. Además, permite que el agua generada en la capa catalítica sea conducida hacia el exterior y no impida el transporte de los gases. Finalmente, es capaz de conducir el calor generado por las reacciones electroquímicas hacia los platos colectores y brindarle soporte al MEA. Es por ello que un difusor de gas debe ser lo suficientemente poroso para permitir el flujo tanto de gases como de agua yendo hacia direcciones contrarias y ser un buen conductor tanto térmico como eléctrico lo suficientemente rígido para brindar soporte al MEA y a la vez flexible para mantener un buen contacto eléctrico sobre todas las superficies.^[3]

Los difusores de gas están hechos usualmente de un sustrato poroso a base de carbón como tela de carbono o papel de carbono, con un espesor de entre 0.2 y 0.5 mm con una estructura dual. Tiene una primer capa macro porosa que se encuentra en contacto con el gas suministrado; sirve como colector de corriente y brinda soporte y elasticidad al MEA. Mientras que la segunda capa en contacto con el catalizador está compuesta por polvos de carbono que la

hacen microporosa para proveer un tamaño de poro adecuado que conduzca los gases, y de un agente hidrófobo que remueva el agua del electrodo.^[5]

d) Platos colectores de corriente

Los platos colectores de corriente llevan a cabo la función de distribuir los gases reactivos a través de canales, a la capa de difusión de los electrodos; mientras que a su vez conectan eléctricamente el ánodo y el cátodo. Cuando se tiene un sistema de múltiples celdas conectadas entre sí (stack), reciben el nombre de platos bipolares, donde conectan el ánodo de una celda con el cátodo de la celda adyacente y distribuyen por un lado el combustible y por el otro el oxidante sin que éstos se mezclen. Por otra parte, también son los responsables de expulsar el agua de la celda.

Para poder funcionar adecuadamente, los platos colectores deben ser impermeables a los gases, el material que los constituye debe ser un buen conductor eléctrico, capaz de formar estructuras fuertes para brindar un buen soporte a la celda de combustible, y debe tener una alta estabilidad química y resistencia a la corrosión para soportar el ambiente de la celda como lo son la humedad a pH's menores de 5 y temperaturas de 80 °C o más, puesto que la formación óxidos puede ocasionar envenenamiento de los catalizadores, así como traer consigo un incremento en la resistividad de los platos que disminuya rendimiento de la celda. Aunado a ello, deben ser ligeros, económicos y fácilmente manufacturados.

Los materiales principalmente empleados para los platos bipolares han sido los compósitos poliméricos de grafito y metales como aluminio, acero, titanio o níquel recubiertos por grafito, polímeros conductores, metales nobles, entre otros materiales capaces de soportar las condiciones de operación de la celda.

2.1.5. Funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM

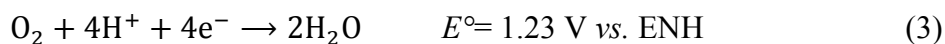
Una celda de combustible funciona mediante el aprovechamiento de la energía generada a través de una reacción electroquímica espontánea entre un combustible (generalmente H₂) y

un oxidante (O₂), catalizada por un electrocatalizador. Para ello, se suministra el combustible de un lado de la celda de combustible, el cual es distribuido a través de los canales de flujo del plato colector de corriente hacia el ánodo. Simultáneamente al otro lado de la celda se proporciona oxígeno del aire, que igualmente es distribuido a través de los canales del plato colector al cátodo.

En el ánodo, el hidrógeno se adsorbe a las partículas de catalizador, con lo que ocurre la oxidación de la molécula, lo que genera protones y electrones a través de la siguiente semi-reacción:



Los protones son transportados a través de la membrana polimérica electrolítica hacia el cátodo, mientras que los electrones viajan mediante un circuito eléctrico externo generando una corriente eléctrica. En el cátodo, los electrones se combinan con los protones de la membrana y el oxígeno suministrado para generar agua, tal como se muestra en la semi-reacción siguiente:



El conjunto de estos procesos se ilustra en la Figura 7.

Finalmente, la reacción electroquímica general de la celda de combustible genera agua, calor y energía eléctrica capaz de ser aprovechada:



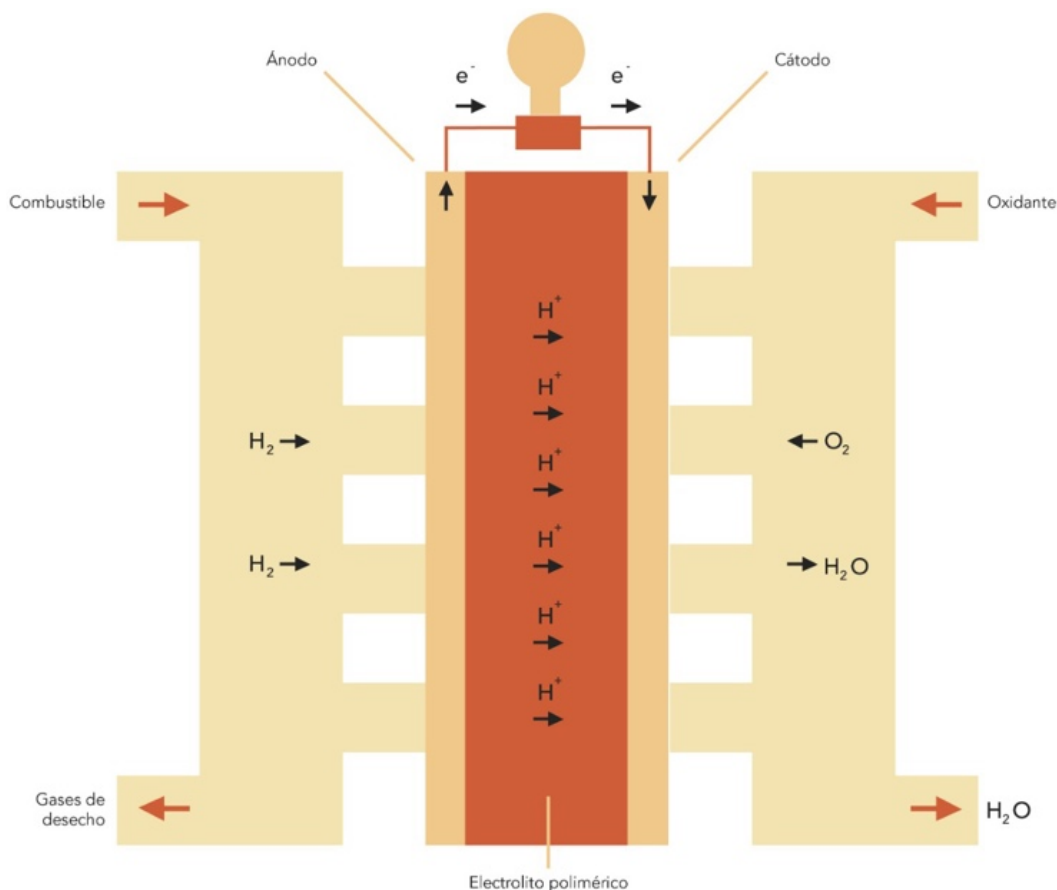


Figura 7. Principio de funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.^[5]

2.1.6. Importancia de las celdas de combustible

Las celdas de combustible se postulan como una prometedora tecnología energética con un amplio espectro de aplicación. Gracias a sus propiedades, se vuelven una alternativa energética sumamente atractiva, las cuales son:

- a) Altas eficiencias

La característica más sobresaliente en las celdas de combustible es que son sistemas altamente eficientes. Como ya se mencionó, su eficiencia no se ve limitada por el ciclo de Carnot como los motores de combustión interna donde teóricamente pueden alcanzar valores de hasta el 52%, mientras que una celda de combustible posee una eficiencia teórica de hasta el 83%. Claramente estos valores resultan ser menores en la práctica; sin embargo, a

pesar de ello las celdas de combustible continúan mostrando mejores resultados en la obtención de energía.

b) Bajas o nulas emisiones

Las celdas de combustible que emplean H₂ como combustible no generan emisiones contaminantes, ya que el único producto de la reacción es agua. Por otra parte, cabe considerar que la generación de H₂ usualmente se obtiene a través del reformado de combustibles fósiles; sin embargo, últimamente se han ido desarrollando tecnologías a través de las cuales se pueda obtener hidrógeno por procesos limpios, tales como la electrólisis del agua o el uso de microorganismos generadores de hidrógeno. Aunado a ello, el cambio de combustible por metanol, aunque sí genera emisiones tales como el dióxido de carbono, son significativamente menores a las que generan los sistemas de obtención de energía convencional, además de no generar gases nocivos tales como los NO_x y SO_x.

c) Sistema silencioso

Las celdas de combustible son sistemas relativamente simples, no poseen componentes mecánicos móviles, por lo que operan de forma silenciosa, lo que las hace ampliamente atractivas.

d) Versatilidad de aplicaciones

Las celdas de combustible pueden ser modificadas tanto en tamaño como en masa en dependencia del uso para el que se tenga planteado, ya sea para altos requerimientos energéticos o bajos requerimientos energéticos. Esto les otorga una gran versatilidad para numerosas aplicaciones, desde usos en transporte como automóviles, bicicletas, scooters, autobuses y aviones; dispositivos portátiles, para proyectos espaciales y como fuente de energía estacionaria.

2.1.7. Desventajas de las celdas de combustible tipo PEM

A pesar de sus múltiples ventajas, la comercialización de las celdas de combustible se ha visto limitada por las barreras técnicas y económicas que presentan, lo que las hace una tecnología poco asequible por el momento dadas las siguientes desventajas:

- a) Infraestructura para la generación, almacenamiento y distribución del hidrógeno

Actualmente se cuenta con tecnología para la producción, almacenamiento, distribución y utilización del hidrógeno, no obstante su impacto no ha logrado ser tal como para competir con la tecnología de los hidrocarburos.

A pesar de la abundancia de este elemento, su adquisición se ve comprometida por los altos costos que ello implica. Usualmente su producción es a partir del reformado con vapor de agua, oxidación parcial o gasificación de combustibles fósiles como el gas natural o el crudo de petróleo; sin embargo aunque estos procesos se utilizan cada vez más, aún requieren de mejoras tanto en la eficiencia energética, como en el impacto al medio ambiente y en los costos que su obtención representa. En este ámbito es entonces que se comienzan a desarrollar y utilizar formas alternativas para obtener el hidrógeno, como lo es la producción por biomasa, a través de ciclos termoquímicos con agua, mediante fotoelectroquímica y fotobiológicamente, permitiendo que la obtención del combustible sea sustentable, limpia y económica, aunque siguen siendo proyectos en desarrollo que requieren ser optimizados.

Por otra parte, es necesario considerar un almacenamiento adecuado del hidrógeno, haciéndolo práctico, económico y seguro. En este aspecto, se cuenta con tecnologías en desarrollo como lo es el almacenamiento a altas presiones de gas, en estado líquido o adsorbido en materiales especiales como hidruros metálico y nanoestructuras de carbono.

b) Altos costos de los materiales y de fabricación

Una de las limitantes con mayor impacto para la posible comercialización de las celdas de combustible es el alto costo que tienen en el mercado. Esto principalmente proviene de los materiales por los cuales están constituidos, donde el Pt empleado en los electrodos y el uso de metales nobles para recubrir los platos colectores lo hacen una tecnología cara, haciendo necesaria la búsqueda de materiales capaces de desempeñar las mismas tareas pero a menores costos.

c) Envenenamiento de los electrocatalizadores y efecto “cross-over”

Otro de los inconvenientes que presentan las celdas de combustible es la pérdida de su desempeño por la presencia de contaminantes tales como lo son el monóxido de carbono, que al adsorberse al Pt inactivan los sitios activos, llegando finalmente a envenenar el catalizador.

Este contaminante procede de las trazas remanentes en el hidrógeno obtenido a través del reformado con vapor, que por ser el proceso más económico para obtener este combustible, es por lo tanto el más usado. Su producción es a partir de la reacción de gas natural con vapor de agua mediante la siguiente reacción:



El gas obtenido es rico en hidrógeno pero tiene cierta cantidad de monóxido de carbono, por lo que se transfiere a otro reactor para hacerlo reaccionar con agua:



Finalmente el gas resultante posee un alto contenido de hidrógeno mezclado con dióxido de carbono y menores cantidades de metano no convertido y monóxido de carbono. Dependiendo de las finalidades de uso, se puede llevar a cabo un proceso de purificación haciendo pasar una corriente del gas sobre catalizadores altamente activos y selectivos para eliminar

las impurezas, obteniendo hidrógeno de ultra alta pureza que por lo tanto tiene costos aún mayores.

Por otra parte, si se reemplaza el uso de H₂ por metanol como combustible, es decir, en las celdas de combustible de metanol directo; durante la oxidación del alcohol a dióxido de carbono ocurren múltiples pasos intermedios, donde diversos intermediarios son formados, entre ellos el monóxido de carbono el cual en gran medida limita la reacción anódica, puesto que es uno de los intermediarios más estables que termina por inactivar los sitios activos del catalizador. Aunado a ello, las DMFC's presentan el efecto "*cross-over*", que consiste en la difusión de moléculas de metanol a través de la membrana electrolítica del ánodo hacia el cátodo, lo que resulta en una seria disminución del potencial eléctrico de la celda, debido a que ocurre una reacción en competencia entre la oxidación del metanol y la reducción del oxígeno.^[9]

Ante estas problemáticas, se mantiene la continua búsqueda de electrocatalizadores capaces de mantenerse activos ante la presencia de CO, pero además para el cátodo de las DMFC's se pretende que sean activos a la reducción de oxígeno pero que no oxiden metanol, es decir, que sean tolerantes a éste.

d) Durabilidad de la celda

El poder contar con una tecnología duradera es uno de los grandes retos que debe ser superado por las celdas de combustible. Se deben buscar en consecuencia materiales duraderos y económicos. Ante ello se requiere de un sistema adecuado para el control de la temperatura y la humedad en la celda de combustible, con el objetivo de evitar la degradación de sus componentes o que los componentes de la celda de combustible sean capaces de tolerar las condiciones a las que puedan ser sometidas. En este ámbito es importante por lo tanto implementar técnicas de análisis que permitan conocer la durabilidad de cada componente.

2.2. Fundamentos químicos y termodinámicos

2.2.1. Reacción de oxidación de hidrógeno

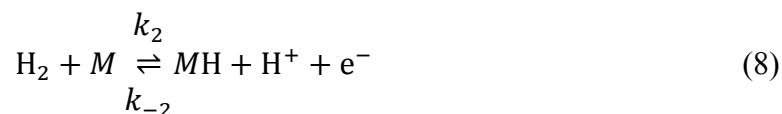
La reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) aconteciendo en el ánodo de la celda de combustible tipo PEM, es usualmente promovida por nanopartículas de metales soportadas en carbono, estos metales suelen ser metales nobles tales como el Pt y el Pd o aleaciones con alguno de ellos.

La reacción consiste en la ruptura de la molécula de hidrógeno para generar protones y electrones; a pesar de ser una reacción relativamente simple, su mecanismo de reacción puede verse afectado en dependencia de la superficie sobre la que se lleva a cabo y las condiciones de pH. El mecanismo generalmente aceptado de la ROH sobre Pt en medio ácido (pH ≈ 0), es el que se muestra a continuación.^[10]

Primeramente ocurre una adsorción de la molécula de hidrógeno sobre el catalizador, ya sea química, conocida como reacción de Tafel:



O electroquímica, conocida como reacción de Heyrovski:



Posteriormente, se lleva a cabo una descarga del átomo adsorbido, conocida como reacción de Volmer:



Las reacciones (7) y (8) pueden suelen llevarse a cabo a distintas velocidades en un material en particular con un electrolito determinado, por lo que el mecanismo de reacción se ve favorecido ya sea por los pasos Tafel/Volmer o Heyrovsky/Volmer.

Otra posibilidad mecanística ocurre cuando la velocidad de las reacciones anteriores son similares, con lo que se lleva a cabo un mecanismo concertado o de descarga directa:



Este proceso puede ser clasificado como irreversible si la constante de reacción k_4 es comparativamente mayor que k_{-4} ; o reversible, si la diferencia entre ellas es suficientemente pequeña para poder ser estudiada mediante la ecuación de Nernst.

Considerando todas las posibilidades en el mecanismo de reacción de la ROH, la Tabla 1 muestra las predicciones teóricas de las pendientes de Tafel posibles para los distintos mecanismos de reacción, considerando una temperatura de 25 °C y asumiendo un coeficiente de transferencia de carga (α) de 0.5.

La ROH llevada a cabo en Pt presenta sobrepotenciales prácticamente despreciables, así como cinéticas rápidas. Esto genera una alta densidad de corriente de intercambio (j_0), de aproximadamente 1 mA cm⁻² a temperatura ambiente en medio ácido, que comparada con la reacción de reducción de oxígeno ($j_0 = 6 \mu\text{A cm}^{-2}$), es sumamente alta. Sin embargo, este material es fácilmente envenenado por la presencia de trazas de CO procedente del reformado con vapor, lo que disminuye drásticamente su actividad catalítica; por lo que la búsqueda de electrocatalizadores anódicos se ve incentivada por el diseño de materiales que además de tener una alta actividad hacia la ROH, presente tolerancia a la presencia de CO.^[5] En este ámbito se han desarrollado diversos electrocatalizadores como lo son materiales a base de Pt en aleación con elementos oxofílicos como Ru, Sn, Mo y W, o con otro

tercer componente como Sn, Ir, Rh, Os, Mo, W, WO₃ o Re, que permiten, por un mecanismo bifuncional estérico y electrónico, disminuir el efecto de envenenamiento por CO,^[11] o promover la oxidación de CO a menores potenciales.^[12]

Tabla 1. Pendientes de Tafel teóricas para distintos mecanismos y condiciones cinéticas de la ROH asumiendo $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un coeficiente de transferencia de carga $\alpha = 0.5$.^[10]

Mecanismo	Paso determinante de la reacción	Isoterma de adsorción	Pendiente de Tafel (mV década ⁻¹)
Descarga directa (reversible)	-	-	30
Descarga directa (irreversible)	-	-	60
Tafel / Volmer	Tafel	Temkin activado	70
Tafel / Volmer	Volmer	Langmuir ($\theta \rightarrow 0$)	120
Heyrovsky / Volmer	Heyrovsky	Temkin activado	70
Heyrovsky / Volmer	Volmer	Langmuir ($\theta \rightarrow 0$)	40
Heyrovsky / Volmer	Volmer	Langmuir ($\theta \rightarrow 1$)	120

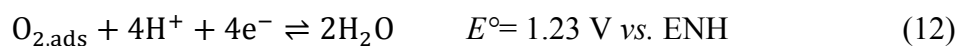
2.2.2. Reacción de reducción de oxígeno

En el cátodo, la lenta cinética de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) genera altos sobrepotenciales ($\sim 400\text{ mV}$), producto de los distintos pasos en el mecanismo de reacción; donde éste de igual manera depende de las condiciones de temperatura, presión del gas reactivo, pH, electrolito, electrocatalizador empleado, entre otros.

El proceso de catálisis en Pt incluye distintas reacciones elementales y paralelas, las cuales se muestran en la Figura 8. En un principio el oxígeno se difunde hasta llegar a la superficie del electrodo donde se adsorbe:



Posteriormente, ocurre la reducción del oxígeno adsorbido sobre la superficie del electrodo. En este caso se tienen dos mecanismos a través de los cuales puede llevarse a cabo. Uno es la formación directa de oxígeno molecular a agua a partir de un intercambio directo de cuatro electrones (mecanismo vía 4 electrones):



La segunda ruta del mecanismo consiste en un intercambio de dos electrones, que da pie a la formación de peróxido de hidrógeno y su posterior reducción a agua (mecanismo vía 2 electrones), en este proceso las reacciones pueden o no ser consecutivas:



Finalmente, los sitios activos de reacción son regenerados mediante la liberación de los productos.

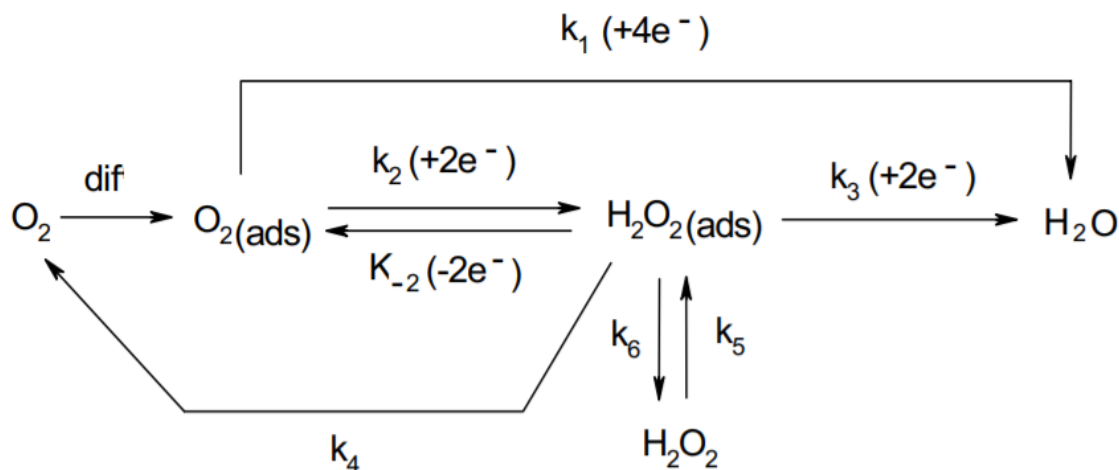


Figura 8. Mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno llevada a cabo sobre metales nobles.^[13]

A manera de obtener mejores eficiencias, es preferible que la electrocatálisis de la RRO se lleve a cabo por el mecanismo directo vía 4 electrones; ya que la reducción incompleta con la formación de H_2O_2 , además de generar pérdidas energéticas en el proceso, el intermediario

formado es capaz de convertirse en especies radicales que dañen los componentes de la celda u oxiden el electrocatalizador en cuestión.

Dado que la cinética lenta de la RRO es una de las limitantes más significativas en el proceso de conversión de energía en una celda de combustible, la búsqueda de materiales alternativos al Pt es una de las prioridades para el mejoramiento de las PEMFC's, ya que es un metal relativamente caro y poco abundante; es así que se tiene como objetivo diseñar materiales que minimicen los sobrepotenciales generados por procesos cinéticos, a la vez que posean una alta conductividad eléctrica, tolerancia a contaminantes comunes como NO_x, SO_x, CO y metanol (en el caso de las celdas de combustible de metanol directo); así como estabilidad química en a las condiciones de operación, es decir, que sean estables en medios predominantemente ácidos, en un intervalo de temperaturas de 20 a 100 °C.

En la práctica se usan nanopartículas de Pt soportadas sobre carbono nanoparticulado con el objetivo de maximizar el área superficial por masa de electrocatalizador, de tal manera que sea posible disminuir la cantidad del metal empleado y maximizar su actividad catalítica; sin embargo, la cinética de la reacción continúa presentando pérdidas de potencial y se llegan a tener problemas de corrosión del material, lo que eventualmente causa su disolución y la formación de agregados de las nanopartículas.^[14]

A manera de superar dichos inconvenientes, se han desarrollado diversas técnicas para modificar y controlar las propiedades morfológicas adoptadas en el electrodo, creando nanoestructuras de Pt con configuraciones multi-dimensionales tal como core-shell, nanotubos,^[15,16] nanodendritas^[17] o nanohilos,^[18] lo cual incrementa la exposición de los sitios activos del electrocatalizador además que permite mejorar su estabilidad al evitar su disolución y agregación. Por otra parte, también se han desarrollado y estudiado una amplia variedad de materiales electrocatalizadores que disminuyen el uso del Pt, ya sea a partir de aleaciones bimetálicas (Pt-M) que buscan incorporar metales de transición abundantes como Ni, Co^[19-21] y Cu^[22] o en aleaciones con metales nobles como Ru,^[23] Pd^[24] o nanohilos de TiO₃ con Au,^[25] lo cual permite mejorar las ventajas catalíticas del Pt y aumentar su durabilidad, a la vez que se disminuyen costos. En este aspecto también se han desarrollado materiales multicomponentes con Pt, como Au-dopado con PtCo, donde a través de la aleación con metales de

transición logran modificar la estructura electrónica del Pt, disminuyendo la energía de enlace con especies de oxígeno, lo que a su vez incrementa la actividad hacia la RRO.^[26] Materiales con óxidos metálicos como Pt/Ta-TiO₂,^[27] Pt/Sb-SnO₂,^[28] Pt/WO₃-G^[29] son diseñados para evitar el uso de soportes de carbono, los cuales presentan problemas de corrosión, generando pérdidas de Pt, lo que consecuentemente disminuye la eficiencia de la celda. O catalizadores de Pt con componentes no metálicos, donde han destacado aquellos que incorporan carbono dopado con nitrógeno como estructura soporte,^[30,31] ya que el nitrógeno incorporado al carbono, debido a su electronegatividad, genera la polarización positiva de los átomos de carbono a su alrededor facilitando la adsorción de las moléculas de oxígeno y acelerando la RRO.^[14]

Dada la escasez y encarecimiento del Pt y la necesidad de promover el uso de las celdas de combustible, maximizando su producción y distribución de forma sustentable, se ha vuelto necesario el desarrollo de materiales electrocatalizadores totalmente libres de Pt, entre los cuales se encuentran materiales con metales nobles como Au, Pd, Ag,^[13] o Ru,^[32] combinación con metales de transición abundantes como Ru-Fe,^[33] compuestos macrocíclicos que emplean metales como Fe o Co con porfirinas, ftalocianinas o algún compuesto orgánico N-heterocíclico que simule sistemas enzimáticos capaces de catalizar la reducción de oxígeno en medio ácido,^[8,34-35] o en MOF's (metal-organic-frameworks).^[36-37]

En este trabajo se muestra el desarrollo de un electrocatalizador de OsRu para llevar a cabo tanto la ROH como la RRO en ausencia y presencia de contaminantes comunes como el metanol en el cátodo, buscando emplearlo como ánodo y/o cátodo en celdas de combustible tipo PEM.

2.2.3. Eficiencia teórica de la celda de combustible

Para una celda de combustible, la reacción general corresponde a la reacción de combustión de hidrógeno:



Este proceso es exotérmico, lo que significa que hay liberación de energía, cuantificada mediante el calor (o entalpía) de la reacción, con un valor de -286 kJ mol^{-1} atribuido al calor de formación del agua a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm de presión:

$$\Delta H = (H_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (H_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(H_f)_{\text{O}_2} = (-286 - 0 - 0) \text{ kJ mol}^{-1} = -286 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (16)$$

Por lo tanto, la energía calorífica del hidrógeno corresponde a la energía (térmica) máxima que podría generarse en una celda de combustible de aprovecharse todo el combustible (H_2) suministrado. Sin embargo, debido a la segunda ley de la termodinámica, una transformación energética lleva con ello la pérdida irreversible de energía (de manera no aprovechable), lo cual se manifiesta con la generación de entropía; en el caso de una celda de combustible la entropía del sistema corresponde a la combustión de hidrógeno con un valor de $-0.63285 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\Delta S = (S_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (S_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(S_f)_{\text{O}_2} = (0.06996 - 0.13066 - 0.20517) \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1} = -0.63285 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (17)$$

Por lo que la porción de entalpía (o energía calorífica del H_2) que puede ser convertida a electricidad (trabajo) en una celda de combustible, corresponde a la energía libre de Gibbs; es decir, que a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm de presión, sólo $237.34 \text{ kJ mol}^{-1}$ de energía son convertidos en forma de trabajo espontáneamente y los $48.68 \text{ kJ mol}^{-1}$ se pierden en forma de calor.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -286 \text{ kJ mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} (-0.63285 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}) = -237.34 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (18)$$

Esta energía expresada en forma de potencial eléctrico corresponde a 1.23 V , de acuerdo con la siguiente ecuación en condiciones estándar:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237.34 \text{ kJ mol}^{-1}}{2 \cdot 96.486 \text{ A s mol}^{-1}} = 1.23 \text{ V} \quad (19)$$

De esta manera, la eficiencia de una celda de combustible estará limitada por la relación entre la energía que puede ser efectivamente usada en forma de energía eléctrica (ΔG) y la

energía suministrada al sistema (ΔH), por lo que el máximo de eficiencia teórica que puede alcanzar una celda de combustible es de 83%, asumiendo que toda la energía libre de Gibbs puede ser convertida en energía eléctrica, como muestra la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237.34 \text{ kJ mol}^{-1}}{286.02 \text{ kJ mol}^{-1}} \cdot 100 = 83\% \quad (20)$$

Sin embargo, no toda la energía libre de Gibbs es transformada en energía eléctrica y experimentalmente lo que se obtiene son los valores de potencial eléctrico de la celda, el cálculo de la eficiencia se puede expresar a partir de ellos mediante la relación del potencial eléctrico obtenido experimentalmente y el correspondiente al calor de combustión de hidrógeno.^[3,5]

$$\eta = \frac{\frac{\Delta G_{\text{exp}}}{nF}}{\frac{\Delta H}{nF}} = \frac{E_{\text{exp}}}{1.482} \quad (21)$$

2.2.4. Pérdidas de potencial en las celdas de combustible

Cuando a una celda de combustible le son suministrados los gases reactivos, se genera una corriente eléctrica, si y sólo si el circuito eléctrico se encuentra cerrado, de lo contrario, no se generará corriente alguna y se mantendrá en un potencial constante, al cual se le denomina potencial a circuito abierto (OCP, *open circuit potential*). Este potencial se espera que sea igual o cercano al potencial teórico de la celda a las condiciones dadas de presión, temperatura y concentración de reactivos, el cual es calculado mediante la diferencia de potencial de las semirreacciones en cada electrodo (potencial de media celda), dado por la siguiente ecuación:

$$E_{\text{teo}}^{\text{OC}} = E_c - E_a \quad (22)$$

Donde E_c y E_a corresponde a las respectivas ecuaciones de Nernst catódica y anódica, dadas por las ecuaciones 23 y 24.^[5]

Para la reacción catódica: $O_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$

$$E_c = E_c^0 + \frac{RT}{4F} \ln (P_{O_2} \cdot [H^+]^4) \quad (23)$$

Y para la reacción anódica: $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$

$$E_a = E_a^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \right) \quad (24)$$

Donde E_c^0 y E_a^0 corresponden a los potenciales estándar catódico y anódico respectivamente, P_{O_2} y P_{H_2} son las presiones parciales (atm) de oxígeno e hidrógeno, $[H^+]$ es la concentración molar de protones (mol L^{-1}), R la constante universal de los gases ($8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), F la constante de Faraday ($96485.3365 \text{ C mol}^{-1}$) y T la temperatura en Kelvin. A condiciones estándar, el OCP teórico de la celda correspondería a 1.23 V, el cual es modificado en dependencia de las condiciones de trabajo de la celda.

Sin embargo, en la práctica, el OCP es significativamente menor al potencial teórico calculado (aproximadamente entre 0.94-0.97 V); lo cual sugiere que hay algunas pérdidas de potencial en la celda, aún cuando no es generada una corriente eléctrica. Cuando el circuito eléctrico es cerrado, se genera una corriente eléctrica y como consecuencia el potencial reversible disminuye debido a pérdidas inevitables, generando con ello lo que se denomina como pérdidas de potencial, polarización o sobrepotencial (η); que es la diferencia entre el potencial del electrodo (E) y el potencial de equilibrio (E_{eq}):

$$\eta = E - E_{eq} \quad (25)$$

La naturaleza de dichos sobrepotenciales depende del factor que lo origine, tales como:^[3]

- a) La cinética de las reacciones electroquímicas.
- b) La resistencia interna iónica y electrónica.
- c) Proceso de acercamiento de los reactivos a los sitios de reacción.

- d) Generación de corrientes internas.
- e) Entrecruzamiento de reactivos (efecto *cross-over*).

Polarización por activación

El comienzo de la reacción electroquímica se da a partir de la generación de una diferencia de potencial con respecto al potencial de equilibrio, la cual se denomina *polarización por activación*. Esta diferencia de potencial requerida para dar inicio a la reacción está asociada con la cinética de la reacción en cuestión; puesto que a menor velocidad de la reacción, será mayor la diferencia de potencial respecto al de equilibrio. En una celda de combustible, estas pérdidas se llevan a cabo tanto en el ánodo como en el cátodo; sin embargo, los sobrepotenciales generados en la reducción de oxígeno son mucho mayores, ya que comparativamente con la reacción de oxidación de hidrógeno es una reacción mucho más lenta.

Pérdidas por entrecruzamiento de reactivos y generación de corrientes internas

La generación de corrientes internas en la celda de combustible es provocada principalmente por el cruce de combustible del ánodo al cátodo. Las pequeñas cantidades que logran ser permeadas reaccionan con el oxígeno en el cátodo, implicando con ello la pérdida de electrones que deberían ser transportados por el circuito externo de la celda. Al difundirse el combustible a través de la membrana polimérica, se están transportando los electrones que dichas moléculas contienen, por lo que esta difusión de combustible es equivalente a la generación de corrientes internas.

Aunque el impacto de estas pérdidas no es sumamente significativa en el funcionamiento de una celda de combustible, ya que la velocidad a la que se consume el hidrógeno en el ánodo es mucho mayor que la velocidad a la que se permea hidrógeno hacia el cátodo; sin embargo, en condiciones de equilibrio o cuando se trabaja a densidades de corrientes bajas, estas pérdidas tienen un efecto drástico en el potencial de la celda.

Pérdidas óhmicas

Las pérdidas óhmicas son causadas por la resistencia intrínseca tanto del flujo de iones en el electrolito, como del flujo de electrones a través de los conductores electrónicos de la celda de combustible. Esta polarización presenta un comportamiento que sigue la ley de Ohm.

Polarización por concentración

La polarización por concentración se debe a la generación de gradientes de concentración, causados por el consumo de reactivo en las inmediaciones del electrodo cuando la reacción electroquímica se lleva a cabo.

El desempeño de una celda de combustible se esquematiza a través de *curvas de polarización* o curvas de descarga, las cuales muestran el potencial de salida de una celda de combustible en función de la densidad de corriente de ésta. De tal manera que es posible observar el potencial real de la celda obtenido experimentalmente y las diversas pérdidas de polarización que generan una caída sobre el OCP.

En la Figura 9 se observa una curva de polarización de una celda de combustible, en la que se muestran las pérdidas de potencial por activación junto con las pérdidas por activación anódicas y catódicas (donde las catódicas tienen un mayor impacto, dada la lenta cinética de la RRO), las pérdidas óhmicas y la polarización por activación.

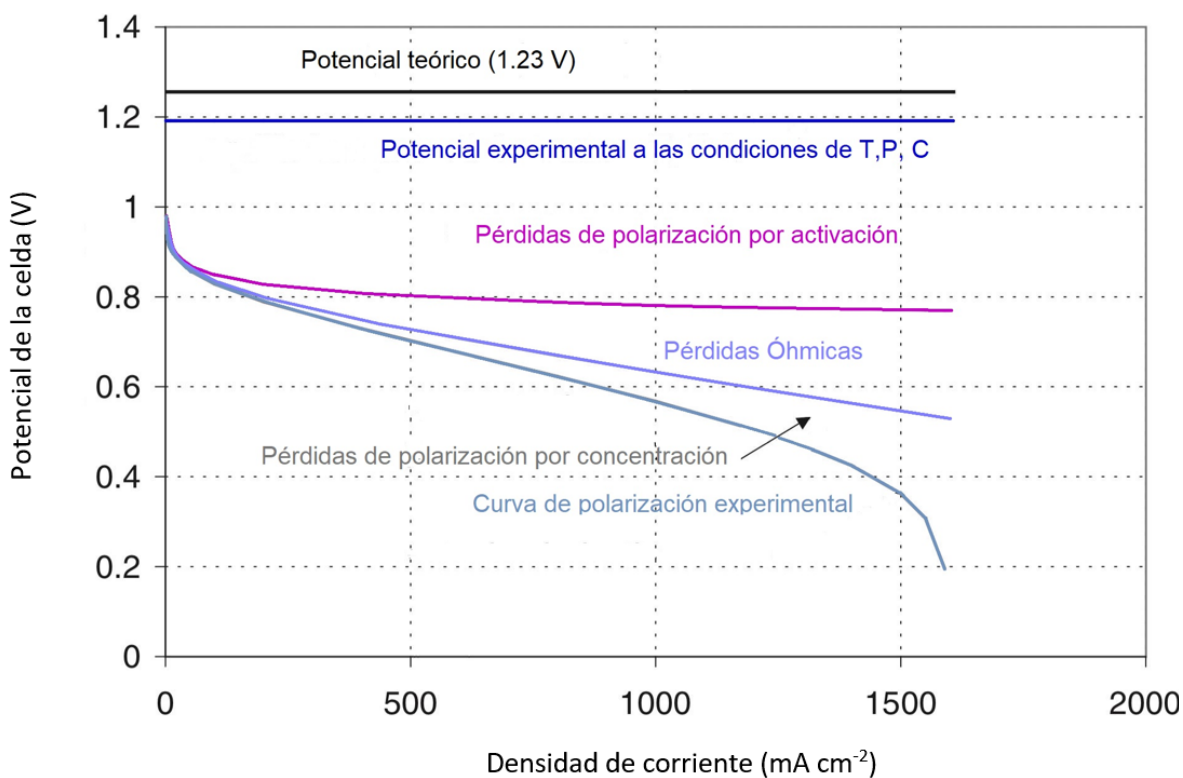


Figura 9. Pérdidas de potencial en una celda de combustible y su curva de polarización resultante.^[3]

2.3. Electroquímica: Cinética al electrodo

2.3.1. Velocidad de reacción al electrodo

El estudio de las reacciones electroquímicas consiste en observar cómo cambian ciertas variables en la celda electroquímica, mientras otras son controladas (usualmente corriente, potencial o concentración).

La cinética de una reacción se estudia a partir del conocimiento de la tasa de conversión o rapidez con la que varía la cantidad de sustancia de una especie en función del tiempo; en el

caso de las reacciones electroquímicas, la rapidez de reacción se relaciona con la cantidad de electrones intercambiados sobre el electrodo, por unidad de tiempo. Sin embargo, experimentalmente no es posible medir los electrones de manera directa, para ello se recurre a magnitudes medibles como lo es la corriente, la cual es la medida de la cantidad de carga que se transfiere por unidad de tiempo.^[38]

$$i(\text{A}) = \frac{dQ}{dt} (\text{C s}^{-1}) \quad (26)$$

Al relacionar la carga con la constante de Faraday ($F = 96485.3365 \text{ C mol}^{-1}$), que indica la cantidad de carga eléctrica en un mol de electrones y la relación estequiométrica de la cantidad de electrones consumida en el electrodo, es posible obtener la cantidad en mol de electrones intercambiados:

$$\frac{Q}{nF} \frac{(\text{C})}{(\text{C mol}^{-1})} = N (\text{mol electrolizados}) \quad (27)$$

Con ello es posible establecer una relación de proporcionalidad entre la corriente y la rapidez de reacción en el electrodo (v), pero dado que este tipo de reacciones se dan en un medio heterogéneo, en vez de llevarse a cabo de manera uniforme en todo el medio de reacción, ocurre únicamente sobre la interfase electrodo-electrolito, por lo que la rapidez de reacción al electrodo es descrita usualmente en unidades de mol s^{-1} por unidad de área, donde j corresponde a la densidad de corriente en A cm^{-2} .^[38]

$$v (\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}) = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (28)$$

Además, en cinética heterogénea es importante considerar las variables que afectan la tasa de conversión de la reacción. Considerando la siguiente reacción al electrodo, compuesta de una serie de pasos que generan la conversión en disolución de la especie oxidada O a su forma reducida R :



Se sabe de manera general que la corriente generada (o rapidez de reacción al electrodo) depende de la rapidez a la que se llevan los procesos de transferencia de masa de la disolución a la superficie del electrodo (migración, difusión y convección), la rapidez de transferencia electrónica en la superficie del electrodo, las reacciones precedentes o posteriores a la transferencia electrónica y las reacciones que se lleven a cabo sobre la superficie del electrodo (adsorción, desorción o electrodeposición). Aunado a ello, la rapidez a la que se lleva a cabo un proceso electroquímico depende del potencial aplicado, donde cada valor de densidad de corriente, j , es generado por un sobrepotencial específico η y los estudios han mostrado que se tiene una relación exponencial entre la corriente y el sobrepotencial, de la siguiente forma:^[38]

$$i = a'e^{\eta/b'} \quad (30)$$

Que se expresa a través de la ecuación de Tafel:

$$\eta = a + b \log i \quad (31)$$

Por otra parte, el modelo cinético a desarrollar de cualquier proceso dinámico debe concordar con la ecuación termodinámica para representar el estado de equilibrio, la cual está caracterizada por la ecuación de Nernst, que relaciona el potencial del electrodo con las concentraciones de las especies participantes, que para el caso general (Reacción 27) sería:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (32)$$

Donde C_O^* y C_R^* corresponden a las concentraciones en el bulbo de la disolución y $E^{0'}$ al potencial formal al equilibrio. Por lo que es importante que los modelos matemáticos cinéticos tomen en cuenta dichas consideraciones.

Primeramente, se considera que la reacción (29) se encuentra en equilibrio. La formación de R tiene una velocidad v_1 , que debe ser proporcional a la concentración superficial de O . La concentración de O queda expresada a la distancia x de la superficie y a un tiempo t

como $C_O(x, t)$, por lo que la concentración en la superficie es $C_O(0, t)$; mientras que k_1 corresponde a la constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y $C_O(0, t)$.^[38]

$$v_1 = k_1 C_O(0, t) = \frac{i_c}{nFA} \quad (33)$$

Dado que la reacción de ida es una reducción, la corriente asociada corresponde a una corriente catódica, i_c , proporcional a v_1 . De la misma manera se tiene una ecuación de velocidad para la reacción inversa (reacción anódica):

$$v_2 = k_2 C_R(0, t) = \frac{i_a}{nFA} \quad (34)$$

donde i_a es el componente anódico de la corriente total. Con lo que la velocidad de reacción neta de conversión de O a R corresponde a:

$$v_{neta} = v_1 - v_2 = k_1 C_O(0, t) - k_2 C_R(0, t) = \frac{i}{nFA} \quad (35)$$

Y con ello se tiene que la corriente total (i) puede ser expresada de la siguiente manera:

$$i = i_c - i_a = nFA[k_1 C_O(0, t) - k_2 C_R(0, t)] \quad (36)$$

En este caso, como ya se mencionó previamente, al ser una reacción heterogénea la velocidad de reacción posee unidades respecto al área interfasial de $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$; y las constantes de velocidad de s^{-1} , ya que las concentraciones están expresadas como concentraciones superficiales (mol cm^{-2}), que difieren de la concentración del bulto.

2.3.2. Modelo de Butler-Volmer

Experimentalmente se sabe que la gran mayoría de las constantes de reacción varían con la temperatura, de tal forma que el $\ln k$ tiene una relación lineal con el inverso de la temperatura. Por lo que las constantes de reacción pueden ser expresadas mediante la ecuación de Arrhenius:^[38]

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (37)$$

Donde E_A corresponde a la *energía de activación* de la reacción y A al *factor de frecuencia* de la probabilidad de superar dicha barrera energética.

La E_A puede ser entendida como un cambio en la energía estándar interna que se tiene de ir de un estado energético de la especie reactiva, a la formación del *estado de transición* o *complejo activado*; y se denomina como *energía estándar de activación* (ΔU^\ddagger). Con ello, la *entalpía estándar de activación* (ΔH^\ddagger), sería igual a $\Delta U^\ddagger + \Delta(PV)^\ddagger$. Pero dado que la reacción se encuentra en fase condensada, el término $\Delta(PV)^\ddagger$ se vuelve despreciable, de tal manera que $\Delta H^\ddagger \approx \Delta E^\ddagger$. Con lo que la ecuación de Arrhenius puede ser expresada como:

$$k = Ae^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (38)$$

Como A tiene la libertad de tomar cualquier valor, si se le atribuye un valor de $A'e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$, de tal manera que se incluya la *entropía estándar de activación* ΔS^\ddagger , con lo que se tiene:

$$k = A'e^{-\frac{(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)}{RT}} = A'e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (39)$$

Donde ΔG^\ddagger corresponde a la *energía libre estándar de activación*, con lo que esta última forma de la ecuación se toma como una forma equivalente de la ecuación de Arrhenius.

Si se considera una simplificación del proceso de reacción, donde sólo se tiene la transferencia de un electrón en la interfase entre la especie O y la especie R sin que se tenga involucrado cualquier otro proceso químico, la ecuación (29) toma la forma:



Suponiendo que los perfiles de la energía libre estándar a lo largo de la coordenada de reacción presentan las formas parabólicas de la Figura 10 (en donde la Figura 10a representa el proceso completo de reacción de reactivos a productos, mientras que la figura 10b es el acercamiento de la región cerca del estado de transición); se toma como referencia del sistema al potencial de equilibrio o su potencial formal del par redox en consideración ($E^{0'}$). La curva superior del lado $O + e^-$ aplicaría cuando el potencial del electrodo fuera igual a $E^{0'}$ y por lo tanto las energías de activación catódica y anódica corresponderían a ΔG_{0c}^\ddagger y ΔG_{0a}^\ddagger respectivamente.^[38]

Si el potencial tiene un cambio de ΔE a un nuevo valor de E , la energía relativa del electrón sobre el electrodo presentaría un cambio de $-F\Delta E = -F(E - E^{0'})$, con lo que la curva de $O + e^-$ se movería de acuerdo a ese cambio hacia arriba (ΔE negativo) o hacia abajo (ΔE positivo), como lo muestra la Figura 10. Esta variación de potencial hace que a su vez el ΔG_a^\ddagger tenga un cambio a ΔG_a^\ddagger , cuya diferencia es una fracción del cambio total de la energía. A esta fracción se le denomina como $1 - \alpha$, donde α es el *coeficiente de transferencia* y posee valores de cero a uno dependiendo de la forma de la zona de intersección. De esta manera, el valor de ΔG_a^\ddagger es:

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_{0a}^\ddagger - (1 - \alpha)F(E - E^{0'}) \quad (41)$$

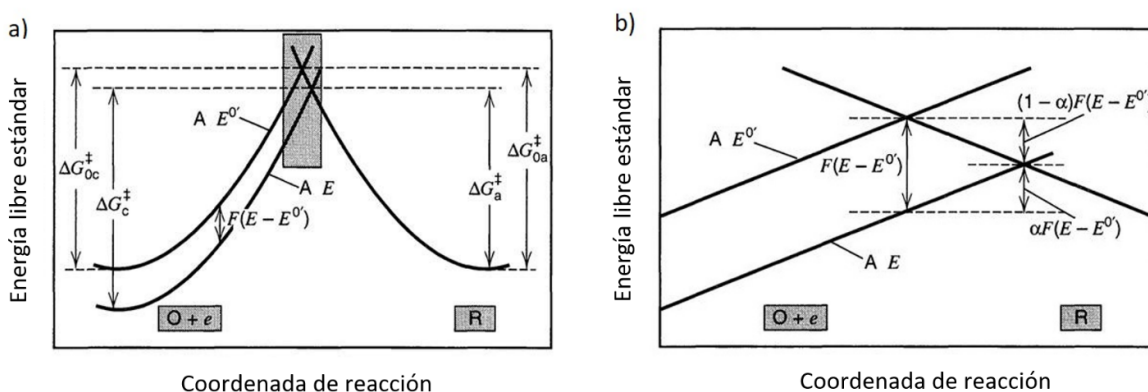


Figura 10. Efecto del cambio de potencial en las energías libres de activación estándar de la oxidación y la reducción a) del proceso completo y b) su amplificación cerca del estado de transición.^[38]

De la misma manera que para la reacción anódica, al potencial E , la barrera catódica, ΔG_c^\ddagger , se ve modificada de ΔG_{0c}^\ddagger por un aumento de $\alpha F(E - E^{0'})$, por lo que su valor es:

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_{0c}^\ddagger + \alpha F(E - E^{0'}) \quad (42)$$

Si se considera que las constantes de velocidad de la reacción al electrodo k_1 y k_2 presentan un comportamiento de Arrhenius, éstas quedarían expresadas como:

$$k_1 = A_1 e^{-\frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT}} \quad (43)$$

$$k_2 = A_2 e^{-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT}} \quad (44)$$

Sustituyendo las energías de activación por (41) y (42), se obtiene:

$$k_1 = A_1 e^{-\frac{\Delta G_{0c}^\ddagger}{RT}} e^{-\frac{\alpha F(E - E^{0'})}{RT}} \quad (45)$$

$$k_2 = A_2 e^{-\frac{\Delta G_{0a}^\ddagger}{RT}} e^{\frac{(1-\alpha)F(E - E^{0'})}{RT}} \quad (46)$$

Es posible observar que los dos primeros factores de cada ecuación son independientes del potencial y son iguales a las constantes de velocidad cuando $E = E^{0'}$.

Si se considera el caso especial en el que la interfase se encuentra en equilibrio con la disolución, donde $C_O^* = C_R^*$. En esta situación, $E = E^{0'}$ y $k_1 C_O^* = k_2 C_R^*$, de tal manera que $k_1 = k_2$. Es decir, que cuando se cumple la condición de equilibrio, las constantes de velocidad toman el mismo valor, y a dicho valor se le conoce como *constante de velocidad estándar*, k^0 , con lo que es posible expresar las constantes de velocidad a otros potenciales, a partir de ella:

$$k_1 = k^0 e^{-\frac{\alpha F(E - E^{0'})}{RT}} \quad (47)$$

$$k_2 = k^0 e^{\frac{(1-\alpha)F(E-E^0')}{RT}} \quad (48)$$

Al sustituir estas expresiones en la ecuación (34), se obtiene la ecuación completa de *corriente-potencial característica*:

$$i = F A k^0 \left[C_O(0, t) e^{-\frac{\alpha F(E-E^0')}{RT}} - C_R(0, t) e^{\frac{(1-\alpha)F(E-E^0')}{RT}} \right] \quad (49)$$

En condiciones de equilibrio, las velocidades de transformación de *O* a *R* y viceversa son iguales, con lo que la corriente neta es igual a cero debido al balance que hay entre las corrientes faradáicas i_c e i_a , las cuales poseen la misma magnitud. Bajo estas condiciones, esa corriente es expresada como *corriente de intercambio*, i_0 , mediante:

$$i_0 = F A k^0 C \quad (50)$$

Ya que en este caso $C_O^* = C_R^* = C$. Con lo cual se observa que la corriente de intercambio es proporcional a k^0 y puede ser usualmente sustituida por ésta en las ecuaciones cinéticas de tal manera que:

$$i = i_0 \left[e^{-\frac{\alpha F(E-E^0')}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha)F(E-E^0')}{RT}} \right] \quad (51)$$

Esta ecuación, conocida como la *ecuación de Butler-Volmer*, es de gran relevancia para el estudio cinético de reacciones al electrodo; que además, al trabajar con i_0 , en lugar de k^0 , la corriente puede ser descrita en función del sobrepotencial, η , en lugar del potencial formal:

$$i = i_0 \left[e^{-\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha)F \eta}{RT}} \right] \quad (52)$$

Además, para poder despreciar los efectos de transporte de masa, experimentalmente se mantiene la disolución en agitación, de tal manera que las concentraciones en la superficie

del electrodo sean las mismas que en el bulto de la disolución y por lo tanto se simplifique el estudio cinético empleando la ecuación de Butler-Volmer, la cual es válida cuando i es menor que el 10% de la menor de las corrientes límites, $i_{l,c}$ o $i_{l,a}$.

Usualmente, la corriente se normaliza por unidad de área y se trabaja en función de *densidades de corriente de intercambio*, j_0 .^[38]

De esta manera, para obtener información de la reacción electroquímica sobre el electrodo, usualmente se recurre al uso de gráficos de corriente como función del potencial (curvas de polarización).

Coefficiente de transferencia de carga

El coeficiente de transferencia de carga (α), es un parámetro cinético experimental que expresa la medida de la simetría de la barrera de energía de la reacción. Puede ser entendido a través de la geometría que se tiene en la región de la intersección de las reacciones electroquímicas representadas en la Figura 10. Si la intersección de las curvas de la especie oxidada y reducida es simétrica, $\alpha = 0.5$; de otra manera, $0 \leq \alpha \leq 0.5$ o $0.5 < \alpha \leq 1$, como se muestra en la Figura 11.^[6,38]

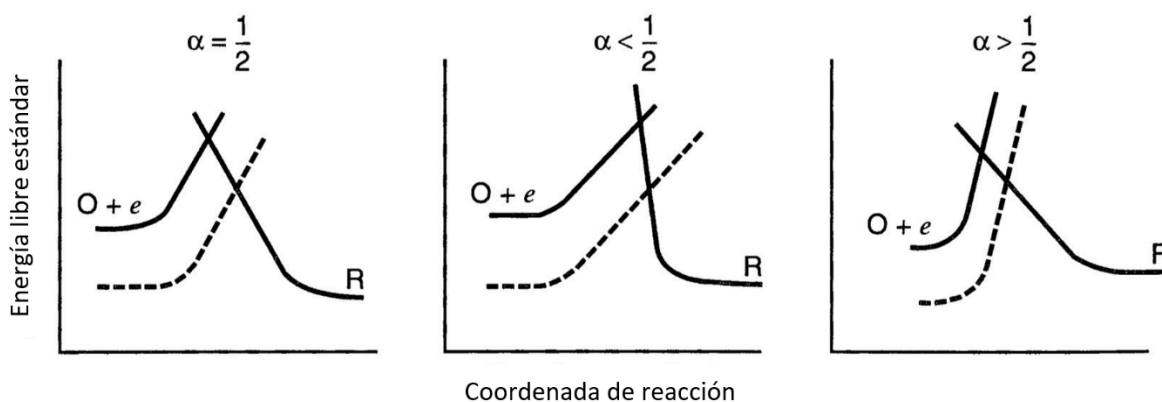


Figura 11. El coeficiente de transferencia de carga como indicador de la simetría de la barrera energética de una reacción electroquímica. Las líneas punteadas indican el cambio en la curva $O + e^-$ a medida que el potencial se hace más positivo.^[38]

En la mayoría de los sistemas, α posee un valor entre 0.3 y 0.7 y usualmente es aproximado a 0.5; de tal manera que la suma de los coeficientes de transferencia de carga anódico y catódico den como resultado la unidad. Sin embargo, al ser un parámetro experimental, la suma de éstos no necesariamente otorga dicho resultado.^[6,38]

Físicamente, el coeficiente de transferencia de carga representa una fracción del cambio total de la energía en la reacción electroquímica. En la Figura 12, es posible observar el efecto que tiene el coeficiente de transferencia de carga en la simetría de las curvas de corriente-sobrepotencial, donde se considera una densidad de corriente de intercambio de 10^{-6} A cm^{-2} para cada curva.^[6,38]

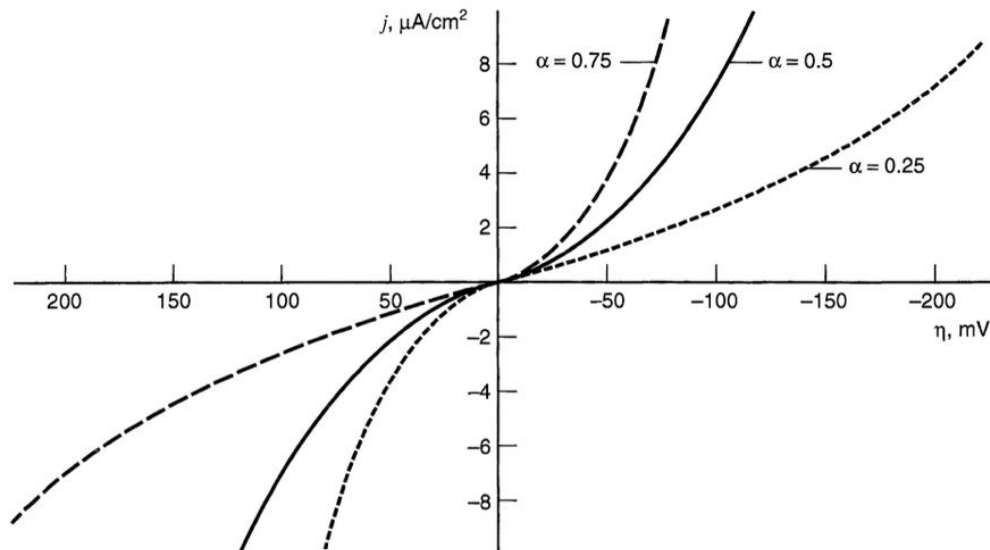


Figura 12. Efecto del coeficiente de transferencia de carga en la simetría de las curvas corriente-sobrepotencial para $\text{O} + \text{e}^-$ a $T = 298$ K y $j_0 = 10^{-6}$ A cm^{-2} .^[38]

Como se aprecia en las curvas de corriente-sobrepotencial (donde los valores negativos de sobrepotencial corresponden a la polarización catódica y los positivos a la polarización anódica), para $\alpha = 0.5$ las reacciones anódica y catódica se ven afectadas de la misma manera ante la polarización del electrodo, por lo que la curva es simétrica respecto al origen. Para valores de α menores a 0.5 (p.e., 0.25), a una corriente dada, la polarización requerida para la reacción anódica es comparativamente menor que para la reacción catódica; mientras que para valores mayores a 0.5 (p.e., 0.75), el efecto es inverso y se requiere menor polarización para la reacción catódica que para la anódica.

Densidad de corriente de intercambio

La densidad de corriente de intercambio (j_0) es un parámetro de gran importancia en las reacciones electroquímicas. Dado que tiene una relación de proporcionalidad directa con la constante de reacción, significa que mientras menor sea el valor de j_0 , la cinética de la reacción será más lenta y será requerido un mayor sobrepotencial para generar una corriente; mientras que ante una mayor j_0 , la cinética de la reacción será mayor. En la Figura 13 se observa la influencia que tienen distintos valores de j_0 en la densidad de corriente neta del sistema considerando un $\alpha = 0.5$. Es posible observar, que ante altos valores de densidad de corriente de intercambio, el sistema genera corrientes altas sin necesidad de aplicar altos sobrepotenciales, mientras que cuando la densidad de corriente de intercambio es pequeña, la transferencia de carga es muy baja y no se genera una corriente significativa, sino hasta que es aplicado un gran sobrepotencial. En resumen, la densidad de corriente de intercambio es una medida de la habilidad de un sistema para generar una corriente sin una pérdida energética significativa por activación.^[38]

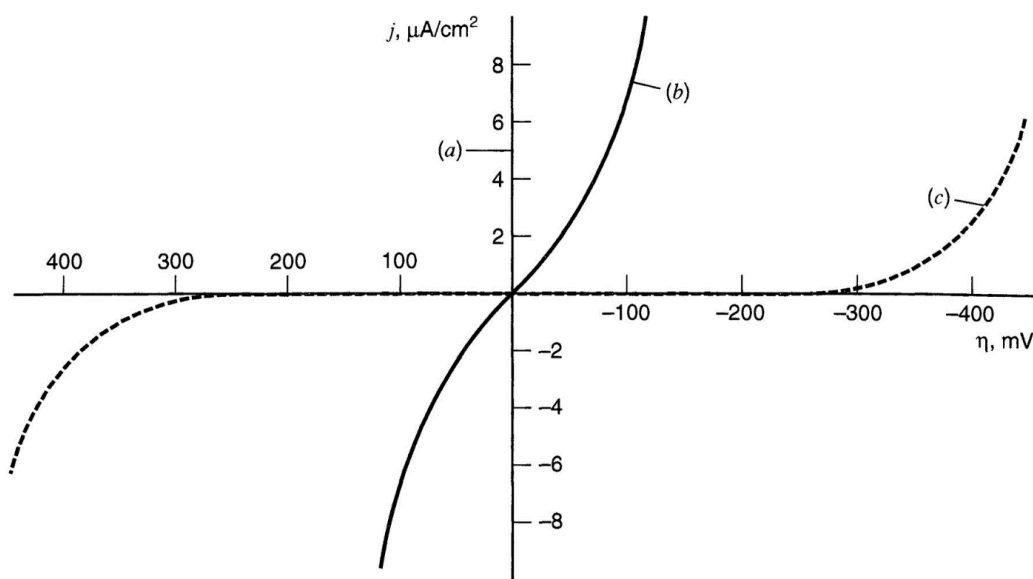


Figura 13. Efecto de la densidad de corriente de intercambio (j_0), en el sobrepotencial requerido para generar densidades de corrientes netas en el sistema, considerando a) $j_0 = 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$, b) $j_0 = 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ y c) $j_0 = 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$. En todos los casos la reacción considerada es $\text{O} + \text{e}^-$ a $T = 298 \text{ K}$ y $\alpha = 0.5$.^[38]

2.3.3. Aproximaciones de la ecuación de Butler-Volmer

a) Bajos valores de sobrepotencial

En una función exponencial e^x , a valores pequeños de x , la función puede ser aproximada a $1 + x$; por lo que a valores suficientemente pequeños de η , la ecuación (52) puede ser expresada como:

$$i = -i_0 \frac{F}{RT} \eta \quad (53)$$

Con lo que se observa que la corriente neta tiene una dependencia lineal con el sobrepotencial en un corto intervalo de potenciales cercanos al E_{eq} . La relación $-\frac{\eta}{i}$ tiene unidades de resistencia y usualmente es denominada como la *resistencia de transferencia de carga* (R_{TC}), que es igual a $\frac{RT}{Fi_0}$. Esta puede ser evaluada experimentalmente y sirve como parámetro indicativo de la facilidad cinética de la reacción, donde esta se aproxima a cero mientras mayor sea k^0 .

b) Altos valores de sobrepotencial

Para valores altos de η (tanto positivos como negativos, uno de los términos exponenciales en la ecuación (52) se vuelve despreciable.

Para altos sobrepotenciales negativos, la semirreacción de reducción tiene un aporte mucho mayor a la corriente neta, de tal manera que $e^{-\frac{\alpha F \eta}{RT}} \gg e^{\frac{(1-\alpha)F \eta}{RT}}$ y la ecuación se aproxima a:

$$i = i_0 e^{-\frac{\alpha F \eta}{RT}} \quad (54)$$

Y para el caso de altos sobrepotenciales positivos, la ecuación (52) toma la forma:

$$i = i_0 e^{\frac{(1-\alpha)F \eta}{RT}} \quad (55)$$

Obteniendo la forma logarítmica de las ecuaciones y despejando el sobrepotencial se obtiene para la rama catódica:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (56)$$

Y para el término anódico:

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i \quad (57)$$

Con lo que a partir de dicho rearrreglo, se obtienen la forma de Tafel de la ecuación (31) requerido para satisfacer el modelo cinético.

Las constantes empíricas de Tafel (a y b), pueden ser ahora identificadas. Para sobrepotenciales negativos como:

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i_0 \quad b = -\frac{2.3RT}{\alpha F} \quad (58)$$

Y para sobrepotenciales positivos como:

$$a = -\frac{2.3RT}{(1-\alpha)F} \log i_0 \quad b = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)F} \quad (59)$$

Es posible observar el comportamiento de Tafel cuando la reacción inversa del proceso considerado contribuye con menos del 1% de la corriente total. Cuando la cinética al electrodo es lenta y se requiere de un sobrepotencial significativo por activación, es posible observar una buena relación de Tafel, lo cual resalta que un comportamiento tipo Tafel es un indicador para procesos cinéticos *totalmente irreversibles*. Los sistemas que caen en esa categoría, sólo permiten un flujo de corriente significativo a altos sobrepotenciales, cuando el proceso faradaico es unidireccional y químicamente irreversible.

Los *gráficos de Tafel*, $\log i$ vs. η , son una herramienta ampliamente utilizada para la evaluación de los parámetros cinéticos α , i_0 y b . De manera general, se tiene una rama anódica

con pendiente de $\frac{(1-\alpha)F}{2.3RT}$ y una rama catódica de pendiente $\frac{-\alpha F}{2.3RT}$. Como se observa en la Figura 14, ambos segmentos lineales pueden ser extrapolados hasta intersectar en $\log i_0$. Las curvas experimentales se desvían fuertemente del comportamiento lineal a medida que η se aproxima a cero debido a que las reacciones inversas dejan de ser despreciables.

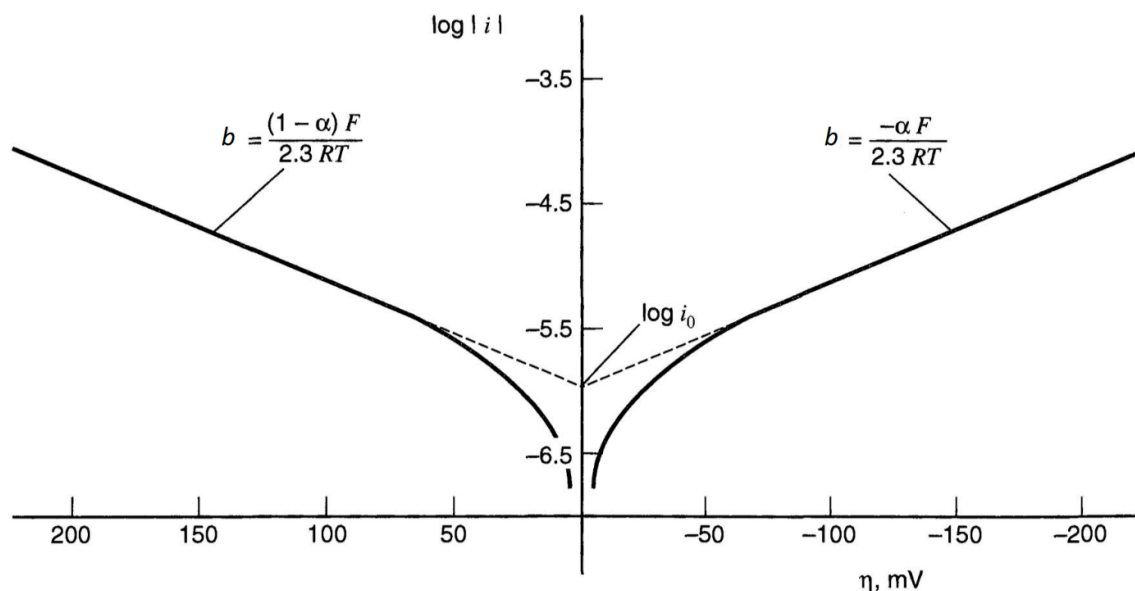


Figura 14. Gráficos de Tafel de las ramas anódica y catódica de las curvas de corriente-sobrepotencial para $O + e^-$ a $T = 298 \text{ K}$, $\alpha = 0.5$ y $j_0 = 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$.^[38]

2.3.4. Fenómenos de transporte de masa

En una celda electroquímica y como caso particular, en las celdas de combustible, los fenómenos de transporte se ven involucrados en la generación de corriente, ya que las especies participantes de las reacciones electroquímicas deben ser transportadas a la superficie de electrodo en cuestión.

La transferencia de masa es el movimiento de especies de una región en la disolución a otro. Esta transferencia de masa puede ser generada a partir de 3 modos, los cuales son:^[5,38]

1. *Migración*: movimiento de un cuerpo cargado bajo la influencia de un campo eléctrico (gradiente de energía potencial).

2. *Difusión*: movimiento de especies bajo la influencia de un potencial de gradiente químico (ej. gradientes de concentración).
3. *Convección*: transporte hidrodinámico o por agitación. Generalmente ocurre por fenómenos de convección natural (ej. gradientes de densidad) o por convección forzada.

En una reacción electroquímica a régimen de difusión puro, es decir, sin aplicar ninguna fuerza externa de convección, los reactivos en las inmediaciones del electrodo son agotados a medida que se lleva a cabo la reacción electroquímica. Existen múltiples maneras de incrementar la velocidad de transporte de masa mediante agitación. Uno de los métodos más populares que se han empleado para ello es el uso de un *electrodo de disco rotatorio* (EDR), el cual consiste en un cilindro giratorio metálico sostenido mediante un polímero aislante. De tal manera que se logre un acceso a la superficie del electrodo de manera uniforme.^[6]

A medida que el electrodo gira, el reactivo se acerca a la superficie y simultáneamente el producto es alejado de ésta.

2.4. Síntesis de electrocatalizadores

En una celda de combustible, el electrocatalizador empleado es un aspecto crucial a considerar para poder mejorar el desempeño de ésta. Para ello es importante tomar en cuenta las características con las cuales debe contar en dependencia del tipo de celda en el cual se vaya a emplear, en el caso de las PEMFC's destaca:

- Poseer una alta conductividad eléctrica.
- Alta estabilidad química y estructural en medios ácidos.
- Funcionales a las condiciones de presión y temperatura de la celda.
- Tolerante a contaminantes comunes (metanol, CO, etc.).
- Actividad electrocatalítica hacia la ROH o la RRO.
- Bajos costos de materiales y producción.

Como se mencionó previamente, a la fecha actual se han desarrollado diversos electrocatalizadores tanto para la ROH como para RRO. Sin embargo, para su obtención es necesario contar con métodos adecuados para la generación de nanopartículas, de tal manera que se maximice el área superficialmente activa con una menor cantidad de material. En este aspecto la síntesis de los electrocatalizadores debe procurar ser rápida, altamente selectiva, económicamente viable y preferentemente con una mínima generación de residuos nocivos al medio ambiente.

Usualmente la preparación de electrocatalizadores de Pt comerciales se lleva a cabo mediante métodos de depósito-precipitación, en donde el metal en disolución es depositado sobre soportes de carbono a través de la variación de pH o reducción química; poseyendo la ventaja de emplear mayoritariamente agua como disolvente y ser fácilmente escalable. A pesar de ello, esta ruta de preparación posee bajo control en la dispersión y tamaño de las partículas generadas, además de complicaciones en la generación de aleaciones.^[8]

Aunado a ello, en los últimos años se han desarrollado diversos métodos de síntesis para superar las limitaciones de los procesos convencionales e investigar el efecto que las rutas alternas tienen sobre la estructura y actividad de los catalizadores. Entre esos métodos se tienen los métodos de depositación convencional que consiste en una hidrólisis/ precipitación con disoluciones de sales de los metales (Pt, Ru) sobre carbono; el uso de coloides donde se involucra la formación de partículas del metal pre-reducido y posteriormente se adsorben o depositan sobre el metal, para lo cual se hace uso de surfactantes a razón de estabilizar las partículas coloidales y controlar el tamaño de partícula depositado pero cuya separación continua siendo un inconveniente; otro método de síntesis es mediante el uso de precursores moleculares, que son directamente transformados de su forma soluble a partículas soportadas del metal a través de un polialcohol que tiene la función de estabilizante y reductor; depósitos de electrocatalizador en carbono en fase vapor; modificaciones de la superficie con el uso de otros metales y electrodeposición.^[8,26,39]

Sin embargo, los métodos de síntesis siguen presentando inconvenientes como: largos tiempos requeridos, baja selectividad, uso de cantidades considerables de disolventes orgánicos

o los múltiples pasos requeridos para su obtención y posterior separación del medio de reacción.^[5,8,26,39]

2.4.1. Generación de nanopartículas

Las nanopartículas, cuyo tamaño va de 1-100 nm, se han destacado últimamente por las diversas propiedades que exhiben comparativamente sobre los materiales en bulto, las cuales son asociadas a la alta relación entre el área superficial y el volumen ocupado.^[40]

A fin de aumentar el área de contacto de la superficie electrocatalítica con los gases reactivos, los electrodos de la celda de combustible emplean electrocatalizadores nanoparticulados dispersos sobre materiales porosos conductores, potenciando así la catálisis de las reacciones electroquímicas con menor cantidad de material. Ante esto, los métodos de síntesis de nanopartículas se vuelven de gran relevancia para poder desarrollar materiales nanoparticulados.

Existen diversos métodos para la síntesis de nanopartículas, como la coprecipitación, síntesis hidrotérmica, condensación con gases inertes, pulverización catódica, microemulsiones, deposición por láser pulsado, sol-gel, ultrasonido, descarga eléctrica, síntesis con modelos patrón y finalmente a partir de organismos biológicos. Dentro de los diversos métodos de síntesis, se tienen tanto ventajas como desventajas; este trabajo se enfoca en el uso de microondas por sus destacables ventajas, entre las cuales se tienen los rápidos tiempos de síntesis, alta selectividad y un control efectivo en el sistema de reacción.

2.4.2. Síntesis asistida por microondas

En los últimos años la síntesis asistida por microondas se ha posicionado como una herramienta prometedora en el área de la química sintética por su capacidad de reducir tiempos de reacción, incrementar los rendimientos y minimizar la generación de subproductos indeseados.

Los métodos de calentamiento convencionales son llevados a cabo por una fuente de calor externo (p.e., baño de aceite, parrillas de calentamiento), donde la transferencia de energía se

da de la fuente de calor al contenedor y finalmente de éste al medio de reacción; volviéndolo un método lento e ineficiente donde se generan gradientes de temperatura y puede haber puntos con sobrecalentamiento sobre el contenedor que generen la descomposición del sustrato. Por otra parte, la irradiación de microondas permite un aumento de la temperatura uniforme del medio de reacción de manera simultánea, en donde los contenedores empleados están hechos de materiales transparentes a las microondas (borosilicato, vidrio, cuarzo o teflón), lo que permite que la radiación caliente directamente el volumen completo (calentamiento en bulto), sin generar gradientes de temperatura con el contenedor (Figura 15).^[40-41]

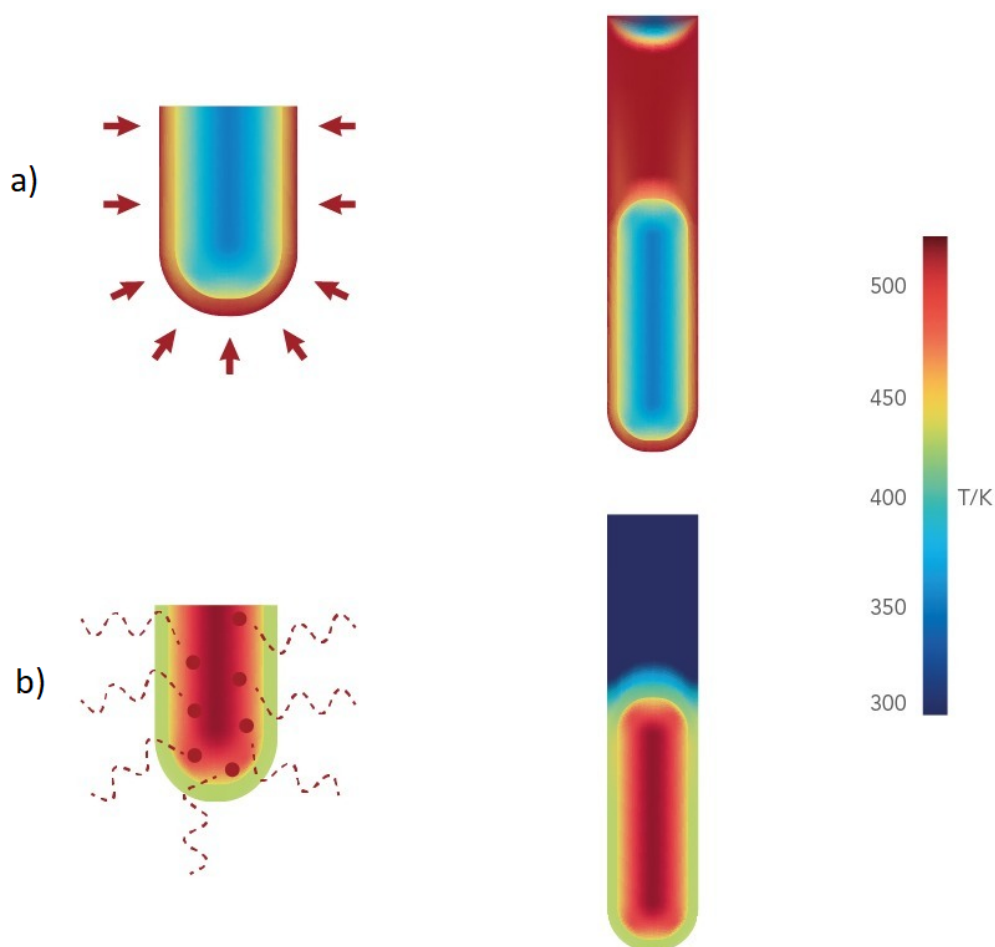


Figura 15. Comparación de gradientes de temperatura entre el calentamiento en a) un baño de aceite y b) mediante irradiación de microondas.^[41-42]

De manera general, es posible decir que la síntesis por microondas, al alcanzar de manera rápida y homogénea altas temperaturas en el medio de reacción, da lugar a múltiples ventajas como:

- Disminución en los tiempos de reacción.
- Aumento en los rendimientos obtenidos.
- Control eficaz en las condiciones de temperatura y presión del sistema.
- Procesos de alta selectividad y reproducibilidad.
- Disminución en la cantidad de disolvente empleado y diversificación de los disolventes que pueden ser usados (al no depender de su punto de ebullición).
- Optimización de síntesis de manera más eficiente.

La radiación de microondas es radiación electromagnética en un intervalo de frecuencias de 0.3 a 300 GHz, lo que corresponde a longitudes de onda de 1 mm a 1 m. Sus principales usos van enfocados en la transmisión de información en telecomunicaciones o como transmisor de energía; de tal manera que tanto los hornos de microondas como los reactores de microondas operan a una frecuencia de 2.45 GHz ($\lambda = 12.25$ cm), con el objetivo de que no haya interferencias entre la radiación que emiten y la empleada en telecomunicaciones.^[42]

La química que se desarrolla con las microondas está sustentada en la capacidad con la que es posible aumentar la temperatura de la materia de manera eficiente, mediante un material específico capaz de absorber energía de microondas y convertirla en calor (ej. disolventes o reactivos) a partir de efectos dieléctricos de calentamiento. Las microondas como ondas electromagnéticas están compuestas de una componente magnética y otra eléctrica; al interactuar con la materia, la componente eléctrica provoca su calentamiento por dos principales mecanismos: *polarización dipolar y conducción iónica*.

El mecanismo de polarización dipolar consiste en la interacción que tiene una sustancia dipolar con la irradiación de microondas. Cuando se irradia la muestra, sus dipolos se alinean con el campo eléctrico aplicado, y a medida que el campo oscila los dipolos buscan realinearse con el campo eléctrico alternante; cuyo proceso libera energía en forma de calor por la fricción generada entre las moléculas y sus colisiones. La cantidad de calor generado en este proceso dependerá de la capacidad de la matriz de alinearse con la frecuencia del campo aplicado.

Por otra parte, durante el mecanismo de conducción iónica, a medida que las partículas cargadas disueltas en una muestra (usualmente iones) oscilan de una dirección a otra bajo la influencia del campo eléctrico, se generan colisiones con las moléculas o átomos vecinos, lo cual causa agitación o movimiento entre ellas que finalmente genera calor. Este principio de conducción tiene un efecto mucho más fuerte respecto a su capacidad de generar calor, que el que se da por el mecanismo de polarización dipolar.^[42]

2.4.3. Desarrollo previo de nanopartículas de Os y Ru

Los cúmulos carbonílicos son aquellos compuestos organometálicos con ligantes carbonílicos (CO) en donde se tiene la presencia de al menos un enlace metal-metal. El interés sobre este tipo de compuestos se ha enfocado hacia compuestos carbonílicos de osmio-rutenio, ej. $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, por haber mostrado un buen desempeño en la actividad catalítica hacia la reacción de oxidación de hidrógeno y la reducción de oxígeno en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , tanto en ausencia como en presencia de contaminantes comunes como CO y metanol,^[43-44] por lo cual el estudio de materiales de este tipo genera gran interés para el desarrollo de electrocatalizadores para las PEMFC's.

En contraparte, a pesar de mostrar actividades catalíticas importantes tanto para la RRO, como para la ROH en presencia de contaminantes comunes, como se muestra en las Tablas 2 y 3 respectivamente, el método de síntesis a partir del cual son obtenidos es mediante termólisis en distintos disolventes, lo cual ha mostrado ser un método de baja selectividad, amplia complejidad y por lo tanto poca escalabilidad a nivel industrial.^[43-44]

Es por ello, que es importante desarrollar materiales, que además de contar con una buena actividad catalítica, sean obtenidos a partir de métodos eficientes, seguros y en comunión con los principios de la química verde, de tal manera que en conjunto se tenga una tecnología lo más ambientalmente amigable, así como industrial y económicamente viable.

Tabla 2. Parámetros cinéticos y potenciales a circuito abierto para la RRO en ausencia y presencia de metanol de los materiales Os_xRu_y(CO)_n en H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ a 25 °C.^[43]

Disolvente	[CH ₃ OH] (mol L ⁻¹)	$E_{OC}^{O_2}$ (V/ENH)	b (mV década ⁻¹)	α	$j_0 \times 10^{-5}$ (mA cm ⁻²)
1,2-diclorobenceno ^a	0.0	0.815	128.65	0.4601	2.02
	2.0	0.815	132.37	0.4475	2.00
1,2-diclorobenceno ^b	0.0	0.704	219.02	0.2702	21.16
	2.0	0.702	250.86	0.2362	48.52
<i>n</i> -nonano ^a	0.0	0.814	215.05	0.2752	85.5
	2.0	0.814	206.66	0.2863	62.8
<i>o</i> -xileno ^a	0.0	0.791	276.36	0.2143	276.5
	2.0	0.799	270.04	0.2192	238.5
<i>o</i> -xileno ^b	0.0	0.737	365.17	0.1622	800.0
	2.0	0.735	350.72	0.1691	711.5

^a Material insoluble.

^b Materiales obtenidos por evaporación del medio de reacción.

Tabla 3. Parámetros cinéticos y potenciales a circuito abierto para la ROH en ausencia y presencia de CO de los materiales Os_xRu_y(CO)_n en H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ a 25 °C.^[44]

Disolvente	CO/H ₂ (ppm)	$E_{OC}^{O_2}$ (V/ENH)	b (mV década ⁻¹)	$(1 - \alpha)$	$j_0 \times 10^{-5}$ (mA cm ⁻²)
1,2-diclorobenceno ^a	0	0	40.64	0.5440	0.153
	100	0	38.58	0.4660	0.159
<i>n</i> -nonano ^a	0	0	33.33	0.2180	0.151
	100	0	37.34	0.4100	0.166
<i>o</i> -xileno ^a	0	0	39.96	0.3987	0.178
	100	0	34.81	0.2983	0.197

^a Material insoluble.

De esta manera, en este trabajo se muestra la síntesis de un electrocatalizador de Os y Ru obtenido a través de sus precursores carbonílicos Os₃(CO)₁₂ y Ru₃(CO)₁₂, mediante irradiación de microondas; probando su actividad hacia la electrocatálisis de la reacción de reducción de oxígeno y la oxidación de hidrógeno.



3. Justificación

La creciente demanda energética que se tiene actualmente ha generado estragos ambientales debido al uso desmedido de energías no renovables y ampliamente contaminantes como lo ha sido el petróleo, cuyo uso trae consecuencias como la emisión de gases de efecto invernadero, derrames y contaminación tanto atmosférica como de los ecosistemas acuáticos. Es por ello que es sumamente importante implementar el uso de energías limpias y eficientes que logren beneficiar tanto a las actividades que realiza el hombre, como al medio ambiente del cual forma parte.

En este aspecto, las celdas de combustible permiten la comunión de múltiples beneficios, tanto energéticos como ambientales; sin embargo, su uso sigue viéndose limitado por los altos costos que representa su manufactura, principalmente debido a los electrocatalizadores a base de Pt, el cual además de ser un material altamente costoso, presenta envenenamiento a contaminantes como el CO, presente en el H₂ obtenido de manera industrial y de metanol, el cual por efectos de cross-over llega a contaminar el cátodo de la celda.

Dichas deficiencias y a manera de poder hacer más viable y sostenible el uso de las celdas de combustible tipo PEM, se vuelve de gran importancia la generación y estudio de nuevos electrocatalizadores que posean una buena actividad electrocatalítica, amplia vida útil y tolerancia a contaminantes, que puedan a la vez ser sintetizados mediante métodos ambientalmente amigables; para así mejorar el desempeño de las celdas de combustible y crear un aporte sustancial para incentivar su uso y comercialización.

Es por ello que esta tesis va dirigida hacia la síntesis de un electrocatalizador libre de Pt, con una actividad catalítica dual (hacia la RRO y la ROH) y que a su vez sea capaz de tolerar contaminantes como el metanol, de tal manera que su eficiencia no disminuya con la presencia de ellos y por lo tanto se maximice su vida útil. Brindando así la posibilidad de acrecentar el uso de las celdas de combustible tipo PEM.



4. Objetivos

4.1. Objetivo general

Sintetizar un material bimetalico de Os y Ru a través de un método asistido por microondas y caracterizarlo tanto estructural como electroquímicamente, para su posible aplicación como electrodos (ánodo y/o cátodo) en celdas de combustible tipo PEM.

4.2. Objetivos particulares

1. Sintetizar mediante irradiación de microondas un material bimetalico usando como precursores Os₃(CO)₁₂ y Ru₃(CO)₁₂.
2. Caracterizar electroquímicamente el material sintetizado mediante la técnica de electrodo de disco rotatorio (EDR), para evaluar su actividad hacia la RRO (en presencia de metanol) y la ROH.
3. Caracterizar estructural y morfológicamente el material obtenido mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja (FT-IR), microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.
4. Comparar los resultados con los reportados en la literatura para materiales de Pt, Os y Ru.
5. Evaluar la viabilidad de su uso como electrocatalizador en celdas de combustible tipo PEM.



5. Hipótesis

El uso de precursores carbonílicos de Os y Ru con bajos estados de oxidación sometidos a un tratamiento térmico por microondas, permitirá obtener un material bimetalico de Os_xRu_y capaz de funcionar como electrocatalizador para la RRO y la ROH con una potencial ventaja sobre el material convencionalmente usado (Pt), por su posible resistencia ante contaminantes comunes como el CO y metanol; además de contar con una mayor capacidad electrocatalítica que los materiales sintetizados por métodos de calentamiento convencional.



6. Desarrollo experimental

6.1. Síntesis asistida por microondas

El electrocatalizador bimetalico de OsRu se sintetizó empleando una proporción equimolar de los precursores dodecacarbonil trirutenio [Ru₃(CO)₁₂ 99%, Aldrich] y dodecacarbonil triosmio [Os₃(CO)₁₂ 98%, Aldrich], los cuales se mezclaron con 10 mL de 1,2-diclorobenceno mediante ultrasonido por 10 minutos. La mezcla obtenida se colocó en un tubo de politetrafluoroetileno (PTFE) y se sometió a un tratamiento térmico por microondas, empleando para ello un reactor Anton Paar Multiwave 3000 (2.45 GHz), manteniendo una temperatura de 180 °C por 30 minutos, con una potencia de 200 W.

El sólido negro obtenido se separó del disolvente por decantación y se enjuagó con acetona. Posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente.

6.2. Caracterización morfológica y estructural

La caracterización estructural del electrocatalizador sintetizado se realizó mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) en un espectrofotómetro PerkinElmer-UATR Two, y por difracción de rayos-X en un difractómetro de rayos-X Bruker D8 Advance (radiación Cu $K\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$).

Mientras que la caracterización morfológica se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio de emisión de campo de ultra-alta resolución JEOL, JSM.-7800F, con el cual se obtuvieron distintas ampliaciones en distintas zonas del material. Posteriormente se realizó un mapeo de composición química por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) para identificar la composición del material, así como para el mapeo de los elementos que lo conforman.

6.3. Caracterización electroquímica

Para la realización de las pruebas electroquímicas del material, se empleó la técnica de electrodo de disco rotatorio (*EDR*).

6.3.1. Preparación del electrodo de trabajo

Para la preparación del electrodo de trabajo, primeramente se pulió el electrodo de carbón vítreo (0.1963 cm^2) con suspensiones de óxido de aluminio (5 \mu m y 0.3 \mu m) y se enjuagó con agua desionizada en baño ultrasónico hasta obtener un acabado tipo espejo y observar el perfil electroquímico característico del carbón vítreo por voltamperometría cíclica. Posteriormente, se prepararon dos tintas electrocatalíticas, una para el estudio de la RRO y otra para la ROH. En ambos casos se empleó una mezcla pulverizada del electrocatalizador de

OsRu 30%/Vulcan® XC-72R (Cabot), variando la cantidad de masa empleada de éste, así como la cantidad de Nafion® 5% en alcoholes alifáticos (Sigma-Aldrich) y alcohol isopropílico 99.5% (Meyer). Las cantidades empleadas se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Cantidades empleadas para la preparación de las tintas electrocatalíticas.

Prueba	Masa de OsRu 30% / Vulcan® (mg)	Nafion 5% (µL)	Alcohol isopropílico (µL)
RRO	2	20	20
	764 µg cm ⁻²	1274 µg cm ⁻²	---
ROH	1	10	90
	153 µg cm ⁻²	255 µg cm ⁻²	---

Una vez preparada la mezcla, se colocó en un baño ultrasónico por 10 minutos para homogeneizarla; se tomó una alícuota de 10 µL de la tinta electrocatalítica y se depositó sobre el electrodo de carbón vítreo limpio, dejando secar al aire.

6.3.2. Montaje de la celda electroquímica

Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una celda electroquímica de tres electrodos (Figura 16): electrodo de trabajo (tinta electrocatalítica); electrodo auxiliar (barra de grafito); y un electrodo de referencia (Hg/Hg₂SO₄/ H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹; abreviado como ESM con un potencial estándar de 0.68 V/ENH) con capilar Luggin para evitar la contaminación del electrodo; en un cuarto compartimento se colocó una pipeta para el suministro de gases. Como electrolito soporte se empleó H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹, preparado con ácido sulfúrico 98% (J.T. Baker) y agua desionizada (18.2 MΩ cm).

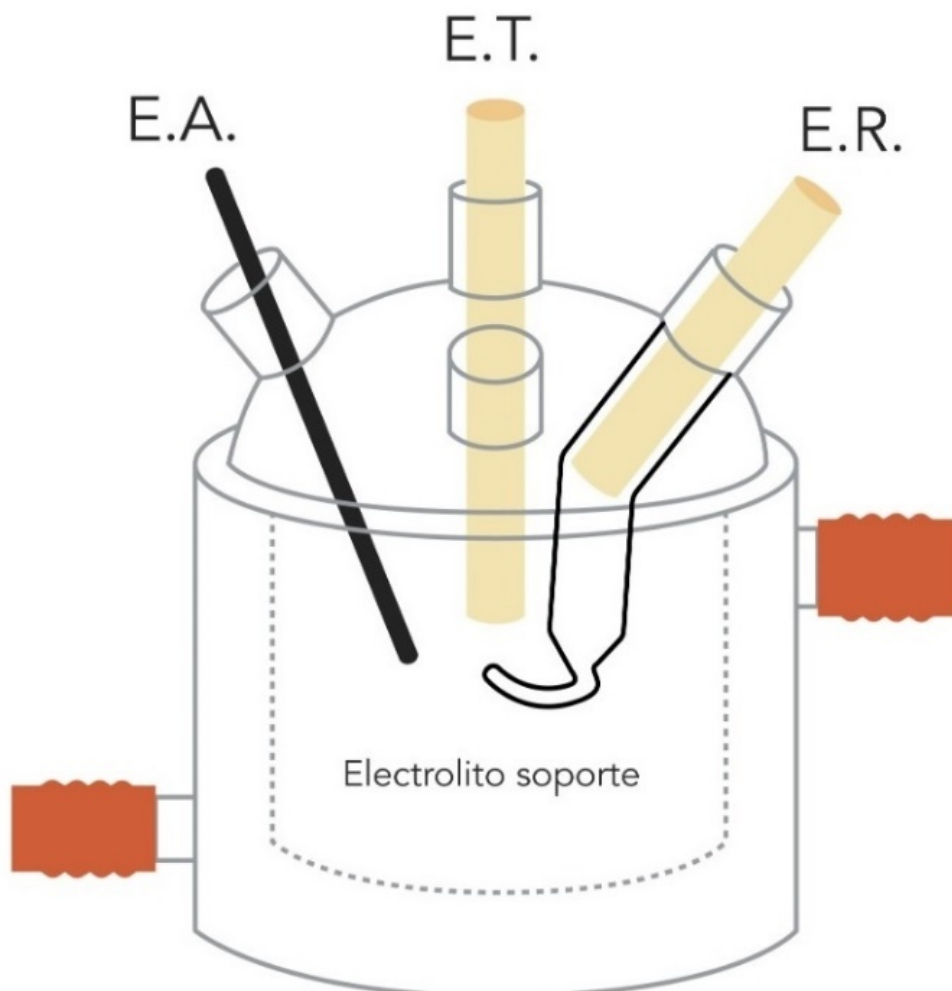


Figura 16. Representación esquemática de la celda electroquímica empleada.

6.3.3. Activación y limpieza del electrodo de trabajo: voltamperometría cíclica

La limpieza, activación y obtención del perfil electroquímico del material se llevó a cabo mediante la técnica de voltamperometría cíclica (VC) durante un total de 48 ciclos tanto para la RRO como para la ROH en el electrocatalizador de OsRu, siguiendo el programa de perturbación mostrados en la Tabla 5; para lo cual primeramente se llevó a cabo la desaireación del medio mediante el suministro de nitrógeno gaseoso (Praxair, UAP) durante 15 minutos.

Tabla 5. Programa de perturbación aplicado para la activación, limpieza y caracterización de la superficie electrocatalítica del material OsRu.

Material	E_i (V / ENH)	$E_{\lambda 1}$ (V / ENH)	$E_{\lambda 2}$ (V / ENH)	E_f (V / ENH)	ν (mV s ⁻¹)
OsRu	0.68	0.00	0.98	0.68	20

E_i = potencial de inicio, $E_{\lambda i}$ = potencial de intercambio, E_f = potencial final y ν = velocidad de barrido.

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo con un bipotenciostato/galvanostato (PINE, Wavedriver AFP2), monitoreadas con el software AfterMath®. Los potenciales reportados en este trabajo están referenciados respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH; ESM = 0.680 V/ ENH).

6.3.4. Estudio de la RRO

6.3.4.1. Con activación de la superficie electrocatalítica

Una vez activada la superficie electrocatalítica se suministró oxígeno gaseoso (Praxair, UAP) al electrolito hasta llegar al potencial de circuito abierto ($E_{CA}^{O_2}$); posteriormente, manteniendo el flujo de O₂ se llevó a cabo la RRO mediante voltamperometría de barrido lineal (VBL), del potencial a circuito abierto obtenido hasta 0.08 V/ENH a una velocidad de barrido (ν) de 5 mV s⁻¹. Primero se realizó la VBL a régimen de difusión pura (sin rotación del electrodo) y sucesivamente a 100, 200, 400, 600 y 900 rpm, suministrando O₂ entre cada voltamperometría. Las rotaciones del electrodo de trabajo se controlaron mediante un motor de rotación (Ametek 616A).

6.3.4.2. Sin activación de la superficie electrocatalítica

Debido a la falta de definición en la meseta difusional observada en las curvas de polarización obtenidas mediante activación de la superficie electrocatalítica; se repitió el experimento para una nueva tinta electrocatalítica con la misma composición y bajo los mismos parámetros, pero sin realizar de manera previa la VC. Esto con el objetivo de evitar la formación de óxidos superficiales en el material y por ende mejorar la meseta difusional de las curvas

de polarización; las cuales se realizaron a una velocidad de rotación del electrodo de 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm.

Posteriormente, al lograr mesetas difusionales bien definidas (sin activación mediante VC), el mismo sistema se purgó con N₂ por 30 minutos y se le añadió metanol anhidro (99.99%, J.T. Baker) hasta tener una concentración 2 mol L⁻¹ de éste. Nuevamente se suministró O₂ y se llevó a cabo la reducción de oxígeno en presencia de metanol.

6.3.5. Estudio de la ROH

6.3.5.1. Con activación de la superficie electrocatalítica

En el caso del estudio de la ROH, después de haber activado la superficie electrocatalítica por VC de la tinta preparada bajo las condiciones mencionadas en la sección 6.3.1, se burbujeó hidrógeno gaseoso (Praxair, UAP) hasta alcanzar el potencial a circuito abierto en presencia de hidrógeno $E_{CA}^{H_2}$, que en este caso siempre alcanzó el potencial estándar termodinámico ($E_{H^+/H_2}^0 = 0$ V / ENH).

Una vez equilibrado el sistema en este potencial, se realizó la VBL de dicho potencial a 0.25 V/ENH bajo flujo de H₂, con una ν de 5 mV s⁻¹; repitiendo el proceso a régimen de difusión pura y a una velocidad de rotación del electrodo de 100, 200, 400, 600 y 900 rpm con suministro de H₂ entre cada voltamperometría.

6.3.5.2. Sin activación de la superficie electrocatalítica

Dicho experimento se repitió con una nueva aplicación de tinta electrocatalítica de la misma composición y bajo los mismos parámetros experimentales pero sin realizar de previamente la activación de la superficie electroquímica por VC.

6.3.6. Test de durabilidad acelerada (ADT)

Se realizó la prueba de durabilidad acelerada (ADT, accelerated durability test), para lo cual se sometió al material a una serie de voltamperometrías cíclicas continuas en la misma celda electroquímica empleada en los experimentos previos. Los ciclos se realizaron de 0 a 0.98 V/ENH a 50 mV s⁻¹ a condiciones ambientales normales realizando registros periódicos a lo largo de 2000 ciclos a fin de estudiar el proceso de degradación del material.



7. Resultados y discusión

7.1. Síntesis asistida por microondas

En la Figura 17 se observa el producto de la síntesis asistida por microondas llevada a cabo a 180 °C. Se obtuvo un sólido negro ramificado, frágil al tacto e insoluble en el disolvente empleado (1,2-diclorobenceno). No se observó la formación de subproductos, logrando llevar a cabo una síntesis selectiva en un tiempo de reacción de tan solo 30 minutos.



Figura 17. Material de OsRu sintetizado a 180 °C mediante irradiación de microondas.

7.2. Caracterización morfológica y estructural

7.2.1. FT-IR

La Figura 18 muestra el espectro de infrarrojo del material OsRu sintetizado en 1,2-diclorobenceno mediante irradiación de microondas, en conjunto con los espectros de los materiales precursores Os₃(CO)₁₂ y Ru₃(CO)₁₂ como referencia.

Se puede observar para ambos precursores, bandas entre 2100-1900 cm⁻¹ correspondientes a la frecuencia de estiramiento C-O de los complejos carbonílicos (δ_{C-O}), así como en 600-500 cm⁻¹ debido los modos vibracionales M-CO (δ_{M-CO}). Para ambos complejos, las frecuencias de vibración son muy similares debido a su semejanza en electronegatividad.

No obstante, para el material de OsRu sintetizado mediante irradiación de microondas, las bandas debido a la presencia de CO como ligante desaparecen, indicando que se sufre una descarbonilación total, ya que tampoco se observan señales corridas a menor número de onda que indiquen la presencia de ligantes puente de CO. Teniendo como resultado la probable formación de Os y Ru en su forma metálica como consecuencia del tratamiento con microondas, cuyas bandas de absorción en infrarrojo se pueden encontrar a frecuencias de absorción de mayor energía ($\bar{\nu} > 4000 \text{ cm}^{-1}$).

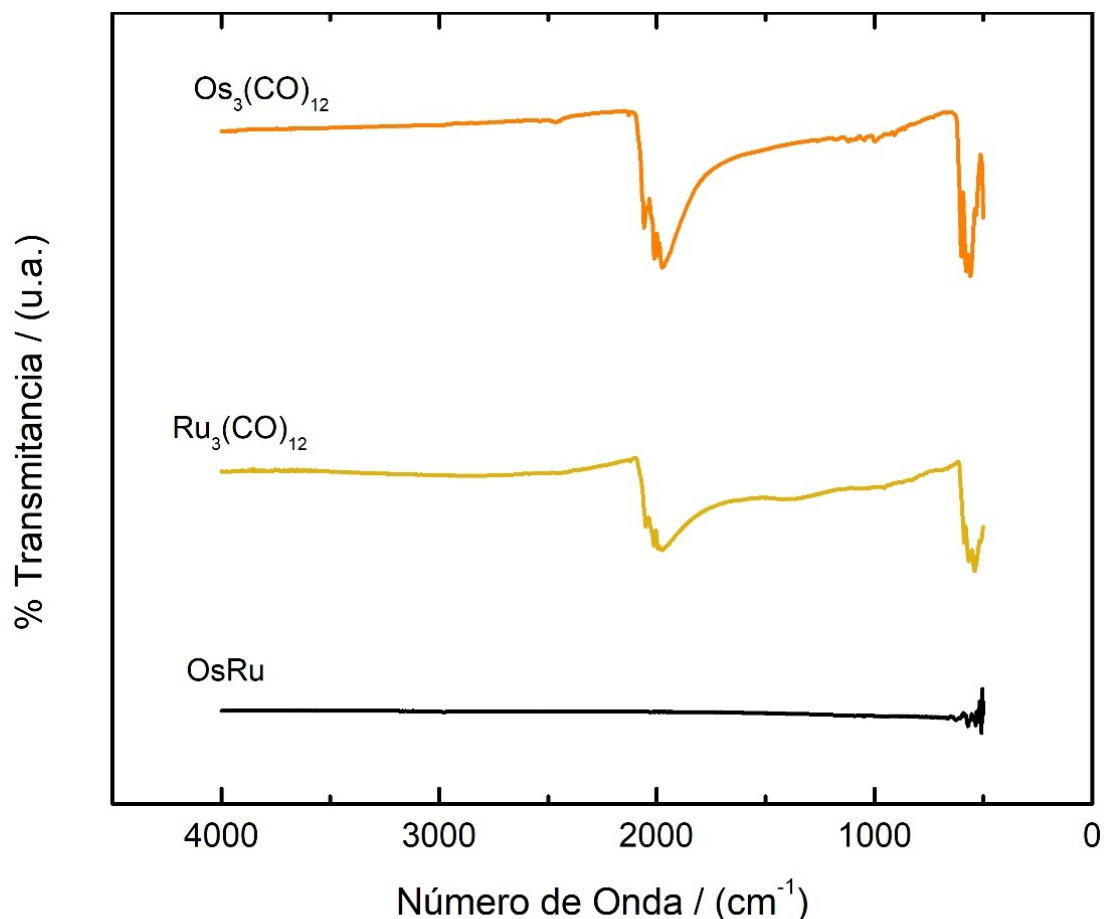


Figura 18. Espectros IR de los precursores $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, así como del material OsRu sintetizado a través de irradiación de microondas.

7.2.2. Difracción de Rayos-X

La presencia de Os y Ru metálico puede observarse en la Figura 19 en el patrón de difracción de rayos X del material OsRu junto su correlación con el patrón de Os y de Ru, . El difractograma indica que el material en estudio está compuesto por la mezcla de fases de Os y de Ru, así como de C; donde se tiene un patrón de difracción con mayor similitud al de $\text{Ru}(0)$,^[32, 45-47] y menor al de Os metálico.^[43] Adicionalmente se observan señales finas en 9.59° , 15.12° , 19.20° , 28.97° y 49.24° , las cuales pueden atribuirse a diversas fases cristalinas de C como grafito, grafeno, óxido de grafeno (OG), grafito intercalado (GI) con Os o Ru o una mezcla de ellas;^[47-52] sin embargo debido a la inherente aleatoriedad de dichas fases y la carencia de mayor información, no es posible determinar y asignar fehacientemente la correspondencia de las fases con los picos observados.

El refinamiento del difractograma experimental se llevó a cabo con Fityk, determinando los parámetros cristalográficos del material OsRu como los parámetros de red y el ancho a la mitad del pico (FWHM) para obtener el tamaño del cristalito. Para la determinación del tamaño de cristalito, su cálculo se realizó mediante la ecuación de Scherrer (60).^[53-54]

$$B = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad (60)$$

Donde B corresponde al ancho a la mitad del pico en términos de 2θ , K es una constante que usualmente toma valores de 0.89 a 0.94 en dependencia de la función empleada para ajustar el pico, λ es la longitud de onda empleada y L es el tamaño del cristalito o grano. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6, bajo la consideración de que las fases identificadas de Os y Ru pertenecen al grupo puntual $P6_3/mmc$ con una estructura cristalina hexagonal.

Tabla 6. Resultados cristalográficos obtenidos para el material OsRu sintetizado: parámetros de red y tamaño del cristalito con sus respectivas desviaciones estándar. Se consideró el grupo puntual $P6_3/mmc$ con un factor de ocupación de 1 para ambas fases.

Fase	Parámetro de red			Tamaño de cristalito (nm)
	a	b	c	
Ru	2.758192	2.748192	4.469018	6.21
σ	0.003019	0.003019	0.006282	0.31
Os	2.729110	2.79110	4.311171	6.90
σ	0.001234	0.001234	0.002242	0.15

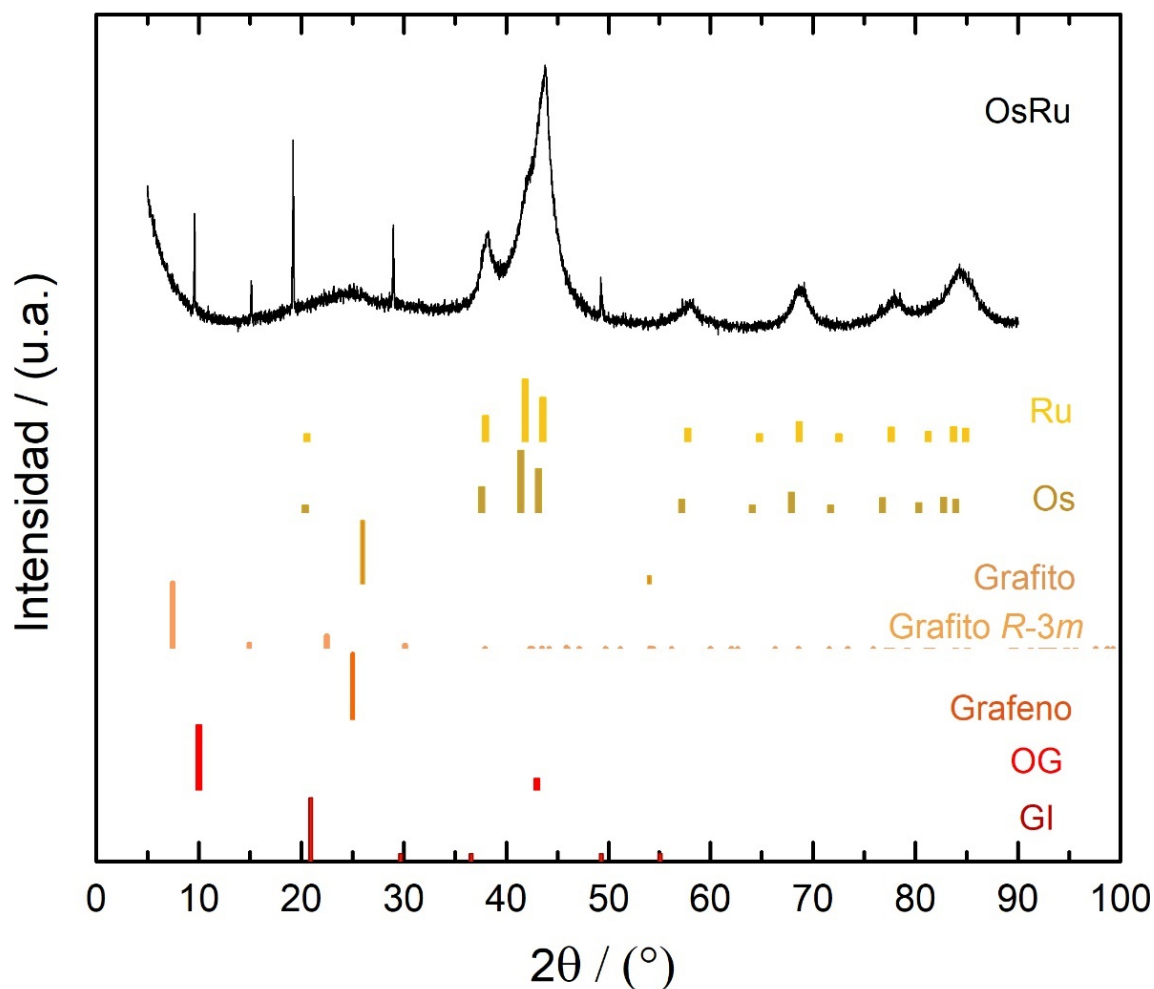


Figura 19. Difractograma del material de OsRu sintetizado mediante microondas y su correlación con los patrones de Os, Ru, grafito, grafeno, OG y GI. [32, 43, 47-52]

En cuanto a las señales atribuidas a fases a base de C, los cálculos del tamaño de cristalito indicaron valores de 129, 119, 98, 94 y 94 nm respectivamente por orden de aparición. Estos resultados son congruentes con la forma y el ancho de los picos en el difractograma, ya que las señales correspondientes a Os y Ru son más anchas comparativamente contra los de las fases de C.

A raíz de estos resultados es posible aseverar que el material está compuesto de fases cristalinas de Os y Ru nanométrico con distintas fases de carbono.

7.2.3. Espectroscopía de dispersión de energía (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM)

La composición química del material se determinó mediante EDS, obteniendo los porcentajes en masa y por contenido atómico de los elementos presentes en el material bimetalico sintetizado, lo cuales se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Composición química del electrocatalizador de OsRu sintetizado, obtenida mediante EDS.

Elemento	O	Ru	Os
% masa	15.55	67.18	17.26
% atómico	56.27	38.48	5.25

Como es posible apreciar, la presencia de Os y Ru queda confirmada respecto a lo obtenido por difracción de rayos X. Los resultados de EDS muestran que se tiene un material constituido por Ru en mayor proporción y Os en una proporción significativamente menor, estando en una relación atómica de aproximadamente 7:1 en el material, lo cual podría deberse a la diferencia de solubilidades de ambos precursores en el disolvente empleado (1,2-diclorobenceno), siendo el Os₃(CO)₁₂ el de menor solubilidad, lo que pudo haber ocasionado que la fracción insoluble permaneciera sin reaccionar.

A ello, se le añade el hecho de contar con la presencia tanto de C como de O observados en el mapeo elemental. Sin embargo, estos elementos no pueden ser considerados como grupos carbonilo coordinados a los centros metálicos, puesto que no se observan sus señales características en el espectro IR. Esto, en conjunto con los resultados de rayos X indica que la presencia de dichos elementos puede deberse tanto a la formación de estructuras de carbono unido a oxígeno, como de carbono por si sólo; pudiendo asumir que el oxígeno presente se encuentra unido mayoritariamente al carbono puesto que no se cuenta con señales predominantes de los óxidos metálicos en el patrón de difracción.

Esta composición de elementos puede ser observada en la Figura 20, donde se muestran las imágenes obtenidas de los mapeos elementales del material de OsRu para los elementos en cuestión (Ru, Os, C y O), en conjunto con sus imágenes superpuestas. En estos mapeos se observa que tanto Ru (Figura 20a) como C (Figura 20c) se distribuyen en toda el área de mapeo, mientras que el Os (Figura 20b) y el O (Figura 20d) tienen una distribución menos continua y abundante; por otra parte, dado que el Ru y el Os aparecen en zonas individuales, la idea de tener un material formado primordialmente a partir la mezcla de dichas fases metálicas parece más factible.

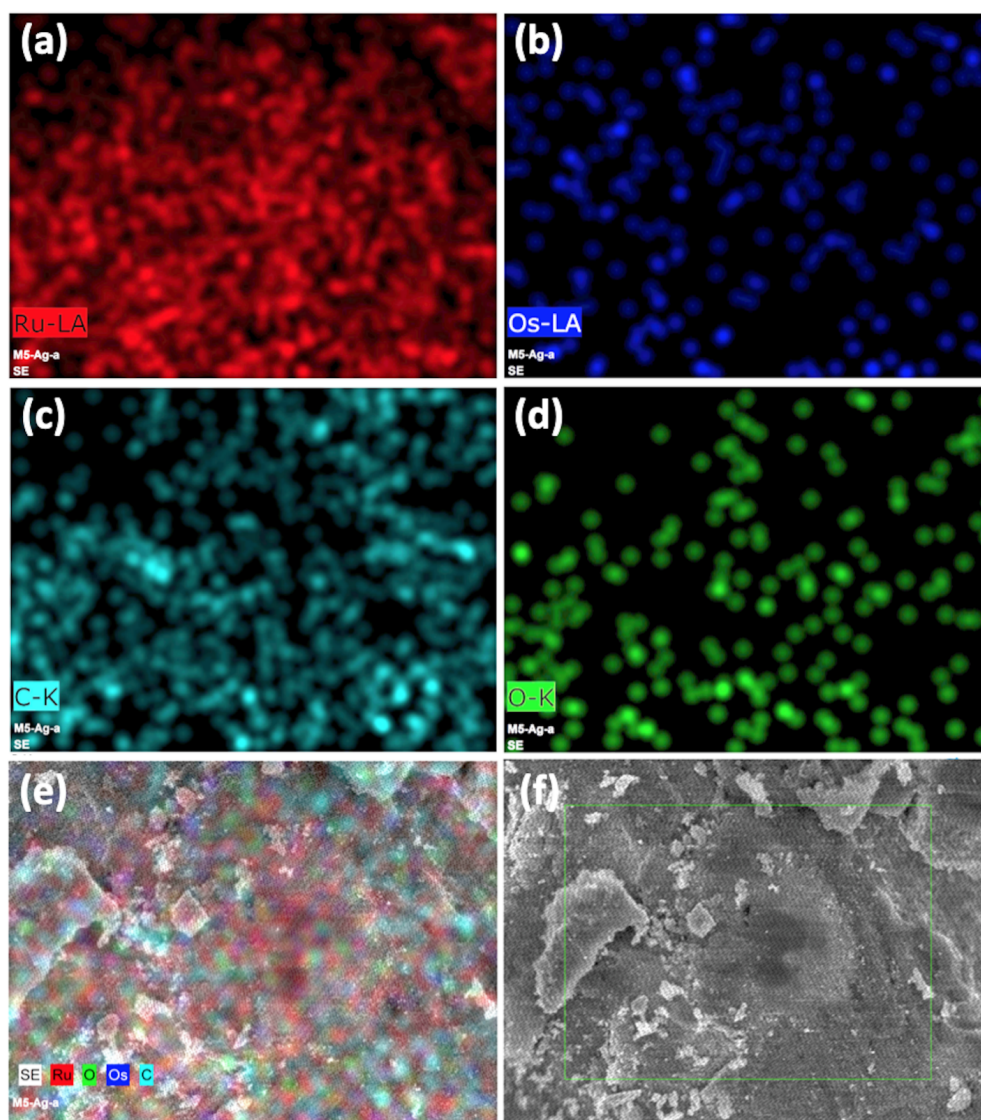


Figura 20. Imágenes de los mapeos elementales de (a) Ru, (b) Os, (c) C y (d) O con (e) las imágenes superpuestas, de un (f) área seleccionada en el material OsRu.

Adicionalmente, cotejando las micrografías del material OsRu mostradas en la Figura 21, obtenidas por SEM, se observan aglomerados globulares asimétricos de 50-100 nm sobre los cuales se tienen partículas más pequeñas. Esto, contrastado con los resultados de rayos X, puede sugerir que el material está formado por nanopartículas de Os y Ru soportadas sobre cúmulos de mayor tamaño y bajo peso atómico conformados probablemente por carbono.

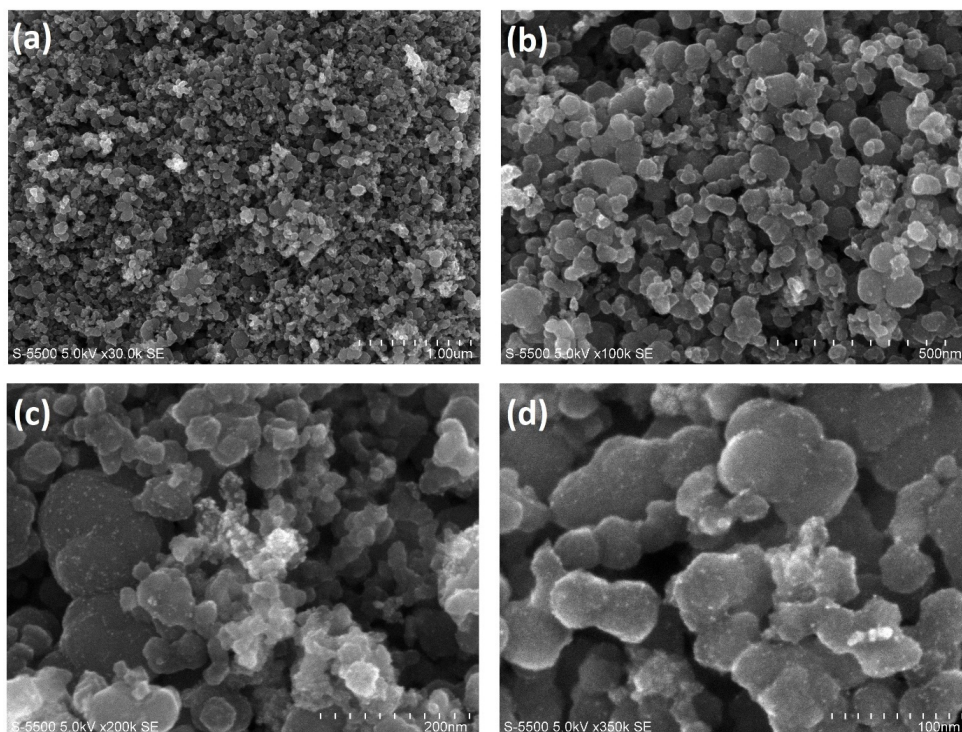


Figura 21. Micrografías SEM del electrocatalizador OsRu sintetizado a 180 °C mediante irradiación de microondas con ampliaciones de (a) $\times 30$, (b) $\times 100$, (c) $\times 200$ y (d) $\times 350$.

7.3. Caracterización electroquímica

7.3.1. Voltamperometría cíclica

En la Figura 22 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos en H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ para las distintas tintas preparadas del material OsRu.

En éstos se aprecia la zona característica de adsorción y desorción de hidrógeno de 0.0-0.1 V/ENH, así como la de evolución de oxígeno en la región de corrientes anódicas de 0.8-1.0 V/ENH estando a un pH de 0.3. Aunado a ello, se tienen tenues señales anódicas y catódicas en la región de 0.4-0.6 V/ENH que se atribuyen a la formación y reducción de óxidos superficiales de rutenio, así como una señal intensa asociada a la reducción del RuO₂ superficial formado alrededor de 0.2 a 0.4 V/ENH.

Cabe destacar que en ambos voltamperogramas es posible observar el mismo perfil electroquímico, con la diferencia de que para la tinta para el estudio de la ROH (---), se tiene una menor densidad de corriente y por lo tanto las señales son menos visibles; lo cual claramente se puede deber a la menor cantidad de material depositada sobre el electrodo por el efecto de dilución. Caso contrario al voltamperograma de la tinta para el estudio de la RRO (—), donde la señal anódica y catódica asociada al proceso de reducción y oxidación de las partículas de Os de 0.6-0.8 V/ENH se percibe con mayor claridad; mientras que el voltamperograma para el estudio de la ROH tiene un perfil predominantemente de Ru, pudiendo deberse esto al bajo % at. del Os en el material en combinación con la menor cantidad de electrocatalizador por área superficial.

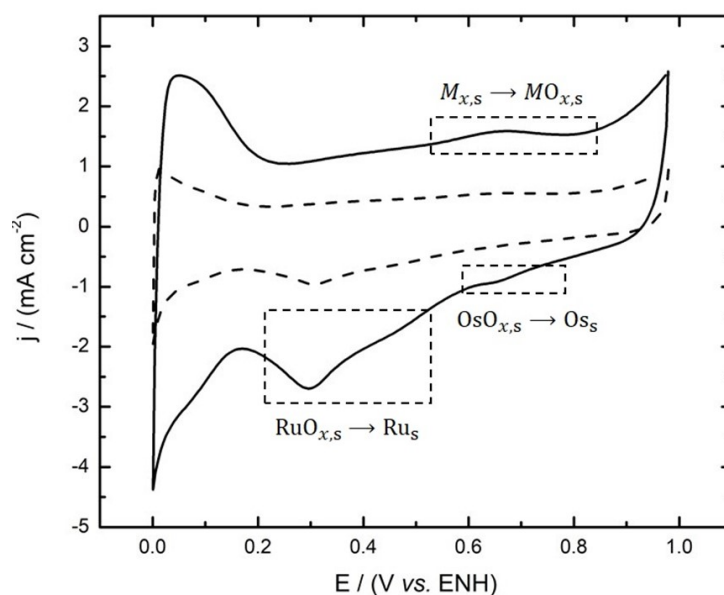


Figura 22. Voltamperogramas cíclicos del electrocatalizador de OsRu obtenidos en H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹, de las tintas para los estudios de la RRO (—) y la ROH (---).

No obstante, es posible aseverar que ambos voltamperogramas cuentan con las regiones características que confirman la presencia de Os^[55] y de Ru,^[45-46] lo cual está en concordancia con los resultados obtenidos por EDS.

7.3.2. Reacción de reducción de oxígeno (RRO)

7.3.2.1. Curvas de polarización

En la Figura 23 se muestran las curvas de polarización de la reacción de reducción de oxígeno a distintas velocidades de rotación, para la tinta activada mediante voltamperometría cíclica (Figura 23a) y para la tinta sin activar (Figura 23b) tanto en ausencia (—) como en presencia de metanol 2.0 M (-.-). De ellas, es posible destacar que el material de OsRu presenta actividad electrocatalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno con valores de potencial a circuito abierto mayores a 0.800 V/ENH, donde la diferenciación en el tratamiento de las tintas electrocatalíticas mostró un notable efecto en las curvas de polarización adquiridas; presentando las siguientes zonas características de las curvas de corriente-potencial:^[56]

- (1) Zona de transferencia de carga: esta zona se encuentra en potenciales cercanos al potencial de equilibrio, donde la corriente neta generada por la reacción depende principalmente de la facilidad cinética de la transferencia de carga y es independiente de los fenómenos de transporte de masa y por consiguiente de la velocidad de rotación del electrodo.
- (2) Zona de control mixto: a medida que aumenta el sobrepotencial, la corriente se ve influenciada tanto por la transferencia de carga como por los procesos de transporte de masa, teniendo una región de control mixto.
- (3) Zona de control difusional: a altos sobrepotenciales, la transferencia de carga ocurre de manera rápida, por lo que la corriente obtenida se rige por procesos de transporte de masa, donde una mayor velocidad de rotación del electrodo aumenta el transporte de masa, lo que genera un aumento en la corriente obtenida, denominada como corriente límite.

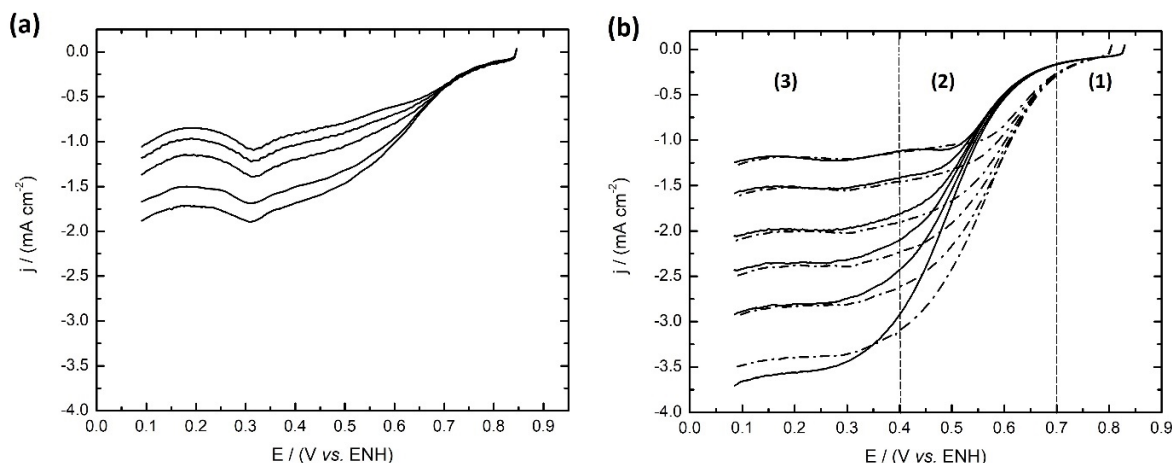


Figura 23. Curvas de polarización de la reacción de reducción de oxígeno (a) con activación y (b) sin activación de la tinta electrocatalítica de OsRu en ausencia (—) y presencia (---) de metanol 2 mol L^{-1} empleando como electrolito H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} y obtenidas a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

Teniendo para el electrodo sin activar una mejor definición en la meseta difusional; mientras que en la tinta activada se tiene la presencia de un pico de corriente alrededor de 0.3 V/ENH , el cual se puede atribuir a la presencia de los óxidos de rutenio formados durante la VC, como se ha podido observar en otros catalizadores de Ru .^[57] Es así que al omitir la realización de la VC para evitar la formación de estos óxidos, se logran obtener curvas de polarización bien definidas con un aumento en la densidad de corriente como se observa en la Figura 23b.

Adicionalmente, como uno de los atributos destacables del electrocatalizador, es que su actividad catalítica hacia la RRO permanece prácticamente inalterada ante la presencia de metanol, otorgando altas densidades de corriente aun a altas concentraciones de dicho contaminante (2.0 M), y con un mínimo desplazamiento del potencial a circuito abierto de apenas $\sim 0.02 \text{ V}$, caso contrario a lo que ocurre con Pt , donde se llegan a tener caídas de potencial de hasta 0.5 V .^[44] Por lo que es posible decir que se cuenta con un catalizador electrocatalíticamente activo hacia la RRO tolerante a metanol.

7.3.2.2. Estimación del mecanismo de reacción de la RRO

Las curvas de polarización obtenidas con un electrodo de disco rotatorio (EDR) pueden ser descritas a partir del desglose de la corriente total observada en un aporte por la corriente cinética (i_k) y otro por la corriente difusional (i_d), lo que es conocido como la ecuación de Koutecky-Levich (61):

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (61)$$

A partir del análisis de la corriente límite, que es descrita mediante lo que se conoce como la ecuación de Levich (62), la cual vincula la dependencia de la corriente difusional con la raíz de la velocidad de rotación del electrodo (ω) para un proceso electroquímico con n electrones involucrados, es posible determinar bajo qué mecanismo electroquímico se está llevando a cabo la reacción de reducción de oxígeno:

$$i_d = 200nFAD_o^{2/3}\nu^{-1/6}C_o^*\omega^{1/2} \quad (62)$$

Donde F es la constante de Faraday, A el área geométrica del electrodo, D_o el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, C_o^* su concentración en disolución y ν la viscosidad cinemática del electrolito. De esta manera, al sustituir la ecuación (62) en la (61) y si $B_L = 200nFAD_o^{2/3}\nu^{-1/6}C_o^*$ (pendiente de Levich), se tiene la siguiente relación:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{\omega^{-1/2}}{B_L} \quad (63)$$

En donde es posible observar una relación lineal entre el inverso de la corriente total ($1/i$) con $\omega^{-1/2}$ en la zona de corriente difusional, cuya pendiente es conocida como pendiente de Koutecky-Levich (B_{KL}):

$$B_{KL} = \frac{1}{200nFAD_o^{2/3}\nu^{-1/6}C_o^*} = \frac{1}{B_L} \quad (64)$$

Por otra parte, como se mencionó en la Sección 2.2.2., la RRO puede proceder mediante un mecanismo vía $4e^-$ o vía $2e^-$, por lo que al realizar los gráficos teóricos de Koutecky-Levich ($D_{O_2} = 1.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C_{O_2}^* = 1.13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)^[56] y compararlos con los experimentales a un potencial determinado para cada estudio (con activación y sin activación en ausencia y presencia de metanol), se puede observar qué proceso cinético estaría siguiendo la reacción sobre el electrocatalizador. Dichos gráficos de Koutecky-Levich para la RRO para el catalizador de OsRu en H₂SO₄ se muestra en la Figura 24.

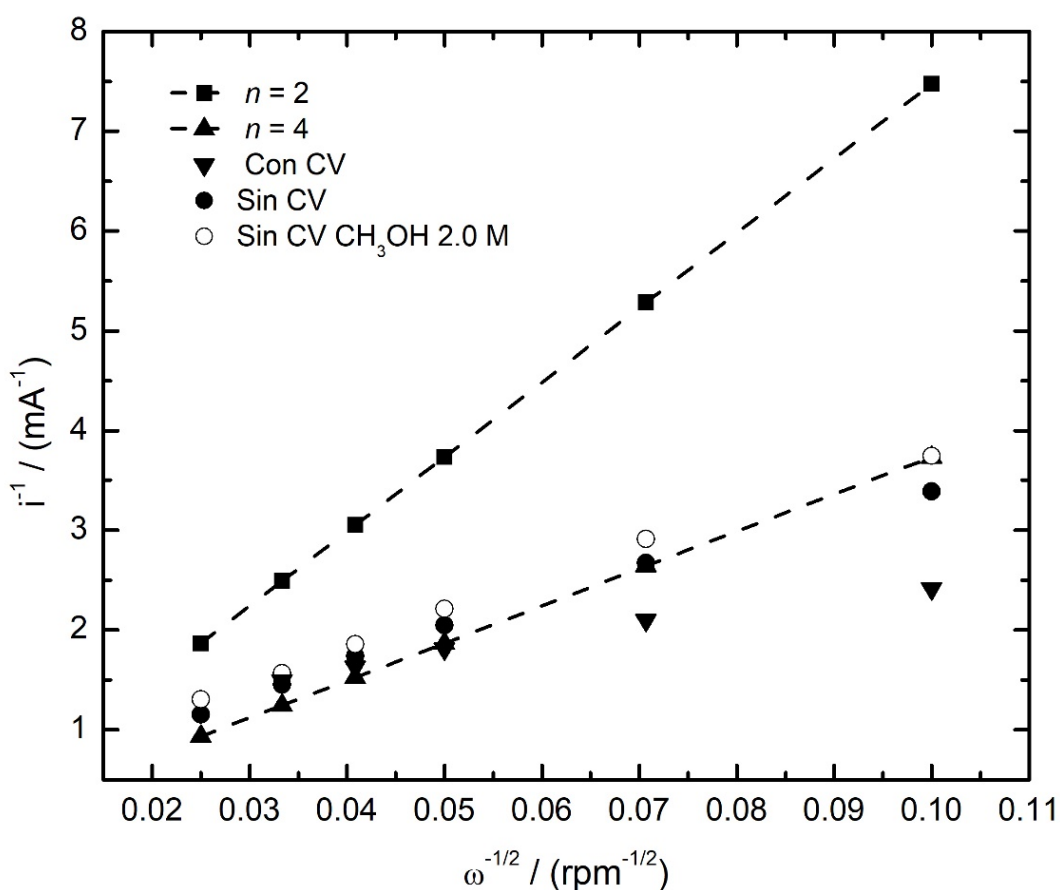


Figura 24. Gráficos de Koutecky-Levich experimentales de la reacción de reducción de oxígeno para las tintas preparadas del material OsRu (con VC y sin VC en ausencia y presencia de metanol 2.0 mol L⁻¹) en H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹, comparados con los obtenidos teóricamente para un proceso de $2e^-$ y $4e^-$.

Como es posible apreciar, los resultados experimentales se asemejan a la pendiente para un proceso de cuatro electrones, sugiriendo que la reacción sobre este material se lleva a cabo

primordialmente por una reducción directa de O₂ a H₂O, para ambos métodos de tratamiento de las tintas electrocatalíticas y aun en presencia de metanol 2.0 M. Teniendo así un resultado favorable para este material, dado que el mecanismo principal por el cual puede estar llevándose a cabo la reacción no involucra la formación de subproductos como H₂O₂.

Las ligeras desviaciones en los valores de las pendientes pueden deberse al hecho de emplear el valor del área geométrica del electrodo (0.1963 cm²) y no el área electroquímicamente activa. Sin embargo, una vez conocidos el número de electrones involucrados en la reacción (4e⁻) y la B_{KL} experimental promedio (calculada en toda la región de corriente difusional), el área puede ser determinada a partir de la Ecuación (65), normalizando así los resultados de voltamperometrías cíclicas, curvas de polarización y gráficos de Tafel a valores de densidad de corriente ($j = i/A$).

$$A = \frac{1}{200nFD_O^{2/3}v^{-1/6}C_O^*} \cdot \frac{1}{B_{KL}} \quad (65)$$

7.3.2.3. Corrección por transporte de masa: Gráficos de Tafel

A partir de la pendiente de Koutecky-Levich promedio, es posible determinar el valor de la corriente límite (i_d) para cada velocidad de rotación con la ecuación (63); dicho valor se emplea para realizar la corrección por transporte de masa y así determinar el aporte de la corriente cinética (i_k) a la corriente total en cada valor de potencial mediante la Ecuación (66), la cual proviene del tratamiento algebraico de la ecuación de Koutecky-Levich:^[6]

$$i_k = \frac{|i| \cdot i_d}{i_d - |i|} \quad (66)$$

Donde $|i|$ corresponde al valor absoluto de la corriente experimental e i_d es el valor de la corriente difusional calculada para una velocidad de rotación determinada, permitiendo con estos resultados de corriente cinética para cada velocidad de rotación, obtener el mejor estimado i_k en cada valor de potencial que daría pie a la construcción de los gráficos de Tafel mostrados en la Figura 25. Que como se vio con anterioridad en la sección 2.3.3., éstos consisten en un gráfico del logaritmo de la corriente cinética en función del sobrepotencial, a través de los cuales es posible determinar los parámetros cinéticos como lo son:

la pendiente de Tafel (b), el coeficiente de transferencia de carga (α) y la densidad de corriente de intercambio (j_0).

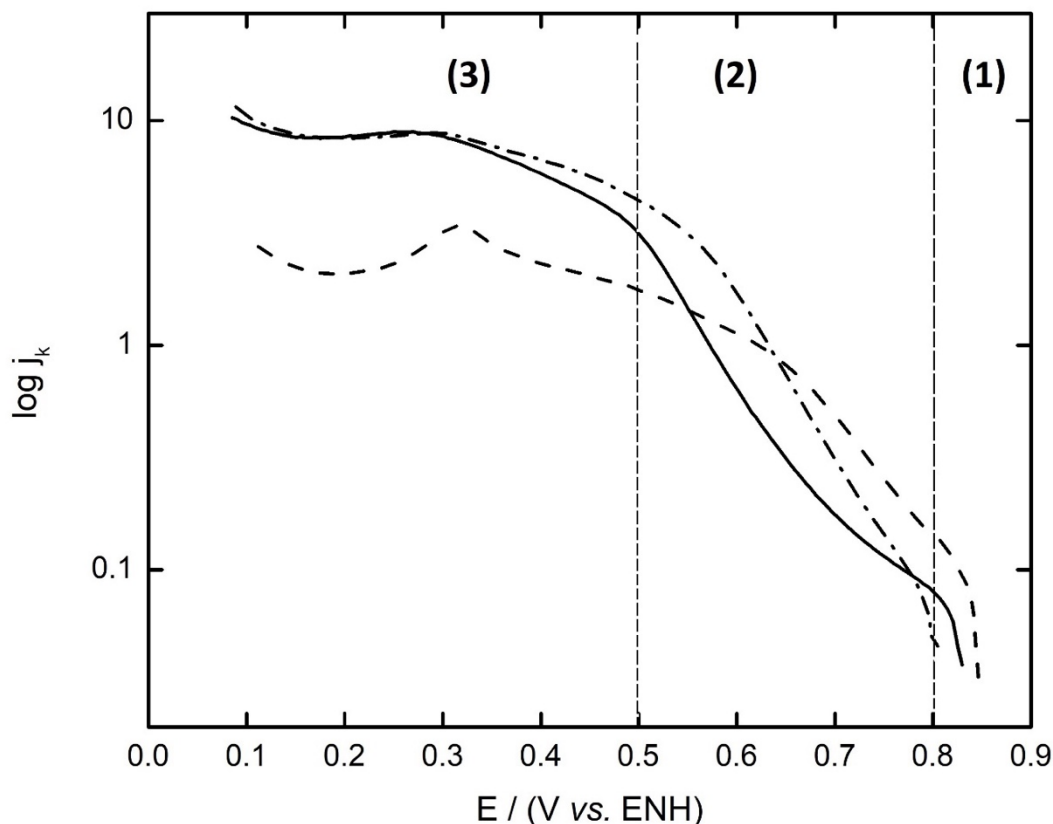


Figura 25. Gráficos de Tafel de la reacción de reducción de oxígeno en el material OsRu para las tintas electrocatalíticas sin activación (---) y con activación en ausencia (—) y presencia de metanol 2.0 M (-.-).

Como puede apreciarse en los gráficos de Tafel para la RRO, se identifican 3 distintas zonas; (que por practicidad, se ejemplifica la división específicamente para la tinta electrocatalítica sin activación y en ausencia de metanol):

- 1) Zona de bajos sobrepotenciales
- 2) Zona de altos sobrepotenciales
- 3) Zona de control difusional

Las cuales conforman en conjunto lo que serían los gráficos esperados para un proceso de reducción.

La obtención de los parámetros cinéticos se hizo a partir de la zona de altos valores de sobrepotencial (zona 2). Aunado a ello, al igual que en la voltamperometría de barrido lineal, se observan diferencias respecto a las tintas con activación y sin ella; mientras que la presencia o ausencia de metanol no parece generar cambios altamente significativos sobre el material.

7.3.2.4. Parámetros cinéticos de la RRO

Para determinar los parámetros cinéticos a partir de los gráficos de Tafel en la región de altos sobrepotenciales para la RRO, se considera únicamente la rama catódica de la ecuación de Butler-Volmer, donde sus sobrepotenciales son mucho mayores en comparación con los anódicos como se vio en la sección 2.3.3. Realizando un ajuste exponencial en dicha zona de la forma $y = Ae^{mx}$, donde A correspondería a (67) y m a (68).

$$A = \frac{i_0}{e^{\frac{2.3}{b}E^\circ}} \quad (67)$$

$$m = \frac{2.3}{b} \quad (68)$$

Por lo que es posible determinar la pendiente de Tafel (b), el coeficiente de transferencia de carga (α) y corriente de intercambio (i_0 , considerando un valor de potencial estándar termodinámico (E°) de 1.23 V/ENH para la reducción de oxígeno), a partir de las ecuaciones (69), (70) y (71) respectivamente.

$$b = \frac{2.3}{m} = -\frac{2.3RT}{\alpha F} \quad (69)$$

$$\alpha = -\frac{mRT}{F} \quad (70)$$

$$i_0 = Ae^{\frac{2.3}{b}E^\circ} = Ae^{mE^\circ} \quad (71)$$

En la Tabla 8 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos, en conjunto con los valores de potencial a circuito abierto para las distintas tintas electrocatalíticas del material OsRu y su comparación con materiales análogos reportados en la literatura.

Tabla 8. Parámetros cinéticos y potenciales a circuito abierto de la RRO en ausencia y presencia de metanol del material OsRu en H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ a 25 °C.

Material	[CH ₃ OH] (mol L ⁻¹)	$E_{OC}^{O_2}$ (V/ENH)	b (mV década ⁻¹)	α	$j_0 \times 10^{-5}$ (mA cm ⁻²)
OsRu ^a	0.0	0.830	178	0.3261	18.0
	2.0	0.805	145	0.4014	7.0
OsRu ^b	0.0	0.846	184	0.3158	63.8
Ru ^[57]	0.0	0.851	154	0.3828	26.9
	2.0	0.846	160	0.3699	29.9
Os ^[58]	0.0	0.761	332	0.1805	44.9
	2.0	0.598	262	0.2262	6.5
Os _x Ru _y (CO) _n ^[43]	0.0	0.815	129	0.4601	2.02
	2.0	0.815	132	0.4475	2.00

^a Sin previa voltamperometría cíclica

^b Con previa voltamperometría cíclica

El desarrollo de materiales capaces de catalizar la reacción de reducción de oxígeno, debe considerar la importancia de obtener potenciales a circuito abierto cercanos al potencial estándar termodinámico para esta reacción, de tal manera que se minimicen las caídas de potencial debido a su lenta cinética y con ello se logre maximizar la eficiencia de la celda de combustible. Bajo este preámbulo, puede observarse que para el material de OsRu sus valores de $E_{OC}^{O_2}$ se mantienen siempre por arriba de 0.8 V/ENH, tanto para la tinta sin activar como para la tinta activada. Adicionalmente, es notable que la presencia de metanol no afecta significativamente el potencial de equilibrio alcanzado, teniendo una mínima disminución de ~0.02 V/ENH para altas concentraciones del contaminante (2.0 M), que no es el caso por ejemplo con el material de Os reportado, quien sufre una caída de potencial de 0.16 V/ENH (aproximadamente 7 veces más).

Por otra parte, en cuanto a la pendiente de Tafel, este parámetro se asocia al mecanismo de reacción, cuyo valor puede variar ante modificaciones en el paso determinante de la reacción, en dependencia del proceso mecanístico que esté siguiendo, cambios en el sustrato del electrodo, entre otras causas. En electrodos de Pt, se reportan valores de $\sim 120 \text{ mV dec}^{-1}$; sin embargo, es posible observar incrementos en los valores de las pendientes de Tafel cuando se sigue un proceso de reacción distinto, o por la presencia de óxidos metálicos debido a los cambios en la valencia del óxido metálico a distintos estados de oxidación en el proceso catalítico.^[59]

Para el coeficiente de transferencia de carga, α , que es un parámetro que indica la simetría respecto a la barrera de energía del proceso de reducción, se observan valores entre 0.3-0.4 para el material de OsRu, valores que están en concordancia con los reportados en la literatura y que señalan, como se mencionó anteriormente en la sección 2.3.2, que la polarización requerida para la reacción catódica es mayor respecto a la anódica.

Finalmente, como una de las características más destacables del material OsRu son los altos valores de j_0 , que en todas las situaciones supera los valores reportados para el material bimetalico sintetizado por métodos convencionales y que para la tinta con activación previa, se tiene el valor más alto, comparado con el resto de electrocatalizadores presentados. Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, la película de óxido metálico que se forma durante la activación de la tinta (VC) puede estar afectando a los parámetros electrocinéticos, donde se presenta una elevada pendiente de Tafel, que a su vez da lugar a valores bajos de α y altos de j_0 , por lo que los parámetros cinéticos para esa tinta podrían no ser fiables.

Con todo ello, es posible decir que la conjunción de los metales de Os y Ru presenta un efecto positivo sobre su actividad electrocatalítica hacia la RRO, donde además, al compararlo con su homólogo bimetalico OsRu(CO)_n, se observa que la irradiación de microondas tiene un impacto favorable en todo el proceso sintético, así como en las características catalíticas, donde incluso se tienen valores de j_0 similares a los que presenta Pt ($j_0 \approx 10^{-3} - 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$).

7.3.3. Reacción de oxidación de hidrógeno (ROH)

7.3.3.1. Curvas de polarización

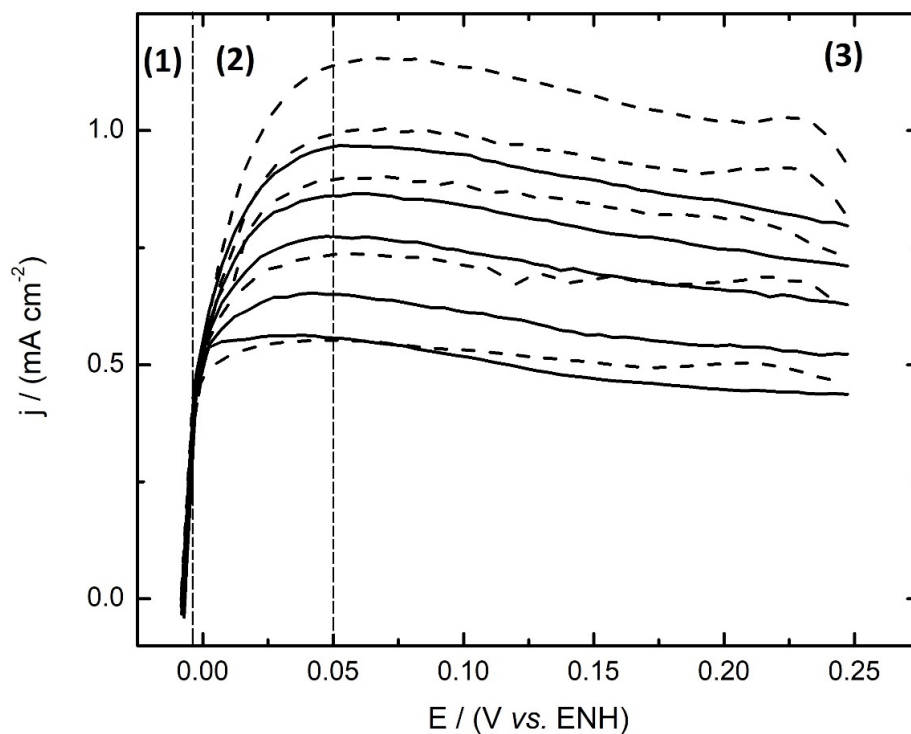


Figura 26. Curvas de polarización de la reacción de oxidación de hidrógeno con activación (—) y sin activación previa (---) de la tinta electrocatalítica de OsRu obtenidas en H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ como electrolito y a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹.

En la Figura 26 se muestran los voltamperogramas de barrido lineal del material OsRu hacia la reacción de oxidación de hidrógeno a velocidades de rotación del electrodo de 100, 200, 400, 600 y 900 rpm para las tintas con previa VC y sin ella; observándose curvas de polarización bien definidas con las tres zonas características: transferencia de carga, control mixto y control difusional. Para ambas tintas electrocatalíticas se observa que la ROH comienza a potenciales de alrededor de 0.0 V/ENH, que es el potencial termodinámico, y a medida que el potencial aumenta se observa un rápido incremento en la densidad de corriente de las curvas hasta ~0.05 V/ENH; donde se alcanzan las densidades de corriente controladas por el transporte de masa, cuyos valores incrementan proporcionalmente con el aumento de la velocidad de rotación del electrodo, generando a su vez las mesetas de corriente difusional. Por

otra parte, se pueden observar densidades de corriente ligeramente mayores para la tinta sin activar, pero no tan intensas en comparación con el proceso de la RRO.

7.3.3.2. Gráficos de Koutecky-Levich

Al igual que con la RRO, en la Figura 27 se muestran los gráficos de Koutecky-Levich experimentales y teórico ($D_{H_2} = 3.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C_{H_2}^* = 7.14 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ y $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$),^[46] donde se puede apreciar una amplia semejanza entre las pendientes experimentales con la teórica. Lo que indica que como es esperado, el proceso de oxidación involucra el intercambio de dos electrones.

A partir de la pendiente de Koutecky-Levich, también se realizó el cálculo del área electroquímicamente activa a fin de normalizar las corrientes medidas.

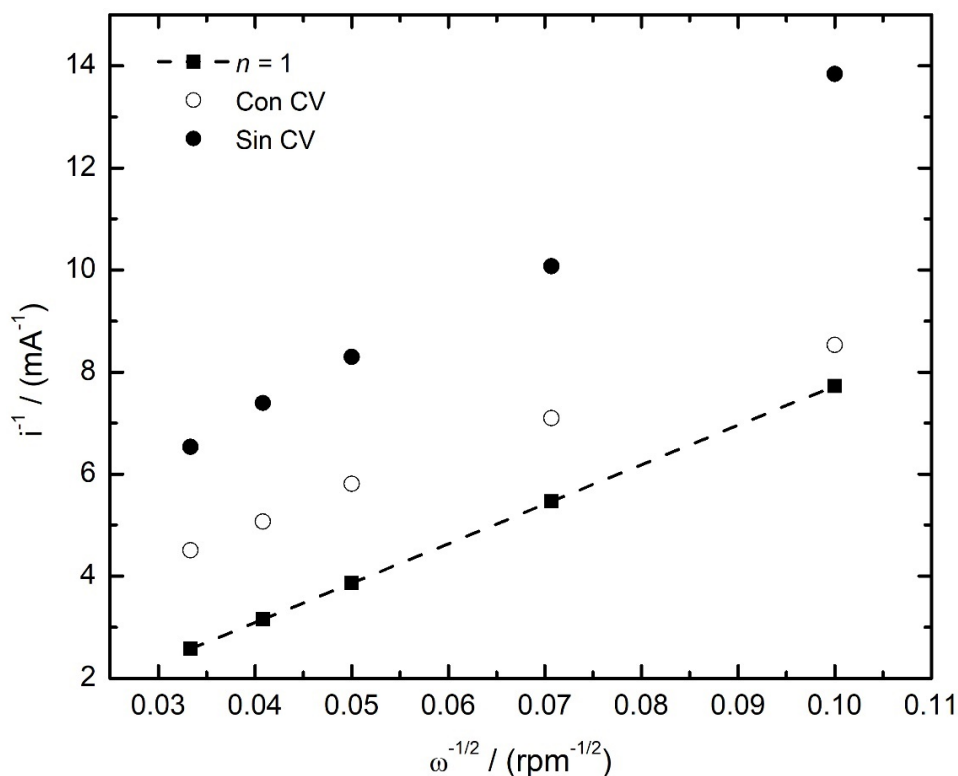


Figura 27. Gráficos de Koutecky-Levich experimentales ($\sim 0.16 \text{ V/ENH}$) de la reacción de oxidación de hidrógeno para las tintas preparadas del material OsRu con y sin VC en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , comparados con el teórico para un proceso de $2e^-$.

7.3.3.3. Corrección por transporte de masa: Gráficos de Tafel

Los gráficos de Tafel mostrados en la Figura 28 se obtuvieron a través de la determinación de las corrientes cinéticas (i_k) a cada valor de potencial, mediante la corrección por transporte de masa a la corriente total, utilizando el procedimiento descrito en la sección 7.3.2.3. En éstos se pueden identificar igualmente las 3 regiones esperadas, que corresponden a la zona de bajos sobrepotenciales, de altos sobrepotenciales y finalmente la zona de control difusional. Sin embargo, para el proceso de oxidación se destaca un abrupto cambio de pendientes, dando una zona de altos sobrepotenciales más corta en comparación con la RRO.

A través de la zona de altos sobrepotenciales se determinaron los parámetros cinéticos correspondientes a la reacción de oxidación de hidrógeno.

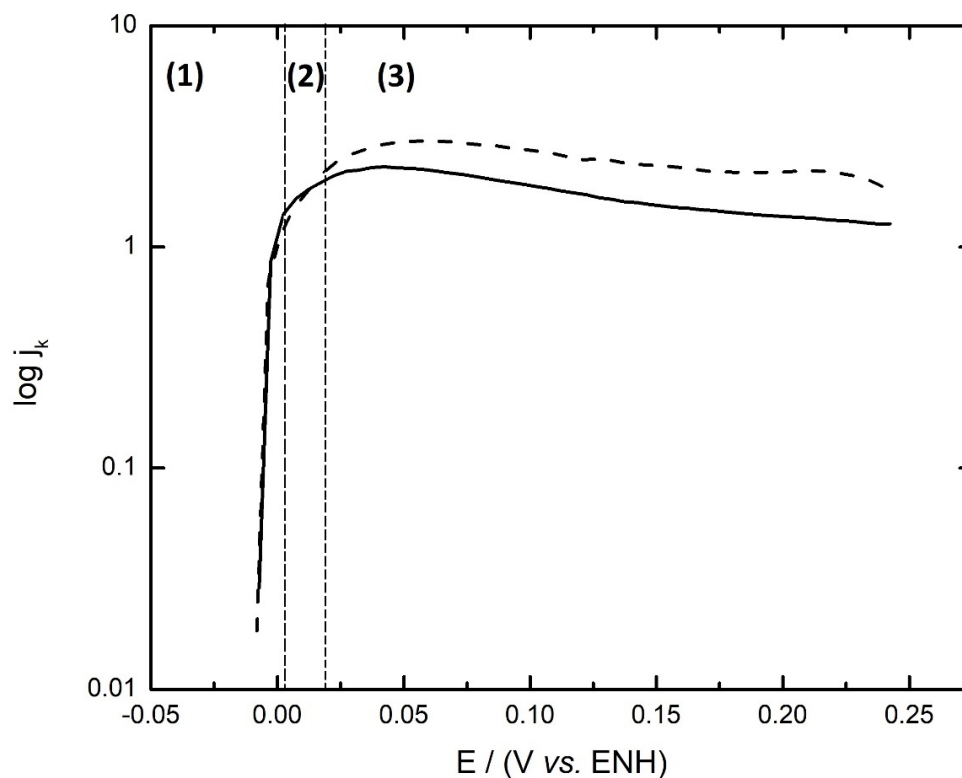


Figura 28. Gráficos de Tafel de la reacción de oxidación de hidrógeno en el material OsRu para las tintas electrocatalíticas con activación (—) y sin activación previa (---).

7.3.3.4. Parámetros cinéticos de la ROH

En este caso, al ser una reacción de oxidación, para obtener los parámetros cinéticos se recurre a la rama anódica de la ecuación de Butler-Volmer, ya que los sobrepotenciales anódicos son los de mayor influencia sobre los catódicos. De tal forma que al realizar el ajuste exponencial $y = Ae^{mx}$ en la zona de altos sobrepotenciales, es posible obtener los parámetros cinéticos, donde la pendiente de Tafel (b) corresponde a (72), el coeficiente de transferencia de carga anódico ($1 - \alpha$) a (73) y la corriente de intercambio (i_0) a (71); considerando en este caso el valor de potencial estándar termodinámico de 0.0 V/ENH, correspondiente a la reacción de oxidación de hidrógeno.

$$b = \frac{2.3}{m} = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)F} \quad (72)$$

$$(1 - \alpha) = \frac{mRT}{F} \quad (73)$$

Los parámetros termodinámicos y potenciales a circuito abierto obtenidos se presentan en la Tabla 9, en conjunto con aquellos reportados de sus análogos monometálicos y bimetálico.

Como primer aspecto importante, se observa que, en todos los casos, el potencial a circuito abierto alcanza el potencial termodinámico de la reacción, siendo esto señal de que al igual que con otros catalizadores, no se presentan inconvenientes para llegar al potencial esperado.

Tabla 9. Parámetros cinéticos y potenciales a circuito abierto de la ROH del material OsRu en H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ a 25 °C.

Material	$E_{OC}^{H_2}$ (V/ENH)	b (mV década ⁻¹)	$(1 - \alpha)$	j_0 (mA cm ⁻²)
OsRu ^a	0.0	77	0.770	1.246
OsRu ^b	0.0	133	0.445	1.420
Ru [32]	0.0	49	0.601	0.113
Os [55]	0.0	43	0.416	0.031
Os _x Ru _y (CO) _n [44]	0.0	41	0.544	0.153

^a Sin previa voltamperometría cíclica

^b Con previa voltamperometría cíclica

Como punto de mayor relevancia, se tienen los altos valores de densidad de corriente de intercambio obtenidos tanto en la tinta activada como sin activar, donde el material OsRu supera a todos los electrocatalizadores monometálicos,^[35,55] lo que sugiere que la presencia de ambos metales potencia la actividad catalítica hacia la ROH. Además, esta mejora igualmente se observa al compararla con su análogo bimetálico,^[44] indicando un amplio efecto positivo de la síntesis por microondas sobre la capacidad catalítica del material, donde la oxidación de hidrógeno procede más rápidamente, lo que hace que se obtengan valores más altos de j_0 a menores cargas del material; teniendo incluso valores semejantes a los que se presentan con Pt de 1 mA cm^{-2} .

Por otra parte, al contrastar ambos métodos de preparación de la tinta electrocatalítica, no se observan diferencias significativas entre la tinta con previa activación y sin ella en lo que respecta a su actividad catalítica. Sin embargo, respecto a la pendiente de Tafel, como se vio en la sección 2.2.1., de acuerdo con Mello y Ticianelli,^[10] el material en cuestión podría estar siguiendo un mecanismo Tafel-Volmer o Heyrovsky-Volmer en ambas tintas; con la diferencia de que, para la tinta sin activación, el paso determinante de la reacción sería el proceso de adsorción, ya sea química o electroquímica (Tafel o Heyrovsky respectivamente). Mientras que en la tinta con previa activación por VC, el paso determinante de la reacción es el de descarga (reacción de Volmer), similar a lo que se observa para los electrocatalizadores reportados, con la diferencia de que en estos se tiene un menor grado de cobertura (θ) de los átomos de hidrógeno.

Finalmente es posible decir, que la presencia de ambos metales presenta una sinergia altamente notable en su capacidad catalítica hacia la ROH, donde además se tienen mejoras muy significativas debido a la irradiación de microondas.

7.3.4. Test de durabilidad acelerada (ADT)

La búsqueda de nuevos electrocatalizadores debe considerar la estabilidad del material como uno de los factores más importantes. La Figura 29 presenta los resultados de las pruebas de estabilidad del material. En ésta se observa el progreso del perfil electroquímico del material a lo largo de múltiples voltamperometrías cíclicas, donde se distingue una mayor

disminución de la corriente de 100 a 500 ciclos; mientras que a partir de los 500 ciclos la disminución en la corriente es mucho menor, con lo que se puede ver que el perfil electroquímico del material sigue siendo apreciable incluso después de 2000 ciclos.

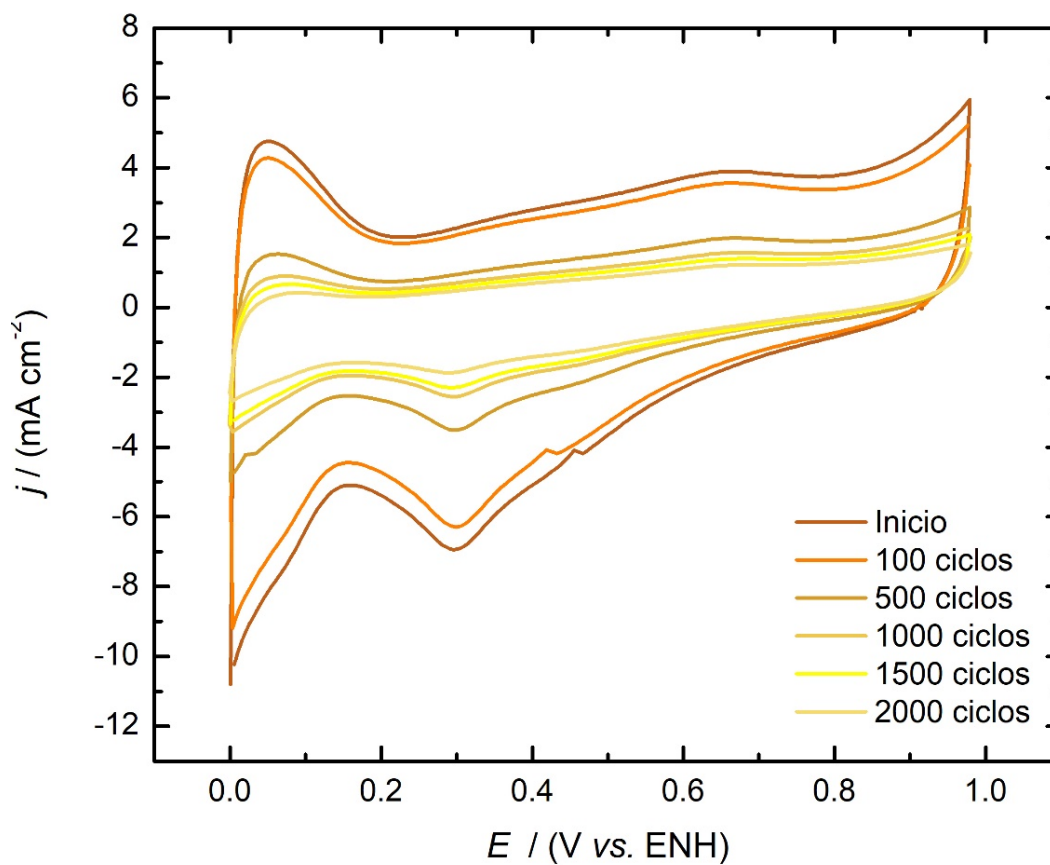


Figura 29. Pruebas de estabilidad mediante voltamperogramas cíclicos sucesivos a 50 mV s^{-1} .



8. Conclusiones

Fue posible sintetizar un material a base de Os y Ru mediante la irradiación de microondas, lo cual otorgó mejoras en la selectividad, así como en los tiempos de síntesis; teniendo un método prometedor para la obtención de electrocatalizadores.

La caracterización estructural y morfológica del material obtenido de OsRu muestra que la irradiación de microondas llevó a una descarbonilación total de los precursores, dando lugar a la formación de estructuras glomerulares de tamaño nanométrico formadas por Os, Ru metálicos y C con pequeñas fracciones de O.

El material sintetizado presentó una mayor proporción de Ru que de Os, lo cual se adjudica a la solubilidad de los precursores en el disolvente empleado.

El material constituido por nanopartículas de Os y Ru de un tamaño de alrededor de 6 nm, mostraron estar aparentemente soportadas sobre estructuras carbonáceas de mayor tamaño (~100 nm), formadas durante el proceso de calentamiento.

El electrocatalizador bimetalico OsRu presentó actividad catalítica tanto hacia la RRO, como a la ROH en medio ácido (H₂SO₄ 0.5 M).

El análisis cinético de la RRO sugiere que ésta procede por un mecanismo vía 4 electrones, tanto para la tinta con activación, como sin activación.

El material sintetizado mostró una significativa tolerancia a la presencia de metanol a altas concentraciones (2 M), lo que lo vuelve un electrocatalizador prometedor para ser usado en el cátodo de una celda de combustible de metanol directo (DMFC).

Se observó una alta actividad electrocatalítica hacia la ROH, con valores de j_0 superiores a 1 mA cm^{-2} tanto para la tinta activada, como para la tinta sin activación previa.

Los parámetros cinéticos de la ROH indican que la reacción puede proceder por un mecanismo Tafel/Volmer, así como Heyrovsky/Volmer, con la diferencia de que para la tinta sin activación, el paso determinante es el proceso de adsorción, ya sea Tafel o Heyrovsky, mientras que en la tinta con activación, el paso determinante es la reacción de descarga (Volmer).

Al no activar las tintas electrocatalíticas se mejoran las curvas de polarización, obteniendo mejores mesetas difusionales al evitar la formación de óxidos superficiales, lo cual es especialmente notorio en las voltamperometrías de la RRO.

El nuevo electrocatalizador de OsRu puede ser considerado un material adecuado para ser empleado en los electrodos de las celdas de combustible tipo PEM, el cual presenta amplias mejorías comparado con sus homólogos monometálicos y bimetálico; presentando incluso valores de j_0 comparables con las de Pt.

El material mostró ser estable mediante las pruebas de durabilidad acelerada, resistiendo hasta 2000 ciclos.

La síntesis por microondas tiene un impacto favorable sobre las características catalíticas del material, mostrando una mayor y mejor capacidad catalítica dual hacia la RRO y hacia la ROH.



9. Bibliografía

- [1] BP Statistical Review of World Energy 2019, 68th edition. <https://qrqo.page.link/YCHZw>
- [2] Velázquez Palenzuela A, Centellas F, Brillas E, Arias C, Rodríguez RM, Garrido JA, Lluís Cabot P (2012). Kinetic effect of the ionomer on the oxygen reduction in carbon-supported Pt electrocatalysts. *Int J Hydrogen Energ* 37, 17828-17836.
- [3] Barbir F (2013). *PEM Fuel Cells. Theory and Practice* (2nd ed.). USA: Elsevier.
- [4] Ralph TR, Hogarth MP (2002). Catalysis for low temperature fuel cells. Part I: the cathode challenges. *Platinum Metals Rev* 46 (1), 3-14.
- [5] Yuan X, Wang H (2008). *PEM Fuel Cell Fundamentals*. En J Zhang. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications* (pp. 1-16). Vancouver, Canada: Springer.
- [6] Gileadi E (1993). *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists*. USA: Wiley-VCH.
- [7] Grove WR (1842). LXXII. On a gaseous voltaic battery. *Lond Edinb Dubl Phil Mag.* 21(140), 417–420.

- [8] Thompsett D (2010). Recent Developments in Electrocatalyst Activity and Stability for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. En D P Wilkinson et.al. (Ed.). Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Materials Properties and Performance (pp. 1-60). USA: CRC-Press.
- [9] Kamarudin SK, Achmad F, Daud WRW (2009). Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. *Int J Hydrogen Energy* 34(16), 6902–6916.
- [10] Mello RMQ, Ticianelli EA (1997). Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion® covered platinum electrodes. *Electrochim Acta* 42(6), 1031-1039.
- [11] Santiago EI, Batista MS, Assaf EM, Ticianelli EA (2004). Mechanism of CO Tolerance on Molybdenum-Based Electrocatalysts for PEMFC. *J Electrochem Soc* 151(7), A944.
- [12] Lu G, Cooper JS, McGinn PJ (2006). SECM characterization of Pt–Ru–WC and Pt–Ru–Co ternary thin film combinatorial libraries as anode electrocatalysts for PEMFC. *J Power Sources* 161(1), 106–114.
- [13] Wang B (2005). Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. *J Power Sources* 152, 1-15.
- [14] Ren X, Lv Q, Liu L, Liu B, Wang Y, Liu A, Wu G (2020). Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells. *Sustainable Energy Fuels* 4, 15-30.
- [15] Deng R, Xia Z, Sun R, Wang S, Sun G (2020). Nanostructured ultrathin catalyst layer with ordered platinum nanotube arrays for polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Energy Chem* 43, 33–39.

- [16] Ding LX, Wang AL, Li GR, Liu ZQ, Zhao WX, Su CY, Tong YX (2012). Porous Pt-Ni-P composite nanotube arrays: highly electroactive and durable catalysts for methanol electrooxidation. *J Am Chem Soc* 134(13), 5730–5733.
- [17] Venarusso LB, Boone CV, Bettini J, Maia G (2018). Carbon-supported metal nanodendrites as efficient, stable catalysts for the oxygen reduction reaction. *J Mater Chem A* 6(4), 1714–1726.
- [18] Hoque MA, Hassan FM, Jauhar AM, Jiang G, Pritzker M, Choi J-Y, Knights S, Ye S, Chen Z (2018). Web-like 3D Architecture of Pt Nanowires and Sulfur-Doped Carbon Nanotube with Superior Electrocatalytic Performance. *ACS Sustainable Chem Eng* 6, 93–98.
- [19] Paulus UA, Wokaun A, Scherer GG, Schmidt TJ, Stamenkovic V, Radmilovic V, Markovik NM, Ross PN (2002). Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt–Ni and Pt–Co Alloy Catalysts. *J Phys Chem B* 106(16), 4181–4191.
- [20] Ball SC, Hudson SL, Theobald BR, Thompsett D (2007). PtCo, a Durable Catalyst for Automotive PEMFC? *ECS Transactions* 11 (1) 1267-1278.
- [21] Becknell N, Son Y, Kim D, Li D, Yu Y, Niu Z, Lei T, Sneed BT, More KL, Markovic NM, Stamenkovic RV, Yang P (2017). Control of Architecture in Rhombic Dodecahedral Pt–Ni Nanoframe Electrocatalysts. *J Am Chem Soc* 139, 11678–11681.
- [22] Kim Y, Lee H, Lim T, Kim H-J, Kwon OJ (2017). Non-conventional Pt-Cu alloy/carbon paper electrochemical catalyst formed by electrodeposition using hydrogen bubble as template. *J Power Sources* 364, 16–22.
- [23] Yang G, Sun Y, Lv P, Zhen F, Cao X, Chen X, Wang Z, Yuan Z, Kong X (2016). Preparation of Pt–Ru/C as an Oxygen-Reduction Electrocatalyst in Microbial Fuel Cells for Wastewater Treatment. *Catalysts* 6, 150.

- [24] Cho, K. Y., Yeom, Y. S., Seo, H. Y., Lee, A. S., Huy Do, X., Hong, J. P., ... Yoon, H. G. (2017). Fine-sized Pt nanoparticles dispersed on PdPt bimetallic nanocrystals with non-covalently functionalized graphene toward synergistic effects on the oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta* 257, 412–422.
- [25] Deng X, Yin S, Wu X, Sun M, Xie Z, Huang Q (2018). Synthesis of PtAu/TiO₂ nanowires with carbon skin as highly active and highly stable electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta* 283, 987–996.
- [26] Choia J, Chob J, Roha C-W, Kima B-S, Choia MS, Jeonga H, Hamb HC, Lee H (2019). Au-doped PtCo/C catalyst preventing Co leaching for proton exchange membrane fuel cells. *Appl Catal B: Environ* 247, 142–149.
- [27] Anwar MT, Yan X, Shen S, Husnain N, Zhu F, Luo L, Zhang J (2017). Enhanced durability of Pt electrocatalyst with tantalum doped titania as catalyst support. *Int J Hydrogen Energ* 42, 30750-30759.
- [28] Dou M, Hou M, Wang F, Liang D, Zhao Q, Shao Z, Yia B (2014). Sb-doped SnO₂ supported platinum catalyst with high stability for proton exchange membrane fuel cells. *J Electrochem Soc* 161 (12) F1231-F1236.
- [29] Jin Y, Han D, Jia W, Li F, Chen X, Huang G, Zhang D (2017). WO₃ Modified Graphene Supported Pt Electrocatalysts with Enhanced Performance for Oxygen Reduction Reaction. *Int J Electrochem Sci* 12, 6535 – 6544.
- [30] Kuttiyiel KA, Sasaki K, Park G-G, Vukmirovic MB, Wu L, Zhu Y, Chen JG, Adzic RR (2017). Janus Structured Pt-FeNC Nanoparticles as Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *Chem Commun* 53, 1660-1663.
- [31] Park J-Y, Kwak D-H, Ma K-B, Han S-B, Chai GS, Kim, Peck D-H, Kim C-S, Kucernak A, Park K-W (2018). Enhanced oxygen reduction reaction of Pt deposited Fe/N-doped bimodal porous carbon nanostructure catalysts. *J Catal* 359, 46–54.

- [32] Bernal López M, Selva Ochoa A, Borja Arco E, Magallón Cacho L, Su Gallegos J (2020). Microwave assisted synthesis of metallic Ru for the HOR and ORR. *Mater Res Express* 7, 025503.
- [33] Su Gallegos J, Magallón Cacho L, Borja Arco E, García Valdés J, Sebastian PJ (2020). Oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Ru-Fe electrocatalyst synthesized by a microwave-assisted synthesis. *Mater Res Express* 7, 035505.
- [34] Tran PD, Morozan A, Archambault S, Heidkamp J, Chenevier P, Dau H, Fontecave M, Martinet A, Jusselme B, Artero V (2015). A noble metal-free proton-exchange membrane fuel cell based on bio-inspired molecular catalysts. *Chem Sci* 6, 2050.
- [35] Stacy J, Regmi YN, Leonard B, Fan M (2017). The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review. *Renew Sust Energ Rev* 69, 401–414.
- [36] Wang J, Huang Z, Liu W, Chang C, Tang H, Li Z, Chen W, Jia C, Yao T, Wei S, Wu Y, Li Y (2017). Design of N-Coordinated Dual-Metal Sites: A Stable and Active Pt-Free Catalyst for Acidic Oxygen Reduction Reaction. *J Am Chem Soc* 139, 17281–17284.
- [37] Proietti E, Jaouen F, Lefèvre M, Larouche N, Tian J, Herranz J, Dodelet JP (2011). Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Nat Commun* 2, 416.
- [38] Bard AJ (2001). *Electrochemical methods fundamentals and applications*. New York: John Wiley and Sons.
- [39] Sorsa O, Romar H, Lassi U, Kallio T (2017). Co-electrodeposited Mesoporous PtM (M=Co, Ni, Cu) as an Active Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Electrochimica Acta* 230, 49-57.

- [40] Vasudeo Rane A, Kanny K, Abitha VK, Thomas S (2018). Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites. En S M Bhagyaraj et.al. (Ed.). Synthesis of Inorganic Nanomaterials. Advances and Key Technologies. (pp. 121-139). India: Elsevier.
- [41] Kappe CO (2004). Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angew Chem Int Ed* 43, 6250-6280.
- [42] Kappe CO, Dallenger D, Murphree SS (2009). Practical microwave synthesis for organic Chemists: Strategies, Instruments and Protocols. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [43] Borja Arco E, Castellanos RH, Uribe Godínez J, Altamirano Gutiérrez A, Jiménez Sandoval (2009). Osmium-ruthenium carbonyl clusters as methanol tolerant electrocatalysts for oxygen reduction. *J Power Sources* 188, 387-396.
- [44] Borja Arco E (2009). Desarrollo de nuevos electrocatalizadores para su aplicación como cátodos y ánodos en celdas de combustible tipo PEM de Hidrógeno y Metanol. Tesis de Doctorado en Materiales. CINVESTAV Querétaro, IPN.
- [45] Altamirano Gutiérrez A, Jiménez Sandoval O, Uribe Godínez J, Castellanos RH, Borja Arco E, Olivares Ramírez JM (2009). Methanol resistant ruthenium electrocatalysts for oxygen reduction synthesized by pyrolysis of Ru₃(CO)₁₂ in different atmospheres. *Int J Hydrog Energy* 34(19), 7983–7994.
- [46] Borja Arco E, Jiménez Sandoval O, Magallón Cacho L, Sebastian PJ (2014). Ruthenium based electrocatalysts for hydrogen oxidation, prepared by a microwave assisted method. *J Power Sources* 246, 438–442.
- [47] Shukla AK, Raman RK (2003). Methanol-Resistant Oxygen-Reduction Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells. *Annu Rev Mater Res* 33(1), 155–168.

- [48] Karthikeyan Krishnamoorthy, Murugan Veerapandian, Kyusik Yun, Kim SJ (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon* 53, 38-49.
- [49] Stobinski L, Lesiak B, Malolepszy A, Mazurkiewicz M, Mierzwa B, Zemek J, et al. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J Electron Spectros Relat Phenomena* 195, 145–54.
- [50] Johra FT, Lee JW, Jung WG (2014). Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *J Ind Eng Chem* 20(5), 2883–2887.
- [51] Jagiełło J, Chlanda A, Baran M, Gwiazda M, Lipińska L. (2020) Synthesis and characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide composites with inorganic nanoparticles for biomedical applications. *Nanomaterials* 10, 1–19.
- [52] Saxena M, Sarkar S (2013). Fluorescence imaging of human erythrocytes by carbon nanoparticles isolated from food stuff and their fluorescence enhancement by blood plasma. *Mater Express* 3, 201–9.
- [53] Cullity BD (1978). *Elements of X-Ray Diffraction* (2nd ed.). USA: Addison-Wesley.
- [54] Ingham B, Toney MF (2014). X-ray diffraction for characterizing metallic films. K Barmak y K Coffey. *Metallic films for electronic, optical and magnetic applications. Structure, processing and properties.* (pp. 3-38). Woodhead Publishing.
- [55] Uribe Godínez J, Castellanos RH, Borja Arco E, Altamirano Gutiérrez A, Jiménez Sandoval O. (2008) Novel osmium-based electrocatalysts for oxygen reduction and hydrogen oxidation in acid conditions. *J Power Sources* 177, 286–95.
- [56] Denuault G, Sosna M, Williams KJ (2007). Classical Experiments. En CG Zoski. *Handbook of Electrochemistry*. USA: ELSEVIER.

- [57] Borja Arco E, Jimenez Sandoval O, Escalante García J, Sandoval González A, Sebastian PJ (2011). Microwave assisted synthesis of ruthenium electrocatalysts for oxygen reduction reaction in the presence and absence of aqueous methanol. *Int J Hydrogen Energy* 36, 103–10.
- [58] Borja Arco E, Jiménez Sandoval O, Escalante García J, Magallón Cacho L, Sebastian PJ (2011). Microwave Assisted Synthesis of Osmium Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in the Absence and Presence of Aqueous Methanol. *Int J Electrochem* 2011, 1–8.
- [59] Kinoshita K (1992). *Electrochemical Oxygen Technology*. USA: John Wiley & Sons.





10. Artículo

Hydrogen Oxidation and
Oxygen Reduction Reactions
on an OsRu-Based Electrocatalyst
Synthesized by Microwave Irradiation

Article

Hydrogen Oxidation and Oxygen Reduction Reactions on an OsRu-Based Electrocatalyst Synthesized by Microwave Irradiation

Ángela Selva-Ochoa ¹, Javier Su-Gallegos ¹ , Pathiyammattom Joseph Sebastian ², Lorena Magallón-Cacho ³ and Edgar Borja-Arco ^{1,*} 

¹ Department of Theoretical Physics and Chemistry, Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Mexico City 04510, Mexico; a.selvaoa@quimica.unam.mx (Á.S.-O.); javiersugallegos@gmail.com (J.S.-G.)

² Renewable Energy Institute, National Autonomous University of Mexico, Cuernavaca 62580, Mexico; sjp@ier.unam.mx

³ Cátedras-CONACYT, National Institute of Electricity and Clean Energies, Cuernavaca 62490, Mexico; lorena.magallon@ineel.mx

* Correspondence: eborja@unam.mx; Tel.: +52-55-5622-3899

Abstract: This work presents an OsRu-based electrocatalyst synthesis, by a rapid and efficient method through microwave irradiation. The outstanding electrocatalyst shows a dual catalytic activity, demonstrating both: hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. The material is structural and morphologically characterized by FT-IR, X-ray diffraction, EDS, and SEM, indicating nanoparticulated Os and Ru metallic phases with a crystallite size of ~6 nm, calculated by the Scherrer equation. The metal nanoparticles are apparently deposited on a carbonaceous sponge-like morphology structure. Its electrochemical characterization is performed in 0.5 M H₂SO₄ by the rotating disk electrode technique, employing cyclic and linear sweep voltammetry. Two different ink treatments have been studied to improve the obtained polarization curves. The material is also tested in the presence of methanol for the oxygen reduction reaction, showing an important resistance to this contaminant, making it viable for its use in direct methanol fuel cells (DMFCs) as a cathode and in polymer electrolyte fuel cells (PEMFCs) as an anode as much as a cathode.

Keywords: microwave synthesis; bimetallic electrocatalysts; oxygen reduction; hydrogen oxidation



Citation: Selva-Ochoa, Á.; Su-Gallegos, J.; Sebastian, P.J.; Magallón-Cacho, L.; Borja-Arco, E. Hydrogen Oxidation and Oxygen Reduction Reactions on an OsRu-Based Electrocatalyst Synthesized by Microwave Irradiation. *Materials* **2021**, *14*, 5692. <https://doi.org/10.3390/ma14195692>

Academic Editor: Dinesh Agrawal

Received: 28 August 2021

Accepted: 26 September 2021

Published: 30 September 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

A PEMFC is an efficient and environmentally friendly power device that converts chemical energy into electrical energy through two electrochemical reactions: the hydrogen oxidation reaction (HOR) at the anode and the oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode. Both electrochemical reactions are usually promoted by electrocatalyst materials composed of metal nanoparticles supported on carbon, whose activity becomes crucial for cell operation. These materials are usually noble metals or alloys, with nano-sized platinum particles being the most widely used metal, as it is the material that shows the highest catalytic activity towards hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions thus far. At room temperature in an acidic medium, Pt exhibits low overpotentials, fast kinetics, and a high exchange current density ($j_0 \approx 1 \text{ mA cm}^{-2}$) for HOR [1]. Whereas for the ORR, the sluggish kinetics lead to high overpotentials, giving as result exchange current densities three to four orders of magnitude lower compared to the anodic reaction ($j_0 \approx 10^{-3} \text{--} 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$) [2,3]. Nonetheless, Pt remains as one of the most active electrocatalysts for both reactions. However, its limited resources, high costs, and facile poisoning are still some of the remaining drawbacks of its usage. Hence, the synthesis of new electrocatalysts with dual activity as both anode and cathode in a PEMFC, to decrease Pt employment, is a challenge for the scientific community. Some materials showing this dual activity (most electrocatalysts reported in the literature focus only on one of the two

reactions) are electrocatalysts based on Ir [4], Pd, Rh, Pd_xRh_x [5], Os [6], and Ru [7], where electrochemical studies are performed in an acidic medium, while a noble metal-free electrocatalyst (SnO₂/CeO₂) has been reported for hydrogen oxidation reactions and oxygen reduction reactions in an alkaline medium [8].

Furthermore, the use of efficient methods for the synthesis of electrocatalysts is one of the great challenges to overcome, as the advances made in this field have largely shown the requirement of long and complicated synthesis methods [9–11]. It is well known that conventional heating methods are slow and inefficient for energy transfer; therefore, in most cases, long synthesis times are needed (hours or days), or only organic solvents can be used as a reaction medium. On the other hand, microwave-assisted synthesis is proposed as an efficient method for heat transfer, which confers certain characteristics such as shorter synthesis times (5–30 min) and varied microwave absorbing solvent options, including water. Therefore, in the last decade, the use of microwaves as an alternative heating method for synthesis has increased [12].

In this work, the physical and electrochemical properties of an OsRu electrocatalyst synthesized by microwave irradiation are compared with a similar material obtained by a conventional heating method (refluxing) [13]. We thereby demonstrate that the use of microwaves stands as an environmentally friendly method of synthesis that confers several improvements to the whole synthetic process and to the electrocatalyst itself. For example, it is able to reduce synthetic times from 20 h to only 30 min with a null obtention of by-products and a largely improved electrocatalytic activity towards both HOR and ORR.

2. Materials and Methods

2.1. Microwave-Assisted Synthesis of OsRu

The OsRu bimetallic electrocatalyst was synthesized using an equimolar ratio of the precursors dodecacarbonyl triruthenium (Ru₃(CO)₁₂ 99%, Sigma-Aldrich, San Luis, MO, USA) and dodecacarbonyl triosmium (Os₃(CO)₁₂ 98%, Sigma-Aldrich, San Luis, MO, USA), which were mixed with 10 mL of 1,2-dichlorobenzene in an ultrasonic bath for 10 min. The mixture was placed in a polytetrafluoroethylene (PTFE) tube and subjected to microwave heat treatment using a microwave reactor (Synthos 3000, Anton Paar, NSW, Australia), maintaining a temperature of 180 °C for 30 min at 200 W. The black powders obtained were separated from the solvent, rinsed with acetone, and dried at room temperature.

2.2. Morphological and Structural Characterization

The structural characterization of the electrocatalyst synthesized was performed by the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) technique in a PerkinElmer-UATR-Two spectrophotometer (PerkinElmer-Mexico, Ciudad de Mexico, Mexico), and by X-ray diffraction in a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer (Cu K α 1 radiation, 1.5406 Å, Bruker Mexicana, CDMX, Ciudad de Mexico, Mexico). The morphological and chemical composition characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), respectively, using an Ultra-High-Resolution JEOL JSM-7800F microscope (SEMTECH Solutions, North Billerica, MA, USA).

2.3. Electrode Preparation

Electrochemical studies were performed by the rotating disk electrode technique (RDE) at 25 °C in a three-electrode electrochemical cell, comprising a working electrode (electrocatalytic ink deposited on a glassy carbon disk, \varnothing = 5.0 mm), reference electrode (Hg/Hg₂SO₄/0.5 M H₂SO₄; 0.68 V/NHE), and counter electrode (graphite rod). The potential values reported are referred to the normal hydrogen electrode (NHE). The 0.5 M H₂SO₄ used as the supporting electrolyte was prepared with 98 % H₂SO₄ (J.T. Baker, Fisher Scientific, Madrid, Spain) and deionized water (18.2 M Ω cm). The RDE was operated with a speed control unit (AMETEK, 616A, Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN, USA), and the electrochemical data was acquired by a bipotentiostat/galvanostat (PINE, Wavedriver

AFP2, Durham, NC, USA) commanded by AfterMath[®] software (v 1.6.10513, Durham, NC, USA). A PolyScience (Model 9001) recirculator was used for temperature control.

For the working electrode, two different inks were prepared by mixing the electrocatalyst at a 30 wt% OsRu/Vulcan[®] XC-72 (Cabot, Boston, MA, USA) ratio, Nafion[®] (5% in aliphatic alcohols, Sigma-Aldrich, San Luis, MO, USA), and isopropyl alcohol (99.5%, Meyer, CDMX, Mexico) at different proportions: one for the HOR studies and the other for the ORR studies. The amounts and loadings for each ink prepared are shown in Table 1. Both mixtures were sonicated for 10 min on a sonicator (Cole-Palmer, IL, USA) and then 10 μL of the resulting ink were deposited on the glassy carbon (GC) disk electrode (geometrical surface area = 0.1963 cm^2), previously polished on a MicroCloth polishing with alumina abrasive (5 and 0.3 μm) and rinsed by ultrasonication in deionized water. Also, 30% Pt/Vulcan XC-72 inks were prepared under similar conditions for each reaction for comparison.

Table 1. Electrocatalyst 30 wt%, Nafion[®] 5 wt%, and isopropyl alcohol amounts employed for the ink preparations and their respective loadings.

Ink	Electrocatalyst	Nafion	Isopropyl Alcohol
HOR	1 mg 153 $\mu\text{g cm}^{-2}$	10 μL 255 $\mu\text{g cm}^{-2}$	90 μL —
ORR	2 mg 764 $\mu\text{g cm}^{-2}$	20 μL 1274 $\mu\text{g cm}^{-2}$	20 μL —

2.4. Cyclic Voltammetry

Cyclic voltammetry (CV) experiments were done to clean, activate, and characterize the electrode surface for both reactions (ORR and HOR), with a previous purge of the electrolyte with pure N_2 (Praxair, UHP, CDMX, Mexico) for 30 min. Potential sweeps were done for ~ 48 cycles, from 0 to 0.98 V/NHE at a 20 mV s^{-1} scan rate.

An accelerated durability test (ADT) was conducted for the material in the same electrochemical cell, cycling from 0 to 0.98 V/NHE at 50 mV s^{-1} for 2000 cycles with normal air conditions. Voltammograms were recorded periodically to study the electrocatalyst degradation.

2.5. Hydrogen Oxidation Reaction

Once the electrode surface was activated, the electrolyte was saturated with H_2 (Praxair, UHP, CDMX, Mexico), measuring the open circuit potential (OCP) to reach the equilibrium. Then the HOR was studied by linear sweep voltammetry (LSV) technique from the open circuit potential (OCP) (E_{OC}) to 0.25 V/NHE at a 5 mV s^{-1} rate. The rotation electrode rates ranged from 100 to 900 rpm. All the measurements were repeated with a new ink application but without performing CV activation, and for platinum with previous activation.

2.6. Oxygen Reduction Reaction

The ORR was studied in both the absence and presence of methanol. To do so, the electrolyte was saturated with O_2 (Praxair, UHP, CDMX, Mexico), measuring the OCP until equilibrium. LSV curves were obtained from the OCP to 0.08 V/NHE at 5 mV s^{-1} . This was performed with CV ink activation and without it, ranging from 100 to 900 rpm and from 100 to 1600 rpm electrode rates, respectively. The ORR studies in the presence of methanol were executed once the studies in the absence of methanol were finished, deoxygenating the electrolyte with pure N_2 for 30 min in between and adding absolute methanol (99.99%, J.T. Baker, Fisher Scientific, Madrid, Spain) to reach a final CH_3OH concentration of 2.0 mol L^{-1} , after which the LSV procedure was repeated. This was only done in the ink without previous activation, to obtain well-defined polarization curves by

avoiding the electrochemical formation of metal oxides on the surface of the electrocatalyst. ORR studies were also performed on platinum as a reference.

3. Results and Discussion

3.1. Morphological and Structural Characterization

The detected elements and their quantities were obtained by EDS analysis; they are shown in Table 2. The results show that the OsRu electrocatalyst has a higher Ru amount than Os (with an approximated ratio of 4:1 wt% or 7:1 at% of Ru:Os). The difference between the expected and experimental molar ratio could be a consequence of the $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ solubility in dichlorobenzene, which is greater than the $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ one. This could have caused a more efficient decarboxylation of Ru during microwave reaction, while the non-solubilized Os reagent fraction remained unreacted in the solvent.

Table 2. Chemical composition of the OsRu electrocatalysts determined by EDS.

Element	Ru	Os	O
wt%	67.18	17.26	15.55
at%	38.48	5.25	56.27

Subsequently, as part of the structural analysis, an elemental mapping of a representative portion of the synthesized material was carried out. The maps obtained (Figure 1) show the presence of Ru, Os, C, and O. It can be seen that Ru and C are distributed throughout the selected area, while Os and O appear only in some areas. Also, it can be observed that Ru, Os, and O coincide in some points. On the other hand, Figure 1e shows the superposition of all mappings, from which we can observe that most of the C is found free in many areas, and in others, it coincides with Os and O. This means that although there could be metallic oxides, the map suggests that the amounts obtained must be small. It can thus be supposed that metals are mainly in a zero-oxidation state. Furthermore, as C and O coexist in many areas, the O is presumably in the C phase.

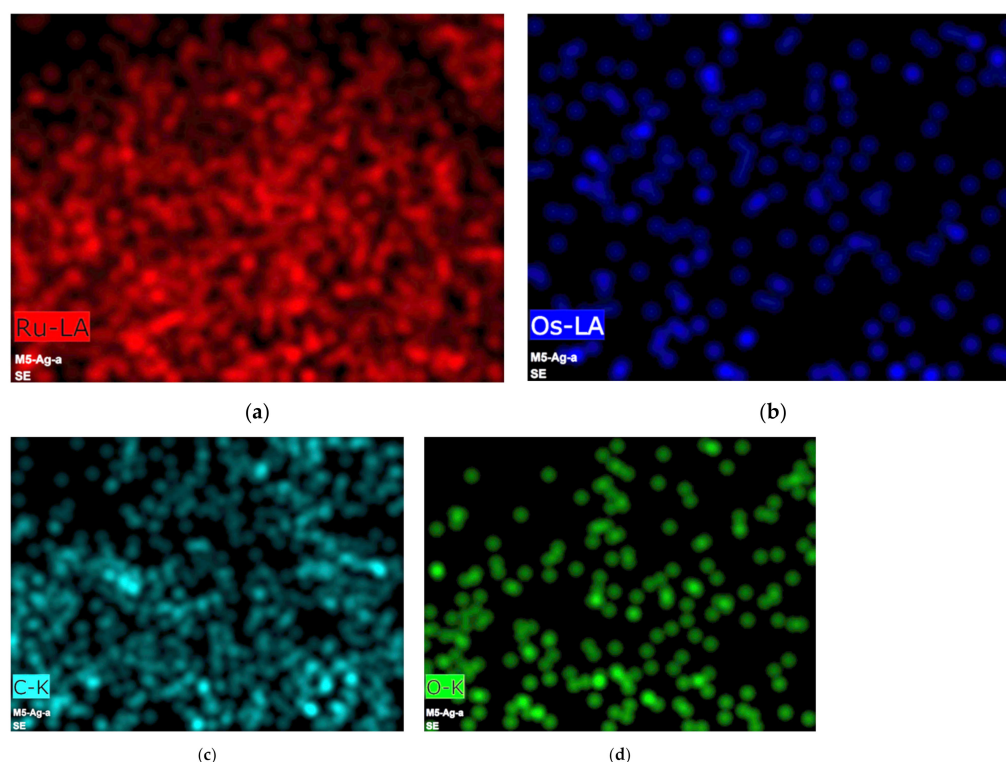


Figure 1. Cont.

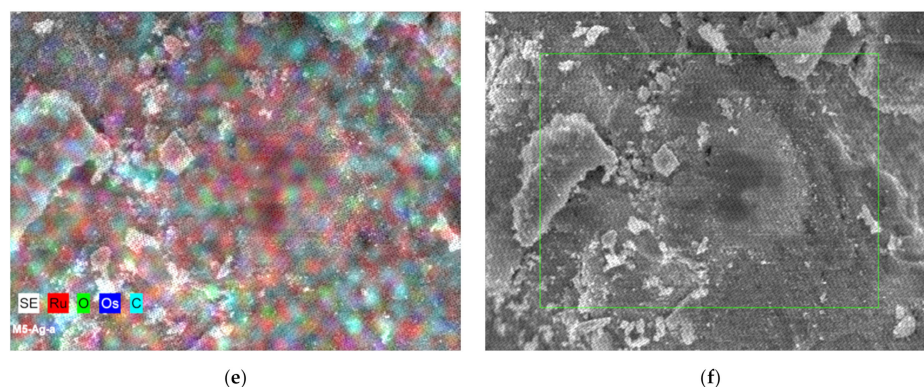


Figure 1. Individual elemental distribution mappings of (a) Ru, (b) Os, (c) C, (d) O, and (e) overlay of (a) through (d) selected area in the OsRu material.

To confirm the absence of carbonyl groups in the material, the transmittance spectra were obtained for the precursors used and for the synthesized material. Figure 2 shows the comparative FT-IR spectra of the synthesized OsRu electrocatalyst and its precursors ($\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ and $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$). For the precursors, two signals around 2000 and 500 cm^{-1} can be observed, related to the C-O stretching frequency of the carbonyl complexes ($\delta_{\text{C-O}}$) and to the carbonyl deformation modes ($\delta_{\text{M-CO}}$), respectively. For the OsRu electrocatalyst, no characteristic signals of the carbonyl groups can be seen, indicating that the metals present in the new material suffered a complete decarboxylation. In addition, by broadening the spectrum between 400 and 1800 cm^{-1} , small signals appear around 900, 1100, and 1700 cm^{-1} , which could be associated with C=C bending, C-O stretching, and C=O stretching, respectively [14]. The presence of the latter signals may be due to the decomposition of a small fraction of the solvent by microwave radiation, which may be part of the C phase observed.

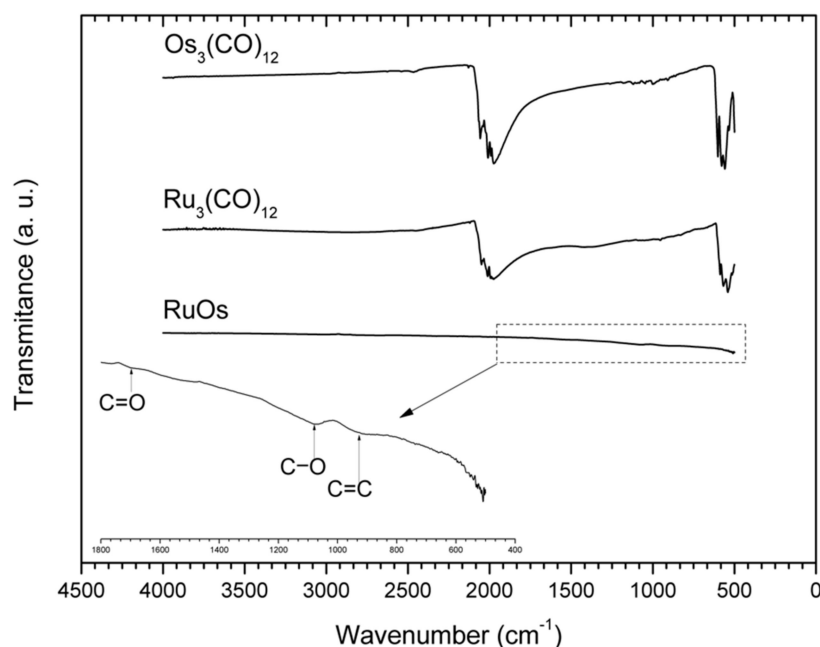


Figure 2. FT-IR spectra of the OsRu electrocatalyst synthesized at 180 °C by microwave radiation in 1,2-dichlorobenzene and the precursors $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ and $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

Afterward, the material was characterized by X-ray diffraction with Cu $\text{K}\alpha 1$ radiation to identify the phases present. The experimental diffractogram was indexed and refined by the Rietveld method [15] using the GSAS software and the EXPGUI graphical interface [16,17]. Figure 3 shows the experimental and calculated diffractogram, the expected

reflections for the found phases, and the goodness-of-fit parameters (χ^2 and R_{wp}). The carbon phase was not considered in the refinement methodology because of the inherent disorder and possible randomness of carbon layers (which is reflected in goodness-of-fit parameters). However, its distances (d) and its crystallite size were calculated. In the software, the refinement parameters were calculated in the following order: (1) the background (type 1) and scale factor, (2) the lattice parameters, (3) the phase fractions, (4) the profile parameters (type 2), and (5) the positions and thermal coefficients. The resultant values are shown in Table 3.

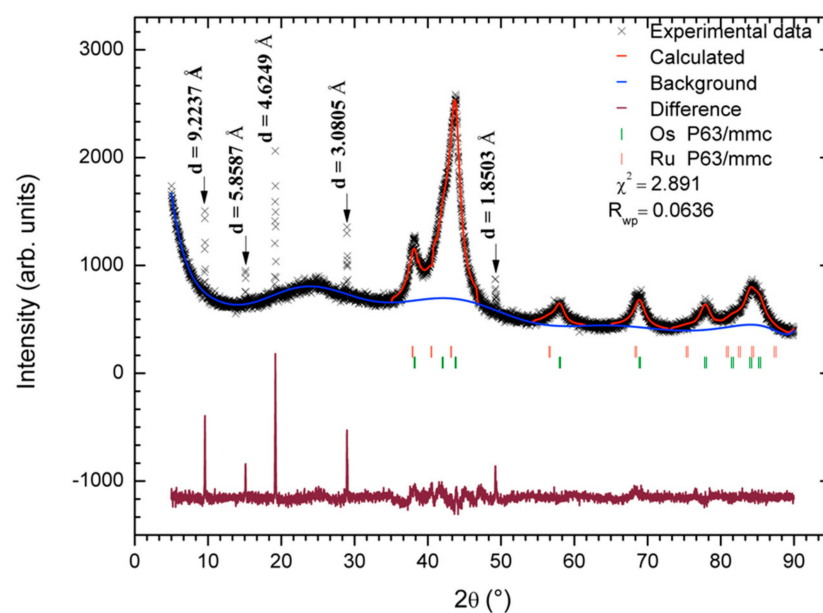


Figure 3. X-ray diffraction pattern of the OsRu electrocatalyst. In the plot, the black crosses represent the experimental data, the red line represents the calculated pattern, the blue line represents the background used for refinement, and the maroon line at the bottom represents the difference between the experimental and calculated pattern. The orange and green bars represent the positions of the Bragg peaks for Ru (P63/mmc) and Os (P63/mmc), respectively. In addition, for $2\theta = 9.59^\circ$, 15.12° , 19.20° , 28.97° , and 49.24° , the distances (d) calculated in each case are presented. The goodness-of-fit parameters (χ^2 and R_{wp}) are also given.

Table 3. Crystallographic data obtained by refining the OsRu diffraction pattern: lattice parameters, % weight of each phase and crystallite size obtained from Scherrer's equation (with $K = 1$), with its respective standard deviations. The space group P63/mmc with occupancy factors of 1 was used for both phases.

Phase	Lattice Parameters			wt%	Crystallite Size [nm]
	a	b	c		
Ru	2.748192	2.748192	4.469018	71.953	6.21
σ	0.003019	0.003019	0.006282	0.831	0.31 *
Os	2.729110	2.729110	4.311171	28.047	6.90
σ	0.001234	0.001234	0.002242	0.603	0.15 *

* Calculated through the uncertainty propagation law using the standard deviation of LX.

The indexed diffractogram indicates that the OsRu material is composed of a phase mixture of Ru, Os, and C. Based on the refinement results, the Ru phase was found in a higher proportion than the Os phase, with an approximated ratio of 3:1 for Ru:Os. Moreover, the lattice parameters indicated that the Ru cell is 7.7% bigger and the Os cell is 0.56% smaller than their cells reported [18]. These changes could be associated with atom substitutions in each phase, i.e., Os for Ru in the Ru cell, and Ru for Os in the Os cell.

During the refinement, an attempt to model the substituted phases was made. However, it was not possible to achieve a successful convergence of the data. So, if these substitutions were carried out, the amounts of atoms involved might be too small to be described with a multiphase model. The crystallite size values calculated for the Ru and Os phases were 6.21 and 6.90 nm, respectively. In the calculation, the Lorentzian term obtained from the refinement was used in the Scherrer equation (with $K = 1$).

Based on EDS signal and mapping results, the peaks at 9.59° , 15.12° , 19.20° , 28.97° , and 49.24° could be related to a phase or various phases of carbon (graphite, graphite oxide, graphite with Ru intercalated, or a mixture of these phases) [14,19–24]. Nevertheless, without further information, it is not possible to confirm that. The half-width of every peak was used in the Scherrer equation to calculate the crystallite size (with $K = 1$). The results in order of appearance are 129, 119, 98, 94, and 94 nm, respectively. These sizes are much larger than those obtained for the Ru and Os metallic phases, which is congruent with the differences observed in the broadness of the respective signals and with SEM micrographs shown in Figure 4.

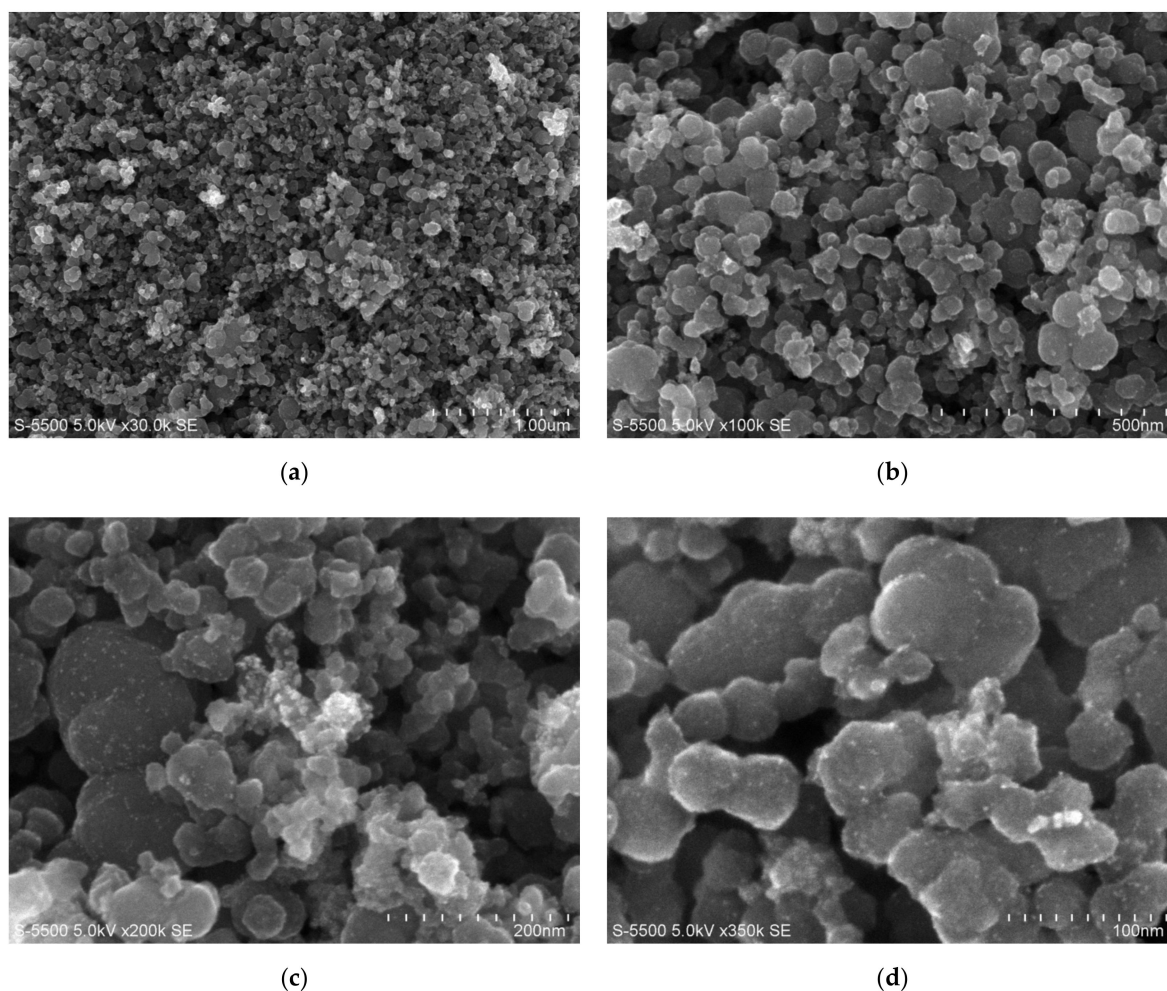


Figure 4. Scanning electron micrographs of the OsRu electrocatalyst synthesized at 180°C by microwave radiation in 1,2-dichlorobenzene, at (a) $30\times$, (b) $100\times$, (c) $200\times$ and (d) $350\times$ magnifications.

In the scanning electron micrographs of the OsRu electrocatalyst, irregular and agglomerated particles of approximately 50–100 nm could be observed, on which smaller particles were supported. From the contrasts in the images, it could be established that the Ru and Os metallic phases were supported with a good distribution on larger carbon particles, which is congruent with the XRD results.

3.2. Cyclic Voltammetry

The cyclic voltammograms of the OsRu electrocatalyst inks are shown in Figure 5 in conjunction with stability proofs. In Figure 5a, it is shown that both inks keep hydrogen adsorption and desorption peaks from 0 to 0.1 V/NHE and the oxygen evolution in the anodic 0.8–1.0 V/NHE zone; as same as the slight anodic and cathodic peaks in the 0.4–0.6 V/NHE region ascribed to the formation and reduction of superficial ruthenium oxides and a remarkable cathodic peak observed at ~ 0.2 – 0.4 V/NHE associated to the reduction of the oxide film formed ($\text{RuO}_{x,s}$). The main difference may be that the ORR ink voltammogram shows a more clear oxidation and reduction zone at 0.6–0.8 V/NHE, attributed to the oxidation–reduction process of osmium metal particles ($\text{OsO}_{x,s}$), while the HOR ink voltammogram resulted in a more Ru profile type, which may be due to the low Os at% combined with the minor electrocatalyst load on the electrode. Despite this fact, both cyclic voltammograms show the characteristic regions that confirm the presence of Os [6] and Ru [25,26].

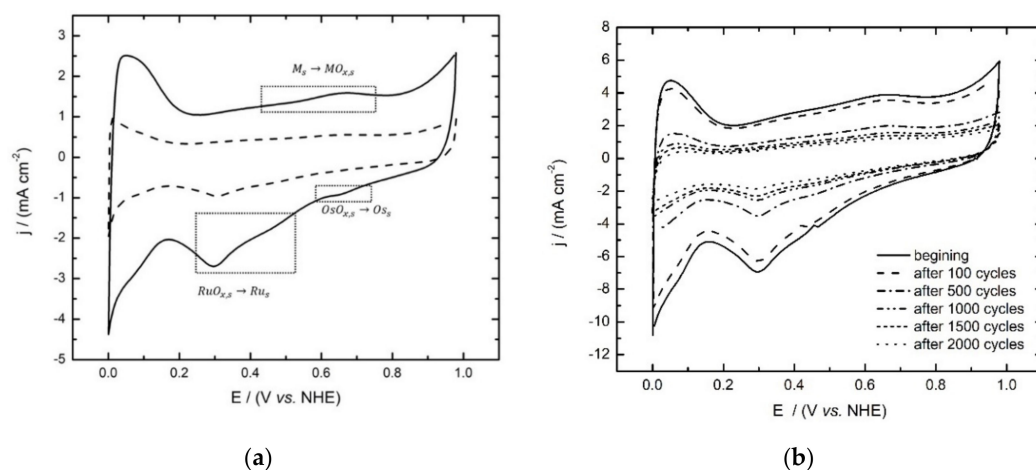


Figure 5. (a) Cyclic voltammograms of the OsRu electrocatalyst obtained for the HOR (---) and RRO (—) inks in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ as the electrolyte at a sweep rate of 20 mV s^{-1} and (b) successive voltammograms for stability proofs at 50 mV s^{-1} recorded at specific stages.

Figure 5b represents the changes of voltammograms during ADT at different stages. It can be observed that from 100 to 500 cycles, there is a maximum decrease in current, but and after 500 cycles, the current decreases more slowly. Furthermore, it can be seen that the material is stable even after 2000 cycles.

3.3. Hydrogen Oxidation Reaction

Figure 6a shows the linear sweep voltammograms for the HOR electrocatalysed by the OsRu material with and without previous activation. As can be seen in both cases, the HOR starts at 0.0 V/NHE, and as the potential rises anodically, the current density starts to rise sharply, up to ~ 0.04 V/NHE; after this potential, the mass transport controlled current densities are reached (j_L), increasing proportionally with the rotational speed of the electrode and exhibiting a well-defined diffusional plateau.

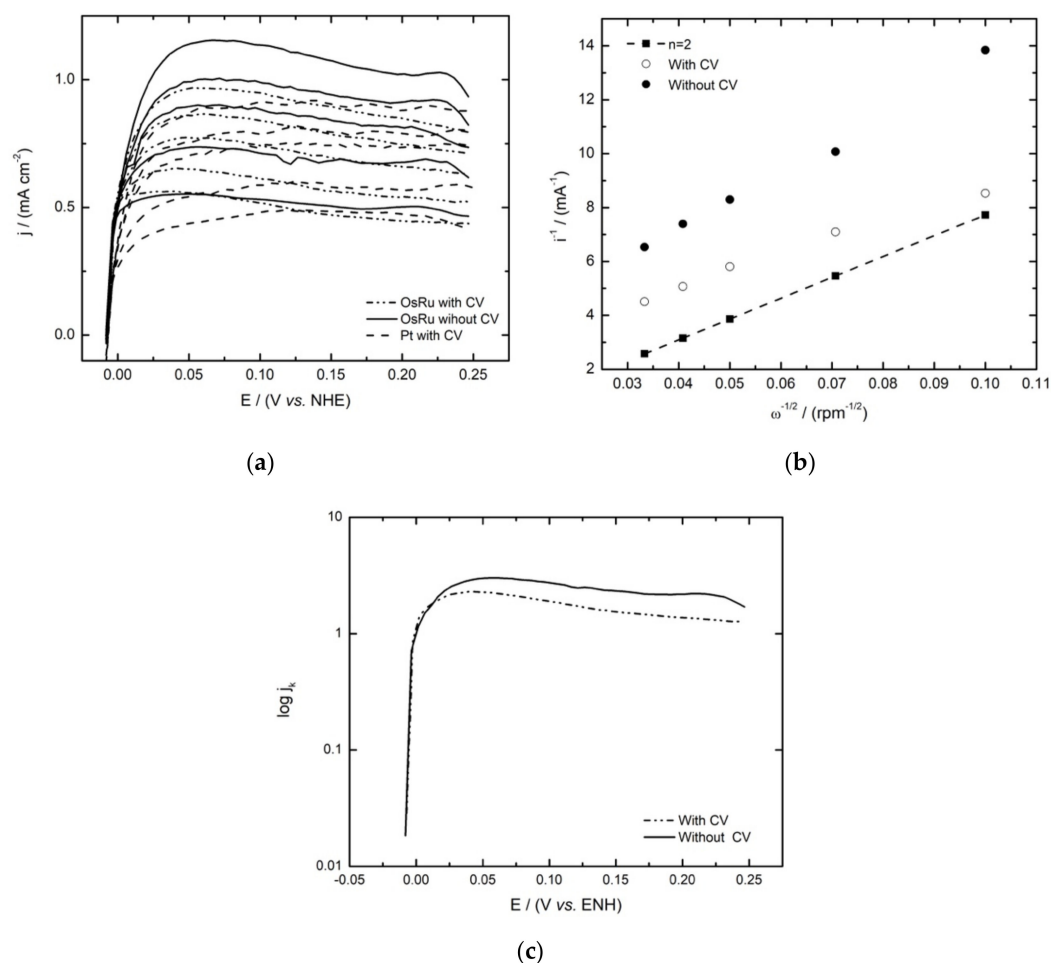


Figure 6. Hydrogen oxidation reaction studies with and without ink activation of the OsRu electrocatalyst in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$: (a) Linear sweep voltammetry polarization curves compared with 30 wt% Pt/Vulcan XC-72 ink (sweep rate 5 mV s^{-1}); (b) Experimental and theoretical Koutecky–Levich plots; (c) mass-corrected Tafel plots.

The Koutecky–Levich theoretical plot for the two electron reaction of the HOR was obtained using Equation (1), where $1/B$ is the Koutecky–Levich slope, n is the number of electrons involved ($2e^-$), A is the geometrical area of the electrode, and F is the Faraday constant; the values of the electrolyte kinematic viscosity (ν), the hydrogen diffusion coefficient (D), and the concentration (C) in H_2SO_4 were considered as $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{H}_2} = 3.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, and $C_{\text{H}_2} = 7.14 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$, respectively [25].

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{200nAF\nu^{-1/6}D_{\text{H}_2}^{2/3}C_{\text{H}_2}} \quad (1)$$

By comparing the theoretical and experimental (at $\sim 0.16 \text{ V/NHE}$) Koutecky–Levich plots in Figure 6b, as expected, the experimental slopes were very close to the theoretical one. The kinetic currents (i_k) obtained from the Koutecky–Levich plots were used to construct the mass-corrected Tafel curves ($\log j_k$ vs. E) by using Equation (2), as described in the literature [27].

$$i_k = \frac{i \cdot i_d}{i_d - i} \quad (2)$$

From the kinetic analysis of the Tafel plots for the HOR (Figure 6c), the exchange current density (j_0), charge transfer coefficient ($1 - \alpha$), and Tafel slope (b) were obtained. These electrokinetic parameters are shown in Table 4, along with those reported for $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, Ru- and Os-based electrocatalysts, and with Pt for comparison. An important aspect to

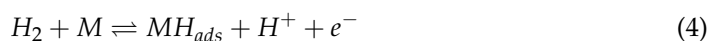
highlight here is the exchange current density values, which are higher for the bimetallic materials than for the monometallic ones reported in literature, suggesting that the presence of both metals enhances the activity of the material to the HOR; this is because the presence of Os modifies Ru adsorption characteristics by shifting the d-band. In Ru, the reaction rate depends mainly on H₂ adsorption and proton discharge from the surface [23]. In this way, Os alters the Ru–H interaction by increasing the number of protons released, resulting in a faster reaction rate and, as a result, a more significant current density.

Table 4. Open circuit potential and electrokinetic parameters of the OsRu electrocatalyst for the hydrogen oxidation reaction (HOR) in 0.5 mol L^{−1} H₂SO₄, compared with similar materials reported in the literature and with 30 wt% Pt/Vulcan XC-72.

Electrocatalyst	E _{OC} (V/NHE)	b (mV decade ^{−1})	(1 − α)	j ₀ (mA cm ^{−2})
* OsRu	0.0	77	0.770	1.246
** OsRu	0.0	133	0.445	1.420
Ru [7]	0.0	49	0.601	0.113
Os [6]	0.0	43	0.416	0.031
Os _x Ru _y (CO) _n [28]	0.0	41	0.544	0.153
** 30 wt% Pt/C	0.0	70	0.85	0.55

* Without and ** with activation before HOR experiments.

Furthermore, the improvement is seen even when comparing this novel OsRu material with the bimetallic form synthesized by conventional methods [28], meaning that the synthesis by microwave irradiation allows us to obtain higher values of j₀ using smaller quantities of catalyst. Furthermore, compared to the Pt material at these conditions, the OsRu material shows a higher j₀ value. On the other hand, contrasting the methods of the ink study, it may seem that there are not significant differences between the activated and the non-activated ink in terms of the catalytic activity. Not so for the Tafel slope, which could be indicative of the reaction pathway followed in the HOR; according to Mello and Ticianelli [29], the material would be following a Tafel/Volmer or a Heyrovsky–Volmer mechanism for both methods, with the difference being that in the non-activated ink, the rate-determining step would be the adsorption (Tafel or Heyrovsky, Equations (3) and (4), respectively) reaction, and in the activated ink, the rate-determining step would be the discharge (Volmer, Equation (5)) reaction, which is similar for the reported electrocatalysts [28], but with a higher coverage (θ) of hydrogen atoms (high Tafel slope).



3.4. Oxygen Reduction Reaction

As with the HOR, the OsRu material showed favorable activity towards the ORR. As can be observed in Figure 7, the difference between the ink treatment had an outstanding effect on the polarization curves acquired. In the non-activated electrode (Figure 7b), the characteristic zones for the current–potential curves of the ORR were present: the kinetic or activation control zone, the mixed control region, and the mass transfer zone, which in the case of the activated electrode (Figure 7a) by previous CV, the diffusional plateaus are not defined, as the reduction of the superficial ruthenium oxides formed previously in the CV seem to influence the currents obtained (~0.3 V/NHE), as has been reported in other Ru catalysts [30]. So, by omitting previous CV, the ORR results seem to improve, resulting in higher current densities in the polarization curves, with a well-defined mass-transfer zone. Moreover, one of the most important features observed is that the electrocatalyst remains

active towards the ORR in the presence of methanol, as can be observed in Figure 7b (non-activated ink), with just a minimum shift of the OCP and high-current densities comparable with the ones obtained in the absence of methanol, confirming the tolerance of the material to this contaminant. When comparing LSV with Pt, similar current densities are approached in the OsRu ink without previous activation.

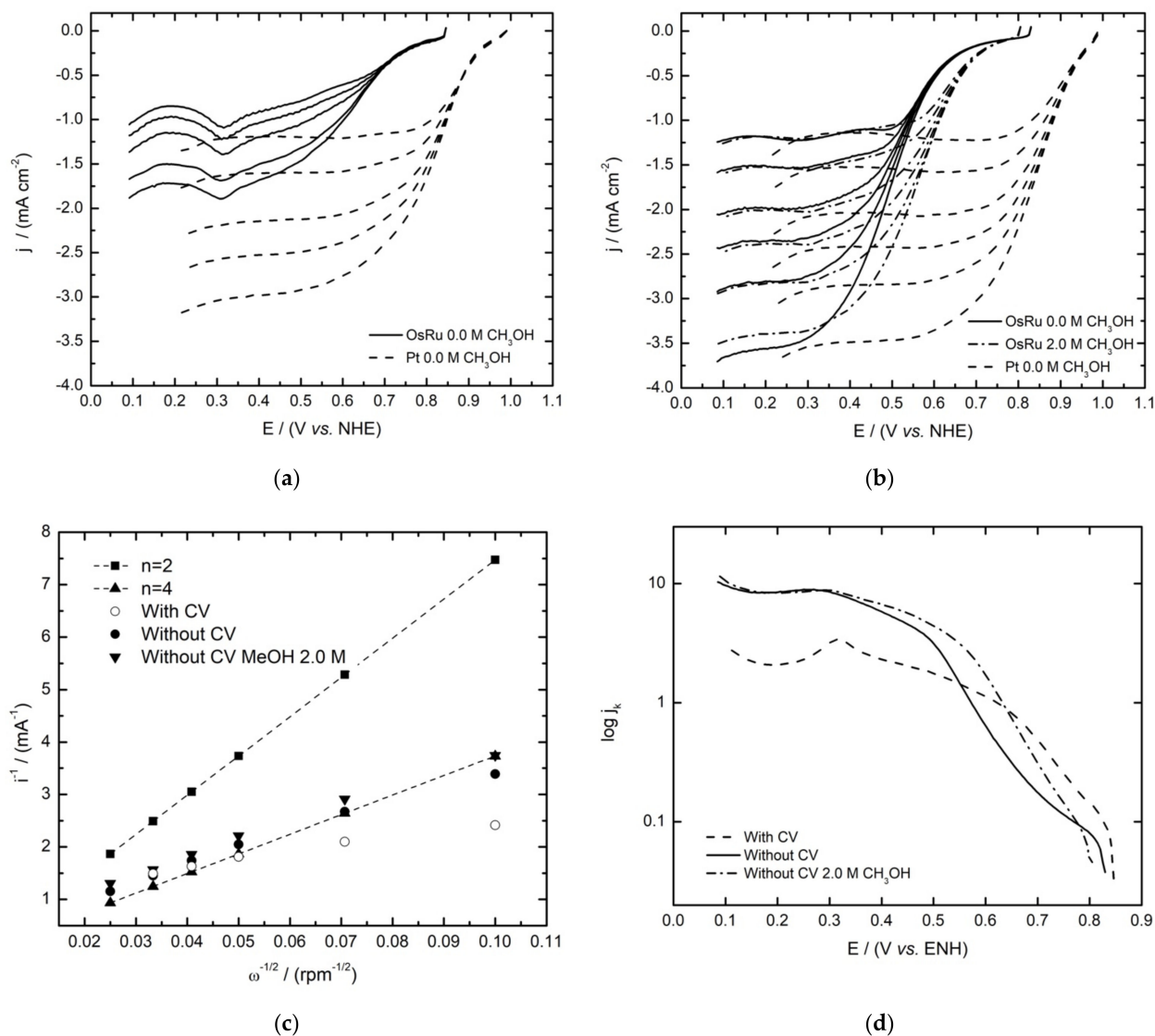
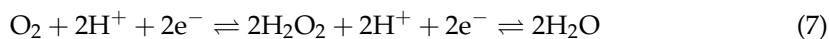


Figure 7. Oxygen reduction reaction polarization curves of the OsRu electrocatalyst compared with 30 wt% Pt/Vulcan XC-72 (a) with and (b) without ink activation, in the absence and presence of methanol, with its respective (c) Koutecky–Levich plots and (d) mass-corrected Tafel plots with ink activation in the absence of methanol and without ink activation in the absence and presence of methanol solution for the OsRu electrocatalyst. The electrolyte was $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ and the sweep rate 5 mV s^{-1} .

The Koutecky–Levich analysis allowed us to identify the number of electrons involved during the ORR, with the two well-known pathways as possibilities: the four-electron mechanism by the direct reduction of O_2 to H_2O (Equation (6)), or the two-electron process in which hydrogen peroxide is formed as an intermediate that is subsequently reduced to water (Equation (7)).



The values used for the kinematic viscosity, the oxygen diffusion coefficient, and the bulk oxygen concentration were $0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $1.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, and $1.13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, respectively. Figure 7c shows the theoretical (for $2e^-$ and $4e^-$) and the experimental Koutecky–Levich plots for the activated and non-activated inks in the absence and presence of 2 mol L^{-1} methanol for the last one. According to the results, the experimental plots resemble the four-electron process, suggesting that in this material, O_2 is mostly reduced to H_2O following the direct four-electron pathway, even in the presence of methanol.

On the other hand, Figure 7d shows the mass-corrected Tafel plots for the ORR in the absence and presence of methanol for the non-activated ink and in its absence for the activated one. Through analysis, electrokinetic parameters were obtained and are summarized in Table 5 in conjunction with the OCP values for the OsRu electrocatalyst and the parameters reported in the literature for the mono [30,31] and bimetallic materials [13]. It can be observed that the OCPs are quite near one another, being slightly higher for the new electrocatalyst with CV before ORR study. In the presence of methanol (OsRu without CV before ORR), it only decreases by a small amount ($\sim 0.02 \text{ V/NHE}$), which is not the case, for example, for the Os electrocatalyst, which diminished by 0.16 V/NHE (almost seven times more). Furthermore, even though the other electrocatalysts did not experience a significant loss of OCPs, the OsRu material shows one of the greatest j_0 values in all the situations, which is one of the most important kinetic parameters, being comparable even with Pt values. Bimetallic materials show a similar behavior to the reported Ru catalyst, so the ORR could be mainly performed by Ru activity. Based on electrokinetic parameters, it is not possible to establish conclusions between inks, as the metal oxide film formed during CV affects the electrokinetic parameters, where a high Tafel slope is observed, which in turn results in low α and high j_0 values, which could be attributed to the current imposition of the ruthenium oxide, so kinetic parameters for that ink would not be reliable. Similar behavior is observed for the metallic Ru electrocatalyst reported in the literature [7].

Table 5. Open circuit potential and electrokinetic parameters of the OsRu electrocatalyst for the oxygen reduction reaction (ORR) in the absence and presence of 2.0 mol L^{-1} methanol solutions, in O_2 -saturated $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, compared with the mono and bimetallic materials reported in literature and with 30 wt% Pt/Vulcan XC-72.

Electrocatalyst	CH_3OH [mol L^{-1}]	E_{OC} (V/NHE)	b (mV decade^{-1})	α	$j_0 \times 10^{-5}$ (mA cm^{-2})
* OsRu	0.0	0.830	178	0.3261	18.0
	2.0	0.805	145	0.4014	7.0
** OsRu	0.0	0.846	184	0.3158	63.8
	2.0	0.846	160	0.3699	29.9
Ru [30]	0.0	0.851	154	0.3828	26.9
	2.0	0.846	160	0.3699	29.9
Os [31]	0.0	0.761	332	0.1805	44.9
	2.0	0.598	262	0.2262	6.5
$\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ [13]	0.0	0.815	129	0.4601	2.02
	2.0	0.815	132	0.4475	2.00
* 30 wt% Pt/C	0.0	0.987	103	0.5618	48.42
** 30 wt% Pt/C	0.0	0.990	93	0.6230	12.5

* Without and ** with CV before ORR studies.

On the other hand, as the Tafel slope is a parameter related to the reaction mechanism [32], a value of $\sim 118 \text{ mV dec}^{-1}$ would indicate that the rate-determining step in the ORR corresponds to a single electron transfer, as with Pt. However, in this case, an increment of the Tafel slope can be seen, suggesting that a different ORR process was followed. With regards to the charge transfer coefficient (α), a parameter linked to the

symmetry of the free energy of activation [33], the values obtained are around 0.3–0.4, which are in fact in concordance with the values reported.

Finally, this promising material allowed us to see that the electrocatalytic properties are not affected by the conjunction of the two metals, Os and Ru, furthermore, an improvement from the $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ bimetallic electrocatalyst reported. In addition, it did not require long reaction times for synthesis, nor gave different byproducts as an undesired consequence of the synthetic process. Moreover, its price is approximately \$158 USD, which is a similar price to the most widely used commercial electrocatalyst (30%Pt/Vulcan; \$116 USD), that could be lowered when scaling the synthesis.

4. Conclusions

A bimetallic OsRu-based electrocatalyst was synthesized by microwave irradiation, resulting in a nanometric glomerular structure (with a crystallite size of ~ 6 nm) able to perform the HOR and/or the ORR, showing an improved catalytic activity towards these reactions in comparison to its bimetallic homologue reported in the literature. Additionally, it exhibits a significant tolerance to the presence of high methanol concentrations (2.0 mol L^{-1}) during the ORR, making it a promising cathode material for DMFCs. The material is comprised of Os and Ru nanoparticles that seem to be supported on a carbonaceous structure formed during the heating process. The difference between the activated and non-activated inks showed that it is possible to improve the resulting polarization experimental curves, acquiring better diffusional plateaus, especially in the ORR. Furthermore, it is important to highlight the fact that the use of microwave energy allowed us to generate a selective synthesis method that reduced the time required for conventional thermolysis processes to only 30 min, resulting in a material with an outstanding electrocatalytic performance for the HOR and the ORR.

Author Contributions: Conceptualization, E.B.-A., L.M.-C., and P.J.S.; methodology, Á.S.-O., E.B.-A., L.M.-C., and J.S.-G.; software, J.S.-G. and P.J.S.; validation, Á.S.-O., L.M.-C., and E.B.-A.; formal analysis, Á.S.-O., J.S.-G., and E.B.-A.; investigation, Á.S.-O. and E.B.-A.; resources, E.B.-A., L.M.-C., and P.J.S.; data curation, Á.S.-O.; writing—original draft preparation, Á.S.-O., E.B.-A., and J.S.-G.; writing—review and editing, L.M.-C. and P.J.S.; visualization, L.M.-C.; supervision, E.B.-A.; project administration, E.B.-A.; funding acquisition, E.B.-A., L.M.-C., and P.J.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by UNAM programs: PAIP-5000–9014 and Subprograma 127-Formación Básica en Investigación.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Acknowledgments: The authors give thanks for the technical support of Maria Luisa Ramon Garcia from IER-UNAM.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Durst, J.; Simon, C.; Hasché, F.; Gasteiger, H.A. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Carbon Supported Pt, Ir, Rh, and Pd Electrocatalysts in Acidic Media. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, F190–F203. [[CrossRef](#)]
2. Muthukrishnan, A.; Nabae, Y.; Hayakawa, T.; Okajima, T.; Ohsaka, T. Fe-containing polyimide-based high-performance ORR catalysts in acidic medium: A kinetic approach to study the durability of catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 475–483. [[CrossRef](#)]
3. Si, F.; Zhang, Y.; Yan, L.; Zhu, J.; Xiao, M.; Liu, C.; Xing, W.; Zhang, J. Electrochemical Oxygen Reduction Reaction. In *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalyst*; Xing, W., Yin, G., Zhand, J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014; pp. 133–170.
4. Uribe-Godínez, J.; Altamirano-Gutiérrez, A. Systematic study of iridium-based catalysts derived from $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ capable to perform the ORR and HOR. *Catal. Today* **2020**, *374*, 124–134. [[CrossRef](#)]

5. Tzorbatzoglou, F.; Brouzgou, A.; Tsiakaras, P. Electrocatalytic activity of Vulcan-XC-72 supported Pd, Rh and PdRh toward HOR and ORR. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *174–175*, 203–211. [[CrossRef](#)]
6. Uribe-Godínez, J.; Castellanos, R.H.; Borja-Arco, E.; Altamirano-Gutiérrez, A.; Jiménez-Sandoval, O. Novel osmium-based electrocatalysts for oxygen reduction and hydrogen oxidation in acid conditions. *J. Power Sources* **2008**, *177*, 286–295. [[CrossRef](#)]
7. Bernal-López, M.; Selva-Ochoa, A.; Borja-Arco, E.; Magallón-Cacho, L.; Su-Gallegos, J. Microwave assisted synthesis of metallic Ru for the HOR and ORR. *Mater. Res. Express* **2020**, *7*, 025503. [[CrossRef](#)]
8. Meng, G.; Chang, Z.; Cui, X.; Tian, H.; Ma, Z.; Peng, L.; Chen, Y.; Chen, C.; Shi, J. SnO₂/CeO₂ nanoparticle-decorated mesoporous ZSM-5 as bifunctional electrocatalyst for HOR and ORR. *Chem. Eng. J.* **2020**, *417*, 127913. [[CrossRef](#)]
9. Choi, J.; Cho, J.; Roh, C.W.; Kim, B.S.; Choi, M.S.; Jeong, H.; Ham, H.C.; Lee, H. Au-doped PtCo/C catalyst preventing Co leaching for proton exchange membrane fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *247*, 142–149. [[CrossRef](#)]
10. Sorsa, O.; Romar, H.; Lassi, U.; Kallio, T. Co-electrodeposited Mesoporous PtM (M=Co, Ni, Cu) as an Active Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Electrochim. Acta* **2017**, *230*, 49–57. [[CrossRef](#)]
11. Thompsett, D. Recent Developments in Electrocatalyst Activity and Stability for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. In *Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Materials Properties and Performance*; Wilkinson, D.P., Zhang, J., Hui, R., Fergus, J., Li, X., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2010; pp. 1–60.
12. Kappe, C.O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew. Chem.—Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250–6284. [[CrossRef](#)]
13. Borja-Arco, E.; Castellanos, R.H.; Uribe-Godínez, J.; Altamirano-Gutiérrez, A.; Jiménez-Sandoval, O. Osmium-ruthenium carbonyl clusters as methanol tolerant electrocatalysts for oxygen reduction. *J. Power Sources* **2009**, *188*, 387–396. [[CrossRef](#)]
14. Krishnamoorthy, K.; Veerapandian, M.; Yun, K.; Kim, S.J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon* **2013**, *53*, 38–49. [[CrossRef](#)]
15. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71. [[CrossRef](#)]
16. Larson, A.C.; Von Dreele, R.B. *General Structure Analysis System (GSAS)*; Los Alamos National Laboratory Report; LAUR 86-748; Los Alamos National Laboratory: Los Alamos, NM, USA, 2004; pp. 86–748.
17. Toby, B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 210–213. [[CrossRef](#)]
18. Mochalov, A.G.; Dmitrenko, G.G.; Rudashevsky, N.S.; Zhernovsky, I.V.; Boldyreva, M.M. Hexaferrum (Fe,Ru), (Fe,Os), (Fe,Ir)—A new mineral. *Zap. Vseross. Mineral. Obs.* **1998**, *127*, 41–51.
19. Stobinski, L.; Lesiak, B.; Malolepszy, A.; Mazurkiewicz, M.; Mierzwa, B.; Zemek, J.; Jiricek, P.; Bieloshapka, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena* **2014**, *195*, 145–154. [[CrossRef](#)]
20. Johra, F.T.; Lee, J.W.; Jung, W.G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 2883–2887. [[CrossRef](#)]
21. Jagiełło, J.; Chlanda, A.; Baran, M.; Gwiazda, M.; Lipińska, L. Synthesis and characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide composites with inorganic nanoparticles for biomedical applications. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1846. [[CrossRef](#)]
22. Saxena, M.; Sarkar, S. Fluorescence imaging of human erythrocytes by carbon nanoparticles isolated from food stuff and their fluorescence enhancement by blood plasma. *Mater. Express* **2013**, *3*, 201–209. [[CrossRef](#)]
23. Kim, M.J.; Kim, O.H.; Park, I.S.; Cho, Y.H.; Sung, Y.E. Excellent Performances of Modified RuOs Bimetallic Materials as Anode Catalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Electrocatalysis* **2017**, *9*, 352–358. [[CrossRef](#)]
24. Lee, S.M.; Lee, S.H.; Roh, J.S. Analysis of activation process of carbon black based on structural parameters obtained by XRD analysis. *Crystals* **2021**, *11*, 153. [[CrossRef](#)]
25. Borja-Arco, E.; Jiménez-Sandoval, O.; Magallón-Cacho, L.; Sebastian, P.J. Ruthenium based electrocatalysts for hydrogen oxidation, prepared by a microwave assisted method. *J. Power Sources* **2014**, *246*, 438–442. [[CrossRef](#)]
26. Altamirano-Gutiérrez, A.; Jiménez-Sandoval, O.; Uribe-Godínez, J.; Castellanos, R.H.; Borja-Arco, E.; Olivares-Ramírez, J.M. Methanol resistant ruthenium electrocatalysts for oxygen reduction synthesized by pyrolysis of Ru₃(CO)₁₂ in different atmospheres. *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 7983–7994. [[CrossRef](#)]
27. Gileadi, E. *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists*; VCH Publishers Inc.: New York, NY, USA, 1993.
28. Borja Arco, E.J. Desarrollo de Nuevos Electrocatalizadores Para su Aplicación como Cátodos y Ánodos en Celdas de Combustible Tipo PEM de Hidrógeno y Metanol. Ph.D. Thesis, CINVESTAV, Querétaro, Mexico, 2009.
29. Mello, R.; Ticianelli, E.A. Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion covered platinum electrodes. *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1031–1039. [[CrossRef](#)]
30. Borja-Arco, E.; Jiménez-Sandoval, O.; Escalante-García, J.; Sandoval-González, A.; Sebastian, P.J. Microwave assisted synthesis of ruthenium electrocatalysts for oxygen reduction reaction in the presence and absence of aqueous methanol. *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, *36*, 103–110. [[CrossRef](#)]
31. Borja-Arco, E.; Jiménez-Sandoval, O.; Escalante-García, J.; Magallón-Cacho, L.; Sebastian, P.J. Microwave Assisted Synthesis of Osmium Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in the Absence and Presence of Aqueous Methanol. *Int. J. Electrochem.* **2011**, *2011*, 830541. [[CrossRef](#)]
32. Kinoshita, K. *Electrochemical Oxygen Technology*; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1992.
33. Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, USA, 2001.