



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

“Síntesis asistida por microondas de Pt nanoparticulado
para su aplicación como electrocatalizador en celdas de
combustible tipo PEM”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Química

PRESENTA

Marianela López Romero

CDMX 2023





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: Profesora Aurora de los Ángeles Ramos Mejía

Vocal: Profesor José Martín Enrique Carreto Cortes

Secretario: Profesor Edgar Jesús Borja Arco

1er SUPLENTE: Profesor Alfonso Ramon García Márquez

2do SUPLENTE: Profesor Víctor Fabian Ruiz Ruiz

Sitio donde se desarrolló el tema:

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

Asesor del tema:

Sustentante:

Dr. Edgar de Jesús Borja Arco

Marianela López Romero

Agradecimientos

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

Agradezco a mi tutor de tesis Dr. Edgar Borja Arco, por todo el apoyo, conocimiento y asesoramiento a lo largo de este proyecto.

Gracias al Dr. Javier Su Gallegos por el apoyo en el tratamiento e interpretación de datos de la caracterización estructural y morfológica.

A el M.C Jesús Emmanuel Ortega por el apoyo en las técnicas de TEM y XRD.

Gracias a las Dras. Lorena Magallón Cacho y Jeannete Ramírez Aparicio de la UAEM por su apoyo en la técnica de UV-Vis para la determinación de la composición de los materiales.

A el Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph del IER por su apoyo en el uso del reactor de microondas.

Índice

1. Resumen.....	9
2. Antecedentes	10
2.1. Celdas de combustible tipo PEM.....	10
2.1.1. Componentes de una celda tipo PEM.....	10
2.1.2. Funcionamiento de una celda tipo PEM	14
2.1.3. Panorama actual para las celdas tipo PEM	15
2.2. Electrocatalizadores de Pt para celdas de combustible.....	17
2.2.1. Efecto morfológico y estructural del Pt en la actividad del electrocatalizador	18
2.2.2. Efecto del tamaño de partícula del Pt en la actividad del electrocatalizador	19
2.2.3. Interacción entre el Pt y el soporte de carbono	21
2.2.4. Mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno en Pt	22
2.2.5. Panorama actual y retos a futuro para los catalizadores de Pt/C.....	23
2.3. Síntesis asistida por microondas.....	24
2.3.1. Mecanismos de calentamiento por microondas	25
2.3.2. Influencia del disolvente.....	26
3. Justificación.....	28
4. Objetivos	29
4.1. Objetivo general.....	29
4.2. Objetivos particulares.....	29
5. Hipótesis.....	30
6. Metodología Experimental.....	31
6.1. Síntesis del catalizador	31
6.2. Análisis de composición del Pt	32
6.3. Caracterización morfológica y estructural.....	32
6.4. Caracterización electroquímica	33
6.4.1. Preparación de la tinta electroquímica	33
6.4.2. Montaje de la celda y preparación del electrodo de trabajo	33
6.4.3. Estudio de la RRO	34
7. Resultados y discusión	36

7.1. Síntesis de los catalizadores	36
7.2. Análisis de composición de Pt	37
7.3. Caracterización morfológica y estructural.....	38
7.3.1. Difracción por Rayos-X.....	38
7.3.2. Microscopia Electrónica de Transmisión TEM.....	39
7.3.3. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución HR-TEM... 44	
7.4. Caracterización electroquímica	45
7.4.1. Perfil electroquímico de los catalizadores	45
7.4.2. Curvas de polarización de la RRO	46
7.4.3. Estimación del mecanismo de reacción: Koutecky-Levich.....	47
7.4.4. Gráficos de Tafel	48
7.4.5. Área Superficial Electroquímicamente Activa (ECSA), actividad específica (S_A) y actividad másica (M_A).....	51
8. Conclusiones.....	57
9. Referencias.....	58
10. Anexo	62
10.1. Cálculo del tamaño de cristalito a partir de XRD.....	62
10.2. Micrografías de TEM y HR-TEM.....	62
10.3. Diámetro Circular Equivalente (DCE).....	64
10.4. Pendientes de Koutecky-Levich	64
10.5. Corrección por transporte de masa: Gráficos de Tafel	65
10.6. Cálculo de ECSA, M_A y S_A	66
11. Participaciones.....	68

Índice de Tablas

Tabla 1. Resumen de los parámetros experimentales de las muestras de Pt/V sintetizadas por calentamiento convencional y microondas (Temperatura de reacción: 180 °C, tiempo de rampa de calentamiento 15 min)	31
Tabla 2. Contenido de Pt de los materiales sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40) y por microondas (B20), determinado por espectroscopia UV-Vis.	37
Tabla 3. Resultados cristalográficos obtenidos para los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 18.0%, A40 40.8%) y microondas (B20 25.6%): parámetro de red con su respectiva incertidumbre y tamaño de cristalito.	39
Tabla 4. Resumen de dimensiones obtenidas de las micrografías de TEM de los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 18.0% y A40 40.8%) y microondas (B20 25.6%) con sus respectivas incertidumbres.	43
Tabla 5. Potenciales a circuito abierto, áreas electroquímicamente activas y parámetros cinéticos de los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y del comercial junto con sus desviaciones estándar.	49
Tabla 6. Resumen de parámetros para el estudio de la RRO; ECSA, M_A y S_A con sus respectivas incertidumbres.	55

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema de una celda de combustible tipo PEM y sus componentes.	11
Figura 2. Representación gráfica del sitio de reacción sobre la capa catalítica.....	12
Figura 3. Esquema del funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.	15
Figura 4. NPs de Pt con diferentes morfologías: (a, b, i) cubos, (c, d, j) octaedros, (e, f, k, l) icosaedros, (g) cuboctaedros, (b, n) esferas, (m) cubo truncado, (o) tetrápodo, (p) octápodo estrella, (q) multipodo, (r) decaedro. Barras de escala: (a, e, g, h) 20 nm, (b, d, f) 50 nm, (c, o-q) 10 nm, (k, l-n, r) 5 nm, (i, j) 2 nm ⁹	19
Figura 5. Fenómeno de maduración de Ostwald para NPs de Pt/C.....	20
Figura 6. Esquema del mecanismo de calentamiento por microondas.	26
Figura 7. Esquema de la celda electroquímica empleada para los estudios electroquímicos.	34
Figura 8. Aspecto de los catalizadores de Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40) y microondas (B20).....	36
Figura 9. Difractograma de los materiales sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20), Pt/V 40% Aldrich y su correlación con el patrón de Pt (JCPDS 65-2868).	38
Figura 10. Análisis del tamaño de partícula del material A20. A) Micrografía TEM; histogramas de distribución de tamaño de partícula: B) largo y C) ancho.....	40
Figura 11. Análisis del tamaño de partícula del material A40. A) Micrografía TEM; histogramas de distribución de tamaño de partícula: B) largo y C) ancho.....	41
Figura 12. Análisis del tamaño de partícula del material B20. A) Micrografía TEM; histogramas de distribución de tamaño de partícula: B) largo y C) ancho.	42
Figura 13. Micrografías de HR-TEM de los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20), junto con sus planos atómicos y distancias interplanares calculadas.	44
Figura 14. Voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores de Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y del Pt/V 40% Aldrich. Obtenidos en H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ a una velocidad de barrido de 50 mV s ⁻¹ , con un electrodo de trabajo de área 0.193 cm ²	45
Figura 15. Voltamperogramas de Barrido Lineal (a diferentes velocidades de rotación) de los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y del Pt/V 40% Aldrich. Obtenidos en H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ a una velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹ , con un electrodo de trabajo de área 0.193 cm ²	47
Figura 16. Gráficos de Koutecky-Levich teóricos para 2 y 4 electrones y experimentales para los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y el Pt/V 40% Aldrich.	48
Figura 17. Gráficos de Tafel para los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y el Pt/V 40% Aldrich.	49
Figura 18. Voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores de Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y del Pt/V 40% Aldrich. Obtenidos en H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ a una velocidad de barrido de 50 mV s ⁻¹ , con un electrodo de trabajo de área 0.193 cm ²	52
Figura 19. ECSA y tamaño de cristalito para los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y el Pt/V 40% Aldrich.	53

<i>Figura 20. Voltamperogramas de Barrido Lineal a 1600 rpm de los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y del Pt/V 40% Aldrich. Obtenidos en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1}, con electrodo de trabajo de área 0.193 cm^2.</i>	54
<i>Figura 21. Micrografías de TEM y HR-TEM del material A20.</i>	62
<i>Figura 22. Micrografías de TEM y HR-TEM del material A40.</i>	63
<i>Figura 23. Micrografías de TEM y HR-TEM del material B20.</i>	63
<i>Figura 24. Representación gráfica del cálculo de ECSA: Voltamperograma cíclico de Pt/V 40% Aldrich.</i>	66

1. Resumen

El presente trabajo describe la síntesis asistida por microondas y caracterización de electrocatalizadores de Pt soportados en Vulcan con la intención de mejorar sus propiedades a través de un método de síntesis sencillo y rápido.

Se realizó la síntesis por calentamiento convencional y por microondas a diferentes condiciones de reacción y en diferentes reactores de síntesis. El análisis de composición de estos revela que el proceso de síntesis en ambos métodos de calentamiento fue eficiente.

Los materiales se caracterizaron estructural y morfológicamente a partir de las técnicas de Difracción de rayos-X y Microscopia electrónica de transmisión TEM. Se obtuvieron nanopartículas de Pt soportadas en Vulcan, con una estructura cúbica centrada en las caras. Se obtuvieron también distribuciones de tamaños amplias y tamaños de cristalito mayores al catalizador comercial.

El estudio electroquímico de los materiales se realizó con la técnica de disco rotatorio. Se realizaron voltamperometrías cíclicas para la activación del catalizador y la evaluación de su perfil electroquímico y voltamperometrías de barrido lineal en atmósfera de oxígeno para evaluar su actividad frente a la reacción de reducción de oxígeno (RRO), que es de interés en este proyecto para su posible aplicación en celdas de combustible tipo PEM.

En el escrito se presentan y discuten los resultados obtenidos, donde se relacionan los aspectos estructurales y morfológicos con la actividad electroquímica de cada material. Se obtuvieron materiales con actividad catalítica frente a la RRO que presentan una mejor capacidad intrínseca electrocatalítica. Además de ser competitivo con el electrocatalizador comercial, el material sintetizado por microondas podría implementarse en las celdas de combustible tipo PEM e incluso lograr disminuir el costo de la celda al aprovechar mejor el Pt en el material.

2. Antecedentes

2.1. Celdas de combustible tipo PEM

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de una reacción entre un combustible y un oxidante en electricidad de corriente continua de manera directa, siempre y cuando el combustible y oxidante estén disponibles¹. Son una alternativa para producir energía eléctrica con menores emisiones de dióxido de carbono que las tecnologías basadas en combustión utilizadas convencionalmente². En general presentan una eficiencia de conversión de energía del 60% o mayor².

A pesar de que existe una variedad de celdas de combustible, todas funcionan, en esencia, de la misma manera. Se encuentran constituidas por dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito. Las celdas se pueden clasificar por el tipo de electrolito empleado, por ejemplo, las celdas de combustible alcalinas (AFC) que utilizan KOH concentrado como electrolito; las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC); las celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) que usan un óxido metálico no poroso como electrolito; las celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) y finalmente, las que de este trabajo concierne, las celdas de combustible de membrana polimérica o de membrana intercambiadora de protones (PEMFC)¹. La celda de combustible tipo PEM está constituida por un electrolito sólido (polímero) que es una estructura de flurohidrocarburos con grupos sulfúricos ácidos.

2.1.1. Componentes de una celda tipo PEM

El componente clave de una celda de combustible tipo PEM es el ensamble membrana electrodo (MEA) puesto que participa directamente en las reacciones electroquímicas, se compone de una membrana de electrolito polimérico ensamblado entre el ánodo y el cátodo. Cada electrodo consiste de una capa catalítica, una capa microporosa y una capa difusora de gas. El ensamble membrana electrodo se encuentra entre dos platos bipolares que contienen los canales de flujo de gas, como se observa en la **Figura 1**.

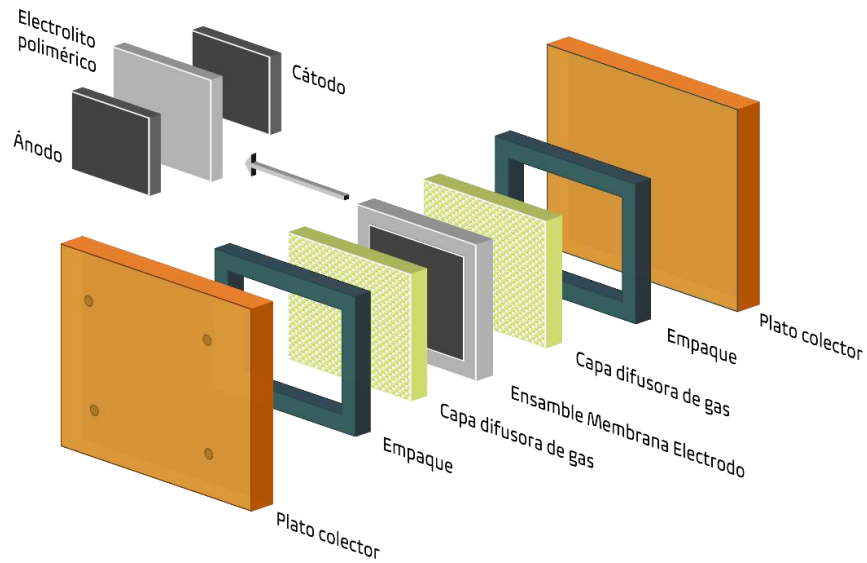


Figura 1. Esquema de una celda de combustible tipo PEM y sus componentes.

a) Membrana

El material ideal para la membrana es aquel que presenta alta conductividad iónica y al mismo tiempo previene el transporte de electrones y la mezcla de entre los gases hidrógeno y oxígeno³, también debe ser química y mecánicamente estable¹. El polímero consiste en una estructura de fluoro hidrocarburos con grupos sulfónicos ácidos, el esqueleto fluoro hidrocarbonado es hidrofóbico y da soporte y estabilidad química, mientras que la parte hidrofílica en los grupos sulfúricos promueven la absorción del agua y la formación de agregados hidratados³. Este tipo de estructuras se conocen como ionómeros, polímeros con naturaleza iónica, donde la terminación de las cadenas laterales (unión sulfito con protón), se acopla a lo largo de toda la estructura de la membrana¹.

El material más utilizado en las celdas de combustible tipo PEM es el Nafión[®], fabricado por Dupont, que es un copolímero de ácido perfluorosulfónico y politetrafluoroetileno. Ofrece una alta conductividad protónica (0.13 S cm^{-1} a 75 °C), durabilidad por encima de las 60 mil horas y estabilidad química³.

b) Electroodos

Un electrodo de una celda de combustible es en esencia, una película catalítica delgada entre una capa de Nafión y un sustrato poroso y conductor eléctrico¹. En la frontera trifásica (**Figura 2**) entre el ionómero (Nafión), las partículas del catalizador y el gas, acontecen las reacciones de oxidación de hidrógeno (ROH, ánodo) y reducción de oxígeno (RRO, cátodo). De esta interfase depende que tanto se puede maximizar el área superficial electroquímica (ECSA, por sus siglas en inglés) del catalizador.

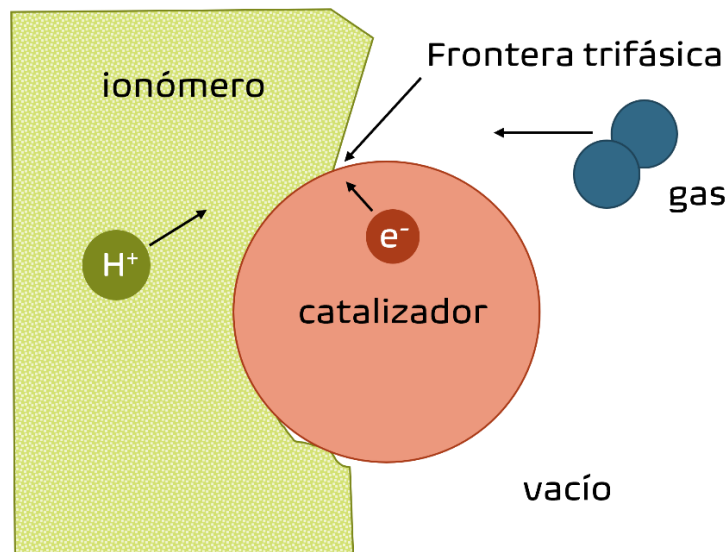


Figura 2. Representación gráfica del sitio de reacción sobre la capa catalítica.

Generalmente, la capa catalítica se compone de nanopartículas del catalizador soportadas en carbono, impregnadas con películas delgadas del ionómero. En el ánodo, la presencia del ionómero en la capa catalítica facilita el transporte del protón (producto de la ROH) hacia el cátodo. Un exceso de ionómero puede reducir las vías de difusión del gas y obstruir el acceso del oxígeno a la superficie del catalizador³.

El catalizador y soporte para celdas de combustible tipo PEM más utilizados son el Pt y el carbono elemental puro en forma de partículas coloidales, respectivamente. El Pt tiene una alta actividad catalítica frente a la RRO y ROH. La carga del electrocatalizador en la capa catalítica es un factor importante para su desarrollo, pues es la parte más costosa en la implementación de la celda de combustible. A comienzos del desarrollo de las celdas tipo

PEM se utilizaban grandes cargas de Pt (más de 28 mg cm^{-2}). Actualmente, la carga de Pt se redujo a $0.3\text{-}0.4 \text{ mg cm}^{-2}$ gracias a la adición de los soportes de carbono en los catalizadores¹.

Lo importante es el área superficial del catalizador, no la carga de Pt, por ello es importante tener partículas pequeñas de Pt con grandes áreas superficiales dispersadas homogéneamente en la superficie del soporte de carbono.

Para minimizar las pérdidas de potencial en la celda generadas por el transporte del protón y la permeabilidad del gas, la capa electrocatalítica debe ser razonablemente delgada. Al mismo tiempo el área superficial activa del metal debe ser maximizada. Cuando la relación Pt/Carbono es del 40% o menor, se obtienen materiales con partículas más pequeñas que presentan menos deterioro en el rendimiento de la celda¹. Hasta el día de hoy, no hay catalizadores que sustituyan el rendimiento del Pt en las celdas de combustible tipo PEM.

c) Capa difusora de gas

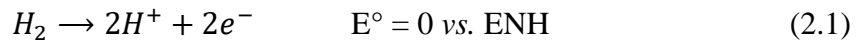
La capa difusora de gas de una celda de combustible tipo PEM tiene la función de conducir el gas reactante a la capa catalítica, y de remover el agua producida de la capa catalítica². Da soporte mecánico, evitando el ahogamiento del ensamble membrana electrodo. La capa difusora de gas es el medio que conecta eléctricamente a la capa catalítica con los platos bipolares, permitiendo el movimiento de electrones que completan el circuito en la celda¹. Debe ser un material lo suficientemente poroso para que permita el flujo de los gases reactivos y el agua. Debe ser conductor eléctrico y térmico y ser lo suficientemente rígido para que soporte al ensamble, pero que mantenga cierta flexibilidad para conservar buenos contactos eléctricos.

d) Platos bipolares

Los platos bipolares en las celdas de combustible tipo PEM conectan en serie a las celdas unitarias, donde transportan y almacenan la corriente generada entre cada una. También tienen la función de distribuir uniformemente los gases correspondientes a la superficie del ánodo y cátodo para evitar reacciones colaterales que dañen la celda. Deben ser conductores eléctricos y térmicos, además de contar con alta durabilidad y estabilidad mecánica¹. Los materiales más utilizados se clasifican en tres categorías, platos no porosos de grafito, platos metálicos con superficie modificada y platos de composites de metales y grafito².

2.1.2. Funcionamiento de una celda tipo PEM

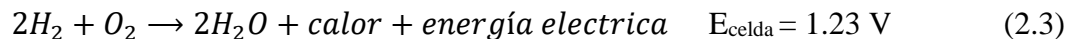
En la superficie del electrocatalizador suceden una serie de reacciones electroquímicas. El hidrógeno es suministrado a través de canales de flujo hacia el ánodo en el MEA donde sucede la siguiente reacción de oxidación:



Los protones del hidrógeno viajan a través de la membrana polimérica, mientras que los electrones son transportados por un circuito eléctrico externo hacia el cátodo. Es ahí donde los electrones y protones reaccionan con el oxígeno suministrado, según la siguiente reacción de reducción:



Como subproductos de las reacciones electroquímicas anteriormente descritas se obtiene agua, energía en forma de calor y corriente eléctrica. La siguiente ecuación resume el funcionamiento de cualquier celda de combustible.



Estas reacciones describen los procesos principales que ocurren en la celda de combustible tipo PEM, sin embargo, también suceden reacciones colaterales en los electrodos. El funcionamiento de la celda se ejemplifica en la **Figura 3**.

El potencial de celda teórico es de $E = 1.23 \text{ V}$, por lo general se llega a aproximadamente 1 V en este tipo de celdas. Se pueden conectar varias celdas entre sí para generar mayores potenciales.

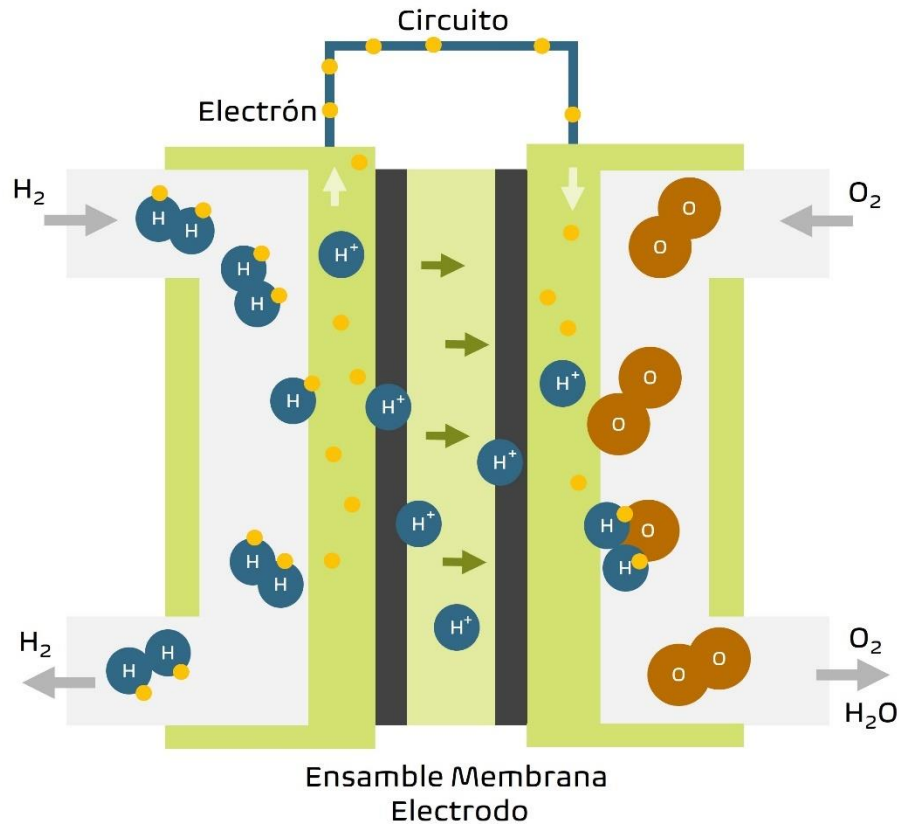



Figura 3. Esquema del funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.

2.1.3. Panorama actual para las celdas tipo PEM

Algunas de las ventajas de las celdas de combustible tipo PEM sobre otros tipos de celdas de combustible es que pueden operar a bajas temperaturas y bajas presiones, son tolerantes al dióxido de carbono y tienen buena tolerancia a la diferencia de presiones de los reactivos. Además, que tienen un diseño mecánico simple donde se utilizan materiales estables.

Los mayores retos para la comercialización de las celdas de combustible son la durabilidad y el costo. La durabilidad de una celda de combustible disminuye cuando disminuye la carga del platino en los electrodos. A su vez, de todos los componentes de celda, la capa catalítica es la que más contribuye al costo total. En efecto, el catalizador absorbe más del 40% del costo total de la celda de combustible (a volúmenes grandes de producción)³.

Las celdas de combustible ofrecen varias ventajas sobre los motores de combustión interna en aplicaciones vehiculares porque generan energía limpia eficientemente y son flexibles en



el combustible utilizado⁴. Automóviles, camiones, barcos, tranvías, aviones, y submarinos son algunos ejemplos de vehículos en donde pueden implementarse las celdas tipo PEM⁵. Especialmente para el caso de los automóviles, diversas compañías automotrices han desarrollado vehículos de celdas de combustible como el Honda Clarity, Toyota Mirai, GM ZH2 y el Hyundai Tucson FCV³.

Se han instalado sistemas de celdas de combustible tipo PEM en diferentes centros de distribución como hospitales, albergues, hoteles, oficinas y escuelas. En el campo de las telecomunicaciones también se utilizan este tipo de celdas, ya sea como fuente principal de energía y como una unidad de respaldo⁴. También se han desarrollado diseños para la implementación de celdas de combustible para la demanda de energía residencial, en los que el calor que se obtiene como subproducto de las reacciones operativas de la celda puede utilizarse para uso doméstico³.

Las celdas de combustible tipo PEM proveen de energía eléctrica, siempre y cuando el hidrógeno combustible esté disponible para ser suministrado. Estas celdas pueden ser fabricadas en tamaños pequeños sin pérdidas en la eficiencia³.

2.2. Electrocatalizadores de Pt para celdas de combustible

Los electrocatalizadores aceleran la cinética de las reacciones electroquímicas en la interfase electrodo-electrolito de las celdas de combustible y repercuten en la eficiencia y vida útil de éstas. Generalmente, las nanopartículas (NPs) de Pt soportadas en una matriz de carbono (Pt/C) son las más utilizadas, tanto en el ámbito de investigación científica como en el comercial, por su buena actividad catalítica y mayor estabilidad a electrolitos fuertemente ácidos en comparación a otros metales nobles⁶.

En los primeros años de desarrollo de las celdas de combustible solo se utilizaban NPs de Pt como catalizador en el ánodo y cátodo. El Pt tiene una durabilidad y actividad mayor que cualquier otro metal noble, aunque también se necesita una carga alta de Pt para alcanzar altas densidades energéticas. Otro aspecto importante es que las NPs de Pt sin ningún soporte tienden a aglomerarse y en consecuencia disminuye el área superficial, que repercute en su actividad catalítica⁷. Los soportes de carbono también pueden sufrir corrosión debido a oxidación en su superficie. Para superar estas desventajas se debe implementar un diseño cuidadoso del electrocatalizador considerando a las NPs de Pt y al soporte.

Un buen acercamiento ha sido el control de nanoestructuras de Pt con morfologías multidimensionales como, core-shell, nanotubos, nanodentritas, nanoalambres y estructuras nano porosas. Este tipo de morfologías pueden incrementar la densidad de sitios activos de Pt expuestos y mejorar la estabilidad del catalizador evitando la aglomeración y la disolución de las NPs⁶.

El uso de carbono amorfo o negro de carbón (CB) y otros soportes de carbono, permite la reducción de la cantidad de Pt utilizada mientras se mejora la actividad del electrocatalizador. Los soportes de carbono presentan altas áreas superficiales, porosidad, resistencia a la corrosión y excelente conductividad eléctrica que permiten una alta dispersión de las NPs de Pt y una acelerada transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito. Además de la elección del soporte, también es importante controlar las nanocristales del Pt que también repercuten en la cantidad de sitios catalíticos activos y la estabilidad del material.

Los catalizadores Pt/C tienen una buena estabilidad frente a la corrosión en medios altamente ácidos y aunque otros metales como el Pd⁸, Fe⁹, Co¹⁰ y Ru¹¹ también son utilizados como

electrocatalizadores en celdas de combustible, su actividad catalítica y resistencia a la corrosión no es competitiva con los catalizadores de Pt.

2.2.1. Efecto morfológico y estructural del Pt en la actividad del electrocatalizador

La actividad electrocatalítica de un catalizador para la RRO depende no solo de la relación área superficial/volumen (morfoloía), sino también de la estructura o arreglo de los átomos en la superficie⁷. Diferentes planos cristalinos tienen diferentes propiedades electroquímicas. El plano expuesto determina el arreglo atómico y estructura electrónica en la superficie y esto afecta directamente en la adsorción electroquímica de los reactivos y la descomposición de las moléculas en el proceso de catálisis¹².

Para el Pt en bulto, los planos más comunes encontrados en superficies monocristalinas son el Pt (111), (100) y (110). Los átomos de Pt en la superficie de un nanocristal de Pt de diferente morfoloía están arreglados de diferentes formas. Por ejemplo, un octaedro de Pt es dominado por el plano Pt (111) y el Pt en la fase cubica es dominado por el plano Pt (100)¹³. Los catalizadores de Pt/C comerciales están formados generalmente por planos de bajo índice como el (100). En la **Figura 4** se muestran las imágenes de TEM de algunas estructuras cristalinas características del Pt.

Por otra parte, los aniones en el electrolito pueden afectar en el proceso de la adsorción de especies y repercutir de manera general en la cinética de la RRO. Por ejemplo, la preferencia de un cristal de Pt hacia la catálisis de la RRO es Pt (110) > Pt (111) > Pt (100) en electrolitos no adsorbentes (electrolito 0.1 M HClO₄)^{14,15}. A diferencia del ácido perclórico, el ácido sulfúrico es un electrolito interferente y la preferencia hacia la cinética de la RRO cambia a Pt (110) > Pt (100) > Pt (111)¹⁶. Este orden de preferencia hacia la RRO también cambia si hay otros metales presentes en la estructura cristalina. También se ha encontrado que los planos con altos índices presentan mayores densidades electrónicas en puntos específicos de la superficie, que actúan como sitios activos para romper enlaces químicos¹⁷.

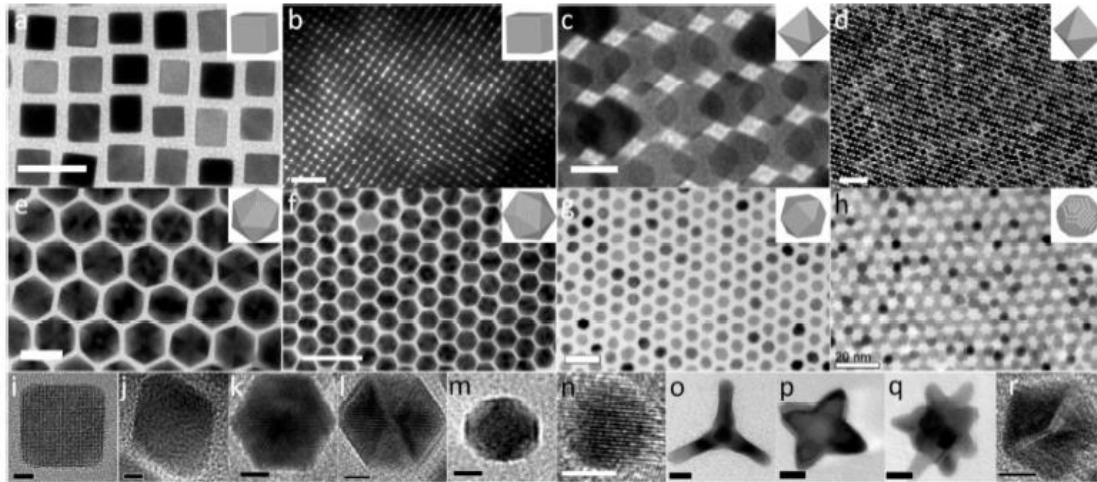


Figura 4. NPs de Pt con diferentes morfologías: (a, b, i) cubos, (c, d, j) octaedros, (e, f, k, l) icosaedros, (g) cuboctaedros, (b, n) esferas, (m) cubo truncado, (o) tetrápodo, (p) octápodo estrella, (q) multipodo, (r) decaedro. Barras de escala: (a, e, g, h) 20 nm, (b, d, f) 50 nm, (c, o-q) 10 nm, (k, l-n, r) 5 nm, (i, j) 2 nm¹³.

En las celdas de combustible tipo PEM, se utiliza el Nafión como ionómero y adhesivo en el cátodo, se ha demostrado que la superficie del plano Pt (111) es más activa que la superficie del plano Pt (100) hacia la RRO, esta diferencia se hace más notoria en el régimen de alta densidad de corriente¹⁸. Esto indica que los iones presentes en el Nafión no afectan la cinética química de la RRO, de este modo el plano Pt (111) es el deseado en los electrocatalizadores basados en Pt para la RRO en celdas de combustible tipo PEM.

El control de las condiciones experimentales de síntesis como la cantidad de reactivo, la temperatura, tiempo de reacción y demás, es importante en el proceso de nucleación de cristal de Pt. Estas condiciones pueden afectar la termodinámica del proceso de crecimiento de cristal y también modificar factores dinámicos en el proceso inicial del núcleo cristalino, direccionando la morfología de las NPs de Pt¹⁵.

2.2.2. Efecto del tamaño de partícula del Pt en la actividad del electrocatalizador

Las reacciones electrocatalíticas suceden en la superficie del electrocatalizador, que aumenta significativamente cuando el tamaño de partícula del electrocatalizador disminuye. Es por ello que se ha buscado durante mucho tiempo un tamaño de partícula pequeño de Pt y finamente disperso en soportes porosos para maximizar el área superficial electroquímicamente activa (ECSA, m² g⁻¹Pt). La actividad específica (S_A, A m⁻²), que es la

actividad por unidad de área superficial del Pt, comúnmente disminuye con tamaños de partícula más pequeños a causa del aumento de la proporción de átomos localizados en las esquinas, vértices o sitios de defectos, que tienen menor actividad catalítica que los átomos de las caras en los cristales¹⁹. En consecuencia, la actividad másica (M_A , $A\ g^{-1}\ Pt$), producto de S_A y ECSA, tiene un valor máximo a determinado tamaño de partícula de Pt²⁰. El efecto del tamaño de las partículas de Pt sobre la actividad de la RRO es un fenómeno complejo, relacionado con la distribución de tamaño, forma y distancia entre partículas. La estabilidad intrínseca de los electrocatalizadores de Pt también está estrechamente relacionada con el tamaño de las NPs de Pt, ya que las NP de Pt más pequeñas serán más vulnerables a disolución debido a la disminución de su energía cohesiva⁷.

La distribución de tamaño de partícula repercute también en la estabilidad y durabilidad del material, una distribución estrecha de tamaños de partícula puede mitigar la degradación del electrocatalizador de Pt causada por el fenómeno de coalescencia o maduración de Ostwald, mejorando así la estabilidad y durabilidad de los electrocatalizadores¹⁷. El fenómeno de maduración de Ostwald (**Figura 5**), consiste en la transferencia de materia de partículas pequeñas a partículas grandes mediante la formación y descomposición de especies químicas intermedias²¹.

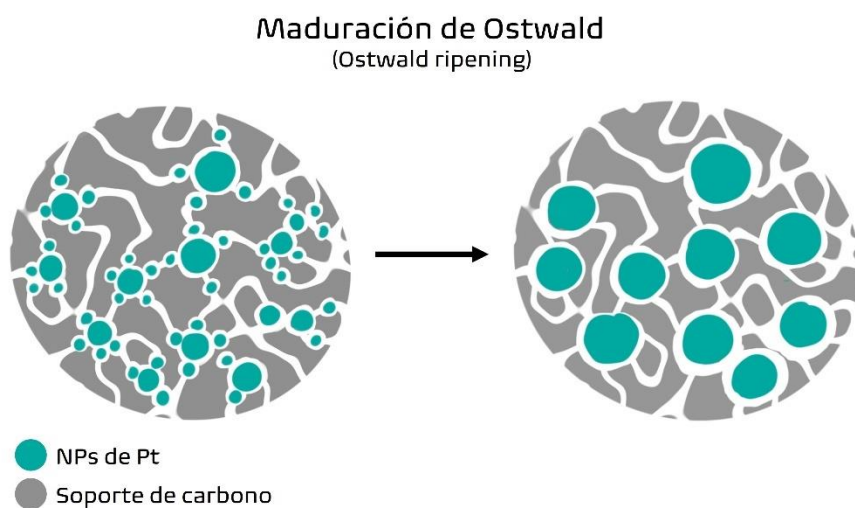


Figura 5. Fenómeno de maduración de Ostwald para NPs de Pt/C.

2.2.3. Interacción entre el Pt y el soporte de carbono

La interacción entre el Pt y el soporte de carbono tiene efectos en el crecimiento, estructura y dispersión de las partículas de platino, estos efectos pueden ser benéficos para las propiedades catalíticas y la estabilidad del material.

En un sistema de catalizador metálico soportado en carbono, el soporte no es completamente inerte, altera el potencial galvánico del sistema, aumenta la densidad electrónica del catalizador y disminuye el nivel de Fermi²². Estos factores aceleran la transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito y en consecuencia aceleran los procesos que ocurren en los electrodos de la celda de combustible¹⁴.

En el caso de los catalizadores de Pt/C, la interacción es atribuida al efecto electrónico del Pt-soporte, donde la transferencia de electrón sucede desde el Pt hacia los átomos de oxígeno de la superficie del soporte. La interacción Pt-C mejora las propiedades catalíticas del sistema, donde en la mayoría de los casos se ha demostrado que los electrones se transfieren de los micro depósitos de Pt al carbono. Sin embargo, también hay evidencia que la densidad electrónica del Pt aumenta a causa de una sinergia con el soporte de carbono⁷.

Durante la síntesis del catalizador, en la formación del Pt/C, la interacción con el precursor del Pt con el soporte de carbono también es importante y afecta el tamaño de partícula, la dispersión y propiedades de adhesión, debido a que los grupos funcionales en la superficie del soporte del carbono tienen un rol en la interacción Pt precursor-carbono.

En el proceso de formación del catalizador Pt-C, la interacción entre el carbono y el precursor del platino se favorece con la presencia de grupos con oxígeno, que hacen a la superficie del carbono más hidrofílica que puede mejorar la dispersión del Pt²². Dicho lo anterior, las propiedades del catalizador pueden mejorarse si el soporte del material se realiza simultáneamente con el proceso de síntesis porque se pueden aprovechar los efectos de las interacciones Pt-soporte de carbono y precursor de Pt-soporte de carbono.

2.2.4. Mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno en Pt

La RRO que acontece en el cátodo de una celda de combustible es de particular interés, debido a que su cinética es más lenta (5 órdenes de magnitud más lenta⁷) que la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) en el ánodo. El mecanismo de la reducción electroquímica de oxígeno es complicado, porque involucra pasos de transferencia de electrón múltiples con especies intermediarias. Además, el mecanismo se ve afectado por la temperatura de reacción, la presión parcial de oxígeno y el potencial²³.

La explicación más aceptada es que la RRO involucra diferentes pasos y puede efectuarse por dos vías o mecanismos; el mecanismo directo vía 4 electrones y el mecanismo indirecto vía 2 electrones. En el mecanismo directo, el O₂ reacciona directamente para formar H₂O bajo la catálisis del Pt, como se observa en la siguiente reacción.



En el mecanismo indirecto, bajo la acción del catalizador, el O₂ es primero convertido al intermediario H₂O₂ que continua a convertirse en H₂O.



El mecanismo vía 4 electrones es el más favorable para aplicaciones de conversión de energía²⁴, debido a que se evita la formación especies como el peróxido que contribuyen a mecanismos de degradación en el electrodo y la membrana polimérica. Además, que, en una celda de combustible se obtiene mayor eficiencia con potenciales de operación más altos⁷.

Es posible que también se efectuó la RRO vía mecanismo indirecto vía 2 electrones en las NPs de Pt en medio ácido, lo que es poco favorable para las celdas de combustible tipo PEM por lo anterior mencionado. No obstante, un material preferente a un mecanismo indirecto vía 2 electrones puede utilizarse para procesos de degradación de compuestos orgánicos.

2.2.5. Panorama actual y retos a futuro para los catalizadores de Pt/C

Actualmente, se ha tratado de mejorar la actividad y estabilidad de los catalizadores de Pt/C desde diferentes enfoques. Se ha buscado optimizar la microestructura del catalizador para aprovechar el Pt al máximo y disminuir la cantidad empleada y así disminuir el costo total de la celda. Esta estrategia se ha logrado optimizando la composición, formulación y proceso de dispersión de la tinta electrocatalítica.

Además de los materiales de Pt/C, existen diferentes clases de materiales basados en Pt que son investigados fuertemente, como las aleaciones de Pt con otros metales o no metales, aleaciones tipo core shell o materiales donde se funcionaliza al soporte de carbono.

Los catalizadores bimetalicos Pt-M (M = Ni, Co, Cu o Fe) no solo pueden reducir el costo, sino también mejoran la actividad catalítica debido al efecto sinérgico entre bimetales, en comparación con catalizadores monometálicos de Pt/C²⁵. Sin embargo, estos metales de transición tienen un potencial redox bajo y pueden disolverse a las condiciones operación de celda de combustible de membrana de intercambio (PEMFC), lo que lleva a un desafío significativo para su aplicación a gran escala²⁶.

Diversas estrategias se han utilizado para mejorar la actividad y estabilidad de los catalizadores de Pt/C. Asimismo, uno de los grandes retos a futuro es profundizar en el entendimiento de el efecto de la morfología, estructura, método de síntesis, y todos los factores antes mencionados en la actividad y estabilidad de los catalizadores.

2.3. Síntesis asistida por microondas

El método de síntesis también puede ser una alternativa para mejorar las propiedades de los catalizadores para las celdas de combustible tipo PEM. Asimismo, la metodología de síntesis puede bajar los costos totales de producción, disminuyendo los tiempos de reacción y el uso de precursores. Usualmente la síntesis de catalizadores de Pt comerciales se lleva a cabo mediante métodos de depósito electroquímico, impregnación o reducción electroquímica en agua o disolventes orgánicos¹⁷. Todos estos métodos involucran el uso de agentes reductores, disolventes, agentes que direccionan la estructura, y tratamientos post síntesis donde se logra obtener tamaños de partícula pequeños y distribuciones de tamaños estrechas, sin embargo, hacen al proceso de elaboración de catalizadores más complejo a gran escala y limitan su aplicación industrial.

En este proyecto se propone una metodología de síntesis con la menor cantidad de agentes posibles, reduciendo la cantidad de reactivos utilizados, donde el disolvente es también el agente reductor del Pt. También se propone una síntesis “one-pot”²⁶ donde la formación de NPs de Pt se lleva a cabo al mismo tiempo que su depósito en la matriz de carbono. La reducción electroquímica puede efectuarse en diferentes condiciones de reacción (tiempo, temperatura, y agitación) y diferentes mecanismos de calentamiento, en este proyecto se utiliza la síntesis por microondas que representa una buena alternativa para la elaboración de NPs de Pt por las razones descritas a lo largo de este capítulo.

La síntesis por microondas requiere menos energía que los procesos de calentamiento convencionales, debido a su rápido calentamiento²⁷. Esta metodología de síntesis puede ser acoplada a otras estrategias de química verde para hacerla aún más amigable para el medio ambiente, por ejemplo, el uso de líquidos iónicos, reacciones sin disolventes orgánicos y el uso de precursores no tóxicos^{28,29}.

Otra ventaja que presenta el uso de microondas es que, al mejorar el rendimiento de la reacción, disminuye la cantidad de productos secundarios y materia prima que no reaccionó al terminar la reacción, lo cual da lugar a un producto final más limpio que no necesita de tantos pasos adicionales para su purificación y recuperación³⁰.

El calentamiento por microondas es una alternativa de síntesis, con tiempos de reacción cortos, mayor selectividad, mayores velocidades de reacción y rendimientos altos. La energía de las microondas no es lo suficientemente grande como para romper enlaces químicos, por lo que solo repercute en las rotaciones moleculares. Es por ello que el éxito de la técnica se basa en el calentamiento eficiente del material o mezcla de reacción²⁸.

La síntesis por microondas puede incrementar la velocidad de las reacciones químicas significativamente. Incluso reacciones que no ocurren bajo condiciones de calentamiento convencionales pueden llevarse a cabo por microondas. Hay otros factores que influyen como el volumen de la muestra, el disolvente, si la reacción es homogénea o heterogénea y nivel de la potencia del reactor²⁸.

La síntesis de nanopartículas involucra el proceso de nucleación y crecimiento del cristal. Durante la nucleación, los átomos del Pt, en forma de metal, metal-ion dímero o trímeros, se agregan a los núcleos y forman semillas una vez que el núcleo tenga determinado tamaño. Durante la etapa de crecimiento, las semillas crecen gradualmente adicionando átomos hasta convertirse en un nanocristal. El uso de microondas mejora estas dos etapas, en particular la nucleación³¹, donde los precursores bajo microondas presentan una mayor cantidad de núcleos con tamaños más pequeños que los precursores calentados por los métodos convencionales³².

2.3.1. Mecanismos de calentamiento por microondas

El calentamiento por microondas se caracteriza porque la energía se transfiere directamente a la mezcla de reacción mediante una interacción a nivel molecular con el campo electromagnético, y por tanto la distribución de la temperatura durante la síntesis es uniforme (**Figura 6**).

Este tipo de calentamiento es más rápido que los métodos convencionales y puede ser selectivo a ciertos materiales, dependiendo de sus propiedades y habilidad para acoplarse al campo electromagnético²⁹.

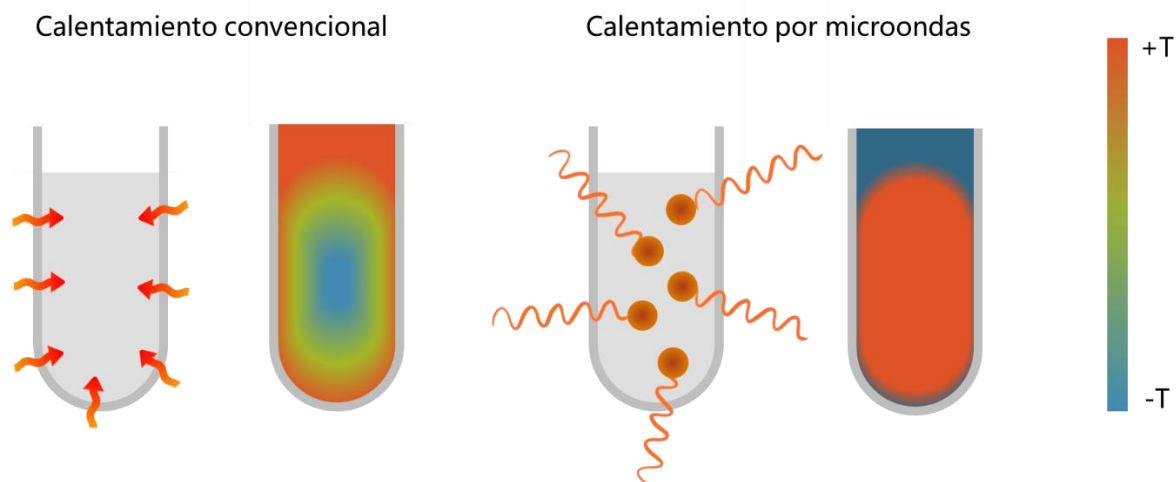



Figura 6. Esquema del mecanismo de calentamiento por microondas.

El calentamiento por microondas ocurre vía dos mecanismos principales, polarización dipolar y conducción iónica. Las microondas calientan, por lo general, a cualquier material que contenga cargas eléctricas móviles, como las moléculas polares o los iones conductores. Las moléculas polares siguen el mecanismo de polarización dipolar que es el proceso donde las moléculas se orientan con el cambio rápido del campo eléctrico y, en consecuencia, generan calor por el movimiento de rotación, fricción y colisión²⁸.

En el caso de los iones, estos se mueven en la disolución de acuerdo a la orientación del campo eléctrico, que bajo la irradiación de microondas está en constante fluctuación, esto genera que los iones se muevan cambiando sus direcciones constantemente dentro de la disolución, generando fricción y colisiones, y en consecuencia un aumento de la temperatura local. Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones o electrones forman una corriente eléctrica y pierden energía a causa de la resistencia eléctrica del material³⁰.

2.3.2. Influencia del disolvente

Los disolventes utilizados en la síntesis por microondas son un factor crucial para la formación del producto deseado, además que, la selección del disolvente tiene un gran impacto económico y ambiental en el proceso³³. Una de las propiedades más importante es la polaridad, entre más polar sea el disolvente, mayor será su habilidad para acoplarse con la



energía de las microondas, lo que ocasionará un incremento rápido en la temperatura y en la velocidad de reacción³⁴. El uso de disolventes que absorban las microondas es crucial para que el calentamiento sea rápido y eficiente. Los disolventes más utilizados para la preparación de compuestos inorgánicos son agua y etilenglicol²⁸.

El agua es el disolvente más utilizado en la síntesis de nanoestructuras inorgánicas y representa la alternativa más sustentable; no es tóxico, ni corrosivo, tiene una baja presión de vapor (a comparación de los disolventes orgánicos), es de bajo costo y abundante en la tierra. Cuando se usa principalmente agua como disolvente, una pequeña cantidad de partículas grandes se forman a causa de la relativamente baja cantidad de sitios accesibles en contacto con la mezcla de reacción. Esto produce menos núcleos heterogéneos en la mezcla de reacción, que al carecer o no contener un agente reductor (por ejemplo, etilenglicol) disminuye la velocidad de nucleación en el soporte³⁵.

Por otra parte, el ángulo de pérdida es la habilidad de un material para incrementar su temperatura cuando es sometido a un calentamiento por microondas, y da información acerca de la capacidad del disolvente para convertir la energía de las microondas en calor²⁹. El agua tiene un ángulo de pérdida de 0.123 (a 20 °C y 2.45 GHz) y el etilenglicol de 1.350 (a 20 °C y 2.45 GHz)³⁴.

El etilenglicol es un disolvente que absorbe fuertemente las microondas y tiene un punto de ebullición mayor al agua. El utilizar etilenglicol como disolvente principal aumenta el número de sitios activos en contacto con la mezcla de reacción, pero a su vez, el etilenglicol puede absorberse en el soporte y bloquear los sitios activos³⁵. Además, que, la difusión de las especies químicas disminuye en medios viscosos, que genera una disminución en la velocidad de formación de núcleos estables. Cada disolvente interactúa de manera diferente con las microondas en función de su polaridad, propiedades dieléctricas y otros factores.

3. Justificación

La actual crisis ambiental y la creciente demanda energética han creado la necesidad de implementar urgentemente nuevas formas de producir energía eléctrica de forma limpia. Las celdas de combustible son una alternativa menos contaminante para producir energía, sin embargo, su uso sigue limitado por el costo de implementación de estos dispositivos electroquímicos. El catalizador empleado en la celda es un componente muy importante, debido a que de él depende la cinética de las reacciones involucradas (reducción de oxígeno y oxidación de hidrógeno) y por tanto la eficiencia de la celda.

Los electrocatalizadores de platino presentan buena actividad electrocatalítica frente a la reacción de reducción de oxígeno y son los utilizados en el mercado de las celdas actuales. Sin embargo, representan más de la mitad del costo total de celda de combustible, elevan el costo total de implementación y en consecuencia limitan su uso. Parte del proyecto consiste en sintetizar electrocatalizadores de forma más eficiente y económica, sin comprometer la eficiencia y durabilidad del catalizador, como lo es el método de calentamiento por irradiación de microondas.

La síntesis por microondas de electrocatalizadores permite obtener nuevos materiales que reduzcan el costo de las celdas combustible, mejoren su eficiencia y fomenten su aplicación a diferentes sectores energéticos. En otras palabras, avanzar un paso más en el camino de generar energía eléctrica de forma limpia y, aunque el camino es largo, países como Japón y Corea ya han invertido en la manufactura de automóviles que funcionan con celdas de combustible y en la construcción de estaciones de recarga de hidrógeno gas. Este es un claro ejemplo de cómo la sociedad puede beneficiarse de esta tecnología al diversificar las fuentes de energía eléctrica y apostarle a alternativas con menos emisiones de dióxido de carbono.

El desarrollo e investigación de materiales para las celdas de combustible tipo PEM es de gran importancia para mejorar la relación eficiencia-costo de la celda, y así promover su aplicación e incluso se pueda, en un futuro, sustituir (en conjunto con otras fuentes de energía limpia) la manera en la que hoy en día se satisface la demanda de energía eléctrica.

4. Objetivos

4.1. Objetivo general

- Sintetizar nanopartículas de Pt soportadas en carbono (Vulcan) por un método asistido por microondas para su posible aplicación como electrocatalizador en celdas de combustible tipo PEM.

4.2. Objetivos particulares

- Sintetizar un material nano particulado de Pt soportado en carbono.
- Caracterizar electroquímicamente el material frente a la reacción de reducción de oxígeno (RRO).
- Caracterizar morfológica y estructuralmente las nanopartículas sintetizadas, mediante las técnicas de Rayos-X y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
- Determinar la carga de Pt del material sintetizado mediante Espectroscopía UV-Vis.
- Comparar los resultados obtenidos con nanopartículas de Pt soportadas en carbono sintetizadas por calentamiento convencional y el Pt/V 40% Aldrich comercial.

5. Hipótesis

La síntesis asistida por microondas de nanopartículas de Pt soportadas en carbono permitirá obtener materiales con actividad electrocatalítica, capaz de funcionar como electrocatalizadores para la RRO en una celda de combustible, con parámetros cinéticos comparables al material de Pt soportado en carbono comercial, utilizando una metodología de síntesis más rápida, sencilla y económica.

6. Metodología Experimental

6.1. Síntesis del catalizador

Los catalizadores de Pt se sintetizaron a partir de hexacloroplatinato (IV) de potasio [K_2PtCl_6 , Aldrich], Vulcan y etilenglicol [Aldrich] como medio de reacción. Se utilizaron dos reactores de síntesis con mecanismos de calentamiento diferentes: Monowave 50 (calentamiento convencional) y Multiwave 3000 (calentamiento por microondas). Se colocó la mezcla de reacción en un baño ultrasónico por 15 minutos. La mezcla fue tratada térmicamente en un reactor de síntesis a una temperatura de 180 °C. Las cantidades de los precursores utilizados y las condiciones de reacción empleadas para cada material se muestran en la **Tabla 1**.

El código de cada muestra hace referencia al primer (A) y segundo (B) lote, sintetizados en diferentes reactores que utilizan métodos de calentamiento distintos con diferentes condiciones de reacción, a causa del cambio de equipo. Seguido de la letra del lote, el número (20 o 40) hace referencia a la carga (wt%) de Pt presente en la mezcla de reacción en relación al Vulcan.

Tabla 1. Resumen de los parámetros experimentales de las muestras de Pt/V sintetizadas por calentamiento convencional y microondas (Temperatura de reacción: 180 °C, tiempo de rampa de calentamiento 15 min).

Código muestra	Pt : Vulcan (mg : mg)	Volumen EG (mL)	EG : Pt (mL : mg)	Equipo	Tiempo de reacción
A20	20:80	5	5:20	Anton Paar Monowave 50	30 min
A40	40:60	5	5:40	Anton Paar Monowave 50	30 min
B20	20:80	20	20:20	Anton Paar Multiwave 3000	15 min

Para cada material, se realizaron 3 lavados con agua desionizada y se dejó la muestra en un desecador al vacío para terminar de eliminar la humedad del material.

6.2. Análisis de composición del Pt

Para determinar el contenido de Pt en los materiales sintetizados, se realizó una digestión ácida con 2 mg del material, 5 mL HCl [Meyer] al 10% y 250 μ L de HNO₃ [Meyer] concentrado. Se sometió la mezcla a calentamiento convencional a una temperatura de 150 °C por 30 minutos de rampa de calentamiento más 2 horas de reacción. Se filtró para separar los restos de Vulcan de la disolución de Pt (IV). La disolución obtenida se llevó al aforo en un matraz volumétrico de 250 mL para que tuviese una concentración detectable por espectroscopia UV-Vis.

Se realizó una curva de calibración a partir de disoluciones de hexacloroplatinato (IV) de potasio [98%, Aldrich] de concentración conocida. Se corrieron las disoluciones patrón y muestra en el espectrofotómetro UV-VIS GENESYS 10S UV-Visible Thermo Scientific, en un intervalo de 200 a 600 nm por triplicado. Se obtuvo el valor del contenido de Pt para cada material con su incertidumbre asociada.

6.3. Caracterización morfológica y estructural

La caracterización estructural de los electrocatalizadores sintetizados se realizó por la técnica de difracción de rayos-X (XRD) en un difractómetro de rayos-X Bruker D8 Discover, utilizando radiación de (Cu K α 1 = 1.5406 Å). La caracterización morfológica y estructural se realizó con microscopia electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución (HR-TEM) con un microscopio TEM JEM2010 FEG. Se obtuvieron micrografías de los materiales sintetizados a diferentes ampliaciones para observar la forma de las nanopartículas y determinar su largo, ancho y área.

6.4. Caracterización electroquímica

6.4.1. Preparación de la tinta electroquímica

Se preparó una tinta para cada material a partir de la siguiente metodología: 1) se pesaron aproximadamente 2 mg del material de Pt soportado en Vulcan y se colocó en un tubo eppendorf; 2) se añadieron 298 μL de agua desionizada, 200 μL de isopropanol y 2 μl de Nafión, en ese orden; 3) se colocó la tinta en baño ultrasónico por 30 minutos.

6.4.2. Montaje de la celda y preparación del electrodo de trabajo

Los estudios se realizaron en una celda electroquímica convencional, como se muestra en la **Figura 7**, compuesta por un electrodo de: carbón vítreo (electrodo de trabajo); referencia de sulfato de mercurio (ESM, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$), conectado a la celda mediante un capilar de vidrio; y una barra de grafito como electrodo auxiliar. La celda se llenó con 50 mL de una disolución H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} (electrolito) preparada a partir de ácido sulfúrico [98%, J.T. Baker].

Antes de depositar las tintas electroquímicas, se realizó una voltamperometría cíclica para corroborar la limpieza del electrodo. Fue necesario pulir el electrodo con alúmina de 5 μm y posteriormente 3 μm . Después de verificar que el electrodo estuviese limpio, se procedió a depositar 5 μL de las tintas anteriormente preparadas. Se depositó la tinta a 500 rpm y se dejó secar aumentando 100 rpm cada minuto hasta llegar a 900 rpm. Los estudios electroquímicos de los materiales sintetizados se hicieron por separado aplicando el mismo programa de perturbación.

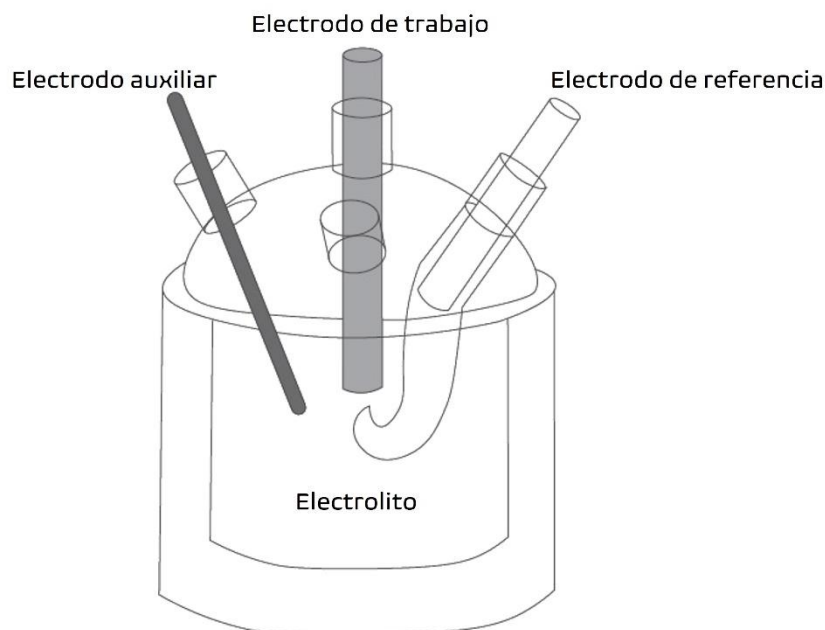


Figura 7. Esquema de la celda electroquímica empleada para los estudios electroquímicos.

6.4.3. Estudio de la RRO

El estudio de la reacción de reducción de oxígeno se realizó por triplicado para cada material, utilizando la misma tinta.

a) Voltamperometría Cíclica (CV, por sus siglas en inglés)

Las voltamperometrías cíclicas se realizaron para la limpieza y activación de la superficie de los electrocatalizadores de Pt. Se burbujó el electrolito con N_2 (UAP, Praxair) durante aproximadamente 15 minutos y se aplicó el siguiente programa de perturbación: $E_i = 0$ V/ESM; $E_{low} = -0.68$ V/ESM; $E_{up} = +0.82$ V/ESM; $E_f = 0$ V/ESM. A una velocidad de barrido de $v = 50$ $mV \cdot s^{-1}$ y 5 ciclos. Se repitió el mismo programa de perturbación a 45 y por último a 5 ciclos.

b) Medición del Potencial a Circuito Abierto (OCP, por sus siglas en inglés)

Una vez activada la superficie electrocatalítica del material, se midió el potencial a circuito abierto (E_{oc}) en atmósfera de oxígeno hasta que llegase a un valor de potencial estable. Se registró el E_{oc} para incluirlo como potencial inicial en la voltamperometría de barrido lineal para la evaluación de la RRO. Se repitió este procedimiento a diferentes velocidades de rotación: 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm.

c) Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV, por sus siglas en inglés)

Se retiró el burbujeo de oxígeno y se aplicó el siguiente programa de perturbación, para la evaluación de la actividad de los electrocatalizadores de Pt sintetizados por microondas frente a la reducción de oxígeno: $E_i = E_{oc}$, $E_f = -0.60 \text{ V/ESM}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. La primera prueba se realizó sin rotar el electrodo. Se repitió el mismo procedimiento (desde la medición de OCP) a las diferentes velocidades de rotación.

7. Resultados y discusión

7.1. Síntesis de los catalizadores

Después de la síntesis de los materiales en etilenglicol se centrifugaron para retirar la mayor cantidad de etilenglicol posible antes de hacer los lavados con agua desionizada. Para todos los materiales (sintetizados por calentamiento convencional o por microondas) se obtuvo un sólido insoluble en agua y de color negro como se observa en la **Figura 8**.

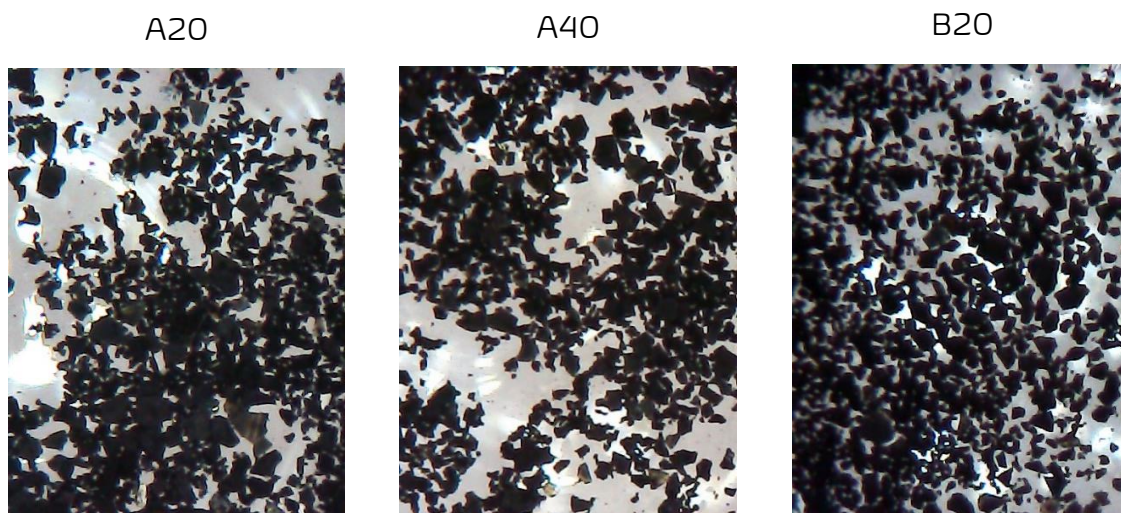


Figura 8. Aspecto de los catalizadores de Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40) y microondas (B20).

7.2. Análisis de composición de Pt

La carga (% m/m) de Pt de los electrocatalizadores sintetizados se determinó por espectroscopia UV-Vis, a través de una digestión ácida de cada material. Los resultados obtenidos junto a su incertidumbre asociada se reportan en la **Tabla 2**. Además de las muestras problema, también se realizó el análisis de composición de Pt para el Pt/V 40% Aldrich que dio como resultado 40.1 ± 3.0 %, que está dentro de los límites que reporta el fabricante.

Tabla 2. Contenido de Pt de los materiales sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40) y por microondas (B20), determinado por espectroscopia UV-Vis.

Material	Pt %
A20	18.0 ± 1.5
A40	40.8 ± 3.6
B20	25.6 ± 2.2

Se puede observar que la síntesis asistida por microondas y la síntesis por calentamiento convencional tienen un buen rendimiento de reacción, dado que las cargas obtenidas de Pt en las muestras indican que gran parte del Pt presente en la mezcla de reacción se redujo y se depositó adecuadamente en la matriz de carbono.

7.3. Caracterización morfológica y estructural

7.3.1. Difracción por Rayos-X

En la **Figura 9** se presentan los difractogramas de los materiales sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y del Pt/V comercial, además de su correlación con el patrón de Pt (JCPDS 65-2868). Todos los materiales presentan una estructura cristalina cúbica centrada en las caras de grupo espacial Fm-3m (No. Internacional 225).

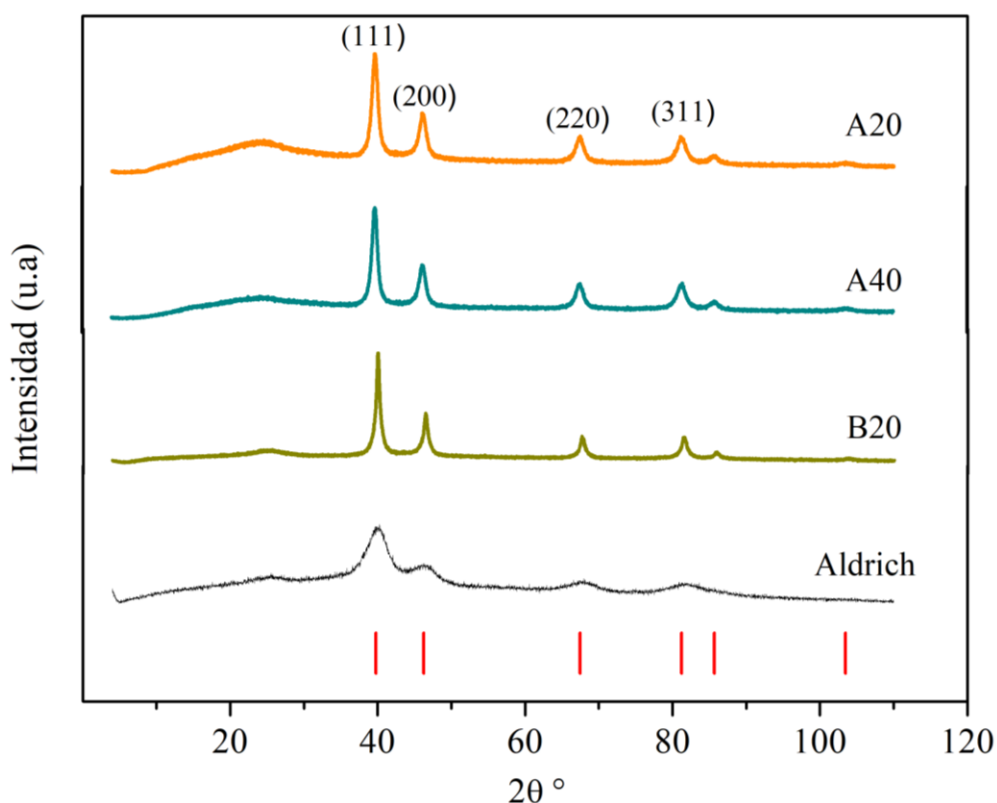


Figura 9. Difractograma de los materiales sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20), Pt/V 40% Aldrich y su correlación con el patrón de Pt (JCPDS 65-2868).

El pico más intenso aparece en 39° que corresponde al plano (111), después aparece otra señal en 46° que corresponde al plano (200). De más baja intensidad aparecen picos en 67° y 81° que corresponden a los planos (220) y (311) respectivamente. La señal que se observa en 25° corresponde al Vulcan presente en el material. También se determinó el tamaño de cristalito a partir del difractograma experimental de cada material. El procedimiento para el cálculo del tamaño de cristalito a partir del difractograma de rayos-X se detalla en la sección 10.1 del **Anexo**. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 3**. Para el Pt/C 40% de Aldrich el fabricante reporta un tamaño de cristalito de 3 nm.

Tabla 3. Resultados cristalográficos obtenidos para los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 18.0%, A40 40.8%) y microondas (B20 25.6%): parámetro de red con su respectiva incertidumbre y tamaño de cristalito.

Material	Parámetro de red (a = b = c)	Tamaño de cristalito
A20	3.928 ± 0.005 Å	8.8 nm
A40	3.926 ± 0.003 Å	9.5 nm
B20	3.909 ± 0.004 Å	12.7 nm

7.3.2. Microscopia Electrónica de Transmisión TEM

A continuación, se explicarán las micrografías de la microscopia electrónica de transmisión con sus respectivas distribuciones de tamaño para cada material. De manera general, se observa que las partículas en todos los materiales son de orden nanométrico y presentan una forma ovalada. Se midió para cada material su largo, ancho y área haciendo uso del software ImageJ.

El resto de las micrografías a diferentes ampliaciones se encuentran en la Sección 10.2 del **Anexo**.

Como se observa en la **Figura 10**, el material A20, sintetizado por calentamiento convencional, tiene nanopartículas de morfología ovalada e irregular con una distribución de tamaño amplia (largo = 9.2 ± 0.3 nm y ancho = 7.3 ± 0.3 nm). Se observan sistemas de nanopartículas ligeramente aglomerados.

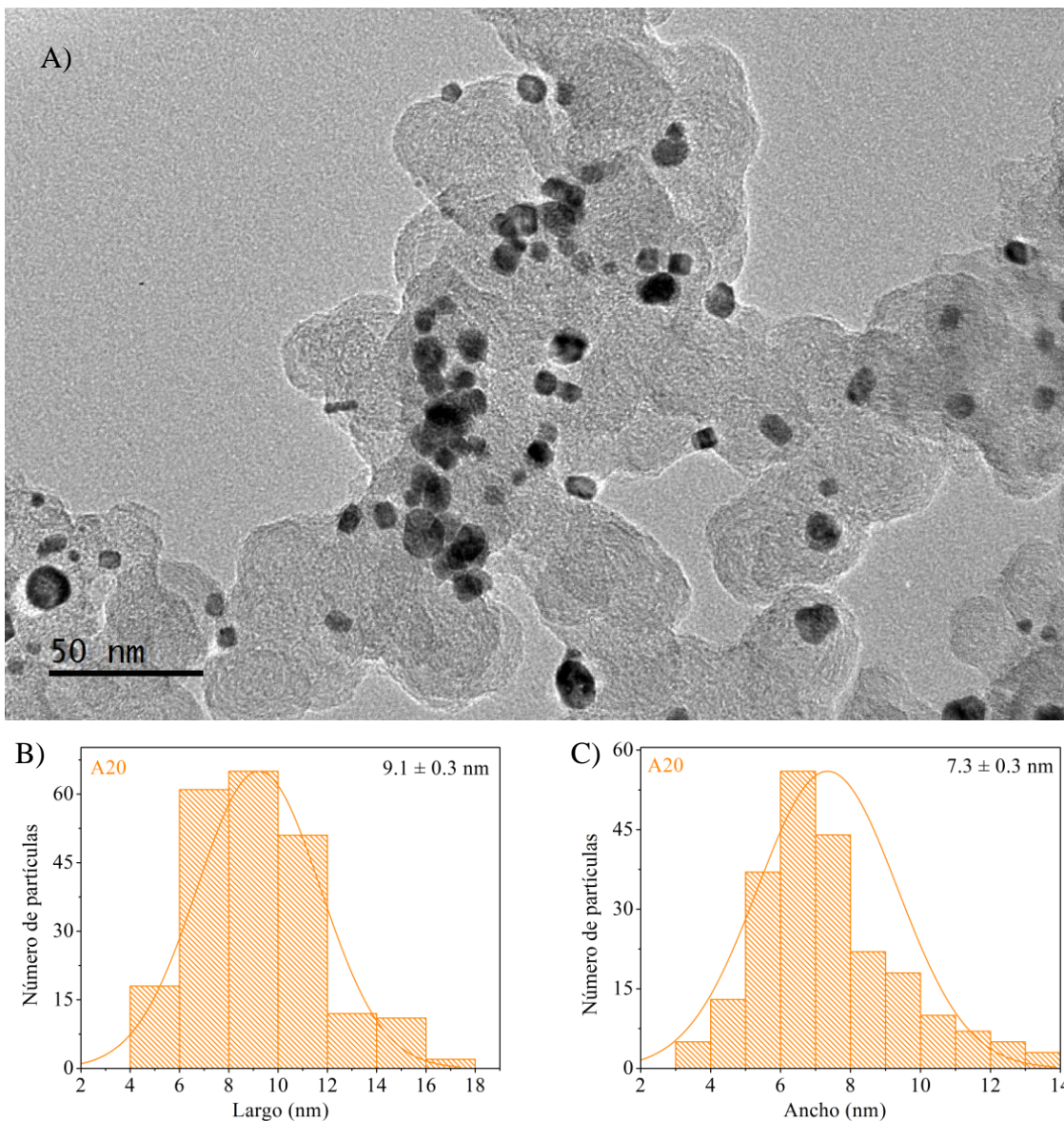


Figura 10. Análisis del tamaño de partícula del material A20. A) Micrografía TEM; histogramas de distribución de tamaño de partícula: B) largo y C) ancho.

En la **Figura 11** se muestra en análisis de tamaño de partícula con TEM del material A40, que al igual que el A20, tiene nanopartículas de morfología ovalada e irregular con una distribución de tamaño más amplia (largo = 7.3 ± 0.4 nm y ancho = 6.2 ± 0.4 nm). También se observa la formación de aglomerados de mayor tamaño para este material.

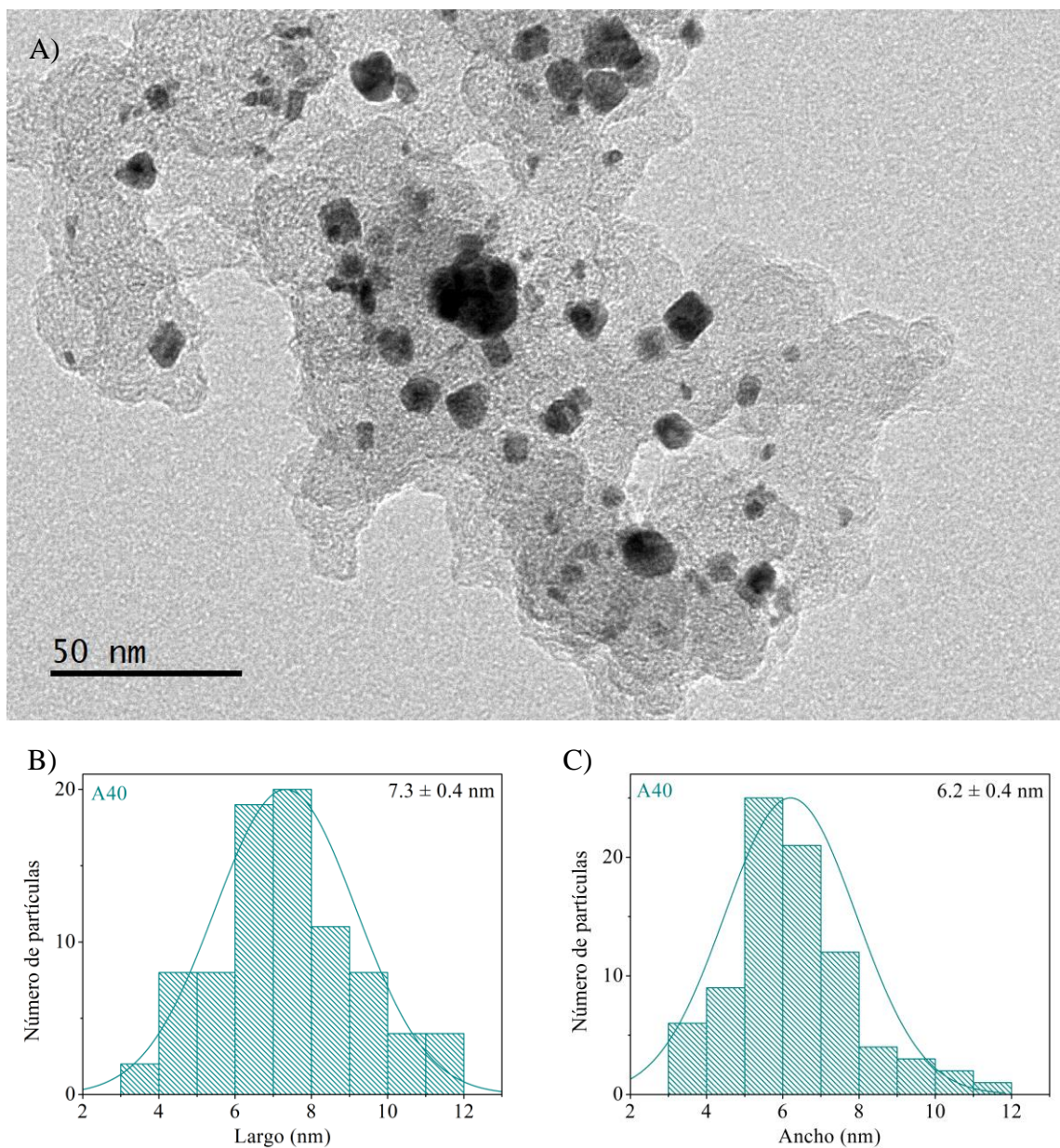


Figura 11. Análisis del tamaño de partícula del material A40. A) Micrografía TEM; histogramas de distribución de tamaño de partícula: B) largo y C) ancho.

Como se observa en la **Figura 12**, el material B20, sintetizado por microondas, tiene nanopartículas de Pt de morfología ovalada y circular con una distribución de tamaño un poco menos amplia en comparación a los otros materiales (largo = 9.2 ± 0.3 nm y ancho = 7.3 ± 0.2 nm). También se observan sistemas de nanopartículas de Pt aglomerados.

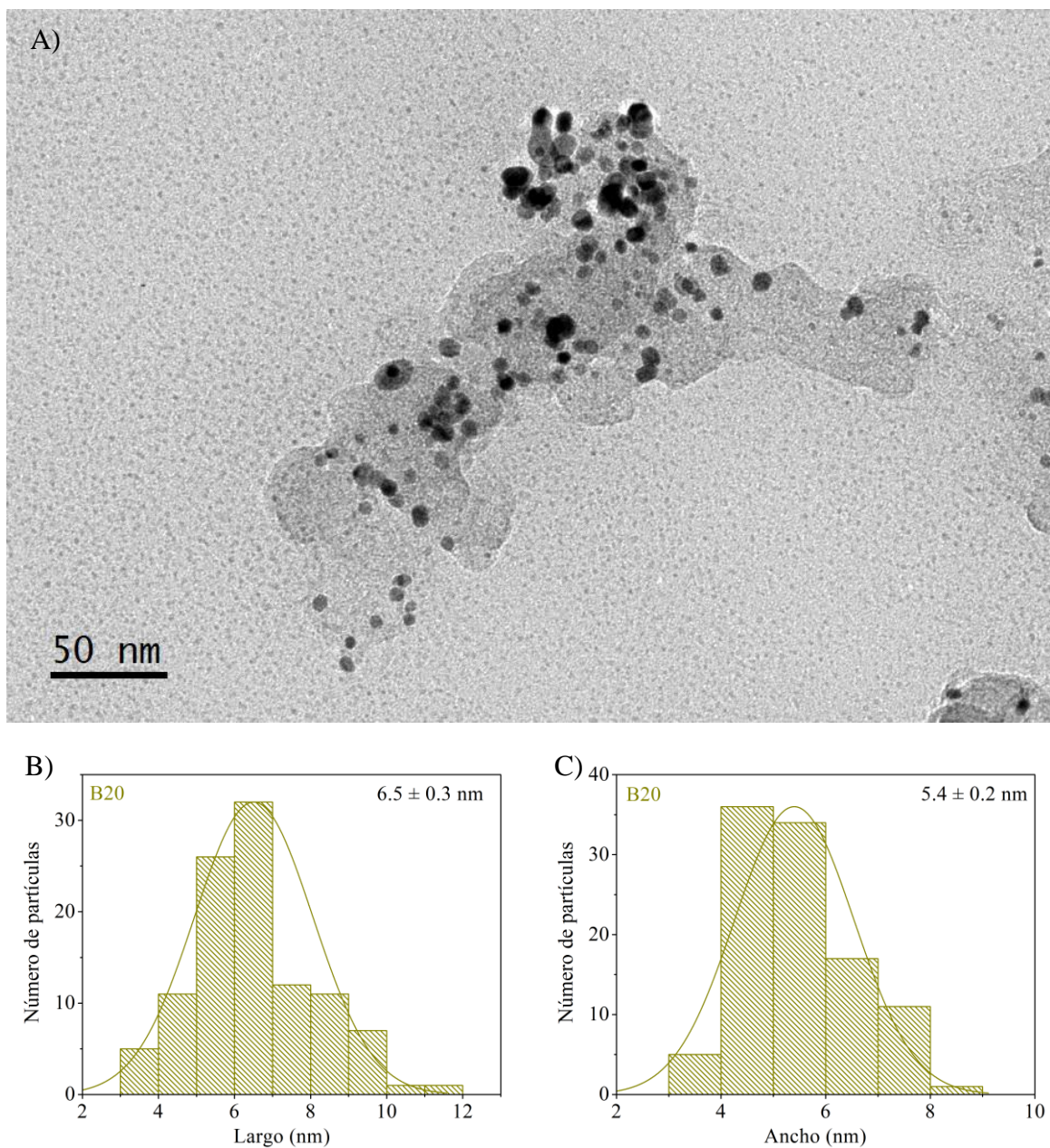


Figura 12. Análisis del tamaño de partícula del material B20. A) Micrografía TEM; histogramas de distribución de tamaño de partícula: B) largo y C) ancho.

Además del largo y el ancho de las nanopartículas, se midió el área de las partículas de los materiales sintetizados. De esta área se obtuvo el diámetro circular equivalente (DCE), que representa el tamaño de partícula debido a que presentan una morfología asimétrica. El procedimiento utilizado para determinar el diámetro circular equivalente se detalla en la sección 10.3 del **Anexo**.

Tabla 4. Resumen de dimensiones obtenidas de las micrografías de TEM de los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 18.0% y A40 40.8%) y microondas (B20 25.6%) con sus respectivas incertidumbres.

Material	Área	Diámetro Circular Equivalente
A20	$58.0 \pm 3.8 \text{ nm}^2$	$8.6 \pm 0.3 \text{ nm}$
A40	$36.9 \pm 3.4 \text{ nm}^2$	$6.7 \pm 0.3 \text{ nm}$
B20	$30.8 \pm 2.3 \text{ nm}^2$	$6.3 \pm 0.2 \text{ nm}$

Si se compara el diámetro circular equivalente y el tamaño de cristalito obtenido del difractograma, hay incongruencias que no tienen sentido físico. En un material, el tamaño de cristalito puede ser igual al tamaño de partícula, pero nunca más grande.

Es importante señalar que las nanopartículas que fueron tomadas en cuenta para las mediciones de largo, ancho y área fueron aquellas que no se encontraban aglomeradas, de otra forma no hay manera de distinguir los límites de dónde empieza y termina cada una, y la estimación de las dimensiones (largo, ancho y área) sería incierta. Al discriminar estas partículas aglomeradas, no se consideran en la población total de tamaños, y en consecuencia el diámetro circular equivalente calculado a partir del área, da un valor menor al tamaño de cristalito. Por otra parte, el método para determinar el tamaño de cristalito a partir de los picos del difractograma viene de una aproximación de un modelo teórico que puede tener sus limitaciones mientras que la medición del tamaño de partícula por TEM es un método observacional, pero que discrimina las partículas aglomeradas de la población total medida. Es necesario un refinamiento de difractograma más complejo, que queda fuera de los objetivos de este proyecto, para concluir con certeza acerca de la incongruencia entre el tamaño de cristalito y tamaño de partícula de los materiales sintetizados.

7.3.3. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución HR-TEM

En las Micrografías de HR-TEM de la **Figura 13** se pueden observar los planos atómicos presentes en la estructura de las nanopartículas. Como ya se discutió en la sección de Difracción de Rayos-X, los tres materiales sintetizados por microondas presentan el mismo tipo de celda y mismos planos. Las distancias interplanares obtenidas a partir de estas micrografías están asociadas a los planos (111) y (200) de una estructura cúbica centrada en las caras, lo que confirma lo obtenido en los difractogramas antes presentados.

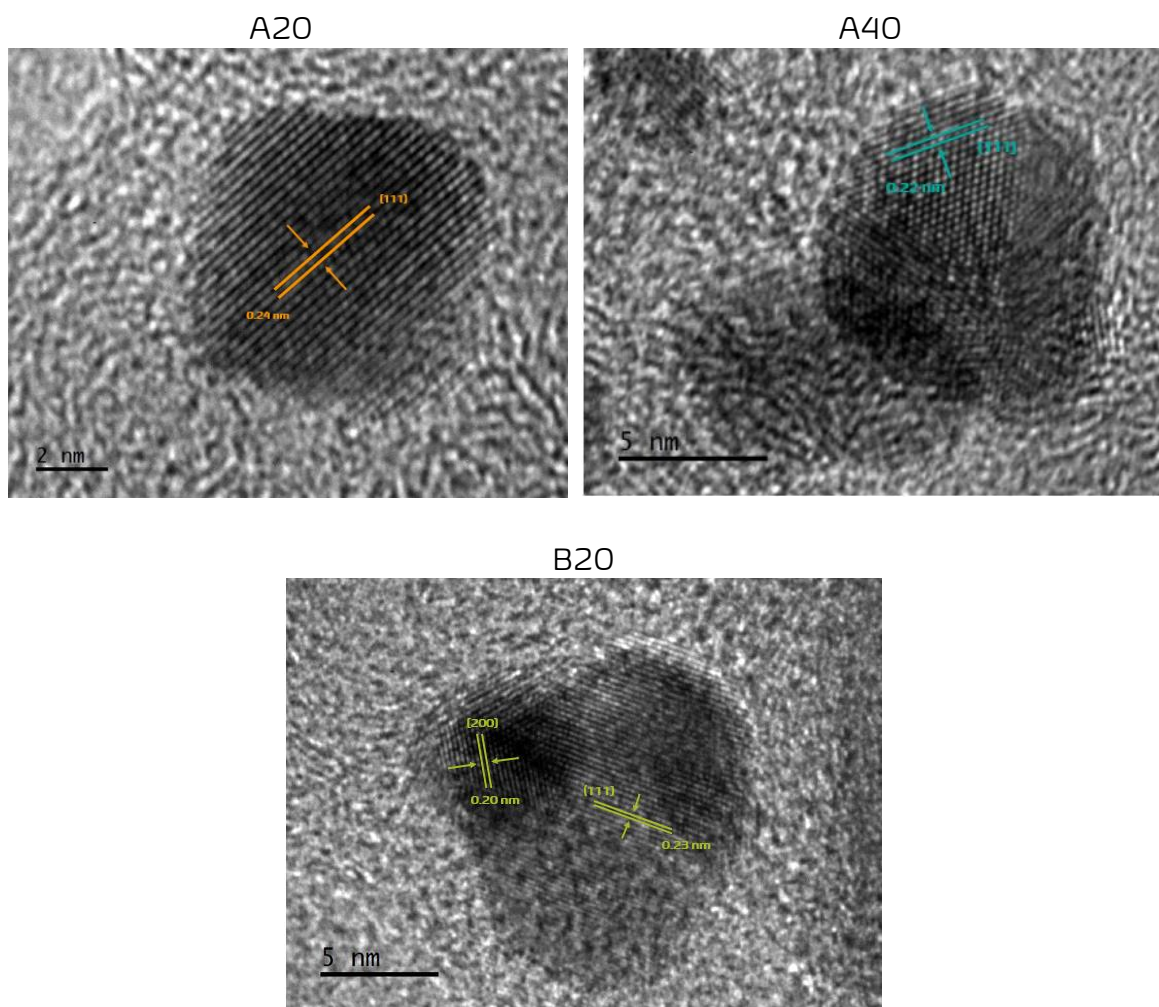


Figura 13. Micrografías de HR-TEM de los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20), junto con sus planos atómicos y distancias interplanares calculadas.

7.4. Caracterización electroquímica

7.4.1. Perfil electroquímico de los catalizadores

En la **Figura 14** se muestran los Voltamperogramas cíclicos (intensidad de corriente normalizada por el área de Koutecky-Levich) para los materiales sintetizados por calentamiento convencional, microondas y el electrocatalizador comercial Pt/V al 40% [Aldrich]. Se observan los picos característicos asociados a la absorción y desorción de hidrógeno en el intervalo de 0.05 – 0.32 V/ENH. En la zona de 0 y 0.05 V/ENH se observa la evolución de hidrógeno. En el intervalo de 0.35 a 0.42 V/ENH se encuentra la zona de carga-descarga de la doble capa y entre 0.78-1.2 V/ENH se puede observar la formación de óxidos de platino en el sentido anódico y la reducción de estos óxidos en el sentido catódico. Finalmente, la zona entre 1.4 y 1.5 V/ENH muestra la evolución de oxígeno.

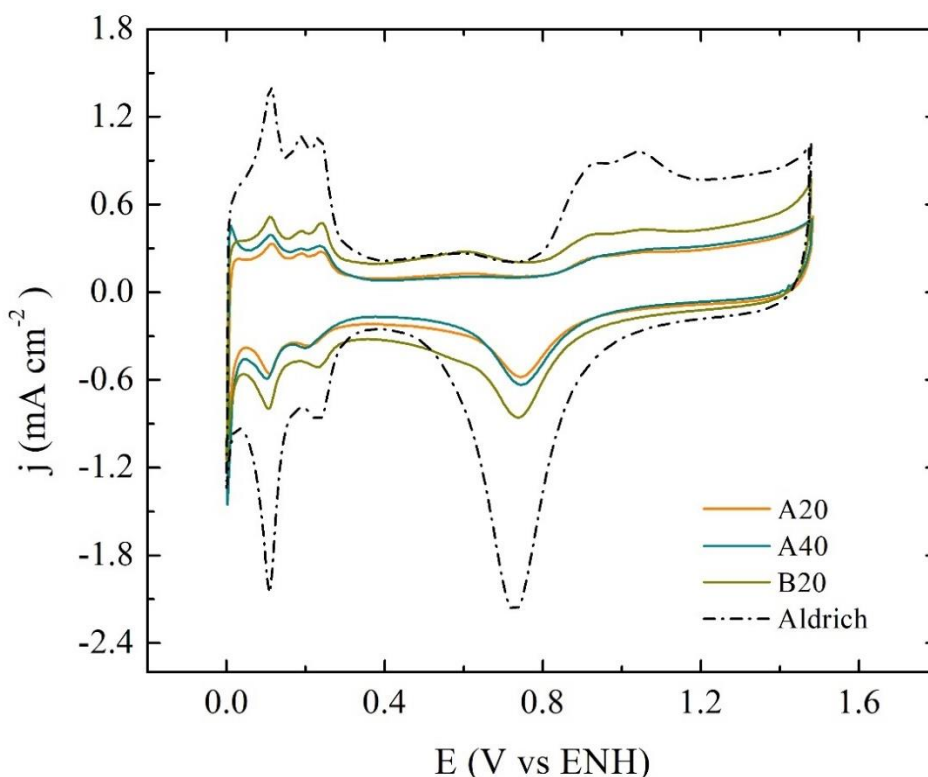



Figura 14. Voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores de Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y del Pt/V 40% Aldrich. Obtenidos en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} , con un electrodo de trabajo de área 0.193 cm^2 .



Todos los materiales presentan el mismo perfil y se puede apreciar en cada uno las zonas características del Pt policristalino antes descritas, la diferencia entre la densidad de corriente que se observa es consecuencia de la carga de Pt depositada en el electrodo de trabajo y la actividad electrocatalítica del material, que depende del material sintetizado, su soporte, de la formulación de la tinta y la calidad del depósito.

7.4.2. Curvas de polarización de la RRO

Las curvas de densidad de corriente-potencial muestran la actividad de los materiales sintetizados por calentamiento conveccional, microondas y el material comercial frente a la reacción de reducción del oxígeno a diferentes velocidades de rotación del electrodo. En la **Figura 15** se observa una región cinética (0.8 a 1.0 V/ENH), donde la densidad de corriente obtenida es independiente de la velocidad de rotación, es decir, solo depende de la transferencia de carga; después se observa la zona de control mixto (0.6 a 0.8 V/ENH) donde ya hay una dependencia de la densidad de corriente con la velocidad de rotación, debido a que existe transferencia de electrones y transporte de masa. Finalmente se observa una región donde solo hay transporte de masa y se le conoce como meseta difusional (0.2 a 0.6 V/ENH). Se puede observar que las densidades de corriente obtenidas en las curvas de polarización son muy similares para todos los materiales, incluyendo el electrocatalizador comercial.

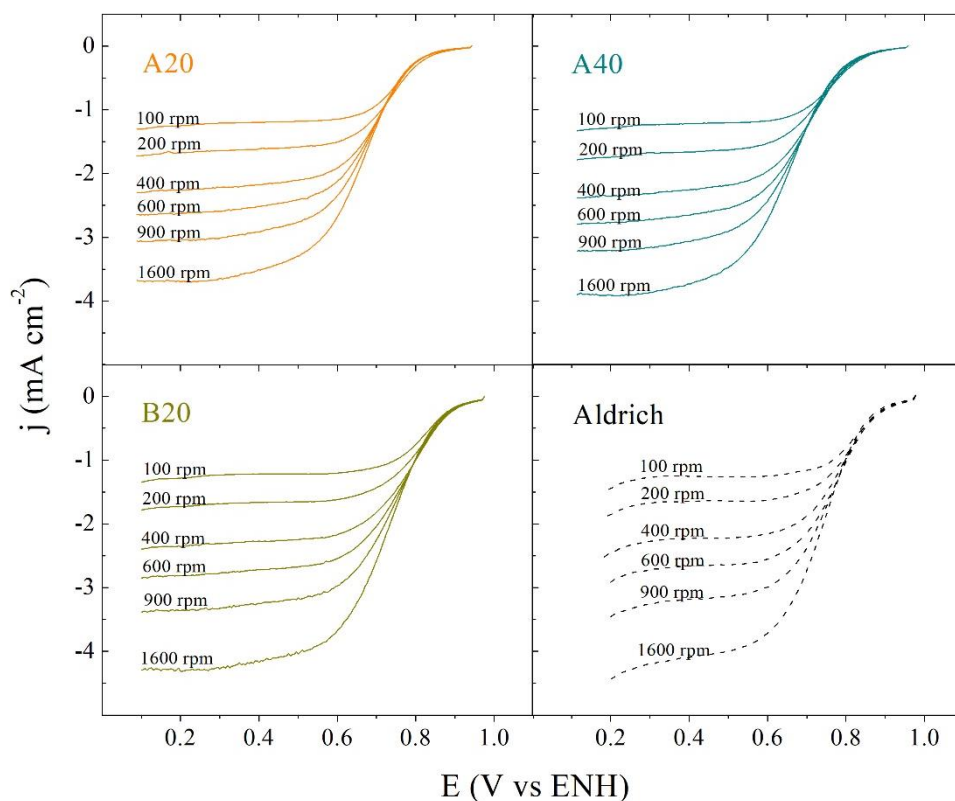


Figura 15. Voltamperogramas de Barrido Lineal (a diferentes velocidades de rotación) de los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y del Pt/V 40% Aldrich. Obtenidos en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , con un electrodo de trabajo de área 0.193 cm^2 .

7.4.3. Estimación del mecanismo de reacción: Koutecky-Levich

Para evaluar la cinética de la reacción se utilizaron las ecuaciones y gráficos de Koutecky-Levich. Las ecuaciones utilizadas y la metodología empleada en el tratamiento de datos se explica en la sección 10.4 del **Anexo**. En la **Figura 16** se muestran los gráficos de Koutecky-Levich teóricos para un proceso vía 2 y 4 electrones, y experimentales para los materiales sintetizados por calentamiento convencional, microondas y el electrocatalizador comercial. Se puede observar que el material B20, al igual que el electrocatalizador comercial, sigue un mecanismo vía 4 electrones, lo que significa que los materiales efectúan la reacción de reducción de oxígeno preferentemente en un solo paso. Los materiales A20 y A40 tienen un comportamiento mixto en donde aparentemente efectúan ambos mecanismos (2 electrones y

4 electrones). Se puede inferir entonces que el calentamiento por microondas repercute en el mecanismo de reacción que sigue el material.

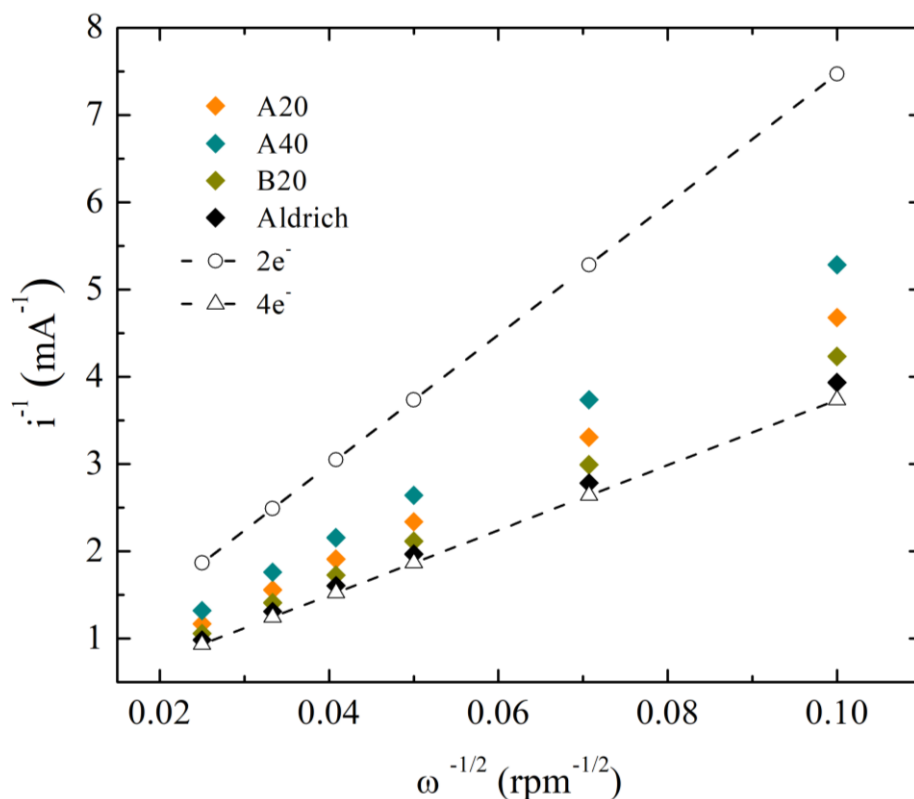


Figura 16. Gráficos de Koutecky-Levich teóricos para 2 y 4 electrones y experimentales para los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y el Pt/V 40% Aldrich.

De la pendiente de Koutecky Levich se puede obtener el área electroquímicamente activa, que es un parámetro que caracteriza a los catalizadores, los valores obtenidos para cada material se muestran en la **Tabla 5**.

7.4.4. Gráficos de Tafel

Una vez identificado el mecanismo que sigue el material, se determinaron los parámetros cinéticos (**Tabla 5**), como la pendiente de Tafel (b), coeficiente de transferencia de carga (α) y densidad de corriente de intercambio (j_0), a partir de las curvas de polarización de la RRO haciendo uso de las ecuaciones y gráficos de Tafel (**Figura 17**). Las ecuaciones utilizadas y la metodología empleada para el tratamiento de datos se encuentran en la sección 10.5 del **Anexo**.

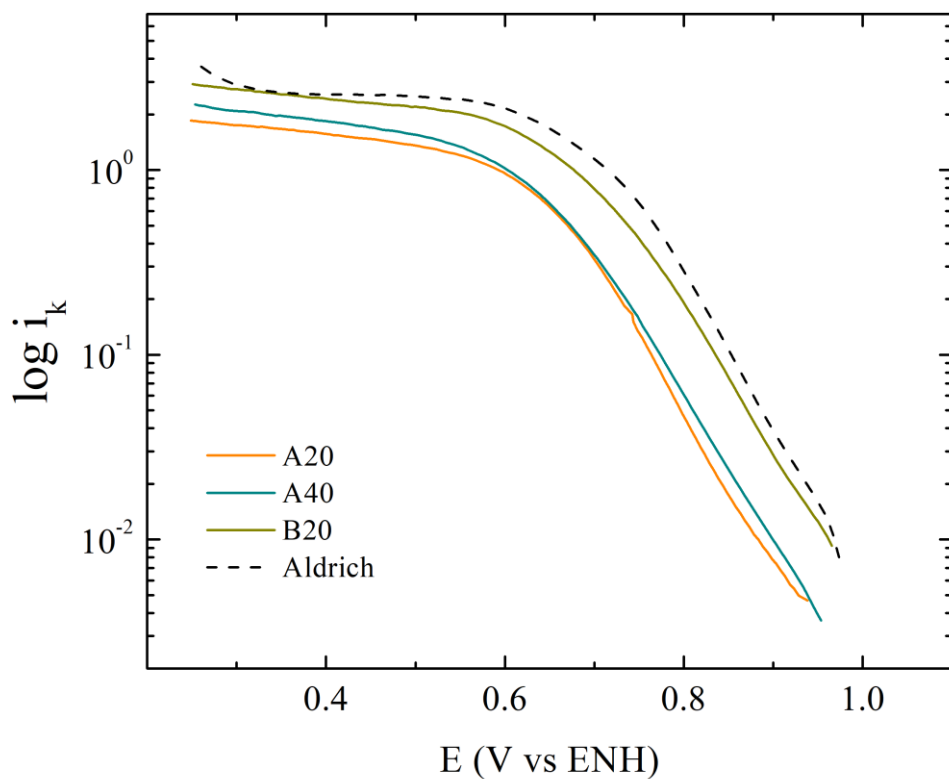


Figura 17. Gráficos de Tafel para los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y el Pt/V 40% Aldrich.

Tabla 5. Potenciales a circuito abierto, áreas electroquímicamente activas y parámetros cinéticos de los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y del comercial junto con sus desviaciones estándar.

Material	η_{K-L}	$A_{\text{electroquímica}}$ (cm^2)	b (mV década^{-1})	α	j_0 (mA cm^{-2})	E_{oc} (V vs ENH)
A20	46.8 ± 0.8	0.157 ± 0.003	126 ± 5	0.47 ± 0.02	1.1 ± 0.3	0.945 ± 0.014
A40	52.9 ± 3.8	0.139 ± 0.010	123 ± 2	0.48 ± 0.01	1.6 ± 0.1	0.963 ± 0.005
B20	42.3 ± 0.9	0.173 ± 0.004	126 ± 5	0.47 ± 0.01	4.4 ± 0.3	0.969 ± 0.006
Aldrich	39.4 ± 1.5	0.186 ± 0.009	120 ± 3	0.49 ± 0.01	3.9 ± 0.3	0.978 ± 0.008

Los materiales B20, A40 y el comercial alcanzaron valores de potencial a circuito abierto muy cercanos entre sí, y cercanos al potencial estándar termodinámico para la RRO. La pendiente de Tafel (b) reportada para el Pt tiene un valor de 120 mV década⁻¹ y se le asocia con la transferencia del primer electrón; todos los materiales sintetizados por microondas se acercan a este valor, asimismo el Pt comercial.

Respecto al coeficiente de transferencia de carga (α), entre mayor sea su valor, mayor es la disminución en la energía libre de activación del proceso de reducción. Dicho lo anterior, los electrocatalizadores de Pt sintetizados por ambos métodos necesitan la misma energía para efectuar la RRO que el Pt comercial.

Por otra parte, las densidades de corriente de intercambio (j_0) son del mismo orden de magnitud para todos los materiales. El material B20, sintetizado por microondas, presenta un valor mayor que el comercial y que los materiales sintetizados por calentamiento convencional, esto quiere decir que con menos carga de Pt se alcanza la misma velocidad para la transferencia de carga en el electrocatalizador de Pt comercial. Los parámetros cinéticos del B20 demuestran que tiene una mejor actividad catalítica que el Pt/C 40% comercial. Según los gráficos de Koutecky-Levich, todos los materiales efectúan la reducción del oxígeno vía 4 electrones, por lo tanto, su aplicación a las celdas de combustible tipo PEM es viable.

Los resultados obtenidos del material B20 presentan evidencia de que es mejor electrocatalizador que el Pt 40% Aldrich, ya que se obtienen parámetros cinéticos muy similares utilizando la mitad de carga de Pt. Los materiales A20 y A40 (sintetizados por calentamiento convencional) también presentan una actividad frente a la RRO muy similar entre sí, esto significa que la cantidad de Pt presente no modifica significativamente los parámetros cinéticos para los materiales sintetizados (a esas condiciones específicas de síntesis). Esto es importante porque es necesaria una menor masa de Pt para alcanzar determinada actividad electroquímica.

Comparando los materiales A20 y B20 cuya carga de Pt es similar, pero sus condiciones de síntesis son distintas, se puede observar que el desempeño como electrocatalizador del material B20 es en general mejor que el A20. Esto evidencia que la síntesis por microondas mejora las propiedades electrocatalíticas del Pt. No obstante, las condiciones en una síntesis

por microondas (el tiempo, la presión, la temperatura y el tamaño del reactor) también son importantes en el momento de síntesis.

Como estos materiales fueron sintetizados en reactores de calentamiento distintos, donde más de un parámetro cambió por la naturaleza de los equipos, no se puede concluir a ciencia cierta cuál parámetro de síntesis es el determinante en la actividad del material.

7.4.5. Área Superficial Electroquímicamente Activa (ECSA), actividad específica (S_A) y actividad másica (M_A)

El análisis de la cinética de la RRO con los modelos de Tafel y Koutecky-Levich proporciona un buen panorama de la actividad de los materiales en cuestión. Sin embargo, no considera que tan eficientemente esté siendo aprovechado el Pt en el material. Además, el área electroquímica, calculada a partir de la pendiente de Koutecky-Levich, se ve limitada por el área geométrica del electrodo de carbón vitreo. No obstante, el área electroquímicamente activa depende del tamaño de partícula, por lo que puede ser incluso más grande que el área geométrica.

Por consiguiente, se presenta en esta sección la evaluación de la RRO de los materiales sintetizados por calentamiento convencional, microondas y el Pt 40% Aldrich haciendo uso de los siguientes indicadores: la actividad másica (M_A), la actividad específica (S_A) y el área superficial electroquímicamente activa (ECSA). Estos indicadores describen el rendimiento de los catalizadores de Pt para la RRO desde diferentes dimensiones.

El Área Superficial Electroquímicamente Activa (ECSA) representa el área superficial del material expuesta por unidad de masa. Dicho de otro modo, para los catalizadores de Pt/V el ECSA (m^2/g) mide el área superficial expuesta del Pt por unidad de masa de Pt. En la sección 10.6 del **Anexo** se describe a detalle cómo calcular este valor.

En la **Figura 18** se presentan los voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados y el del electrocatalizador comercial de Aldrich, todos normalizados con su ECSA. Se puede observar cómo al considerar este parámetro los perfiles electroquímicos se empalman entre sí. Entonces, se puede decir que las densidades de corriente que alcanza el perfil electroquímico de un material son proporcionales a su ECSA.

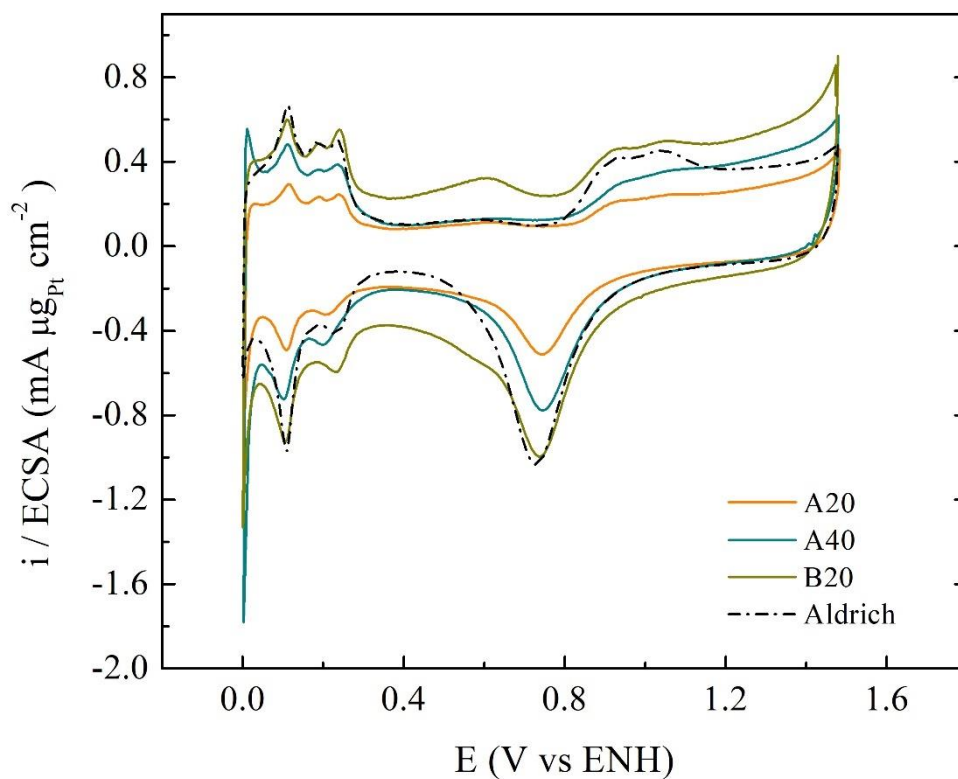


Figura 18. Voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores de Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y del Pt/V 40% Aldrich. Obtenidos en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} , con un electrodo de trabajo de área 0.193 cm^2 .

El ECSA y su relación con el tamaño de cristalito para los materiales sintetizados por calentamiento convencional, microondas y el del catalizador comercial se muestran en el gráfico de la **Figura 19**. El ECSA para los materiales sintetizados es parecida entre sí, pero es menor con respecto al del Pt/V comercial.

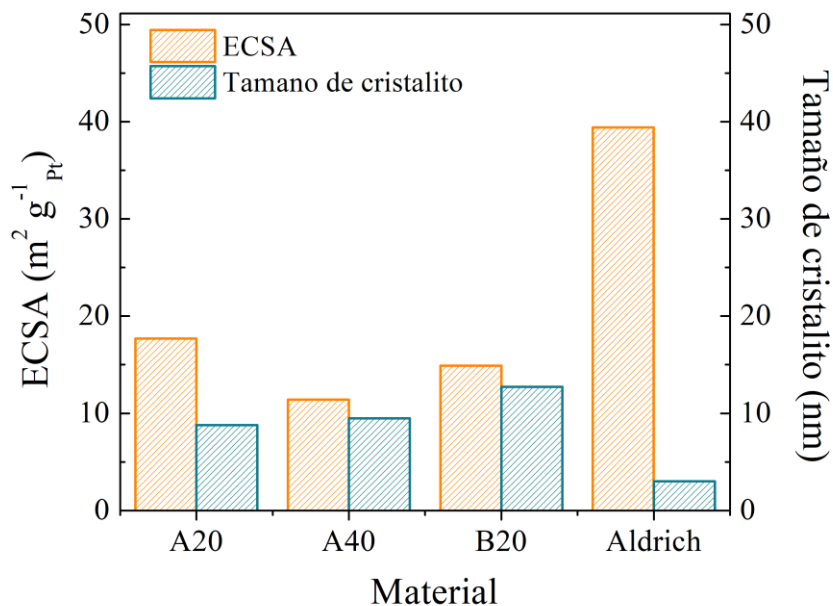


Figura 19. ECSA y tamaño de cristalito para los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y el Pt/V 40% Aldrich.

Se puede concluir que como el ECSA de los materiales sintetizados es menor que para el electrocatalizador comercial, el área superficial de las nanopartículas de Pt expuestas en los materiales sintetizados es menor que el área expuesta de las nanopartículas del electrocatalizador comercial. Esto está relacionado con el tamaño de cristalito de las NPs de Pt, porque entre menor sea el tamaño de cristalito mayor es el área superficial del catalizador.

Si se compara a los materiales sintetizados, se observa que el que presenta el mayor ECSA es el A20 y el que presenta el menor ECSA es el A40. Aunque estos valores no sean muy diferentes entre sí, se puede inferir (junto a los resultados de las micrografías del TEM) que el material A40, ya sea por el método de calentamiento, la cantidad de precursor o por las condiciones de reacción, tiende a aglomerarse y en consecuencia se reduce su área superficial electroquímicamente activa. El ECSA es un parámetro que da información acerca del catalizador; sin embargo, es necesario realizar un estudio electroquímico completo para evaluar correctamente la actividad de los materiales frente a la reacción reducción de oxígeno.

Por otra parte, la actividad másica (M_A) es un indicador propuesto por el Departamento de Energía de Estados Unidos³⁶ para evaluar los electrocatalizadores para las celdas de combustibles, demuestra la capacidad catalítica aparente total de Pt por unidad de masa. Un valor alto de M_A significa que menos carga de Pt se requiere para una determinada celda de combustible. Este valor se calcula a partir del voltamperograma lineal de la RRO a 1600 rpm como se muestra en la **Figura 20**. La actividad específica (S_A) derivada de ECSA y M_A representa la capacidad intrínseca del catalizador. S_A y ECSA juntos describen los detalles de M_A desde dos aspectos diferentes. ECSA indica el área expuesta de Pt por unidad de masa, y S_A representa la capacidad catalítica intrínseca de Pt por unidad de área expuesta. Los valores obtenidos para estos parámetros se resumen en la **Tabla 6**.

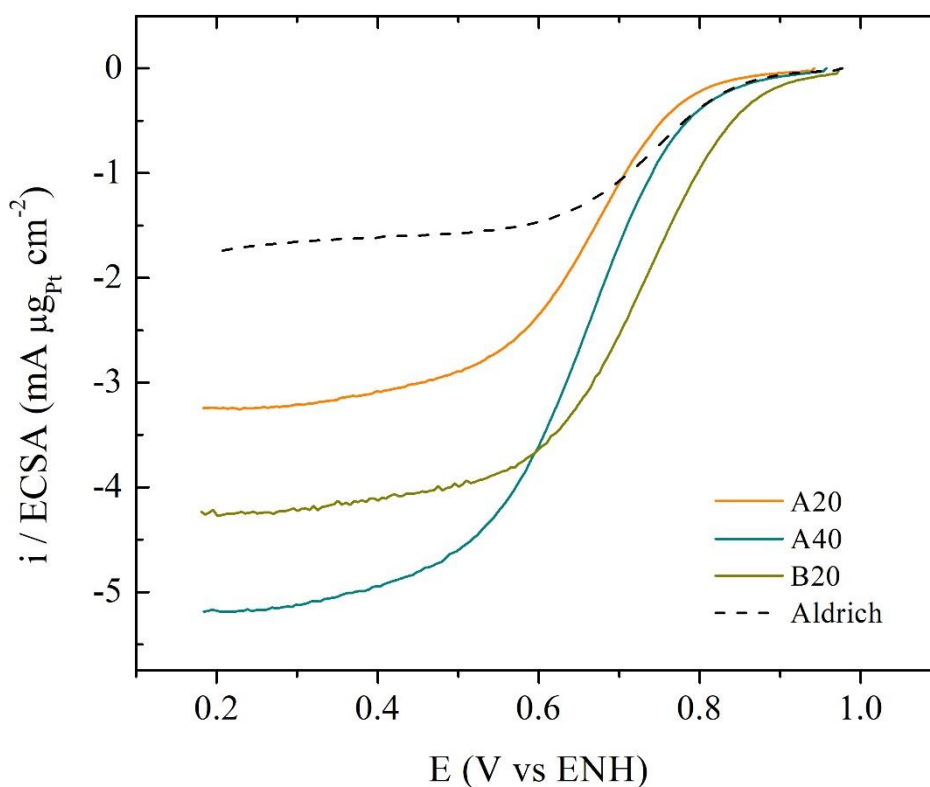



Figura 20. Voltamperogramas de Barrido Lineal a 1600 rpm de los materiales Pt/V sintetizados por calentamiento convencional (A20 y A40), microondas (B20) y del Pt/V 40% Aldrich. Obtenidos en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , con electrodo de trabajo de área 0.193 cm^2 .

Tabla 6. Resumen de parámetros para el estudio de la RRO; ECSA, M_A y S_A con sus respectivas incertidumbres.

Material	ECSA (m^2g^{-1})	S_A ($mA m^{-2}_{Pt}$)	M_A ($mA mg^{-1}_{Pt}$)
A20	17.7 ± 3.4	1.1 ± 0.3	1.9 ± 0.4
A40	11.2 ± 1.5	1.0 ± 0.2	1.1 ± 0.2
B20	14.9 ± 1.7	3.1 ± 0.6	4.6 ± 0.8
Aldrich	38.7 ± 4.4	0.8 ± 0.1	3.0 ± 0.3

De manera general, los materiales sintetizados por calentamiento convencional y microondas presentan una mayor actividad intrínseca que el material comercial Aldrich. El material B20 en particular presenta el valor más alto de capacidad intrínseca y en consecuencia un valor más alto en el indicador final M_A (producto de ECSA y S_A), que considera la contribución del tamaño y masa del Pt utilizado. Esto quiere decir, de manera general, que la síntesis asistida por microondas sí mejora la actividad catalítica de los electrocatalizadores de Pt. Entre el material A20 y A40 se observa que alcanzan valores muy similares en todos los parámetros. Estos electrocatalizadores fueron sintetizados a las mismas condiciones de reacción (calentamiento convencional) cambiando solamente la carga de Pt. Se puede inferir entonces que en la cantidad de precursor de Pt añadida no tiene un efecto significativo en la actividad del electrocatalizador en el intervalo de 20-40 wt%, lo que indica que se puede utilizar la mitad de carga de Pt en un electrodo de una celda de combustible, reduciendo el costo total del dispositivo.

El material B20, que fue sintetizado en un reactor de microondas, a diferencia de los otros materiales, aprovecha mejor la actividad electrocatalítica de las NPs de Pt, esto a pesar de ser el material con mayor tamaño de cristalito. Aunque la caracterización estructural y morfológica proporciona información importante acerca del material, es necesario un estudio estructural de los depósitos de las tintas electroquímicas utilizadas en el estudio de la RRO, debido a que la composición de éstas y el tiempo de sonicación pueden cambiar la morfología y estructura de las NPs de Pt, así como su distribución en el soporte, ya sea para mejorar o empeorar su actividad electrocatalítica.



En resumen, se observó que el material con mejor comportamiento ante la RRO fue el B20, el sintetizado por microondas. Debido a que el calentamiento por microondas, a diferencia del convencional, no repercute en la distribución de calor en la mezcla de reacción si se aumenta el tamaño del reactor. Dicho lo anterior, puede proponerse el posible escalamiento del procedimiento de la síntesis asistida por microondas empleado en este trabajo.

El estudio del escalamiento de una síntesis por microondas es difícil de sistematizar debido a que, al aumentar el tamaño del reactor, cambian las condiciones de operación. La metodología de síntesis propuesta en este trabajo, aprovecha al etilenglicol como disolvente y agente reductor; en donde la reducción del Pt del precursor sucede al mismo tiempo que su depósito en el soporte de carbono. Esto permite eliminar pasos y reducir su tiempo de elaboración. También el hecho de no agregar agentes surfactantes o agentes que controlen la morfología de las NPs, como se hace generalmente, hace más sencillo el tratamiento de residuos de la síntesis.

8. Conclusiones

- Se obtuvo un material sintetizado por microondas de Pt soportado en carbono con actividad electrocatalítica frente a la RRO y competitivo contra los materiales sintetizados por calentamiento convencional y contra el material comercial Aldrich.
- Las cargas de Pt determinadas por UV-Vis evidencian que el proceso de síntesis fue eficiente para ambos métodos y que la mayoría del precursor fue aprovechado durante el procedimiento.
- Las micrografías de TEM evidencian que las NPs de Pt se soportaron correctamente en la matriz de carbono del Vulcan.
- Todos los materiales (sintetizados y comercial) presentan una estructura cristalina cúbica centrada en las caras de grupo espacial Fm-3m (No. Internacional 225), obtenida del patrón de difracción de Rayos X.
- Los materiales sintetizados efectúan la RRO vía un mecanismo directo, preferentemente, evitando la formación de intermediarios que puedan degradar la membrana polimérica en una celda de combustible tipo PEM.
- Los materiales sintetizados por calentamiento convencional y microondas presentan mayores tamaños de cristalito y menores ECSA que el material comercial. Sin embargo, presentan una mayor actividad específica.
- El material B20, sintetizado por microondas, tiene la mejor capacidad catalítica absoluta (M_A), lo que lo hace un buen candidato para su implementación en celdas de combustible tipo PEM, con la oportunidad de disminuir el costo total del dispositivo.
- La síntesis por microondas mejoró la capacidad intrínseca catalítica del Pt nanoparticulado. No obstante, se deben encontrar condiciones de síntesis que disminuyan el tamaño de cristalito y la aglomeración del material.
- Es necesario el estudio estructural de los depósitos de las tintas electroquímicas debido a que la morfología, estructura y distribución de las NPs puede cambiar en la tinta.

9. Referencias

1. Barbir, F. *PEM Fuel Cells Theory and Practice*. (Academic Press, 2005).
2. Fan, L., Tu, Z. & Chan, S. H. Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review. *Energy Reports* **7**, 8421–8446 (2021).
3. Wang, Y., Ruiz Diaz, D. F., Chen, K. S., Wang, Z. & Adroher, X. C. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review. *Materials Today* **32**, 178–203 (2020).
4. Erdinc, O. & Uzunoglu, M. Recent trends in PEM fuel cell-powered hybrid systems: Investigation of application areas, design architectures and energy management approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14**, (2010).
5. Escobar-Yonoff, R., Maestre-Cambronel, D., Charry, S., Rincón-Montenegro, A. & Portnoy, I. Performance assessment and economic perspectives of integrated PEM fuel cell and PEM electrolyzer for electric power generation. *Heliyon* **7**, (2021).
6. Ren, X. *et al.* Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells. *Sustain Energy Fuels* **4**, 15–30 (2019).
7. Sui, S. *et al.* A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells. *J Mater Chem A Mater* **5**, 1808–1825 (2017).
8. Yin, Z., Lin, L. & Ma, D. Construction of Pd-based nanocatalysts for fuel cells: opportunities and challenges. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 4116–4128 (2014).
9. Liu, J., Li, E., Ruan, M., Song, P. & Xu, W. Recent Progress on Fe/N/C Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells. *Catalysts* **5**, 1167–1192 (2015).
10. Zhang, L., Wilkinson, D. P., Liu, Y. & Zhang, J. Progress in nanostructured (Fe or Co)/N/C non-noble metal electrocatalysts for fuel cell oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta* **262**, 326–336 (2018).

11. Bernal-Lopez, M., Selva-Ochoa, Á., Borja-Arco, E., Magallón-Cacho, L. & Su-Gallegos, J. Microwave assisted synthesis of metallic Ru for the HOR and ORR. *Mater Res Express* (2020) doi:10.1088/2053-1591/ab6e7f.
12. Lin, R., Cai, X., Zeng, H. & Yu, Z. Stability of High-Performance Pt-Based Catalysts for Oxygen Reduction Reactions. *Advanced Materials* **30**, (2018).
13. Kang, Y. *et al.* Heterogeneous catalysts need not be so ‘heterogeneous’: Monodisperse Pt nanocrystals by combining shape-controlled synthesis and purification by colloidal recrystallization. *J Am Chem Soc* **135**, 2741–2747 (2013).
14. Li, H. *et al.* Pt-Based Oxygen Reduction Reaction Catalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Controllable Preparation and Structural Design of Catalytic Layer. *Nanomaterials* **12**, (2022).
15. Wang, W., Li, X., He, T., Liu, Y. & Jin, M. Engineering Surface Structure of Pt Nanoshells on Pd Nanocubes to Preferentially Expose Active Surfaces for ORR by Manipulating the Growth Kinetics. *Nano Lett* **19**, 1743–1748 (2019).
16. Chen, A. & Holt-Hindle, P. Platinum-based nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications. *Chem Rev* **110**, 3767–3804 (2010).
17. Liu, H., Zhao, J. & Li, X. Controlled Synthesis of Carbon-Supported Pt-Based Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Electrochemical Energy Reviews* **5**, (2022).
18. Moore, M., Putz, A. & Secanell, M. Investigation of the ORR Using the Double-Trap Intrinsic Kinetic Model. *J Electrochem Soc* **160**, F670–F681 (2013).
19. Nesselberger, M. *et al.* The particle size effect on the oxygen reduction reaction activity of Pt catalysts: Influence of electrolyte and relation to single crystal models. *J Am Chem Soc* **133**, 17428–17433 (2011).
20. Shao, M., Peles, A. & Shoemaker, K. Electrocatalysis on platinum nanoparticles: Particle size effect on oxygen reduction reaction activity. *Nano Lett* **11**, 3714–3719 (2011).

21. Gommès, C. J. Ostwald ripening of confined nanoparticles: Chemomechanical coupling in nanopores. *Nanoscale* **11**, 7386–7393 (2019).
22. Yu, X. & Ye, S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *J Power Sources* **172**, 133–144 (2007).
23. Markiewicz, M., Zalitis, C. & Kucernak, A. Performance measurements and modelling of the ORR on fuel cell electrocatalysts - The modified double trap model. *Electrochim Acta* **179**, 126–136 (2015).
24. Félix-Navarro, R. M. *et al.* Bimetallic Pt-Au nanoparticles supported on multi-wall carbon nanotubes as electrocatalysts for oxygen reduction. *Renew Energy* **87**, 31–41 (2016).
25. Polagani, R. K., Suryawanshi, P. L., Gumfekar, S. P., Sonawane, S. H. & Ashokkumar, M. Ultrasound-assisted synthesis of Pt–Co/C bimetallic alloys for oxygen reduction in PEM fuel cells. *Sustain Energy Fuels* **2**, 1491–1499 (2018).
26. Wu, R., Li, Y., Gong, W. & Shen, P. K. One-Pot Synthesis of Pt-Pd Bimetallic Nanodendrites with Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Sustain Chem Eng* **7**, 8419–8428 (2019).
27. Tompsett, G. A., Conner, W. C. & Yngvesson, K. S. Microwave synthesis of nanoporous materials. *ChemPhysChem* **7**, 296–319 (2006).
28. Zhu, Y. J. & Chen, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. *Chem Rev* **114**, 6462–6555 (2014).
29. Prado-Gonjal, J., Morán, E. & Morán Prado-Gonjal, E. J. Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos Investigación Química Introducción. **107**, 129–136 (2011).
30. Collins, M. J. Future trends in microwave synthesis. *Future Med Chem* **2**, 151–155 (2010).

31. Jhung, S. H., Jin, T., Hwang, Y. K. & Chang, J.-S. Microwave Effect in the Fast Synthesis of Microporous Materials: Which Stage Between Nucleation and Crystal Growth is Accelerated by Microwave Irradiation? *Chemistry - A European Journal* **13**, 4410–4417 (2007).
32. Jhung, S. H., Jin, T., Hwang, Y. K. & Chang, J. S. Microwave effect in the fast synthesis of microporous materials: Which stage between nucleation and crystal growth is accelerated by microwave irradiation? *Chemistry - A European Journal* **13**, 4410–4417 (2007).
33. Dallinger, D. & Kappe, C. O. Microwave-assisted synthesis in water as solvent. *Chem Rev* **107**, 2563–2591 (2007).
34. Hayes, B. Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of light. *CEM Publishing, Matthews* (2002).
35. Sharma, R., Wang, Y., Li, F., Chamier, J. & Andersen, S. M. Particle Size-Controlled Growth of Carbon-Supported Platinum Nanoparticles (Pt/C) through Water-Assisted Polyol Synthesis. *ACS Omega* **4**, 15711–15720 (2019).
36. Xia, Y. F. *et al.* How to appropriately assess the oxygen reduction reaction activity of platinum group metal catalysts with rotating disk electrode. *iScience* **24**, (2021).
37. Monshi, A., Foroughi, M. R. & Monshi, M. R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering* **02**, 154–160 (2012).

10. Anexo

10.1. Cálculo del tamaño de cristalito a partir de XRD.

Se obtuvo el ancho a la mitad del pico (FMHW) a partir de un ajuste no lineal del primer pico del difractograma utilizando una función Voigt en el programa de OriginPro. Con el valor de FMHW se calculó el tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer³⁷.

$$L = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (10.1)$$

Donde L es el tamaño de cristalito, K una constante adimensional dependiente de la celda del material, λ es la longitud de onda empleada en equipo de rayos X, B es el ancho a mitad del pico (FMWH) en radianes y θ es la mitad del ángulo en donde aparece este pico.

10.2. Micrografías de TEM y HR-TEM

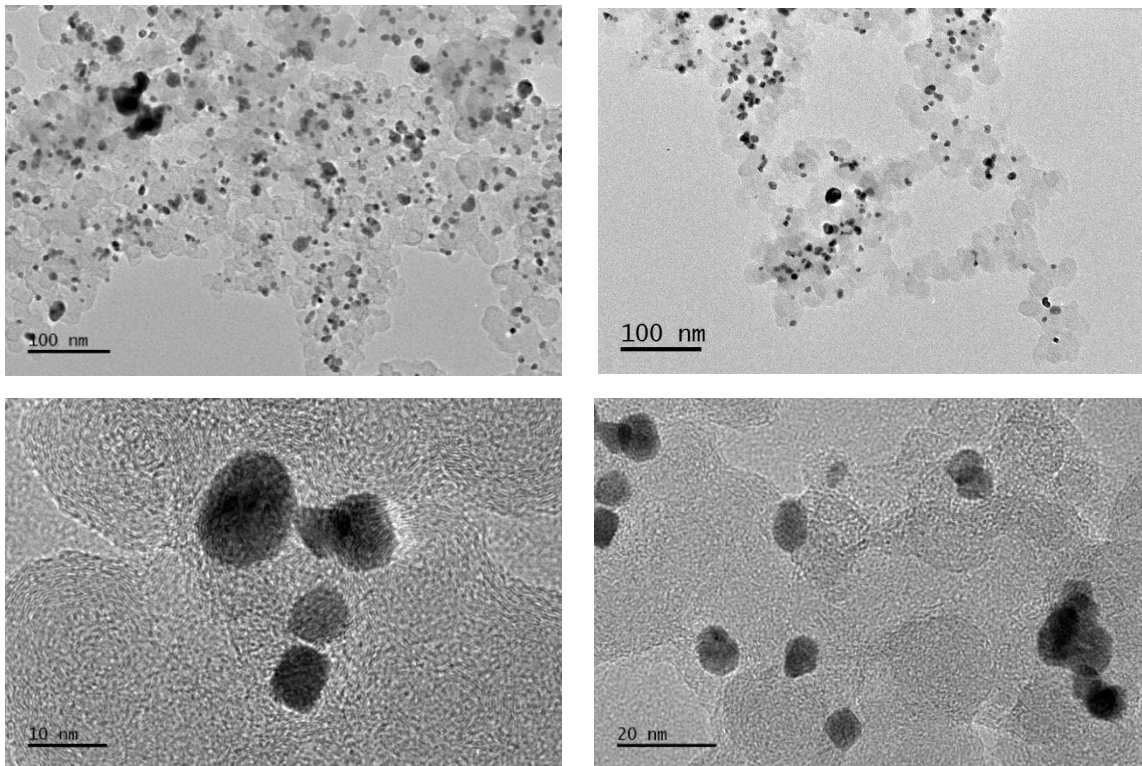


Figura 21. Micrografías de TEM y HR-TEM del material A20.

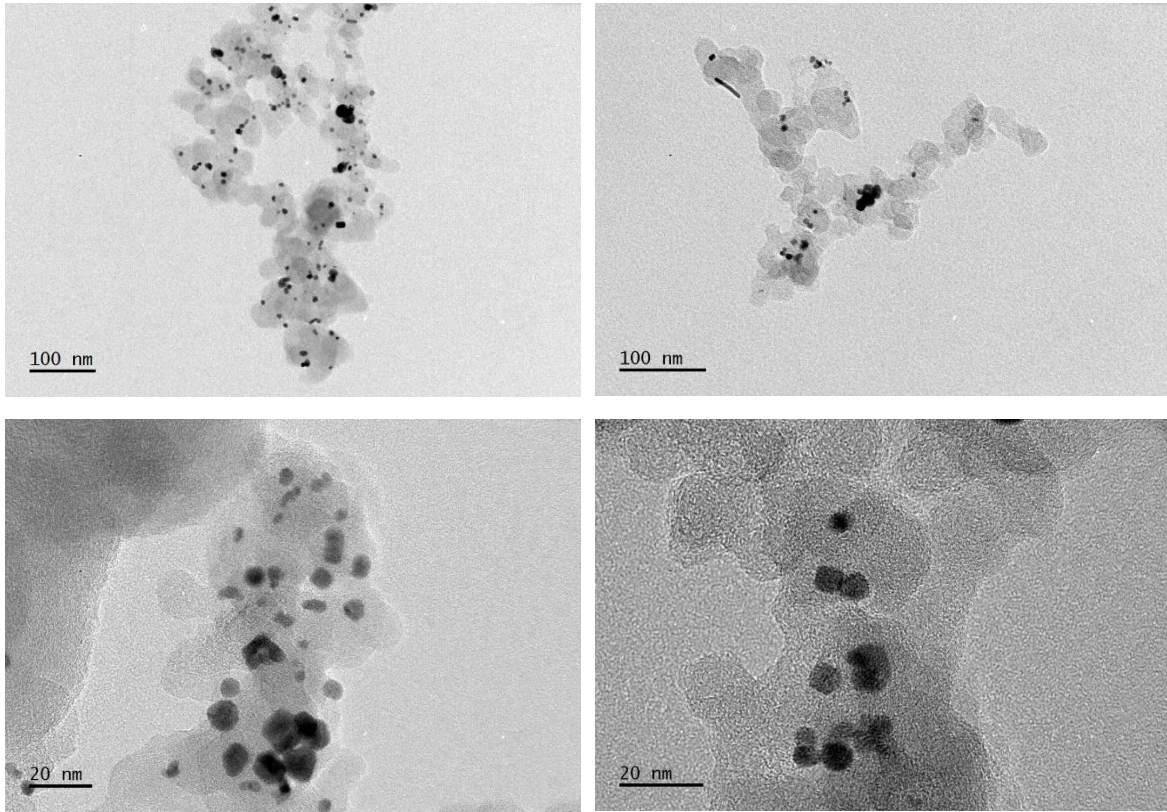


Figura 22. Micrografías de TEM y HR-TEM del material A40.

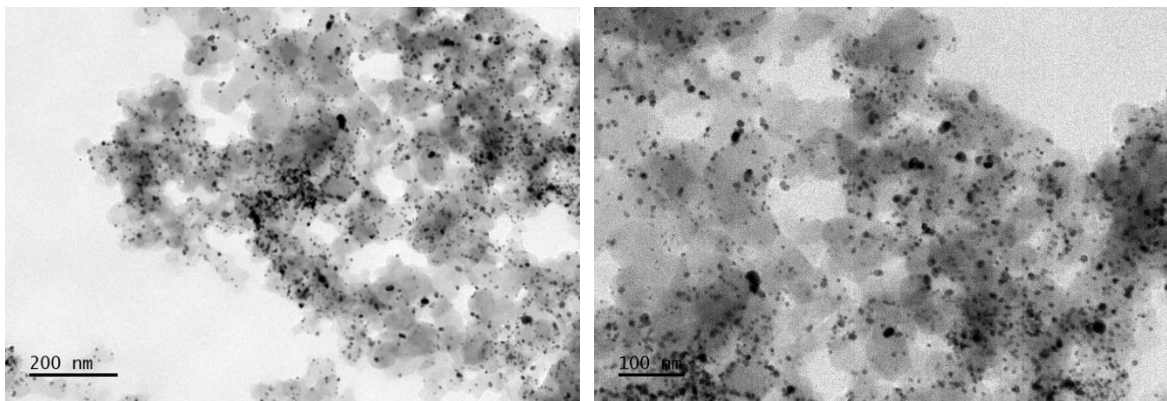


Figura 23. Micrografías de TEM y HR-TEM del material B20.

10.3. Diámetro Circular Equivalente (DCE)

Debido a que las nanopartículas tienen una morfología irregular, se debe estimar su diámetro circular equivalente, que es un mejor indicador del tamaño de partícula que el largo o el ancho medido. Se calculó el diámetro circular equivalente haciendo uso de la siguiente relación:

$$DCE = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (10.2)$$

Donde A es el promedio de las áreas medidas de las micrografías de TEM.

10.4. Pendientes de Koutecky-Levich

Utilizando la ecuación 10.3 que relaciona la corriente con la velocidad de rotación, se puede estimar el tipo de mecanismo que sigue el electrocatalizador a partir de datos experimentales obtenidos del voltamperograma de barrido lineal. Se pueden agrupar términos para llegar a un modelo simplificado como se muestra en la ecuación 10.4.

$$i_d = 200nAF C_0 \nu^{-1/6} D_0^{2/3} \omega^{1/2} \quad (10.3)$$

$$i_d = \frac{1}{m_{K-L}} \omega^{1/2} = B A \omega^{1/2} \quad (10.4)$$

Estas ecuaciones dependen del número de electrones (n), el área electroquímicamente activa (A), la constante de Faraday (F), la concentración de O₂ en el seno de la disolución (C₀), la viscosidad cinemática de la solución (ν), el coeficiente de difusión (D₀) y la velocidad angular de rotación (ω).

Al graficar el inverso de la corriente vs. el inverso de la raíz de la velocidad de rotación, es posible obtener la pendiente de Koutecky-Levich (m_{K-L}). A partir de la regresión lineal se obtuvieron las pendientes de Koutecky-Levich, y el área electroquímicamente activa real se calculó con la ecuación 10.5.

$$A_{electroquímica} = \frac{1}{B m_{K-L}} \quad (10.5)$$

10.5. Corrección por transporte de masa: Gráficos de Tafel

Los gráficos de Tafel se obtuvieron graficando el logaritmo de la corriente cinética en función del sobrepotencial (η) como se muestra en la ecuación 10.7. A partir de la pendiente de Koutecky-Levich, se calculan las corrientes difusionales (i_d) para hacer una corrección por transporte de masa con la siguiente ecuación.

$$i_k = \frac{i \cdot i_d}{i_d - i} \quad (10.6)$$

$$i_k = i_0 e^{-\frac{\alpha F}{RT} \eta} = i_0 e^{-\frac{2.3}{b} \eta} \quad (10.7)$$

Donde i_k es la corriente cinética que depende de la corriente experimental obtenida de los Voltamperogramas lineales (i) y la corriente difusional (i_d). De acuerdo con la ecuación de Butler-Volmer (ecuación 10.7) la corriente cinética en el régimen de sobrepotenciales altos la corriente cinética depende de la corriente de intercambio (i_0), el coeficiente de transferencia de carga (α), la constante de Faraday (F), la constante universal de los gases (R) y la temperatura (T). A partir del ajuste exponencial de los Gráficos de Tafel en la zona de altos sobrepotenciales, se obtiene una ecuación del tipo $y = ke^{mx}$ que permite calcular los siguientes parámetros.

Pendiente de Tafel (b):

$$b = -\frac{2.3}{m} \quad (10.8)$$

Coefficiente de transferencia de carga (α):

$$\alpha = -\frac{mRT}{F} \quad (10.9)$$

Densidad de corriente de intercambio (j_0):

$$j_0 = \frac{k}{A_{\text{electroquímica}}} = \frac{i_0}{A_{\text{electroquímica}}} \quad (10.10)$$

10.6. Cálculo de ECSA, M_A y S_A

El Área Superficial Electroquímicamente Activa (ECSA) representa el área superficial del material expuesta por unidad de masa. Dicho de otro modo, para los catalizadores de Pt/V el ECSA (m^2/g) mide el área superficial expuesta del Pt por unidad de masa de Pt y se calcula mediante la siguiente expresión.

$$ECSA = \frac{Q_H}{CD_{HUPD} M_{Pt}} \quad (10.11)$$

Donde M_{Pt} es la carga absoluta de Pt (μg) en el electrodo de trabajo, CD_{HUPD} es un factor de conversión para el Pt policristalino ($210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), que representa la carga asociada a la desorción electroquímica de una capa de hidrógeno en una superficie de platino puro. Q_H se obtiene a partir del área bajo la curva en la región de adsorción de hidrógeno (0.0 -0.4 V vs ENH) del voltamperograma cíclico, a partir de la siguiente expresión.

$$Q_H = \frac{\int I dE}{v} \quad (10.12)$$

Donde la integral de la corriente I (mA) definida entre los potenciales E (V/ENH) de la región de adsorción de hidrogeno se divide entre la velocidad de barrido ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) empleada en la voltamperometría. En la **Figura 24** se describe de forma gráfica lo antes mencionado.

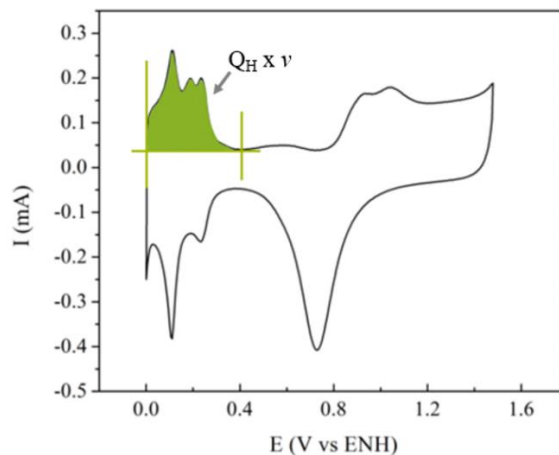


Figura 24. Representación gráfica del cálculo de ECSA: Voltamperograma cíclico de Pt/V 40% Aldrich.

La actividad másica M_A (mA/ μg_{Pt}) se calcula a partir de la siguiente relación:

$$M_A = \frac{i_k}{M_{\text{Pt}}} \quad (10.13)$$

Donde i_k es la corriente cinética y M_{Pt} es la carga absoluta de Pt (μg) en el electrodo de trabajo. La corriente cinética se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{i_A} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \quad (10.14)$$

La corriente aparente (i_A a 0.9 V) y la corriente límite (régimen de difusión) se obtiene de la curva de polarización a 1600 rpm.

Una vez calculada la ECSA y M_A se puede calcular la actividad específica o capacidad intrínseca del material haciendo uso de la siguiente relación.

$$S_A = \frac{M_A}{ECSA} \quad (10.15)$$

11. Participaciones

Este proyecto se presentó en el Congreso Nacional e Internacional de Ciencias Multidisciplinarias de la FES Cuautitlán (mayo 2023), donde se obtuvo el 1er lugar en la modalidad de póster y en el Congreso Estatal de Estudiantes de Ciencia e Ingeniería de Materiales del Instituto de Materiales (junio 2023), donde se obtuvo mención honorífica, también en la modalidad de póster.

