

CONACYT

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO



EN ELECTROQUIMICA

**“SÍNTESIS DE UN COMPUESTO BIMETÁLICO  
AG/PT SOPORTADO EN GRAFENO PARA LA  
REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO”**

TESIS PRESENTADA POR:

**I. N. MARTIN DE JESÚS ESTRADA SOLÍS**

DIRIGIDA POR:

**Dr. FRANCISCO MHERANDE CUEVAS MUÑIZ**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

**JULIO, 2019**

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:  
MARTIN DE JESUS ESTRADA SOLIS

DIRIGIDA POR:  
FRANCISCO MHERANDE CUEVAS MUÑIZ

## SINODALES

Dr. Gabriel Trejo Córdova  
Presidente

---

Firma

Dr. Walter Noé Velázquez Arjona  
Secretario

---

Firma

Dr. Raúl Carrera Cerritos  
Vocal

---

Firma

Dr. Goldie Harikrishna Oza  
Suplente

---

Firma

## RESUMEN

En este trabajo, se sintetizó por vía electroquímica y por la técnica de deposición por laser pulsado un compuesto bimetálico Ag/Pt modificado con grafeno (Ag/Pt/G). El cual se usó como cátodo tolerante a etanol y se estudió en presencia de etanol en altas concentraciones. Las evaluaciones electroquímicas se hicieron en contraste con un compuesto Ag/Pt modificado con carbón vulcan. El cátodo Ag/Pt/G exhibió una actividad catalítica similar a la del Pt, hacia la reacción de reducción de oxígeno (RRO), realizando la reacción a través de una vía de 4 e<sup>-</sup>, pero no mostró prácticamente actividad hacia la reacción de oxidación de etanol. Además, el cátodo se evaluó con éxito en una celda microfluídica de combustible de etanol directo bajo condiciones de reactantes mixtos, otorgando un voltaje de celda máximo de 0.75 V y una densidad de potencia máxima de 10 mW cm<sup>-2</sup>, lo que demuestra su selectividad hacia la reacción de reducción de oxígeno en presencia de una concentración de etanol tan alta como 2 M. La morfología de la superficie del material sintetizado fue estudiada por microscopia electrónica de barrido (SEM) y la composición elemental del material se realizó por un análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDS), el cual confirmó la presencia de ambas especies Ag y Pt sobre la superficie de grafeno. La estructura cristalina del material depositado fue estudiada por difracción de rayos X (XRD). Asimismo, el estudio de la composición química de la superficie se realizó por mediciones de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

## ABSTRACT

In this work, a bimetallic compound Ag/Pt modified with graphene (Ag/Pt/G), synthesized electrochemically and by pulsed laser deposition technique. Material was used as an ethanol-tolerant cathode and studied in the presence of high concentrations of ethanol. Electrochemical evaluations were made in contrast to an Ag/Pt compound modified with vulcan carbon. The Ag/Pt/G cathode exhibited similar catalytic activity to Pt towards the oxygen reduction reaction (ORR), performing the reaction through a 4 e<sup>-</sup> pathway, but it showed practically no activity towards the ethanol oxidation reaction. Furthermore, the cathode was successfully tested in a microfluidic direct ethanol fuel cell under mixed-reactant conditions, delivering a maximum cell voltage of 0.75 V and a maximum power density of 10 mW cm<sup>-2</sup>, thus demonstrating its selectivity towards the oxygen reduction reaction in the presence of an ethanol concentration as high as 2 M. The surface morphology of the synthesized material studied by scanning electron microscopy (SEM) and the elemental composition of the material was performed by energy dispersion of ray-X spectroscopy (EDS), confirmed the presence of both Ag and Pt species on the graphene surface. The crystalline structure of the material was studied by X-ray diffraction (XRD). Likewise, the study of the chemical composition of the surface was carried out by measurements of X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS).



**Este trabajo fue realizado en el Centro de  
Investigación y Desarrollo Tecnológico en  
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección  
del**

**Dr. Francisco Mherande Cuevas Muñiz**

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecimiento a CIDETEQ por permitirme realizar mis estudios de maestría.

A CONACYT por el apoyo económico prestado a mi persona.

Agradezco a mi asesor, Dr. Francisco M. Cuevas Muñiz por su asesoría y apoyo a lo largo de todo el proyecto.

Agradezco al Profesor Mohamed Mohamedi por su colaboración y contribución hacia este trabajo y por permitirme realizar una estancia en el Institut National de la Recherche Scientifique (INRS)

Agradecimiento a mis sinodales por darme criticas constructivas y observaciones a mi trabajo.

Agradecimiento a todos los que conformaron el grupo SEQE, Euth, Jannu, Pineda, Juan Carlos, Bere y Flash quienes me transmitieron de sus conocimientos que fueron de ayuda para este trabajo.

Especialmente quiero agradecer a mi familia y amigos que me han apoyado hasta el día de hoy.

Finalmente quiero agradecer y dedicar a mi hermano Javier estrada quien me acompaño a lo largo de mucho tiempo y formo parte fundamental en mi vida y que desafortunadamente hoy no está presente para compartir y concluir con esta etapa. Gracias infinitas.

## INDICE

RESUMEN .....	3
ABSTRACT .....	4
AGRADECIMIENTOS .....	6
INTRODUCCIÓN .....	13
REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO .....	13
ELECTROCATÁLISIS .....	14
DEPOSICIÓN POR LASER PULSADO .....	15
JUSTIFICACIÓN .....	17
HIPÓTESIS.....	17
OBJETIVO GENERAL.....	18
1. MARCO TEÓRICO.....	19
1.2. INTERFASE ELECTRÓDO/ELECTROLITO .....	21
1.3. CINÉTICA DEL ELECTRODO.....	22
1.4. TRANSFERENCIA DE ELECTRONES.....	23
1.5. FENOMENOS DE TRANSPORTE DE MASA .....	23
1.6. REACTIVIDAD Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS MATERIALES CON ACTIVIDAD CATALÍTICA SUPERFICIE CRISTALOGRÁFICA .....	24
1.7. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE SUPERFICIES METÁLICAS .....	26
1.8. ADSORCION EN METALES CON ELECTRONES <i>d</i> .....	28
1.9. USOS Y APLICACIONES DE LA ELECTROCATÁLISIS .....	29
1.10. REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO) .....	31
1.11. ELECTROCATALIZADORES PARA LA RRO .....	33
1.12. ELECTROCATALIZADORES DE Pt METÁLICO .....	34
1.13. ELECTROCATALIZADORES NANOMÉTRICOS .....	36
2. MÉTODOS.....	39
2.1. DEPÓSITOS ELECTROQUIMICOS .....	39
<b>2.1.1. Preparación del electrodo de trabajo</b> .....	39
<b>2.1.2. Montaje electroquímico</b> .....	40
<b>2.1.3. Activación de los materiales</b> .....	40
<b>2.1.4. Deposición del compuesto bimetálico</b> .....	41
<b>2.1.5. Reacción de reducción de oxígeno (RRO)</b> .....	41
2.2. DEPOSICIÓN POR LASER PULSADO (PLD).....	42
<b>2.2.1. Preparación del electrodo de trabajo</b> .....	42

2.2.2.	Deposición del compuesto bimetálico .....	42
2.2.3.	Montaje electroquímico .....	43
2.2.4.	Prueba en celda de combustible.....	44
3.	ELECTROQUÍMICA .....	45
3.1.	PLATINO .....	45
3.1.1.	PERFIL ELECTROQUÍMICO DE Pt .....	45
3.1.2.	DEPÓSITO DE Pt/VULCAN .....	47
3.1.3.	PERFILES DE LOS DEPOSITOS DE Pt/Vulcan .....	48
3.1.4.	DEPÓSITO DE Pt / GRAFENO .....	49
3.1.5.	PERFILES DE LOS DEPÓSITOS DE Pt/G.....	51
3.1.6.	SELECCIÓN DE ELECTRODEPOSITO .....	52
3.1.7.	EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA .....	53
3.1.8.	ACTIVACION DE MATERIALES .....	53
3.1.9.	VOLTAMPEROMETRÍA DE DISCO ROTATORIO.....	55
3.1.10.	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA RRO .....	56
3.1.11.	DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE ELECTRONES TRANSFERIDOS .....	57
3.2.	PLATA .....	58
3.2.1.	PERFIL ELECTROQUÍMICO DE Ag.....	58
3.2.2.	DEPÓSITO DE Ag/VULCAN .....	59
3.2.3.	PERFILES DE LOS DEPÓSITOS Ag/VULCAN .....	60
3.2.4.	DEPÓSITOS DE Ag / GRAFENO .....	61
3.2.5.	PERIFLES DE LOS DEPÓSITOS Ag / GRAFENO .....	62
3.2.6.	EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA .....	63
3.3.	PLATA/PLATINO.....	64
3.3.1.	PERFIL DEL COMPUESTO Ag/Pt.....	64
3.3.2.	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA RRO PARA LOS COMPUESTOS Ag/Pt	65
3.3.3.	ELECTROACTIVIDAD HACIA RRO EN PRESENCIA DE ETOH .....	67
3.3.4.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	69
4.	DEPOSICIÓN POR LASER PULSADO .....	71
4.1.	VULCAN .....	71
4.1.1.	ELECTROQUÍMICA EN KOH .....	71
4.1.2.	ELECTROACTIVIDAD HACIA LA RRO .....	72

<b>4.1.3. ELECTROACTIVIDAD HACIA RRO EN PRESENCIA DE ETOH</b> .....	75
<b>4.2 GRAFENO</b> .....	77
<b>4.2.1 ELECTROQUÍMICA EN KOH</b> .....	77
<b>4.2.2 ELECTROACTIVIDAD HACIA LA RRO</b> .....	78
<b>4.2.3 ELECTROACTIVIDAD HACIA ORR EN PRESENCIA DE ETOH</b> .....	81
<b>4.2.4 CELDA DE COMBUSTIBLE</b> .....	84
<b>4.2.5 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES</b> .....	87
<b>4.2.5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO</b> .....	87
<b>4.2.5.2 ANÁLISIS ELEMENTAL POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)</b> .....	88
<b>4.2.5.3 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)</b> .....	89
<b>4.2.5.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X</b> .....	91
CONCLUSIONES: .....	93
BIBLIOGRAFIA:.....	95
ANEXO.....	101

## INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Las energías de los orbitales moleculares dependen del grado de traslapamiento de los orbitales atómicos; la energía del enlace depende del grado de ocupación del orbital. (Alonso-Vante, 2003) .....	27
FIGURA 2: Celda de combustible con respiradero .....	44
FIGURA 3: Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema $K_2PtCl_4 + 0.5 M H_2SO_4$ ( $v= 20 mV s^{-1}$ ) .....	45
FIGURA 4: Comparación de perfiles de Pt en soportes de Vulcan y Grafeno .....	46
FIGURA 5: Cronoamperogramas de $K_2PtCl_4$ 5 mM en Vulcan a distintos potenciales, durante 30 segundos. ....	48
FIGURA 6: Voltamperogramas cíclicos posteriores a los depósitos de Pt / Vulcan (0.5 M $H_2SO_4$ , $v=20 mV s^{-1}$ ). ....	49
FIGURA 7: Cronoamperogramas de $K_2PtCl_4$ 5 mM en Grafeno a distintos potenciales, durante 30 segundos. ....	50
FIGURA 8: Voltamperogramas cíclicos posteriores a los depósitos de Pt/Grafeno (0.5 M $H_2SO_4$ , $v= 20 mV s^{-1}$ ). ....	51
FIGURA 9: Reducción de oxígeno de Pt/Vulcan y Pt/Grafeno .....	54
FIGURA 10: Voltamperograma comparativo de la RRO en Vulcan y G .....	54
FIGURA 11: Voltamperogramas EDR de la RRO en 1M KOH + $O_2$ para a) Pt/Vulcan y b) Pt/G ( $v= 5 mV s^{-1}$ ) .....	56
FIGURA 12 Determinación de n electrones transferidos para la RRO en los materiales sintetizados. ....	57
FIGURA 13: Comparación de perfiles de Ag en soportes de Vulcan y Grafeno en medio ácido 0.5 M $H_2SO_4$ ( $v= 20 mV s^{-1}$ ). ....	58
FIGURA 14 : Cronoamperogramas de $AgNO_3$ 5 mM en Vulcan a distintos potenciales, durante 30 segundos. ....	59
FIGURA 15: Voltamperogramas cíclicos posteriores a los depósitos de Ag / Vulcan ( $v= 20 mV s^{-1}$ ) en 0.5 M KOH. ....	60
FIGURA 16: Cronoamperogramas de $AgNO_3$ 5 mM en Grafeno a distintos potenciales, durante 30 segundos. ....	61
FIGURA 17: Voltamperogramas cíclicos posteriores a los depósitos de Ag / Grafeno ( $v= 20 mV s^{-1}$ ). ....	62
FIGURA 18: Reducción de oxígeno de (Ag) Vulcan vs Grafeno en 0.5 M KOH ( $v= 20 mV s^{-1}$ ) .....	63
FIGURA 19: Perfil electroquímico Ag/Pt / Vulcan vs Grafeno .....	64
FIGURA 20: Voltamperogramas EDR de la RRO en 1M KOH + $O_2$ para a) Pt/Vulcan y b) Pt/G ( $v= 5 mV s^{-1}$ ) .....	65
FIGURA 21: Determinación de n electrones transferidos para la RRO en los materiales sintetizados. ....	66

FIGURA 22: Evaluaciones de la RRO en presencia de etanol a 1600 rpm en 1M KOH + O <sub>2</sub> (sat) para a) sin EtOH y b) con EtOH (v= 5 mV s <sup>-1</sup> ).....	67
FIGURA 23: voltamperograma lineal de la RRO en presencia de ETOH a 1600 rpm en 1M KOH + O <sub>2</sub> (sat) para a) Ag/Pt/V y b) Ag/Pt/G (V= 5 mV s <sup>-1</sup> ).....	68
FIGURA 24 Micrografías SEM a) Pt/V x3000 a´) Pt/V x12000, b) Pt/G x3000 y b´) Pt/G x12000 .....	69
FIGURA 25 Micrografías SEM a) Ag/V x3000 a´) Ag x12000, b) Ag/G x3000 y b´) Ag/G x12000 .....	70
FIGURA 26 Micrografías SEM a) Ag/Pt/V x3000 a´) Ag/Pt/V x12000, b) Ag/Pt/G x3000 y b´) Ag/Pt/G x12000 .....	70
FIGURA 27: Perfiles electroquímicos de a) Pt/V, b) Ag/V y c) Ag/Pt/V, registradas en 0.5 M KOH sin oxígeno A 20 mV s <sup>-1</sup> velocidad de escaneo, sobre área geométrica. ....	72
FIGURA 28: Curvas EDR de a) Ag/V, b) Pt/V, c) Ag/Pt/V, adquirido en una solución saturada de O <sub>2</sub> de KOH 0,5 M a 10 mV de velocidad de barrido s <sup>-1</sup> . ....	73
FIGURA 29: Las gráficas K-L de Pt/V, Ag/V, Ag/Pt/V a 0.4 V, construidas a partir de los datos de la Fig. 28 .....	74
FIGURA 30: Electroactividad hacia a) EOR en EtOH 0.1 M libre de oxígeno en solución de KOH 0.5 M, b) RRO en KOH 0.5 M saturado de oxígeno + EtOH 0.1 M y c) RRO en el cátodo de Ag/Pt/G en 0.5 M saturado de oxígeno KOH que contiene 0–2 M EtOH.....	76
FIGURA 31: Perfiles electroquímicos de a) Pt/G, b) Ag/G y c) Ag/Pt/G, registradas en 0.5 M KOH solución sin oxígeno a 20 mV s <sup>-1</sup> velocidad de escaneo. ....	78
FIGURA 32: Curvas EDR de a) Pt/G, b) Ag/G, c) Ag/Pt/G y d) Grafeno en una Solución KOH 0.5 M saturada con O <sub>2</sub> a 10 mV s <sup>-1</sup> de velocidad de barrido. ....	79
FIGURA 33: Las gráficas K-L de Pt/G, Ag/G, Ag/Pt/G y Grafeno a 0.4 V, construidas a partir de los datos de la Fig. 32 .....	81
FIGURA 34: Electroactividad hacia a) EOR en EtOH 0.1 M libre de oxígeno en solución de KOH 0.5 M, b) RRO en KOH 0.5 M saturado de oxígeno + EtOH 0.1 M y c) RRO en el cátodo de Ag/Pt/G en 0.5 M saturado de oxígeno KOH que contiene 0-2 M EtOH.....	83
FIGURA 35: a) Curvas de polarización (símbolos completos) y curvas de densidad de corriente (símbolos abiertos) de la $\mu$ CCED sin membrana usando 2 M EtOH en 0.5 M KOH, y b) cronoamperometria obtenida en 0.35 V o estudio de estabilidad de la celda de combustible en condiciones de reactantes mixtos.....	85
FIGURA 36: Micrografías de Ag/G (a), Pt/G (b), Ag/Pt/G (c) y G (d) a x25,000 .....	87
FIGURA 37: Análisis EDS de Ag/Pt/G .....	88
FIGURA 38: Patrón XRD de compuesto Ag/Pt/G y Ag/PtV.....	89
FIGURA 39: espectros XPS de a) Pt/G, b) Ag/G y c) Ag/Pt/G. espectros XPS de alta resolución de la región d) Pt 4f de Pt/G, e) Ag 3d de Ag/G y f) Ag 3d de Ag/Pt/G .....	92

## **INDICE DE TABLAS**

Tabla 1.- Cálculos de las áreas electroactivas de los depósitos de Pt/Vulcan y Pt/G	52
Tabla 2: comparación de rendimiento de $\mu$ CCED sin membrana .....	86
Tabla 3: Resumen de datos de cristalografías de Pt encontrada en bibliografía.....	90
Tabla 4: Resumen de datos derivado del análisis de DRX .....	90

## INTRODUCCIÓN

### REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO

La reacción de reducción de oxígeno, RRO, es una reacción interesante debido a que es un buen ejemplo de una reacción electrocatalítica que muestra gran sensibilidad hacia la superficie del electrodo y la presencia de otras especies adsorbidas. Se han realizado diversos procedimientos para investigar los efectos de los diferentes materiales del electrodo, diferentes fases cristalinas y arreglos geométricos, y la influencia de los diferentes electrolitos para comprender la complejidad de su mecanismo de reacción, su cinética lenta y su pronunciada irreversibilidad. (Urgeghe, 2006)

Otro factor importante en las investigaciones es el tamaño de las partículas del catalizador, demostrándose que los materiales de tamaño nanométrico ofrecen un alto desempeño debido a la mayor área activa que presentan, sin embargo, la actividad electrocatalítica de los materiales no solo depende del tamaño de la partícula, (Mejía & López, 2012) sino también de la naturaleza del soporte y del método de preparación; existen varios métodos de síntesis tales como sol-gel, sputtering, pirolisis química, entre otros.

En una reacción química heterogénea, un componente del sistema electroquímico de reacción puede actuar como catalizador. La acción del electro catalizador puede ser debida a modificaciones en la estructura o composición química de la superficie del electrodo, o a la presencia de alguna especie en el electrolito. Los efectos estructurales pueden estar asociados a variaciones en el estado electrónico o ser de naturaleza geométrica: planos cristalinos, clústeres, aleaciones y defectos superficiales entre otros.

Las reacciones electroquímicas están relacionadas con la transferencia de carga eléctrica a través de la interface electrodo/electrolito. Los portadores de carga son los iones en la solución y los electrones en el metal. En el caso de los iones, la superficie

del electrodo en ocasiones está cambiando continuamente, bien sea por el depósito de iones en la superficie del electrodo, o bien por la disolución del material del electrodo. Los aditivos que se agregan al electrolito y que no se consumen durante la reacción pueden incrementar la velocidad de transferencia de los iones. Por ejemplo, pequeñas cantidades de especies orgánicas o inorgánicas pueden acelerar la disolución o el depósito de los metales. El catalizador provee a los electrones como portadores de carga y estos pueden ser consumidos o generados en la reacción neta. La superficie del electrodo permanece sin cambio después de que la reacción haya alcanzado el estado estacionario. (Hagen, 2006)

## **ELECTROCATÁLISIS**

Electrocatalisis es una extensión de la palabra catálisis. Esta palabra se ha aplicado en química para designar el aumento de la velocidad de las reacciones químicas que conducen a la formación de productos selectivos sobre las sustancias catalíticas que no sufren cambios. La palabra catálisis que se deriva del griego: kata (abajo) y lyein (aflojar) fue usada por primera vez por Berzelius en 1835. Ya que la catálisis puede resultar de aditivos homogéneos y/o heterogéneos, según el sistema bajo estudio, se hace la distinción entre la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea, por tanto:

- a) Catálisis homogénea: donde todas las especies cinéticamente activas, incluyendo al catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos.
- b) Catálisis heterogénea: El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto.

El uso de este concepto se extendió a los sistemas que se comportan como un interfaz sólido/líquido. En esta interfaz se llevan a cabo las reacciones electroquímicas. De ahí que la catálisis en sistemas electroquímicos se llame electrocatalisis. Así, este fenómeno puede definirse como el estudio o la determinación de la cinética de una

reacción en función de parámetros macroscópicos como potencial aplicado al electrodo, concentración y temperatura. La electrocatálisis constituye una fuente de información de las reacciones heterogéneas multielectrónica que implican especies reactivas y productos que transfieren sus electrones en la interfaz electrodo (catalizador)/solución electrolítica (E/E). En la electrocatálisis se varía la energía de activación de la reacción modificando el potencial de la interface electrodo/solución que determina junto con otros parámetros, la velocidad de los procesos de transferencia de carga. La cinética del proceso electrocatalítico está determinada en alto grado por la estructura de la doble capa electroquímica. Cualquiera que sea el sistema heterogéneo, podemos definir nuevamente, y en forma general, que la electrocatálisis trata con reacciones entre las especies que se adsorben sobre la superficie de un catalizador. Los experimentos a nivel microscópico en interfaces: sólido/gas o sólido/líquido permiten observar que la superficie electrocatalítica provee un camino energéticamente favorable para la reacción, además, estos tipos de experimentos han recibido un impulso importante en la última década. La reacción con los sitios de superficie, puede dar lugar a la formación de complejos de superficie (Alonso-vante, Borthen, Fieber-erdmann, & Strehblow, 2000).

## **DEPOSICIÓN POR LASER PULSADO**

En este trabajo, se presenta aparte del método de síntesis de materiales electroquímico, la deposición por láser pulsado. La deposición láser pulsada (PLD, por sus siglas en inglés) es una técnica de deposición física de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) donde un haz de láser pulsado de alta potencia se enfoca dentro de una cámara de vacío para golpear un objetivo del material que se va a depositar. Este material se vaporiza desde el objetivo (en una columna de plasma) que lo deposita como una película delgada sobre un sustrato (como una oblea de silicio que mira hacia el objetivo). Este proceso puede ocurrir en ultra alto vacío o en presencia de un gas de fondo, como el oxígeno que se usa comúnmente cuando se depositan óxidos para oxigenar completamente las películas depositadas (Eason, 2007).

La deposición de láser pulsado opera de una manera compleja que incluyen el proceso de ablación del material objetivo mediante la irradiación con láser, el desarrollo de una columna de plasma con iones de alta energía, electrones y nucleación y el crecimiento cristalino de la propia película sobre el sustrato calentado.

El proceso de DLP generalmente se puede dividir en cuatro etapas:

- Absorción del láser en la superficie del objetivo y ablación con láser del material objetivo y creación de un plasma.
- Dinámica del plasma.
- Deposición del material de ablación sobre el sustrato.
- Nucleación y crecimiento de la película sobre la superficie del sustrato.

Cada uno de estos pasos es crucial para la cristalinidad, uniformidad y estequiometría de la película resultante. (Search, Journals, Contact, IOPscience, & Address, n.d.)

Muchos de estos materiales han sido reportados ya sea soportados en nanotubos de carbono (Cuevas-Muñiz, 2015), sobre carbón (Álvarez-contreras, Arriaga, & Ledesma-garcía, 2012) o sobre Carbón Vítreo (Schwamborn, Stoica, & Schuhmann, 2011), todos estos materiales han demostrado un buen rendimiento hacia la RRO ya sea en presencia de glucosa, en medio alcalino o incluso en presencia de etanol, en este trabajo se propone usar grafeno como material soporte, se pretende usar el material sintetizado por dos técnicas, la vía electroquímica y por deposición de láser pulsado, y demostrar su rendimiento hacia la RRO en presencia de etanol.

## **JUSTIFICACIÓN**

Las celdas de combustible son una tecnología prometedora como fuente eléctrica para dispositivos portátiles en el futuro, sin embargo, la aplicación de celdas de combustible está limitada por la reacción de reducción de oxígeno, debido a una lenta cinética y baja concentración. Otro inconveniente es la presencia de combustible en el cátodo, el cual preferentemente causando una reducción en la energía extraída del sistema. El eliminar este efecto permitirá tener una celda más eficiente e incluso diseños más simples como las celdas conocidas como de reactivos mixtos. Dos alternativas son el suministro de oxígeno y el uso de electrocatalizadores con mejor desempeño hacia la reacción de reducción de oxígeno. Es por ello que la justificación de este trabajo se basa en la búsqueda de materiales tolerantes a altas concentraciones de combustible, y selectivos a la reacción de reducción de oxígeno. En este trabajo, se propuso un cátodo de Ag/Pt tolerante al etanol para la reacción de reducción de oxígeno en celdas de combustible. También, se propone el uso de grafeno como material soporte ya que ayudara a mejorar la transferencia electrónica así como incrementar el área superficial del material.

## **HIPÓTESIS**

La síntesis electroquímica y por PLD permitirán la preparación de un material electrocatalizador Ag/Pt para la reacción de reducción de oxígeno en presencia de altas concentraciones de etanol para aplicaciones en celdas de etanol. El uso de grafeno como soporte incrementará la actividad de hacia la RRO, en comparación con un soporte de carbón vulcan.

## **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar un material electrocatalizador Ag/Pt sobre grafeno para la reducción de oxígeno en celdas de combustible

### **Objetivos específicos**

1. Sintetizar un compuesto bimetálico Ag/Pt soportado en grafeno para la reducción de oxígeno por vía electroquímica.
2. Sintetizar un compuesto bimetálico Ag/Pt soportado en grafeno para la reducción de oxígeno por PLD.
3. Caracterizar los materiales electrocatalizadores (Ag/Pt/Vulcan, Ag/Pt/Grafeno) por XRD, EDS, SEM y RDE.
4. Evaluar electroquímicamente el material sintetizado para la RRO en ausencia y presencia de etanol.

## 1. MARCO TEÓRICO

Los procesos catalíticos desempeñan un papel muy importante en el conocimiento científico, tecnológico e industrial, y, por ende, económico de las sociedades contemporáneas. Basta decir que el impacto económico mundial de estos procesos está calculado en cinco millones de dólares anuales. Comprender la relación entre la estructura molecular y las propiedades de los catalizadores es el reto que enfrenta la ciencia de la catálisis en todas sus facetas.

Es frecuente observar que las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en interfaces metal/electrolito en muchas ocasiones no ocurren al potencial termodinámico del sistema, o bien, su velocidad de reacción es muy lenta. Sin embargo, si se emplean otros metales o superficies modificadas, la velocidad de reacción se incrementa en gran medida.

A diferencia de la catálisis heterogénea, la fuerza impulsora de una reacción de electrodo no está solo controlada por parámetros tales como la concentración, presión y temperatura, sino también por fuerzas eléctricas, las cuales afectan al proceso de transferencia de carga a través de la interface. Estas fuerzas eléctricas están relacionadas con el potencial de electrodo, el cual se puede modificar en una celda electroquímicamente mediante la aplicación de un potencial externo. Un cambio en el potencial conduce a un cambio en la estructura electrónica, por ejemplo, un cambio en la función trabajo. Estudios recientes han demostrado que la velocidad de una reacción química heterogénea también puede ser influenciada por el cambio en el potencial (función trabajo) del catalizador (Vielstich, 2010). Este fenómeno se denomina Modificación electroquímica no-farádica de la actividad química (NEMCA)

La relación entre la electrocatálisis y la catálisis de una reacción química heterogénea está dada por el efecto de la adsorción y/o quimisorción de reactantes o intermediarios sobre la velocidad del proceso. Por ejemplo, el hidrógeno molecular adsorbido sobre la superficie metálica puede ser disociado en dos átomos de hidrógeno atómico reactivo.

La energía necesaria para el rompimiento del enlace está dada por el calor de adsorción. Esta primera etapa en la catálisis de la reacción del hidrógeno toma lugar como una reacción heterogénea en la interface gas/metal, tal como en una reacción electrocatalítica en la interface electrolito/electrodo.

### **1.1. ELECTROCATÁLISIS**

Dentro de la catálisis heterogénea, se encuentra la “electro catálisis” que según Nockris, es la aceleración de una reacción electródica por una sustancia la cual no es consumida en la reacción total, o según Appleby, (R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov (auth.), Brian E. Conway, John O’M. Bockris, Ernest Yeager, Shahed U. M. Khan, 1983) es el estudio de las reacciones catalíticas heterogéneas que involucran reactantes y productos transfiriendo electrones a través de una interface electrolito/catalizador; por lo que, una definición concreta de electrocatálisis sería: la determinación de la cinética de una reacción electroquímicamente en función de parámetros macroscópicos como el potencial aplicado al electrodo, concentración y temperatura. (Alonso-Vante, 2003)

La electrocatálisis, constituye una fuente de información de las reacciones heterogéneas multielectrónica que implican especies reactivas y productos que transfieren sus electrones en la interface del electrodo (catalizador, que aporta sitios para la adsorción de intermediarios (solución electrocatalítica), que tiene la función de proveer un camino energéticamente favorable para la reacción. En la electrocatálisis, se varía la energía de activación de la reacción modificando el potencial de la interfase electrodo/solución que determina junto con otros parámetros, la velocidad de los procesos de transferencia de carga. La cinética del proceso electrocatalítico está determinada en alto grado por la estructura de la doble capa electroquímica.

La estructura de la interface electro catalítica depende de las interacciones entre la superficie del electrocatalizador y los componentes de la solución electrocatalítica como son, el solvente, moléculas neutras presentes en solución y los iones. Cuando la interacción es intensa, el electro catalizador puede recubrirse con átomos quimisorbidos, ya sea sin transferencia de carga (adsorción) o mediante procesos de

transferencia de carga (electro adsorción). El espesor del recubrimiento superficial varía desde una monocapa hasta multicapas de material adsorbido, por lo tanto, para encontrar una explicación de la actividad catalítica de las sustancias, se deben examinar las propiedades de la superficie más que las del seno del material.

Las características de un átomo en la superficie son que éste tiene menos átomos vecinos que el átomo en el interior o en el seno del material. Esta coordinación no saturada es la razón por la cual las propiedades electrónicas y vibracionales, y algunas veces las posiciones cristalográficas de los átomos en la superficie, difieren de la de los átomos en el seno del material. La mayor parte de los catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales con alta energía reticular. (E. Barendrecht , Eindhoven, 1990)

Experimentos a nivel microscópico en interfaces: sólido/gas o sólido/líquido, han recibido gran atención en la última década. La reacción con los sitios de superficie y su reactividad hacia el aducto en la interface electrodo/solución electrolítica, E/SE, puede dar lugar a la formación de complejos de superficie. (J. Wang, 1990)

La oxidación del agua, la reducción del dióxido de carbono, la reducción del oxígeno molecular y la oxidación de alcoholes son algunos procesos relevantes de interés tecnológico para el desarrollo de sistemas de energías sustentables como generadores electroquímicos tales como las celdas de combustible.

## **1.2. INTERFASE ELECTRÓDO/ELECTROLITO**

Dado que la electrocatálisis depende de la estructura de la doble capa electroquímica, es conveniente describir en que consiste este modelo: los metales y semiconductores pueden ser el material del electrodo, y varias clases de conductores iónicos, sólidos y líquidos, pueden ser utilizados como electrolito. En la física del estado sólido, una condición importante para el estado de equilibrio es que la posición del nivel de Fermi en las dos fases sea igual, recordando que la energía de Fermi es la energía cinética

de los electrones en los estados ocupados más altos, en tanto que, el nivel de Fermi se refiere a la energía total de estos electrones respecto a una referencia externa de energía. (JOHN D. MC GERVEY, 1975) Cuando un electrolito redox está en contacto con un conductor electrónico, el concepto de nivel de Fermi es equivalente al potencial electroquímico de la interface formada.

Entre el metal y el seno del electrolito se desarrolla una doble capa (Arthur W. Adamson, 1997). Se puede suponer que ésta se divide en una capa interna la cual consiste en un plano interno (PIH) y un plano externo (PEH). Una capa difusa se encuentra más allá del PEH. Los iones solvatados en el electrolito se acercan al electrodo solamente hasta el plano externo de Helmholtz. Si los iones interaccionan específicamente con el metal, entonces pueden penetrar en el plano interno de Helmholtz. Junto a la superficie metálica, solamente el agua y los iones adsorbidos específicamente están presentes formando el plano interno de Helmholtz (Enrique, 1989). La posición del acercamiento más próximo a la superficie por los iones que retienen su capa de solvatación completa, demarca el plano exterior de Helmholtz. Modelos recientes de la interface metal/electrolito enfatizan las propiedades cuánticas de los electrones del metal en la interface al describir el plano metálico, no como una frontera bien delimitada, sino como aquella con electrones que tienen un cierto “spill-over” o extensión hacia el electrolito. Esto crea una carga positiva parcial en el metal y una carga negativa parcial en el electrolito.

### **1.3. CINÉTICA DEL ELECTRODO**

La electrocatálisis entonces depende de los fenómenos que se llevan a cabo en la interface electrodo/electrolito. La región interfacial entre dos fases de distinta composición se caracteriza por la presencia de fuerzas anisotrópicas o multidireccionales, y si existen involucradas especies cargadas, habrá una distribución no homogénea de cargas eléctricas que darán como resultado la aparición de una diferencia de potencial entre el electrolito y el electrodo, dentro de la zona denominada doble capa eléctrica. Si no existen factores externos (flujos iónicos no controlados,

campos eléctricos y magnéticos, entre otros) la anisotropía de fuerzas y las cargas electrostáticas presentes en la interface, resultan en la acumulación o carencia de determinadas especies en ésta, respecto al seno de la solución (adsorción). (Vielstich, 2010) dependiendo del potencial eléctrico en la interface se obtienen corrientes capacitivas o corrientes farádicas.

Las primeras se producen por el rearrreglo físico de los iones en la doble capa mientras que las corrientes farádicas se observan con el tiempo debido a los cambios químicos en los estados de oxidación de las especies electroactivas presentes en la solución. Las corrientes farádicas son una medida directa de la velocidad de la reacción electroquímica que ocurre sobre la superficie del electrodo.

La velocidad de reacción depende fundamentalmente de 2 factores: 1) la velocidad a la cual los electrones se transfieren del electrodo a las especies en solución, o a la inversa, proceso conocido como transporte de masa. (Bard, Faulkner, Swain, & Robey, 2001b)

#### **1.4. TRANSFERENCIA DE ELECTRONES**

El estudio de la actividad electrocatalítica de cualquier material involucra un estudio cinético de los procesos al electrodo, y se debe determinar la dependencia de la corriente respecto al potencial aplicado en la interface electrodo/electrolito, dada por la ecuación Butler-Volmer. (Bard, Faulkner, Swain, & Robey, 2001a)

#### **1.5. FENOMENOS DE TRANSPORTE DE MASA**

Si la transferencia electrónica es lo suficientemente rápida y está gobernada por la ecuación de Nernst, la velocidad a la cual las especies reactivas llegan a la superficie del electrodo, conocida como velocidad por transporte de masa,

El transporte de masa es el movimiento de un lugar a otro de especies en solución y se origina por una diferencia de potenciales ya sea eléctrico o químico, o bien, a través del movimiento de un volumen unitario dentro de la solución.

Existen tres formas básicas de transporte de masa:

1. Migración: es el movimiento de las especies cargadas debido a un gradiente de potencial eléctrico en la celda y es el mecanismo por el cual ocurre la conducción de cargas en el electrolito. Es relevante solo cuando los reactantes o productos son especies cargadas y la concentración del electrolito es pequeña.
2. Convección: es el movimiento de las especies iónicas debido a un movimiento hidrodinámico, generado por energía mecánica. La convección puede ser natural (gravedad) o forzada (agitación o bombeo). Las dos formas de convección tienen una marcada influencia en la densidad de corriente.
3. Difusión: es el movimiento de las especies dentro de la solución y se debe a un gradiente de potencial químico (gradiente de concentración). Una reacción de electrodo transforma la especie  $O_x$  inicialmente presente a productos, Red. En la cercanía del electrodo se crea una región del orden  $10^{-2}$  cm de espesor en la cual las concentraciones de  $O_x$  y Red varían en función de la distancia al electrodo. La concentración de  $O_x$  disminuye en la interface lo que ocasiona la difusión de la especie  $O_x$  del seno de la solución al electrodo. el proceso inverso se tiene con la especie red formada en la interface.

## **1.6. REACTIVIDAD Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS MATERIALES CON ACTIVIDAD CATALÍTICA SUPERFICIE CRISTALOGRÁFICA**

La actividad electrocatalítica de los materiales se ve afectada directamente por el tipo de superficie cristalográfica y estructura electrónica de los catalizadores, siendo los metales de los grupos IB y VIIIB (columnas de la 8 a la 11) del sistema periódico, los más importantes para la electrocatálisis, sobresaliendo aquellos con estructuras

cristalinas: cúbica centrada en las caras (fcc), hexagonal compacto (hcp) y cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Las redes fcc y hcp tienen una densidad más elevada, ya que el espacio vacío es de 26% y cada átomo en el interior tiene 12 vecinos cercanos, mientras que las bcc, es ligeramente más abierta, con 32% de espacio vacío y con un número de coordinación de un átomo en el seno de material de 8 (Bard et al., 2001a).

La reactividad de una superficie depende del número de enlaces no saturados que son aquellos que se forman de un enlace anterior con el átomo vecino que tendría que romperse para crear una superficie, por ejemplo, un átomo en la superficie fcc (111) o hcp (001) tiene 6 vecinos en la superficie y 3 por debajo, pero pierde por arriba a los 3 átomos vecino presentes en el seno, por lo tanto, el número de átomos vecinos faltantes  $Z_s$ , es igual a 3, por otro lado, un átomo con la estructura fcc (100), tienen 4 vecinos en la superficie, 4 por abajo, por lo que pierde 4 hacia arriba de la superficie:  $Z_s=4$ , por consiguiente, un átomo en la superficie fcc (100) tiene un enlace no saturado más que un átomo en la superficie fcc (111), por lo que es ligeramente más reactivo. En la estructura bcc hay más espacios vacíos, el empaçado denso se observa en el plano, mientras que el plano (111) forma una superficie más abierta, al cual expone átomos de tres niveles diferentes.

Crear una superficie requiere energía debido a que los enlaces tienen que romperse, aumentando la energía total del sistema: la energía libre del sistema siempre es positiva. La energía libre de superficie,  $\gamma$ , se relaciona con la energía cohesiva del sólido,  $\Delta H_{coh}$ , con el número de enlaces entre un átomo y sus versiones más cercanos que tendrían que romperse para crear una superficie de la siguiente manera:

$$\gamma = \Delta H_{coh} (Z_s/Z) N_s$$

En donde,  $\gamma$  es la energía libre de superficie,  $\Delta H_{coh}$  es la energía de cohesión,  $Z_s$  es el número de vecinos faltantes más cercanos al átomo en la superficie,  $Z$  es el número de coordinación del átomo en el seno y  $N_s$  es la densidad de átomos en la superficie.

Los metales poseen las energías libres más elevadas, del orden de 1500 a 3000 erg  $\text{cm}^{-2}$ . La energía libre de superficie de los metales sube y baja con la energía de

cohesión, implicando así, que los metales de transición con bandas-d medio llenas, poseen energías libres de superficies más elevadas.

### **1.7. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE SUPERFICIES METÁLICAS**

La estructura electrónica de las superficies se puede estudiar en base a la teoría orbital molecular, la cual establece que los orbitales de una molécula A-B se forman de dos orbitales atómicos considerando combinaciones lineales. Esto resulta en dos orbitales: un orbital enlazante de baja energía y un orbital anti enlazante y el orbital atómico original se determina por el recubrimiento de los dos orbitales atómicos, las reglas siguientes se aplican:

1. Cada orbital molecular puede acomodar 2 electrones.
2. La combinación de un orbital enlazante ocupado y un anti enlazante no ocupado da un enlace óptimo entre A y B.
3. La combinación de orbitales enlazantes y antienlazantes completamente ocupado, no conduce a un enlace entre A y B. En la teoría de la quimisorción se dice que la interacción entre A y B es repulsiva.

El enlace metálico puede verse como una colección de orbitales moleculares entre un gran número de átomos. Los orbitales moleculares están muy cercanos y forman una banda casi continua de niveles. Es imposible detectar que los niveles estén separados unos de otros. Las bandas se comportan en muchos casos similarmente como los orbitales de una molécula (Figura 1). Si hay un recubrimiento pequeño entre los electrones la interacción es débil y la banda es angosta, este es el caso de los electrones-*d* del metal. Los orbitales atómicos-*d* tienen formas y orientaciones pronunciadas las cuales son retenidas en el metal. Esto contrasta con los electrones-*s*, los cuales están fuertemente deslocalizados, es decir, no están restringidos en regiones bien definidas entre átomos, y forman un gas de electrones casi libres que se expande por todo el metal. Por lo que las funciones de onda atómicas de los electrones-*s* recubren una gran extensión, por consiguiente, la banda que ellos forman es mucho más ancha. Así, una banda es una colección de un gran número de orbitales

moleculares. Los niveles más bajos en la banda son enlazantes, los superiores son anti enlazantes, y los de en medio no enlazantes.

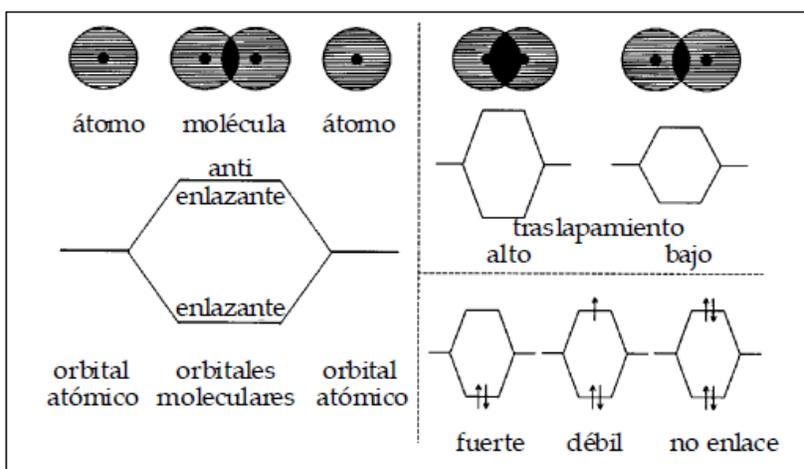


FIGURA 1: Las energías de los orbitales moleculares dependen del grado de traslapamiento de los orbitales atómicos; la energía del enlace depende del grado de ocupación del orbital. (Alonso-Vante, 2003)

Los metales con bandas llenas a la mitad tienen las energías cohesivas, los puntos de fusión y las energías libres de superficie más elevadas. Cada nivel de energía en la banda se llama un estado. El parámetro importante es la densidad de estados, DOS, es decir, el número de estados con una energía dada. Las bandas se llenan con electrones de valencia de los átomos hasta el nivel de Fermi. En una molécula esto se llama nivel del orbital molecular ocupado más elevado, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Los electrones en el nivel de Fermi están unidos al metal. La energía necesaria para arrancarlos del metal es igual a la función trabajo. Para el grupo VIII la banda-*d* está parcialmente llena y el nivel de Fermi está en la banda-*d*. Los metales del grupo IB tienen una banda-*d* completamente llena y aquí, el nivel de Fermi se encuentra por arriba de los niveles-*d* en la banda-*s*. Al ir de izquierda a derecha a través de los metales de transición de los sistemas periódico las bandas-*d* se vuelven más angostas, mientras que, el nivel de Fermi disminuye con respecto al nivel vacío.

El nivel de Fermi,  $E_F$ , puede visualizarse como la superficie de un reservorio de electrones, a veces llamado "mar de Fermi". Si por alguna razón existe un nivel vacío

con energía más baja que  $E_F$ , éste se llena inmediatamente. También, si un electrón ocupa temporalmente un nivel por arriba de  $E_F$ , este caerá rápidamente al nivel de Fermi.

En general se puede decir que aquellas partes de la banda que corresponden a los enlaces que han sido rotos para crear una superficie son más angostas. Un efecto similar puede esperarse de partículas pequeñas. El número de coordinación promedio de los átomos disminuye y las bandas son más angostas. El estrechamiento de las bandas- $d$  en la superficie puede tener consecuencias en el llenado de la banda- $d$  de los átomos de superficie y de la localización del nivel de Fermi dentro de la banda. De hecho, con materiales nanos divididos, metales o semiconductores, una vez que el cristal tenga unas cuantas decenas de átomos se puede identificar un núcleo cuya geometría de enlace local se asemeja a las propiedades de un sólido masivo. Las nanopartículas constituyen el puente entre los límites atómico-moleculares y una red cristalina extendida. En metales simples, el nivel de Fermi se encuentra en el centro de una banda. El espaciamiento relevante de energía es todavía muy pequeño y por arriba de unos cuantos K, las propiedades eléctricas y ópticas se asemejan bastante a los de un continuo aun con tamaños de partículas relativamente pequeños.

En otras palabras, los electrones comienzan a formar niveles de energía discretos que son un caso intermedio entre las estructuras extensas y las moléculas.

### **1.8. ADSORCION EN METALES CON ELECTRONES $d$**

La característica distintiva de los metales activos catalíticamente es que ellos poseen entre 6 y 10 electrones- $d$  (Cao et al., n.d.), los cuales están mucho más localizados en los átomos que los electrones- $s$ . Los electrones- $d$  seguramente no se comportan como un gas de electrones, sino que se extienden sobre todo el cristal en bandas bien definidas en las cuales se retienen las características de los orbitales atómicos- $d$ . Con los metales- $d$ , se piensa en términos de una “molécula de superficie” o “complejos de superficie” con nuevos orbitales moleculares formados de niveles- $d$  del metal y de los

orbitales del adsorbato. Estos nuevos niveles interactúan con la banda-s del metal, de manera similar al modelo del nivel resonante.

El proceso para la quimisorción de un átomo sobre un metal con electrones-*d*, es el siguiente: primero se construyen orbitales moleculares de los orbitales atómicos y de los átomos del adsorbato y la banda-*d* entera. Esto produce un par de orbitales de quimisorción enlazante y antienlazante. Segundo, estos nuevos orbitales se ensanchan y tal vez se desplazan por la interacción con los electrones de la banda-s del metal. La formación de orbitales moleculares implica que hay un orbital enlazante y un antienlazante. El enlace más fuerte ocurre si solo el orbital enlazante está ocupado. Varias situaciones pueden considerarse:

- a) Si el orbital de quimisorción antienlazante yace enteramente por arriba del nivel de Fermi y permanece vacío, resultando así un enlace de quimisorción fuerte.
- b) Si la interacción entre orbital atómico y la banda-*d* es débil, la separación (“splitting”) entre los orbitales enlazantes y antienlazante del enlace de quimisorción es pequeña. El orbital antienlazante se encuentra por debajo del nivel de Fermi y se ocupa. Esto representa una interacción repulsiva y no conduce a un enlace.
- c) Pueden presentarse casos intermedios, en los cuales el orbital de quimisorción antienlazante se ensancha a través del nivel de Fermi. En tales casos el orbital antienlazante se llena solo parcialmente y el átomo A será quimisorbido, pero con un enlace de quimisorción más débil.

## **1.9. USOS Y APLICACIONES DE LA ELECTROCATÁLISIS**

La importancia del estudio de la electrocatálisis y de la catálisis heterogénea puede enfocarse desde los siguientes puntos de vista:

Desde el punto de vista teórico, en donde interesa estudiar el conocimiento de los pasos elementales de la reacción en la superficie activa a nivel atómico y las relaciones de la

estructura y la composición superficial del electro catalizador con las características cinéticas de la reacción electrocatalítica. Debido a lo anterior, es importante la información que vincule los datos electroquímicos con la medición de las propiedades de la superficie. En el estudio de los modelos establecidos para superficies caracterizadas, se destaca la importancia de las irregularidades superficiales y de las moléculas adsorbidas a la superficie, en el control de la velocidad de los procesos catalíticos y electrocatalíticos y en la distribución de los productos de la reacción superficial. En este sentido interesa:

- a) Investigar reacciones sencillas para conocerlas a escala atómica.
- b) Profundizar en los fenómenos de activación y desactivación de los electrocatalizadores.
- c) Diseñar nuevos electrocatalizadores, con el objetivo de reemplazar y superar las características de los metales nobles, especialmente los de la familia del Pt.

Y desde el punto de vista industrial y tecnológico, ya que, en este aspecto, es esencial lograr el manejo de los procesos electrocatalíticos debido a que forman parte de una tecnología que reviste una gran importancia, por ejemplo:

- a) En la conversión directa de energía por vía electroquímica.
- b) En el desarrollo de nuevos almacenadores de energía.
- c) En la posibilidad de encontrar nuevos métodos para convertir energía que sustituya a los métodos tradicionales y contaminantes.
- d) En la búsqueda de encontrar dispositivos para eliminar las sustancias contaminantes (Sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, monóxido de carbono, etc.)

Entre los procesos electrocatalíticos de importancia industrial y tecnológica, destacan la producción de hidrógeno, oxígeno y cloro, la reacción de evolución de hidrógeno presente en la electrocatálisis de soluciones acuosas, en corrosión y en pilas de combustible, la reacción de electro-oxidación del etileno, la reacción de oxidación del agua, la reacción de oxidación de diferentes alcoholes que se lleva a cabo en las pilas de combustible y una reacción que es muy importante tecnológicamente debido a su

complejidad y quedad de estudios, es la reacción de reducción de oxígeno, que se lleva a cabo en el cátodo de las celdas de combustible y que es la que impone las condiciones de operación de las mismas.

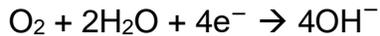
### **1.10. REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO)**

Existe una gran variedad de procesos electrocatalíticos de interés tecnológico que requieren el uso de materiales de electrodo con actividad catalítica, entre ellos, se encuentra la Reacción de Reducción de Oxígeno, RRO, que es una reacción electrocatalítica considerada como una de las más importantes, ya que se ocurre en muchos dispositivos, tales como baterías secundarias y en las pilas de combustible, entre otras (Yan-jie Wang et al., 2014). Esta reacción es un reto para la electroquímica debido a que es una reacción extremadamente lenta en comparación con otras reacciones electrónicas, y su mecanismo de reacción es muy complejo y controversial.

Los estudios sobre la RRO iniciaron a partir de la década de los 60's debido al interés sobre las pilas de combustible. El alto sobrepotencial para la RRO en todo tipo de electrolitos es uno de los grandes retos a vencer, así como producir electrocatalizadores que aumenten la velocidad catódica de la reacción.

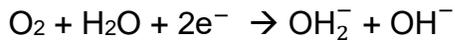
Varios modelos para la RRO se han propuesto y se han publicado (Henri D. Hurwitz, André Jenard, Bede Bicamumpaka (auth.), Oliver J. Murphy, Supramaniam Srinivasan, 1992). Generalmente se ha observado que la cinética y el mecanismo de la reducción dependen de varios factores: material electrocatalítico, tipo de electrolito y tamaño de partícula entre otros. No obstante, se reconoce que la RRO en medio alcalino involucra dos reacciones globales (Altamirano, 2003):

## RUTA DIRECTA EN MEDIO ALCALINO

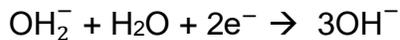


$$E_0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0.401 \text{ V/ENH}$$

## RUTA INDIRECTA EN MEDIO ALCALINO



$$E_0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = -0.065 \text{ V/ENH}$$



$$E_0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2) = 0.867 \text{ V/ENH}$$



En estas ecuaciones, los valores del lado derecho corresponden a los potenciales estándar de cada reacción, con excepción de la reacción peróxido la cual es una descomposición no-electroquímica del peróxido de hidrógeno.

La ruta o trayectoria directa de 4 electrones, involucra varias etapas en las que el  $\text{O}_2$  es reducido directamente a agua. Las etapas elementales involucran un intermediario, el peróxido reducido. Pero esta especie no se observa en solución. Energéticamente es la ruta más deseable para que se lleve a cabo la RRO, ya que, al no haber reacciones paralelas, todo el potencial aplicado se emplea en una sola reacción.

Por otro lado, la trayectoria indirecta de 2 + 2 electrones, involucra especies peróxido que están presentes en solución. Una serie de reacciones equivalentes se producen en medio básico.

Dependiendo del material del electrodo, la RRO puede llevarse a cabo por la ruta directa o la indirecta, así la trayectoria de cuatro electrones parece ser predominante en el caso de varios metales de transición como sobre Pt, Pd, Ag y Ru, complejos de Cu, macrociclos, y en los óxidos metálicos tipo perovskita y pirocloros (Sahu, Pitchumani, Sridhar, & Shukla, 2009). Por el contrario, la ruta indirecta es la predominante en la reducción sobre diferentes tipos de carbón, metales como el oro, el mercurio y en óxidos metálicos

de cobalto y níquel (Sena, Ticianelli, Paganin, & Gonzalez, 1999)(Perez, Gonzalez, & Ticianelli, 1998).

Sin embargo, a pesar de esta generalización, no existe una regla definida de comportamiento catalítico y todo nuevo material de electrodo para la reducción de oxígeno debe ser investigado para constatar sobre que trayectoria principal se lleva a cabo la reacción. De las reacciones antes señaladas, la primera es la más importante por razones energéticas y es la preferida en aplicaciones de conversión de energía en las pilas de combustible ya que el peróxido suele disminuir la utilización de los gases en el cátodo y la degradación de la membrana en el electrolito polimérico. Consecuentemente, los esfuerzos en ese campo se dirigen a producir esta reacción con suficiente rapidez y con el menor sobrepotencial posible.

No obstante, la reacción directa es altamente irreversible y como consecuencia, el potencial teórico de 1.229 V, raramente se alcanza en la práctica. La razón principal de esta dificultad estaba en la competencia de la reacción (Reitz, 2007) con diferentes reacciones de oxidación del metal en los materiales, y/o oxidación de impurezas en las soluciones electrolíticas, lo que resulta en un potencial mixto mucho menor a 400 mV. (John O'M Bockris, Amulya K. N. Reddy, 2001)

Los potenciales más altos alcanzados para la RRO se relacionan a electrodos de Pt, en los cuales se han mantenido estrictas condiciones de limpieza en electrodos y electrolitos, y con técnicas específicas de polarización para evitar la oxidación del metal, sin embargo, salvo raras excepciones que han sido criticadas por su poca reproducibilidad, el potencial más cercano alcanzado es de 1.0 V.

### **1.11. ELECTROCATALIZADORES PARA LA RRO**

Dado que la RRO es 107 veces más lenta que la velocidad de oxidación del hidrógeno (Appleby, 1971) y teóricamente tiene que alcanzar un potencial de celda 1.23 V, se requiere del desarrollo de electrocatalizadores para que la RRO se lleve a cabo de

manera más eficiente. Los electrocatalizadores para la RRO deben poseer una serie de criterios esenciales tales como:

- Alta conductividad electrónica.
- Estabilidad estructural y química.
- Que opere en un amplio rango de temperatura, presión y concentración de electrolito.
- Habilidad para descomponer las especies intermedias formadas en el proceso de reducción.
- Compatibilidad química y termo mecánica de los materiales del electrolito y del interconector.
- Tolerante a los contaminantes tales como: iones haluros, metanol,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{Co}_x$  y  $\text{So}_x$ .
- Bajo costo

Los estudios de RRO sobre metales están relacionados con el número de electrones de la banda-*d*, porque por cada molécula de  $\text{O}_2$ , se requieren 32 electrones de la banda-*d* para formar el enlace metal-oxígeno, por lo tanto, esto es favorable cuando se tienen metales con un gran número de electrones desapareados como el Pt y los metales de transición, principalmente del grupo IB y VIIIB. Otro factor también importante dentro de la electrocátalisis es el proceso de adsorción de los intermediarios, ya que una alta fuerza de adsorción dificulta la salida de los intermediarios y por tanto disminuyen los sitios activos, disminuyendo la actividad catalítica.

### **1.12. ELECTROCATALIZADORES DE Pt METÁLICO**

Es bien sabido que el Pt es el electrocatalizador (X.H. Xia, H.-D. Liess, 1999), (De Souza, Queiroz, Bergamaski, Gonzalez, & Nart, 2002), (Xu & Shen, 2005) más prometedor para la RRO ya que representa buena actividad y estabilidad química bajo las condiciones de operación, pero presenta algunos inconvenientes tales como alto costo, es poco abundante en la corteza terrestre, se tiene dificultad para obtenerlo en

estado puro, se envenena con facilidad por lo que su actividad electrocatalítica disminuye con el tiempo.

La RRO consiste en un proceso de difusión de oxígeno, un proceso de adsorción, uno de transferencia de carga, otro de desorción y finalmente un proceso de difusión. La función trabajo es uno de los principales factores que intervienen en el proceso de transferencia de carga. La función trabajo se define como la energía mínima necesaria para remover un electrón de la superficie del material; sin embargo, la función trabajo del Pt es más grande que la de otros metales de transición (Moore, Minter, & Martin, 2005). Por otro lado, la RRO se lleva a cabo a potenciales más positivos, y a estos potenciales, muchos de los metales se oxidan, por lo que el Pt de entre todos los metales nobles, y a pesar de sus desventajas, es el mejor material de electrodo para la RRO.

El platino, así como otros metales dispersados (no soportados) son termodinámicamente inestables y debido a su alta energía superficial tienden a aglomerarse disminuyendo la energía superficial. Sin embargo, cuando estos materiales se soportan sobre carbón activado se logra la separación de estas partículas, estabilizándolas por largo tiempo (Pettersson & Westerholm, 2001). La United Technology Corporation (UTC) desarrolló platino altamente disperso soportado sobre carbón activado para su aplicación como electrocatalizador anódico (oxidación de  $H_2$ ) y catódico (reducción de  $O_2$ ) para pilas de combustible (Wendt et al., 2005). La UTC emprendió la tarea de obtener platino disperso para poder obtener altas áreas superficiales, tan altas como  $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para Pt/C comparado con el  $25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para Pt negro. Pese a que el carbón es el mejor soporte del Pt por su buena conductividad electrónica, estabilidad química, área superficial, estabilidad mecánica, el alto costo de Pt/C es el principal obstáculo en la comercialización de estos electrocatalizadores para su aplicación en pilas de combustible. Recientemente el Pt se ha soportado en polímeros conductores (Lefebvre, Qi, Rana, & Pickup, 1999), nanotubos de carbón (Cuevas-Muñiz, 2015) y nano fibras de carbón (Abrego-Martínez et al., 2017), por diferentes métodos de preparación.

### 1.13. ELECTROCATALIZADORES NANOMÉTRICOS

Una buena alternativa para obtener una alta actividad catalítica en los electrocatalizadores, es reducir el tamaño de sus partículas hasta el rango nanométrico comprendido entre 1 y 100 nm lo que modifica las propiedades químicas y físicas de los materiales. Las ventajas de los materiales nanométricos es que poseen un ordenamiento de corto alcance, gran cantidad de estructuras con bandas de valencia, y una estructura óptima para la adsorción y electrocatálisis.

Entre las características de los materiales nanométricos que permiten tener una actividad electrocatalítica elevada, destacan:

- Gran cantidad de átomos localizados en la superficie (relación superficie/volumen) del material y un área superficial elevada (Klabunde et al., 1996). En general, una mayor área superficial implica un mayor número de sitios activos, una mayor adsorción de las moléculas reactivas sobre la superficie y, por lo tanto, una mayor actividad electrocatalítica. En las nanopartículas metálicas, la relación área/volumen es grande, permitiendo una efectiva transferencia de carga.
- Estudios actuales, indican que, durante la quimisorción y reacción catalítica, las partículas nanométricas, se reestructuran, poseen un alto grado de movilidad superficial, números de coordinación bajos y un exceso de energía libre superficial, haciendo que las partículas sean más reactivas y estructuralmente más sensitivas
- Durante la reducción de tamaños, la relación superficie/volumen aumenta y se forma una interface, la cual es transformada a un sistema meta estable a través de una serie de estados en cuasi equilibrio.
- Las partículas metálicas de tamaño nanométrico juegan un rol importante en la reactividad de las superficies. En los metales, las valencias y los niveles de conducción de las bandas de energía se separan y extienden cuando el tamaño

de partícula disminuye, por tanto, la conductividad es mayor. El nivel de Fermi que está asociada a la habilidad redox y la densidad de estados también se altera, provocando una mayor velocidad en el proceso.

Entre los diversos métodos de preparación de este tipo de electrocatalizadores, destacan la síntesis química, electrodeposición, impregnación, reducción térmica y aleado mecánico, entre otros, siendo este último un método poco explorado, que ofrece la obtención de electrocatalizadores de tamaño nanométrico con buen desempeño para la RRO además de alto rendimiento y bajo costo de producción, rentabilidad superior a la de otros métodos dado que las mermas de producto o generación de subproductos es mínima, el comportamiento electrocatalítico de los catalizadores mantiene los niveles de eficiencias obtenidos por materiales sintetizados por otros métodos, flexibilidad operativa, puesto que su síntesis puede ser detenida y puesta en marcha tantas veces como sea necesario sin perjuicio de la calidad del catalizador ni de la eficiencia del mismo y prácticamente cualquier material sólido puede ser sometido a esta técnica.

Dentro de los materiales nanométricos para la RRO también nos encontramos con estudios en donde revelan que el grafeno tiene actividad hacia la RRO, así como materiales de Carbono modificados y dentro del mismo grafeno, soportes de grafeno dopados con N que muestran actividad hacia la RRO. Se ha demostrado que los soportes de carbón vulcan ofrecen una menor densidad de corriente a diferencia que el grafeno de aproximadamente  $0.5 \text{ mAcm}^{-2}$  (Ouyang, Zeng, Yu, & Xie, 2014).

Aunque la RRO ha sido ampliamente estudiada es aún motivo de un gran número de investigaciones. Por tal motivo, el objetivo del presente trabajo fue sintetizar electrocatalizadores en base Ag/Pt por deposición electroquímica y por la técnica de PLD, caracterizados por los métodos de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (XRD) para definir sus características físicas y químicas tales como tamaño de partícula, composición y morfología y evaluar su actividad electrocatalítica para la reacción de reducción con oxígeno mediante las técnicas de Voltamperometría cíclica (VC) y Electrodo de Disco Rotatorio (EDR).



## 2. MÉTODOS

Para este trabajo se probaron dos metodologías de deposición del compuesto bimetálico Ag/Pt, la primera fue por deposición electroquímica en donde previo a un estudio electroquímico se usaron sales de  $K_2PtCl_4$  y  $AgNO_3$  en electrolitos de  $H_2SO_4$ . La segunda metodología se desarrolló por deposición por laser pulsado en donde se usaron dos targets, uno de Pt 99.99% y uno de Ag 99.99%.

La técnica electroquímica se realizó para obtener partículas de Pt recubiertas con partículas de Ag, mientras que la técnica de PLD se obtienen depósitos en forma de películas, obteniendo una capa de Ag sobre una capa de Pt.

### 2.1. DEPÓSITOS ELECTROQUIMICOS

#### 2.1.1. Preparación del electrodo de trabajo

La tinta del electrocatalizador se preparó de la siguiente forma:

- a) Se mezclaron 3 mg de grafeno en 440  $\mu$ L de alcohol isopropílico y más la adición 42  $\mu$ L de Nafion®, como soporte.
- b) La mezcla se llevó a ultrasonido por 20 min. Para la primera mezcla de grafeno e isopropílico hasta formar una suspensión homogénea, y se volvió a llevar a ultrasonido por 20 minutos con la adición del Nafion® hasta que se logró la tinta.
- c) Se depositaron 2  $\mu$ L de la tinta con ayuda de una micropipeta sobre el soporte de carbón vítreo, abarcando el área geométrica (0.0706  $cm^2$ ), en forma de capa fina obteniendo una película delgada y homogénea.
- d) Se limpiaron los residuos circundantes de la tinta y el electrodo preparado se dejó secar por 1 h a temperatura ambiente, protegiéndolo en un recipiente cerrado.

### **2.1.2. Montaje electroquímico**

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio Pyrex. La celda estuvo provista de tres electrodos, un electrodo de trabajo como se describió anteriormente, un electrodo de referencia de Calomel KCl sat ( $E=0.197$  V/ENH), y un electrodo auxiliar de grafito. Como electrolito se utilizó una solución de KOH (0.5 M KOH, Fisher chemical, 85.8%), preparada con agua desionizada.

Previo a los experimentos electroquímicos la solución electrolítica se desoxigenó con nitrógeno de alta pureza para la activación del electrodo de trabajo y posteriormente se saturó con oxígeno de alta pureza durante 20 minutos para los estudios de reacción de reducción del oxígeno.

### **2.1.3. Activación de los materiales**

Antes de iniciar los estudios de la RRO con el catalizador sintetizado, se llevó a cabo la etapa de activación de la superficie del electrodo por medio de la técnica de voltamperometría cíclica. En la solución electrolítica previamente desoxigenada con nitrógeno durante 20 minutos, se llevará a cabo un barrido cíclico del potencial en un rango de potencial según el electro catalizador estudiado. Llevándose a cabo 50 ciclos a una velocidad de  $50$  mV s<sup>-1</sup>. Dicha técnica se correrá en la ventana de trabajo de los materiales sintetizados.

El equipo que se empleó para esta técnica fue un Potenciostato/Galvanostato (BioLogic) conectado a una PC para el control y adquisición de datos mediante el software EcLab 0.19.

#### **2.1.4. Deposición del compuesto bimetalico**

Una vez activado el soporte de Vulcan y/o grafeno se logró depositar el compuesto bimetalico Ag/Pt y por ello:

El depósito de Pt se realizó por la técnica de cronoamperometría a un potencial de 0.04 V vs ENH con el soporte de Vulcan y a un potencial de 0.09 V vs ENH para el soporte de grafeno, durante 30 segundos. Se usó una sal de  $K_2PtCl_4$  a 5 mM en 0.5 M de  $H_2SO_4$  como electrolito.

Para el segundo depósito del compuesto, el depósito de Ag se usó la misma técnica a un potencial de 0.53 V vs ENH durante 30 segundos. Se usó una sal de  $AgNO_3$  a 5 mM en 0.5 M de  $H_2SO_4$  como electrolito.

#### **2.1.5. Reacción de reducción de oxígeno (RRO)**

Los estudios electroquímicos de RRO se realizaron con un EDR, que consiste en un rotor, conectado al Potenciostato/Galvanostato. Para determinar la actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno del compuesto depositado y los parámetros cinéticos: pendiente de Tafel, corriente de intercambio y coeficiente de transferencia de carga, se empleará el Electrodo de Disco Rotatorio (EDR), realizando un barrido de potencial en el intervalo de estudio, a una velocidad de barrido de  $5mV s^{-1}$ , en condiciones de estado estacionario y a velocidades de rotación de: 100, 400, 900, 1600, 2500 rpm. La solución empleada fue de KOH 1 M durante 20 minutos con oxígeno, hasta alcanzar un valor estable de potencial a circuito abierto (OCP) a temperatura ambiente.

Entre cada experimento a las diferentes velocidades de rotación, se permitirá que el sistema alcance un OCP constante en condiciones de burbujeo con oxígeno durante

toda la experimentación. Antes de iniciar cada barrido se polarizará el electrodo durante 2 minutos al potencial de circuito abierto.

## **2.2. DEPOSICIÓN POR LASER PULSADO (PLD)**

### **2.2.1. Preparación del electrodo de trabajo**

La tinta del electro catalizador se preparó de la siguiente forma:

- a) Se mezcló 3 mg de grafeno con 440  $\mu\text{L}$  de alcohol isopropílico (Baker, 99.9%) como diluyente y 42  $\mu\text{L}$  de Nafion® (5%wt, Aldrich), como soporte.
- b) La mezcla se llevó a ultrasonido por 20 min. Para la primera mezcla de grafeno e isopropílico hasta formar una suspensión homogénea, y se volvió a llevar a ultrasonido por 20 minutos con la adición del Nafion® hasta que se logró la tinta.
- c) Se depositaron 2  $\mu\text{L}$  de la tinta con ayuda de una micropipeta sobre el soporte de carbón vítreo, abarcando el área geométrica (0.16  $\text{cm}^2$ ), en forma de capa fina obteniendo una película delgada y homogénea.
- d) Se limpiaron los residuos circundantes de la tinta y el electrodo preparado se dejó secar por 1 h a temperatura ambiente, protegiéndolo en un recipiente cerrado.

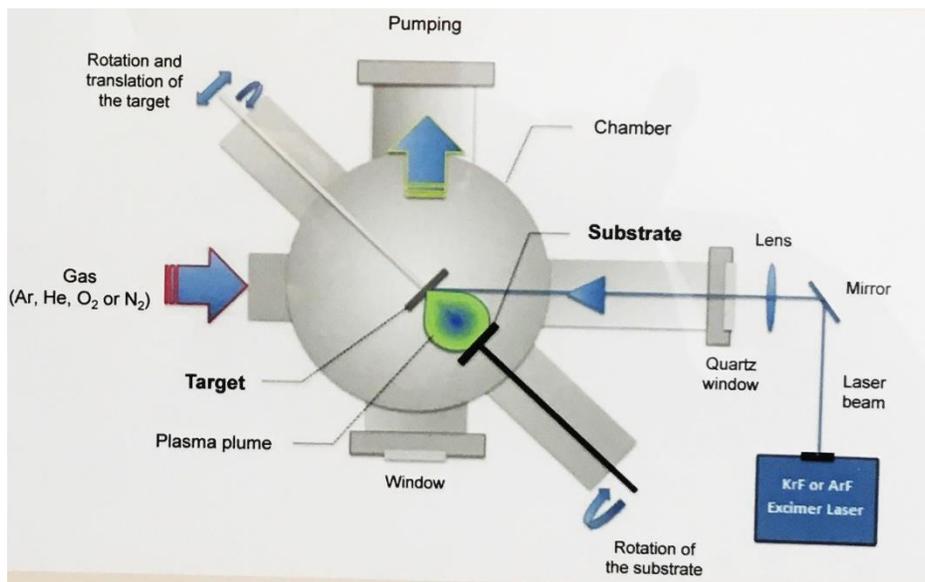
### **2.2.2. Deposición del compuesto bimetálico**

Para la deposición de estos materiales se usaron dos targets de Pt (99.99%) y Ag (99.99%) de Kurt J Lesker Co. y una placa de Carbón Vítreo (GCP, SPI supplies, modelo Glass 22) de 3.3 mm de ancho la cual se cortó en placas de 4 x 4 mm.

Los depósitos se llevaron a cabo en un equipo PLD de haz único, con pulsos de laser de KrF de  $\lambda = 258\text{nm}$ , con un ancho de pulso de 17 ns, frecuencia de 40 Hz y una fluencia de 4 J/cm<sup>2</sup>.

Antes de cualquier deposito la cámara del equipo PLD se evacuó al vacío con una turbo bomba ( $4 \times 10^{-5}$  Torr). Se colocaron las piezas a depositar en el sustrato a una distancia de 5 cm del Target, y se mete He a la cámara a una presión de 2 y 0.5 Torr para Pt y Ag respectivamente. Se precedió a limpiar el target con 10,000 pulsos de laser sobre el target en rotación, y tapando el sustrato. Una vez limpio se rota también el sustrato para lograr un depósito uniforme. (Abrego-Martínez et al., 2017)

Se usaron 40,000 y 30,000 pulsos de láser para Pt y Ag respectivamente.



### 2.2.3. Montaje electroquímico

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de 3 compartimientos de vidrio Pyrex. La celda estuvo provista de tres electrodos, un electrodo de trabajo como se describió anteriormente, un electrodo de referencia de Ag/AgCl, 3 M KCl ( $E=0.210$  V/ENH), y un electrodo auxiliar de Pt. Como electrolito se utilizó una solución de KOH (0.5 M KOH, Fisher chemical, 85.8%), preparada con agua desionizada.

Previo a los experimentos electroquímicos la solución electrolítica se desoxigenó con nitrógeno de alta pureza para la activación del electrodo de trabajo y posteriormente se saturó con oxígeno de alta pureza durante 20 minutos para los estudios de reacción de reducción del oxígeno.

En cuanto a la activación de los materiales y la reacción de reducción de oxígeno se llevó a cabo la misma metodología que con los depósitos electroquímicos.

#### 2.2.4. Prueba en celda de combustible

Para estas pruebas se usó un sistema de celda de combustible con respiradero como se muestra en la FIGURA 2

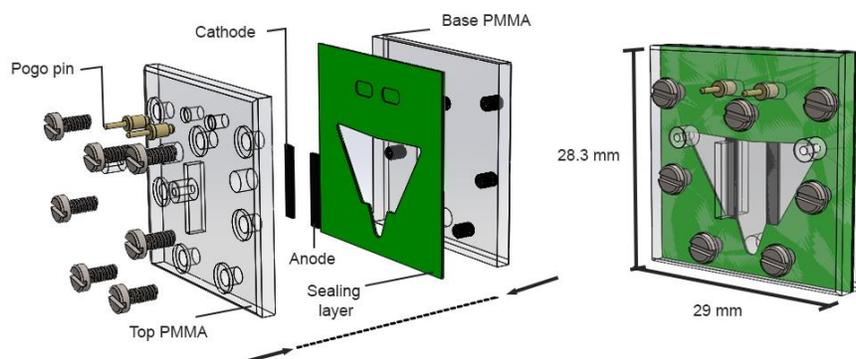


FIGURA 2: Celda de combustible con respiradero

### 3. ELECTROQUÍMICA

#### 3.1. PLATINO

##### 3.1.1. PERFIL ELECTROQUÍMICO DE Pt

La respuesta electroquímica del Pt en medio ácido (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), en la FIGURA 3 se muestran las respuestas electroquímicas del K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. El potencial inicial fue 0.59 V, el cual es el potencial de circuito abierto de este sistema. Durante el barrido en dirección catódica, se observa un cambio de pendiente a 0.32 V debido a la reducción de [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>/Pt.



Por lo que, el pico catódico observado en 0.23 V (pico A) está asociado a la reducción de platino. Los picos B, C, D y E corresponden a la región de adsorción y desorción de hidrógeno en el platino depositado. En dirección anódica en 0.27 V se muestra un cruce durante el barrido, el cual es característico de los procesos de nucleación y crecimiento (Anuar, Ho, Tan, & Atan, 2008).

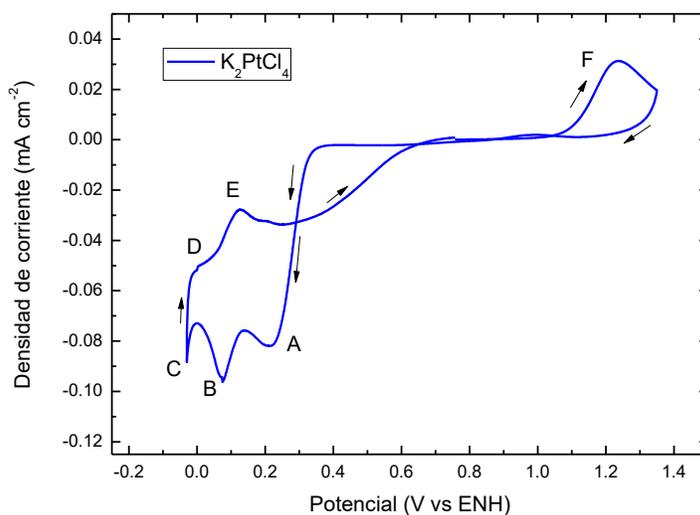


FIGURA 3: Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (v= 20 mV s<sup>-1</sup>)

En la FIGURA 4 podemos ver el segundo ciclo de los perfiles electroquímicos de Pt sobre los soportes de Grafeno y Vulcan, se pueden observar en 1.01 V y 0.78 V los picos asociados a la formación y reducción de óxidos de platino (Arjona et al., 2014). Asimismo, se observa un pico en 0.40 V, el cual se atribuye a la reducción de iones de platino sobre el platino previamente depositado.

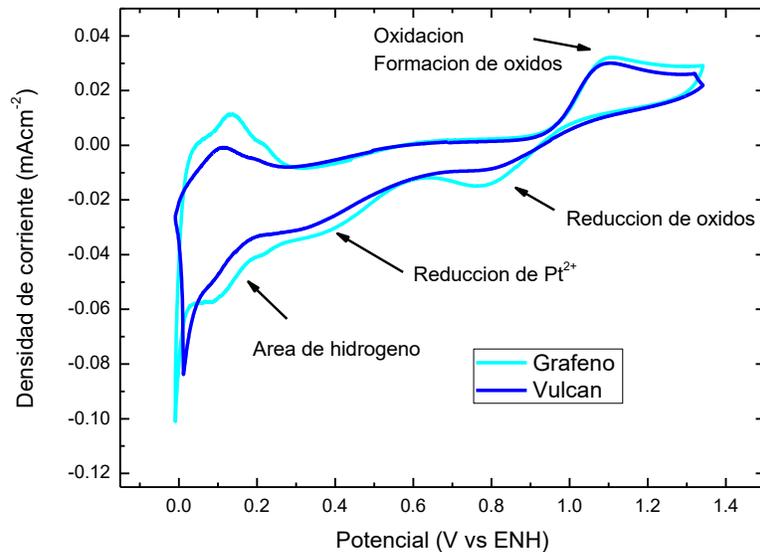


FIGURA 4: Comparación de perfiles de Pt en soportes de Vulcan y Grafeno

### 3.1.2. DEPÓSITO DE Pt/VULCAN

Para este estudio se utilizó una celda convencional de 3 electrodos, un electrodo de grafito como electrodo auxiliar, un electrodo de Calomel KCl sat como electrodo de referencia y un electrodo de trabajo de CV el cual ha sido modificado con carbón Vulcan.

Este estudio cronoamperométrico se llevó a cabo con la finalidad de analizar y controlar la electrodeposición de Pt sobre el soporte de vulcan. En la FIGURA 5 se muestra una serie de transitorios de densidad de corriente obtenidos a diferentes potenciales a lo largo del Pico A. A tiempos menores de 0.5 s los transitorios muestran una caída de corriente asociada a un proceso de adsorción (Holzle, M.H., 1994). A continuación se observa un máximo de corriente y después el transitorio se aproxima a la corriente límite de difusión de un electrodo plano. Este comportamiento está asociado a un proceso de crecimiento y nucleación 3D (García-Rodríguez, Mendoza-Huizar, Rios-Reyes, & Alatorre-Ordaz, 2012).

Por otro lado, se encontró que a potenciales cercanos donde se encuentra la corriente máxima del pico A, se alcanza más rápido la corriente límite, es decir, la electrodeposición es poco controlable y toda la superficie se recubre de Pt. Asimismo, a 0.04 V la electrodeposición apenas comienza, esto genera que la cantidad de partículas depositadas sea menor y no sea capaz de participar en un proceso electrocatalítico de manera eficiente. Sin embargo, a 0.09 V el Pt ya se ha reducido y depositado en mayor cantidad, pero no ha alcanzado la zona de corriente límite. Esto se traduce en partículas de menor tamaño y distribución homogénea sobre la superficie del electrodo (Li & Wang, 2010).

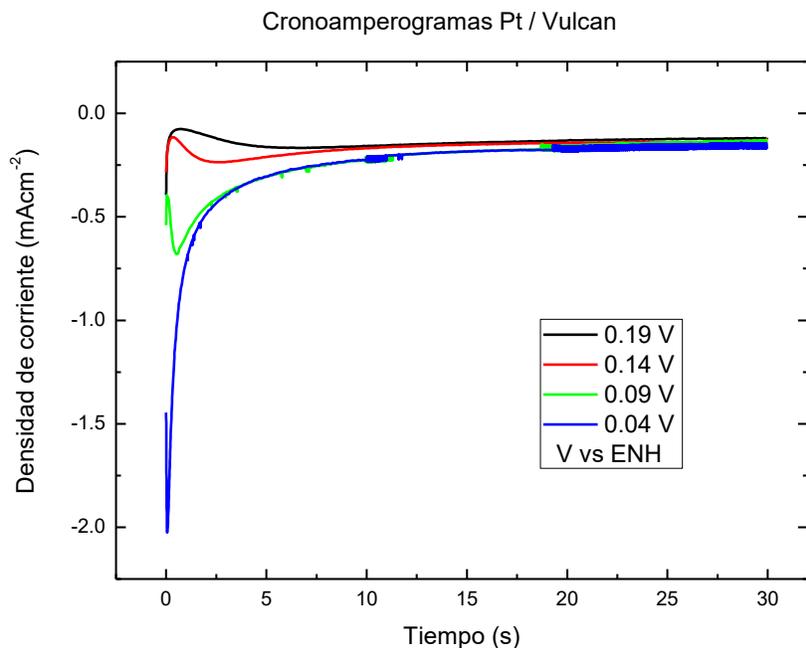


FIGURA 5: Cronoamperogramas de  $K_2PtCl_4$  5 mM en Vulcan a distintos potenciales, durante 30 segundos.

### 3.1.3. PERFILES DE LOS DEPOSITOS DE Pt/Vulcan

En la FIGURA 6 se muestran los voltamperogramas obtenidos de los depósitos de Pt en 0.5 M  $H_2SO_4$  a 20 mV s<sup>-1</sup> sobre el electrodo modificado con vulcan. Se muestran los 4 depositos, esto se hizo con el objetivo de comparar los perfiles electroquímicos de los depósitos. Se puede observar la diferencia del depósito entre el potencial 0.191 V y 0.041 V vs ENH, después de este último comienza la evolución de hidrógeno en el sistema y por ello se toma este como límite. Como se observó en los cronoamperogramas el depósito incrementa a medida que el potencial descende. Para poder seleccionar el depósito a usar se calcularon las áreas electroactivas, esta área se calculó justo entre la zona doble-capa en donde tienen lugar los procesos capacitivos y de la zona de evolución del hidrogeno. La metodología para realizar estos cálculos pueden observarse en los anexos.

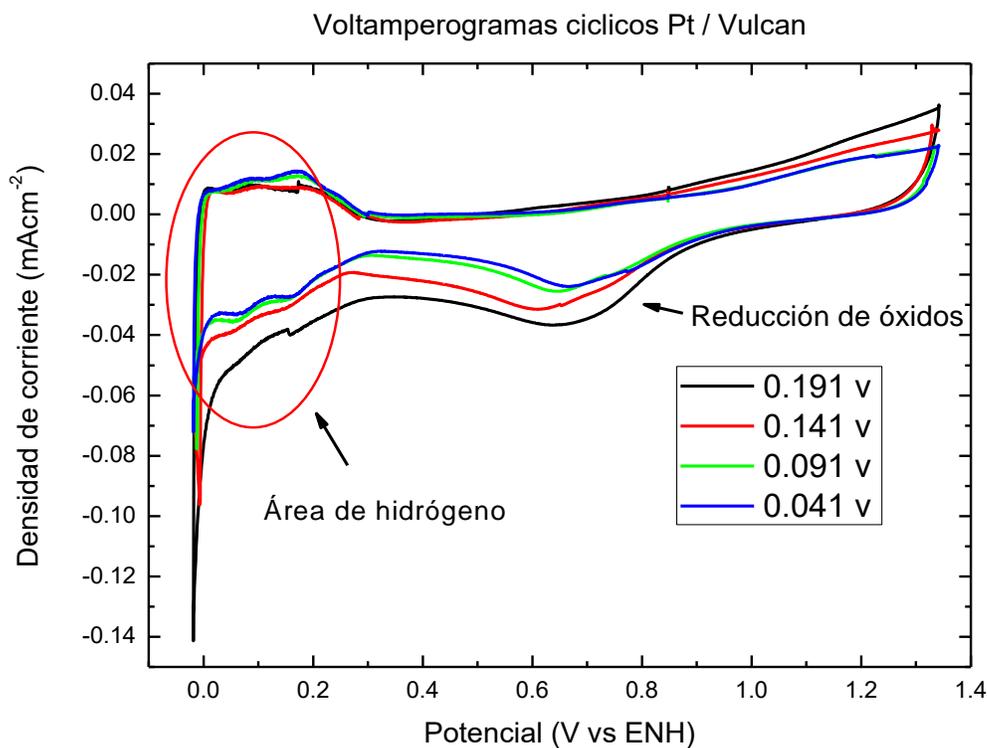


FIGURA 6: Voltamperogramas cíclicos posteriores a los depósitos de Pt / Vulcan (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\nu=20$  mV s<sup>-1</sup>).

### 3.1.4. DEPÓSITO DE Pt / GRAFENO

Para este estudio se utilizó una celda convencional de 3 electrodos, un electrodo de grafito como electrodo auxiliar, un electrodo de Calomel KCl sat como electrodo de referencia y un electrodo de trabajo de CV el cual ha sido modificado con grafeno.

Al igual que con el carbón vulcan se depositó Pt sobre grafeno en los potenciales que indico el pico de reducción del perfil electroquímico. En la FIGURA 7 se muestra una serie de transitorios de densidad de corriente obtenidos a diferentes potenciales a lo largo del Pico A. Al igual que con los depósitos de Pt sobre vulcan vemos que a tiempos menores de 0.5 s los transitorios muestran una caída de corriente asociada a un proceso de adsorción (Holzle, M.H., 1994). A continuación se observa un máximo de corriente y después el transitorio se aproxima a la corriente límite de difusión de un

electrodo plano. Este comportamiento está asociado a un proceso de crecimiento y nucleación 3D (García-Rodríguez et al., 2012).

A 0.04 V el Pt ya se ha reducido y depositado en mayor cantidad, pero no ha alcanzado la zona de corriente límite. Esto se traduce en partículas de menor tamaño y distribución homogénea sobre la superficie del electrodo (Li & Wang, 2010)

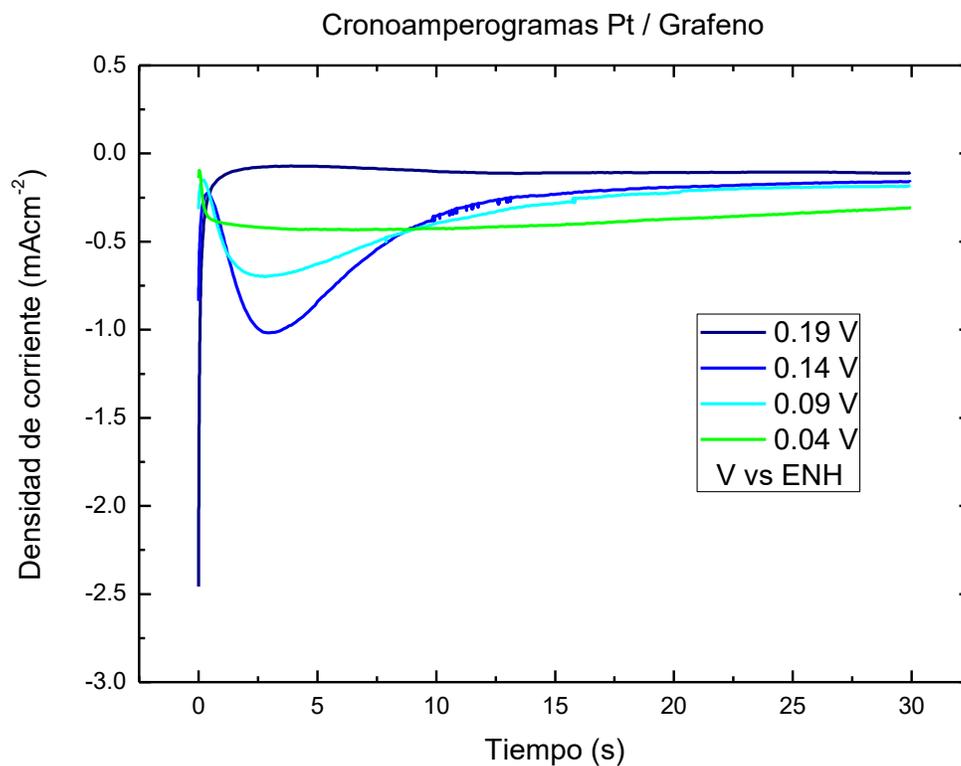


FIGURA 7: Cronoamperogramas de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> 5 mM en Grafeno a distintos potenciales, durante 30 segundos.

### 3.1.5. PERFILES DE LOS DEPÓSITOS DE Pt/G

A diferencia del carbón vulcan, el grafeno muestra un incremento considerable del área electroactiva, y al igual se tomaron los potenciales de 0.04 V a 0.19 V vs ENH, y este último como límite. En la FIGURA 8 Se muestran los perfiles de los depósitos de Pt sobre el soporte de grafeno, a diferencia de los depósitos en soporte vulcan, se pueden observar incrementos en las densidades de corriente, atribuidos al incremento de sitios activos otorgados por la morfología del soporte de grafeno, también se puede observar una diferencia de 0.2 V en el potencial en donde comienza la reducción de Pt, en donde se muestra un potencial de 0.9 V y 0.7 V para vulcan y grafeno respectivamente.

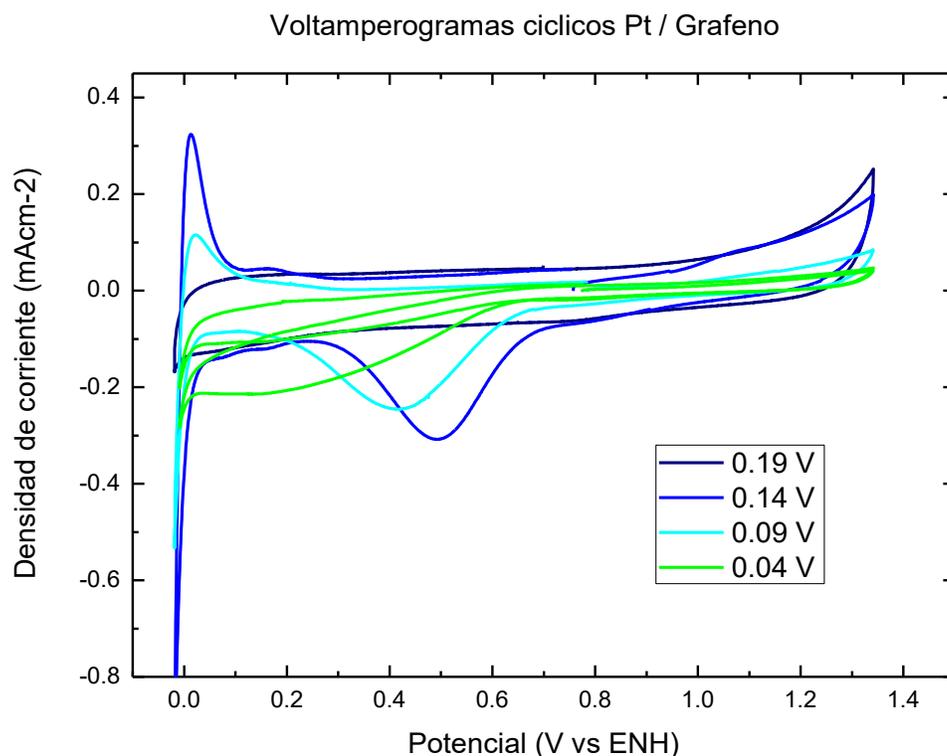


FIGURA 8: Voltamperogramas cíclicos posteriores a los depósitos de Pt/Grafeno (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, v= 20 mV s<sup>-1</sup>).

### 3.1.6. SELECCIÓN DE ELECTRODEPOSITO

Para la selección del electrodepósito para ser usado como catalizador en la reacción de reducción de oxígeno fue necesario realizar los cálculos pertinentes de sus áreas electroactivas y seleccionar el de mayor área de depósito sobre los soportes. En la Tabla 1 puede observarse como el depósito Pt/Vulcan (0.04 V vs. ENH) y Pt/G (0.09 V vs. ENH) obtuvieron las mayores áreas.

Tabla 1.- Cálculos de las áreas electroactivas de los depósitos de Pt/Vulcan y Pt/G

Pt (vs. ENH) / Vulcan	Integral	X1 (vs. ENH)	Y1	Área
(0.19 v)	3.509e-3 mAV	0.321 V	7.854e-3 mA	0.23 cm <sup>2</sup>
(0.14 v)	3.110e-3 mAV	0.284 V	6.497e-3 mA	0.30 cm <sup>2</sup>
(0.09 v)	3.887e-3 mAV	0.312 V	6.545e-3 mA	0.43 cm <sup>2</sup>
(0.04 v)	4.036e-3 mAV	0.318 V	6.495e-3 mA	0.46 cm <sup>2</sup>
Pt (vs. ENH) / Grafeno	Integral	X1 (vs. ENH)	Y1	Área
(0.19 v)	5.808e-3 mAV	0.262 V	0.02217 mA	0.16 cm <sup>2</sup>
(0.14 v)	5.633e-3 mAV	0.262 V	0.0215 mA	0.25 cm <sup>2</sup>
(0.09 v)	6.223e-3 mAV	0.333 V	0.0186 mA	0.59 cm <sup>2</sup>
(0.04 v)	0.0105 mAV	0.324 V	0.0326 mA	0.23 cm <sup>2</sup>

### **3.1.7. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA**

Por medio de la caracterización electroquímica de los materiales es posible conocer los parámetros cinéticos y el mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno. Estos parámetros deben de estar dentro de intervalos definidos para que un material sea considerado como un buen electro catalizador para RRO.

### **3.1.8. ACTIVACION DE MATERIALES**

La activación de los electrodos del catalizador sintetizado tiene como objetivo, aumentar mediante el proceso de reducción-oxidación de la superficie, las propiedades electrocatalíticas de los materiales mediante la eliminación de capas de óxido, oxígeno molecular e impurezas adsorbidas en la superficie del electrodo, los cuales pueden ser adsorbidos por el material durante la preparación y manejo del electrodo. Además, durante el proceso de activación, se lleva a cabo una reestructuración de la superficie a escala atómica que estabiliza el material de estudio y un aumento de la actividad de los catalizadores hacia la RRO. La activación de los materiales se llevó a cabo por Voltamperometría cíclica (VC). Es importante mencionar que un material no activado presenta respuestas pobres en los experimentos de electro de disco rotatorio (EDR), además las densidades de corriente obtenidas son menores y menos reproducibles.

El proceso de activación se llevó a cabo con el electrolito desoxigenado mediante el burbujeo de nitrógeno y con el electrodo de trabajo, estático. Las gráficas que se muestran en la FIGURA 9 están referidas a la densidad de corriente expresada en función de área electroactiva del electrodo de trabajo. Para el sistema de Pt/Vulcan se observa un pico en el intervalo entre 0.00 y -0.1 V vs ENH y para Pt/G se observa un pico entre 0.00 y -0.15 V vs ENH. Estas señales pueden atribuirse a la reducción de oxígeno, óxido e impurezas adsorbidas en la superficie del material y a la modificación electroquímica de la superficie expuesta.

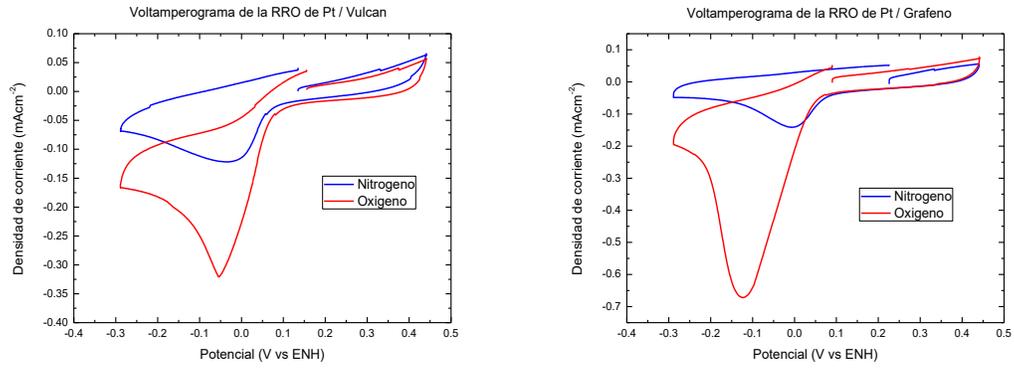


FIGURA 9: Reducción de oxígeno de Pt/Vulcan y Pt/Grafeno

Como puede observarse en la FIGURA 10 en el sistema de Pt/G incrementa su densidad de corriente significativamente en comparación de Pt/Vulcan en casi un 100 % de  $-0.07 \text{ mAcm}^{-2}$  a  $-0.14 \text{ mAcm}^{-2}$ . Esto puede deberse a que el grafeno por poseer un tamaño de partícula nanométrico es posible que aporte una gran cantidad de sitios activos.

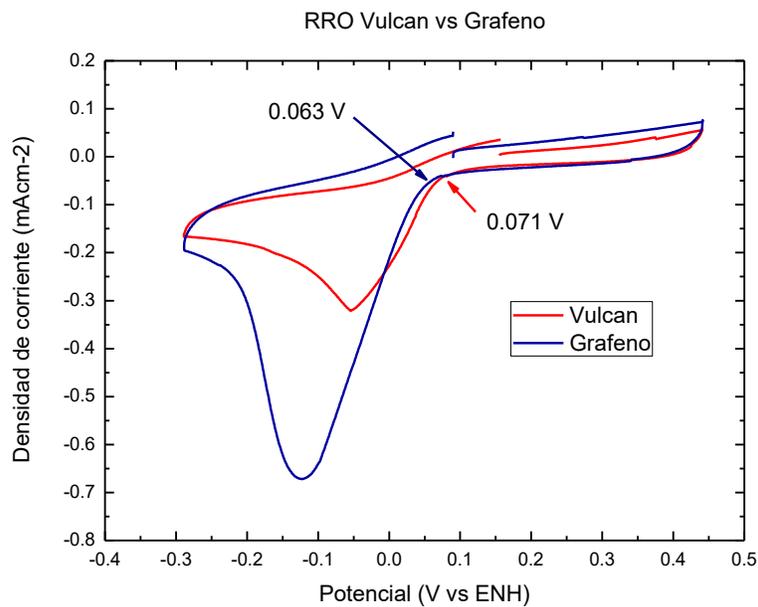


FIGURA 10: Voltamperograma comparativo de la RRO en Vulcan y G

En este gráfico podemos observar los potenciales de la RRO en ambos sistemas, se aprecia como el sistema en Vulcan tiene un menor potencial de reducción que el grafeno.

### **3.1.9. VOLTAMPEROMETRÍA DE DISCO ROTATORIO**

Después del proceso de activación, se llevó a cabo el estudio de la reacción de reducción de oxígeno por medio de la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio (EDR), para lo cual, el electrolito se saturó con O<sub>2</sub> por 20 minutos, hasta alcanzar un valor estable de potencial a circuito abierto (OCP). Esta experimentación se realizó a temperatura ambiente, a velocidades de rotación de 100, 400, 900, 1600 y 2500 rpm, y a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup>. Entre cada experimento a las diferentes velocidades de rotación, la solución se saturó con O<sub>2</sub> por 5 minutos para permitir que los sistemas llegaran al OCP constante y estable y durante cada experimento se mantuvo una atmósfera de oxígeno por encima de la solución.

La técnica de EDR nos permite obtener el coeficiente de difusión, para un estado cuasi-reversible, como se puede observar en la FIGURA 11, el proceso de reducción que tiene el oxígeno en solución a distintos rpm.

### 3.1.10. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA RRO

El platino es uno de los materiales más utilizados para la RRO, al igual que tiene la capacidad para oxidar ciertos alcoholes. En la FIGURA 11 observamos los experimentos que se realizaron en solución de 1M KOH saturada de oxígeno a velocidades de 100, 400, 900, 1600 y 2500 rpm, para los materiales Pt/Vulcan y Pt/G en las FIGURA 11a y FIGURA 11b respectivamente.

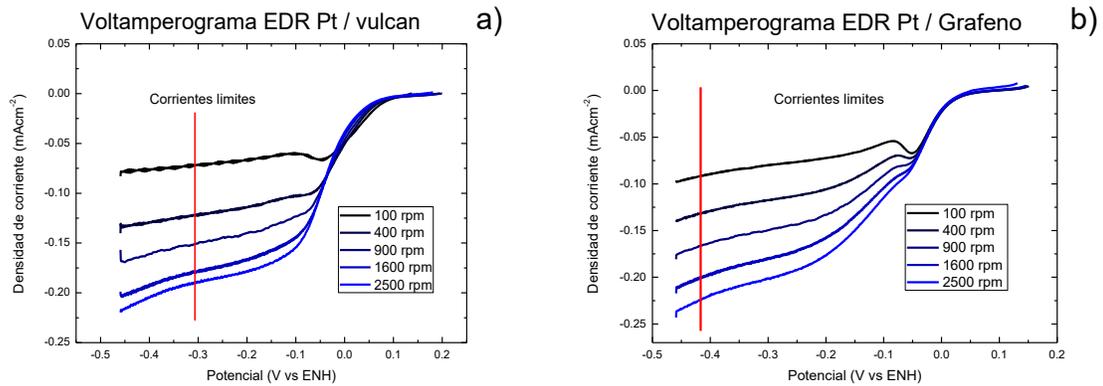


FIGURA 11: Voltamperogramas EDR de la RRO en 1M KOH + O<sub>2</sub> para a) Pt/Vulcan y b) Pt/G ( $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ )

A partir de estas curvas, se observa que el potencial de inicio de la RRO para Pt/V en 0.06 V vs ENH. Por otro lado, para el catalizador Pt/V la RRO comienza en 0.02 V vs ENH.

### 3.1.11. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE ELECTRONES TRANSFERIDOS

Para evaluar la transferencia multielectrónica de carga en la RRO con el electrodo, se trazó una gráfica de Koutecky-Levich. La FIGURA 12 presenta la linealidad y paralelismo. En esta gráfica, se observa que, para el sistema con Pt, la RRO sigue una trayectoria preferentemente, vía 4 electrones para la formación directa de agua.

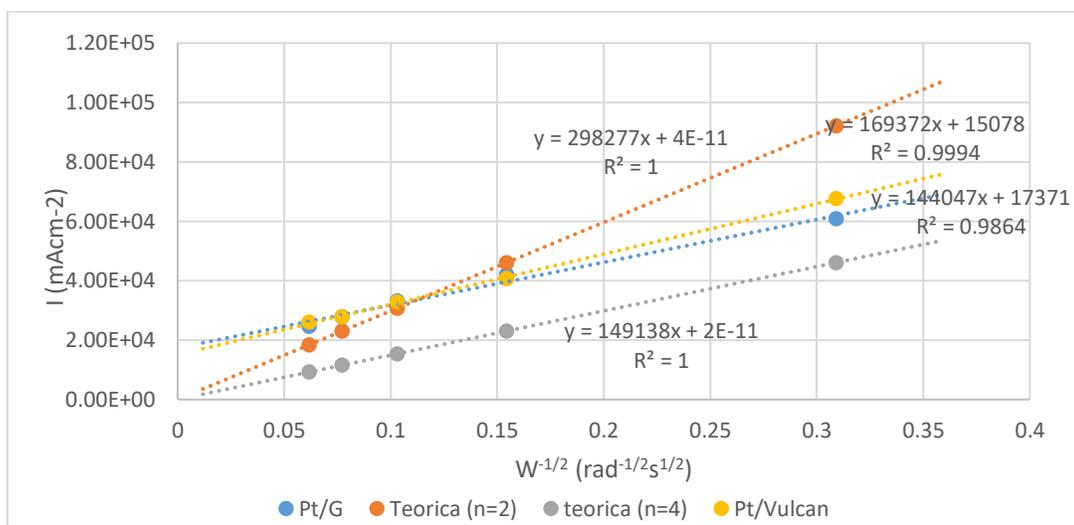


FIGURA 12 Determinación de n electrones transferidos para la RRO en los materiales sintetizados.

## 3.2. PLATA

### 3.2.1. PERFIL ELECTROQUÍMICO DE Ag

La respuesta electroquímica de Ag en medio ácido ( $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) se muestra en la FIGURA 13. En donde se puede observar un pico de reducción A en dirección catódica alrededor de  $0.50 \text{ V vs ENH}$ , el cual se asocia a la reducción de Ag. En dirección anódica aparece un pico de formación de óxido B en el potencial  $0.63 \text{ V vs ENH}$ .

En la muestra de  $\text{AgNO}_3$  se señala el pico de reducción en los que se pueden realizar los electrodepósitos de Ag. Estos potenciales van desde  $0.50 \text{ V}$  hasta  $0.53 \text{ V vs ENH}$ . Sin embargo, después de las pruebas de depósito solo se obtuvo buenos resultados en el rango de  $0.50 \text{ V}$  a  $0.53 \text{ V vs. ENH}$ .

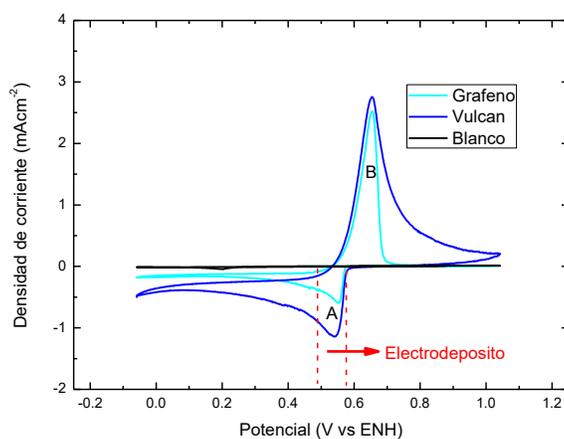


FIGURA 13: Comparación de perfiles de Ag en soportes de Vulcan y Grafeno en medio ácido  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

### 3.2.2. DEPÓSITO DE Ag/VULCAN

Se realizaron un total de 4 cronoamperometrías con sus respectivos perfiles electroquímicos en medio ácido de los depósitos de Ag, desde 0.50 V hasta 0.53 V vs ENH con intervalos de 0.01 V entre cada cronoamperometría. Los cuales se muestran en la FIGURA 14. En donde se muestra la nucleación del depósito, crecimiento, saturación y una segunda etapa de crecimiento. En donde se puede observar que el Ag tiene distintos comportamientos, sin embargo, en un análisis de los depósitos se optó por el depósito de 0.53 V vs ENH ya que tenía una mejor respuesta electroquímica a la RRO.

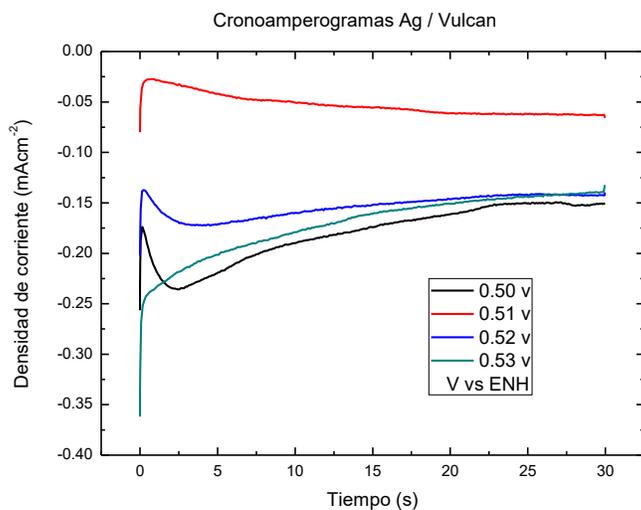


FIGURA 14 : Cronoamperogramas de AgNO<sub>3</sub> 5 mM en Vulcan a distintos potenciales, durante 30 segundos.

### 3.2.3. PERFILES DE LOS DEPÓSITOS Ag/VULCAN

En la FIGURA 15 se muestran los respectivos voltamperogramas cíclicos de los 4 depósitos en los cuales se puede observar que los picos de oxidación de Ag de 0.50 V y 0.53 V vs ENH son los de mayor incremento.

En esta figura se aprecia la diferencia del depósito entre el potencial 0.50 V y 0.53 V vs ENH, se puede observar como el depósito de 0.53 V vs ENH comienza a cambiar el perfil, por ello se decidió tomar ese potencial como límite.

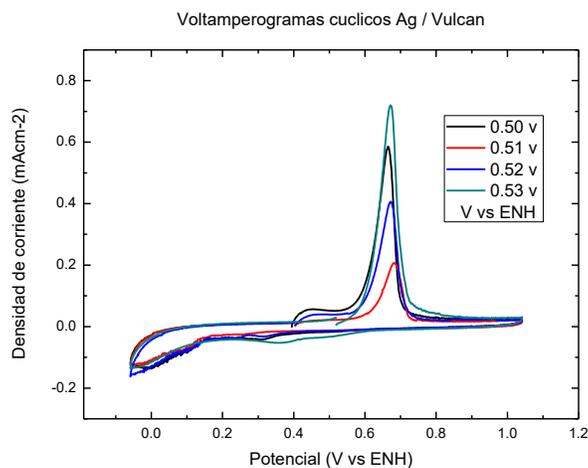


FIGURA 15: Voltamperogramas cíclicos posteriores a los depósitos de Ag / Vulcan ( $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) en 0.5 M KOH.

### 3.2.4. DEPÓSITOS DE Ag / GRAFENO

Al igual que con el soporte de vulcan se realizaron un total de 4 cronoamperometrías con sus respectivos perfiles electroquímicos en medio ácido de los depósitos de Ag, desde 0.50 V hasta 0.53 V vs ENH con intervalos de 0.01 V entre cada cronoamperometría. Los cuales se muestran en la FIGURA 16.

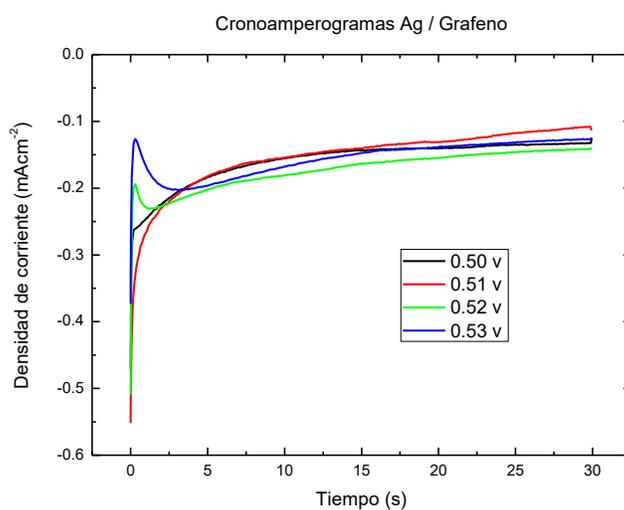


FIGURA 16: Cronoamperogramas de AgNO<sub>3</sub> 5 mM en Grafeno a distintos potenciales, durante 30 segundos.

### 3.2.5. PERIFLES DE LOS DEPÓSITOS Ag / GRAFENO

En la FIGURA 17 se muestran los respectivos voltamperogramas cíclicos de los 4 depósitos. A diferencia del soporte de vulcan el soporte de grafeno luce como si volviera capacitivo al sistema, y los potenciales de mayor incremento son 0.50 y 0.51 V vs ENH, sin embargo, en la evaluación el depósito que tuvo mejor eficiencia fue el de 0.53 V vs ENH.

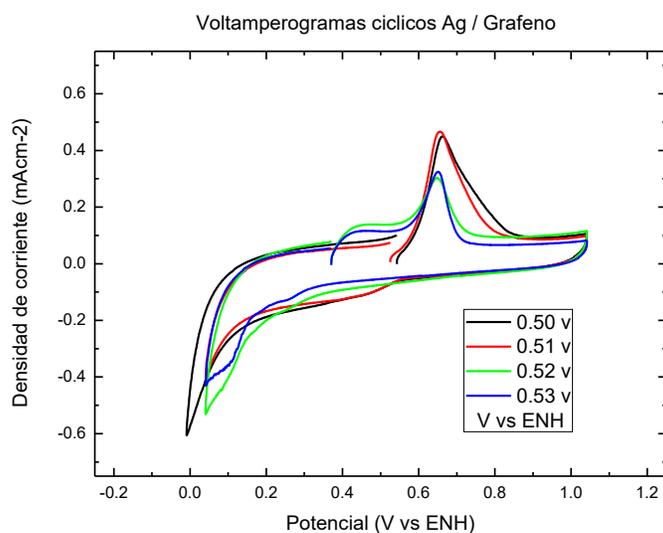


FIGURA 17: Voltamperogramas cíclicos posteriores a los depósitos de Ag / Grafeno ( $v= 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

### 3.2.6. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

Por medio de la caracterización electroquímica de los materiales es posible conocer los parámetros cinéticos y el mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno. En caso distinto con el Pt/Vulcan o Grafeno la diferencia del potencial de reducción de oxígeno es mucho menor con una diferencia de  $-0.002$  V aproximadamente.

Sin embargo, la reacción del compuesto con soporte de grafeno muestra una mejor respuesta en cuanto a la densidad de corriente ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) de más del doble de corriente. Esto puede indicar que el grafeno provee más sitios activos que el soporte vulcan.

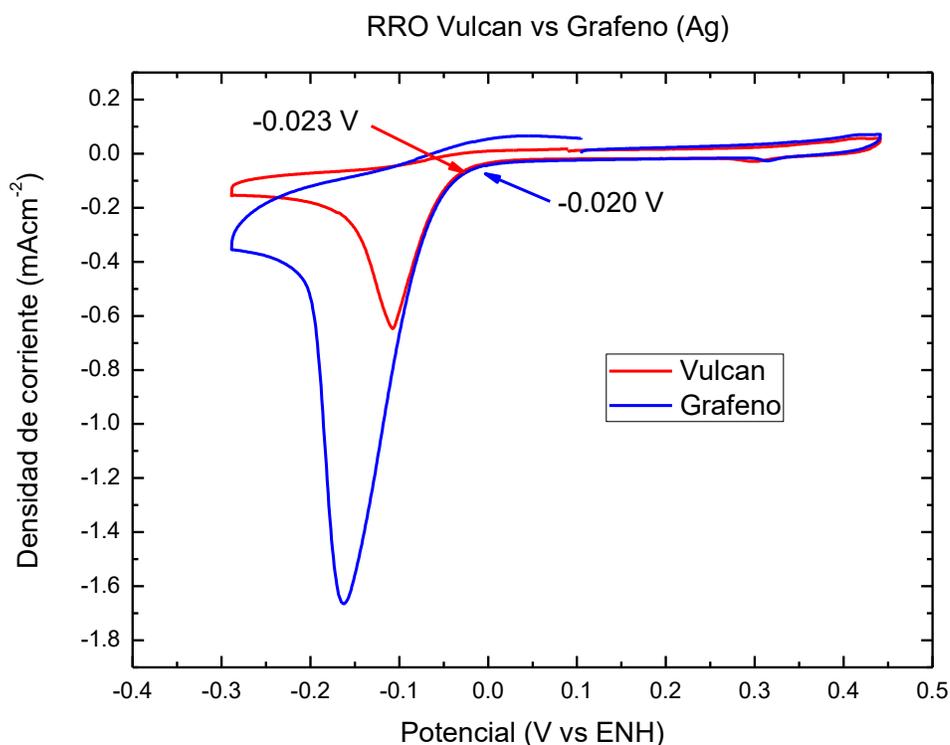


FIGURA 18: Reducción de oxígeno de (Ag) Vulcan vs Grafeno en 0.5 M KOH ( $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ )

### 3.3. PLATA/PLATINO

#### 3.3.1. PERFIL DEL COMPUESTO Ag/Pt

Con la intención de investigar la electrodeposición de plata sobre platino, se realizó un estudio voltamperométrico del sistema  $5 \text{ mM AgNO}_3 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  utilizando el electrodo con nanopartículas de Pt previamente depositadas. En la FIGURA 19 podemos observar la respuesta electroquímica del compuesto Ag/Pt/Vulcan vs Grafeno en medio ácido ( $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) en donde se muestra que se favorece al depósito de Ag ya que podemos observar como en su superficie se observa un pico mayor (A) de oxidación de Ag ( $0.65 \text{ V}$ ) que de Pt ( $1.08 \text{ V}$ ).

En el caso del grafeno se observa como el sistema se vuelve más capacitivo, ya sea por el incremento de sitios activos o se pueden estar generando clúster en la superficie del electrodo, es decir, el grafeno está funcionando como una esponja la cual deja vacancias en el soporte.

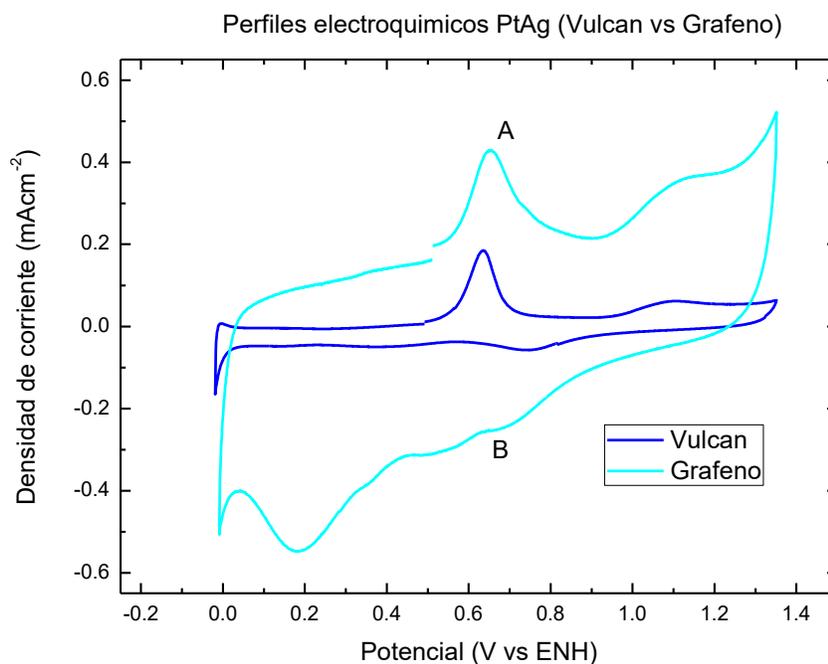


FIGURA 19: Perfil electroquímico Ag/Pt / Vulcan vs Grafeno

### 3.3.2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA RRO PARA LOS COMPUESTOS Ag/Pt

#### 3.3.2.1. VOLTAMPEROMETRÍA DE DISCO ROTATORIO

En la FIGURA 20 observamos los experimentos que se realizaron en solución de 1M KOH saturada de oxígeno, a velocidades de 100, 400, 900, 1600 y 2500 rpm, para los materiales Ag/Pt/V y Ag/Pt/G en la FIGURA 20a y FIGURA 20b respectivamente.

A partir de estas curvas, se observa que el potencial de inicio de la RRO para Pt/V en 0.29 V vs ENH. Por otro lado, para el catalizador Pt/V la RRO comienza en 0.02 V vs ENH

Cuando se evaluaron los compuestos bimetálicos se observó una diferencia de 0.27 V entre Ag/Pt/V y Ag/Pt/G. este cambio es provocado por la capa de plata, la cual afecta la actividad catalítica de platino.

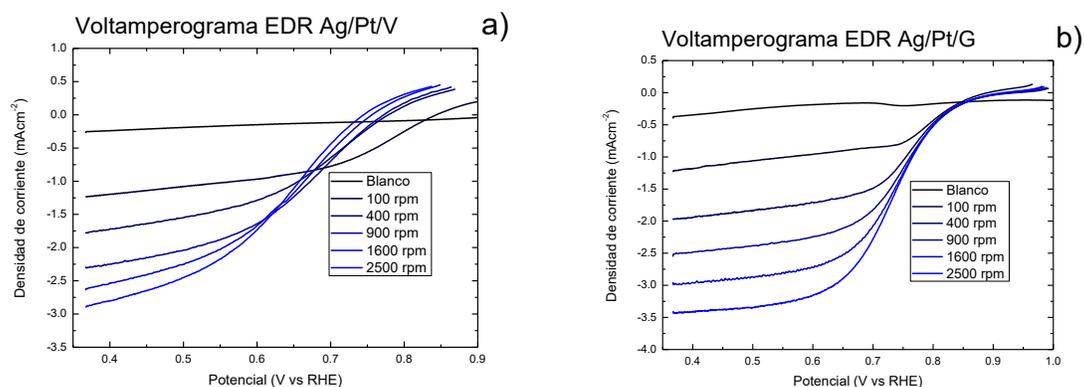


FIGURA 20: Voltamperogramas EDR de la RRO en 1M KOH + O<sub>2</sub> para a) Pt/Vulcan y b) Pt/G ( $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ )

A partir de estos voltamperogramas, se utilizaron las densidades de corriente límites para construir los gráficos de Levich, los cuales se muestran en la *FIGURA 21*. Las gráficas teóricas para la RRO mediante transferencia de dos y cuatro electrones fueron calculadas utilizando la ecuación de Levich.

$$|i_L| = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/6}C^*$$

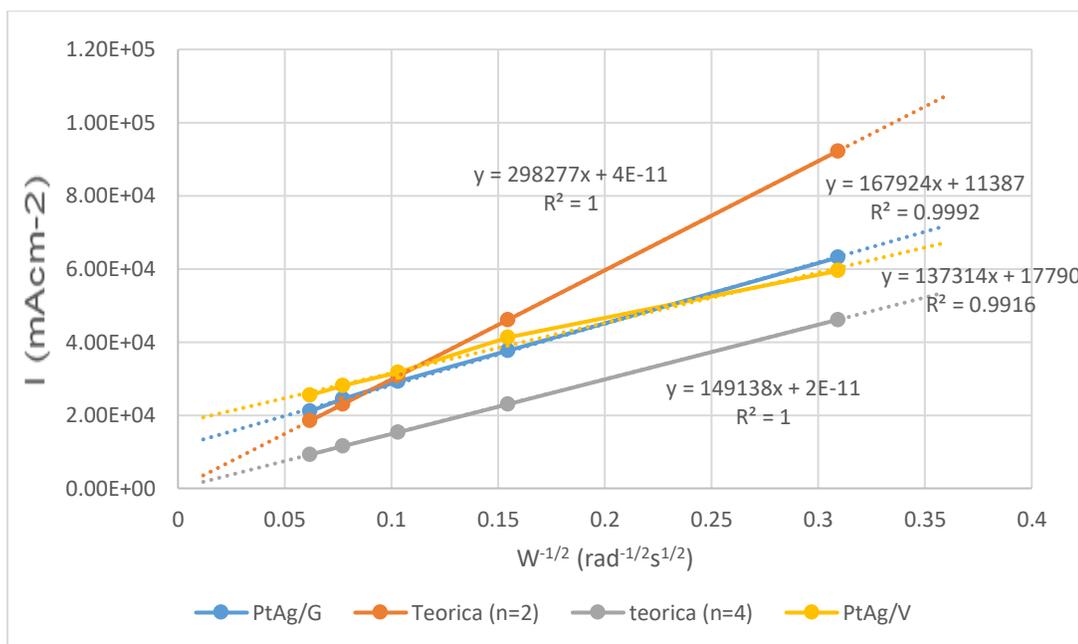


FIGURA 21: Determinación de n electrones transferidos para la RRO en los materiales sintetizados.

### 3.3.3. ELECTROACTIVIDAD HACIA RRO EN PRESENCIA DE ETOH

Estas pruebas se realizaron por la técnica EDR (Electrodo de Disco Rotatorio) a una velocidad de 1600 rpm, con soluciones de KOH 1 M previamente burbujeadas con oxígeno durante 20 minutos.

En la FIGURA 22a observamos las diferentes reacciones de reducción de oxígeno en todos los materiales sin las adiciones de ETOH. En primera instancia se muestra como el vulcan favorece a las RRO con el depósito de Pt dándole una corriente de -2.5 mA aproximadamente dejando al Pt/Grafeno con -1.6 mA aproximadamente. Sin embargo, el grafeno favorece al nuevo material Ag/Pt incrementando su corriente.

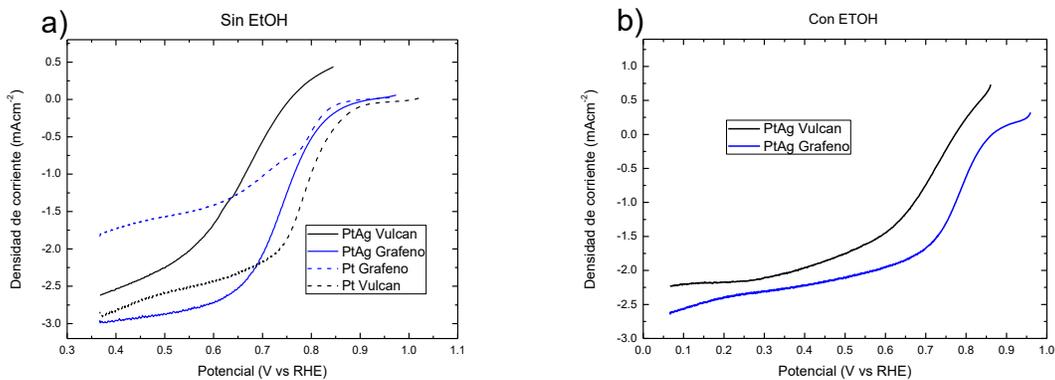


FIGURA 22: Evaluaciones de la RRO en presencia de etanol a 1600 rpm en 1M KOH + O<sub>2</sub> (sat) para a) sin ETOH y b) con ETOH ( $v=5 \text{ mV s}^{-1}$ )

Para la FIGURA 22b se puede observar como el soporte de grafeno tiene un EOC más positivo a diferencia que con el soporte de vulcana si como que el grafeno proporciona una mayor corriente la cual no difiere mucho del de vulcan.

Las FIGURA 23a y FIGURA 23b muestran los voltamperogramas lineales para Ag/Pt/V y Ag/Pt/G respectivamente. Se observa que, en ausencia de etanol, ambos catalizadores promueven la RRO. Sin embargo, cuando se le adiciona etanol al

sistema, para el sistema Ag/Pt/Vulcan se observa una disminución de la corriente límite, así como un desplazamiento negativo en el OCP del sistema. Esto puede deberse a que existe una competencia entre la RRO y la reacción de oxidación del etanol (EOR). Por lo tanto, la EOR es más favorable sobre Ag/Pt/Vulcan que la RRO. A medida que se aumenta la concentración de etanol, el cambio negativo del OCP se incrementa, al igual que la corriente anódica. El potencial de reducción de oxígeno llega a ser hasta 250 mV menor respecto al sistema sin etanol.

Sin embargo, en el caso del compuesto Ag/Pt/G se observa que este mantiene su actividad hacia la RRO aun cuando el etanol está presente. El OCP del sistema prácticamente se mantuvo invariable independientemente de la concentración de etanol, y no se observan corrientes anódicas en las curvas, por lo tanto, es evidente que la EOR no es promovida sobre este material. Cuando se adicionó la concentración más alta, el potencial de reducción de oxígeno disminuyó únicamente 13 mV con respecto al sistema sin etanol.

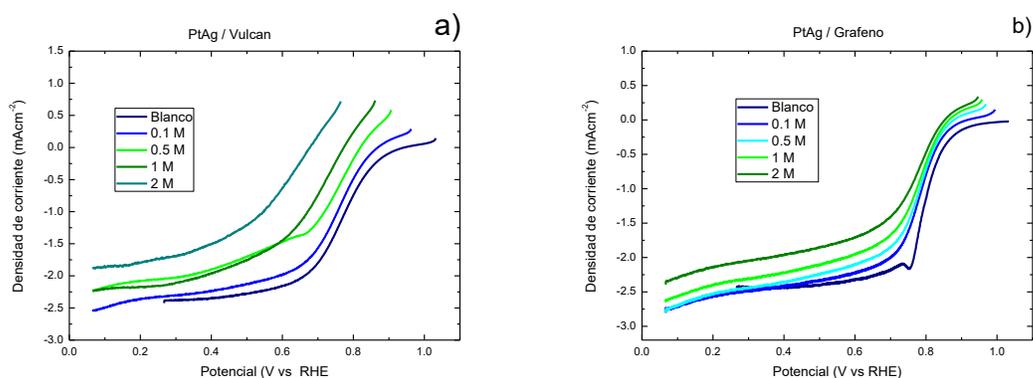


FIGURA 23: voltamperograma lineal de la RRO en presencia de ETOH a 1600 rpm en 1M KOH + O<sub>2</sub> (sat) para a) Ag/Pt/V y b) Ag/Pt/G (V= 5 mV s<sup>-1</sup>)

Es claro que las propiedades de tolerancia son conferidas por el recubrimiento de Ag, sin embargo, es evidente que, aunque la Ag fue depositada de la misma manera con el soporte Vulcan el Grafeno demostró que el incremento de sitios activos ayudó a un mayor desplazamiento de la Ag sobre el soporte, por lo cual se obtuvieron mejores resultados.

### 3.3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La FIGURA 24, FIGURA 25 y FIGURA 26 muestran las imágenes de la vista superior MEB de los materiales Pt, Ag y Ag/Pt sintetizados por vía electroquímica sobre CV modificado con grafeno. La imagen de Pt/G (FIGURA 24) muestra la tinta de grafeno, es posible observar las características de la capa de Pt depositada en la tinta. Esta película presenta una morfología porosa, sin embargo podemos observar una diferenciación entre los depósitos de Pt/G y Pt/V ya que el vulcan posee una morfología más uniforme. Los depósitos de Ag en ambos sustratos muestran una disminución considerable en depósitos de especies (FIGURA 25). En la FIGURA 26 podemos observar como ambas especies Pt y Ag se encuentran depositados en la tinta de grafeno y vulcan de manera homogénea, sin embargo el G posee una morfología porosa por lo cual crea mayor cantidad de sitios activos.

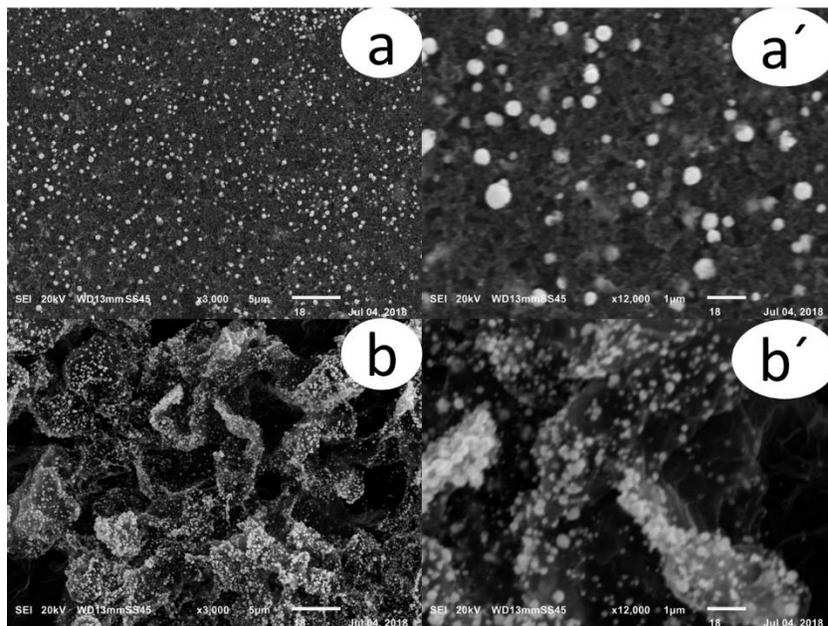


FIGURA 24 Micrografías SEM a) Pt/V x3000 a') Pt/V x12000, b) Pt/G x3000 y b') Pt/G x12000

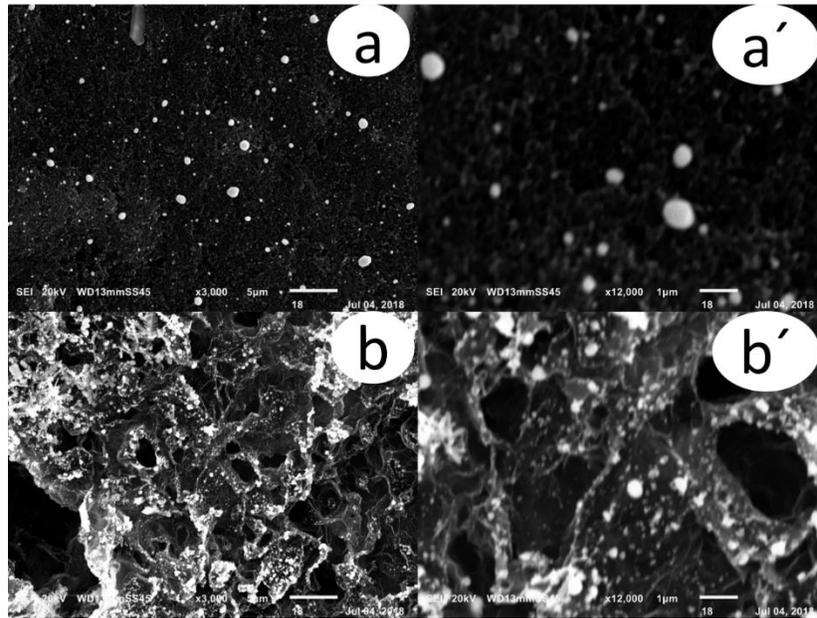


FIGURA 25 Micrografías SEM a) Ag/V x3000 a') Ag x12000, b) Ag/G x3000 y b') Ag/G x12000

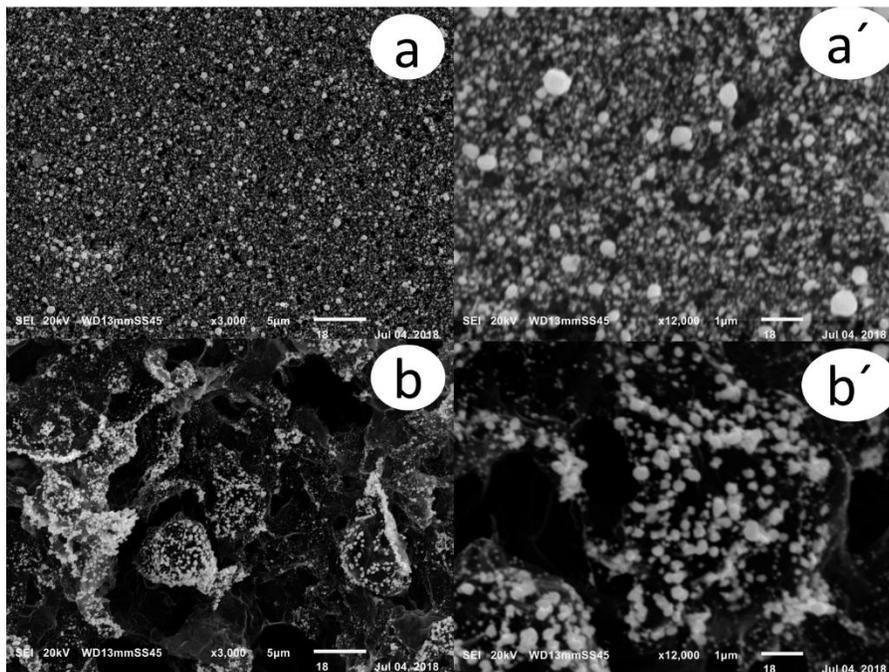


FIGURA 26 Micrografías SEM a) Ag/Pt/V x3000 a') Ag/Pt/V x12000, b) Ag/Pt/G x3000 y b') Ag/Pt/G x12000

## 4. DEPOSICIÓN POR LASER PULSADO

### 4.1. VULCAN

#### 4.1.1. ELECTROQUÍMICA EN KOH

La FIGURA 27 muestra los CV de los materiales Pt/V, Ag/V y Ag/Pt/V, respectivamente. Los CV fueron registrados a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  en una solución  $0.5 \text{ M KOH}$  sin oxígeno. El CV de Pt/V (FIGURA 27a) muestra las características típicas de los electrodos de Pt, incluido la zona de adsorción / desorción del hidrógeno a valores potenciales por debajo de  $-0.4 \text{ V}$ , la formación de óxido de Pt por encima de  $0 \text{ V}$  en dirección anódica y el pico de reducción de óxido de Pt a  $-0.15 \text{ V}$  en dirección catódica (Daubinger P, Kieninger J, 2014). El perfil electroquímico de Ag/V (FIGURA 27b) muestra dos picos anódicos en  $0.35 \text{ V}$  y  $0.49 \text{ V}$ . El primero es asociado a la electroformación de  $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$  de especies complejas solubles mientras que el segundo pico se atribuye a la formación de una capa de  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Kong et al., 2011) en sentido catódico se encuentran dos picos en  $0.19 \text{ V}$  y  $0.15 \text{ V}$  respectivamente, que están relacionados con los procesos en la electroreducción de especies de oxígeno  $\text{Ag}(\text{I})$  (Abd, Rehim, Hassan, Ibrahim, & Amin, 1998). El perfil electroquímico del electrodo Ag/Pt/V se presenta la FIGURA 27c. La estructura bicapa de este material puede ser deducido de este CV. En donde pueden encontrarse las características de Ag y Pt en el voltamperograma en las posiciones exactas con respecto a la FIGURA 27a y FIGURA 27b. Sin embargo, los procesos en Pt, como el pico de reducción de  $\text{PtO}_x$  y la zona del hidrógeno presentan una densidad de corriente ligeramente menor, lo que sugiere que el Pt está recubierto por una capa delgada. Este resultado se ha observado en una capa similar sobre catalizadores de capa (Yu, Lou, Han, Wang, & Zhu, 2012). En contraste, las señales de Ag muestran una mayor densidad de corriente. Esto se debe al depósito sobre la capa de Pt, que tiene una superficie altamente porosa debido a la alta presión de fondo empleada durante la deposición (Youling Wang, 2015)(Fujiwara, 1999) (Villica, 2019), lo que aumenta el área de superficie de Pt y, por lo tanto, aumenta el área disponible para el depósito de Ag.

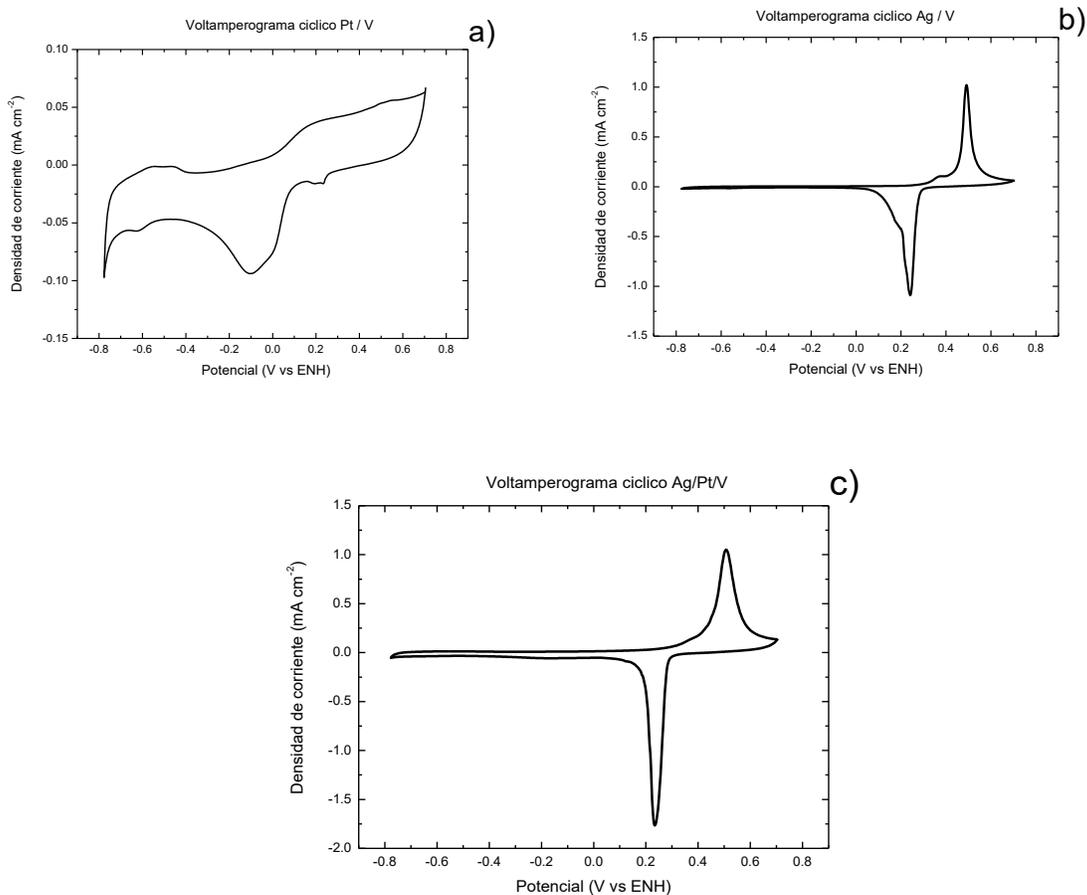


FIGURA 27: Perfiles electroquímicos de a) Pt/V, b) Ag/V y c) Ag/Pt/V, registradas en 0.5 M KOH sin oxígeno A 20  $\text{mV s}^{-1}$  velocidad de escaneo, sobre área geométrica.

#### 4.1.2. ELECTROACTIVIDAD HACIA LA RRO

Las mediciones de EDR se realizaron utilizando los diferentes materiales catalizadores. Las curvas resultantes de RRO en Pt/V, Ag/V y Ag/Pt/V se muestran en las FIGURA 28a, FIGURA 28b y FIGURA 28c, respectivamente. Los voltamperogramas de exploración lineal se registraron a diferentes velocidades de rotación (100, 400, 900, 1600 y 2500 rpm) a una velocidad de escaneo de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  en la ventana de potencial (1.2 V – 0.3 V vs RHE). Se observa que el potencial de inicio de la ORR en Pt/V y Ag/Pt/V tiene prácticamente el mismo valor (0.93 V), aproximadamente 10 mV más positivos que en Ag/V.

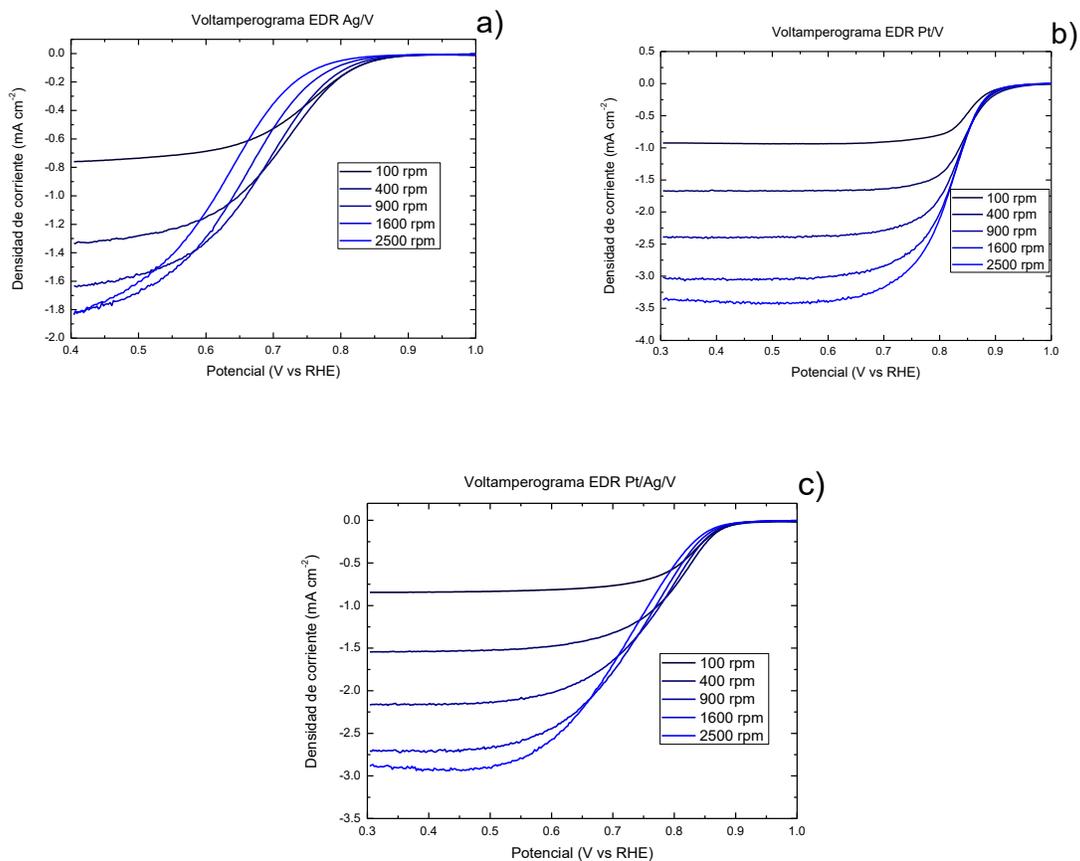


FIGURA 28: Curvas EDR de a) Ag/V, b) Pt/V, c) Ag/Pt/V, adquirido en una solución saturada de O<sub>2</sub> de KOH 0,5 M a 10 mV de velocidad de barrido s<sup>-1</sup>.

A partir de la evaluación por electrodo de disco rotatorio se utilizaron las densidades de corriente límites para construir los gráficos de Levich, los cuales se muestran en la FIGURA 29. Las gráficas teóricas para la RRO mediante transferencia de dos y cuatro electrones fueron calculadas utilizando la ecuación de Levich.

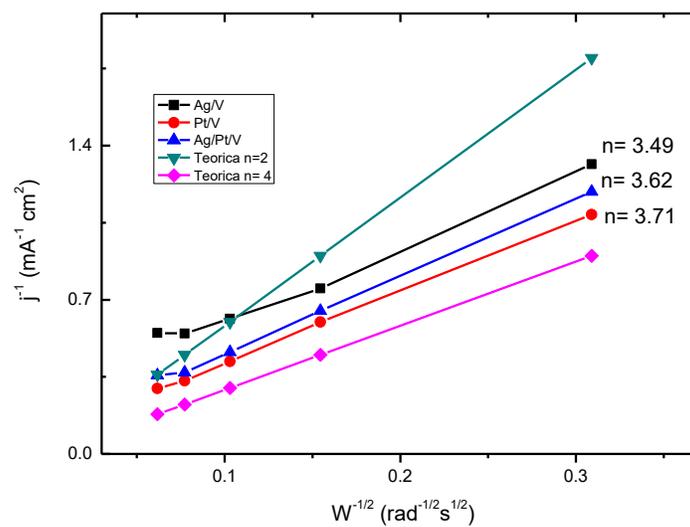


FIGURA 29: Las gráficas K-L de Pt/V, Ag/V, Ag/Pt/V a 0.4 V, construidas a partir de los datos de la Fig. 28

### 4.1.3. ELECTROACTIVIDAD HACIA RRO EN PRESENCIA DE ETOH

Antes de evaluar el rendimiento catalítico de RRO en presencia de EtOH, estudiamos el comportamiento de los diferentes catalizadores hacia la oxidación del etanol. La FIGURA 30a muestra los CV obtenidos en una solución de EtOH 0.1 M libre de oxígeno en KOH 0.5 M. Como se esperaba, el catalizador de Pt/G realiza la reacción de oxidación del etanol (EOR), dando lugar a los picos anódicos típicos en ambas direcciones anódica y catódica (Xu & Liu, 2007). Por otro lado, el CV de la muestra de Ag/G no exhibe corrientes faradaicas en la región donde el etanol la oxidación tiene lugar, lo que significa que Ag/G no está activo para el EOR. Interesante, el EOR se puede observar en el CV de Ag/Pt/G, sin embargo, los picos tienen una densidad de corriente muy pequeña, siendo aproximadamente 1/45 de la mostrada por Pt/G. Estos resultados indican que después de recubrir Pt con Ag, se dificultó la adsorción de etanol. Por lo tanto, la menor actividad catalítica hacia el EOR solo puede atribuirse al recubrimiento poroso de Ag en la capa de Pt. La FIGURA 30b muestra los LSV obtenidos en una solución de EtOH 1 M saturada con oxígeno para estudiar la selectividad a la RRO. Se observa que, en estas condiciones, el EOR es la reacción predominante en Pt/G. A la inversa, en Ag/G y Ag/Pt/G, es la RRO que tiene lugar, aunque el cátodo bicapa realiza la reacción a un potencial más positivo en aproximadamente 90 mV (0.9 V vs RHE). Se informaron resultados similares para un catalizador poroso de núcleo-carcasa (Feng, Yang, Liu, Ye, & Yang, 2014), y más recientemente para una capa sobre la capa  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{CNTs}$  cátodo (Abrego-martínez et al., 2019), ambos con buena actividad RRO y propiedades tolerantes al metanol. En ambos casos, el fenómeno se explicó en términos de los diferentes volúmenes moleculares de oxígeno y etanol y la porosidad del recubrimiento. Este último permite la adsorción de moléculas más pequeñas en el componente central mientras que bloqueando la difusión de moléculas más grandes en la capa exterior. Por lo tanto, en este trabajo, es de suponer que la capa de Ag porosa es capaz de obstaculizar la difusión de moléculas de etanol (54.1 Å), mientras que las moléculas de oxígeno mucho más pequeñas (26.8 Å) pueden difundir a la capa interna de Pt. Cabe destacar que el cátodo de dos capas exhibió tolerancia al etanol a concentraciones más altas

de este alcohol (FIGURA 30c), hasta 2 M sin Cambiando significativamente el potencial de inicio de la ORR, aunque la densidad de corriente experimentó una pérdida del 40%. Las celdas de combustible de etanol directo suelen utilizar soluciones de EtOH 1–2 M (Akhairi & Kamarudin, 2016)(Abdullah, Kamarudin, Hasran, & Masdar, 2015). Por lo tanto, es interesante probar las capacidades de este cátodo de etanol altamente tolerante en una celda de combustible real.

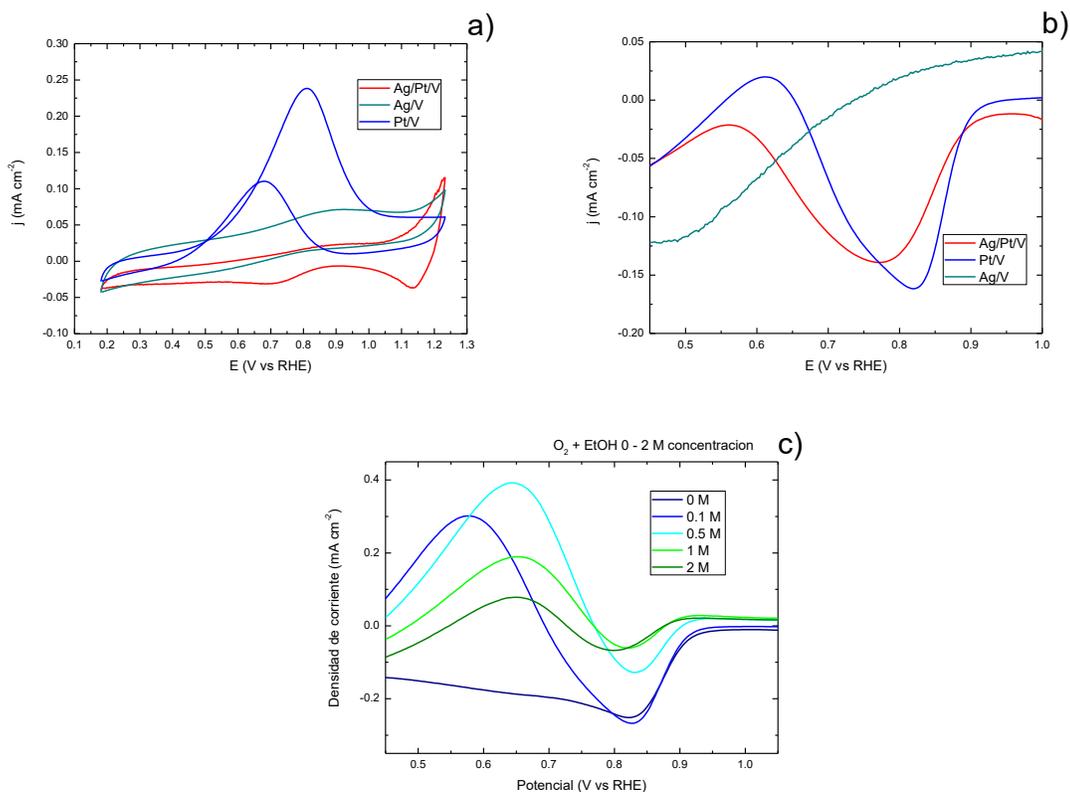


FIGURA 30: Electroactividad hacia a) EOR en EtOH 0.1 M libre de oxígeno en solución de KOH 0.5 M, b) RRO en KOH 0.5 M saturado de oxígeno + EtOH 0.1 M y c) RRO en el cátodo de Ag/Pt/G en 0.5 M saturado de oxígeno KOH que contiene 0–2 M EtOH.

## 4.2 GRAFENO

### 4.2.1 ELECTROQUÍMICA EN KOH

La FIGURA 31 muestra los CV de los materiales Pt/G, Ag/G y Ag/Pt/G, respectivamente. Los CV fueron registrados a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  en una solución  $0.5 \text{ M KOH}$  sin oxígeno. El CV de Pt/V (FIGURA 31a) muestra las características típicas de los electrodos de Pt, incluido la zona de adsorción / desorción del hidrógeno a valores potenciales por debajo de  $-0.4 \text{ V}$ , la formación de óxido de Pt por encima de  $0 \text{ V}$  en dirección anódica y el pico de reducción de óxido de Pt a  $-0.17 \text{ V}$  en dirección catódica (Daubinger P, Kieninger J, 2014). El perfil electroquímico de Ag/G (FIGURA 31b) muestra dos picos anódicos en  $0.38 \text{ V}$  y  $0.50 \text{ V}$ . El primero es asociado a la electroformación de  $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$  de especies complejas solubles mientras que el segundo pico se atribuye a la formación de una capa de  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Kong et al., 2011) en sentido catódico se encuentran dos picos en  $0.20 \text{ V}$  y  $0.15 \text{ V}$  respectivamente, que están relacionados con los procesos en la electroreducción de especies de oxígeno  $\text{Ag}(\text{I})$  (Abd et al., 1998). El perfil electroquímico del electrodo Ag/Pt/G se presenta la FIGURA 31c. La estructura bicapa de este material puede ser deducido de este CV. En donde pueden encontrarse las características de Ag y Pt en el voltamperograma en las posiciones exactas con respecto a las figuras 29a y 29b. Sin embargo, los procesos en Pt, como el pico de reducción de PtOx y la zona del hidrógeno presentan una densidad de corriente ligeramente menor, lo que sugiere que el Pt está recubierto por una capa delgada. Este resultado se ha observado en una capa similar sobre catalizadores de capa (Elmer, Worall, Wu, & Riffat, 2015), (Yu et al., 2012). En contraste, las señales de Ag muestran una mayor densidad de corriente. Esto se debe al depósito sobre la capa de Pt, que tiene una superficie altamente porosa debido a la alta presión de fondo empleada durante la deposición (Ma, Chu, & Chen, 2012)(Huang, Cai, & Guo, 2013)(Heysiattalab, Shakeri, Safari, & Keikha, 2011)(An & Zhao, 2011)(Ahmed & Dincer, 2011)(Priestnall, Kotzeva, Fish, & Nilsson, 2002)(Shukla, Raman, & Scott, 2005), lo que aumenta el área de superficie de Pt y, por lo tanto, aumenta el área disponible para el depósito de Ag.

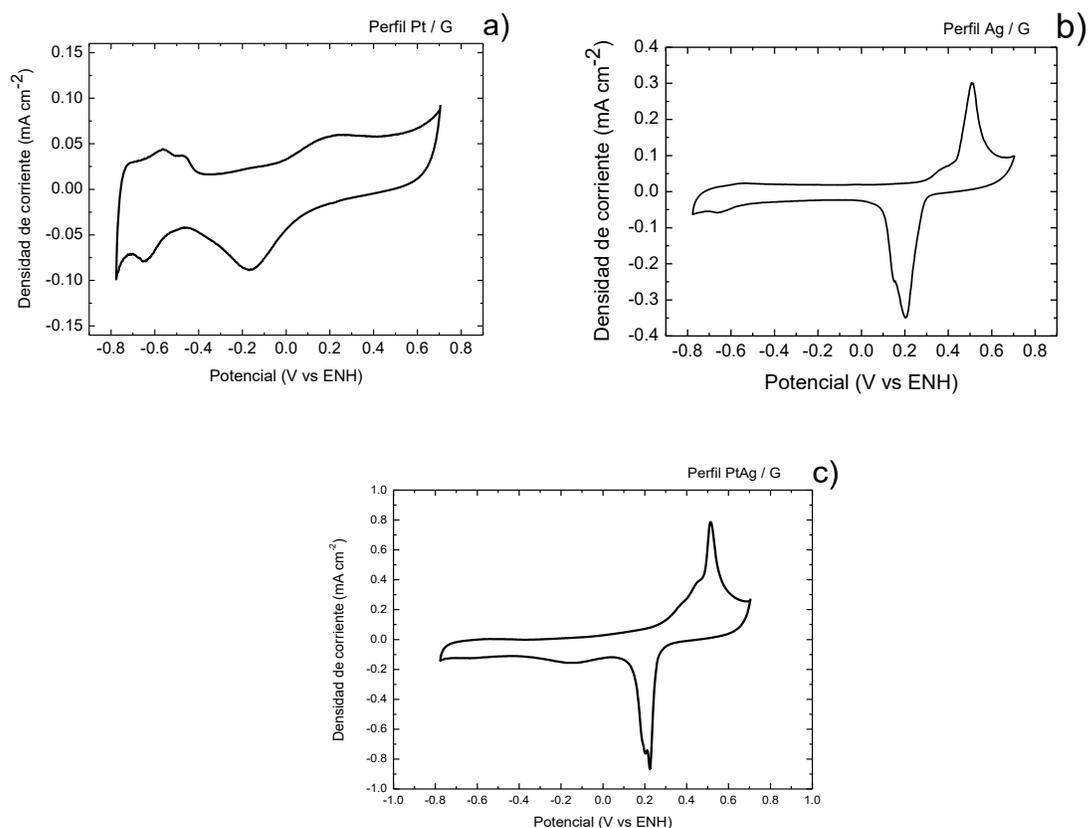


FIGURA 31: Perfiles electroquímicos de a) Pt/G, b) Ag/G y c) Ag/Pt/G, registradas en 0.5 M KOH solución sin oxígeno a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  velocidad de escaneo.

#### 4.2.2 ELECTROACTIVIDAD HACIA LA RRO

La RRO ocurre a través de una transferencia de dos o cuatro electrones, y este parámetro es un indicador importante del rendimiento catalítico. Para determinar dicho valor, las mediciones de EDR se realizaron utilizando los diferentes materiales catalizadores. Las curvas resultantes de RRO en Pt/G, Ag/G y Ag/Pt/G se muestran en las FIGURA 32a, FIGURA 32b y FIGURA 32c, respectivamente. La tinta de grafeno se incluyó en el estudio (FIGURA 32d), ya que se tiene conocimiento que tiene actividad catalítica hacia la RRO. Los voltamperogramas de exploración lineal se registraron a diferentes velocidades de rotación (100, 400, 900, 1600 y 2500 rpm) a

una velocidad de escaneo de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  en la ventana de potencial ( $1.2 \text{ V} - 0.3 \text{ V vs RHE}$ ). Se observa que el potencial de inicio de la RRO en Pt/G y Ag/Pt/G tiene prácticamente el mismo valor ( $0.92 \text{ V}$ ), aproximadamente  $10 \text{ mV}$  más positivos que en Ag/G, mientras que la reacción en el grafeno comienza a un potencial aún menor, a aproximadamente  $0.77 \text{ V}$ . De manera similar, las corrientes limitantes obtenidas en Pt/G y en el cátodo bicapa son muy parecidas, mientras que los rendimientos de densidades de corriente en Ag/G son más pequeñas, en cualquier caso, similares a los de grafeno.

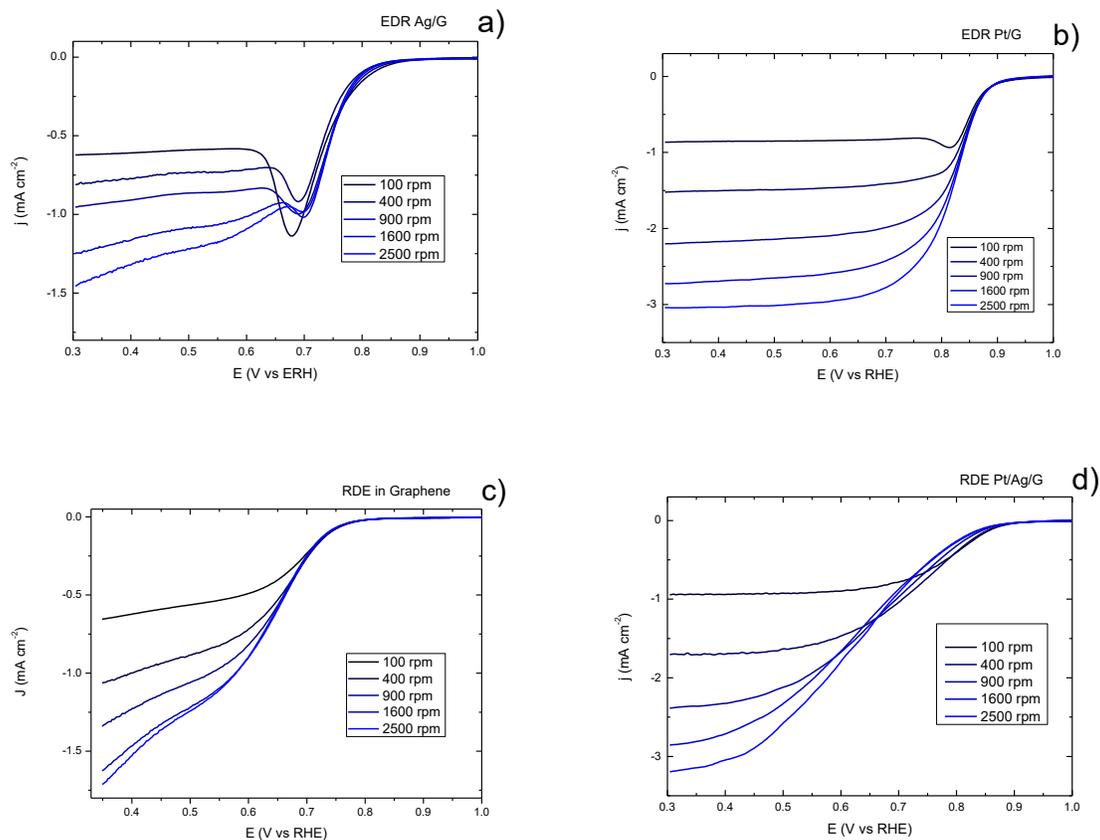


FIGURA 32: Curvas EDR de a) Pt/G, b) Ag/G, c) Ag/Pt/G y d) Grafeno en una Solución KOH 0.5 M saturada con  $\text{O}_2$  a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  de velocidad de barrido.

Los datos de potencial de corriente dependientes se emplearon para construir los gráficos de Koutecky-Levich (K-L) de acuerdo con (Bard, 2001)

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_{lim}} = \frac{1}{nFAkC_0^*} + \frac{1}{0.62nFAD_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/6}C_0^*}$$

Donde  $i$ ,  $i_k$  y  $i_{lim}$  son la corriente medida, cinética y corriente límite, respectivamente,  $n$  es la número de electrones transferidos,  $F$  es la constante de Faraday,  $A$  es el área geométrica del electrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $k$  es la constante de velocidad heterogénea,  $C_0^*$  es la concentración de oxígeno en el electrolito ( $8.9 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ ),  $D_{O_2}$  es el coeficiente de difusión del oxígeno ( $1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $\nu$  es la viscosidad cinemática de la solución ( $0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) y  $\omega$  es la velocidad de rotación ( $\text{rad s}^{-1}$ ). Al trazar  $i^{-1}$  vs.  $\omega^{-1}$  es posible determinar el número de electrones. Desde la pendiente. La Fig. 31 muestra los gráficos K-L obtenidos a 0,4 V para los diferentes catalizadores. Los valores de  $n$  calculados fueron 3.92, 2.94, 3.86 y 2.94 para Pt/G, Ag/G, Ag/Pt/G y G respectivamente. Tenga en cuenta que el número de electrones transferidos en el cátodo de Ag/Pt/G es muy similar al obtenido en Pt/G ( $3.9 e^-$ ), que es comparable al valor teórico de 4 electrones. Por el contrario, el valor obtenido para Ag/G fue  $3.3 e^-$ . Este resultado sugiere que la RRO en el catalizador de dos capas en realidad se lleva a cabo en la capa de Pt a través de una transferencia principalmente de 4 electrones. Aunque los 2 componentes del cátodo son activos para la RRO, el sobrepotencial requerido para proceder en Pt es más bajo que en Ag.

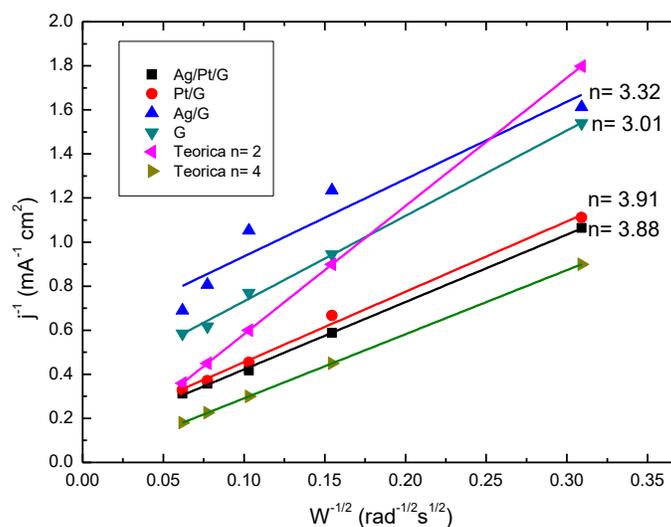


FIGURA 33: Las gráficas K-L de Pt/G, Ag/G, Ag/Pt/G y Grafeno a 0.4 V, construidas a partir de los datos de la Fig. 32

#### 4.2.3 ELECTROACTIVIDAD HACIA ORR EN PRESENCIA DE ETOH

Antes de evaluar el rendimiento catalítico de ORR en presencia de EtOH, estudiamos el comportamiento de los diferentes catalizadores hacia la oxidación del etanol. La FIGURA 34a muestra los CV obtenidos en una solución de EtOH 0,1 M libre de oxígeno en KOH 0,5 M. Como se esperaba, el catalizador de Pt/G realiza la reacción de oxidación del etanol (EOR), dando lugar a los picos anódicos típicos en ambas direcciones anódica y catódica (Xu & Liu, 2007). Por otro lado, el CV de la muestra de Ag/G no exhibe corrientes faradaicas en la región donde el etanol la oxidación tiene lugar, lo que significa que Ag/G no está activo para el EOR. Interesante, el EOR se puede observar en el CV de Ag/Pt/G, sin embargo, los picos tienen una densidad de corriente muy pequeña, siendo aproximadamente 1/45 de la mostrada por Pt/G. Estos resultados indican que después de recubrir Pt con Ag, se dificultó la adsorción de etanol. Por lo tanto, la menor actividad catalítica hacia el EOR solo puede atribuirse al recubrimiento poroso de Ag en la capa de Pt. La FIGURA 34b muestra los LSV obtenidos en una solución de EtOH 1 M saturada con oxígeno para estudiar la

selectividad a la RRO. Se observa que en estas condiciones, el EOR es la reacción predominante en Pt/G. A la inversa, en Ag/G y Ag/Pt/G, es la RRO que tiene lugar, aunque el cátodo bicapa realiza la reacción a un potencial más positivo en aproximadamente 90 mV (0,9 V vs RHE). Se informaron resultados similares para un catalizador poroso de núcleo-carcasa (Feng et al., 2014), y más recientemente para una capa sobre la capa  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{CNTs}$  cátodo, ambos con buena actividad RRO y propiedades tolerantes al metanol. En ambos casos, el fenómeno se explicó en términos de los diferentes volúmenes moleculares de oxígeno y etanol y la porosidad del recubrimiento. Este último permite la adsorción de moléculas más pequeñas en el componente central mientras que bloqueando la difusión de moléculas más grandes en la capa exterior. Por lo tanto, en este trabajo, es de suponer que la capa de Ag porosa es capaz de obstaculizar la difusión de moléculas de etanol ( $54.1 \text{ \AA}$ ), mientras que las moléculas de oxígeno mucho más pequeñas ( $26.8 \text{ \AA}$ ) pueden difundir a la capa interna de Pt. Cabe destacar que el cátodo de dos capas exhibió tolerancia al etanol a concentraciones más altas de este alcohol (FIGURA 34c), hasta 2 M sin cambiar significativamente el potencial de inicio de la ORR, aunque la densidad de corriente experimentó una pérdida del 40%. Las celdas de combustible de etanol directo suelen utilizar soluciones de EtOH 1–2 M (Akhairi & Kamarudin, 2016)(Abdullah et al., 2015). Por lo tanto, es interesante probar las capacidades de este cátodo de etanol altamente tolerante en una celda de combustible real.

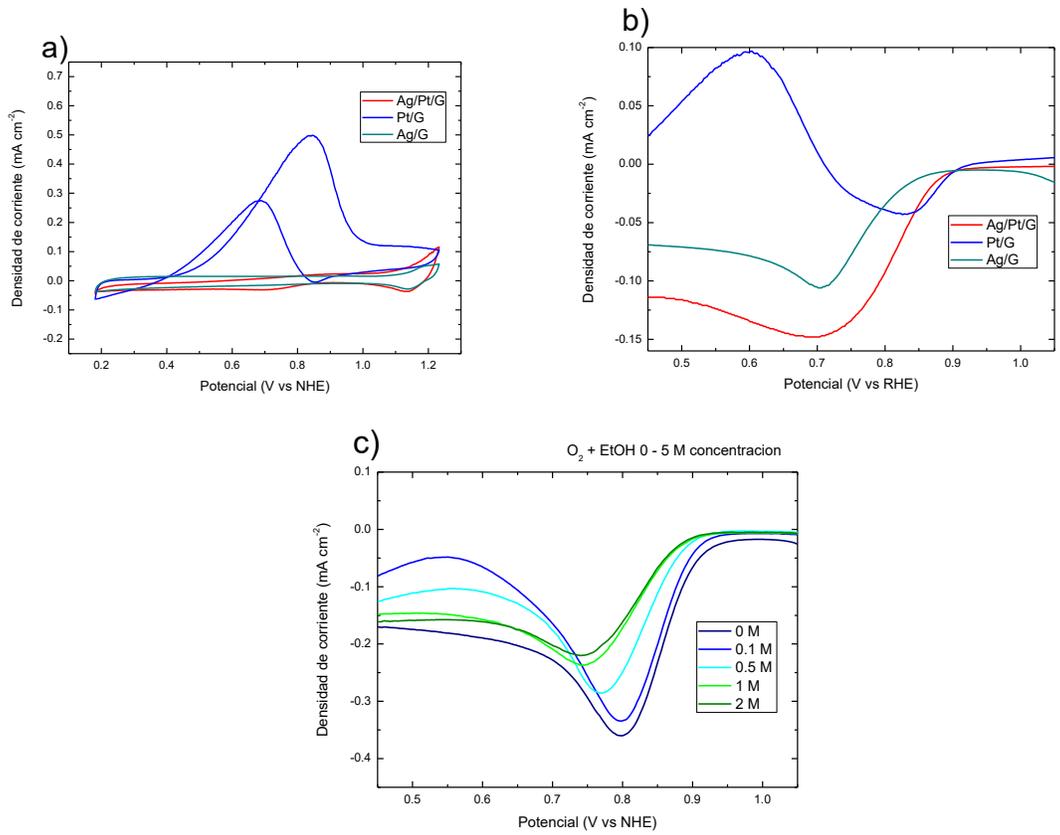


FIGURA 34: Electroactividad hacia a) EOR en EtOH 0.1 M libre de oxígeno en solución de KOH 0.5 M, b) RRO en KOH 0.5 M saturado de oxígeno + EtOH 0.1 M y c) RRO en el cátodo de Ag/Pt/G en 0.5 M saturado de oxígeno KOH que contiene 0-2 M EtOH

#### 4.2.4 CELDA DE COMBUSTIBLE

La FIGURA 35 muestra el rendimiento de la micro-CCED en una configuración de operación típica de 2 corrientes y bajo condiciones de reactantes mixtos usando 2 M EtOH como combustible. En el caso de las pruebas de 2 corrientes, las curvas de polarización muestran un OCP de 0.8 V, el cual se encuentra dentro de los valores normas para las CCEDs. La corriente máxima y densidades de corriente de 58 mA cm<sup>-2</sup> y 9.8 Mw cm<sup>-2</sup> respectivamente fueron alcanzados bajo esta configuración. En cuanto a la evaluación de la celda de reactantes mixtos, el OCP sufrió una caída de solo 50 mV, con respecto a la de 2 corrientes, el cual es consistente con las pruebas de media celda reportadas en la FIGURA 35c. Otra contribución a la pérdida de OCP viene un poco del Potencial de Nernst reducido debido a la no reacción del combustible que diluye la concentración del oxígeno en el cátodo. La densidad de corriente máxima también es pequeña en comparación con la celda de 2 corrientes por solo 4 mA cm<sup>-2</sup> (6% menor). Por lo tanto, es válido decir que el cátodo doble capa no fue afectado considerablemente por la presencia de combustible y oxidante mezclados, como el rendimiento general de la celda de combustible es comparable con el arreglo típico de 2 corrientes. Bajo la configuración de reactantes mixtos, se consiguió una densidad de corriente ligeramente mayor (10 mW cm<sup>-2</sup>). Las curvas de polarización de la celda de reactantes mixtos muestran una leve pérdida en la región óhmica. Es bien sabido que esta zona es principalmente dominada por la resistencia del electrolito. Por lo tanto, es posible que la resistencia general menor del electrolito se deba a la falta de la interfaz anolito-catolito. Estos resultados son notables, especialmente cuando se comparan con el mismo dispositivo de la celda de combustible que usa el cátodo de Ag/Pt y 4 M de metanol como combustible, que produjo un OCP de 0.54 V, una densidad de corriente máxima de 35 mA cm<sup>-2</sup> y una densidad de potencia máxima de 2.5 mW cm<sup>-2</sup>. Por último, la estabilidad de la celda de combustible con el cátodo tolerante al etanol se evaluó durante 1 h usando una solución de EtOH 2 M en KOH. La curva cronoamperometrica se muestra en la FIGURA 35. Se produce una caída de corriente durante los primeros 10 minutos de la prueba, seguida por una disminución lenta a lo

largo del experimento. Sin embargo, la tendencia es la de una densidad de corriente estable para un estudio a corto plazo.

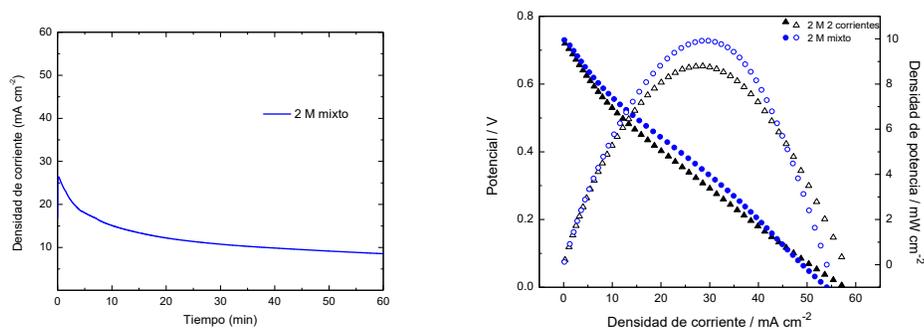


FIGURA 35: a) Curvas de polarización (símbolos completos) y curvas de densidad de corriente (símbolos abiertos) de la  $\mu$ CCED sin membrana usando 2 M EtOH en 0.5 M KOH, y b) cronoamperometría obtenida en 0.35 V o estudio de estabilidad de la celda de combustible en condiciones de reactantes mixtos.

Por último, en la tabla 2, se muestra una comparación de varios CCEDs sin membrana recientes. Como se puede observar. El RM- $\mu$ CCED reportado en este trabajo ofrece un rendimiento competitivo con una configuración más sencilla, lo que lo convierte en una base prometedora para el desarrollo de  $\mu$ CCED para aplicaciones portátiles.

Tabla 2: comparación de rendimiento de  $\mu$ CCED sin membrana

Ref.	(EtOH)	Oxidante	Max. Voltaje de celda (V)	Max. Densidad de corriente (mAcm <sup>-2</sup> )	Max. Densidad de potencia (mWcm <sup>-2</sup> )
(Moore et al., 2005)	1 Mm	O <sub>2</sub>	0.34	0.05	0.005
(Arjona & Arriaga, 2017)	0.1 M	O <sub>2</sub>	1.035	11.4	3.15
(Youling Wang & Mendoza-huizar, 2016)	1 M	O <sub>2</sub>	0.41	0.24	0.03
(Armenta-González et al., 2016)	3 M	O <sub>2</sub>	0.91	34	14.5
(Yi, Chen, & Yang, 2015)	0.5 M	O <sub>2</sub>	0.68	7.3	1.03

## 4.2.5 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

### 4.2.5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La FIGURA 36 muestra las imágenes de la vista superior SEM de los materiales Ag/G, Pt/G, Pt/Ag/G y G sintetizados por PLD sobre papel carbón modificado con grafeno. La imagen de Pt/G (FIGURA 36b) muestra la tinta de grafeno que superpone efectivamente las fibras de CP. En la imagen de gran aumento es posible observar las características de la capa de Pt depositada en la tinta. Esta película presenta una superficie rugosa creando vacancias y una morfología porosa, típica de los materiales sintetizados a una alta presión de fondo debido a la interacción entre las especies energéticas en la pluma de plasma y el gas inerte. Estas observaciones son consistentes con las películas de Pt reportadas previamente. Por otro lado, la película de Ag (FIGURA 36a), depositada a una presión de fondo más baja, presenta una superficie rugosa, pero menos porosa. Se observa una morfología bastante similar para el material de Ag/Pt/G (FIGURA 36c), lo que significa que la película de Ag cubre de manera homogénea la capa de Pt que se encuentra debajo.

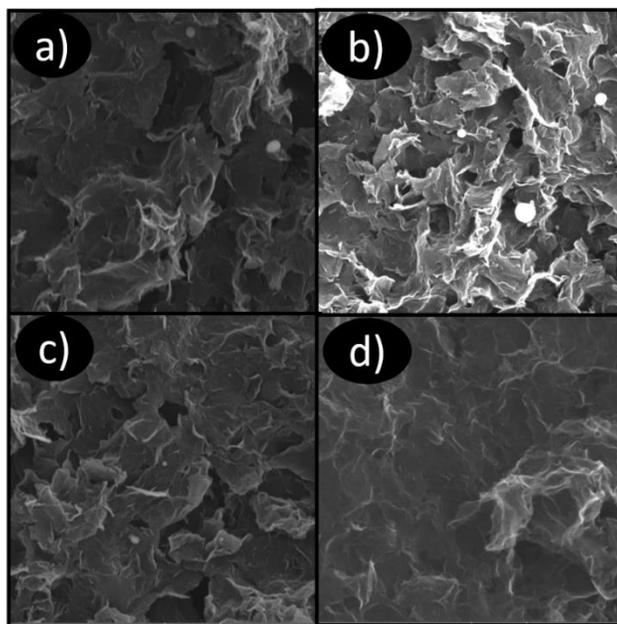


FIGURA 36: Micrografías de Ag/G (a), Pt/G (b), Ag/Pt/G (c) y G (d) a x25,000

#### 4.2.5.2 ANÁLISIS ELEMENTAL POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)

A partir del análisis por EDS, se determinó la composición de los electro catalizadores sintetizados, en la, se muestra el espectro por EDS del sistema Ag/Pt/G a 40,000 pulsos de láser para Pt a 2 torr y 30,000 pulsos de laser a 0.5 torr para Ag. El análisis de este espectro indica la presencia de 2 picos principales de Pt a 2 y 9.4 keV, 2 picos de Ag a 3 y 22 keV lo que confirma la presencia de Pt y Ag en el material electro catalítico procedente de la deposición por PLD.

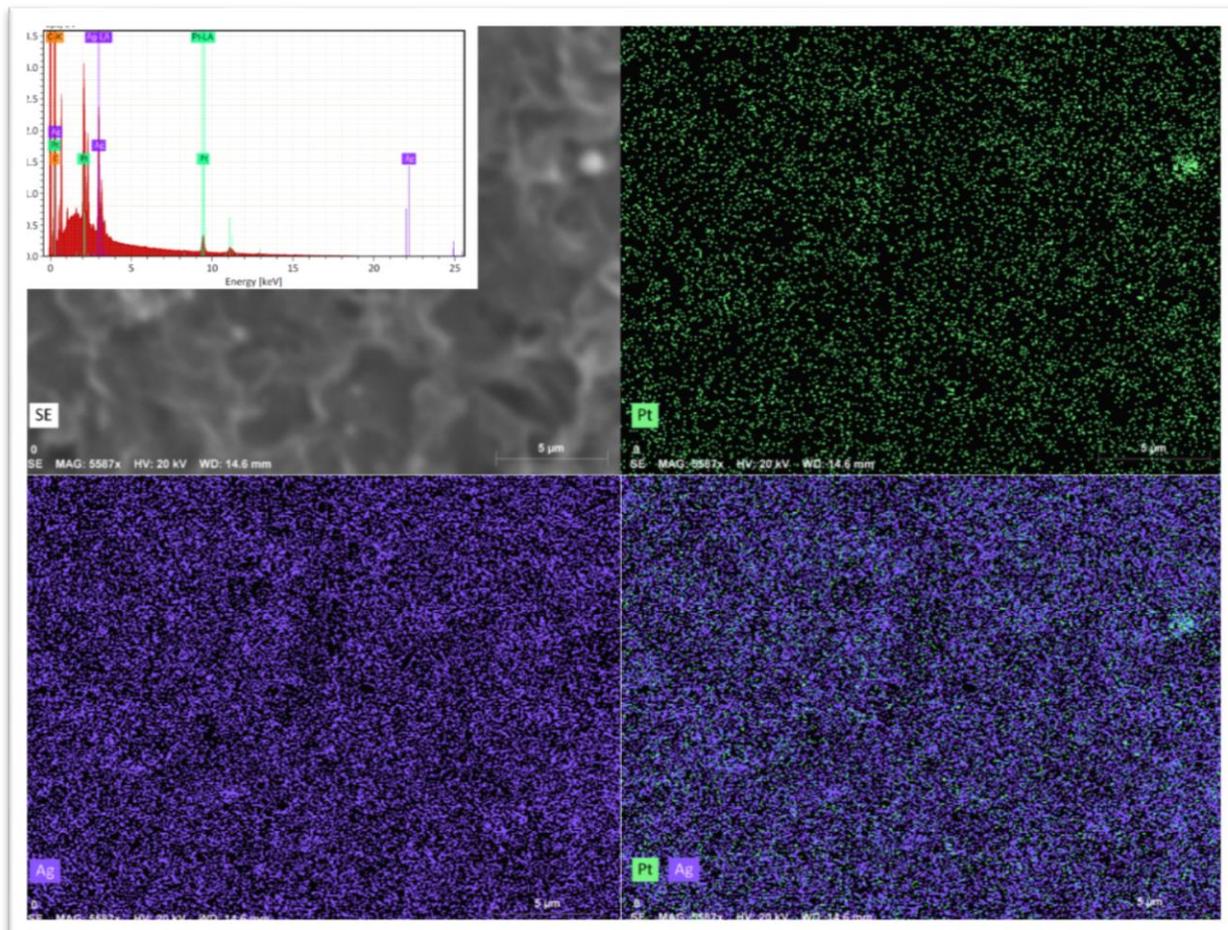


FIGURA 37: Análisis EDS de Ag/Pt/G

El análisis de EDS, que se muestra en la FIGURA 37, confirmó la presencia de elementos Pt y Ag bien distribuidos en la muestra. Los hallazgos anteriores mediante el análisis de corte transversal SEM, las mediciones de XRD (Abrego-Martínez et al., 2017) demostraron que las capas de Ag y Pt tienen un grosor de aproximadamente 20 nm. Tanto Ag como Pt se encuentran en estado metálico y las capas no presentan interacción electrónica entre sí.

#### 4.2.5.3 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La pureza de fase y cristalografía se estudió por medición XRD, como se muestra en la FIGURA 38. Las reflexiones amplias de las muestras sintetizadas indican la naturaleza de las muestras (compuesto bimetálico).

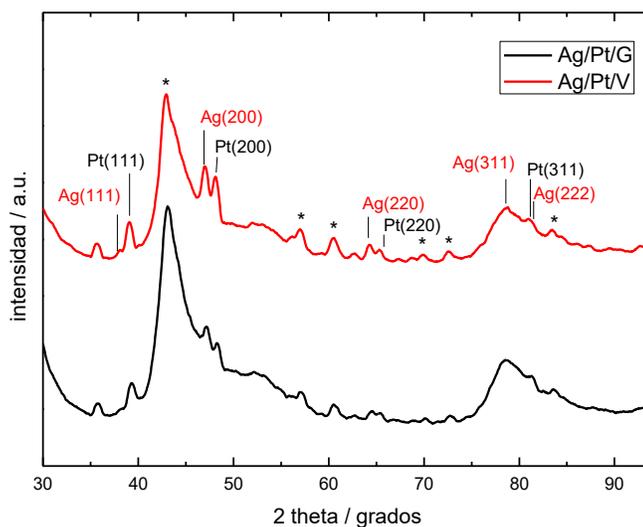


FIGURA 38: Patrón XRD de compuesto Ag/Pt/G y Ag/Pt/V

Todas las difracciones amplias de picos de los patrones para PtXRD a  $2\theta = 39.7$ ,  $46.3$ ,  $67.1$ , y  $81.1$  correspondientes a las (111), (200), (220) y (311) respectivamente y picos

intensos provenientes del soporte de grafeno, consistentes a fcc estructura del platino. El parámetro de red estimado a partir del pico Pt(111) es de 3.91 Å. Este valor es consistente con el estándar (JCPDS 04-0802 de Pt.

Por otra parte, para Ag se identificaron los picos Ag (111), (200), (220), (311) y (222). A partir del pico más intenso Ag(111), se calculó el parámetro de red que es de 4.10 Å. Este valor es consistente con el estándar (JCPDS 04-0783) de Ag.

El compuesto Ag/Pt/G demuestra patrones similares. Varios picos de difracción localizados como se muestran en la tabla 3. Para el análisis por la ecuación Scherrer de los picos (111) de ambos metales, reveló que el tamaño de cristal de Pt es de 45.89 nm, mientras que para Ag, el tamaño de cristal es de 58.83 nm.

Tabla 3: Resumen de datos de cristalografías de Pt encontrada en bibliografía

Plata JCPDS 04-0783		Carbon JCPDS 75-1621		Platino JCPDS 04-0802	
Ángulo	Intensidad relativa (%)	Ángulo	Intensidad relativa (%)	Ángulo	Intensidad relativa (%)
38.117	100	42.139	2.9	39.765	100
44.279	40	59.404	3.6	46.244	53
64.428	25	70.804	0.6	67.456	31
77.475	26	77.177	3.1	81.289	33
81.539	12	83.167	4.8	85.715	12

Tabla 4: Resumen de datos derivado del análisis de DRX

Plano cristalino	Pt (°)	Ag (°)
(111)	39.7	38.0
(200)	46.3	44.3
(220)	67.1	64.5
(311)	81.1	77.1
(222)	-	81.3

Como se puede ver en la tabla 4 las mediciones obtenidas después del análisis XRD del material bimetálico Ag/Pt/G nos deja observar 4 grupos cristalográficos correspondientes a (111), (200), (311) y (222), correspondientes a la FCC.

#### 4.2.5.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X

Se realizó un análisis por XPS para determinar la composición química y los estados de oxidación de las películas depositadas. Los barridos revelaron que en las muestras se encuentran (Pt, O y C) y (Ag, O y C) en Pt/G (*FIGURA 39a*) y Ag/G (*FIGURA 39b*) respectivamente. Para el barrido de la muestra Ag/Pt/G (*FIGURA 39c*) solo se observaron las señales producidas por Ag, O y C. no se detectaron picos relativos a Pt en la superficie de este depósito, indicando que la película de Ag cubre totalmente la capa de Pt. Las pequeñas señales detectas de oxígeno se deben al ambiente durante la manipulación del material.

La *FIGURA 39a* muestra un espectro de alta resolución de la región Pt 4f de la muestra Pt/G. se identificó un doblete que contiene una banda de baja energía (Pt 4f<sub>7/2</sub>) y una de alta energía (Pt 4f<sub>5/2</sub>). Las señales de Pt 4f<sub>7/2</sub> y Pt 4f<sub>5/2</sub> se localizaron en 71.3 y 74.6 eV respectivamente. La diferencia en el valor de energía de enlace entre los dos picos (3.3 eV) es consistente con Pt en estado metálico

La *FIGURA 39e* y *FIGURA 39f* muestran los espectros de alta resolución de la región Ag 3d de las muestra Ag/G y Ag/Pt/G respectivamente. En ambos se identificó un doblete que contiene una banda de baja energía (Ag 3d<sub>5/2</sub>) y una de alta energía (Ag 3d<sub>3/2</sub>). Las señales de Ag 3d<sub>5/2</sub> y Ag 3d<sub>3/2</sub> se localizaron en 368.4 y 374.4 eV respectivamente. La diferencia de energía de enlace entre los dos picos (6 eV) es consistente con Ag en estado metálico.

Estas discusiones indican que en la muestra Ag/Pt/G, la capa de Pt que se encuentra debajo, no afecta el estado de oxidación de Ag. Sin embargo. Las señales de Ag 3d en Ag/Pt/G son menos anchas que en Ag/G. esto indica partículas mas pequeñas para el primero.

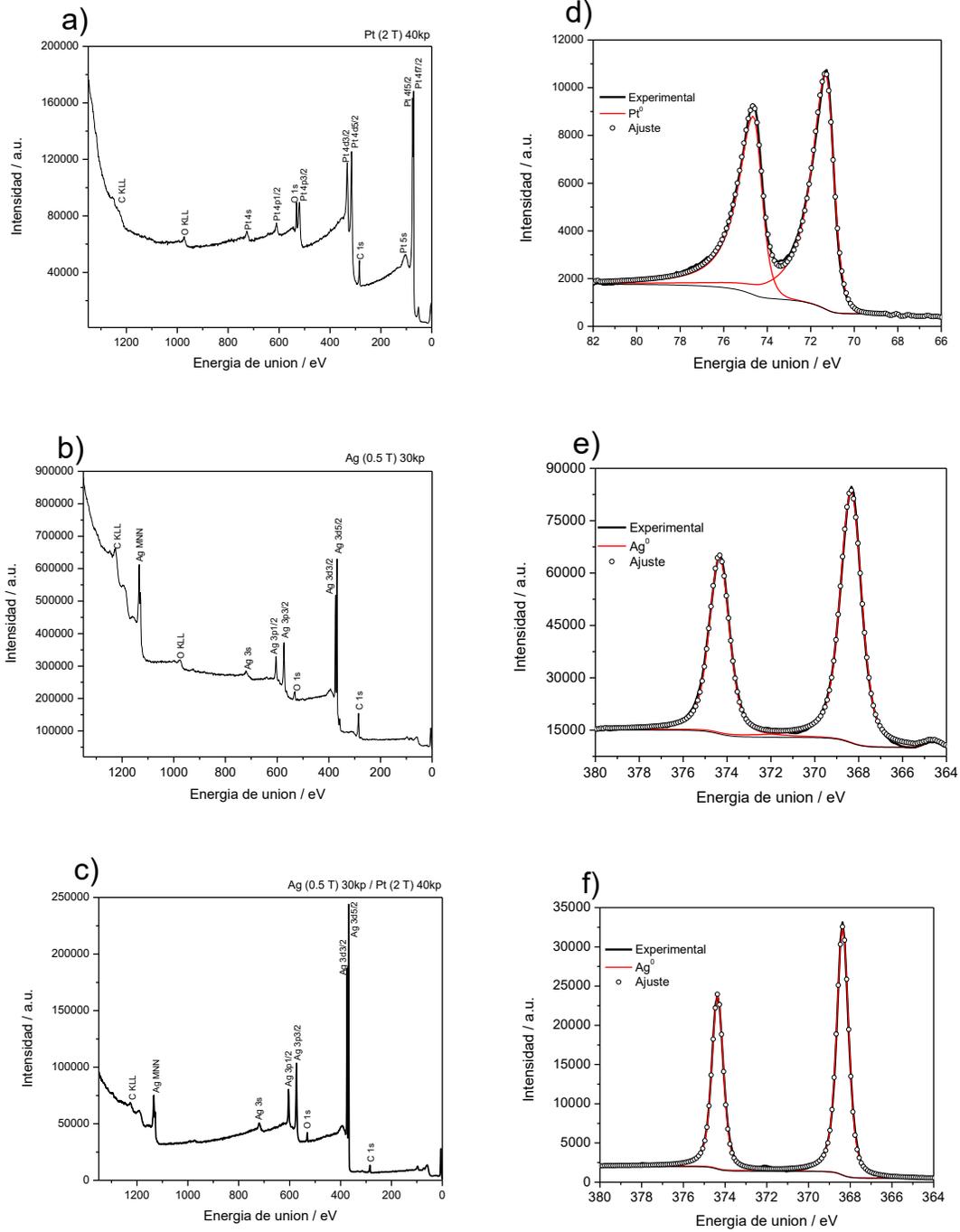


FIGURA 39: espectros XPS de a) Pt/G, b) Ag/G y c) Ag/Pt/G. espectros XPS de alta resolución de la región d) Pt 4f de Pt/G, e) Ag 3d de Ag/G y f) Ag 3d de Ag/Pt/G

## CONCLUSIONES:

El depósito electroquímico, es un método de síntesis efectivo que permite obtener electrocatalizadores nanométricos de Pt, para la RRO, siendo a  $-0.15$  V vs ENH el potencial óptimo para obtener electrocatalizadores con la mejor actividad electrocatalítica. Se observa que la adición del segundo material mejore la actividad electrocatalítica de Pt hacia la RRO, por efectos difusionales y electrónicos.

La caracterización electroquímica demuestra que los materiales estudiados son activos hacia la reacción de reducción de oxígeno. La RRO, procede preferentemente por una transferencia multielectrónica global de  $4e^-$  (ruta directa) para la formación de agua. También la actividad hacia la RRO muestra una relación con el tamaño de partícula.

El grafeno provee más sitios activos el soporte Vulcan, incrementando así, casi el doble de repuesta en corriente con los depósitos de los materiales por separado, sin embargo, las pruebas con el compuesto bimetálico muestran una cercanía a las corrientes que proporciona el Vulcan, pero con una mejora en cuanto a su potencial de circuito abierto.

El material bicapa de Ag/Pt depositado por PLD en CV modificado con grafeno exhibió actividad catalítica hacia la ORR, realizando la reacción a través de una transferencia principalmente de 4 electrones, comparable a Pt en medios KOH. Además, se demostró que este cátodo es tolerante al etanol y es capaz de realizar selectivamente la ORR en presencia de etanol en concentraciones tan altas como 2 M. La característica de tolerancia al alcohol se atribuye a la capa de Ag, mientras que la capa de Pt es responsable de la ORR. Dadas estas propiedades, fue factible emplear este cátodo en una celda de combustible de reactivo mixto microfluídico usando EtOH 2 M, con resultados comparables a un  $\mu$ DEFC convencional de 2 corrientes. A partir de los estudios de celdas de combustible, podemos concluir que con el uso de un cátodo tolerante al etanol es posible no solo simplificar la configuración y el funcionamiento de la celda de combustible alimentándolo con una solución única, sino también obtener

densidades de potencia más altas en general, lo que es deseable para el desarrollo de DEFCs. En función de su rendimiento y la carga de Pt ultra baja, esta capa sobre el catalizador de capa también podría ser atractiva como cátodo para los DEFC de tipo membrana prácticos para diferentes aplicaciones.

## BIBLIOGRAFIA:

- Abd, S. S., Rehim, E., Hassan, H. H., Ibrahim, M. A. M., & Amin, M. A. (1998). Electrochemical Behaviour of a Silver Electrode in NaOH Solutions, *1117*, 1103–1117.
- Abdullah, S., Kamarudin, S. K., Hasran, U. A., & Masdar, M. S. (2015). Development of a conceptual design model of a direct ethanol fuel cell ( DEFC ). *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.070>
- Abrego-Martínez, J. C., Wang, Y., Ledesma-García, J., Cuevas-Muñiz, F. M., Arriaga, L. G., & Mohamedi, M. (2017). A pulsed laser synthesis of nanostructured bi-layer platinum-silver catalyst for methanol-tolerant oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, *42*(46), 28056–28062. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.165>
- Abrego-martínez, J. C., Wang, Y., Moreno-zuria, A., Wei, Q., Arriaga, L. G., Sun, S., & Mohamedi, M. (2019). Nanostructured Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Pt / CNTs selective electrode for oxygen reduction reaction and methanol tolerance in mixed-reactant membraneless micro-DMFC, *297*, 230–239. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.199>
- Ahmed, M., & Dincer, I. (2011). A review on methanol crossover in direct methanol fuel cells : challenges and achievements, (July), 1213–1228. <https://doi.org/10.1002/er>
- Akhairi, M. A. F., & Kamarudin, S. K. (2016). Catalysts in direct ethanol fuel cell ( DEFC ): An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.145>
- Alonso-Vante, N. (2003). *Electroquímica y electrocatálisis Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, volumen Ib.(eBook)*. Santa Fe, New México, USA. El Cid Editor (Vol. 1a).
- Alonso-vante, N., Borthen, P., Fieber-erdmann, M., & Strehblow, H. (2000). An in situ grazing incidence X-ray absorption study of ultra thin Ru x Se y cluster-like electrocatalyst layers, *45*, 4227–4236.
- Altamirano, A. (2003). *Desarrollo de electrocatalizadores para una celda de combustible tipo PEM*. CIDETEQ.
- Álvarez-contreras, L., Arriaga, L. G., & Ledesma-garcía, J. (2012). Evaluation of bimetallic catalyst PtAg / C as a glucose-tolerant oxygen reduction cathode, *197*, 121–124. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.051>
- An, L., & Zhao, T. S. (2011). Performance of an alkaline-acid direct ethanol fuel cell, *6*, 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.150>
- Anuar, K., Ho, S. M., Tan, W. T., & Atan, M. S. (2008). Effects of Solution Concentration on the Properties of Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> Thin Films Effects of Solution

- Concentration on the Properties of Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> Thin Films, (June), 4–9.
- Appleby, A. J. (1971). ELECTROCATALYSIS AND FUEL CELLS. *Catalysis Reviews*, 4(1), 221–244. <https://doi.org/10.1080/01614947108075490>
- Arjona, N., & Arriaga, L. G. (2017). Evaluation of single and stack membraneless enzymatic fuel cells based on ethanol in simulated body fluids. *Biosensors and Bioelectronic*. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.02.010>
- Arjona, N., Guerra-balcázar, M., Trejo, G., Álvarez-contreras, L., Ledesma-garcía, J., & Arriaga, L. G. (2014). Electrochimica Acta Staircase and pulse potential electrochemical techniques for the facile and rapid synthesis of Pt and PtAg materials. *Electrochimica Acta*, 115, 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.100>
- Armenta-González, A. J., Carrera-Cerritos, R., Moreno-Zuria, A., Álvarez-Contreras, L., Ledesma-García, J., Cuevas-Muñiz, F. M., & Arriaga, L. G. (2016). An improved ethanol microfluidic fuel cell based on a PdAg/MWCNT catalyst synthesized by the reverse micelles method. *Fuel*, 167, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.057>
- Arthur W. Adamson, A. P. G. (1997). Physical chemistry of surfaces. Wiley-Interscience.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., Swain, E., & Robey, C. (2001a). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (D. Harris, Ed.) (2nd Editio). New York: JOHN WILEY & SONS, INC.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., Swain, E., & Robey, C. (2001b). *Fundamentals and Applications*.
- Cao, K., Zoberbier, T., Biskupek, J., Botos, A., Mcsweeney, R. L., Kurtoglu, A., ... Khlobystov, A. N. (n.d.). Comparison of atomic scale dynamics for the middle and late transition metal nanocatalysts, (2018), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05831-z>
- Cuevas-Muñiz, F. M. et al. (2015). ScienceDirect Correlation between theoretical data and experimental selective properties of PtAg core-shell nanoparticles for oxygen reduction reactions. *O*, 5–11. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.096>
- Daubinger P, Kieninger J, U. T. (2014). Electrochemical characteristics of nanostructured platinum electrodes – a cyclic voltammetry study, 8392–8399. <https://doi.org/10.1039/c4cp00342j>
- De Souza, J. P. I., Queiroz, S. L., Bergamaski, K., Gonzalez, E. R., & Nart, F. C. (2002). Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(38), 9825–9830. <https://doi.org/10.1021/jp014645c>
- E. Barendrecht , Eindhoven, M. B. (1990). Chemically and physically modified

- electrodes : some new developments \*, 20(September 1987), 175–185.
- Eason, R. (2007). *PULSED LASER DEPOSITION OF THIN FILMS APPLICATIONS-LED GROWTH OF FUNCTIONAL MATERIALS*. John Wiley & Sons, Inc.
- Elmer, T., Worall, M., Wu, S., & Riffat, S. B. (2015). Fuel cell technology for domestic built environment applications : State-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 913–931.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.080>
- Enrique, J. (1989). TEORIA DE LA ELECTRODEPOSICION DE METALES  
PARAMETROS QUE CONTROLAN DICHA DEPOSICION Y CONTROL DE  
CALIDAD DE LOS ELECTRODEPOSITOS MET ALICOS OBTENIDOS, III.
- Errede, S. (2007). *SI Units of Kinematic and Electromagnetic Quantities*. UIUC Physics.
- Feng, Y., Yang, J., Liu, H., Ye, F., & Yang, J. (2014). Selective electrocatalysts toward a prototype of the membraneless direct, 9–11.  
<https://doi.org/10.1038/srep03813>
- Fujiwara, N., Friedrich, K. A., & Stimming, U. (1999). Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry, 472, 120–125.
- García-Rodríguez, D. E., Mendoza-Huizar, L. H., Rios-Reyes, C. H., & Alatorre-Ordaz, M. A. (2012). Copper electrodeposition on glassy carbon and highly oriented pyrolytic graphite substrates from perchlorate solutions. *Quimica Nova*, 35(4), 699–704. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000400008>
- Hagen, J. (2006). *Industrial catalysis: A Practical Approach*. Wiley and sons.
- Henri D. Hurwitz, André Jenard, Bede Bicamumpaka (auth.), Oliver J. Murphy, Supramaniam Srinivasan, B. E. C. (1992). *Electrochemistry in Transition: From the 20th to the 21st Century*. Springer US.
- Heysiattalab, S., Shakeri, M., Safari, M., & Keikha, M. M. (2011). Journal of Industrial and Engineering Chemistry Investigation of key parameters influence on performance of direct ethanol fuel cell ( DEFC ). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(4), 727–729.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.05.037>
- Holzle, M.H., D. M. KOLB. (1994). Two-dimensional phase transitions in electrochemically formed adlayers on gold. *Berichte Der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics*, 98(3), 330–335.  
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19940980309>
- Huang, Y., Cai, J., & Guo, Y. (2013). Facile synthesis of a Bi-modified PtRu catalyst for methanol and ethanol electro-oxidation in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(8), 3250–3256.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.091>

- JOHN D. MC GERVEY. (1975). *Introduccion a la fisica moderna*. (M. Ed. Trillas, Ed.).
- John O'M Bockris, Amulya K. N. Reddy, M. E. G.-A. (2001). *Modern Electrochemistry*. Springer.
- Klabunde, K. J., Stark, J., Koper, O., Mohs, C., Park, D. G., Decker, S., ... Zhang, D. (1996). Nanocrystals as Stoichiometric Reagents with Unique Surface Chemistry, *3654*(Figure 1), 12142–12153.
- Kong, L., Wang, R., Wang, X., Yang, Z., Luo, Y., & Kang, L. (2011). Electrooxidation of Formaldehyde on Silver / Ordered Mesoporous Carbon Composite Electrode in Alkaline Solutions, *1*(1), 1–5.
- Lefebvre, M., Qi, Z., Rana, D., & Pickup, P. G. (1999). Chemical Synthesis , Characterization , and Electrochemical Studies of Poly ( styrene-4-sulfonate ) Composites, *(16)*, 262–268.
- Li, F. H., & Wang, W. (2010). Electrodeposition of P-type  $Bi_xSb_{2-x}Te_y$  thermoelectric film from dimethyl sulfoxide solution. *Electrochimica Acta*, *55*(17), 5000–5005. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.04.005>
- M.J. Estrada-Solís, J.C. Abrego-Martínez, A. M.-Z., L.G. Arriaga, Shuhui Sun, F. M. C.-M., & Mohamedi, M. (2019). Use of a bilayer platinum-silver cathode to selectively perform the oxygen reduction reaction in a high concentration mixed-reactant microfluidic direct ethanol fuel cell, *4*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.078>
- Ma, L., Chu, D., & Chen, R. (2012). Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt / C and Pd / C catalysts in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, *37*(15), 11185–11194. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.132>
- Mejía, A. E.-, & López, J. M. H. (2012). Electrocatalytic Properties of Bimetallic Surfaces for the Oxygen Reduction Reaction, *7*, 8940–8957.
- Moore, C. M., Minter, S. D., & Martin, R. S. (2005). Microchip-based ethanol / oxygen biofuel cell, 218–225. <https://doi.org/10.1039/b412719f>
- Ouyang, W., Zeng, D., Yu, X., & Xie, F. (2014). Exploring the active sites of nitrogen-doped graphene as catalysts for the oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.045>
- Perez, J., Gonzalez, E. R., & Ticianelli, E. A. (1998). Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes, *44*.
- Pettersson, L. J., & Westerholm, R. (2001). State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles : problem identification and research needs, *26*, 243–264.

- Priestnall, M. A., Kotzeva, V. P., Fish, D. J., & Nilsson, E. M. (2002). Compact mixed-reactant fuel cells. *Journal of Power Sources*, 106(1–2), 21–30.  
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)01068-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)01068-0)
- R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov (auth.), Brian E. Conway, John O'M. Bockris, Ernest Yeager, Shahed U. M. Khan, R. E. W. (1983). *Comprehensive Treatise of Electrochemistry: Volume 7 Kinetics and Mechanisms of Electrode Processes* (Vol. 7). Springer US.
- Reitz, W. (2007). Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications, (Volume 2) W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger (editors). *Materials and Manufacturing Processes*, 22(6), 789.  
<https://doi.org/10.1080/10426910701416336>
- Rodríguez, J. M. D., Alberto, J., Melián, H., & Peña, J. P. (2000). Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry, 77(9), 4–6.
- Sahu, A. K., Pitchumani, S., Sridhar, P., & Shukla, A. K. (2009). Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells : An overview, 32(3), 285–294.
- Schwamborn, S., Stoica, L., & Schuhmann, W. (2011). Activation / Inhibition Effects during the Coelectrodeposition of PtAg Nanoparticles : Application for ORR in Alkaline Media \*\*, 1741–1746. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100029>
- Search, H., Journals, C., Contact, A., Iopscience, M., & Address, I. P. (n.d.). Microscopic description of the thermalization process during pulsed laser deposition of aluminium in the, 425205. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/42/425205>
- Sena, D. R., Ticianelli, E. A., Paganin, V. A., & Gonzalez, E. R. (1999). Effect of water transport in a PEFC at low temperatures operating with dry hydrogen, 477, 164–170.
- Shukla, A. K., Raman, R. K., & Scott, K. (2005). Advances in mixed-reactant fuel cells. *Fuel Cells*, 5(4), 436–447. <https://doi.org/10.1002/face.200400075>
- Smith, J. M. (1991). *Ingenieria de la cinetica Quimica* (Sexta Edic). New York: McGraw-Hill.
- Urgeghe, C. (2006). *Oxygen evolution and oxygen reduction in electrochemical energy conversion*. Univesità degli Studi de Ferrara.
- Vielstich, W. (2010). *Handbook of fuel cells, Fundamental Technology and Aplications*. Wiley and sons.
- Villica, M. (2019). Pt supported on mesoporous material for methanol and ethanol oxidation in alkaline medium, (xxxx), 1–9.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.180>

- Wang, J. (1990). Modified Electrodes for Electrochemical Sensors, 3, 255–259.
- Wang, Yan-jie, Zhao, N., Fang, B., Li, H., Bi, X. T., & Wang, H. (2014). Carbon-Supported Pt-Based Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells : Particle Size , Shape , and Composition Manipulation and Their Impact to Activity. <https://doi.org/10.1021/cr500519c>
- Wang, Youling, & Mendoza-huizar, L. H. (2016). Mixed-reactant ethanol fuel cell using an electrochemically deposited Ag @ Pt tolerant cathode, 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.032>
- Wang, Youling, Tabet-aoul, A., Gougis, M., & Mohamedi, M. (2015). Cross-beam pulsed laser fabrication of Free-Standing Nanostructured Carbon Nanotubes-Pt-Ceria Anode with unprecedented electroactivity and durability for ethanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 273, 904–913. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.114>
- Wendt, H., Institut, B., Darmstadt, T. U., Ingenieure, W., Str, D., Dieburg, D.-, ... Sp, S. P. (2005). ELECTROCATALYSIS AND ELECTROCATALYSTS FOR LOW TEMPERATURE FUEL CELLS: FUNDAMENTALS, STATE OF THE ART, RESEARCH AND DEVELOPMENT Hartmut Wendt, 28(6), 1066–1075.
- X.H. Xia, H.-D. Liess, T. I. (1999). Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 15(1), 51–55. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.1201018>
- Xu, C., & Liu, Y. (2007). Ethanol electrooxidation on Pt / C and Pd / C catalysts promoted with oxide, 164, 527–531. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.071>
- Xu, C., & Shen, P. K. (2005). Electrochemical oxidation of ethanol on Pt-CeO<sub>2</sub>/C catalysts. *Journal of Power Sources*, 142(1–2), 27–29. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.10.017>
- Yi, Q., Chen, Q., & Yang, Z. (2015). A novel membrane-less direct alcohol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 298, 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.050>
- Yu, S., Lou, Q., Han, K., Wang, Z., & Zhu, H. (2012). Synthesis and electrocatalytic performance of MWCNT-supported Ag @ Pt core e shell nanoparticles for ORR. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(18), 13365–13370. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.109>

## ANEXO

### CÁLCULOS DE ÁREA ELECTROACTIVA

Uno de los parámetros más importantes en la electrocatálisis es el área real de la superficie del electrodo, el cual determinará nuestra actividad catalítica. (Smith, 1991) El ojo humano no es capaz de ver la micro topografía de los electrodos. Como resultado, la superficie de algunos instrumentos está diseñados por sistemas macroscópicos que pueden determinar solo el área superficial geométrica de los electrodos y no el área real.

El fundamento experimental es la adsorción del hidrógeno sobre la superficie del electrodo de platino por la aplicación de potenciales negativos al electrodo cuando este se encuentra en contacto con una solución acuosa. Son tres las regiones que se pueden distinguir en la voltamperometría cíclica del electrodo de platino en contacto con una solución ácida (Figura 1) (Bard et al., 2001a). La primera es la “Región del oxígeno” que se puede encontrar a potenciales positivos. Durante el barrido positivo antes de la evolución del  $O_2$ , se forma una monocapa de óxido de platino hidratado (sentido anódico).

En el centro del voltamperograma cíclico se encuentra una región donde solo hay corrientes bajas (anódicas positivas para el barrido positivo y negativas para el barrido negativo). Esta es el área de doble-capa donde tienen lugar solo los procesos capacitivos. Finalmente, la “Región del Hidrógeno” la cual se encuentra en potenciales negativos.

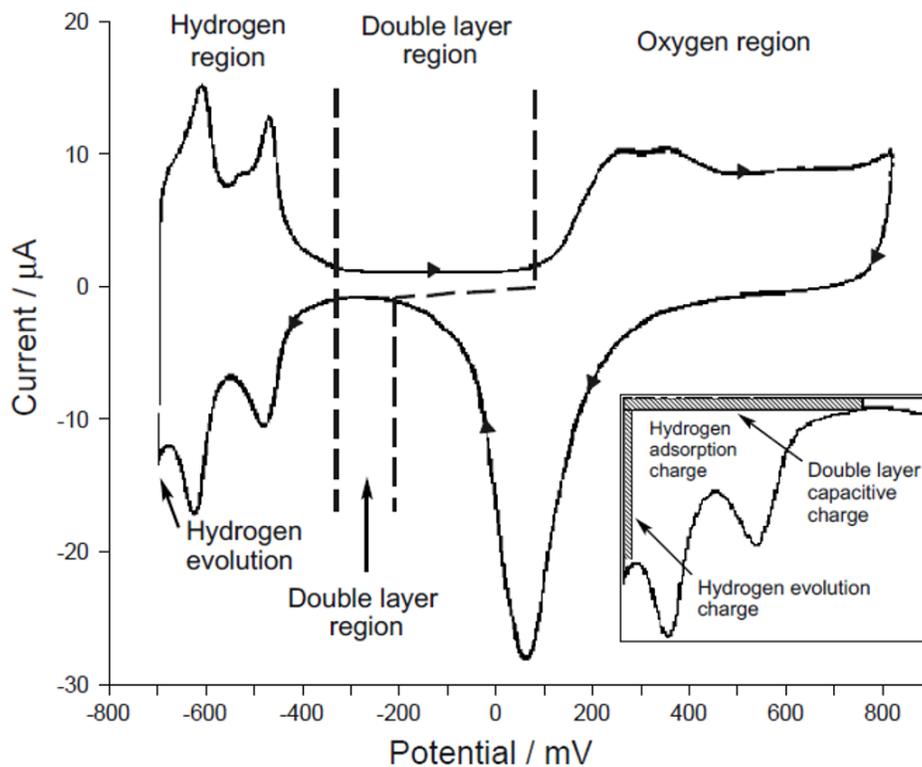


Figura 1.- Voltamperograma cíclico de un electrodo de Pt con 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que exhibe las tres diferentes regiones distintivas.

En otras palabras, el uso de la voltamperometría cíclica con las mediciones de I/V en soluciones acuosas es una vía fácil para la determinación del área superficial real por adsorción de hidrógeno. Claramente, el área superficial real difiere significativamente del área geométrica, indicando la importancia de la micro topografía en procesos donde se involucre la superficie del electrodo. (Rodríguez, Alberto, Melián, & Peña, 2000)

Para la obtención del área real de la superficie del depósito, una vez que se estudió esto se pudo conseguir el área real de las superficies de los depósitos de la siguiente manera:

Se comienza por un análisis matemático por integrales el cual el Software EcLab 10.19 con el que se trabajó nos da esa opción, solo se selecciona la “Región del Hidrógeno” y automáticamente nos arroja la integral, sin embargo, esta integral es el área total bajo la curva, lo que significa que debemos de contrastar estos resultados.

En primera instancia la integral incluye el área bajo la curva hasta la región doble-capa en donde se llevan los procesos capacitivos. Debemos restar esta área de la integral.

Para poder hacer esto se siguen estos pasos:

- 1) Se toman los valores  $X_1$  y  $X_2$ , y también  $Y_1$ , esto para determinar el área de la zona doble-capa.
- 2) El resultado obtenido es el área sobrante la cual se resta de la integral original.
- 3) El área resultante se dividió entre la velocidad de barrido con la que se realizó la voltamperometría cíclica.
- 4) Por final a nuestro resultado se divide entre la medida de la superficie de platino completamente llena de Hidrógeno. ( $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) (Rodríguez et al., 2000)

EJEMPLO:

Se toma el ejemplo del depósito Cu (-0.05 V vs. ENH) + Pt (0.15 V vs. ENH)

En la Figura 2 podemos observar la “Región del Hidrógeno” que se ha seleccionado por el análisis matemático por integrales y cuyo cálculo arrojó los parámetros:

Integral=  $3.774e^{-3}$  mA

$X_1 = 0.301$  V

$X_2 = 0.024$  V

$Y_1 = 4.133e^{-3}$  mA

El siguiente paso son cálculos simples de áreas.

$$-\frac{X_1 = 0.301 \text{ V}}{X_2 = 0.024 \text{ V}} = 0.277 \text{ V} \quad (1)$$

$$* \frac{0.277 \text{ V}}{4.133 \times 10^{-3} \text{ mA}} = 1.144 \times 10^{-3} \text{ mAV} \quad (2)$$

$$- \frac{3.774 \times 10^{-3} \text{ mAV}}{1.144 \times 10^{-3} \text{ mAV}} = 2.629 \times 10^{-3} \text{ mAV} \quad (3)$$

En el siguiente paso se usa la velocidad de barrido del equipo la cual es: 20 mV/s.

$$\div \frac{2.629 \times 10^{-3} \text{ mAV}}{0.02 \frac{\text{V}}{\text{s}}} = 0.13145 \text{ mAs} \quad (4)$$

$$0.13145 \text{ mAs} \approx 131.45 \mu\text{C} \quad (5) \text{(Errede, 2007)}$$

$$\div \frac{131.45 \mu\text{C}}{210 \mu\text{C}/\text{cm}^2} = 0.625 \text{ cm}^2 \quad (6)$$

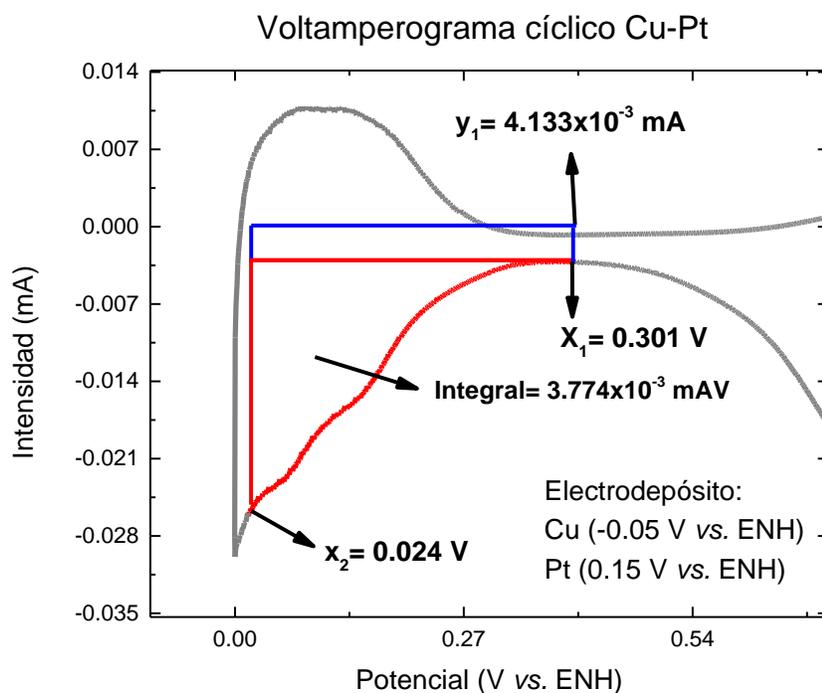


Figura 2.- Voltamperograma cíclico en donde se resalta los datos necesarios para calcular su área electroactiva.

## PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

### Artículo

- M.J. Estrada-Solís, J.C. Abrego-Martínez, A. M.-Z., L.G. Arriaga, Shuhui Sun, F. M. C.-M., & Mohamedi, M. (2019). Use of a bilayer platinum-silver cathode to selectively perform the oxygen reduction reaction in a high concentration mixed-reactant microfluidic direct ethanol fuel cell, *4*, 1–10.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.078>, Volume 44, Issue 33, 5 July 2019, Pages 18372-18381

### Trabajos en Congresos

- M. J. Estrada-Solís, J.C. Abrego-Martínez, D. Álvarez, B. López-González, F.M. Cuevas-Muñiz. Electrodeposición de partículas de PtCu para detección de glucosa en sangre neutro, Congreso de la SMEQ, Guanajuato, México. Junio 2017.
- M. J. Estrada-Solís, B. López-González, M. Guerra-Balcázar and F.M. Cuevas-Muñiz. Ethanol tolerant catalyst based in platinum and silver in Graphene. PowerMEMS 2018. Daytona Beach, Estados Unidos. Diciembre 2018.
- M. J. Estrada-Solis, M. Galindo-Jimenez, B. López-González, F. M. Cuevas-Muñiz. Electrochemical Synthesis of Ag/Pt/GO in an Ethanol MRMFC as Cathode. XXVIII International Materials Research Congress. Cancún, México. Agosto 2019.