

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA



**“ESTUDIO DEL SISTEMA Pt/WS₂-RGO EN LA REACCIÓN
DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN MEDIO ÁCIDO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

Q. I. KARLA VEGA GRANADOS

DIRECTORES DE TESIS

DR. JUAN CRUZ REYES

DR. GABRIEL ALONSO NÚÑEZ

TIJUANA, BAJA CALIFORNIA

JUNIO 2019

Agradecimientos

Agradezco todo el apoyo brindado para lograr el presente trabajo, iniciando por los directores de este proyecto. Agradezco al Dr. Juan Cruz Reyes, mejor conocido como “el profe” por una vez más abrirme las puertas de su laboratorio e impulsar nuevas ideas y retos para el trabajo dentro del laboratorio, y por toda la confianza en mí para iniciar a desarrollarlo siguiendo su guía. Agradezco también al Dr. Gabriel Alonso Núñez por siempre mostrar la mejor disponibilidad para el trabajo en la totalidad del proyecto, aportando valiosas ideas y sugerencias y por supuesto, también por recibirme con un espacio para trabajar dentro de su laboratorio.

Quiero agradecer también a los miembros de mi comité de tesis: la Dra. Yadira Gochi por ser un importante apoyo y guía en mis inicios en el estudio de los materiales aplicados a la electroquímica, además, por ofrecer su experiencia en el área y siempre impulsar los avances en este proyecto. Al Dr. Mario del Valle, por siempre aportar ideas, sugerencias y comentarios oportunos a lo largo del proyecto, además de compartir su conocimiento sobre distintas áreas en las horas de clase. Agradezco al Dr. Raúl Romero por todo el tiempo invertido en las sugerencias de mejora realizadas en el presente trabajo, por las ideas aportadas y las respectivas discusiones de temas siempre con su característico carisma.

Agradezco también al Dr. Noé Díaz de León por el apoyo otorgado para la caracterización de los materiales obtenidos.

Al Dr. Nicolás Alonso Vante por recibirme en su laboratorio durante la estancia realizada, de la cual me traje muchísimo aprendizaje hasta Tijuana y estoy segura que será una parte muy importante en trabajo en los próximos años.

Al Dr. Eduardo López Maldonado por la paciencia en los cursos de electroquímica durante este par de años.

Nunca podría dejar de agradecer a mis padres, ya que si yo hago algo, lo que sea, es gracias a ellos. Agradezco por todo el apoyo que he tenido, el que sé que aún tengo y sé que tendré. Desde enseñarme a caminar, revisar mis tareas de matemáticas en la primaria, hasta llegar a poner a mi alcance todo lo necesario para convertirme en químico, gracias

por todo lo que han hecho en mí y por siempre darme toda la libertad para poder elegir mi camino y siempre acompañarme en él.

Agradezco a mi hermana por siempre estar conmigo a pesar de la distancia física que pueda existir, por todos los buenos ratos y los “malos” también. Por todos los consejos, también por los no solicitados y por siempre permitirme tener un buen ejemplo hacia donde mirar.

Gracias Héctor por aportar una parte muy importante en mi equilibrio, durante todo el tiempo transcurrido en el proceso de este proyecto y más. Por todas las “pep talks” cuando no encontraba para donde voltear y aún ahí encontrar la manera de hacerme reír. Por siempre apoyar mis decisiones y hacerme sentir que estás cerca donde sea que nos encontremos.

Agradezco a mis amigos que han estado conmigo en el camino, con una mención especial para Ilze, por las visitas al laboratorio, por siempre encontrar maneras diferentes de ver las cosas, por todo el apoyo incondicional desde que empezamos la carrera juntas y siempre ser mi compañera de laboratorio.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio; Lilian, por siempre transmitir tu energía positiva, por los consejos, ánimos y el aprendizaje. A Raúl y Horta por hacer el trabajo en el laboratorio más llevadero, por compartir las ideas y las siempre amenas horas del chisme. Agradezco también a Adriana Sigüenza por la introducción a las técnicas experimentales de electroquímica mostrando siempre la mejor disposición y apoyo.

Agradezco al Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM por el apoyo en el uso de sus instalaciones y al IC2MP de la Universidad de Poitiers por el apoyo recibido para desarrollar una estancia de investigación.

Siempre tendré un agradecimiento especial para la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la UABC; un lugar que me ha visto crecer y se ha convertido en mi casa.

A CONACyT por la beca otorgada.

Estudio del sistema Pt/WS₂-RGO en la Reacción de Reducción de Oxígeno en medio
ácido

1	Capítulo I. Introducción	9
2	Capítulo II. Antecedentes	11
2.1	<i>Celdas electroquímicas</i>	11
2.2	<i>Sistema de tres electrodos</i>	11
2.3	<i>Celdas de combustible</i>	13
2.4	<i>La reacción de reducción de oxígeno</i>	17
2.5	<i>Electrocatalizadores utilizados en la RRO</i>	21
2.5.1	Catalizadores metálicos	21
2.5.2	Calcogenuros de metales de transición	23
2.5.3	Sistemas de catalizadores compuestos	24
2.5.4	Materiales de soporte	25
2.5.5	Sistemas electrocatalíticos con calcogenuros.	27
2.6	<i>Hipótesis</i>	29
2.7	<i>Objetivos</i>	29
2.7.1	Generales	29
2.7.2	Específicos	29
3	Capítulo III. Desarrollo Experimental	30
3.1	<i>Métodos de síntesis de los materiales</i>	30
3.1.1	Síntesis de tiorungstato de amonio	30
3.1.2	Reducción de óxido de grafeno	31
3.1.3	Obtención de materiales WS ₂ -RGO	31
3.1.4	Impregnación de platino a las muestras	31
3.1.5	Preparación de electrodos de trabajo para caracterización electroquímica	32
3.2	<i>Caracterización y evaluación electroquímica de los materiales</i>	33
3.2.1	Caracterización fisicoquímica	33
3.2.2	Caracterización electroquímica	33
4	Capítulo IV. Resultados y discusión	36
4.1	<i>Caracterización fisicoquímica de los materiales</i>	36

4.1.1	Microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de dispersión de rayos X (SEM-EDS)	36
4.1.2	Difractometría de Rayos X	38
4.1.3	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	40
4.2	<i>Caracterización electroquímica</i>	46
4.2.1	Voltamperometría cíclica (electroquímica de superficie)	46
4.2.2	Determinación del área superficial electroquímicamente activa (ECSA)	48
4.2.3	Estudio de la RRO	49
5	Capítulo V. Conclusiones	55
6	Referencias	57
7	Apéndice	64
8	Anexos	66
8.1	<i>Técnicas de caracterización fisicoquímica</i>	66
8.1.1	Difractometría de Rayos X	66
8.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de dispersión de Energía 67	
8.1.3	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	68
8.2	<i>Técnicas de caracterización electroquímica</i>	70
8.2.1	Voltamperometría cíclica	70
8.2.2	Cálculo de área electroquímicamente activa	72
8.2.3	Voltamperometría de barrido lineal, estudio de la RRO	72
8.2.4	Gráficos de Tafel	75

Lista de abreviaturas

μL : microlitro

A: área

Ads: adsorbido

Ag/AgCl: electrodo de plata cloruro de plata.

atm: atmósfera

B. E.: energía de ligadura, del inglés Binding Energy

CE: Contraelectrodo

cm^2 : centímetro cuadrado

Co: concentración inicial de la especie

DFT:

DMFC: Celda de combustible de oxidación directa de metanol, del inglés Direct Methanol Fuel Cell.

ECSA: área electroquímicamente activa, del inglés Electrochemically Active Surface Area

EDS: espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, del inglés energy dispersive X ray spectroscopy

ER: Electrodo de Referencia

ET: Electrodo de Trabajo

eV: electronvolt

eV: electronvolt

F: constante de Faraday, 96485 C/mol

g: gramo

GO: Óxido de grafeno

HDM: Hidrodesmetalación

HDN: Hidrodesnitrogenación

HDO: Hidrodesoxigenación

HDS: Hidrodesulfuración

HOR: Reacción de oxidación de hidrógeno (del inglés Hydrogen Oxygen Reaction)

j: densidad de corriente

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

j_a : densidad de corriente difusional o límite

j_k : densidad de corriente cinética

KCl: Cloruro de potasio

m^2 : metro cuadrado

MA: Actividad másica

mA: milliampere

MEA: arreglo de membrana-electrolito

mg: miligramo

mg: miligramo

mV: Milivolts

n: número de electrones involucrados.

NASA: National Aeronautics and Space Administration

NHE: Normal Hydrogen Electrode

Pa: Pascal

PEM: Membrana de intercambio protónico, del inglés polymer electrolyte membrane

psi: lb/pulg² del inglés pounds per square inch.

RDE: Electrodo disco rotatorio, del inglés rotatinc disk electrode

RGO: Óxido de Grafeno Reducido

RHE: Electrodo reversible de hidrógeno, del inglés reversible hydrogen electrode.

rpm: revoluciones por minuto

RRO: Reacción de Reducción de Oxígeno

SA: actividad específica

SCE: Electrodo de calomel saturado, del inglés saturated calomel electrode

SEM: microscopía electrónica de barrido, del inglés scanning electron microscopy

SHE: Standard Hydrogen Electrode

Sol: solución

UPD: Under Potential Deposition

upd: under potential deposition

v/v: relación volumen/volumen

ν : viscosidad cinemática.

V: Volt

wt: weight percent

XPS: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

XRD: Difracción de rayos X

ω : velocidad angular

Índice de figuras

	Pág.
Figura 1: Esquema del funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.....	16
Figura 2: Partes fundamentales en el proceso hacia el electrodo de trabajo.....	21
Figura 3: Gráfica de volcano de la actividad hacia la RRO.....	23
Figura 4: Proceso para la obtención del óxido de grafeno reducido.....	27
Figura 5: Micrografías electrónicas de barrido de los materiales a) RGO, b) WS ₂	36
Figura 6: Micrografías electrónicas de barrido del material Pt/RGO.....	36
Figura 7: Micrografías electrónicas de barrido del material Pt/WS ₂ -RGO-1.....	37
Figura 8: Difractogramas de rayos X de los materiales.....	38
Figura 9: Espectros de alta resolución de C1s.....	40
Figura 10: Espectros de alta resolución de W4f (a) y S 2p (b) de la muestra WS ₂	41
Figura 11: Espectro de alta resolución de Pt 4f de la muestra Pt/RGO.....	42
Figura 12: Espectros de alta resolución de W 4f (a), S 2p (b) y Pt 4f (c) de la muestra Pt/WS ₂ -RGO-1.....	43
Figura 13: Espectros de alta resolución de W 4f (a), S 2p (b) y Pt 4f (c) de la muestra Pt/WS ₂ -RGO-2.....	44
Figura 14: Voltamperogramas cíclicos obtenidos en medio de H ₂ SO ₄ 0.5 M a 50 mV/s.....	47
Figura 15: Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos en medio H ₂ SO ₄ 0.5 M a 5 mV/s.....	49
Figura 16: Comparación de voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm.....	50
Figura 17: Gráficos de Koutecky-Levich de los materiales preparados.....	52
Figura 18: Gráficos de Tafel obtenidos a partir de la corrección de transporte de masa.....	53

Índice de tablas

Tabla I. Identificación de las muestras	29
Tabla II. Resultados cualitativos del análisis elemental por EDS.....	37
Tabla VII. Resultados de cuantificación elemental a partir de resultados de XPS.....	45
Tabla II. Resultados de área electroquímicamente activa.....	48
Tabla III. Potencial de media onda y on-set.....	51
Tabla IV. Pendientes de Koutecky-Levich y número de electrones transferidos.....	52
Tabla V. Parámetros obtenidos a partir de la corriente cinética.....	53

1 Capítulo I. Introducción

Desde que el hombre habita planeta ha surgido la necesidad de obtener energía para realizar sus labores cotidianas, así se pasó por el descubrimiento del fuego, el cual fue útil para el hombre primitivo como fuente de calor, de iluminación y en actividades como la caza, hasta llegar al aprovechamiento de la energía eléctrica, eólica, nuclear y como se sabe hoy en día, el petróleo es ampliamente usado como recurso energético obteniendo diversos combustibles entre otros productos a partir de él.

El petróleo ha sido utilizado por el hombre como fuente de energía durante décadas, siendo materia prima para ser separada en distintos constituyentes mediante una torre de destilación, generando productos como aceites, lubricantes, gasolina, keroseno, entre otros. Estos productos contienen algunos contaminantes que deben ser removidos mediante procesos como la hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesmetalación (HDM), los cuales buscan disminuir el contenido de azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales respectivamente [1].

Para llevar a cabo los procesos mencionados para la disminución de contaminantes son requeridos catalizadores, los cuales se basan en sulfuros de metales de transición y dentro de ellos comúnmente son utilizados el sulfuro de molibdeno y el sulfuro de tungsteno. Existen varios estudios que resumen los esfuerzos por obtener materiales catalíticos de alta eficiencia para retirar contaminantes, incluyendo algunas variaciones como agregados de cadenas de carbono para estudiar su efecto [2, 3] y métodos de síntesis más cercanos a la química verde [4].

A pesar de los esfuerzos por hacer que el petróleo y sus derivados sean menos contaminantes para el medio ambiente, sigue siendo un recurso no renovable por lo que no se puede depender de su utilización como un recurso energético eterno. Por esta razón, se ha buscado obtener energía por fuentes alternativas, tales como la energía eólica, la cual aprovecha energía cinética generada por molinos expuestos a corrientes de viento para

generar electricidad; la energía solar, la cual es aprovechada por medio de paneles y otros dispositivos, y la energía nuclear, la cual aprovecha la energía generada por la fisión o fusión de algunos átomos de ciertos isótopos de elementos. En este contexto, se ha llegado al desarrollo de nuevas tecnologías basadas en celdas de combustible, las cuales han cobrado notable relevancia y han venido desarrollándose desde hace ya décadas siendo aprovechadas en algunos campos, como en la industria aeroespacial en la década de los sesenta [5]. A pesar de existir sistemas de celdas de combustible que ya han sido aplicados en algunos sectores, para poder ser aprovechados al máximo obteniendo una buena eficiencia energética es necesario mejorar los electrocatalizadores utilizados en sus electrodos, lo cual se ha convertido en un área de investigación importante en el campo de la electroquímica en las últimas décadas ya que actualmente los mejores electrocatalizadores para las reacciones en las celdas están basados en platino, siendo un metal de poca abundancia en la Tierra y costos elevados, llevando a la necesidad de buscar estrategias para disminuir las cantidades requeridas o de ser posible, sustituirlo por completo por otro tipo de materiales. En el presente trabajo se busca la síntesis de materiales electrocatalíticos del tipo WS₂-Pt/RGO, donde es RGO óxido de grafeno reducido, por sus siglas en inglés, para la reacción de reducción de oxígeno (RRO), la cual es llevada a cabo en el cátodo de algunos sistemas de celdas de combustible como las celdas tipo PEM (de Polymer Electrolyte Membrane) y DMFC (del inglés Direct Methanol Fuel Cell).

2 Capítulo II. Antecedentes

2.1 Celdas electroquímicas

Una celda electroquímica es un dispositivo adecuado para que reacciones electroquímicas sean llevadas a cabo, siendo sus componentes mínimos dos electrodos (un ánodo y un cátodo), un contacto iónico entre ambos por medio de un electrolito y un contacto eléctrico entre ellos, siendo un circuito externo. Los electrodos son normalmente buenos conductores eléctricos y por lo general están compuestos por metales sólidos como el Pt o distintas estructuras de carbón como el grafito.

El electrolito es normalmente un conductor iónico, tal como una disolución acuosa de una sal, un ácido o una base. También puede trabajarse con disolventes no acuosos como metanol o acetonitrilo adecuándose a ellos electrolitos soporte inertes.

La reacción general de la celda está compuesta por dos medias reacciones independientes que describen los cambios que suceden en cada uno de los electrodos. En el electrodo catódico se llevan a cabo las reacciones de reducción mediante la ganancia de electrones de la especie electroactiva desde el electrodo y en el ánodo se llevan a cabo las reacciones de oxidación por medio de la pérdida de electrones de la especie electroactiva hacia el electrodo [6, 7].

2.2 Sistema de tres electrodos

Las reacciones que ocurren en el ánodo y en el cátodo de una celda de combustible son estudiadas por separado en un sistema conocido como “media celda” tratándose de una celda convencional conformada de tres electrodos. Los electrodos del sistema son el electrodo de trabajo (ET) que también es conocido como electrodo de medida, el electrodo de referencia (RE) y el contraelectrodo (CE) que también es conocido como electrodo auxiliar.

El electrodo de trabajo puede actuar como ánodo o cátodo en la reacción en el sistema, dependiendo del sistema electroquímico estudiando, variando las especies electroactivas y los rangos de potencial utilizados. Es llamado electrodo de trabajo porque es electrodo donde se lleva a cabo la reacción estudiada y para el estudio en media celda sobre él se deposita el material electrocatalítico a estudiar haciendo posible monitorear la

respuesta obtenida en el potencial o corriente aplicados controlada por un potencióstato o galvanostato según el experimento. Debe tener una composición y área bien definidas para poder realizar un análisis de resultados correcto, ya que por lo general los resultados son presentados normalizados por el área utilizada y por la carga de material en el electrodo. Puede construirse de una variedad de materiales conductores, siendo los más comunes distintos tipos de carbón como grafito o carbón vítreo y algunos metales como oro y platino. Puede ser un electrodo estacionario, con rotación o para el caso del electrodo de mercurio, en flujo con respecto a la solución en la celda. En el caso de estudios de media celda es común utilizar electrodos formados de cilindros de materiales como carbón vítreo, oro o platino recubiertos de teflón, los cuales deben ser pulidos con alúmina y un paño de pulido adecuado para asegurar una superficie limpia y uniforme para posteriormente ser recubierta con una suspensión que contiene el material a probar (catalizador con soporte) conocida comúnmente como tinta, incluyendo en su composición una solución de Nafión, el cual es un polímero fabricado por DuPont que es comúnmente utilizado en las membranas de las celdas de combustible como electrolito ya que permite el paso de protones a través de él manteniendo una buena estabilidad química, mecánica y electroquímica [8, 9].

El electrodo de referencia se utiliza como un punto de referencia contra el cual será medido el potencial aplicado al electrodo de trabajo. Debe tener un equilibrio de potencial definido y estable por lo que debe ser un electrodo no polarizable [10]. El principal electrodo de referencia aceptado internacionalmente es el electrodo estándar de hidrógeno (SHE, por sus siglas en inglés), también conocido como electrodo normal de hidrógeno (NHE, por sus siglas en inglés) con un valor de potencial asignado de 0.00 V y en el cual todos sus componentes tienen un valor de actividad de 1, el cual consiste en un filamento de platino platinizado en contacto con una solución de iones hidronio (H_3O^+) con una actividad unitaria, saturada con $\text{H}_{2(\text{g})}$ con 1 atm de presión. Ya que las condiciones del SHE son muy difíciles de obtener experimentalmente existen alternativas, como el electrodo Reversible de Hidrógeno (RHE, por sus siglas en inglés), el cual consiste en un alambre de platino platinizado sumergido en la misma solución utilizada en la celda, sobre el cual es administrado hidrógeno, $\text{H}_2 (\text{g})$ a una temperatura de 25°C cuyo potencial debe ser calculado utilizando la ecuación de Nernst [7, 11].; el electrodo de plata/cloruro de plata

(Ag/AgCl) el cual consiste en un alambre de plata recubierto con cloruro de plata (AgCl) en solución generalmente saturada de cloruro de potasio (KCl) y su potencial de equilibrio puede ser estimado por la ecuación de Nernst dependiendo de la concentración que se tenga de cloruro de potasio con respecto al SHE; el electrodo de calomel (SCE) el cual consta en un sistema de mercurio y cloruro mercurioso (I) (Hg_2Cl_2) en contacto con una solución de KCl comúnmente saturada cuyo potencial de equilibrio también puede ser calculado a partir de la ecuación de Nernst y con ajuste de pH en relación al RHE [12].

El contraelectrodo se encarga de llevar a cabo la reacción contraria al electrodo de trabajo sin interferir con su respuesta, es decir, si en el electrodo de trabajo se lleva a cabo la reducción, la oxidación debe realizarse en el contra electrodo y cierra un circuito con el ET donde se lleva la corriente. El CE debe tener un tamaño mayor al ET para evitar que su reacción limite el flujo de electrones en la reacción de estudio, además de generarse una menor densidad de corriente que no afecta a la reflejada en el ET de manera significativa. El material del CE puede variar dependiendo de la reacción a realizar comúnmente utilizándose electrodos de platino o grafito [13].

2.3 Celdas de combustible

En esencia, una celda de combustible es un dispositivo que se encarga de convertir energía química en energía eléctrica, por lo que se dice ser un sistema electroquímico. Fue inventada en el año de 1839 por el físico William Robert Grove, quien encontró que la electrólisis del agua podía llevarse a cabo de manera inversa produciendo electricidad si se contaba con el catalizador adecuado y en 1842 desarrolló un prototipo de celda, el cual no tuvo muchos avances en casi un siglo, hasta que en el año de 1937 Francis T. Bacon inició su trabajo en el área logrando desarrollar a finales de la década de los 50, un prototipo capaz de producir 5 kW. Para inicios de los sesenta, investigadores de la compañía General Electric inventaron la celda tipo PEM, con la implementación de membranas a base de Nafion en 1966. Dichas celdas tipo PEM fueron seleccionadas para ser parte del programa espacial Gemini, de la NASA, sin embargo en pruebas realizadas fueron encontradas muchas fallas en el modelo existente, por lo que después de algunos ajustes, Gemini V fue la primera misión en utilizar las celdas tipo PEM, las cuales posteriormente fueron remplazadas por celdas de combustible alcalinas en el programa Apollo. Las celdas de

combustible eran empleadas únicamente en aplicaciones muy específicas y especiales, como las misiones espaciales debido a los altos costos que implicaban. Sin embargo comenzaron a convertirse en una opción real para la producción de energía a inicios de la década de los 90, cuando investigadores de la compañía Ballard Power Systems tomaron la iniciativa del desarrollo de estos dispositivos para su uso en sistemas cotidianos [14].

En las celdas de combustible ocurre la oxidación de un combustible como el hidrógeno, a bajas temperaturas, teniendo como oxidante al oxígeno del aire [15]. A medida de que los reactivos son suministrados a la celda, ésta produce electricidad [5].

Existen tres tipos principales de sistemas en las celdas de combustible: los sistemas directos, indirectos y regenerativos. En los sistemas directos el combustible se inyecta en la celda de la forma en la que es almacenada, como hidrógeno gaseoso y metanol líquido; los sistemas indirectos utilizan combustibles como gas natural, etanol, metanol, entre otros para ser transformado en hidrógeno por un proceso de reforma antes de introducirse a la celda; en los sistemas regenerativos se emplea un combustible como el hidrógeno directamente, y el agua que se obtiene como producto de reacción es reconvertida a hidrógeno a través de una reacción de electrólisis para su utilización [5]. Dentro de la clasificación mencionada anteriormente existen más clasificaciones de las celdas de combustible, de acuerdo al electrolito que se utiliza en cada una de ellas, como las celdas de ácido fosfórico, las de membrana polimérica, las celdas alcalinas, de carbonatos fundidos y de óxidos sólidos. Se puede conocer el desempeño de las celdas con curvas de voltaje aplicado contra densidad de corriente, con respuestas características.

Un tipo importante de celdas de combustible son las celdas de Membrana Polimérica (tipo PEM, por sus siglas en inglés), también conocidas como celdas de combustible de intercambio protónico, en donde la parte principal de la celda es el arreglo de membrana-electrodo (llamado MEA, por sus siglas en inglés Membrane Electrode Assembly) [14] siendo la membrana un electrolito sólido polimérico en contacto con el ánodo de un lado y del cátodo del otro, con canales por los que solo los protones y algunas moléculas de agua pueden atravesar y pasar de ánodo al cátodo para poder reaccionar con oxígeno. Como se ha mencionado, este tipo de celdas utilizan una membrana polimérica, sólida y que permite el paso de únicamente protones a través de ella, además de cumplir el

papel de separar a los dos gases reactivos en la celda. En la figura 1 se muestra un esquema general del funcionamiento de una celda tipo PEM, en donde el combustible es el hidrógeno y es ingresado del lado del cátodo, en donde es oxidado produciendo protones que pasan hacia el cátodo a través de la membrana y electrones que posteriormente pasan al cátodo a través de un circuito externo para reducir a la molécula de oxígeno que es alimentada en el cátodo comúnmente tomada de aire, obteniendo agua y energía eléctrica como producto.

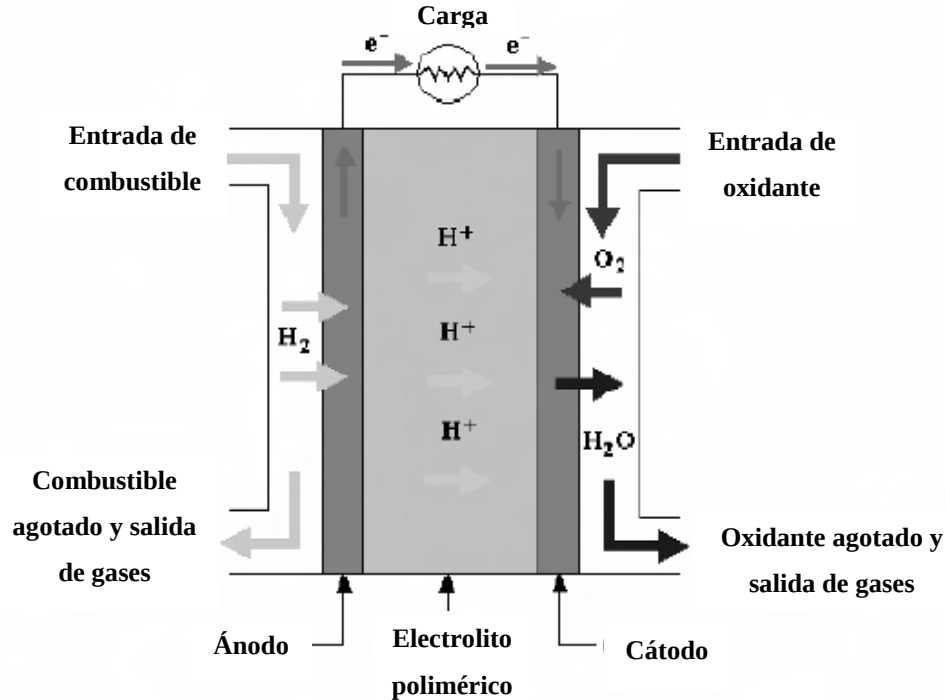


Figura 1. Esquema del funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM, tomada de [14].

La membrana polimérica cuenta con grupos sulfónicos, los cuales facilitan el transporte de protones, además de encargarse de mantener el al combustible y al oxidante separados. Uno de los polímeros más utilizados para este fin es el Nafion, el cual es fabricado por la compañía DuPont y consta de una cadena alifática perfluorada con cadenas con terminaciones en grupos sulfonato unidas a través de éteres. Tiene una estructura semi cristalina semejante a la del teflón, aportando estabilidad y durabilidad en condiciones oxidantes o reductoras.

Tanto la reacción de oxidación del combustible como la reducción de oxígeno en el cátodo requieren de un catalizador como material de electrodo para sobrepasar la barrera energética necesaria de ambas reacciones y obtener una respuesta eficiente en la celda [15]. Para el caso de la celda de hidrógeno, la parte anódica correspondiendo su oxidación puede llevarse a cabo de una manera relativamente sencilla y eficiente utilizando catalizadores basados en platino de manera que se obtienen pérdidas de menos de 5 mV de voltaje con cargas de 0.05 mg de platino por cm^2 . Por otra parte la RRO consta de un mecanismo más complicado para llevarse a cabo, el cual es conocido por su lenta cinética de reacción en comparación a su reacción contraria, requiriendo de proporciones mayores de platino como catalizador, obteniendo aún altos sobrepotenciales (de hasta 300 mV) para obtener un valor de densidad de corriente apreciable [16], aun así, hasta ahora el platino es el mejor catalizador para la RRO. Por lo que se dice que la RRO es el reto principal en para la comercialización y uso habitual en las celdas de combustible [17]. El platino es comúnmente dispersado en soportes basados en carbón, como el carbon Vulcan XC-72, aportando una elevada área superficial para que mayor parte del platino pueda estar en contacto con la especie electroactiva. En los inicios de las celdas de combustible eran requeridas cargas de hasta 28 mg de platino por cm^2 de electrodo, pero gracias a los avances de la investigación científica se han reportado cargas de hasta 0.28 mg/cm^2 de platino o menores en celdas de 1 kW.

Dentro de los combustibles utilizados en el ánodo de las celdas de combustible destaca el hidrógeno por su practicidad, como ya se ha mencionado, ya que generalmente para utilizar un combustible diferente al hidrógeno, como el gas natural, metanol o etanol es necesario un tratamiento previo, tratándose de un proceso de reforma a vapor para la obtención de hidrógeno. Actualmente existen sistemas que utilizan otro tipo de combustibles de manera directa, como el metanol, sin embargo, las corrientes obtenidas no son muy altas en comparación con las obtenidas a partir de hidrógeno como combustible debido a cuestiones cinéticas en la reacción de oxidación de metanol, además de un fenómeno conocido como entrecruzamiento de combustible perjudicando la eficiencia del cátodo al ocupar los sitios activos [5].

Hoy en día, el interés por los sistemas de celdas de combustible aumenta, debido a la problemática ambiental que ya existe, además de la necesidad de buscar fuentes de

energía alternativas cuando se agoten las fuentes no renovables. Se ha llegado a tener avances importantes como el uso de bajas cantidades de platino y modificaciones en las membranas con la intención de que sean más alcanzables y realistas para las necesidades energéticas de la sociedad.

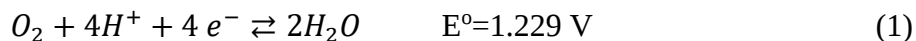
2.4 La reacción de reducción de oxígeno

La reacción de reducción de (RRO) es la reacción que se lleva a cabo en el cátodo de una celda de combustible de intercambio protónico. Es la reacción más importante para la aplicación de dispositivos de conversión de energía como las celdas de combustible y las baterías de litio-aire, además de estar presente en procesos biológicos como la respiración [18]. La cinética de la reacción es comúnmente muy lenta, requiriendo la transferencia de cuatro electrones, conduciendo a altos valores de sobrepotencial, por lo que es necesario utilizar un catalizador con alta eficiencia en el cátodo.

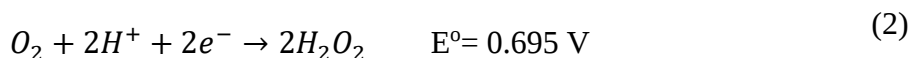
La irreversibilidad de la reacción produce pérdidas energéticas en los electrodos en los que se lleva a cabo. Lo que se busca lograr con catalizadores eficientes es que la reacción ocurra a potenciales lo más cercanos posible a el potencial reversible con una velocidad de reacción adecuada [19].

Se han propuesto distintos mecanismos para la RRO, y se sabe que es una reacción que puede involucrar muchas etapas elementales. Dentro de la variedad de mecanismos destaca un mecanismo directo, el cual involucra la transferencia de cuatro electrones conduciendo a la formación de agua como producto. También se habla de un mecanismo alterno, el cual involucra dos electrones, en el que se produce peróxido de hidrógeno, que posteriormente puede ser reducido para llegar a la formación de agua.

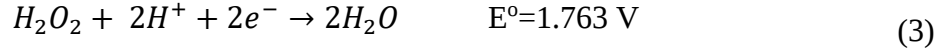
La reacción electroquímica general de la reducción completa en medio ácido es la siguiente:



Para el mecanismo involucrando dos electrones la reacción es la siguiente



En donde se obtiene peróxido de hidrógeno y se puede llegar su posterior reducción para la obtención de agua como se muestra en la ecuación (3).

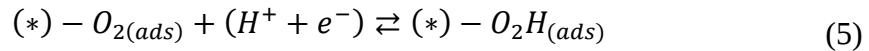


El peróxido de hidrógeno en el sistema puede ser dañino para las membranas las celdas, así como para los materiales del electrodo, por lo que es importante que la reacción completa con la transferencia de cuatro electrones sea llevada a cabo. La formación de peróxido de hidrógeno es el intermediario más popular presentado en la mayoría de los experimentos de RRO utilizando la técnica hidrodinámica con el electrodo disco rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés), además que la mayoría de los materiales catalíticos probados para la RRO llegan hasta el paso de la obtención de H_2O_2 [11].

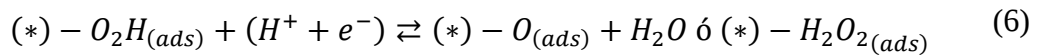
La RRO, a simple vista puede parecer una reacción sencilla en dos pasos, sin embargo, la implicación de una transferencia multielectrónica para producir agua puede complicar aún más el mecanismo, por ejemplo, el mecanismo, a su vez puede desglosarse de la siguiente manera [15].



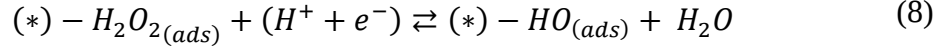
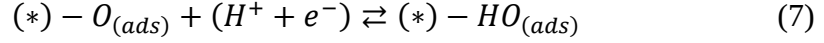
En la reacción (4) puede observarse la formación del anión surperóxido de hidrógeno, el cual puede formarse en medio acuoso en presencia de protones, o al agregar protones secos provenientes de H_2SO_4 a solventes no acuosos. Posteriormente, al considerar que las reacciones se llevan en los sitios catalíticos de la superficie del electrodo, denotados como (*), la reacción puede representarse como se muestra en la ecuación (5).



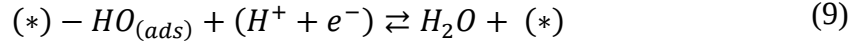
Enseguida, en la presencia de un exceso de protones, puede obtenerse la formación de agua y la especie O adsorbida o H_2O_2 , como se muestra en la ecuación 6.



Posteriormente se añade un protón y un electrón a la especie adsorbida, ya sea O (ecuación 7) o H_2O_2 (ecuación 8), para formar la especie OH adsorbida.



Como último paso se agrega un protón del sistema y un electrón más para obtener como producto otra molécula de agua, como se observa en la ecuación 9.



El mecanismo descrito es conocido como la ruta en serie asociativa, ya que no se presenta la disociación de la especie O_2 al adsorberse en la superficie catalítica. Dicho mecanismo presentado “en serie”, pasando por la formación de H_2O_2 como intermedio fue propuesto por Wroblowa et al. en 1976 [20] y con algunos ajustes por Nørsokov [21] et al. Se obtiene como reacción global la ecuación 1.

Existe también un modelo de mecanismo disociativo, en el que la molécula de O_2 se disocia al ser adsorbida en la superficie del electrodo, sucediendo de la siguiente manera [21]:



Ambos mecanismos han sido propuestos como posibles a partir de la energía de adsorción de los intermedios utilizando la teoría de funcionales de densidad, ambos son aceptados ya que no existe aún la explicación de un mecanismo absoluto, sin embargo se piensa que es más probable que la molécula de oxígeno no se disocie antes de adsorberse en la superficie del electrodo.

Hay evidencia de que el paso determinante de la velocidad es la adición de un protón al oxígeno adsorbido representada en la ecuación (5) [15], ya que se ha observado la formación de peróxido de hidrógeno como intermedio en la mayoría de los catalizadores

utilizando la técnica de disco-anillo rotatorio, (RRDE, por sus siglas en inglés). Se cree que el platino, considerado como el mejor catalizador, cataliza la reacción hacia la obtención de agua con un 95% de eficiencia [22].

En la práctica, el potencial de equilibrio presentado para la RRO se aleja del valor teórico (1.229 V), ya que raramente se pueden observar valores mayores a 1 V, debido a la cinética de la reacción y de reacciones paralelas que se involucran, como la formación de H_2O_2 descrito en el mecanismo [5].

Los catalizadores utilizados comúnmente en la RRO están compuestos a base de platino y aleaciones con este metal utilizando en algunos casos paladio, rutenio, entre otros metales, debido a que se ha comprobado que estos materiales pueden catalizar la reacción en un proceso de transferencia de cuatro electrones obteniendo agua como producto. Esto es importante ya que como se ha mencionado, se prefiere evitar la formación de H_2O_2 , el cual disminuye el desempeño de la celda de combustible, así como puede poner en riesgo la estabilidad a largo plazo de las partes que conforman la celda [8]. Por lo que además de necesitarse un catalizador con alta actividad electrocatalítica, es necesario que cuente con estabilidad y selectividad para la RRO preferentemente hacia la formación de agua como producto en el medio que se maneje.

Los pasos elementales en la reacción varían según el mecanismo propuesto, pero de manera general pueden representarse como se muestra en la figura 2 involucrando al transporte de masa y a la transferencia electrónica, adaptada a partir de [7], en donde el primer paso 1) sería el transporte de masa del oxígeno desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, el paso 2) es la adsorción la molécula de O_2 en el electrodo, el paso 3) la transferencia de electrones en el electrodo llevando a la formación de agua adsorbida en la superficie del electrodo, el paso 4) es la desorción del agua del electrodo y por último el paso 5) es el transporte de masa del agua formada de la región cercana al electrodo para incorporarse en el seno de la solución.

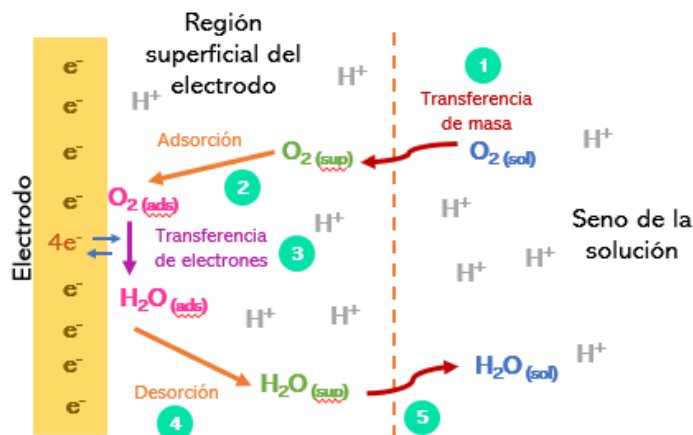


Figura 2: Pasos fundamentales en el proceso hacia el electrodo de trabajo

2.5 Electrocatalizadores utilizados en la RRO

Se sabe que las propiedades de un catalizador se deben a su estructura cristalina, así como a su estructura electrónica. Dichas propiedades pueden ser alteradas modificando parámetros como tamaño de partícula, la composición y dispersión que presentan.

Un buen catalizador para la RRO debe cumplir con ciertas condiciones, como lo son tener una alta actividad y selectividad electrocatalítica hacia la reacción, una alta conductividad, estabilidad electroquímica al no ser oxidado en las condiciones normales de uso, ser estable químicamente al no disolverse en los medios ácido o básico, según se esté trabajando, tener una dispersión uniforme en el material de soporte, además de una fuerte interacción entre el soporte y la fase activa utilizada [23].

2.5.1 Catalizadores metálicos

Se ha mencionado que para la reacción anódica en una celda de combustible tipo PEM el electrocatalizador utilizado comúnmente es el platino, el cual puede estar presente en bajas proporciones obteniendo buenos resultados. Para obtener una conversión de energía eficiente por parte del cátodo sería necesaria una cantidad mucho mayor de platino, lo cual aumentaría el costo de producción de las celdas de combustible, haciendo que sea poco factible utilizarlas en la vida cotidiana.

Los catalizadores utilizados comúnmente en la RRO están constituidos por partículas pequeñas de metales soportadas en diversas estructuras de carbón. También se

han realizado esfuerzos por utilizar materiales no metálicos como los carburos y óxidos de algunos metales y los calcogenuros de metales de transición [24].

Como se ha mencionado, el platino es hasta la fecha el mejor catalizador para la RRO, a pesar de no ser el catalizador ideal. Se sabe que es un metal no muy abundante en la Tierra, por lo que su costo es muy elevado. Por lo anterior, se han explorado diversas estrategias para optimizar la reacción de RRO efectuada en el cátodo, como disminuir su tamaño de partícula, formar aleaciones con otros metales más económicos modificando la estructura del platino, unirlo con algunos óxidos de metales modificando la forma en que éste interactúa con el oxígeno, entre otras.

Basándose en el principio de Sabatier, las condiciones catalíticas óptimas se alcanzan cuando la interacción de los reactivos y productos con el catalizador se encuentra en un equilibrio, siendo lo suficientemente fuerte para permitir la adsorción del reactivo a la superficie, pero a la vez no tan fuerte como para prevenir la desorción del producto una vez llevada a cabo la reacción. Una manera de ilustrar esta interacción son las gráficas de volcano, como la que se muestra en la figura 3. Este tipo de gráficas se construyen a partir de cálculos de la teoría de funcionales de densidad (DFT), obteniendo las energías de enlace de las especies O^* y HO^* con distintos metales, incluyendo a metales preciosos y metales de transición.

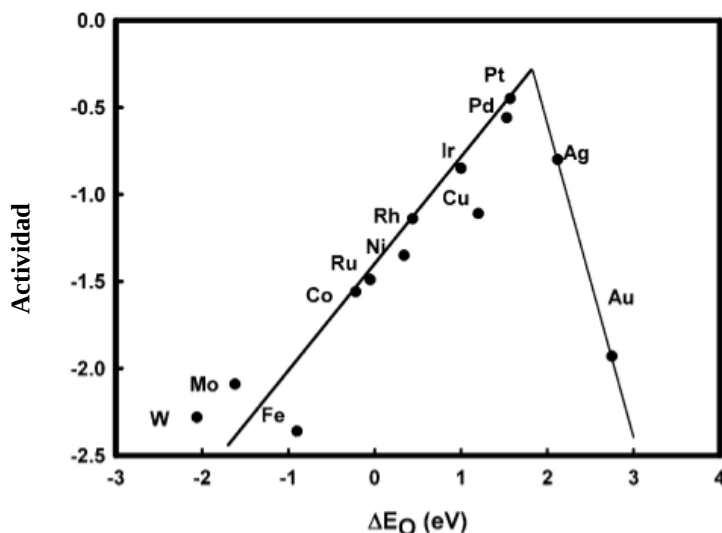


Figura 3. Gráfica de volcano de la actividad hacia la RRO con respecto a la energía de enlace de oxígeno. Tomada de [21].

De manera que se observa que el platino es el material que más se acerca a las condiciones óptimas como electrocatalizador para la RRO, sin embargo aún existe la posibilidad de mejorar su actividad.

2.5.2 Calcogenuros de metales de transición

El término “calcógeno” data aproximadamente de 1930 y fue propuesto por el químico inorgánico Werner Fischer, cuando trabajaba en un grupo de investigación de la universidad de Hannover para referirse a los elementos del grupo 16 de la tabla periódica, siendo el azufre, selenio, telurio, polonio y el oxígeno, aunque en algunos libros se excluye al oxígeno de esta clasificación debido al estudio de su química por separado. Hoy en día al hablar de calcogenuros, se hace referencia a compuestos que involucran al azufre, selenio y telurio.

Los calcógenos son capaces de unirse con varios centros metálicos. Los sistemas metal-azufre fueron ampliamente estudiados en los años 60, debido a sus aplicaciones de química bioinorgánica, así como a las reacciones de hidrodesulfuración y otros procesos.

Dentro de este tipo de materiales existe una clasificación, siendo las fases tipo Chevrel y los dicalcogenuros [25]. Las fases tipo Chevrel tienen una estructura del tipo cuasi-octahédrica M_6X_8 , donde M es un metal de transición con valencia elevada, generalmente molibdeno, y X corresponde al calcógeno (S, Se, Te) donde el metal se coordina en una celda unitaria **fcc** (cúbica centrada en las caras) con los átomos del calcógeno acomodados en la periferia, formando un pseudo-cubo. Existe una variación en la que otro metal puede ser intercalado, formando conglomerados terciarios, del tipo $M_xMo_6X_8$. En las fases Chevrel, la deslocalización de electrones le da una alta conductividad electrónica a estos materiales.

Dentro del grupo de los dicalcogenuros se tienen materiales del tipo M_xX_y , como el MoS_2 y el WS_2 , en los cuales el metal en el centro se coordina con los átomos del calcógeno, que para el caso de los ejemplos mencionados se obtiene un arreglo hexagonal. Estos materiales tienen propiedades eléctricas variables, según el metal y el calcógeno involucrado, por ejemplo hay algunos que se pueden comportar como aislantes como HfS_2 ,

semiconductores como MoS_2 y TcS_2 , algunos que se comportan como metales como el WTe_2 y otros que son superconductores, como son los calcogenuros involucrando elementos como el niobio y el tecnecio. Este tipo de materiales han estudiados debido a su estructura en dos dimensiones, encontrándose en capas del metal involucrado entre dos capas del calcógeno, formando una estructura tipo “sándwich” con una banda energética de alrededor de 2 eV, dependiendo del metal y el calcógeno involucrados [26].

Puede decirse que la actividad de los calcogenuros de los metales de transición hacia la RRO se da gracias a sus propiedades de semiconductividad, ya que se cree que la interacción con el oxígeno se da con los estados de carácter d del metal en el calcogenuro [25].

Han sido realizado estudios de RRO con catalizadores formados por calcogenuros de metales preciosos, así como de metales de transición, destacando materiales como $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$ siendo una fase Chevrel considerada como una alternativa a los electrocatalizadores basados en platino [15]. También han sido estudiados sistemas como el Pt_xS_y [27] y Pt_xSe_y [28] como materiales activos para la RRO y tolerantes a la presencia del metanol.

Se sabe además que los calcogenuros de metales de transición presentan selectividad hacia la RRO en la presencia de metanol, lo cual es útil para celdas de combustible de oxidación directa de metanol (DMFC) al presentar el problema de entrecruzamiento de combustible [29].

2.5.3 Sistemas de catalizadores compuestos

Ya que se sabe que la actividad catalítica del electrodo se ve determinada por las propiedades que presentan sus capas superficiales, una manera de reducir la cantidad de platino necesaria es combinar estratégicamente al platino con otros materiales que puedan aportar dispersión, además de estabilidad para evitar utilizar grandes cantidades del metal noble.

2.5.4 Materiales de soporte

Los materiales más estudiados como electrocatalizadores están basados en carbón, debido a su abundancia, sus propiedades fisicoquímicas, estabilidad química y mecánica, además de su bajo costo.

Los materiales conocidos como negro de carbón, han destacado por tener altas actividades y tiempos de vida en comparación con otros materiales carbonosos. Estos materiales son producidos por la combustión de carbón y alquitrán a temperaturas entre 200 y 500°C para eliminar impurezas presentes. Consisten en partículas esféricas con un diámetro menor a 50 nm que pueden formar aglomeraciones. Sus favorables características son atribuidas a su microestructura conteniendo muchos sitios activos en bordes y defectos en las capas de grafito.

Han sido explorados otro tipo de materiales como los nanotubos de carbono, los cuales consisten en cilindros de capas gráficas cerradas en ambos extremos. Existen nanotubos de una pared y de multipared, con diámetros de algunos nanómetros y con longitudes del orden de 1 mm. Presentan propiedades interesantes como soportes de electrocatalizadores, como la capacidad de atrapar átomos de elementos diferentes dentro de su estructura molecular, de manera que puede estudiarse el almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono para el desarrollo de celdas de combustible.

Otro sistema estudiado son las nanofibras de carbono, las cuales derivados de carbón formados por la descomposición o grafitización de polímeros orgánicos ricos en carbón producidos industrialmente. Un precursor común para formar nanofibras de carbón es el poliacrilonitrilo, produciendo fibras con alta resistencia a la corrosión.

El carbón mesoporoso es un material carbonoso con poros con un tamaño de poro entre 2 y 50 nm. Este material posee una mayor área superficial y un menor número de microporos en comparación con el carbón Vulcan, por lo que se puede obtener una buena dispersión de fases activas resultando en una mejor actividad catalítica [30].

Por otra parte, el grafeno desde su descubrimiento a principios de la década del 2000 ha sido estudiado debido a sus interesantes propiedades, como su alta conductividad eléctrica y térmica, así como su elevada área superficial. Un método para su obtención es la oxidación del grafito y su posterior exfoliación formando monocapas de óxido de

grafeno. El método más utilizado para la obtención de óxido de grafeno fue reportado por Hummers y colaboradores [31]. El óxido de grafeno es una red de átomos de carbono sp^2/sp^3 decorados con especies oxigenadas como carbonilos, carboxilos, epóxidos e hidroxilos [32]. El GO por naturaleza es un material que se comporta como aislante eléctrico, por lo que puede ser reducido por métodos químicos [33] y térmicos para fungir como un buen soporte electrocatalítico.

Los soportes de los catalizadores en estas celdas juegan un papel muy importante en su desempeño, son utilizados para aumentar el área superficial de los materiales y disminuir la cantidad de platino utilizada, además de aportar conductividad al material para facilitar la transferencia de electrones y favorecer el transporte de masa de los materiales. Los soportes utilizados comúnmente para los electrocatalizadores destinados a celdas de combustible se basan en distintas estructuras de carbono, como nanotubos de carbono [34], nanofibras gráficas [35], carbón Vulcan [36], entre otros [37]. Además de una elevada área superficial, se busca que los materiales de soporte presenten estabilidad en el medio de reacción. Recientemente han sido utilizados materiales de dos dimensiones (2D) como el grafeno como soportes debido a la alta área superficial alcanzada por este tipo de materiales, su alta conductividad eléctrica y estabilidad química [37]. El grafeno es una capa de carbono con hibridación sp^2 que puede obtenerse a partir del grafito por distintos métodos, como la exfoliación micromecánica y la exfoliación en solventes como dimetilformamida [38]. Un método muy conocido para la obtención de grafeno parte del método de Hummers [31] y sus posteriores modificaciones para producir óxido de grafito introduciendo especies oxigenadas como grupos epóxidos, hidroxilos y carboxilos entre las capas de grafeno formando al grafito, el óxido de grafito es posteriormente exfoliado para obtener capas de óxido de grafeno (GO) y como último paso se reduce el GO para obtener óxido de grafeno reducido (RGO, por sus siglas en inglés), el cual puede acercarse a tener la estructura del grafeno según la cantidad de residuos oxigenados que presente, en la figura X se ilustra el proceso. La adición de los grupos oxigenados a la estructura hace al material se comporte como un material no conductivo por lo que es necesario llevar a cabo una reducción, la cual puede realizarse por agentes químicos [39] como la hidracina (N_2H_4), la hidroxilamina, el borohidruro de sodio ($NaBH_4$) y métodos con sustancias menos reactivas como el ácido ascórbico o por métodos térmicos en diferentes atmósferas

y temperaturas por encima de los 1000°C [40] en algunos casos para que la conductividad del material pueda ser aprovechada [32].

2.5.5 Sistemas electrocatalíticos con calcogenuros.

Análogo al grafeno, por su estructura similar de dos dimensiones con buena dispersión y alta área superficial el calcogenuro MoS_2 ha sido considerado un buen candidato para actuar como soporte en los electrocatalizadores de platino, como es propuesto por Zhai et al. [41] en donde se reporta una buena dispersión de nanopartículas de platino acomodadas sobre MoS_2 y un material compuesto por MoS_2 -grafeno, con alto desempeño electrocatalítico en comparación de los catalizadores Pt/C comerciales para la reacción de oxidación de metanol.

Han sido reportados sistemas como $\text{Pt}_x\text{WySz}/\text{C}$ [29] en donde se logra la obtención de un electrocatalizador para la RRO partiendo del precursor tiosulfato de amonio y hexacloroplatinato de amonio utilizado carbón Vulcan como soporte en donde se obtuvo como resultado una mayor densidad de corriente en comparación con catalizadores comerciales y un potencial *on-set* (de inicio de reacción) más positivo además de una mayor tolerancia al metanol al compararse con un catalizador comercial de Pt/C.

Los calcogenuros de molibdeno han sido reportados en experimentos como el del sistema MoS_2 -RGO en medio alcalino (KOH 0.1 M) donde se estudia la actividad para la

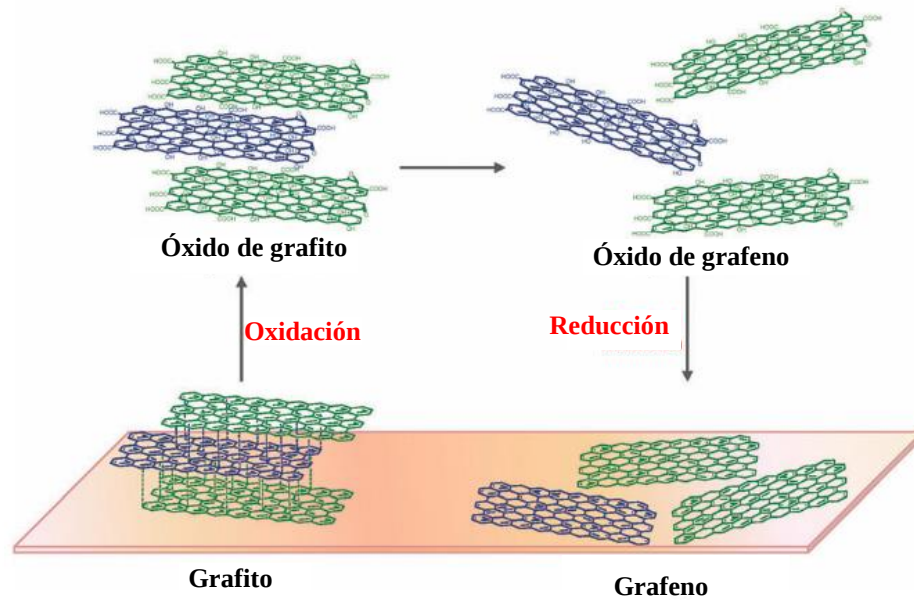


Figura 4. Proceso para la obtención del óxido de grafeno reducido. Tomada de [39]

RRO de los materiales variando la proporción de ambas partes que componen al material (MoS_2 y RGO) y se habla de un efecto sinérgico entre ellas, potenciando la actividad para la RRO ya que es necesario un menor sobrepotencial para iniciar la reacción al presentar los materiales combinados en comparación al necesario para los materiales individuales [42], [43] También se reporta por Zhao et al. un sistema de MoS_2 -NRGO en donde el óxido de grafeno reducido es dopado por nitrógeno y se obtiene un mecanismo de RRO con una transferencia de cuatro electrones, además de mencionar el aporte importante de los sitios de borde de MoS_2 , siendo activos para la reacción [44]. Y se presenta el estudio de partículas de Pt soportadas en RGO dopado con nitrógeno y estabilizado por MoS_2 como catalizador para la RRO y para reacciones anódicas en celdas de oxidación directa de alcoholes en medio ácido. Con respecto a la RRO se propone un efecto sinérgico en la actividad obtenida debido a las características electrónicas que aporta el MoS_2 [45].

En algunos trabajos se hace mención del uso de los calcogenuros como agentes que pueden aportar una mayor área superficial a un sistema, que puede ser útil para la dispersión de metales, además se ha mencionado que los sitios de borde de MoS_2 son preferenciales para la Quimisorción de oxígeno [46], por lo que lo haría un material atractivo para la RRO, pensando que de la misma manera puede suceder en el material WS_2 , ya que presentan una estructura casi idéntica.

2.6 Hipótesis

Los materiales electrocatalíticos basados en Pt/WS₂-RGO presentan mejores propiedades electroquímicas para la reacción de reducción de oxígeno que el catalizador comercial Pt/C en

2.7 Objetivos

2.7.1 Generales

- Sintetizar materiales electrocatalíticos del tipo WS₂-Pt/RGO con distintas concentraciones de Pt y realizar su estudio electroquímico para la reacción de reducción de oxígeno.

2.7.2 Específicos

- Realizar la reducción del material soporte de óxido de grafeno (GO) a óxido de grafeno reducido (RGO).
- Obtener soportes modificados con WS₂ para depositar partículas de platino.
- Llevar a cabo la impregnación y correspondiente reducción de platino sobre los soportes obtenidos, con diferentes porcentajes en peso (10%, 5%, 3% wt).
- Realizar la caracterización de los materiales obtenidos por métodos como difracción de rayos X, SEM-EDX y XPS.
- Probar los materiales sintetizados como parte de electrodos de trabajo para la RRO en medio ácido.
- Realizar comparaciones de los desempeños de los materiales preparados con un catalizador comercial.

3 Capítulo III. Desarrollo Experimental

3.1 Métodos de síntesis de los materiales

Los materiales fueron obtenidos a partir de la descomposición térmica de el tiotungstato de amonio, la cual es un método común para la obtención de sulfuros de metales de transición para reacciones de HDS, la reducción del óxido de grafeno y la posterior impregnación de platino con su correspondiente reducción a platino metálico por medio de tratamiento térmico en atmósfera reductora. Los materiales preparados se presentan en la tabla I.

Tabla I. Identificación de las muestras

Material	Nombre
Óxido de grafeno	GO
Óxido de grafeno reducido	RGO
Sulfuro de tungsteno	WS ₂
20% wt Pt/ RGO	Pt/RGO
10% wt Pt, 10% wt WS ₂ /RGO	Pt/WS ₂ -RGO-1
5% wt Pt, 15% wt WS ₂ /RGO	Pt/WS ₂ -RGO-2
3% wt Pt, 17% wt WS ₂ /RGO	Pt/WS ₂ -RGO-3

3.1.1 Síntesis de tiotungstato de amonio

El tiotungstato de amonio se obtiene a partir del método reportado por Ramanathan et al., en el cual se colocan 15.2 g (5.14 mmol) de metatungstato de amonio ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ · xH₂O, Sigma-Aldrich) en 75 mL de agua desionizada en un matraz kitasato de 500 mL, al cual posteriormente se le agregan 52.5 mL de hidróxido de amonio (NH₄OH 40%). El matraz kitasato se coloca en un baño de aceite a 60 °C durante seis horas con agitación constante mientras se burbujea sulfuro de hidrógeno (H₂S_(g)) en la solución. La solución resultante se coloca en un baño de hielo durante 12 horas para inducir la cristalización. El producto se recupera por succión y se lava con alcohol isopropílico varias

veces. Posteriormente la muestra se seca a temperatura ambiente y se almacena en un vial bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

3.1.2 Reducción de óxido de grafeno

Se parte del óxido de grafeno (Aldrich, powder, 15-20 sheets, 4-10% edge oxidized), denominado GO, el cual se somete a cinco horas de agitación en un reactor de tipo lote con una presión de hidrógeno de 450 psi y una temperatura de 350 °C utilizando como disolvente 100 mL de decalina. Posteriormente se decanta el disolvente y se seca el producto en una estufa a 60 °C durante 12 h. Por último, la muestra pasa por un tratamiento térmico en un horno tubular a 400°C durante dos horas en una atmósfera de gases H₂/N₂ 25%/75%. El producto final se almacena en atmósfera inerte hasta su caracterización y se etiqueta como RGO.

3.1.3 Obtención de materiales WS₂-RGO

El material compuesto WS₂-RGO se obtiene a partir de la descomposición térmica de tiosulfato de amonio y simultáneamente la reducción de óxido de grafeno dentro de un reactor de alta presión tipo batch, en el cual se colocan 100 mg de óxido de grafeno con la cantidad adecuada de tiosulfato de amonio según la proporción en masa de sulfuro de tungsteno deseada utilizando 100 mL de decalina (C₁₀H₁₈, 99% Sigma-Aldrich) como disolvente y 450 psi de presión de hidrógeno gaseoso (H₂) a una temperatura de 350 °C.

Una vez terminada la reacción, el producto se decanta, se seca en una estufa a 60°C y se almacena en atmósfera inerte hasta su posterior impregnación de platino.

3.1.4 Impregnación de platino a las muestras

Una vez obtenidas las muestras de RGO con la proporción deseada de WS₂, se procede a agregar la cantidad de platino determinada siguiendo el método de impregnación a partir de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆ 6H₂O, Baker).

Las muestras son agitadas durante 24 h a temperatura ambiente en solución acuosa con la cantidad necesaria de H₂PtCl₆ 6 H₂O para la posterior obtención de la cantidad de platino metálico correspondiente por medio de la reducción utilizando tratamiento térmico.

Después de la agitación las muestras se secan a 60°C durante 24 h y son tratadas en un horno tubular a 400°C durante dos horas con un flujo de H₂/N₂ 25%/75% según lo reportado por Gochi *et al* [29]. Una vez a temperatura ambiente, las muestras son

almacenadas en atmósfera inerte para proceder a su caracterización y pruebas electroquímicas.

3.1.5 Preparación de electrodos de trabajo para caracterización electroquímica

Se utilizó un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo para los análisis realizados en una celda de tres electrodos. Previo a su uso, el electrodo de carbón vítreo es pulido utilizando alúmina en un paño de pulido hasta observar en la superficie el “efecto espejo”.

Las tintas de los materiales a probar son preparadas a partir de 5 mg del catalizador y 1 mL de una solución stock conteniendo un 20% v/v de isopropanol, 0.4 % v/v de Nafion al 5 % y 79.6 % v/v de agua desionizada. Son dispersadas durante dos horas en un baño ultrasónico y posteriormente se colocan 3 μ L de tinta sobre el electrodo y se seca por el método de rotación a 300 rpm aproximadamente [47].

3.2 Caracterización y evaluación electroquímica de los materiales

3.2.1 Caracterización fisicoquímica

La caracterización química fue llevada por las técnicas de Difractometría de rayos X, utilizando un difractómetro para polvos Philips X'Pert utilizando radiación de $K\alpha$ de Cu; Microscopía electrónica de Barrido y Espectroscopia de Dispersión de energía de Rayos X (SEM-EDS), y Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) con un espectrómetro SPECS con un ánodo de aluminio manteniendo las muestras en atmósfera de Ar previo a su análisis, posteriormente siendo transferidas a una cámara móvil de XPS para su degasificación y fue utilizada la energía de 284.8 eV de C1s de referencia.

3.2.2 Caracterización electroquímica

3.2.2.1 Voltamperometría cíclica, electroquímica de superficie

Con la finalidad de conocer los fenómenos ocurriendo en la superficie de los materiales preparados, se realizaron ensayos de voltamperometría cíclica en una celda de tres electrodos a temperatura ambiente ($25^\circ \pm 1^\circ\text{C}$) utilizando un electrodo de Ag/AgCl 3 M como electrodo de referencia, un electrodo de platino como contra contraelectrodo y un electrodo de trabajo de carbón vítreo con un diámetro de 0.3 cm (área geométrica de 0.07 cm^2) sobre el cual se depositaron las tintas preparadas. Los tres se encontraban conectados a un potencióstato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT302N. Se realizaron 20 ciclos previo al análisis del material para su activación a una velocidad de 50 mV/s desde un potencial de -0.18 a 0.97 V vs Ag/AgCl.

Se realizó la activación y el análisis del material en medio ácido utilizando una solución 0.5 M de H_2SO_4 como electrolito soporte, la cual es previamente burbujeada con N_2 durante 30 minutos para evitar influencia en los resultados por gases disueltos en la solución y así conocer los fenómenos que ocurren en la superficie del material al aplicar potenciales anódicos y catódicos.

Fueron evaluados todos los materiales preparados, además del material comercial 20% wt Pt/C (Etek) como referencia.

3.2.2.2 Voltamperometría de barrido lineal, estudio de la RRO

Para evaluar la actividad en la RRO de los catalizadores preparados, fueron realizados ensayos con el mismo arreglo de electrodos mencionado anteriormente,

utilizando la técnica de voltamperometría de barrido lineal con ayuda de un electrodo de disco rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés) con velocidades de rotación de 400, 900, 1600 y 2500 rpm utilizando un medio electrolítico de H₂SO₄ 0.5 M previamente saturado con O₂ durante 30 min. El rango de potencial utilizado es 0.872 a -0.027 V vs Ag/AgCl. Es importante que antes de realizar las mediciones de RRO, se realice la medición de barrido lineal del electrodo saturando la solución con N₂ para obtener los valores correspondientes a la corriente capacitiva y pueda ser utilizada como línea base para las mediciones posteriores.

Con los resultados obtenidos se realizó el tratamiento de datos con base a la ecuación de Koutecky-Levich. La ecuación de Levich (13) describe a la corriente limitada por el transporte de masa en el RDE, donde n es el número de electrones transferidos en la reacción, F es la constante de Faraday (96485 C/mol), D_O es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en el medio electrolítico, ω es la velocidad de rotación del RDE en rad/s, ν es la viscosidad cinemática del medio y C_O^* es la concentración de la especie electroactiva (O₂) en el seno de la solución.

$$l_{d,c} = 0.62nFAD_O^{2/3}\nu^{-1/6}C_O^*\omega^{1/2} \quad (13)$$

La ecuación de Koutecky-Levich (11) describe al recíproco de la corriente medida en el electrodo con un aporte de densidad de corriente cinética (j_k) y un aporte de densidad de corriente difusional (j_d).

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} \quad (14)$$

Y sustituyendo a la densidad de corriente difusional con la ecuación de Levich:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.62nFAD_O^{2/3}\nu^{-1/6}C_O^*\omega^{1/2}} \quad (15)$$

Se obtiene la ecuación (15), conocida como la ecuación de Koutecky-Levich, de manera que al graficar el recíproco de la corriente medida contra el recíproco de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación se obtiene una línea recta con una pendiente de $\frac{1}{0.62nFAD_O^{2/3}\nu^{-1/6}C_O^*}$, la cual puede ser utilizada para conocer alguno de los parámetros contenidos en la ecuación si se conocen los demás, como el número de electrones transferidos en la reacción y así tener un acercamiento al mecanismo en el que ocurre.

La ecuación (15) también es útil para la obtención de la corriente difusional a una determinada velocidad de rotación, la cual a su vez puede ser utilizada para la obtención del valor de la corriente cinética, un dato importante para la evaluación de los catalizadores ya que con los datos obtenidos en un potencial específico es posible conocer parámetros análogos a una constante de velocidad en una reacción de cinética.

La corriente cinética se obtiene a partir de la ecuación (14) (de Koutecky)

$$\frac{1}{j_k} = \frac{1}{j_d} - \frac{1}{j} = \frac{j_d}{j_d j} - \frac{j}{j_d j} = \frac{j - j_d}{j_d j};$$

$$j_k = \frac{j_d j}{j - j_d} \quad (16)$$

Llegando a la ecuación (16). Con la corriente cinética en un rango de valores es posible construir los gráficos de Tafel para la RRO, graficando el logaritmo del valor absoluto de la corriente cinética contra el potencial en la región lineal.

Con los valores de corriente cinética en un potencial en específico, que para el platino es utilizado 0.9 V vs RHE es posible obtener valores de actividad con respecto a la masa del catalizador (MA, mass activity) y la actividad específica (SA, specific activity) la cual se calcula en base al área electroquímicamente activa (ECSA). La relación entre los parámetros es la siguiente:

$$MA = SA * ECSA ; SA = \frac{MA}{ECSA} \quad (17)$$

Donde MA es la actividad con respecto a la masa en mA/ mg_{pt}, ECSA es el área electroquímicamente activa en cm²/mg y SA es la actividad específica en mA/cm². Los parámetros anteriores son utilizados para comparar la eficiencia de los materiales estudiados en la RRO [47].

4 Capítulo IV. Resultados y discusión

4.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de dispersión de rayos X (SEM-EDS)

Se realizó el estudio de microscopía electrónica de barrido para conocer la morfología de muestras representativas de los materiales preparados. Las micrografías obtenidas de los materiales RGO(a) y WS₂ (b) se presentan en la figura 5.

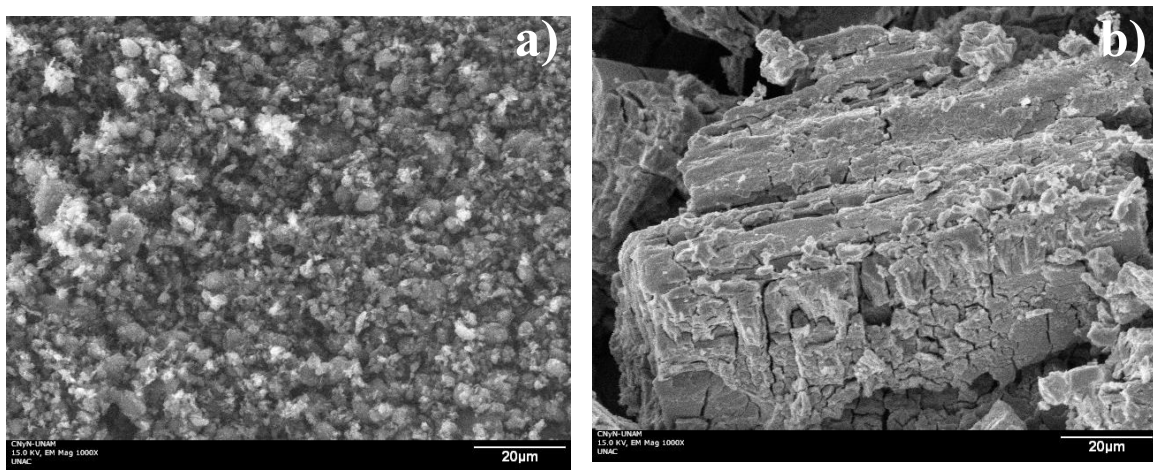


Figura 5: Micrografías electrónicas de barrido de los materiales a) RGO, b) WS₂.

En la figura 6 se presentan micrografías correspondientes al material Pt/RGO, en donde se pueden observar cúmulos partículas dispersas sobre un soporte que mantiene la morfología mostrada en la figura 5a.

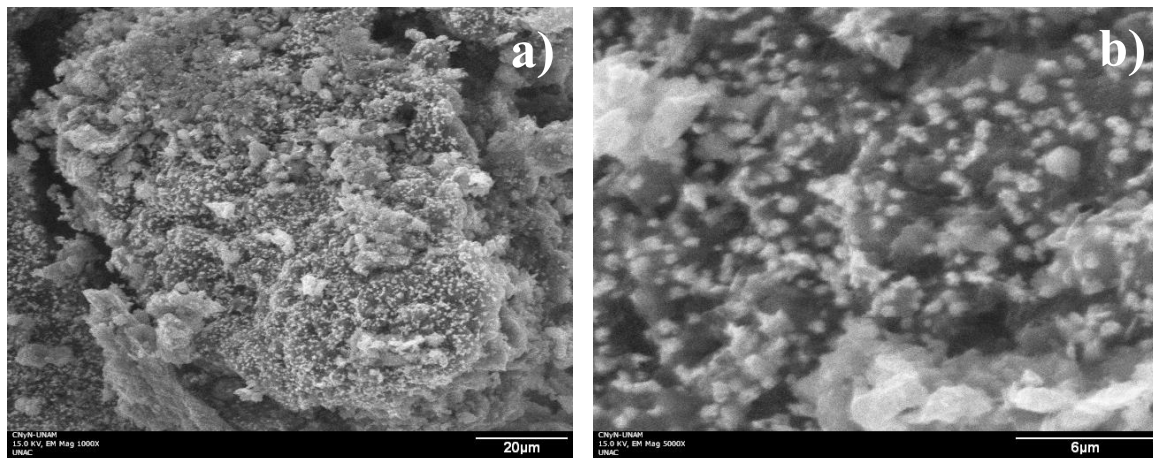


Figura 6: Micrografías electrónicas de barrido del material Pt/RGO.

En la figura 7, correspondiendo al material Pt/ WS₂-RGO-1 se aprecian cúmulos de partículas dispersas en un soporte, en donde se alcanza a apreciar a la vez partículas que mantienen la forma del material mostrado en la figura, además de observarse algunas partículas con hábito hexagonal, como es común en el WS₂.

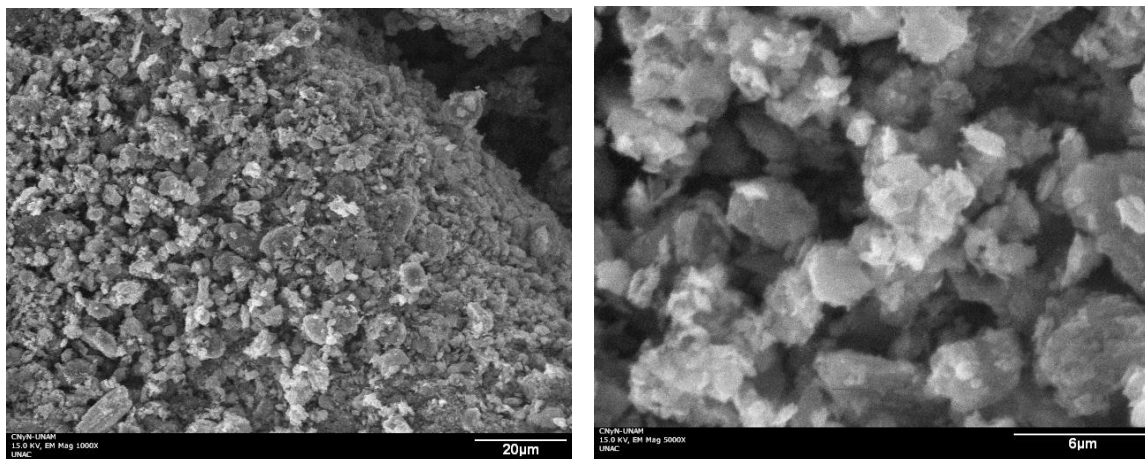


Figura 7: Micrografías electrónicas de barrido del material Pt/WS₂-RGO-1.

A partir de las micrografías presentadas se realizó el estudio de análisis por dispersión de rayos X, obteniendo la identificación cualitativa de los distintos elementos presentes en las muestras que se presenta en la tabla IV, en el apéndice X se presentan los gráficos obtenidos correspondientes a cada muestra.

Tabla II. Resultados cualitativos del análisis elemental por EDS

Material	C	O	Pt	W	S
RGO	x	x			
Pt/RGO	x	x	x		
WS ₂				x	x
WS ₂ -Pt/RGO 1	x	x	x	x	x

4.1.2 Difractometría de Rayos X

En la figura 8 se presentan los difractogramas de rayos X de los materiales RGO (a), Pt/RGO (b), Pt/WS₂-RGO-1 (c) y Pt/WS₂-RGO-2 (d).

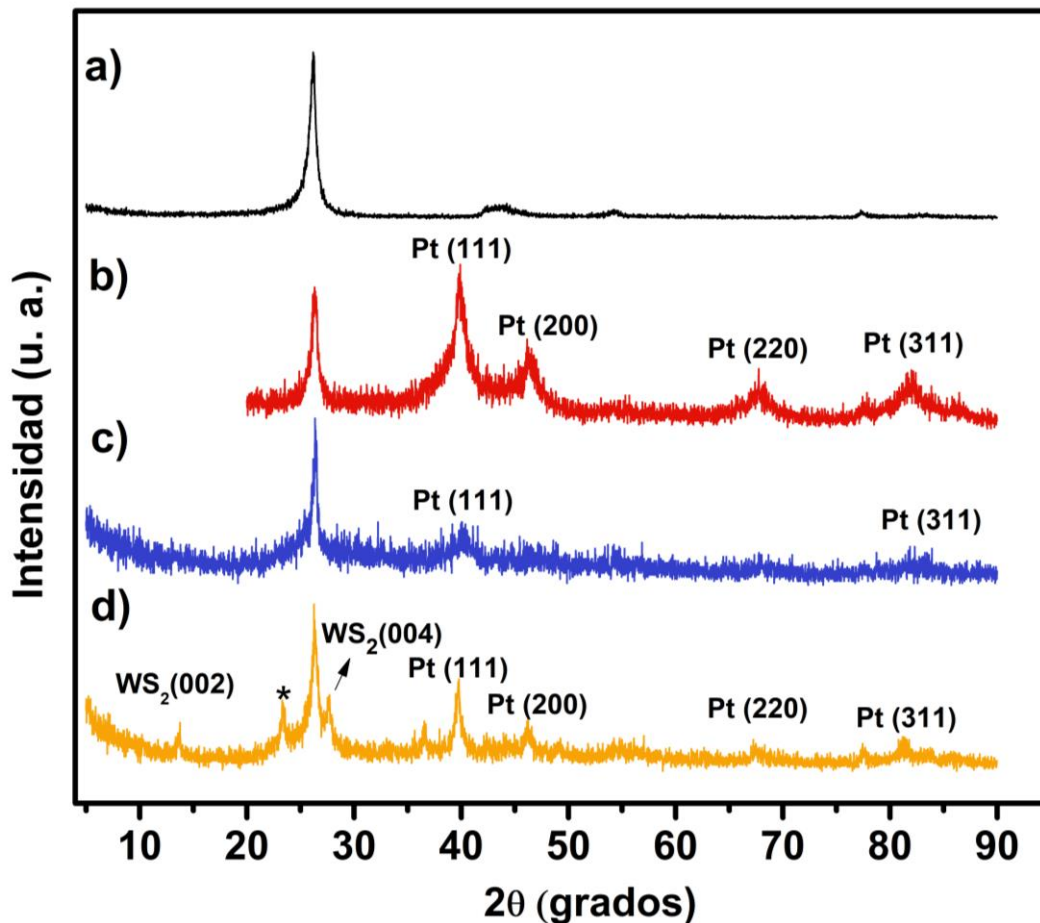


Figura 8: Difractogramas de rayos X de los materiales RGO (a), Pt/RGO (b), Pt/WS₂-RGO-1 (c) y Pt/WS₂-RGO-2 (d)

Para el material RGO, se obtuvo un pico centrado en 26.20°, el cual en algunos casos se asocia con la familia de planos (002) del grafito, sin embargo, este pico ha sido reportado por algunos métodos de síntesis, debido al reacomodo entre algunas capas de grafeno [48, 49].

Para el material Pt/RGO se muestran los picos centrados en $2\theta=39.89^\circ$, 46.05° , 68.19° y 82.03° correspondientes a las familias de planos (111), (200), (220) y (311) del platino en su fase cúbica, indexados basándose en la tarjeta JCPDS 00-004-0802.

Para el material Pt/WS₂-RGO-1 los ángulos de difracción $2\theta = 40.39^\circ$ se asocian con la familia de planos (111) y $2\theta = 82.71^\circ$ con la familia (311) del Pt, además de presentarse el pico en $2\theta = 26.27^\circ$ que corresponde al soporte.

En el material Pt/WS₂-RGO-2 se pueden apreciar picos con ángulos de difracción propios del Pt, WS₂ y el pico centrado en 26.18° relacionado con el soporte. El pico centrado en $2\theta = 13.81^\circ$ se asocia con la familia de planos (002) de la fase 2H-WS₂ y los picos centrado en $2\theta = 27.75^\circ$, 36.65° con las familias de planos (004) y (102) de la misma, respaldando los datos con la tarjeta JCPDS 00-008-0237. Para el platino se tienen los picos centrados en $2\theta = 39.81^\circ$, 46.55° , 67.49° , 81.29° , correspondiendo a las familias de planos (111), (200), (220) y (311) respectivamente, además se presenta el pico en $2\theta = 23.29^\circ$ el cual no está asociado con las especies WS₂, Pt ni el soporte RGO, sin embargo es reportado un pico centrado alrededor de $2\theta = 23.04^\circ$ (*) para la familia de planos (100) de la especie WO₃ [50], la cual puede estar presente debido la ligera oxidación de los materiales al exponerse al ambiente.

4.1.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se realizó el análisis por XPS para las muestras GO y RGO para corroborar la reducción del material, a la especie WS_2 para utilizar como referencia y de las muestras Pt/ WS_2 -RGO-1 y Pt/ WS_2 -RGO-2 basándose en la evaluación electroquímica obtenida.

Para las muestras GO y RGO se observaron señales para C y O en los espectros generales y se realizó la cuantificación atómica superficial de ambas muestras a partir de los picos observados en los espectros de alta resolución. Los resultados se encuentran en la tabla III. Al comparar los resultados puede observarse que la cantidad de oxígeno en la muestra RGO es mucho menor, indicando una buena reducción al pasar de GO a RGO.

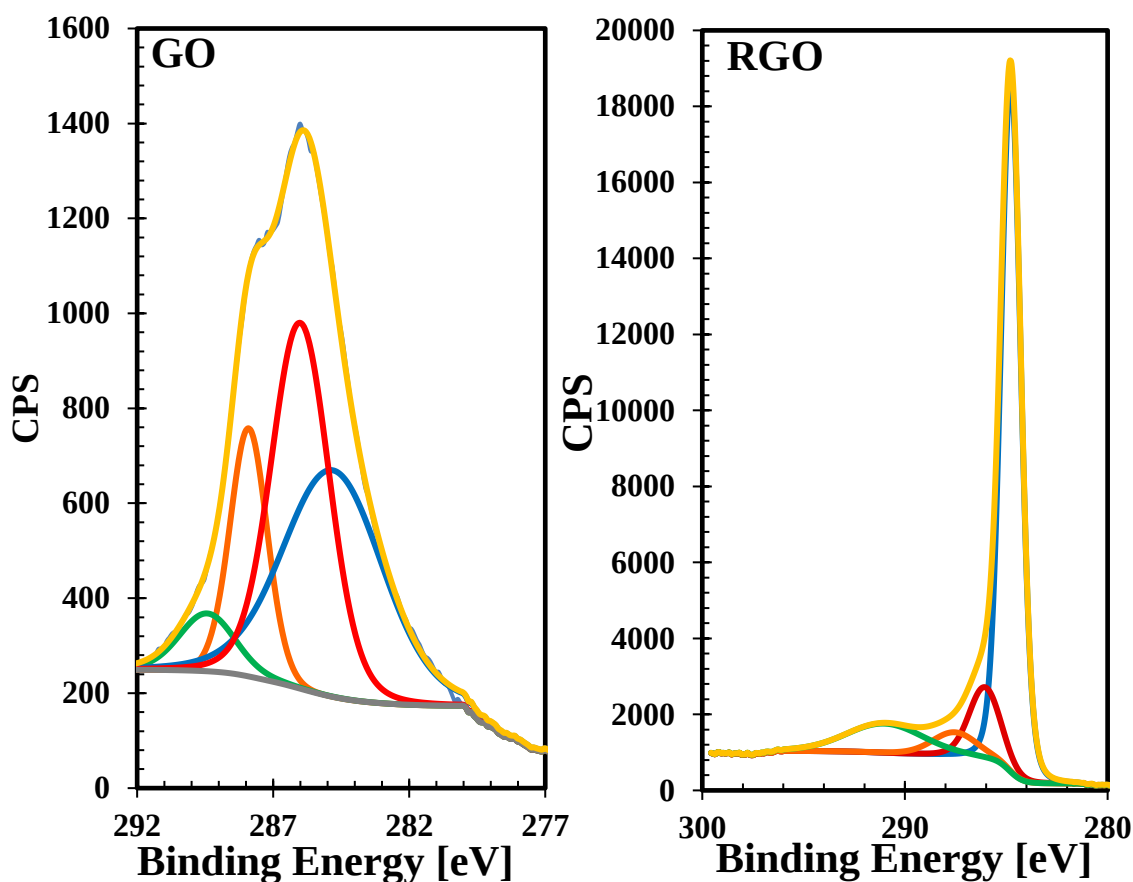


Figura 9: Espectros de alta resolución de C1s.

En la figura 9 se presenta la descomposición de los espectros de alta resolución para C 1s en muestras GO y RGO, en el primero se muestran picos centrados en 284.8 eV, 286.11 eV, 287.9 eV y 289.42 eV, correspondiendo a las especies C-C, C-O de epóxidos y

alcóxidos, carbonilos y carboxilos, respectivamente [51] y para el material RGO se encuentran los picos centrados 284.7 eV, 286.11 eV y 287.5 eV, correspondiendo a las mismas especies que en el material GO, sin embargo el pico en 284 eV es mucho mayor que en relación a los picos de las especies oxigenadas, además se cuenta con la presencia del pico “shake up” satélite [32] con una energía de alrededor de 291 eV, el cual es característico para sistemas aromáticos o conjugados [52].

Se realizó el estudio por XPS a la muestra WS_2 para utilizar como referencia en los materiales que incluyen a la especie y los espectros de alta resolución de W 4f y S 2p se presentan en la figura 10.

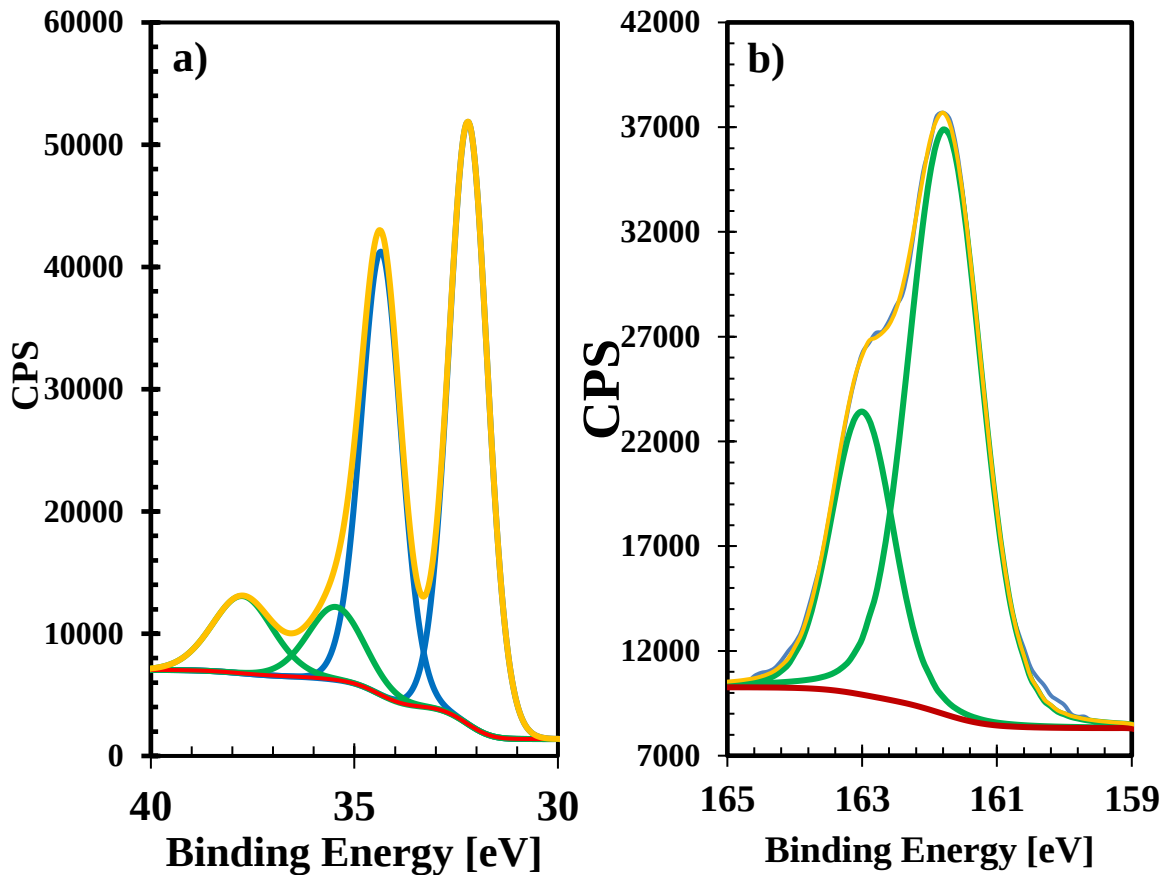


Figura 10: Espectros de alta resolución de W4f (a) y S 2p (b) de la muestra WS_2 .

En la figura 10 (a) se presenta la descomposición correspondiente al pico W 4f, observándose el doblete asociado a los electrones de los niveles $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ con energías de ligadura de 32.2 eV y 34.4 eV, correspondiendo a la especie W^{4+} presente en las

especies de sulfuro. El doblete ubicado a mayores energías de ligadura está asociado con la especie W^{6+} presente en óxidos del metal debido a la posible oxidación al exponerse al ambiente, los picos se encuentran centrados en 35.4 eV y 37.7 eV [53]. Para el azufre, en la figura 10(b) se muestra la descomposición con un doblete correspondiente a la especie S^{2-} presente en el sulfuro, con los picos centrados en 161.72 eV y 163 eV, concordando con resultados reportados [54].

En la figura 11 se muestra el espectro de alta resolución correspondiente al Pt 4f de la muestra Pt/RGO. En la descomposición se muestran dos dobletes de picos correspondiendo a los electrones de los niveles Pt 4f_{7/2} y Pt 4f_{5/2}. Los picos centrados en 71.1 eV y 74.4 eV están asociados a la presencia de Pt metálico, siendo los más prominentes y los picos a mayores energías de ligadura (72.2 eV y 75.6 eV) se asocian a la especie Pt²⁺ presente en forma de óxidos de Pt [55, 56, 51, 57].

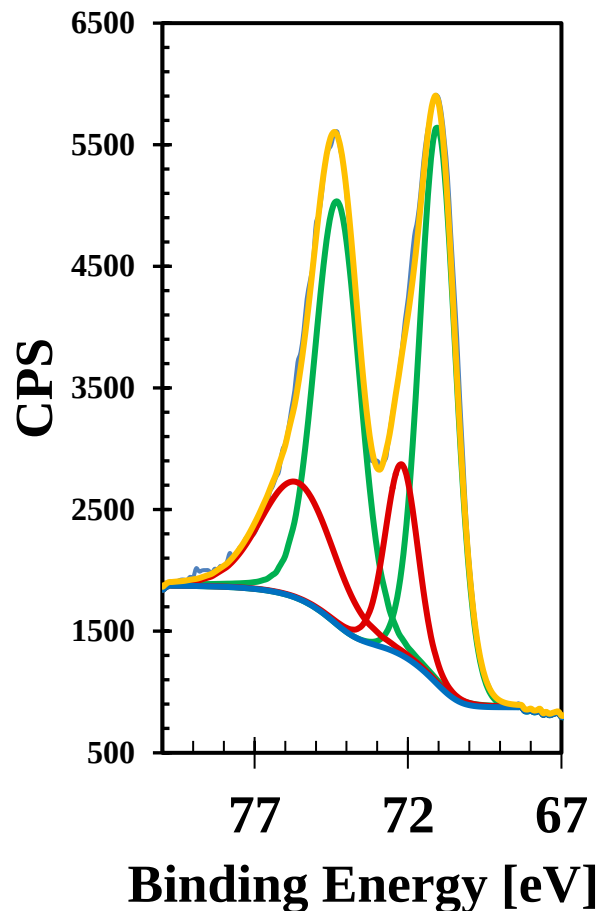


Figura 11. Espectro de alta resolución de Pt 4f de la muestra Pt/RGO

Los materiales Pt/WS₂-RGO 1 y Pt/WS₂-RGO-2 también fueron caracterizados por esta técnica para identificar los entornos de las especies presentes. En la figura 12 se muestran los espectros de alta resolución con sus correspondientes descomposiciones para W4f (a), S 2p(b) y Pt 4f (c).

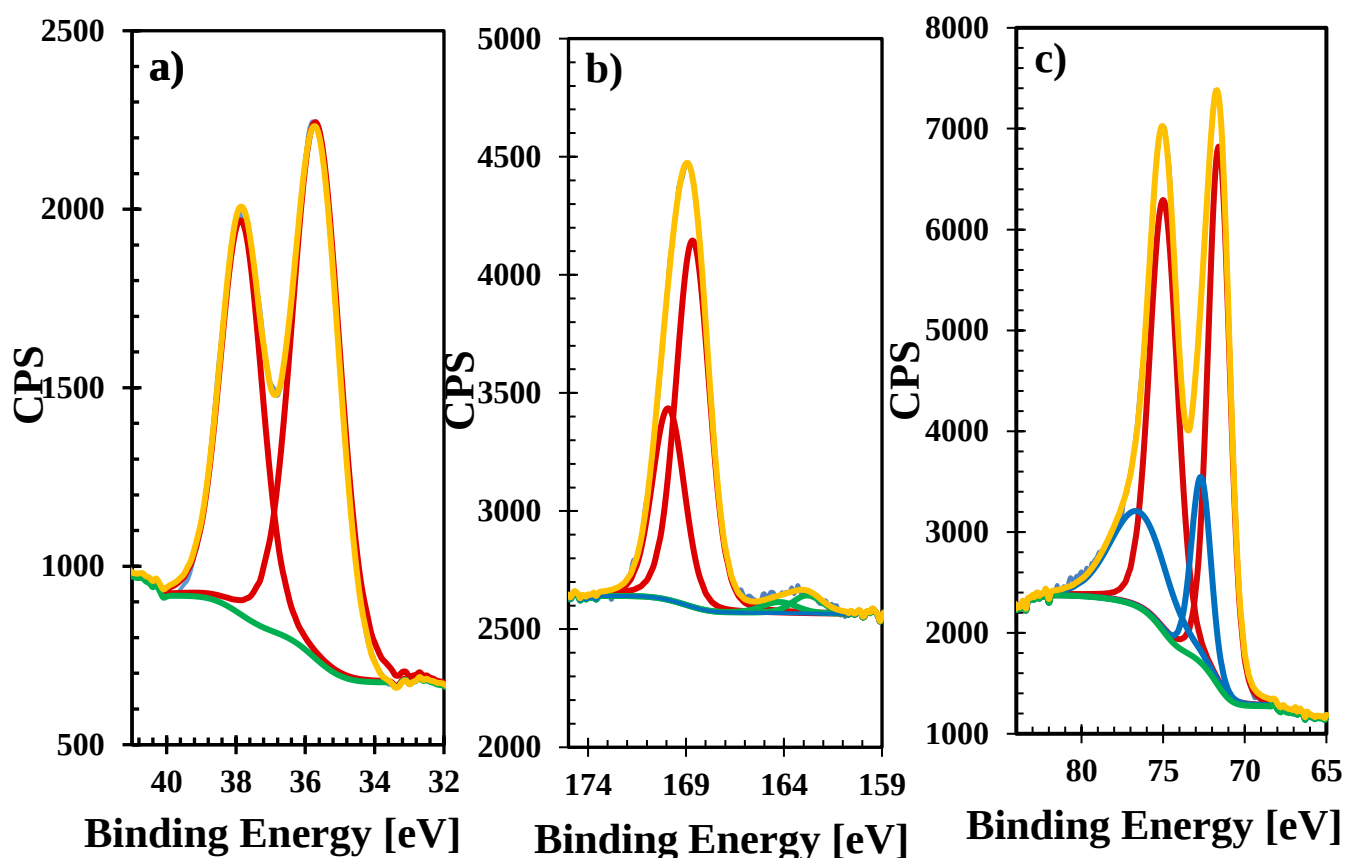


Figura 12: Espectros de alta resolución de W 4f (a), S 2p (b) y Pt (4f) de la muestra Pt/WS₂-RGO-1

Para W 4f se aprecia el doblete correspondiente a W 4f_{7/2} y W4f_{5/2} a altas energías de amarre, siendo 37.85 y 35.68, los cuales corresponden a la especie W⁶⁺ que se asocia con la especie oxidada, lo que puede deberse a la exposición del material con el ambiente, ya que solo se están analizando las capas más superficiales. En la descomposición de S 2p se observa mayormente la presencia de un doblete con Δ B. E. de 1.2 eV, correspondiente a 2p_{3/2} y 2p_{1/2} con energías de amarre de 169.9 eV y 168.7eV que se asocian a una especie de azufre oxidada [58]. Se presenta también una pequeña aportación por el doblete localizado a energías de ligadura menor, siendo 164.2 y 162.8 eV asociadas a la especie

S²⁻ del sulfuro. Para Pt 4f se muestran dos dobletes correspondiendo a las mismas especies que en el material Pt/RGO con energías de ligadura ligeramente desplazadas, en 71.4 y 74.8 eV para la especie metálica y 72.8 y 76.2 eV para la especie oxidada.

En la figura 13 se presenta las descomposiciones correspondientes a las especies del material Pt/WS₂-RGO-2, concordando con los resultados en los materiales anteriores. Para la especie W 4f se obtuvieron los dobletes con energías de ligadura de 35.8 y 37.9 eV, para la especie S 2p se obtuvo el doblete para la especie oxidada con energías de ligadura de 168.7 eV y 169.9 eV y para la especie S²⁻ 162.9 eV y 164.2 eV, mientras que para la descomposición de Pt 4f los dobletes se presentan en 72 eV y 75.4 eV para la especie metálica y en 72.8 y 76.2 para la especie oxidada.

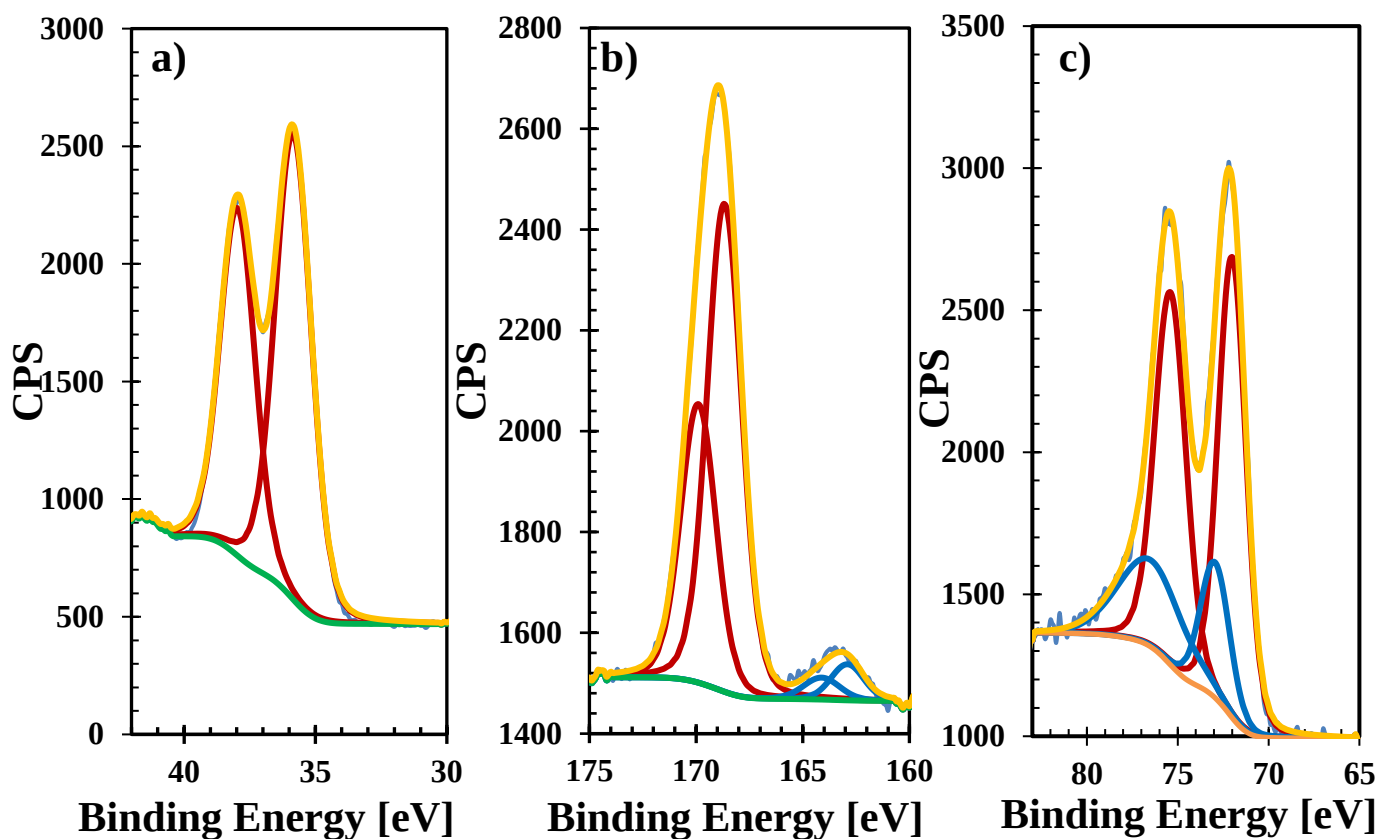


Figura 13: Espectros de alta resolución de W 4f (a), S 2p (b) y Pt (4f) de la muestra Pt/WS₂-RGO-2

En la tabla III se reportan los resultados de porcentaje atómico superficial de los materiales analizados a partir de la integración de las áreas en los espectros de alta resolución de las especies detectadas en análisis. Con los resultados de la tabla puede

observarse que se obtiene una buena dispersión del Pt en la superficie en el material Pt/WS₂-RGO-1, ya que se obtiene un mayor porcentaje atómico de platino que en el resto de los materiales, lo cual puede estar ligado a la presencia de las especies W, S y O, posiblemente como WS₂ y WO₃, según los resultados obtenidos.

Tabla III. Resultados de cuantificación elemental a partir de resultados de XPS

Muestra	% at C	%at O	%at Pt	%at W	%at S
GO	54.47	44.67	-	-	-
RGO	96.97	3.03	-	-	-
WS₂	5.14	2.45	-	64.62	27.79
Pt/RGO	86.15	2.32	11.53	-	-
Pt/WS₂-RGO-1	75.82	6.30	13.10	2.10	2.68
Pt/WS₂-RGO-2	84.74	4.83	4.94	3.47	2.01

4.2 Caracterización electroquímica

4.2.1 Voltamperometría cíclica (electroquímica de superficie)

En la figura 14 puede observarse de manera general para todos los materiales la forma característica de las reacciones en la superficie para los materiales compuestos por partículas de platino sobre soportes de carbón (ver anexo).

Al comparar el material Pt/C con el material Pt/RGO se observa que hay algunas diferencias en los voltamperogramas. En la región del hidrógeno (potenciales más negativos) se ve una mayor densidad de corriente alcanzada por el material Pt/C, tanto en la región de adsorción como en la de desorción, además de una mejor definición en el pico de desorción, apreciando mejor los aportes de las diferentes orientaciones cristalinas presentes en el platino. En la región del oxígeno (a la derecha), se muestra un pico más prominente para el material Pt/RGO, al igual que para su correspondiente reducción, lo cual puede estar indicando que se ve favorecida la adsorción y desorción de especies oxigenadas en la superficie del platino cuando se encuentra depositado sobre el RGO preparado.

En los materiales que contienen WS_2 en su preparación, pueden observarse algunas modificaciones en las distintas regiones, al compararse a los materiales sin calcogenuros, en especial para la región del hidrógeno, viéndose disminuida. Esto puede estar atribuido a modificaciones en la superficie del platino debido a la interacción con la especie WS_2 , además de existir una cantidad menor de platino dispersa en el soporte.

Basándose en el pico catódico centrado en aproximadamente 0.55 V vs Ag/AgCl, correspondiente la reducción de óxidos formados en la superficie, en algunos casos se puede tener una aproximación del desempeño de los materiales en la RRO, sin embargo, es importante realizar el estudio correspondiente para obtener los resultados reales en las condiciones adecuadas.

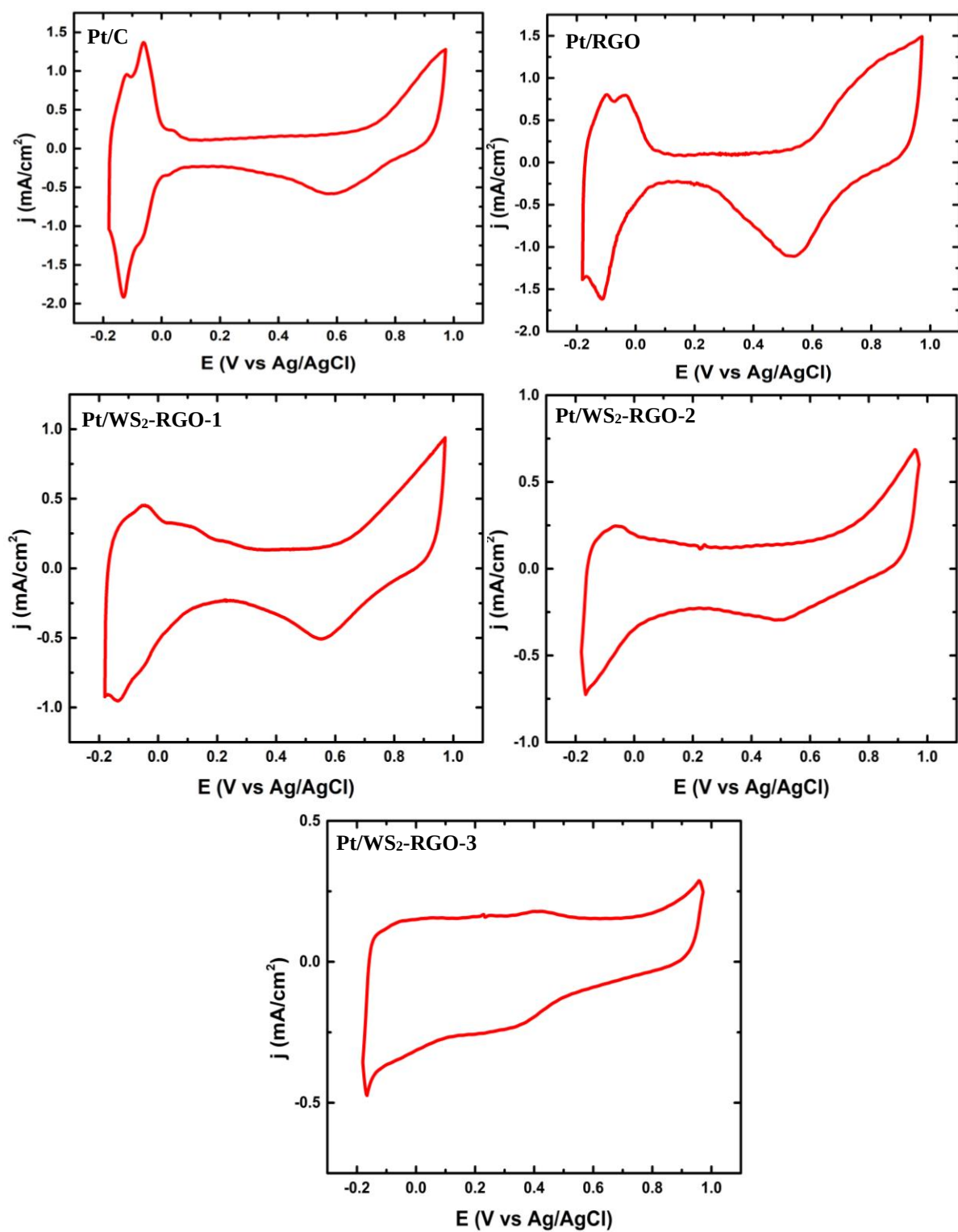


Figura 14: Voltamperogramas cíclicos obtenidos en medio de H₂SO₄ 0.5 M a 50 mV/s

4.2.2 Determinación del área superficial electroquímicamente activa (ECSA)

A partir de los voltamperogramas obtenidos en la sección 4.2.1, se realizó el cálculo del área superficial electroquímicamente activa (ECSA, del inglés Electrochemically Active Surface Area), basándose en los datos obtenidos en la región H_{upd} de todos los materiales.

El ECSA se determina a partir de la ecuación 18.

$$ECSA_{\left(\frac{cm^2 Pt}{mg Pt}\right)} = \frac{Q_H}{210 \mu \frac{C}{cm^2} * mgPt} \quad (18)$$

En donde Q es la carga medida en la desorción de una monocapa de hidrógeno depositado en la región *upd* (del inglés under potential deposition), $210 \mu C/cm^2$ es la carga asociada a una monocapa de H en la superficie de platino y mg_{Pt} son los miligramos de platino depositados en la superficie del electrodo. Los resultados del ECSA son mostrados en la tabla IV.

Tabla IV. Resultados de área electroquímicamente activa

Material	Pt/C	Pt-RGO	Pt/WS ₂ -RGO -1	Pt/WS ₂ -RGO -2	Pt/WS ₂ -RGO -3
ECSA (cm ²)	0.95	0.81	0.47	0.14	0.04
ECSA (cm ² /g _{Pt})	316.67	270.00	313.33	182.67	88.88

4.2.3 Estudio de la RRO

En la figura 15 se observan los voltamperogramas lineales obtenidos a diferentes velocidades de rotación para los materiales preparados.

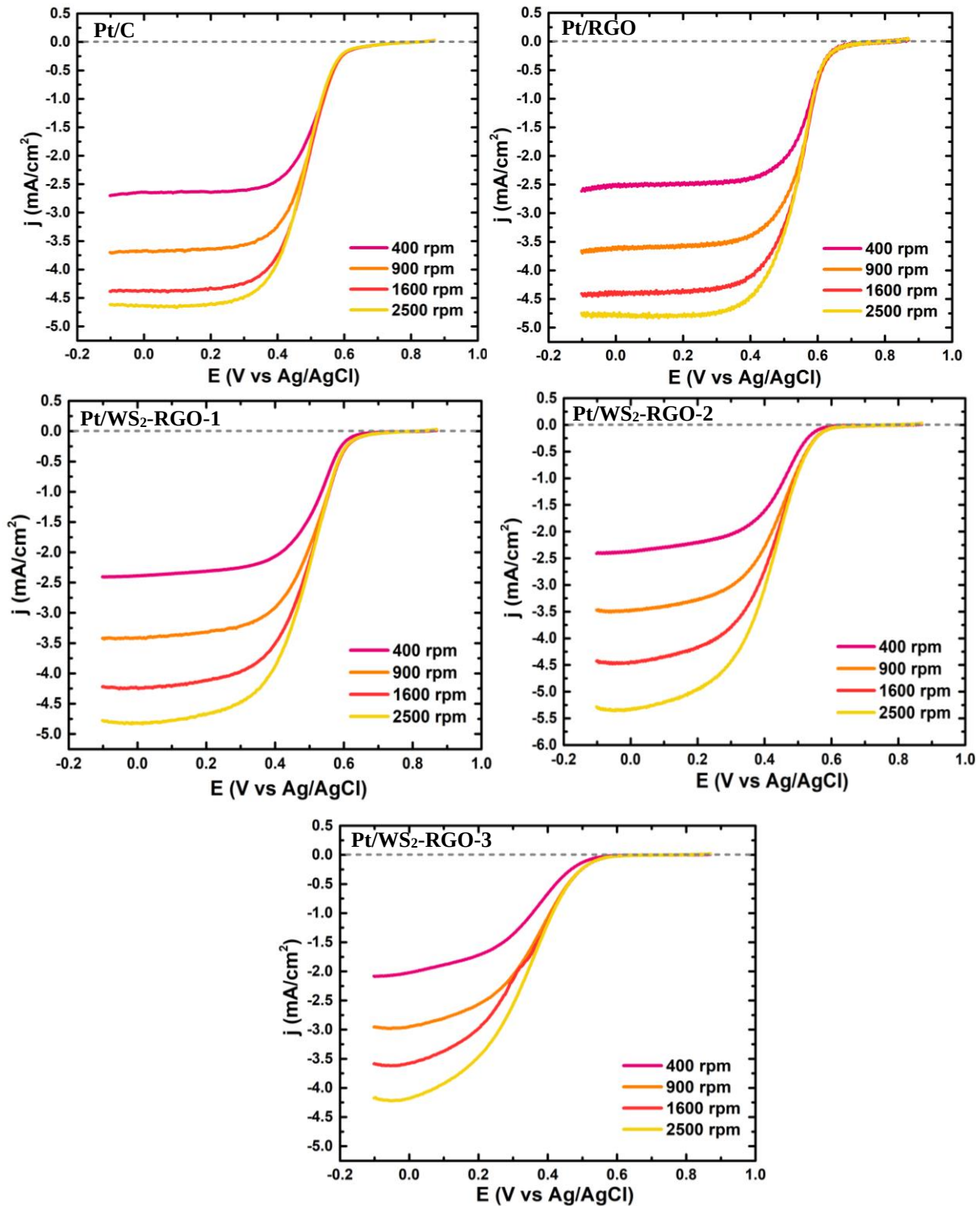


Figura 15: Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos en medio H₂SO₄ 0.5 M a 5 mV/s.

En todos los experimentos mostrados en la figura 15 se observa un comportamiento típico para la técnica, en el que la corriente límite alcanzada es directamente proporcional a la velocidad de rotación, como sucede en los fenómenos controlados por el transporte de masa (difusión y convección). Además, se observa que existe una región en donde la densidad de corriente no depende de la velocidad de rotación, siendo alrededor de los valores 0.67 a 0.61 V vs Ag/AgCl, en donde se puede decir que la densidad de corriente depende mayoritariamente del aporte cinético de la reacción que del aporte por difusión.

En la figura 16 se presenta una comparación de corriente límite obtenida por los materiales preparados con una velocidad de rotación de 1600 rpm. Se observa una densidad de corriente límite similar para los materiales Pt/RGO, Pt/WS₂-RGO-2 y el material comercial 20% Pt/C, además de un valor muy cercano para el material Pt/WS₂-RGO-1, lo que es importante ya que los materiales Pt/WS₂-RGO-1 y Pt/WS₂-RGO-2 contienen la mitad y un cuarto de la cantidad de platino que los demás, respectivamente. Se observan cambios en el potencial *on-set* (el potencial donde inicia la reacción) para la reacción influenciado por la presencia de WS₂ hacia valores ligeramente más positivos para los materiales Pt/RGO y Pt/WS₂-RGO-1 al compararse con el material comercial de referencia.

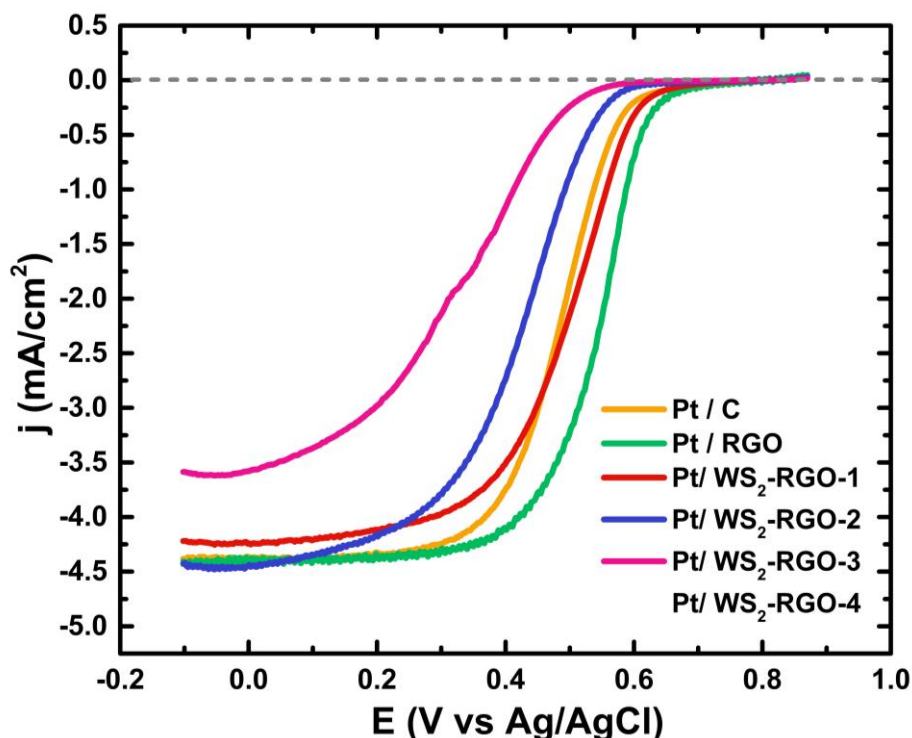


Figura 16: Comparación de voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm.

Tabla V. Potencial de media onda y *on-set* .

Material	Pt/C	Pt/RGO	Pt/WS ₂ -RGO-1	Pt/WS ₂ -RGO-2	Pt/WS ₂ -RGO-3
E _{1/2} (V vs Ag/AgCl)	0.49	0.55	0.50	0.43	0.34
E <i>On-Set</i>					

En la tabla III se presentan los valores de potencial de media onda ($E_{1/2}$) y potencial *on-set* para las curvas mostradas en la figura 16. observando que se obtienen valores ligeramente más positivos de $E_{1/2}$ para los materiales que contienen WS₂. Esto indica es necesario un menor sobrepotencial en comparación con el potencial estándar de la reacción.

El material Pt/WS₂-RGO-2 a pesar de tener un valor de potencial de media onda más negativo que el material Pt/C, Pt/RGO y Pt/WS₂-RGO-1, sin embargo, presenta un valor de densidad de corriente límite muy similar al material comercial y al material de referencia Pt/RGO.

En la figura 17 se muestran los gráficos de Koutecky-Levich correspondiendo a los resultados de los experimentos en la figura 15r. De las rectas obtenidas para cada material, se obtienen por regresión lineal las pendientes correspondientes, las cuales se muestran en la tabla IV. A partir de las pendientes obtenidas se obtuvo el número de electrones transferidos en la reacción a partir de la ecuación, tomando en cuenta los datos 1.61×10^{-6} como concentración de O₂ [59] y 1.93×10^{-5} como coeficiente de difusión [60] y se puede observar que existe una tendencia en la disminución del número de electrones transferidos conforme se tiene un mayor porcentaje de WS₂ presente, sin embargo al ser mayor que 2 en todos los casos se pensaría que el mecanismo por el que ocurre la reducción es mixto entre la ruta de reducción completa y reducción hacia peróxidos.

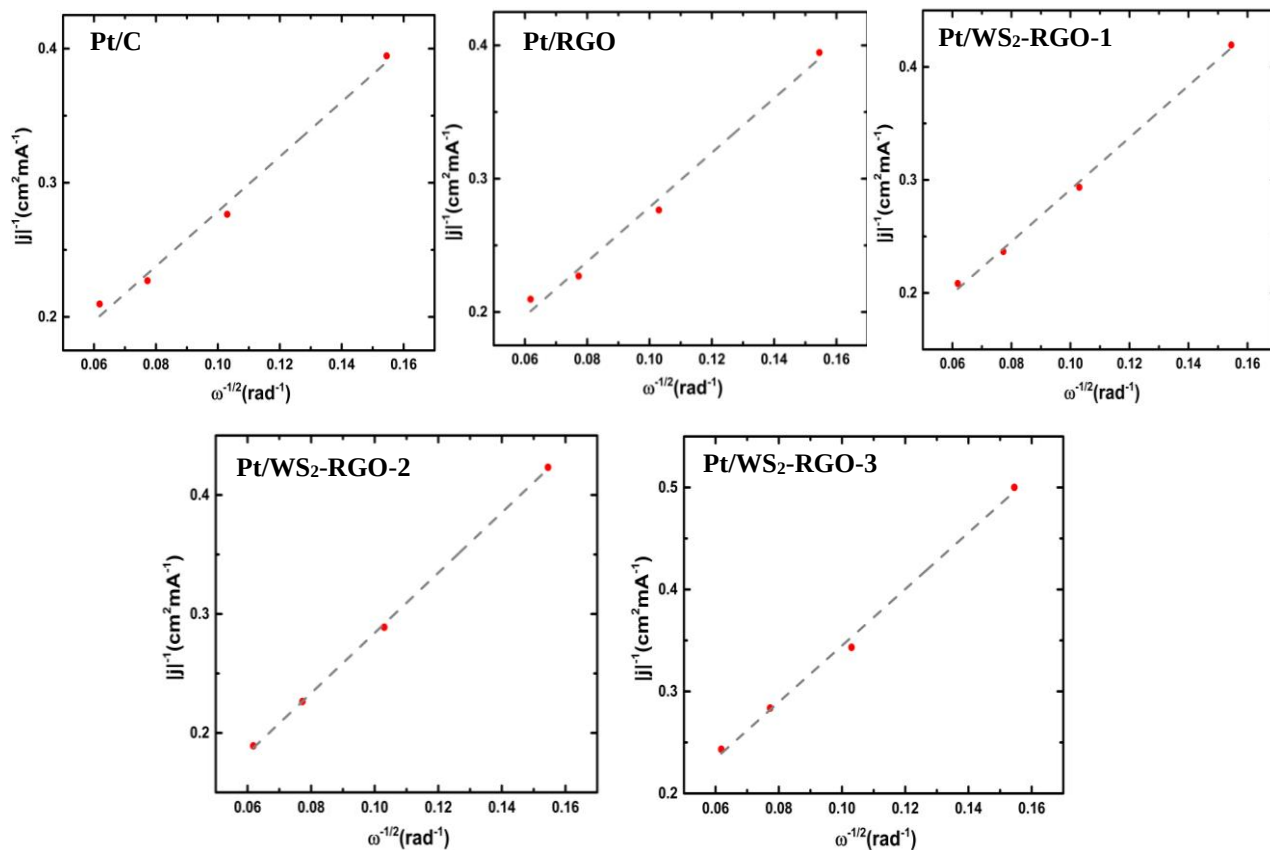


Figura 17: Gráficos de Koutecky-Levich de los materiales preparados.

Tabla VI. Pendientes de Koutecky-Levich y número de electrones transferidos.

Material	Pendiente K-L	Electrones transferidos
Pt/C	1.78	3.99
Pt/RGO	1.82	3.90
Pt/WS₂-RGO-1	2.3	3.09
Pt/WS₂-RGO-2	2.53	2.80
Pt/WS₂-RGO-3	2.76	2.57

A partir de las pendientes obtenidas se realizó la corrección por transporte de masa a los datos, obteniendo la corriente cinética y se realizaron los cálculos de los parámetros MA y SA, para un potencial equivalente a 0.9 V vs RHE, como es reportado para los materiales de platino sobre carbón [47]. Los resultados se muestran en la tabla VII.

Tabla VII. Parámetros obtenidos a partir de la corriente cinética.

Material	$ j_k $ @ 0.9 V vs RHE (mA/cm ²)	MA (mA/mg _{Pt})	SA (mA/mg _{Pt} cm ² _{Pt})
Pt/C	0.0690	1.62	1.705
Pt/RGO	0.1194	2.81	2.69
Pt/WS ₂ -RGO-1	0.4678	22.04	45.89
Pt/WS ₂ -RGO-2	0.1018	9.59	68.15
Pt/WS ₂ -RGO-3	0.0291	4.57	114.26

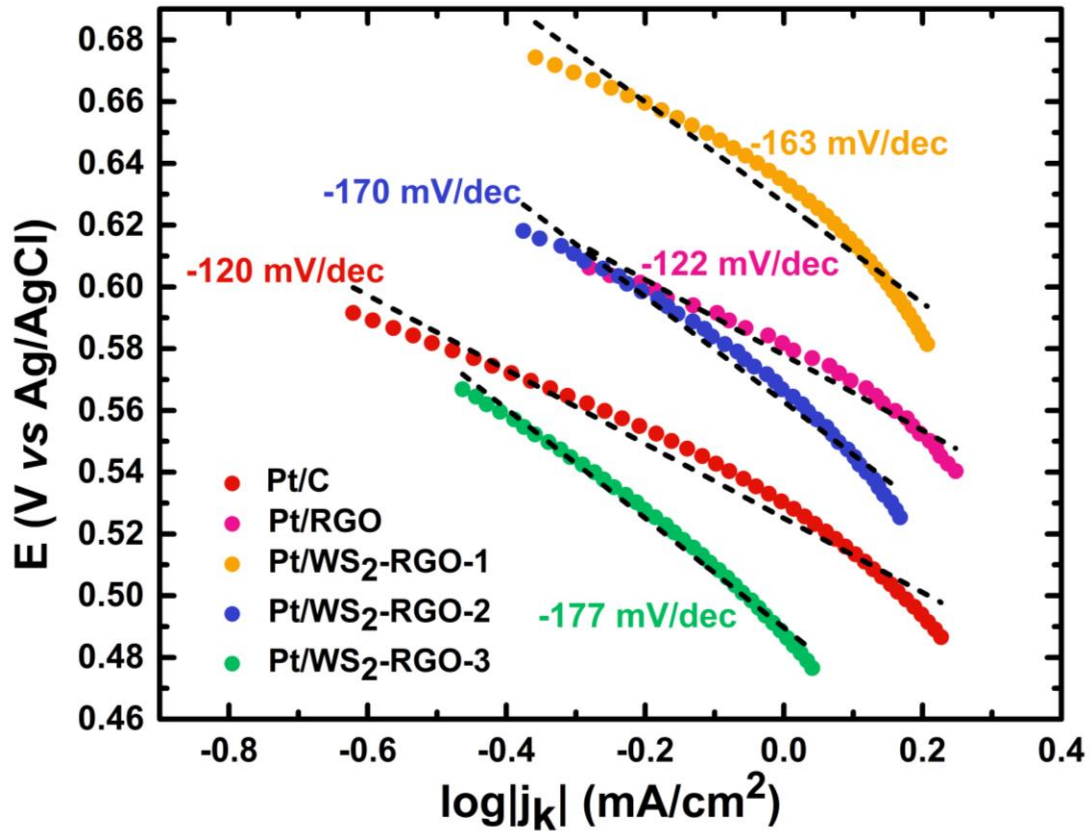


Figura 18: Gráficos de Tafel obtenidos a partir de la corrección por transporte de masa.

Los resultados correspondientes a MA, indican que el material Pt/WS₂-RGO-1 indican una mejor actividad catalítica con respecto a la masa de platino en el catalizador, ya que este material es capaz de alcanzar densidades de corriente muy cercanas al material comercial a pesar de contar con la mitad de proporción de platino en masa. Al comparar los valores de actividad específica, se obtienen valores mayores para los catalizadores conteniendo WS₂, sin embargo se sabe que éstos valores se ven influenciados por el ECSA obtenida, siendo cada vez más baja mientras aumenta la cantidad de WS₂ en el catalizador, generando un valor mayor de SA para el material Pt/WS₂-RGO-3 a pesar de que este catalizador sea el que presenta un mayor sobrepotencial para la RRO y alcance una menor densidad de corriente límite.

En la figura 18 se presentan los gráficos de Tafel correspondientes a los datos de corriente cinética obtenidos en la región de sobrepotenciales altos. Para el material Pt/C comercial se obtiene el valor esperado para este tipo de materiales [16] y se obtiene un valor muy cercano para el material Pt/RGO. Para los materiales que involucran al WS₂ se obtienen valores mayores conforme aumenta la proporción, de manera que es requerido un mayor sobrepotencial para efectuar cambios en la corriente obtenida.

5 Capítulo V. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos por la caracterización fisicoquímica de los materiales, se comprueba que se obtuvo una buena reducción del material RGO que utilizado como reactivo de partida para el soporte siguiendo un método común en la síntesis de sulfuros de metales de transición. En el método de síntesis, fue posible incluir en el soporte proporciones de W y S en el material.

El método utilizado para incorporar Pt metálico en los soportes fue efectivo, ya que por las técnicas de EDS y XPS fue posible de detección de Pt, además que la técnica XPS reveló su presencia debido a las energías de ligadura asociadas a esta especie.

En los materiales compuestos fue detectada a nivel superficial una mayor proporción de la especie W^{6+} , asociada a la formación de óxidos debido a la exposición de los materiales precursores y productos al ambiente, sin embargo, el espectro de alta resolución de S 2p reveló una pequeña contribución a la especie S^{2-} que se relaciona con la formación de sulfuros.

Se obtuvo una buena dispersión de las partículas metálicas en los materiales conteniendo WS_2 , ya que en la cuantificación elemental de la superficie realizada por XPS, se obtienen porcentajes atómicos elevados de Pt.

La técnica de difracción de rayos X fue útil para identificar a la fase de Pt presente que se esperaba, además de confirmar la presencia de WS_2 en la estructura hexagonal gracias a los ángulos de difracción obtenidos, además de un ligero aporte asociado a la especie WO_3 . La técnica también permitió detectar un fenómeno de apilamiento entre las capas de RGO obtenidas en el material de soporte.

Respecto a la caracterización electroquímica, los estudios de electroquímica de superficie revelan la presencia de Pt metálico en todos los materiales, al observar sus características definidas en los voltamperogramas de barrido cíclico. Conforme aumenta la proporción de WS_2 en la muestra, hay una disminución de densidad de corriente principalmente en la región del hidrógeno. Dichas modificaciones confirman la presencia de materiales distintos al Pt en los materiales, realizando una modificación a la superficie.

Todos los materiales preparados son activos hacia la RRO, mostrándose en los voltamperogramas lineales obtenidos, con las tres regiones características para este

proceso. Al comparar las densidades de corriente alcanzadas para los materiales Pt/RGO, Pt/WS₂-RGO-1 y Pt/WS₂-RGO-2 a una sola velocidad de reacción se obtienen valores muy cercanos con respecto al material comercial 20% wt. Pt/C, lo que apoya en gran medida la hipótesis planteada, a pesar que los últimos poseen una menor cantidad de platino en su composición. Se obtienen menores valores de sobrepotencial para los materiales Pt/RGO y Pt/WS₂-RGO-1, en comparación al material comercial Pt/C. Dicho efecto puede ser atribuido al material de soporte RGO, además de la presencia de WS₂ pudiendo aportar mayor área superficial para obtener una mejor dispersión del Pt e interactuar de manera diferente con él, haciendo a su vez que la interacción con el oxígeno sea modificada.

En el análisis de Koutecky-Levich se obtiene un valor de electrones transferidos para todos los materiales preparados, indicando que el mecanismo seguido puede ser el mecanismo en serie pasando por el peróxido de hidrógeno o una combinación de mecanismos entre dos y cuatro electrones. Para el material Pt/WS₂-RGO el valor es mayor a tres, indicando que preferentemente se cumple una transferencia con tendencia a los cuatro electrones.

Al comparar los parámetros cinéticos de los materiales, la mayor actividad másica obtenida es para el material Pt/WS₂-RGO-1, aún mayor que para el material comercial, y se obtiene un valor considerable de actividad específica también siendo mayor que para el material comercial. Combinando estos resultados con la disminución de sobrepotencial demostrada con el potencial de media onda, puede considerarse que existe una proporción óptima de WS₂, RGO y Pt utilizando un material 10% wt Pt/WS₂-RGO, con el que es posible obtener resultados comparables y mejores con respecto al material de referencia 20% wt Pt/C.

6 Referencias

- [1] H. Topsoe, B. S. Clausen y F. E. Massoth , Hydrotreating Catalysis, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996.
- [2] G. Alonso, M. H. Sidati, G. Berhault, A. Aguilar, S. Fuentes y R. R. Chianelli, «Synthesis of tetraalkylammonium thiometallate precursors and their concurrent in situ activation during hydrodesulfuration,» *Applied Catalysis*, nº 263, pp. 109-117, 2004.
- [3] G. Alonso, V. Petranovskii, M. Del Valle, J. Cruz-Reyes, A. Licea-Claverie y S. Fuentes, «Preparation of WS₂ Catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiotungstates,» *Applied Catalysis*, nº 197, pp. 87-97, 2000.
- [4] K. Vega-Granados, M. Del Valle , A. Licea-Claverie, G. Alonso-Núñez, R. Romero-Rivera, L. López-Sosa, M. Ávalos-Borja y J. Cruz-Reyes, «A new route for the synthesis of ammonium thiotungstate, a catalyst precursor,» *Catal Lett*, pp. 1339-1346, 2017.
- [5] N. Alonso-Vante, Electroquímica y Electrocatálisis Vol. 1b, Buenos Aires: e-libro.net, 2002.
- [6] F. Walsh, Un primer curso de ingeniería electroquímica, Alicante: Editorial Club Universitario, 1999.
- [7] A. J. Bard y L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, John Wiley & Sons, 2011.
- [8] F. J. Rodríguez Varela, O. Solorza Feria y E. Hernández Pacheco, Celdas de combustible, 2010.
- [9] Y. Garsany, «Experimental Methods for Quantifying the Activity of Platinum Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction,» *Analytical Chemistry*, pp. 6321-6328, 2010.
- [10] G. Inzelt, A. Lewenstam y F. Scholz, Handbook of reference electrodes, Heidelberg: Springer, 2013.

- [11] C. G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, Elsevier, 2007.
- [12] F. Sholz, Electroanalytical methods, Heidelberg: Springer, 2010.
- [13] F. G. Thomas y H. G., Introduction to voltammetric analysis, Collingwood: CSIRO Publishing, 2001.
- [14] J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, Springer-Verlag, 2008.
- [15] N. Alons-Vante, Chalcogenide materials for energy conversion, Springer, 2018.
- [16] A. Holewinski y S. Linic, «Elementary Mechanisms in Electrocatalysis: Revisiting the ORR Tafel Slope,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, nº 11, pp. H864-H870, 2012.
- [17] O. T. Holton y J. W. Stevenson, «The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells,» *Platinum Metals Rev*, vol. 57, nº 4, pp. 259-271, 2013.
- [18] C. Song y J. Zhang , «Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction,» de *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, J. Zhang, Ed., Springer, 2008, pp. 89-134.
- [19] G. Kreysa, K.-I. Ota y R. Savinell, Encyclopedia of applied electrochemistry, New York: Springer Science+ Business media, 2014.
- [20] H. S. Wroblowa, Yen-Chi-Pan y G. Razumney, «Electroreduction of Oxygen, a new mechanistic criterion,» *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 69, nº 2, pp. 195-201, 1976.
- [21] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir y L. Lindqvist, «Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, nº 46, pp. 17886-17892, 2004.
- [22] N. Alonso-Vante, «Platinum and Non-platinum Nanomaterials for the Molecular Oxygen Reduction Reaction,» *ChemPhysChem*, vol. 11, pp. 2732-2744, 2010.
- [23] W. Xing y J. Z. Zhang, Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts, Elsevier, 2014.
- [24] M. Bouroushian, Electrochemistry of Metal Chalcogenides, Berlin: Springer-Verlag, 2019.

- [25] C. Song y Z. JiuJun, «Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction,» de *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers* pp, London, Springer, 2008, pp. 89-134 .
- [26] J. Luxa, J. Fawdon, Z. Sofer, V. Mazanek y M. Pumera, «MoS₂/WS₂-Graphene Composites through Thermal Decomposition of Tetrathiomolibdate/TetraThiotungstate for Proton/Oxygen electroreduction,» *ChemPhysChem*, vol. 17, pp. 2890-2896, 2016.
- [27] Y. Gochi-Ponce, G. Alonso-Núñez y N. Alonso-Vante, «Synthesis and electrochemical characterization of a novel platinum chalcogenide electrocatalyst with and enhanced tolerance to methanol in the oxygen reduction reaction,» *Electrochemistry Communications*, vol. 8, pp. 1487-1491, 2006.
- [28] J. Ma, A. S. Gago , W. Vogel y N. Alonso-Vante, «Tailoring and Tuning the Tolerance of a Pt Chalcogenide Cathode Electrocatalyst to Methanol,» *ChemCatChem Communications*, vol. 5, pp. 701-705, 2013.
- [29] Y. Gochi-Ponce, R. Barbosa, L. G. Arriaga, G. Alonso-Núñez y N. Alonso-Vante, «Oxygen Reduction Reaction and PEM Fuel Cell Performance of a Chalcogenide Platinum Metal,» *ESC Transactions*, vol. 3, nº 1, pp. 189-197, 2006.
- [30] P. Trogadas, T. F. Fuller y P. Strasser, «Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion,» *Carbon*, vol. 75, pp. 5-42, 2014.
- [31] W. Hummers y R. G. Offeman, «Preparation of graphitic oxide,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, nº 6, pp. 1339-1339, 1958.
- [32] W. Gao, Graphene Oxide, Suiza: Springer, 2015.
- [33] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner , K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Nguyen y R. S. Ruoff, «Synthesis of graphene based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphene oxide,» *Carbon*, vol. 45, pp. 1558-1565, 2007.
- [34] B.-C. Cha, S. Jun, B. Jeong, M. Ezazi, G. Kwon, D. Kim y D. Hyun Lee, «Carbon nanotubes as durable catalyst supports for oxygen reduction,» *Journal of Power Sources*, nº 401, pp. 296-302, 2018.

- [35] C. A. Bessel, K. Laubernds, N. M. Rodriguez y R. T. K. Baker, «Graphite Nanofibers as an Electrode for Fuel Cell Applications,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, nº 6, pp. 1115-1118, 2001.
- [36] N. Alexeyeva, A. Sarapuu, K. Tammeveski, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón y J. M. Feliu, «Electroreduction of oxygen on Vulcan carbon supported Pd nanoparticles,» *Electrochimica Acta*, nº 56, pp. 6702-6708, 2011.
- [37] B. Seger y P. V. Kamat, «Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D Carbon,» *The Journal of Physical Chemistry Letters*, nº 113, pp. 7990-7995, 2009.
- [38] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. Won Suk, J. R. Potts y R. S. Ruoff, «Graphene and grapene oxide: Synthesis, Properties and Applications,» *Advanced Materials*, nº 22, pp. 3906-3924, 2010.
- [39] C. K. Chua y M. Pumera, «Chemical Reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint,» *Chem Soc Review*, vol. 43, pp. 291-312, 2014.
- [40] S. Pei y H.-M. Cheng, «The Reduction of graphene oxide,» *Carbon*, vol. 50, pp. 3210-3228, 2012.
- [41] C. Zhai, M. Zhu, D. Bin, F. F. Ren, C. Wang, P. Yang y Y. Du, «Two dimensional MoS₂/graphene composites as promising supports for Pt electrocatalysts towards methanol oxidation,» *Journal of Power Sources*, nº 275, pp. 483-488, 2015.
- [42] K. Gopalakrishnan, K. Pramoda, U. Maitra, U. Mahima y M. A. Shah, «Performance of MoS₂-reduced graphene oxide,» *Nanomaterials and energy*, pp. 1-9, 2014.
- [43] J. Zhou, H. Xiao, B. Zhou, F. Huang, S. Zhou, W. Xiao y D. Wang, «Hierarchical MoS₂-rGO nanosheets with high MoS₂ loading with enhanced electro-catalytic performance,» *Applied Surface Science*, vol. 358, nº A, pp. 152-158, 2015.
- [44] K. Zhao, W. Gu, L. Zhao, C. Zhang, W. Peng y Y. Xian, «MoS₂/Nitrogen doped graphene as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction,» *Electrochimica Acta*, vol. 169, pp. 142-149, 2015.

- [45] S. Ramakrishnan, M. Karuppannan, M. Vinothkannan, K. Ramachandran, O. Joong Kwon y D. Jin Yoo, «Ultrafine Pt nanoparticles stabilized by MoS₂/N-doped reduced graphene oxide as durable electrocatalyst for alcohol oxidation and oxygen reduction reactions,» *Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, pp. 12504-12515, 2019.
- [46] T. Wang, D. Gao, Z. Junqiao, Z. Zhu, P. Papakonstantinou, Y. Li y M. Li, «Size-dependent enhancement of electrocatalytic oxygen reduction and hydrogen evolution performance of MoS₂ particles,» *Chemistry an European Journal*, vol. 19, pp. 11939-11948, 2013.
- [47] Y. Garsany, J. Ge, J. St-Pierre, R. Rocheleau y K. E. Swider-Lyons, «Analytical Procedure for Accurate Comparison of Rotating Disk Electrode Results for the Oxygen Reduction Activity of Pt/C,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 161, n° 5, pp. F628-F640, 2014.
- [48] C. Fu, G. Zhao, H. Zhang y S. Li, «Evaluation and characterization of reduced graphene oxide nanosheets as anode materials for lithium-ion batteries,» *International Journal of Electrochemica Science*, vol. 8, pp. 6269-6289, 2013.
- [49] H. Saleem, M. Haneef y H. Y. Abbasi, «Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 204, pp. 1-7, 2018.
- [50] K. V. Ashok Kumar, L. Chandana, P. Ghosal y C. Subrahmanyam, «Simultaneous photocatalytic degradation of p-cresol and Cr (VI) by metal oxides supported reduced graphene oxide,» *Molecular Catalysis*, vol. 451, pp. 87-95, 2017.
- [51] R. Nie, J. Wang, L. Wang, P. Chen y Z. Hou, «Platinum supported on reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitroarenes,» *Carbon*, vol. 50, pp. 586-596, 2012.
- [52] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang y F. Zhang, «Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation,» *Advanced Materials*, vol. 20, n° 23, pp. 4490-4493, 2008.
- [53] J. N. Díaz de León, J. Antunes-García, G. Alonso-Nuñez, T. A. Zepeda y D. H. Galvan, «Support Effects of NiW hydrodesulfurization catalysts from experiments

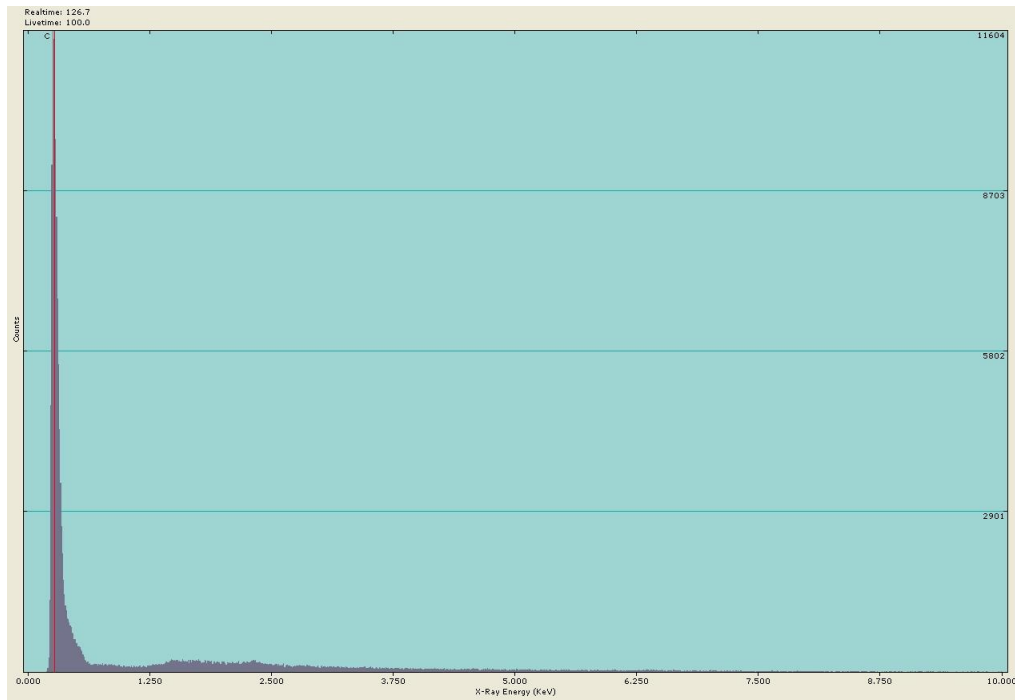
- and DFT calculations,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 238, pp. 480-490, 2018.
- [54] Z. Pu, Q. Liu, A. Asiri, A. Y. Obaid y X. Sun, «One-step electrodeposition fabrication of graphene-film-confined WS₂ nanoparticles with enhanced electrochemical catalytic activity for hydrogen evolution,» *Electrochimica Acta*, vol. 134, pp. 8-12, 2014.
- [55] J. Wang, G. Yin, Y. Shao, S. Zhang, Z. Wang y Y. Gao, «Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst,» *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 331-339, 2007.
- [56] J. Prabhuram, T. S. Zhao, C. W. Wong y J. W. Guo, «Synthesis and physical/electrochemical characterization of Pt/C nanocatalyst for polymer electrolyte fuel cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 134, pp. 1-6, 2004.
- [57] F. Sen y G. Gokac, «Different Sized Platinum Nanoparticles Supported on Carbon: An XPS study on these Methanol Oxidation Catalyst,» *J Phys Chem*, vol. 111, pp. 5715-5720, 2007.
- [58] N. M. D. Brown, N. Cui y A. McKinley, «An XPS study of the surface modification of natural MoS₂ following treatment in an RF-oxygen plasma,» *Applied Surface Science*, vol. 134, pp. 11-21, 1998.
- [59] R. H. Castellanos, E. Borja-Arco, Altamirano-Gutiérrez, R. Ortega-Borges, Y. Meas y O. Jiménez-Sandoval, «Electrocatalytic Properties of Novel Ruthenium-based compounds for the Oxygen Reduction Reaction in 0.5M H₂SO₄: Effects of the Synthesis Atmosphere and Temperature,» *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 8, pp. 69-75, 2005.
- [60] C. Jeyabharathi, P. Venkateshkumar, M. Sankara Rao, J. Mathiyarasu y K. L. Phani, «Nitrogen-doped carbon black as methanol tolerant catalyst for oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cell,» *Electrochimica Acta*, vol. 74, pp. 171-175, 2012.
- [61] L. A. Smart y E. A. Moore, *Solid State Chemistry An introduction*, 2012: CRC Press Taylor & Francis group, 2012.

- [62] P. van del Heide, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, an introduction to principles and practices, Wiley, 1962.
- [63] G. R. Compton y C. E. Banks, Understanding Voltammetry, London: Imperial College Press, 2011.
- [64] A. Zolfaghari, M. Chayer y G. Jerkiewicz, «Energetics of the underpotential deposition of hydrogen on platinum electrodes,» *J Electrochem Soc.*, vol. 144, nº 9, pp. 3034-3041, 1997.
- [65] G. Jerkiewicz, «Electrochemical hydrogen adsorption and absorption. Part 1: underpotential deposition of hydrogen,» *Electrocatal*, vol. 1, pp. 179-199, 2010.
- [66] S. Rudi, C. Cui, L. Gan y P. Strasser, «Comparative study of the electrochemically active surface areas (ECSAs) of Pt alloy nanoparticles evaluated by Hupd and CO-stripping voltammetry,» *Electrocatalysis*, vol. 5, pp. 408-418, 2014.
- [67] M. Lukaszewski, M. Sozko y A. Czerwinski, «Electrochemical Methods of Real Surface Area Determination of Noble Metal Electrodes,» *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 11, pp. 4442-4469, 2016.
- [68] S. M. Javaid Zaidi y T. Matsuura, Polymer Membranes for Fuel Cells, Springer Science, 2009.

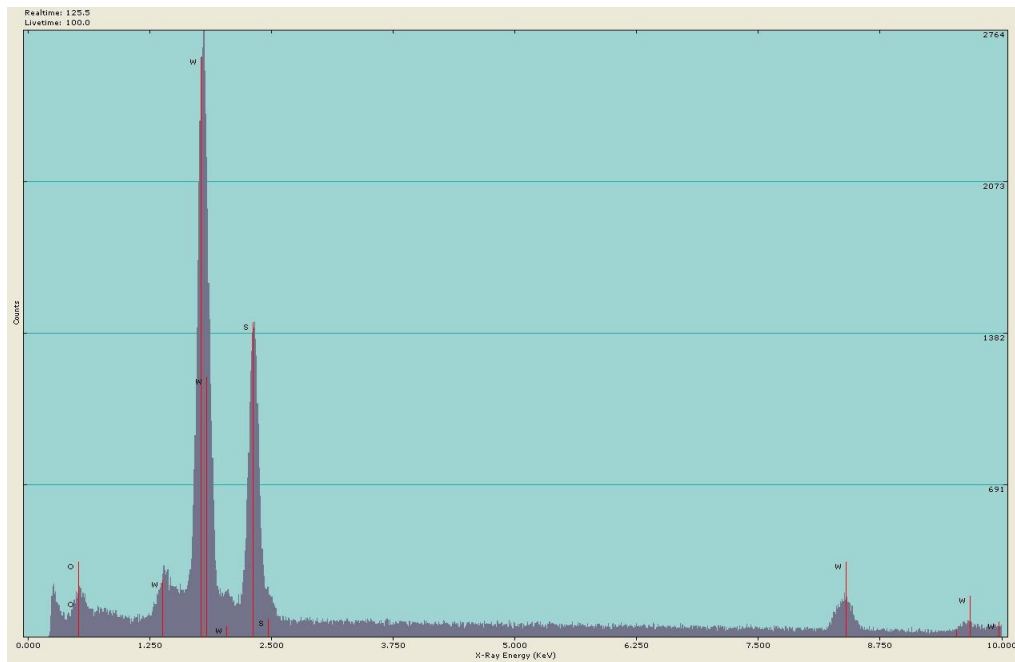
7 Apéndice

Apéndice A. Espectros de EDS obtenidos

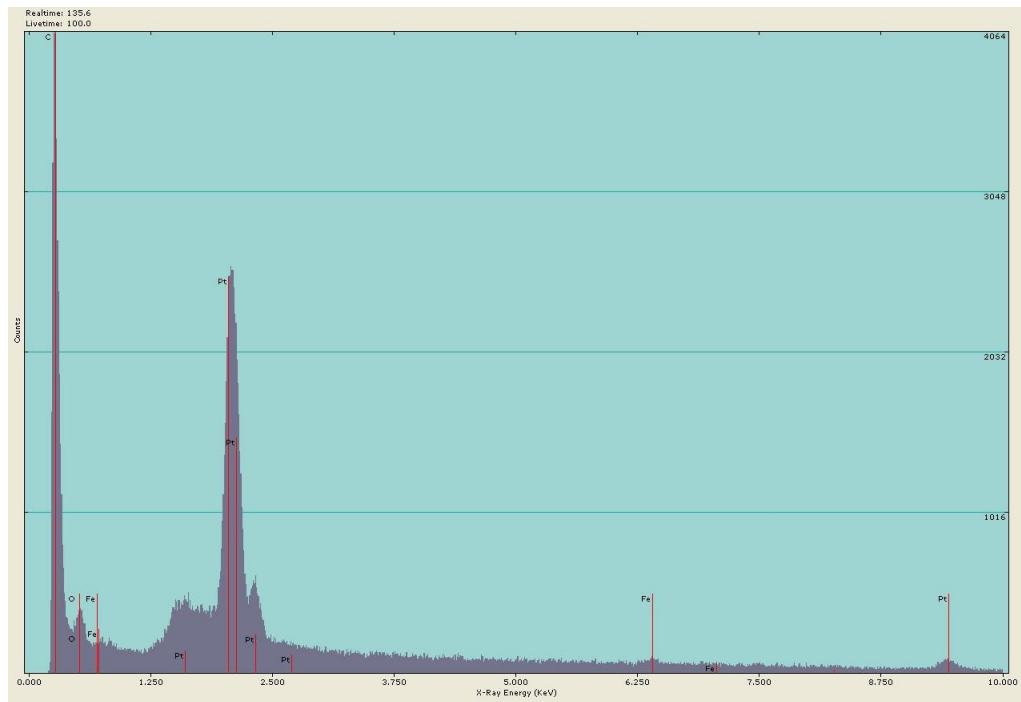
1. RGO



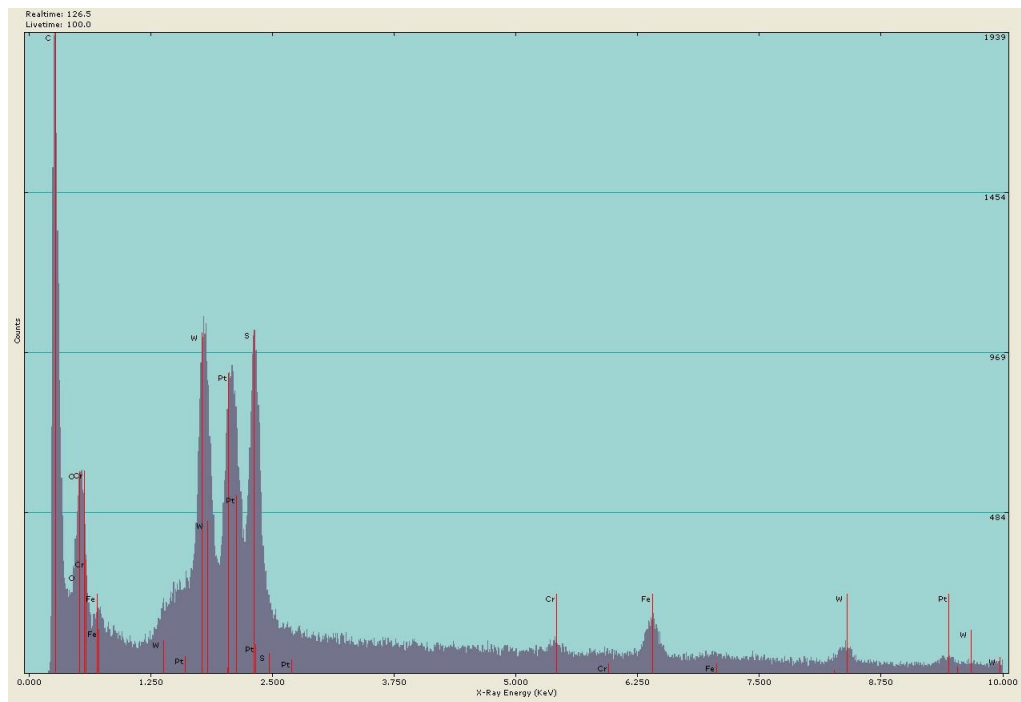
2. WS₂



3. Pt/RGO



4. Pt/WS₂RGO-1



8 Anexos

8.1 Técnicas de caracterización fisicoquímica

8.1.1 Difractometría de Rayos X

Un filamento metálico, comúnmente de tungsteno es calentado eléctricamente, obteniendo como resultado la emisión de electrones, los cuales son acelerados por una diferencia de potencial del orden de los 20 a 50 kV y chocan con un metal que actúa como ánodo. Dicho metal emite radiación “blanca” de rayos X junto con los picos intensos de rayos X K_{α} y K_{β} con frecuencias características del metal utilizado como ánodo, comúnmente siendo cobre o molibdeno con líneas de K_{α} de 154.18 y 71.07 pm respectivamente. Estas líneas son creadas debido a que el bombardeo de electrones hacia el metal saca electrones de la capa K más interna ($n=1$), lo cual crea vacancias que serán ocupadas por electrones descendiendo de las capas superiores, de manera que la disminución de energía se manifiesta como radiación. Los electrones descendiendo de la capa L ($n=2$) da las líneas de K_{α} y los electrones de la capa M ($n=3$) da las líneas de K_{β} .

Para difracción de rayos X, se utiliza radiación monocromática, y es seleccionada la línea de K_{α} filtrando la de K_{β} con un filtro metálico del elemento adyacente Z-1 en la tabla periódica (níquel para cobre y niobio para molibdeno).

Se sabe que los sólidos cristalinos están compuestos por arreglos regulares de átomos, iones o moléculas con espaciamientos interatómicos del orden de 100 pm. Para que la difracción suceda, es necesario que la longitud de onda de la radiación incidente sea del mismo orden de magnitud de dicho espaciamiento.

Esta técnica tuvo un notable desarrollo cuando W. L. Bragg notó que la difracción de rayos X se comportaba como una “reflexión” de los planos en los átomos en el cristal, reflejando sólo orientaciones específicas del cristal con respecto a la fuente de emisión y el detector siendo “reflejados” de los planos. De esta manera puede decirse que esta reflexión ocurre solo cuando existen condiciones de una interferencia constructiva.

La ecuación de Bragg (x) relaciona el espacio entre los planos del cristal $d_{(hkl)}$ con el ángulo de Bragg particular $\theta_{(hkl)}$ en el que las reflexiones de los planos son observadas.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (19)$$

En una muestra sólida cristalina se encuentran un gran número de pequeños cristales, llamados cristalitas y están orientados al azar entre sí. Si una muestra de tal naturaleza se encuentra en el camino de un haz de rayos X monocromático, la difracción ocurre desde los planos en las cristalitas orientados en el ángulo correcto para cumplir con la condición de Bragg. Los haces difractados forman un ángulo de 2θ respecto al haz incidente, el cual es útil para identificar a los planos cristalinos correspondientes con los índices de Miller ayudándose de una base de datos cristalográficos de compuestos sólidos cristalinos y así poder identificar a la fase estudiada [61].

8.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de dispersión de Energía

En la microscopía electrónica es utilizado un haz de electrones acelerados para construir imágenes de las muestras analizadas.

En ésta técnica los electrones de alta energía son generados en un potencial entre 1-30 kV y son concentrados con un lente condensador lentes objetivos en un haz dirigido que se hace pasar por la superficie de la muestra. Los electrones se impactan en los átomos con un volumen de interacción cerca de la superficie y se producen señales de electrones retrodispersados, electrones secundarios emitidos y rayos X característicos debido a la producción de electrones secundarios. Las imágenes de SEM son principalmente construidas por las señales de electrones secundarios de baja energía, más cercanos a la superficie de la muestra. Los electrones retrodispersados son de mayor energía y cuando escapan de la superficie no son desviados por el detector, sin embargo también pueden ser recolectados y mientras mayor sea el número atómico, los electrones son retrodispersados con mayor energía, que junto con los rayos X característicos emitidos de las dispersiones inelásticas es posible obtener un análisis elemental cualitativo y cuantitativo. Esta técnica hace posible la construcción de mapas de la superficie y topografía de la muestra, de los cuales se puede obtener información acerca del tamaño de partícula, la morfología que se presenta, los defectos que puede haber en la superficie y el análisis elemental. Una gran profundidad de campo da una apariencia tridimensional de la superficie y es posible obtener aumentos desde 10X hasta 500 000X para poder distinguir características desde aproximadamente un nanómetro.

Las muestras deben ser conductoras por lo menos en la superficie y las muestras no conductoras pueden ser recubiertas con oro, grafito o materiales similares.

Esta técnica comúnmente no es apta para resolver átomos individuales, como la técnica de microscopía electrónica de transmisión, la cual usa electrones de mayor energía.

Los rayos X característicos emitidos pueden ser separados, detectados y amplificados con la ayuda de un detector de silicio-litio que se coloca en el sistema de lentes objetivos para obtener un análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos en la muestra [61].

8.1.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Es una técnica útil para definir la composición atómica de la superficie de muestras sólidas, obteniendo análisis con una profundidad de hasta 10 nm, haciendo posible la identificación de los elementos presentes a partir del número atómico de litio siempre y cuando se encuentren en un porcentaje atómico mayor al 0.05 %. Además es posible revelar el ambiente químico en donde se encuentran los respectivos elementos, conociendo así sus estados de oxidación para aproximar información acerca de la formación de sus enlaces con los átomos presentes en la muestra.

Esta técnica surge gracias a los experimentos de Hertz, quien notó que al estar aislados al vacío, los materiales metálicos pueden mostrar una chispa cuando son expuestos a la luz, conocido como el efecto de Hertz, que además permitió derivar la función trabajo del metal en específico al modificar la energía de la fuente de radiación. Posteriormente Albert Einstein, en 1905 explicó el trabajo de Hertz partiendo de que existe una transferencia de energía desde los fotones (en forma de luz) hacia los electrones que se encuentran en los átomos de los elementos metálicos, de manera que logró explicar que la emisión de electrones sucedía si la transferencia de energía es mayor que la energía que une al electrón con el metal en el que se encuentra.

El potencial de la técnica de XPS, no obstante, no fue reconocida sino hasta que Kai Siegbahn y colaboradores construyeron un instrumento capaz de analizar la emisión de fotoelectrones cercanos al núcleo, con una resolución energética lo suficientemente alta como para permitir el análisis de la especie (Siegbahn 1967,1970). Uno de los aspectos importantes en estos equipos es que requieren un sistema de ultraalto vacío, ya que se requiere analizar solo las primeras capas superficiales.

La producción de fotoelectrones es la forma más simple de describir este proceso, en donde un electrón que inicialmente se encuentra unido a un átomo o un ion es expulsado por un fotón. Ya que los fotones son partículas sin masa ni carga, son completamente transformados en energía, ocasionando una transferencia total de energía.

Si la energía transferida por el fotoelectrón es suficiente, entonces expulsará electrones del átomo, ion o sólido. La energía cinética (K. E.) que se mantiene en el electrón emitido es medida, siendo útil ya que es de naturaleza discreta y es función de la energía de ligadura del electrón (B. E.) , la cual es propia para cada elemento y su entorno.

Las gráficas contienen dos ejes, en el de las ordenadas se traza la intensidad y en el de las abscisas la energía cinética que alcanza el electrón expulsado al abandonar la muestra.

La estructura electrónica describe las energías y la distribución espacial de todos los electrones enlazados a un átomo, ion, molécula o sólido. Los electrones están enlazados a los átomos o iones mediante una fuerza electromagnética (los protones en el núcleo tienen una carga y spin positivos, mientras los electrones tienen carga y spin negativos). La magnitud de la atracción es definida como *la energía de ligadura del electrón*, la cual es una función de: a) el número de protones en el núcleo (este punto define al elemento, por ejemplo el hidrógeno, posee un protón, etc), b) La distancia entre *los electrodos del centro; y su núcleo* (definido por el estado estacionario del electrón que ahí reside), c) La densidad electrónica alrededor del átomo, molécula, ion o sólido, influye en el enlace que ocurra, d) la interacción de los electrones presentes.

Aunque *K.E (XPS)* es la cantidad registrada en XPS, la cantidad derivada, *B.E(xps)* es la que es utilizada para construir el espectro de energía.

La expresión usada en la espectroscopía de XPS, es la siguiente:

$$K.E. (XPS) = E(ph) - \Phi(XPS) - B.E (XPS) \quad (20)$$

Donde:

K.E (XPS), representa la energía cinética del electrón que es expulsado.

$\Phi(XPS)$, es la energía mínima necesaria para retirar un electrón del instrumento, considerando que la muestra es conductora y se encuentra en contacto físico con el equipo.

E(ph), es la energía del fotón incidente.

B.E (XPS), es la fuerza ejercida por el núcleo sobre los electrones más cercanos al núcleo.

El análisis comúnmente inicia obteniendo un espectro general con de un rango amplio de energía y posteriormente se concentra en regiones específicas asociadas a las energías de los electrones en los estados estacionarios presentes en la muestra, las cuales se encuentran identificadas y reportadas. El ambiente químico en el que se encuentran los elementos puede identificarse, ya que los átomos o iones se unen a otros por interacciones de sus electrones de valencia gracias a fuerzas electromagnéticas, lo cual altera las energías de todos los electrones internos según sea en enlace formado. Los electrones en estados estacionarios con un momento angular (número cuántico) diferente de cero experimentan un fenómeno llamado acoplamiento spin-órbita, lo que causa que el nivel energético respectivo sea dividido.

Los picos de las señales por fotoelectrones son descritas utilizando la notación espectroscópica, la cual está relacionada con los números cuánticos asociados a un electrón presente. Este tipo de notación usa un número entero específico (el número cuántico principal del electrón en ese nivel) seguido de una letra (relacionada con el número cuántico angular) para definir un estado estacionario en particular. Si ocurre un acoplamiento spin-órbita existe una variación en la energía del estado estacionario que contiene a los electrones con los mismos números cuánticos n y l , los niveles energéticos que resultan de este acoplamiento son identificados por el número cuántico j , representado como un subíndice después del número cuántico principal y angular [62].

8.2 Técnicas de caracterización electroquímica

8.2.1 Voltamperometría cíclica

Es una técnica en la cual es controlado el potencial del electrodo de trabajo con ayuda del electrodo de referencia y un potenciostato. Es realizado un barrido de un rango de potencial a una velocidad específica, comúnmente expresada en mV/s obteniendo como resultado un gráfico de corriente contra potencial, conocido como voltamperograma.

El barrido generalmente es iniciado en un valor de potencial donde la especie electroactiva no es reducida ni oxidada, iniciando en un valor de potencial E_1 hasta un valor de potencial E_2 . Una vez que se llega al valor de E_2 , es realizado otro barrido del potencial pero ahora en sentido contrario, de un valor E_2 hacia un valor E_1 .

La ventana o rango de potencial seleccionada depende de la reacción a estudiar y del material del cual está conformado el electrodo, esperando que en el intervalo entre E_1 y E_2 sean llevadas a cabo reacciones de oxidación y reducción.

Los voltamperogramas obtenidos dependen de algunas variables, como son la constante de velocidad estándar k^0 y el potencial formal del par redox, los coeficientes de difusión de ambas especies (oxidada y reducida) y la velocidad de barrido de potencial [63].

Es posible conocer en que valores de potencial ocurren las reacciones estudiadas, así como datos acerca de la reversibilidad de la reacción al observar los picos formados en la rama catódica y anódica.

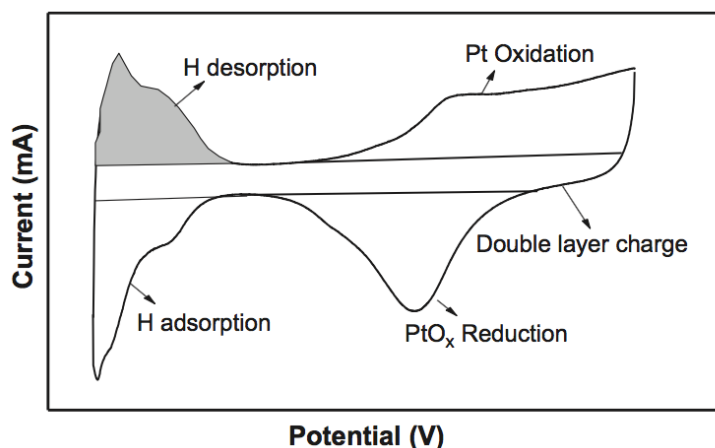


Figura 19: Tomada de W. Xing, G. Ying, J. Zhang. (2014) Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts 1st edition. Elsevier. Representación de la forma de un voltamperograma cíclico de un material Pt/C depositado sobre un electrodo de carbón vítreo con una velocidad de barrido de 50 mV/s a 25°C

En la figura 19 se observan los fenómenos que son llevados a cabo sobre la superficie de un electrodo de carbón vítreo, recubierto con un catalizador Pt/C. Este tipo de análisis se realiza como una prueba preliminar para conocer las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie del electrodo,. Para este tipo de materiales, también puede ser utilizada la zona de desorción de hidrógeno para calcular el área electroquímicamente activa, dicha magnitud está directamente relacionada con los sitios activos disponibles para que reacciones sean llevadas a cabo en su superficie.

8.2.2 Cálculo de área electroquímicamente activa

En la electroquímica de superficie existen dos tipos de especies de hidrógeno (H) que pueden ser electroadsorbidas a la superficie de metales, el hidrógeno *underpotential* (H_{upd}) que es despositado en valores más positivos al valor termodinámico en el que se lleva a cabo la reacción reversible de evolución de hidrógeno, este fenómeno sucede en los metales Pt, Rh, Pd e Ir. La deposición *overpotential* sucede en valores más negativos con respecto a la reacción reversible de hidrógeno y sucede en todos los electrodos metálicos [64]. La deposición upd sucede solo en los metales mencionados ya que en esos valores de potencial la electroadsorción de especies oxigenadas (o u OH) es más favorable energéticamente. La integración de la porción del voltamperograma cíclico correspondiente a la H_{upd} revela que se adsorbe hasta una monocapa antes del inicio de la HER. Dicha porción es la fracción integrada para obtener la carga asociada que se compara con la carga que corresponde a una transferencia ideal de un electrón normalizada por unidad de área ($210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) y así obtener el valor de área que define al material estudiado [65, 66].

8.2.3 Voltamperometría de barrido lineal, estudio de la RRO

Para el estudio de los parámetros cinéticos de la RRO es comúnmente utilizada la técnica del Electrodo de Disco Rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés), el cual ayuda a controlar el transporte de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo.

El RDE favorece el transporte de la especie electroactiva por convección, permitiendo llegar a un valor de corriente límite en un estado estacionario al mantener una velocidad angular constante en el que el espesor de la capa de difusión permanece fijo.

Durante el estudio cinético se realizan barridos lineales de un punto E1 a un punto E2 a una velocidad de barrido de 5 mV/s utilizando diferentes valores de velocidad de rotación, siendo comúnmente 400, 900, 1600 y 2500 rpm. Los voltamperogramas lineales son graficados y posteriormente se seleccionan valores de potencial en donde puede apreciar la corriente en un estado estacionario (corriente límite) y se toman los valores inversos de la corriente para obtener el gráfico de Koutecky-Levich, en la cual en el eje de las abscisas está la velocidad angular en rad/s elevada a la $-1/2$ ($\omega^{-1/2}$) y en el eje de las

ordenadas se encuentra el valor inverso de la densidad de corriente (j^{-1}). La ecuación que corresponde a las rectas obtenidas en la gráfica es la ecuación (17).

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_{l,c}} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_o^*} \quad (21)$$

En donde :

i : Corriente obtenida

i_K : Corriente limitada por la cinética de la reacción

n : Número de electrones transferidos en la reacción

D : Coeficiente de difusión de la especie electroactiva en la solución

ν : Viscosidad cinemática del medio donde se lleva a cabo la reacción

C_o^* : Concentración de la especie en el seno de la solución

La pendiente de la ecuación es equivalente a $\frac{1}{0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_o^*}$ de donde puede ser despejado el número de electrones transferidos en la RRO si se conocen los datos de viscosidad cinemática, coeficiente de difusión del oxígeno en la solución y la concentración inicial. La ordenada en el origen de la ecuación que rige a la recta obtenida corresponde al inverso de la corriente cinética de la reacción $\left(\frac{1}{i_{K,o}}\right)$. El valor de la corriente cinética representa a la corriente en la que son despreciables los efectos por el transporte de masa, tomando en cuenta únicamente la corriente que fluye bajo limitaciones cinéticas, ya que se considera al transporte de masa lo suficientemente eficiente como para mantener la concentración en la superficie del electrodo igual a la concentración en el seno de la solución [7].

En la figura 20 se ejemplifica la gráfica de corriente-potencial correspondiendo a mediciones tomadas con un RDE a diferentes velocidades de rotación, donde se aprecian las regiones de control cinético, control mixto y control difusional.

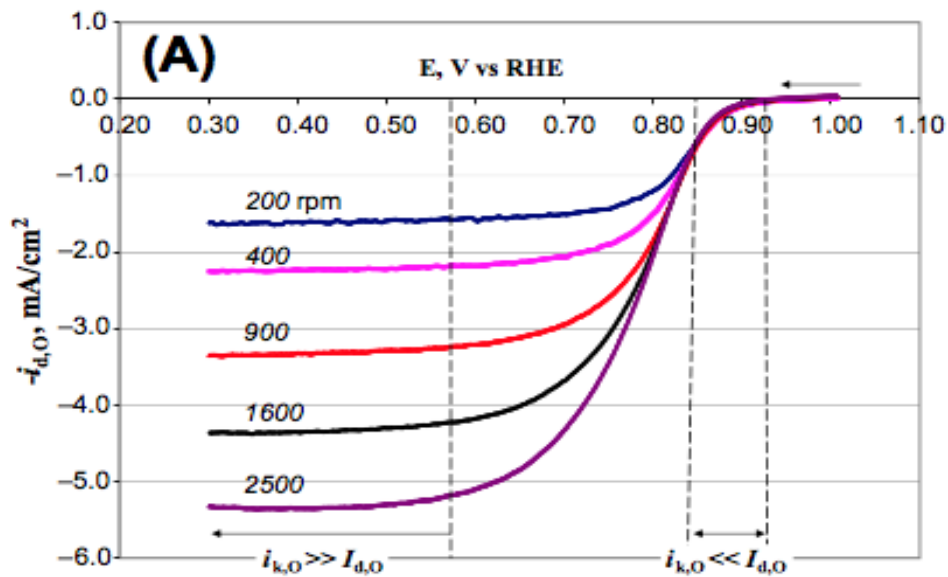


Figura 20: Representación típica de los voltamperogramas lineales obtenidos a distintas velocidades de rotación para la ORR. Tomada de W. Xing, G. Ying, J. Zhang. (2014) Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts 1st edition. Elsevier.

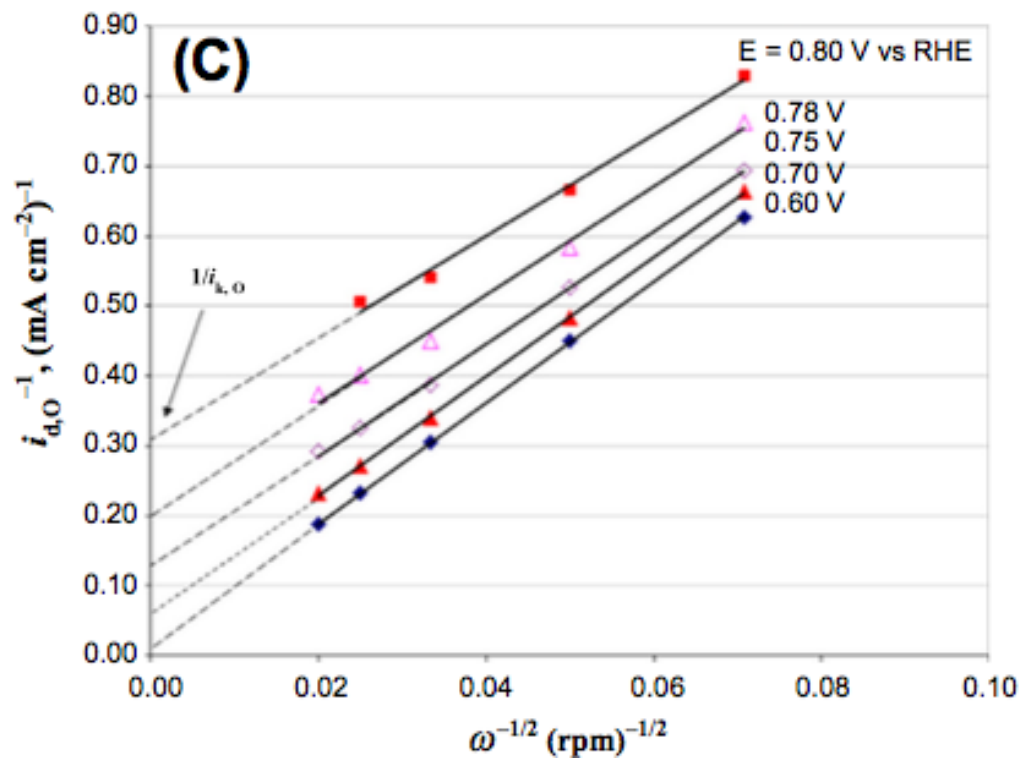


Figura 21: Gráficos de Koutecky Levich para el estudio de la ORR. Tomada de W. Xing, G. Ying, J. Zhang. (2014) Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts d1st edition. Elsevier..

En la figura 21 se observa un ejemplo del gráfico de Koutecky Levich, mostrando rectas obtenidas a diferentes calores de potencial y su intercepto en el eje y para conocer el valor de corriente cinética.

8.2.4 Gráficos de Tafel

Un gráfico de sobrepotencial (η) contra el logaritmo de la corriente cinética de una de las ramas de una reacción (anódica o catódica) es una relación lineal, con una pendiente correspondiendo a $2.303 \frac{RT}{\beta nF}$, conocida como pendiente de Tafel, la cual provee información acerca del mecanismo de la reacción, de manera que mientras mayor sea la pendiente de Tafel, el sobrepotencial incrementa más rápido con respecto a la densidad de corriente, mientras que con un valor bajo, la reacción electroquímica sucede con una mayor densidad de corriente manteniendo menores sobrepotenciales. Los valores de las pendientes dependen entonces del número de electrones transferidos y el coeficiente de transferencia. Para una transferencia de un electrón y un valor de α de 0.5 el valor correspondiente de la pendiente de Tafel es de 120 mV/dec, si el valor puede atribuirse a una disminución en el coeficiente de transferencia electrónica influenciada por la superficie del electrodo.