



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

Utilización de *Sargassum spp.* para síntesis verde de nanopartículas de platino y producción de carbón para aplicaciones en la generación de energía

Tesis que presenta
Ing. David Fernando Rosas Medellín

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida Yucatán, noviembre 2019

Índice

Introducción	1
Capítulo 1 Antecedentes.....	4
1.1 Biomasa.....	4
1.1.1 Sargazo	4
1.1.1.1 <i>Sargassum spp.</i>	6
1.2 Aprovechamiento de biomasa.....	7
1.2.1 Proceso termoquímico de pirólisis.....	7
1.2.1.1 Carbón obtenido de pirólisis.....	8
1.2.1.2 Porosidad de carbón obtenido de pirólisis.....	9
1.2.1.3 Carbón dopado de origen de biomasa	11
1.2.2 Síntesis verde de nanopartículas metálicas	15
1.3 Hidrógeno como fuente de energía	22
1.4 Celdas de combustible.....	23
1.4.1 Celdas de combustible de membrana de intercambio de protones	24
1.5 Reacción de reducción de oxígeno	24
Justificación	25
Objetivo General.....	25
Objetivos específicos	25
Hipótesis.....	26
Capítulo 2 Metodología.....	27
2.1 Obtención y preparación de muestras.....	27
2.1.1 Síntesis de nanopartículas de platino.....	28
2.1.2 Carbón obtenido de <i>Sargassum spp.</i>	30
2.1.3 Nanopartículas de platino en diferentes soportes de carbón.....	31
2.2 Caracterización fisicoquímica.....	32
2.2.1 UV-Vis	32
2.2.2 Espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR	35
2.2.3 Difracción de rayos X (XRD)	36
2.2.3.1 Ecuación de Scherrer.....	37
2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	37
2.2.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	38
2.3 Caracterización electroquímica	38
2.3.1 Voltamperometría cíclica (VC)	38
2.3.2 Voltamperometría línea (VL)	41

2.3.2.1 Electrodo de disco rotatorio.....	41
2.3.2.1.1 Ecuación Koutecki – Levich	41
2.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	43
Capítulo 3 Resultados y discusión	44
3.1 Caracterización fisicoquímica.....	45
3.1.1 UV-Vis	45
3.1.2 Espectrometría de infrarrojo por la transformada de Fourier (FT-IR).....	48
3.1.3 Difracción de rayos x (XRD).....	52
3.1.4 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).....	59
3.1.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	62
3.2 Caracterización electroquímica	66
3.2.1 Voltamperometría cíclica.....	66
3.2.2 Voltamperometría lineal	68
3.2.3 Koutecky-Levich.....	71
3.2.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica	76
Conclusiones	81

Listado de Tablas

Tabla 1.1 Carbón obtenido de diferentes fuentes de biomasa mediante pirólisis	11
Tabla 1.2 Síntesis verde de NPs metálicas y sus usos.	19
Tabla 2.1 Muestras generadas de dilución de la muestra SE con agua desionizada	33
Tabla 2.2 Muestras generadas de dilución de la muestra SPtNPs con agua desionizada	33
Tabla 2.3 Muestras generadas de dilución de la muestra SEE con agua desionizada	33
Tabla 2.4 Muestras generadas de dilución de la muestra SEEPtNPs con agua desionizada	34
Tabla 2.5 Muestras generadas de dilución de la solución de PtCl ₄	34
Tabla 3.1 Nomenclatura de muestras.....	44
Tabla 3.2 Tipos de catalizador y caracterizaciones electroquímicas.....	75
Tabla 3.3 Tipos de catalizador y caracterizaciones electroquímicas.....	81

Listado de Figuras

Figura 1.1 Tres formas de pelágico Sargassum (de izquierda a derecha: <i>S. natans</i> / Parr, <i>S. fluitans</i> III Parr, y <i>S. natans</i> VIII Parr)[5].....	4
Figura 1.2 Fotografías de las costas de Quintana Roo antes (2014) y durante la presencia de sargazo en el año 2015 [6].....	5
Figura 1.3 Efectos de la marea café de sargazo en los litorales [6].....	6

Figura 1.4 Espectro infrarrojo de <i>Sargassum spp.</i> en un espectro de 4000-400 cm^{-1} [19].	7
Figura 1.5 Proceso de planta con recirculación de pirólisis de biomasa [20].	8
Figura 1.6 Representación esquemática de los grupos de contenido de nitrógeno: a) grupo de tipo pirrol, b) nitrilo, c) amina secundaria, d) grupo oxido de amina, e) grupo nitroso, f) amina terciaria, g) amina primaria, h) grupo de tipo piridina, i) imina, j) amida, k) amida cíclica, l) piridona, m) amina cuaternaria, n) pirazina y o) puente de nitrógeno con grupos furano [29].	13
Figura 1.7 Evolución de grupos con contenido de nitrógeno sobre carbón aerogel dopado de nitrógeno obtenido de glucosa y ovoalbúmina con la temperatura de carbonización [30].	14
Figura 1.8 Voltamperometría de barrido lineal de electrocatalizadores libres de metal obtenidos a partir del <i>Sargassum spp.</i> y comparados con el 20%Pt/C comercial [10].	15
Figura 1.9 Varios precursores para la síntesis de NPs metálicas [33].	16
Figura 1.10 a) Imagen TEM y b) espectro EDX de NPs de paladio después de la síntesis. Diez mL de extracto puro de <i>Sargassum bovimun</i> reaccionaron con 1 mM de $PdCl_2$ a 60 °C [13].	17
Figura 1.11 Análisis FTIR mostrando a) el espectro de la biomasa de alga previo a la reducción. b) espectro de las NPs de paladio secas, después de la reducción de iones paladio [13].	18
Figura 1.12 Imágenes TEM de PtNPs sintetizadas a base de un extracto de árbol de neem en diferentes escalas (A 5 nm, B 10 nm, C 20 nm, D 50 nm).	20
Figura 1.13 Espectro FTIR de un extracto acuoso de alga marina <i>P. gymnospora</i> y NPs de platino sintetizadas [41].	21
Figura 1.14 a) Imagen FESEM de PtNPs sintetizadas y b) imagen EDX correspondiente a las mismas NPs [41].	21
Figura 1.15 Espectro UV visible de H_2PtCl_6 (a), miel de abeja (b) y soluciones de miel adicionadas con platino a 100°C a diferentes tiempos de tratamiento térmico; 2 horas (c) y 4 horas (d) [42].	22
Figura 1.16 La futura economía del hidrógeno es un sistema que integra el almacenamiento y transporte de energía [43].	22
Figura 1.17 Diagrama del principio de celda de combustible tipo PEM [14].	23
Figura 2.1 Diagrama de caracterización de muestras de acuerdo a los objetivos específicos.	27
Figura 2.2 Esquema de obtención del polvo de sargazo.	28
Figura 2.3 Esquema de obtención de PtNPs a partir de una síntesis verde con <i>Sargassum spp.</i>	29
Figura 2.4 Muestra de NPs después del tratamiento térmico a 400°C por 2 horas en atmosfera de nitrógeno.	30
Figura 2.5 Esquema de obtención de carbón de sargazo.	30
Figura 2.6 a) Activación de muestra de sargazo con KOH en relación 2:1 masa respecto de agente activador contra muestra en solución acuosa en agitación a 400 rpm. b) Lavado	

de muestra después de pirólisis con HCl 2M en agitación a 240 rpm por una hora. c)	
Muestra SKPH después de lavado y secado.	31
Figura 2.7 Esquema de obtención de diferentes catalizadores de Pt soportados sobre carbón.	32
Figura 2.8 Equipo Tensor II marca Bruker para análisis FTIR	35
Figura 2.9 a) Equipo Phaser 2 marca Bruker para análisis de difracción de rayos X, b) Muestra SPtNPs en contenedor de silicio para realizar análisis de difracción de rayos X.	36
Figura 2.10 Microscopio de transmisión de electrones FEI modelo Titan	37
Figura 2.11 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca J-EOL modelo JSM-7401F	38
Figura 2.12 Electrodo de carbón vítreo de disco rotatorio de 2 mm con tinta catalítica depositada.	39
Figura 2.13 Celda de 3 electrodos con electrodo de referencia calomel saturado (cable negro), contra electrodo de alambre de platino (cable blanco) y electrodo de trabajo de 2 mm (cable rojo).	40
Figura 3.1 a) Muestra de dilución acuosa 1:5 SPtNPs5 (izquierda), muestra de dilución acuosa 1:100 SE100 (derecha) y b) dilución acuosa 1:10 de PtCl ₄ 10.	45
Figura 3.2 Espectro UV visible de longitud de onda entre 200 a 800 nm de las diluciones acuosas SPtNPs5 (1:5), SE100 (1:100) y PtCl ₄ 10 (1:10).	46
Figura 3.3 a) Muestra de dilución acuosa SEEPtNPs10 (1:10) (derecha), muestra de dilución acuosa SEE10 (1:10) (izquierda) y b) dilución acuosa de PtCl ₄ 10 (1:10).	47
Figura 3.4 Espectro UV visible de longitud de onda entre 200 a 800 nm de las diluciones acuosas SEEPtNPs10 (1:10), SEE10 (1:10) y PtCl ₄ 10 (1:10).	48
Figura 3.5 Espectro FTIR de muestra SE.....	49
Figura 3.6 Espectro FTIR de muestra SPtNPsp.....	50
Figura 3.7 Espectro FTIR de muestra SE y SPtNPs.....	51
Figura 3.8 Espectro FTIR de la muestra SEE y SEEPtNPs.....	52
Figura 3.9 Espectro de difracción de rayos X de muestra SPtNPsp. PDF (Pt)#00-004-0802 [51].....	53
Figura 3.10 Espectro de difracción de rayos X de muestra SEENPs. PDF(Pt)#00-004-0802 [51].....	54
Figura 3.11 Espectro de difracción de rayos X de muestra 20%SPtNPs-Vulcan funcionalizado. PDF (Pt)#00-004-0802, PDF (Graphite)#01-075-1621 [51].	55
Figura 3.12 Espectro de difracción de rayos X de muestra 5%SPtNPs-SKPH. PDF (Pt)#00-004-0802.....	56
Figura 3.13 Espectro de difracción de rayos X de muestra 20%SPtNPs-SKPH. PDF (Pt)#00-004-0802.....	57
Figura 3.14 Espectro difracción de rayos X de muestra de catalizador comercial 20%Pt-Vulcan. PDF (Pt)#00-004-0802, PDF (Graphite)#01-075-1621.	58
Figura 3.15 Espectro de difracción de rayos X de: muestra catalizador comercial 20%Pt-Vulcan, muestra 5%SPtNPs-Vulcan XC 72, 5%SPtNPs-SKPH y muestra 20%SPtNPs-SKPH. PDF (Pt)#00-004-0802, PDF (Graphite)#01-075-1621.	58

Figura 3.16 a) Micrografía TEM de la muestra 20% SPtNPsp-SKPH, b) Micrografía TEM de la muestra 20% SPtNPs-SKPH con tamaños de partícula.	59
Figura 3.17 Micrografía TEM de la muestra 20% SPtNPs-SKPH con histograma de tamaños de partícula.	60
Figura 3.18 Micrografía TEM de la muestra 5% SPtNPsp-Vulcan XC 72 a) escala a 100nm sin presencia clara de NPs, b) escala a 50 nm con un aglomerado de NPs.....	61
Figura 3.19 Micrografía TEM de la muestra 5% SPtNPsp-SKPH a) escala a 20nm con presencia de NPs, b) escala a 2nm con tamaños de partícula.	62
Figura 3.20 Micrografía FESEM de la muestra 20% SPtNPsp-SKPH a) escala a 10 nm con presencia de NPs, b) escala a 500 nm con dispersión de NPs.....	62
Figura 3.21 Mapa elemental de la muestra 20% SPtNPsp-SKPH: a) Carbón, b) Plomo, c) Oxígeno, d) Nitrógeno, e) Azufre y f) Platino	63
Figura 3.22 Micrografía FESEM de la muestra 5% SPtNPsp-Vulcan a) escala a 10 nm con presencia de NPs, b) escala a 500 nm con aglomerado de platino	64
Figura 3.23 Mapa elemental de la muestra 5% SPtNPsp-Vulcan: a) Carbón, b) Oxígeno y c) Platino.....	64
Figura 3.24 Micrografía FESEM de la muestra 5% SPtNPsp-SKPH a) escala a 100 nm y b) escala a 2 μm con dispersión de NPs.....	65
Figura 3.25 Mapa elemental de la muestra 5% SPtNPsp-SKPH: a) Carbón, b) Plomo, c) Oxígeno, d) Nitrógeno, e) Azufre y f) Platino.	66
Figura 3.26 a) Voltamperograma cíclico en una solución 0.5 M de H_2SO_4 bajo saturación de N_2 a una velocidad de 20 mV s^{-1} de las muestras: a) catalizador comercial 20% Pt/Vulcan. b) 20% SPtNPs/SKPH	67
Figura 3.27 Voltamperograma cíclico en una solución 0.5M de H_2SO_4 bajo saturación de N_2 a una velocidad de 20 mV s^{-1} de las muestras: a) 5% SPtNPsp-Vulcan XC 72. b) 5% SPtNPsp-SKPH.	68
Figura 3.28 Voltamperogramas a una velocidad de 5 mV s^{-1} a 2000 rpm de las muestras: a) catalizador comercial 20%Pt-Vulcan en saturación de nitrógeno (azul), saturación de oxígeno (rojo) y la diferencia entre ambas (negro). b) 20%SPtNPsp-SKPH en saturación de nitrógeno (azul), saturación de oxígeno (rojo) y la diferencia entre ambas (negro).....	69
Figura 3.29 Voltamperogramas a una velocidad de 5 mV s^{-1} a 2000 rpm de las muestras: a) 5%SPtNPsp-Vulcan XC 72 en saturación de nitrógeno (azul), saturación de oxígeno (rojo) y la diferencia entre ambas (negro). b) 5%SPtNPsp-SKPH en saturación de nitrógeno (azul), saturación de oxígeno (rojo) y la diferencia entre ambas (negro).	70
Figura 3.30 a) Curvas de polarización del catalizador comercial 20%Pt-Vulcan a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación. b) Grafico Koutecky-Levich del catalizador comercial 20%Pt-Vulcan a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación.....	72
Figura 3.31 a) Curvas de polarización del catalizador 20%SPtNsp-SKPH a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación. b) Grafico Koutecky-Levich del catalizador comercial 20%SPtNPsp-SKPH a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación.....	73

Figura 3.32 a) Curvas de polarización del catalizador 5%SPtNsp-Vulcan XC 72 a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación. b) Grafico Koutecky-Levich del catalizador comercial 5%SPtNPsp-Vulcan XC 72 a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación.....	74
Figura 3.33 a) Curvas de polarización del catalizador 5%SPtNsp-SKPH a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación. b) Grafico Koutecky-Levich del catalizador comercial 5%SPtNPsp-SKPH a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación.....	75
Figura 3.34 a) Diagrama Nyquist de la muestra 20%Pt-Vulcan a un potencial de 0.81V contra RHE, b) circuito equivalente.....	76
Figura 3.35 a) Diagrama Nyquist de la muestra 20%SPtNPsp-SKPH a un potencial de 0.81V contra RHE, b) circuito equivalente.....	77
Figura 3.36 a) Diagrama Nyquist de la muestra 5%SPtNPsp-SKPH a un potencial de 0.53V contra RHE, b) circuito equivalente.....	78
Figura 3.37 a) Diagrama Nyquist de la muestra 5%SPtNPsp-Vulcan a un potencial de 0.48V contra RHE, b) circuito equivalente.....	80

Agradecimientos

Agradezco a la Dra. Beatriz Escobar Morales por la confianza otorgada para desarrollar el proyecto de tesis, así como la dedicación, apoyo y asesoría durante la elaboración de la misma.

Agradezco a la Dra. Monica Arely Lucio por su apoyo en material electroquímico y asesoría durante la elaboración de mi tesis.

Agradezco a los miembros del jurado: Dra. Daniella Pacheco Catalán, Dr. Jesús Araujo León por las recomendaciones a lo largo del desarrollo del proyecto y la revisión minuciosa de la tesis.

Agradezco a la técnico Mónica Guadalupe Ruiz Salazar por su dedicación en las mediciones de DRX y UV-vis, así como su asesoría en su interpretación y apoyo durante la realización del proyecto. Al técnico M. en C. Martin Baas Lopez por compartir sus conocimientos que me permitieron realizar un mejor análisis del proyecto. Al Dr. Javier Rodríguez Varela por la caracterización en FESEM y a la Dra. Diana Morales Acosta por las mediciones de TEM.

Agradezco a la Dra. Lizbeth Morales Salas con quien tuve la oportunidad de discutir y compartir algunos temas relacionados con el desarrollo del proyecto y por las sugerencias realizadas en la tesis.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada numero 486428 para la realización de la Maestría. Al Centro de Investigación Científica unidad de Energía Renovable.

Agradezco a mi amada Jacqueline Hernández Alderete por su amor, paciencia y apoyo durante todo el proceso.

Agradezco a mi mamá Adriana Medellín Fernández por todo su amor y paciencia.

Agradezco a mis amigos (as) que durante en esta etapa hicieron mi estancia amena en el CICY con su amistad, confianza, apoyo y consejos: Iván Viera Córdoba, Alan Campos León, Ingrid Anabel Jiménez Villarreal, David Uribe Sosa, Omar Ortiz Monzón, Aurora Tepale Gómez, Alan Pech Carbajal.

Resumen

En este trabajo se busca la generación de un catalizador para celdas de combustible en base a carbón obtenido de un proceso de pirolisis de sargazo especie *Sargassum spp*, integrando nanopartículas de platino al 20% y 5% masa previamente sintetizadas con un extracto del mismo sargazo. El producto final es un catalizador de carbón de alta área superficial con nanopartículas de platino. Se utiliza esta biomasa de desecho por la problemática que sufren las playas mexicanas del mar caribe con la llegada y asentamiento del sargazo. Se sintetizaron las nanopartículas poniendo a ebullición en agua por 10 minutos una muestra de de sargazo previamente secado, molido y tamizado, a 5ml de dicha muestra se adicionan 95ml de una disolución 1mM de $PtCl_4$ en calor y agitación, se confirmó la formación de nanopartículas con un análisis UV-Vis, con el espectro FTIR se encontraron los posibles grupos funcionales responsables de la reducción metálica, seguido se realizó un tratamiento térmico y se caracterizó con análisis DRX confirmando la estructura cristalina de platino. Se depositaron las nanopartículas en 2 soportes de carbón: uno sintetizado a base de sargazo activado con KOH y pirolizado en atmosfera de nitrógeno, el segundo sobre carbón Vulcan XC-72. Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda de 3 electrodos en medio ácido (H_2SO_4) para conocer la cinética de reacción de reducción de oxígeno ya que es la reacción determinante de la eficiencia de las celdas de combustible, se caracterizaron los catalizadores sintetizados en comparación con el catalizador comercial de 20%Pt-Vulcan.

Abstract

Given the troublesome waste biomass deposited in the Caribbean beaches *Sargassum* spp. which generates tons of organic decomposing material thus affects the tourist sector and the ecosystem it seems imperative the proper use of this waste. The aim of this work is the development of a new carbon based with platinum nanoparticles catalyst for PEM fuel cells, obtained through a process of pyrolysis of the waste biomass *Sargassum* spp. then adding the previously green synthesized platinum nanoparticles with the same waste biomass, the final product is carbon based catalysts with a 5% and 20% mass load of platinum nanoparticles. The nanoparticles were synthesized with a sample of *Sargassum* through a process of drying, milling and sieve, then boiled in deionized water, filtered and put in reaction with a solution of PtCl_4 1mM, the nanoparticle formation was confirmed with a UV-vis analysis. The possible functional groups responsible for the metallic reduction were found in a FTIR analysis. The crystal formation of the nanoparticles was characterized with a DRX analysis. Then the nanoparticles were deposited in 2 carbon supports: one based on the sample of the milled and sieved *Sargassum*, activating it with KOH and then pyrolyzed in a nitrogen atmosphere, the second was Vulcan XC-72. Finally, the electrochemical characterization was made in a 3 electrode cell in acidic media (H_2SO_4) in order to determine the kinetic of the oxygen reduction reaction which is the performance determining step in fuel cells, this was achieved through compare the newly synthesized catalysts with the commercial catalyst of 20%Pt-Vulcan

Introducción

El mundo actualmente enfrenta tres problemas críticos: los precios de combustibles en aumento asociados al incremento en el consumo indiscriminado de la energía, cambio climático y la contaminación del aire. La industria y el transporte son los dos sectores que más energía demandan, se conoce que la mayor parte de la energía utilizada hoy en día para transporte proviene de combustibles fósiles, industria que se encuentra muy bien posicionada en el sector energético y que ha servido a la industria por más de un siglo [1]. Este sector es uno de los que genera mayores emisiones de dióxido de carbono, haciendo que ese compuesto aumente su concentración en la atmosfera terrestre y por consiguiente teniendo un gran efecto en el cambio climático del planeta [2]. Con lo anterior se comprende la importancia en el desarrollo y generación de fuentes de energía que en principio sean eficientes, de costos competitivos con la industria y a su vez que la generación y utilización no provoque un efecto adverso en el balance climático del planeta. Denominando a este tipo de energía como energía renovable, obtenida de un medio que por sí solo puede regenerarse como la energía solar, eólica, geotérmica por mencionar algunas. Debido a su creciente importancia se prevé un aumento en la demanda a nivel mundial en la utilización de energía renovable [3].

En la producción de energía renovable una de las fuentes más abundantes es la materia orgánica, conocida como biomasa, se le considera como el componente más común en este tipo de producción de energía por su gran disponibilidad [4].

Una de las mejores formas de generación de energía renovable es a través de la utilización de biomasa de desecho como el *Sargassum spp.* el cual es una macroalga, que se posiciona en las playas y genera un gran problema ya que dada su abundancia y olor desagradable tiene un impacto directo en el turismo de las playas a nivel mundial [5]. En México encontramos este problema principalmente en las costas del caribe donde la llegada masiva de sargazo genera una acumulación en las playas teniendo como resultado el problema de una creciente masa de materia orgánica en descomposición [6].

De la problemática antes mencionada, surge la necesidad de procurar un buen aprovechamiento de esta biomasa de desecho que se tiene de manera abundante en México.

Se ha demostrado que el sargazo es una buena fuente de materia prima para la producción de carbón, obtenido a través del proceso termoquímico de pirólisis. El resultado es un material poroso con una gran área superficial con un gran potencial en la industria [7].

La utilidad del carbón obtenido a través de pirólisis está relacionada con su porosidad y subsecuentemente con su área superficial, por lo que hay un gran beneficio en desarrollar procesos de pirólisis que produzcan un carbón poroso de gran área superficial. En el caso de la pirólisis de biomasa se ha determinado que existe una relación muy cercana entre la fuente biomásica y el área superficial del carbón pirolizado, se considera que la biomasa tiene de manera intrínseca una activación, dado que los grupos funcionales de la materia orgánica proveen al carbón en mayor o menor medida de una gran área superficial como en el caso de las macroalgas que pueden llegar a generar carbón con área superficial de hasta $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ [8].

Aunado a esta activación intrínseca se pueden añadir agentes activadores como el KOH, que incrementan aún más el área superficial durante el proceso de pirólisis. En aplicaciones electroquímicas esta gran área superficial refleja una mayor actividad catalítica, además de que dicha actividad también está relacionada en gran medida por su contenido de grupos funcionales o el dopaje mediante enlaces de carbón con azufre o con nitrógeno [9]. En el caso de los grupos funcionales, estos se encuentran en el carbón principalmente por dos vías: a) por el contenido de una especie precursora en la biomasa que se piroliza, b) por la adición de un agente externo que está en función del tipo de reacción que se quiere llevar a cabo. Se ha encontrado que el *Sargassum spp.* después del proceso de pirólisis produce un carbón que tiene grupos funcionales de nitrógeno los cuales tienen buena actividad catalítica en reacciones de reducción de oxígeno (Oxygen Reduction Reaction, ORR), en aplicaciones electroquímicas como las celdas de combustible (CC), y presenta una actividad aun mayor cuando se integra un agente dopante como la hidracina para generar enlaces de nitrógeno con el carbón dopado [10].

Aún con esta buena actividad catalítica de los carbones dopados, se busca un mejoramiento constante de materiales a través de la investigación en nanotecnología, la cual en el ámbito electroquímico tiene gran impacto en la síntesis de nanopartículas que aumentan la actividad en electrocatalizadores [11]. Los procesos de síntesis de nanopartículas usualmente conllevan reactivos tóxicos y costosos por lo que se busca su optimización a través del uso de precursores más amigables con el medio ambiente, lo cual se denomina síntesis verde [12].

Retomando la perspectiva de aprovechamiento de biomasa de desecho, se ha comprobado que el sargazo de la especie *Sargassum bovinum*, la cual es de la misma familia que la especie encontrada en México, es un buen precursor para la generación de nanopartículas

metálicas, ya que sus extractos generan nanopartículas de tamaño tal que permiten buena actividad catalítica en reacciones electroquímicas [13]. Con las ventajas antes mencionadas se percibe al pelágico sargazo como una fuente viable para producir carbón dopado de gran área superficial y como un buen precursor para la síntesis de nanopartículas metálicas, características que se desean en aplicaciones electroquímicas como material de soporte y material catalítico.

Una de las principales aplicaciones electroquímicas en la generación de energía son las celdas de combustible, las cuales son dispositivos electroquímicos que de manera directa convierten la energía química de un combustible en energía eléctrica [14]. Se considera a las CC como clave en la tecnología de generación de energía ya que sus aplicaciones pueden ser en sistemas estacionarios, de movimiento autónomo, portables e incluso en micro sistemas. Gracias a su alta eficiencia y bajas emisiones las CC representan un campo de oportunidad con gran contribución para el sector de generación de energía. Una de las fuentes de combustible más novedosas en las CC es utilizando hidrógeno, el cual es un vector energético muy prometedor para convertirse en una alternativa viable a los combustibles fósiles; el hidrógeno como fuente de energía [1].

En celdas de combustible de tipo PEMFC por sus siglas en inglés “Proton Exchange Membrane Fuel Cell”, el platino (Pt) (soportado sobre una gran área de carbón) se utiliza como el principal electrocatalizador tanto en el ánodo como en el cátodo de la celda ya que se ha demostrado que es el mejor catalizador en medio ácido para una reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) y también para la RRO, siendo esta última la limitante de la eficiencia de la celda debido a que es la reacción más lenta [15].

Uno de los principales retos que enfrenta la tecnología de CC alimentadas con hidrógeno es el alto costo del platino, por lo que se busca su reducción en los materiales que conforman los electrodos [16]. Específicamente, el desarrollo de catalizadores para la RRO representa una parte crucial en una CC, la síntesis de nuevos catalizadores libres o con bajo contenido de metal y con una alta actividad catalítica pero con un bajo costo, es un gran reto que todavía se encuentra en desarrollo [17]. Dadas las características antes mencionadas del sargazo, se percibe pertinente su aprovechamiento como material catalítico para la optimización de la RRO a través de la obtención de un carbón dopado con nitrógeno con una alta área superficial y además su aprovechamiento como novedosa forma de síntesis de nanopartículas de platino mediante metodologías de química verde.

Capítulo 1 Antecedentes

1.1 Biomasa

La importancia de la seguridad del sector energético y la decadencia de las fuentes de combustibles fósiles ha promovido el avance de tecnologías de energía sustentable y renovable que utilicen fuentes de bajo costo o biomasa de casi ningún costo [4]. La naturaleza nos ofrece diversas formas de biomasa de desecho las cuales se pueden utilizar de manera efectiva como precursores de carbono siendo económicos y renovables [18].

1.1.1 Sargazo

Durante junio del 2011, el pelágico *Sargassum* comenzó a invadir las costas del caribe, golfo de México, oeste africano y Brasil, en cantidades sin precedentes. Las playas turísticas fueron cubiertas en algunos lugares con más de un metro de altura de alga marina. Los impactos económicos a lo largo del Atlántico por este evento incluso llamaron la atención de los medios de comunicación a nivel internacional. Una inundación de extensión similar se presentó desde abril del 2014 y persistió durante el 2015 [5]. En la figura 1.1 se observan las variedades principales de sargazo que afectan las costas antes mencionadas.



Figura 1.1 Tres formas de pelágico *Sargassum* (de izquierda a derecha: *S. natans* / Parr, *S. fluitans* III Parr, y *S. natans* VIII Parr)[5].

En México, las costas del mar caribe recibieron el asentamiento del sargazo de la especie *Sargassum spp.* desde mediados del 2014 hasta finales del 2015, generando una acumulación de masa en descomposición color café, denominada marea café de sargazo. En la figura 1.2 se muestra la afectación de las playas de Mirador Nizuc, Puerto Morelos y Xahuayol en el estado de Quintana Roo [6].



Figura 1.2 Fotografías de las costas de Quintana Roo antes (2014) y durante la presencia de sargazo en el año 2015 [6].

En combinación de varios estudios, se plantea el escenario de impacto sobre las costas que se desarrolla en las comunidades afectadas. Aunque el grado de afectación varía entre las ubicaciones, el sargazo al ser arrojado a las costas provoca una severa reducción de luz que llega al pasto marino, causando la mortalidad de este y generando un problema de contaminación de materia orgánica aún mayor. La figura 1.3 muestra un diagrama de la afectación que tiene sobre la biodiversidad marina la marea café de sargazo [6].

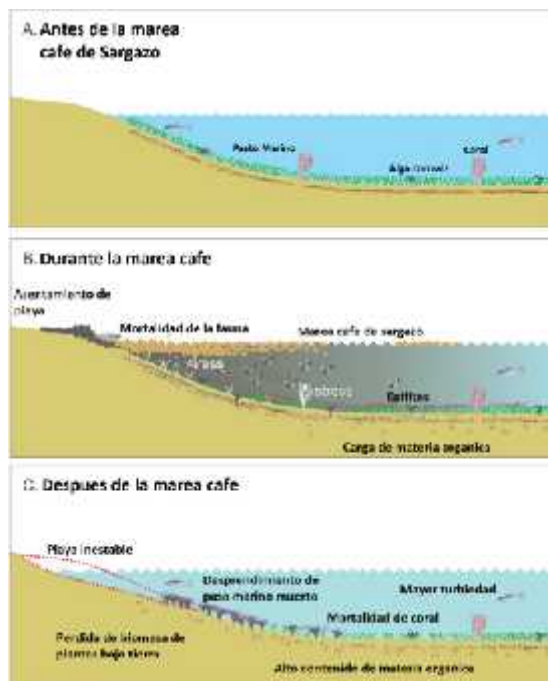


Figura 1.3 Efectos de la marea café de sargazo en los litorales [6].

En la figura 1.3 a. se describe un litoral antes de la marea café: pasto marino bien desarrollado junto a la costa con aguas claras, corales sanos y demás fauna. Posteriormente, en la figura 1.3 b, muestra como durante la marea café se producen lixiviados y partículas de materia orgánica que tiñen el agua e incrementan los sedimentos de materia orgánica; el pasto marino y los corales se encuentran bajo estrés dada la reducción de luz y la carga de materia orgánica les produce hipoxia y un incremento en el crecimiento de epifitas. Finalmente, en la figura 1.3 c se observa el mismo litoral después de la marea café con mucho del pasto marino de la costa y con pérdidas de algunas colonias del coral. Además, de un incremento en sedimentos de materia orgánica y mayor turbiedad en el agua [6].

Dadas las características de la problemática planteada: 1) gran disponibilidad y 2) costo inexistente del sargazo, este se plantea como materia de estudio en diversas aplicaciones.

1.1.1.1 *Sargassum spp.*

Sargassum spp. pertenece al grupo *Phaeophyta* o alga marina café, las cuales tienen una pared celular constituida de un esqueleto fibroso y una matriz amorfa, que está unida al

esqueleto fibroso a través de enlaces de hidrógeno. Dentro de la composición del sargazo se ha encontrado grupos específicos relacionados con la absorción de metales como los grupos hidroxilo en varios compuestos como las aminas y amidas contenidas en aminoácidos. Dado el contenido de estas especies, se ha demostrado que el sargazo tiene buena absorción de metales. En la figura 1.4 se muestra una espectroscopia de rayos infrarrojos por la transformada de Fourier o FTIR por sus siglas en inglés, donde se aprecian los principales grupos funcionales en una muestra de *Sargassum spp.* [19].

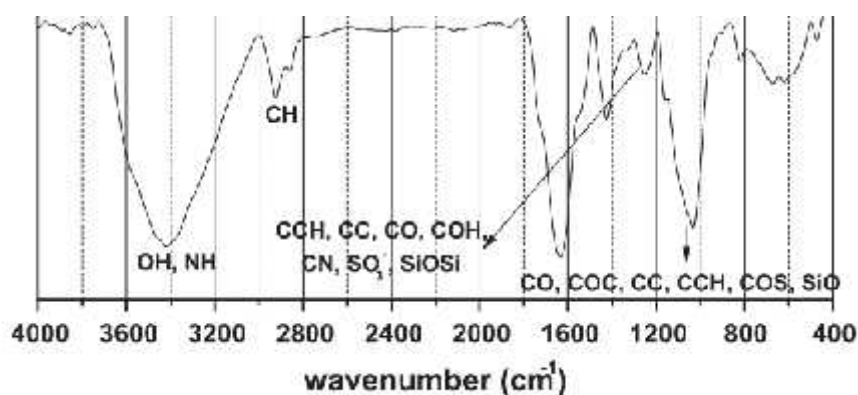


Figura 1.4 Espectro infrarrojo de *Sargassum spp.* en un espectro de 4000-400 cm^{-1} [19].

Como se aprecia en la figura 1.4 en la región entre 3700 y 3000 cm^{-1} , corresponde a los grupos hidroxilo en varios compuestos y a los aminoácidos [19]. Dado este alto contenido de aminoácidos es posible que este contenido de nitrógeno sea un factor importante que le confiera la característica de buen precursor para obtener carbón con contenido de enlaces de nitrógeno.

1.2 Aprovechamiento de biomasa

1.2.1 Proceso termoquímico de pirólisis

Una de las formas principales de utilización de la biomasa es la pirólisis, que es un proceso termoquímico donde el material se lleva a altas temperaturas en ausencia de oxígeno, ya sea para la obtención de un combustible gaseoso, aceites o carbón para diversos usos. En la figura 1.5 se muestra el proceso básico de pirólisis de biomasa, donde se observa el ingreso de biomasa al reactor. De este proceso se obtienen diversos productos que se

extraen en el separador tipo ciclón para obtener carbón, después los gases entran en una fase de compresión para obtener una fase líquida. Finalmente, parte del gas se recircula para utilizarlo dentro del reactor [20]. Es importante mencionar que, debido a su versatilidad en la obtención de diversos productos, la pirólisis ha sido tema de estudio de creciente interés en las últimas décadas, para la producción de biocombustibles y compuestos químicos de base biomásica. Este proceso es una pieza clave en los procesos de conversión termoquímica como la combustión y la gasificación [21].

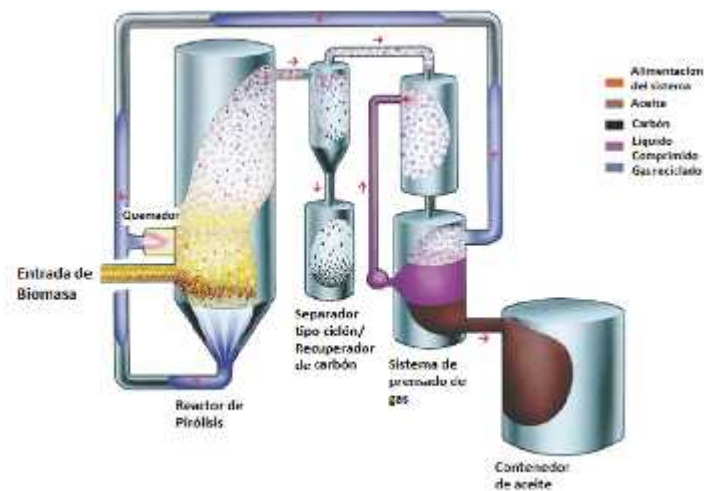


Figura 1.5 Proceso de planta con recirculación de pirólisis de biomasa [20].

1.2.1.1 Carbón obtenido de pirólisis

Durante el proceso termoquímico se remueve la humedad y el contenido de materia volátil, y el carbón sólido remanente usualmente presenta propiedades diferentes a las de la biomasa original. Por ello el carbón obtenido de la biomasa puede ser utilizado para diversos materiales como carbón activado, carbón poroso, incluso nanoestructuras de carbón como en grafeno y nanotubos de carbón, a través de rutas de síntesis bien diseñadas [22].

Ha sido estudiada la pirólisis de diferentes diversas fuentes orgánicas como las microalgas, en el trabajo de D. López y , donde se evalúa el comportamiento térmico de 3 tipos de

microalgas en función de su composición y en medida de sus compuestos inorgánicos, encontrándose que a mayor contenido de potasio en la muestra se produce la formación de un carbón más estable y durante la pirólisis se desprende una mayor cantidad de compuestos volátiles [23]. Mientras mejor desprendimiento de compuestos volátiles tenga la muestra será superior la porosidad del carbón obtenido de la pirólisis.

Yang Yu y colaboradores, utilizaron sargazo *Sargassum spp.* para la obtención de carbón modificado con lantano para la remoción de flúor en agua, obtuvieron un aproximado de 90% de absorción de flúor, con un máximo de absorción de flúor de 94.34 mg por cada gramo de carbón modificado, siendo superior a los absorbentes comerciales [7]. S. Godavarthi y colaboradores, utilizaron alga de desecho de especie *Sargassum fluitans* como fuente de precursor de carbón para generar puntos de carbón dopados de nitrógeno, donde se encontró con un análisis fitoquímico la presencia de aminoácidos en el alga los cuales actúan como fuente de nitrógeno para su preparación como puntos de carbón dopados de nitrógeno [24].

Materiales porosos como el carbón activado, aerogeles y nanotubos de carbón han dado buenos resultados como electrodos para la RRO [25]. En el caso del carbón, su actividad catalítica está relacionada con su alta porosidad que se encuentra asociada en gran medida a la fuente de biomasa y a través del proceso de la pirólisis como es el caso del carbón obtenido del sargazo.

1.2.1.2 Porosidad de carbón obtenido de pirólisis

Como se mencionó anteriormente, la fuente de biomasa es un factor crucial para la obtención de un carbón con una alta porosidad y área superficial, por lo que se han estudiado diversas fuentes de biomasa para determinar su potencial utilización como precursores de carbón para su aplicación como electrocatalizadores, ya sea con ayuda de un agente activador que aumente el área superficial o a través de solo el proceso de pirólisis o la combinación de ambos [22]. Existen principalmente 2 tipos de activaciones para incrementar la porosidad:

- A) Activación física.** Se utiliza de manera extensa, consiste en un proceso de 2 pasos para activar los precursores de carbón. El primer paso consiste en un proceso de carbonización de la materia prima a temperaturas menores a 726°C. El segundo

paso consiste en una gasificación controlada a relativamente altas temperaturas superiores a 876°C en la presencia de un gas oxidante como el dióxido de carbón, vapor de agua, aire o sus mezclas. Lo cual ayuda a remover material desorganizado mientras habilita la exposición de formas cristalinas elementarias a la exposición del gas activador facilitando el desarrollo de porosidad [22].

B) Activación química. Este tipo de activación se encuentra bien establecida, la cual se realiza usualmente en un solo paso a temperaturas aproximadamente entre 426 y 926 °C combinando la carbonización y la activación, con el precursor mezclado con un agente activador químico tales como $ZnCl_2, H_3PO_4, KOH, K_2CO_3$ por mencionar algunos. La porosidad del carbón de activación química usualmente muestra áreas superficiales superiores a 2000 m^2/g y un alto volumen de poro. Comparada con la activación física, esta activación tiene características superiores como una aplicación a menor temperatura, menor tiempo de activación, mayor cantidad de carbón obtenido, área superficial específica y porosidad mayor. Es notable que el reactivo más utilizado es el KOH dada su activación a baja temperatura y un rendimiento superior [22].

R. Farma y colaboradores, produjeron electrodos de carbón monolíticos (carbón de una sola pieza sólida con un gran contenido de canales dentro del mismo) de alta porosidad a base del carbón obtenido de las fibras huecas de los residuos de la producción de aceite de palma con un área superficial de 1704 m^2/g y un total de volumen de poro de 0.889 cm^3/g , capacitancia específica de 150F/g, energía específica de 4.297 Wh/kg y una potencia específica de 173 W/kg [25].

James P. Stratfort y colaboradores, demostraron que al utilizar diferentes precursores biomásicos con alto contenido inorgánico, el carbón obtenido produce áreas superficiales de entre 900 a 1600 m^2/g . De igual manera encontraron que particularmente la pirólisis de macro algas y sin necesidad de aplicar agentes activadores puede producir una gran área superficial de carbón, en el rango de 1500 m^2/g [8]. En la Tabla 1.1 se presenta un resumen de algunos trabajos de carbón obtenido por pirólisis a través de diferentes fuentes incluyendo el agente activador utilizado.

Tabla 1.1 Carbón obtenido de diferentes fuentes de biomasa mediante pirólisis

Fuente biomasa	Temperatura pirólisis (°c)	Área superficial específica (m ² /g)	Agente activador	Tipo de uso	REF
MADERA DE EUCALIPTO	800	200	Sin agente	Comparación con carbón activado comercial	[8]
ALGA CAFÉ (LAMINARIA DIGITATA)	800	1490	Sin agente	Comparación con carbón activado comercial	[8]
CORTEZA DE GINKGO	900	1775	KOH	Supercapacitores	[26]
HOJAS DE ÁRBOL MUERTAS (AZADIRACHTA INDICA)	1000	1230	Sin agente	Supercapacitores	[27]
NANOFIBRAS DE POLISACÁRIDO DE HONGO (HEXAGONIA APIARIA)	800	1280	KOH	Supercapacitores	[28]
SARGAZO (SARGASSUM SPP.)	700	3.864	Sin agente	Electrocatalizador para reducción de oxígeno	[10]
SARGAZO (SARGASSUM SPP.)	600	33.304	KOH	Electrocatalizador para reducción de oxígeno	[10]
SOPORTE DE CARBÓN COMERCIAL PARA ELECTROCATALIZADORES VULCAN XC72	N/A	250	N/A	Soporte de electrocatalizador	[29]

1.2.1.3 Carbón dopado de origen de biomasa

Los materiales de carbón se componen principalmente de arreglos de átomos de carbón de hibridación sp^2 , los cuales producen estructuras de tipo grafeno. Desde una perspectiva estructural y química se puede distinguir con facilidad los átomos de carbón que se encuentran en la base de un plano a los que se encuentran en los bordes. La reactividad de las superficies de carbón está definida por la relación entre átomos de base y los de

borde, ya que los bordes tienen mayor actividad que los átomos en la base del plano y se asocia a la quimisorción de heteroátomos aumentando la funcionalidad de superficies estables [29].

La concentración y la relativa distribución de las funcionalidades en la superficie del carbón dependen directamente del origen de la materia prima, tratamientos térmicos y modificaciones químicas [29].

Funcionalidades del contenido de nitrógeno

Una pieza codiciada en el ámbito de materiales de carbón es la síntesis de carbonos dopados de nitrógeno, dado que los compuestos de carbón-nitrógeno son muy escasos en las fuentes usuales de carbón como la madera o el carbón mineral, el nitrógeno puede ser esencialmente introducido a la matriz del carbón de dos maneras:

A) Acercamientos creativos que recientemente han sido reportados basándose en materiales precursores naturales y sustentables que contienen especies químicas con nitrógeno como los amino carbohidratos, aminoácidos, proteínas etc. los cuales al carbonizarse producen enlaces funcionales de nitrógeno en la red grafitica del carbón. En la figura 1.6 se muestra un esquema de los diferentes enlaces funcionales de nitrógeno que pueden formarse en la superficie de carbón, los átomos de nitrógeno o grupos funcionales que los contienen se encuentran unidos principalmente en los bordes de la estructura. También es posible encontrar átomos de hidrógeno insertados en la base de la estructura en sustitución de átomos de carbón, en las formas de tipo: cuaternaria de nitrógeno, piridina o en estructura de pirrol [29].

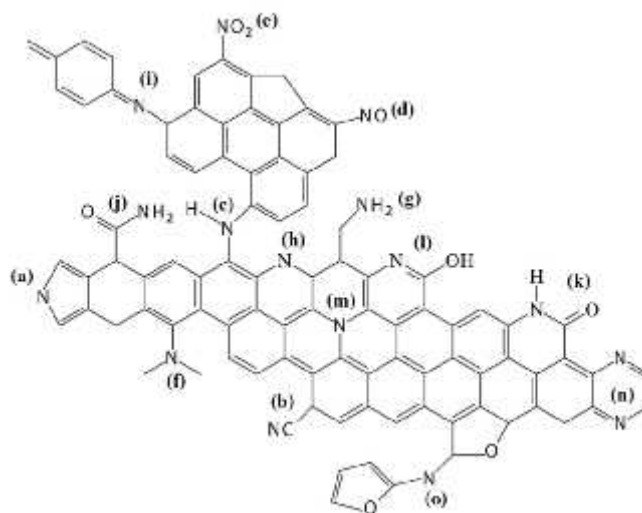


Figura 1.6 Representación esquemática de los grupos de contenido de nitrógeno: a) grupo de tipo pirrol, b) nitrilo, c) amina secundaria, d) grupo oxido de amina, e) grupo nitroso, f) amina terciaria, g) amina primaria, h) grupo de tipo piridina, i) imina, j) amida, k) amida cíclica, l) piridona, m) amina cuaternaria, n) pirazina y o) puente de nitrógeno con grupos furano [29].

El tipo y la distribución de los grupos funcionales de nitrógeno dependen en gran medida de la temperatura de síntesis dadas las diferencias de estabilidad térmica de estos grupos. Tratamientos de baja temperatura resultan en la formación de amidas cíclicas, imidas y aminas. En contraste, tratamientos a altas temperaturas favorecen la inserción de átomos de nitrógeno dentro de la estructura de grafeno en las formas funcionales: cuaternaria de nitrógeno, piridina, pirrol y N-óxido de piridina [29]. En la figura 1.7 se muestra la composición relativa de los principales grupos funcionales de nitrógeno contenidos en la superficie de un carbón aerogel dopado de nitrógeno en función de la temperatura de carbonización [30].

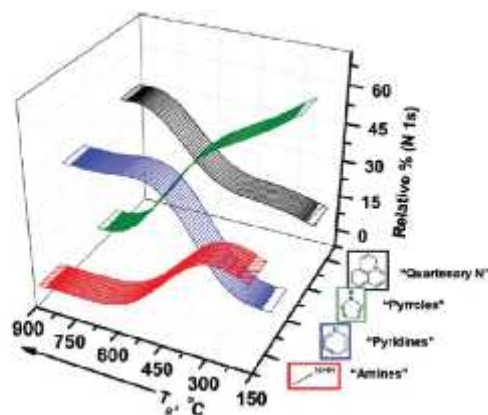


Figura 1.7 Evolución de grupos con contenido de nitrógeno sobre carbón aerogel dopado de nitrógeno obtenido de glucosa y ovoalbúmina con la temperatura de carbonización [30].

Actualmente los carbones de alta porosidad basados en materia orgánica normalmente contienen una relativa alta cantidad de heteroátomos tales como nitrógeno y oxígeno, se ha encontrado que en la construcción de materiales en base carbón para electrodos, la presencia de dichos heteroátomos incrementa la transferencia de carga especialmente a densidades de corriente altas [31].

B) A través de un tratamiento realizado al carbón a una temperatura controlada en presencia de una especie química añadida que contenga nitrógeno para que esta se descomponga y promueva la formación de los grupos deseados de nitrógeno.

En el trabajo de M. Sevilla y colaboradores, obtuvieron un carbón de alta porosidad dopado con nitrógeno a base de microalga rica en nitrógeno para aplicación en capacitores. El material mostró áreas superficiales en el rango de 1800-2200 m^2/g , contenido de nitrógeno en el rango de 0.7-2.7 wt% (weight percent, por ciento en peso) y con una síntesis de LiCl a una temperatura entre 700-750°C obtuvieron una capacitancia específica de entre 170-200 F/g a 0.1 A/g [32].

B. Escobar y colaboradores, sintetizaron un carbón dopado de nitrógeno usando como materia prima *Sargassum spp.*, el cual fue pirolizado, dopado y activado para obtención de un electrocatalizador libre de metal para la RRO en medio alcalino. En este trabajo demostraron a través de análisis electroquímicos que la muestra con los tres tratamientos

antes mencionados tuvo una densidad de corriente de 4.78 mA/cm^2 muy cercana al tipo de electrocatalizador comercial de 20% Pt/C Vulcan que tiene una densidad de corriente de 5.6 mA/cm^2 [10]. En la figura 1.8 se observa la comparación de los resultados de una voltamperometría lineal (VL) de la muestra de sargazo pirolizado (SPY), muestra pirolizada y dopada con hidracina (SDO), muestra pirolizada y activada con KOH (SAC) y la muestra del catalizador comercial 20% Pt/C Vulcan.

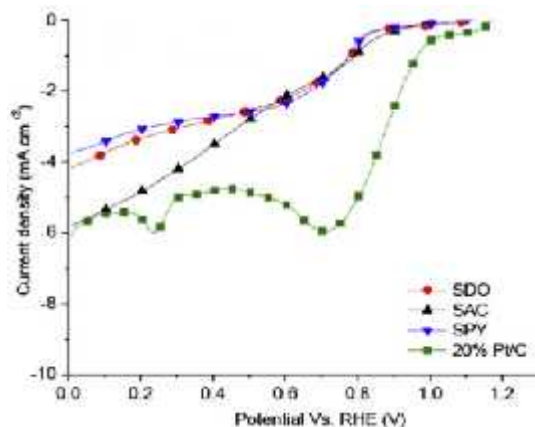


Figura 1.8 Voltamperometría de barrido lineal de electrocatalizadores libres de metal obtenidos a partir del *Sargassum spp.* y comparados con el 20%Pt/C comercial [10].

1.2.2 Síntesis verde de nanopartículas metálicas

Aunado a la eficiencia de los electrocatalizadores mencionados tenemos el campo de la nanotecnología que se encuentra en un gran desarrollo dado su extenso campo de aplicaciones en diferentes áreas tecnológicas y científicas. La nanotecnología es un área importante de investigación de creciente interés, la cual se enfoca en el desarrollo de métodos sintéticos y biológicos para la generación de nanopartículas (NPs) las cuales tienen una amplia gama de aplicaciones. Dadas las propiedades mejoradas o nuevas de las NPs, su aplicación está creciendo rápidamente en diversos campos como la biomedicina, la industria farmacéutica, agentes antimicrobianos y también en electrocatalizadores [11].

Sin embargo, la gran variedad de metodologías lleva a generar procesos complicados y numerosos, frecuentemente involucrando materiales tóxicos y con dificultad de escalamiento lo cual limita su aplicación práctica. En esta circunstancia el concepto de

síntesis verde puede ser una perspectiva benéfica. Este concepto comprende la síntesis y manipulación de NPs con una perspectiva amigable con el medio ambiente, para producir un método que pueda implementarse de manera eficiente, efectiva y segura [12]. En la figura 1.9 se muestra un proceso básico de síntesis verde, desde algunas de sus posibles fuentes hasta una representación de los tipos de nanopartícula que se pueden obtener a través de pruebas de microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) y microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM) [33].

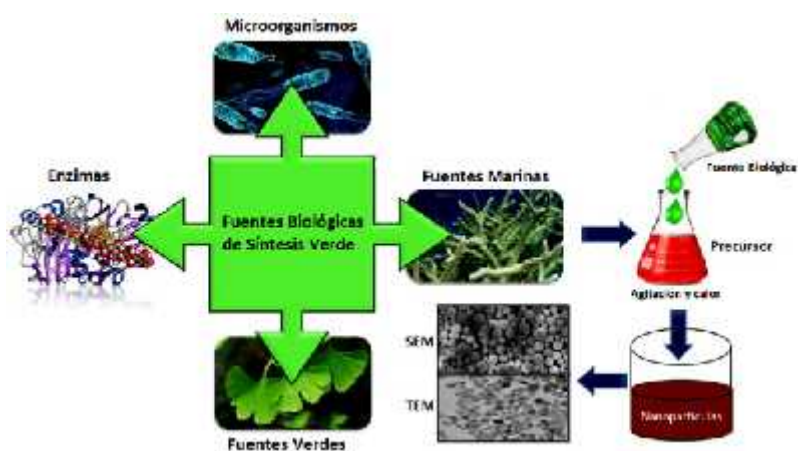


Figura 1.9 Varios precursores para la síntesis de NPs metálicas [33].

En el ámbito de los electrocatalizadores se ha demostrado que la síntesis verde de NPs metálicas como NiO [12] y Pb-Pt [34], elevan el rendimiento electroquímico que se atribuye a la dimensión nanométrica de las partículas, las cuales acortan las distancias de las rutas de difusión de iones y electrones, facilitan la migración de especies durante procesos rápidos de carga y descarga del material y consecuentemente mejoran la efectividad electroquímica del material [12].

En el trabajo de S. Momeni y colaboradores, sintetizaron NPs de paladio en base a un extracto de *Sargassum bovinum* (perteneciente a la misma familia del *Sargassum spp.*) y obtuvieron NPs con forma de octaedro con tamaños de entre 5 a 10 nm. En la figura 1.10a se muestra el escaneo de las partículas usando la técnica TEM con morfología de tipo octaedro. En la figura 1.10b se muestra el espectro EDX, el cual revela señales fuertes en

la región de paladio confirmando la formación de NPs de paladio y su naturaleza elemental [13].

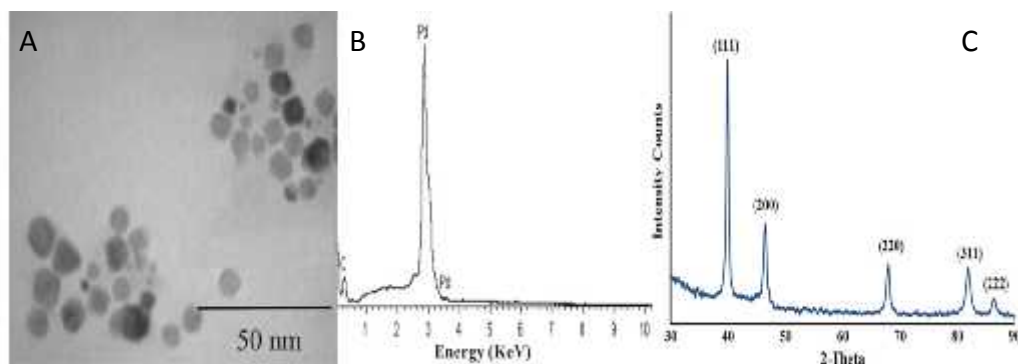


Figura 1.10 a) Imagen TEM y b) espectro EDX de NPs de paladio después de la síntesis. Diez mL de extracto puro de *Sargassum bovinum* reaccionaron con 1 mM de $PdCl_2$ a 60 °C [13].

Se demostró la forma cristalina de las NPs de paladio a través de un análisis de difracción de rayos X (XRD) como se muestra en la figura 1.10, donde se aprecian 3 picos de alta intensidad de difracción a 40.0°, 46.5°, y 68° relacionados con los planos (111), (200) y (220) cúbica de cara centrada, seguido por un par de picos a 81.9° y 86.4° indicando los planos (311) y (222) [13].

Como se muestra en la figura 1.11, a través de mediciones FTIR se identificaron a las posibles moléculas responsables de la reducción de iones paladio hacia la formación de NPs de paladio con el extracto de *Sargassum bovinum*. Se observó una reducción en la banda de grupos OH en el análisis de la muestra después de la síntesis, lo cual implica la relación de grupos OH en el proceso de reducción, también se observó un cambio en el espectro respectivo a los polisacáridos, indicando la participación de polisacáridos sulfatados en la síntesis de las NPs de paladio [13].

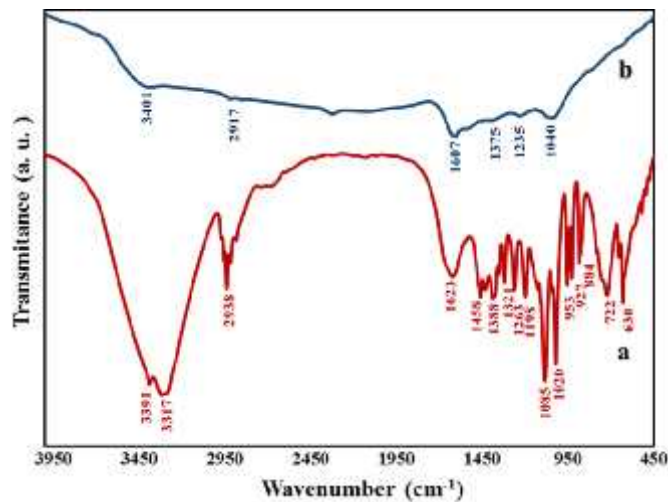


Figura 1.11 Análisis FTIR mostrando a) el espectro de la biomasa de alga previo a la reducción. b) espectro de las NPs de paladio secas, después de la reducción de iones paladio [13].

Algunas especies de algas han demostrado potencial para la síntesis de NPs por la liberación de biomoléculas que pueden reducir iones a NPs, a este proceso se le denomina bio-reducción [13]. Como se observó en la figura 1.11, el alto contenido de grupos OH están relacionados a la reducción de iones metálicos y dado que el análisis de FTIR de *Sargassum spp.* mostrado anteriormente en la figura 1.5, también tiene un alto contenido de grupos OH, se percibe al *Sargassum spp.* como un buen precursor de NPs metálicas.

En el trabajo de R. Oliveira y colaboradores, determinaron los mecanismos de biosorción de lantano (III) con biomasa del *Sargassum spp.* y confirmaron que la biosorción ocurre a través de compuestos oxigenados contenidos en el sargazo, y los biopolímeros contenidos en el mismo tienen una acción cooperativa en este proceso [19].

Como se menciona anteriormente la síntesis de NPs juega un rol muy importante en el incremento de la actividad en los electrocatalizadores, por lo que tiene gran interés dentro de la investigación, especialmente la química verde con la cual se optimiza un proceso de síntesis más amigable con el medio ambiente y se obtiene un deseable tamaño de partícula. En la tabla 1.2 se muestran diferentes investigaciones en torno a la síntesis verde de NPs metálicas, así como sus diversas aplicaciones.

Tabla 1.2 Síntesis verde de NPs metálicas y sus usos.

Síntesis de nanopartículas de fuentes naturales				
FUENTE DE BIOMASA	Metal	Tamaño de nanopartícula (nm)	Tipo de uso	Ref
PASTO MARINO (<i>CYMODOCEA SERRULATA</i>)	Ag	5-25	Anticancerígeno	[35]
MANGLE MARINO (<i>AVICENNIA MARINA</i>)	Ag	60-95	Larvicida	[36]
PLANTA (<i>BOERHAAVIA DIFFUSA</i>)	Ag	25	Antibacteriano	[37]
SARGAZO (<i>SARGASSUM MYRIOCYSTUM</i>)	Pd-Pt	20-60	Estudios cardiovasculares	[38]
SARGAZO (<i>SARGASSUM MUTICUM</i>)	ZnO	30-57	Aplicaciones farmacéuticas y biomédicas	[39]
HOJA DE PLANTA (<i>CINNAMIMUM CAMPHORA</i>)	Pd-Pt	20-60	Electrocatalizador	[34]
SARGAZO (<i>SARGASSUM BOVINUM</i>)	Pd	5-10	Electrocatalizador	[13]

M. Kundu y colaboradores, sintetizaron un material para electrodo de supercapacitores en base de extracto de la flor *Hydrangea paniculata*, con el que sintetizaron NPs de NiO con un área superficial de $78.472 \text{ m}^2/\text{g}$ y lograron obtener capacitancia específica de 752, 709, 644, 603 y 581 F/g a densidades de corriente de 2.5, 5, 10, 20, y 40 A/g respectivamente. De manera notable los electrodos de NPs de NiO mostraron tener muy buena estabilidad a 5000 ciclos a 10 A/g, sin mostrar caída de capacitancia discernible [12].

A. Thirumurugan y colaboradores, sintetizaron NPs de platino (PtNPs) utilizando extractos de árbol de neem (*Azadirachta indica*), con análisis FTIR encontraron que posiblemente una proteína es la molécula responsable de la reducción del ion cloroplatinato hacia PtNPs, las cuales fueron en el rango de entre 5 a 50 nm con formas de tipo esférico [40]. En la figura 1.12 se muestran diferentes escalas de PtNPs.

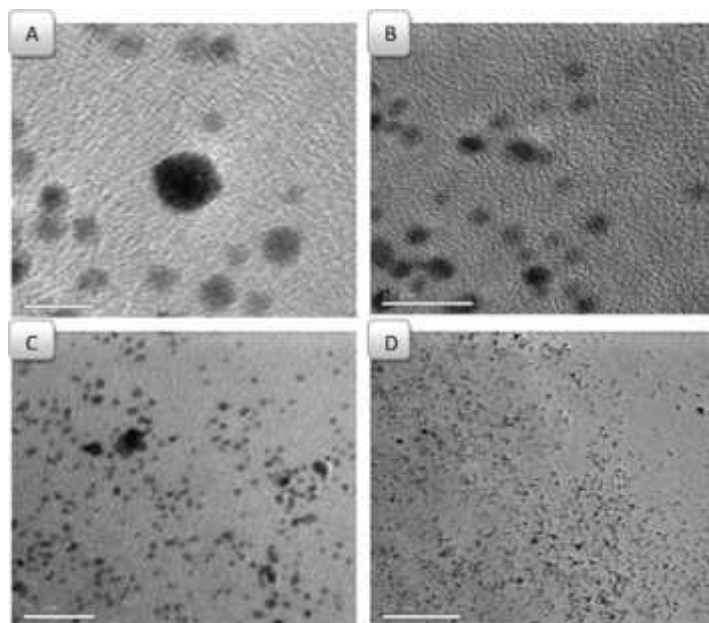


Figura 1.12 Imágenes TEM de PtNPs sintetizadas a base de un extracto de árbol de neem en diferentes escalas (A 5 nm, B 10 nm, C 20 nm, D 50 nm).

En el trabajo de V. Sri Ramkumar, sintetizaron PtNPs a base de un extracto acuoso del alga marina café *Padina gymnospora*, en la imagen 1.13 se muestra una prueba FTIR de la muestra de alga antes y después de la síntesis, donde se pueden identificar bandas importantes en: el espectro 3440.78 cm^{-1} correspondiente grupos funcionales OH, la banda a 2925.44 cm^{-1} correspondiente a grupos CH con enlaces de hibridación sp^2 y en la banda a 2854.76 cm^{-1} correspondiente a grupos CH con enlaces de hibridación sp^3 . Los cuales se muestran como los principales responsables de la reducción de iones Pt^{+2} a PtNPs [41].

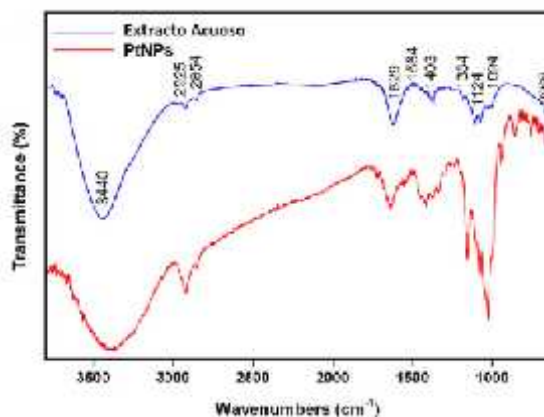


Figura 1.13 Espectro FTIR de un extracto acuoso de alga marina *P. gymnospora* y NPs de platino sintetizadas [41].

En la figura 1.14 a) se muestra un análisis de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) en el cual observa la forma de partícula de tipo: esférico, tetraedro, y octaedro trunco, con poca aglomeración. Y en la figura 1.14 b) se muestra un análisis cuantitativo y cualitativo a través de un espectro EDX el cual revela la alta proporción de iones Pt^{+} , la señal de Cu se debe a una señal de fondo por una malla de cobre de soporte, y los picos de cloro y oxígeno se pueden deber a moléculas orgánicas unidas a las Pt NPs [41].

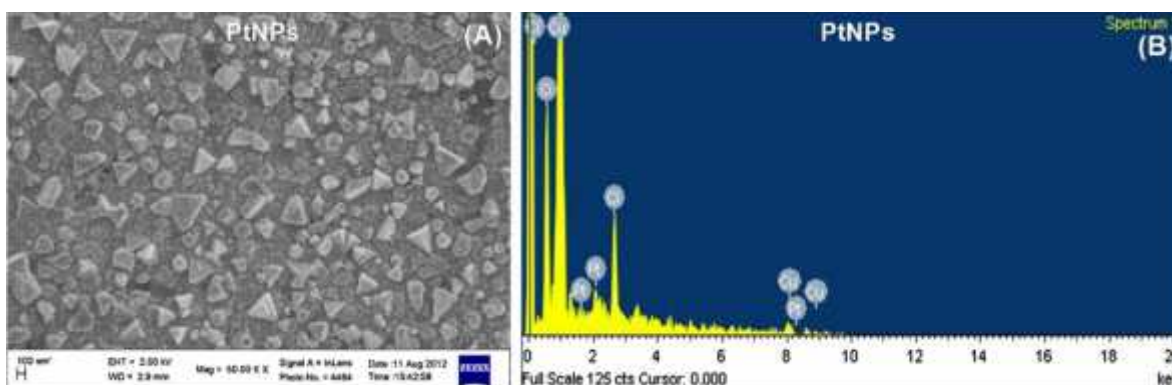


Figura 1.14 a) Imagen FESEM de PtNPs sintetizadas y b) imagen EDX correspondiente a las mismas NPs [41].

Se observa que el sargazo tiene buenas aplicaciones como precursor de carbón dopado de nitrógeno y de igual manera como material de síntesis de NPs metálicas.

En el trabajo de R. Venu y colaboradores utilizaron una solución acuosa de miel de abeja para una síntesis verde de PtNPs a través de H_2PtCl_6 a $100\text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos de reacción. Se observa en la figura 1.15 el análisis de espectroscopia de absorción de espectro ultravioleta UV-vis donde se confirma la formación de las NPs dado a que el espectro de la solución de H_2PtCl_6 muestra un pico de absorción a 257 nm y la solución de miel muestra un pico a 241 nm los cuales no se encuentran presentes después de haber realizado la síntesis a 100°C por 2 y 4 horas [42].

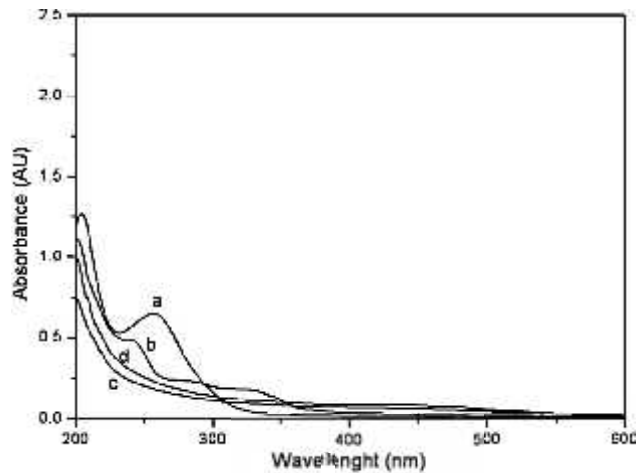


Figura 1.15 Espectro UV visible de H_2PtCl_6 (a), miel de abeja (b) y soluciones de miel adicionadas con platino a $100^\circ C$ a diferentes tiempos de tratamiento térmico; 2 horas (c) y 4 horas (d) [42].

1.3 Hidrógeno como fuente de energía

El hidrógeno se percibe como la fuente de energía del futuro. Es almacenable y transferible, tiene gran poder calorífico por unidad de masa, sus fuentes se distribuyen globalmente. Su importancia es estratégica ya que tiene bajas emisiones, es benéfico con el medio ambiente y representa un sistema de energía limpio y de mayor sustentabilidad. Una de sus más grandes virtudes es que es una fuente de energía renovable [1]. En la figura 1.16 se muestra un diagrama de una futura economía basada en hidrógeno.



Figura 1.16 La futura economía del hidrógeno es un sistema que integra el almacenamiento y transporte de energía [43].

1.4 Celdas de combustible

Una de las principales formas de aprovechamiento del hidrógeno son las celdas de combustible. Durante la última década las CC han recibido una gran cantidad de atención alrededor del mundo como novedosos sistemas de conversión de energía eléctrica. Las altas eficiencias y bajas emisiones hacen a las CC una valiosa contribución a las instalaciones de generación de energía [1].

El gas hidrógeno tiene el potencial de convertirse en una fuente de energía limpia si se utiliza en una celda de combustible de generación eléctrica [1].

En la figura 1.17 se esquematiza el proceso de funcionamiento de una CC, donde ingresa el combustible en este caso el hidrógeno y entra en contacto con el ánodo, entregando un electrón para generar una carga la cual puede utilizarse para realizar un trabajo, parte de dicha carga ingresa al cátodo donde junto con el ingreso del oxidante en este caso oxígeno y el catión de hidrógeno forman como residuo agua [14].

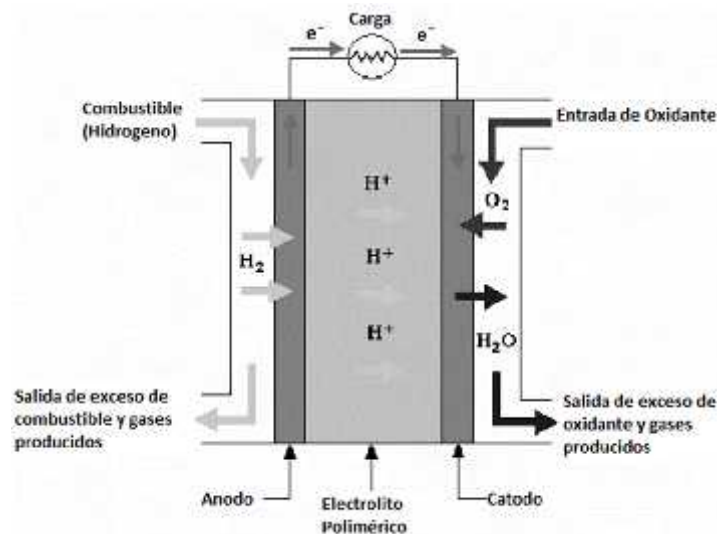


Figura 1.17 Diagrama del principio de celda de combustible tipo PEM [14].

Varios tipos de celdas se han desarrollado para generar energía en diversas aplicaciones y niveles de demanda. Existen varios tipos de electrolito el cual juega un rol muy importante ya que debe permitir una buena transferencia de iones entre el ánodo y el cátodo. Los principales son: medio alcalino, carbón fundido, ácido fosfórico, un óxido sólido y la membrana de intercambio de protones o en inglés Proton Exchange Membrane (PEM [1].

1.4.1 Celdas de combustible de membrana de intercambio de protones

Las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones o en inglés Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), también conocidas como celdas de electrolito de polímero o en inglés Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), trabajan con un electrolito de polímero en forma de una delgada hoja permeable, son de una particular importancia en usos móviles y en aplicaciones estacionarias de tamaño pequeño a medio. A las celdas de combustible tipo PEM se les considera como el tipo de celda de combustible más prometedora en la generación de energía. Una de las grandes ventajas es que pueden trabajar a relativas bajas temperaturas entre los 51 a 82 °C en comparación con otros tipos de celdas de combustible [1].

En este tipo de celda tanto en el ánodo como en el cátodo su principal catalizador es el platino, como se ha mencionado es el mejor catalizador conocido para la RRO y esta reacción siendo la más lenta, es la que determina en gran parte la eficiencia de la celda [15]. Por lo que es crucial para el desempeño de las celdas de combustible tipo PEM la obtención de catalizadores más eficientes catalizadores para la RRO.

1.5 Reacción de reducción de oxígeno

En las celdas de combustible la RRO en solución acuosa ocurre principalmente de dos maneras: la vía de reducción directa de 4 electrones de O_2 a H_2O y la vía de reducción de 2 electrones que va de O_2 a peróxido de hidrógeno (H_2O_2). También puede ocurrir en disolventes apróticos no acuosos y/o en soluciones alcalinas, la vía de reducción de 1 electrón de O_2 a superóxido O_2^- [14].

H. Nie y colaboradores encontraron un efecto importante en la actividad de la RRO en un carbón con contenido de varios enlaces de nitrógeno, probaron que la actividad de la RRO está relacionada al contenido de la especie cuaternaria de nitrógeno contenido en el carbón y que el contenido total de nitrógeno en el carbón no juega un rol crucial en el proceso de la RRO [44].

Justificación

A nivel mundial la biomasa de desecho como lo es el sargazo tiene un gran potencial para su utilización en la obtención de energía, dado su costo inexistente, gran disponibilidad y un manejo de fuentes renovables mucho más eficiente. El manejo de esta biomasa para la síntesis verde de PtNPs y para la producción de carbón dopado de nitrógeno es una doble vía de aprovechamiento natural tanto para el manejo de un residuo orgánico que en muchos casos representa una gran problemática mundial y representa una opción para la optimización de electrocatalizadores empleados en la RRO, para su posterior utilización en la generación de energía. Aunado a lo anterior, no se ha reportado que sea de nuestro conocimiento ninguna investigación basada en el sargazo para la síntesis verde de PtNPs. Por lo que este trabajo propone desarrollar una forma de obtención de un electrocatalizador que tenga un bajo costo (comparado con el electrocatalizador comercial de Pt/C), una eficiencia comparable con su competidor comercial, así como estabilidad y durabilidad para hacerlo viable en un futuro como un eficaz sustituto del electrocatalizador de platino comercial (20% Pt/C).

Objetivo General

Sintetizar un material que contenga nanopartículas metálicas de platino a partir de un extracto del alga *Sargassum spp.* y del carbón pirolizado de la misma alga, dando como resultado un material de alta área superficial con actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno.

Objetivos específicos

- 1.- Sintetizar PtNPs en base a un extracto acuoso de sargazo con un tamaño de partícula de entre 30 a 60 nm utilizando la química verde.
- 2.- Confirmar la formación química de NPs dados los grupos funcionales en análisis de espectrometría de infrarrojo por la transformada de Fourier (FTIR)
- 3.- Caracterizar la formación de nanopartículas de platino con análisis de espectrometría de ultravioleta visible (UV-vis) y análisis de difracción de rayos X (XRD).

- 4.- Realizar una activación con KOH para aumentar su área superficial mediante un proceso térmico.
- 5.- Sintetizar un electrocatalizador de PtNPs sobre diversos soportes de carbón.
- 6.- Determinar la dispersión de las NPs sobre los soportes de carbón mediante micrografía TEM, así como caracterizar los tamaños de partícula.
- 7.- Realizar pruebas de caracterización electroquímica de los electrocatalizadores sintetizados para evaluar la actividad catalítica para la RRO, específicamente se realizarán las pruebas: voltamperometría cíclica, lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica.

Hipótesis

A través de la obtención de un extracto de *Sargassum spp.* es posible realizar la síntesis verde de PtNPs de tamaño nanométrico. Adicionalmente, la pirólisis de la misma biomasa permitirá la generación de carbones que a través de mecanismos de activado presentará una gran área superficial que funciona como material soporte para las PtNPs, de tal forma que el material final tendrá el potencial para ser un buen catalizador para la RRO.

Capítulo 2 Metodología

En la figura 2.1 se esquematizan las diversas caracterizaciones que se realizaron a las muestras de acuerdo a los objetivos específicos anteriormente descritos.

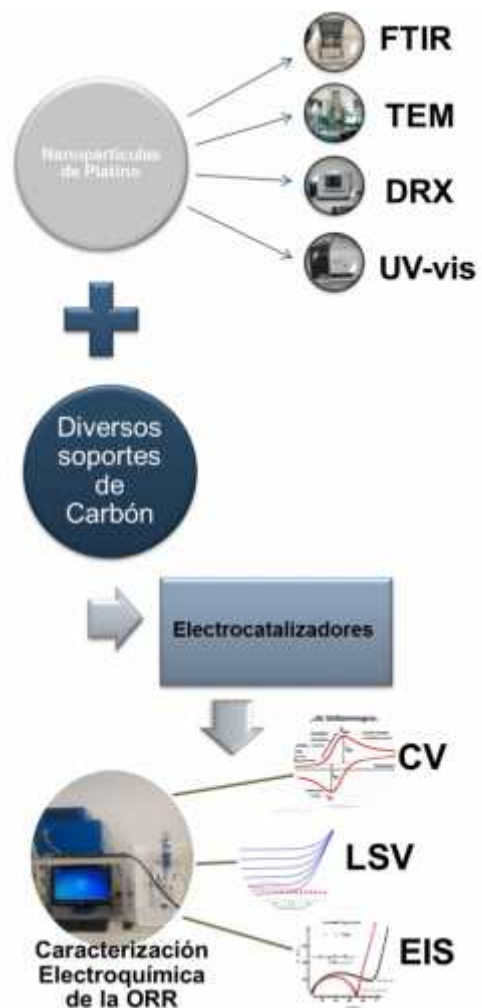


Figura 2.1 Diagrama de caracterización de muestras de acuerdo a los objetivos específicos.

2.1 Obtención y preparación de muestras

La muestra inicial se obtuvo en la Ciudad de Playa del Carmen ubicada en la costa norte del estado de Quintana Roo. El sargazo colectado primero se limpió con agua de mar en el lugar de la colecta para la remoción de la arena y otras impurezas. Posteriormente, en el laboratorio se lavó con agua de llave y agua desionizada para remover los remanentes de

minerales, fue puesta 16 horas en un horno a 80 °C para eliminar la humedad. Finalizado el proceso, se molió la muestra y se tamizó en un tamiz número 60 (0.25 mm) como se muestra en la figura 2.2.



Figura 2.2 Esquema de obtención del polvo de sargazo.

2.1.1 Síntesis de nanopartículas de platino

Se utilizaron dos vías de obtención de Pt NPs, una con extracto de sargazo basado en agua y otra con extracto de sargazo con base etanol para encontrar la ruta de obtención de mejor calidad de síntesis de NPs, siendo el factor principal el tamaño de la partícula.

Para la extracción con base agua se colocaron 10 g de polvo de sargazo en 100 mL de agua desionizada en una placa de calentamiento a 140 °C. Se monitoreo la temperatura con un termómetro de alcohol hasta alcanzar la solución el punto de ebullición el cual se mantuvo por 10 minutos y se detuvo el calentamiento, seguido se dejó enfriar a temperatura ambiente, la muestra se pasó por un filtro Wathman número 1 y se le denominó SE (*Sargassum* Extract). Se colocaron 5 mL de la muestra SE junto con 95 mL de una disolución acuosa 1 mM de $PtCl_4$ y se realizó la síntesis de PtNPs a una temperatura de 60 °C en un vaso de precipitado con una velocidad de agitación de 200 rpm durante 1 hora. A esta disolución se le nombro SPtNPs (*Sargassum* based Platinum Nanoparticles).

Para la extracción basada en etanol se colocaron 10 g de polvo de sargazo en 100 mL de etanol de caña al 96% en una placa de calentamiento a 50°C. Se monitoreo la temperatura con un termómetro de alcohol hasta alcanzar temperatura estable en agitación a 400 rpm durante una hora, seguido se dejó enfriar a temperatura ambiente, la muestra se pasó por un filtro Wathman número 1 y se le denomino SEE (*Sargassum* Extract Ethanol based). Se colocaron 5 mL de la muestra SEE junto con 95 mL de una disolución acuosa 1 mM de $PtCl_4$ y se realizó la síntesis de PtNPs a una temperatura de 60°C en un vaso de precipitado con una velocidad de agitación de 200 rpm durante 1 hora. A esta disolución se le denomina

SEEPtNPs (*Sargassum* Extract Ethanol based Platinum Nanoparticles). El proceso completo de la síntesis se describe en la figura 2.3.

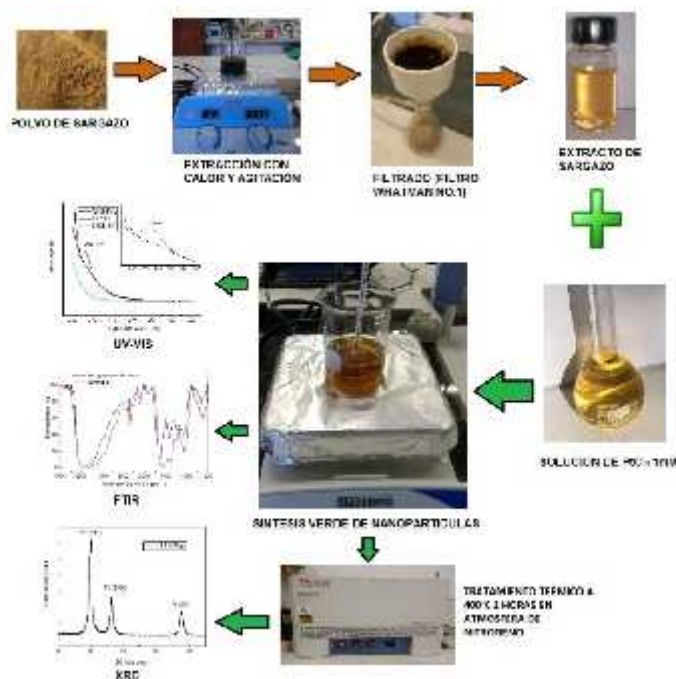


Figura 2.3 Esquema de obtención de PtNPs a partir de una síntesis verde con *Sargassum* spp.

Por último, se realizó un tratamiento térmico a las muestras SPtNPs y SEEPtNPs de 400°C durante 2 horas en atmósfera inerte consistente en un flujo de nitrógeno de 15 mL min⁻¹, para eliminar restos de trazas provenientes del proceso de lavado y la reducción de las PtNPs, respectivamente. Una de las muestras obtenidas se observa en la figura 2.4. Finalmente, se realizó un lavado a cada una de las muestras con 1 lt de agua desionizada en un matraz quitazato y papel filtro Whatman no.1.



Figura 2.4 Muestra de NPs después del tratamiento térmico a 400°C por 2 horas en atmosfera de nitrógeno.

2.1.2 Carbón obtenido de *Sargassum spp.*

Conforme a la metodología de K. Y. Pérez-Salcedo y colaboradores se pesó una muestra de 5 gr de sargazo molido y se realizó la activación, adicionando en relación 2:1 el peso de agente activador (KOH) con respecto al peso de sargazo molido. En la figura 2.5 se muestra un diagrama general del proceso de obtención del carbono a partir del sargazo.

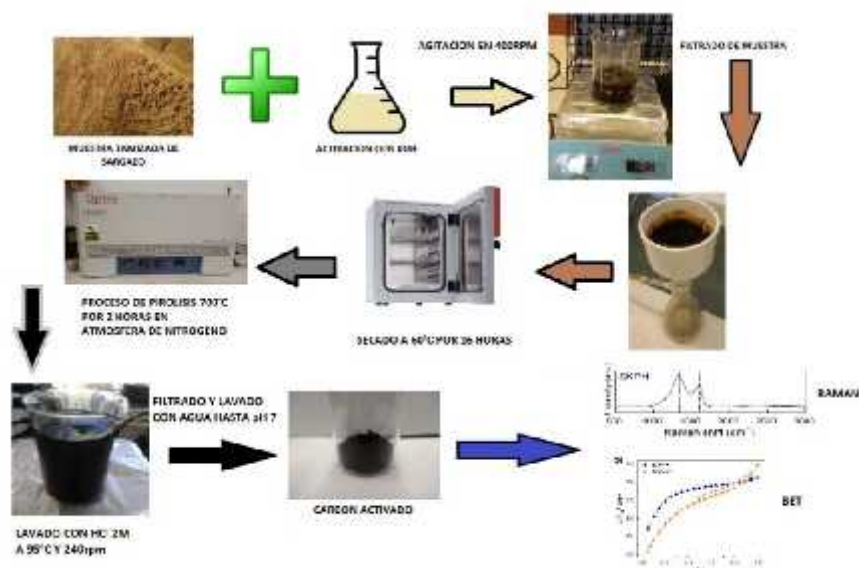


Figura 2.5 Esquema de obtención de carbón de sargazo.

Mientras que en la figura 2.5 se ejemplifica el proceso de activación, el cual consiste: en una disolución de 10 g de KOH en 178 mL de agua desionizada para obtener una solución 1M a la que se adicionó la muestra de sargazo y se colocó en agitación a 400 rpm por una hora como se muestra en la figura 2.6 a), seguido se filtró en filtro Whatman número 1 y se dejó secar a 60 °C durante 16 horas. Posteriormente, se realizó el proceso de pirólisis en un horno de tubo horizontal a temperatura de 700 °C durante 2 horas a una velocidad de

calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en una atmosfera inerte con un flujo de nitrógeno de 50 mL min^{-1} . Finalmente, se realizó el lavado de la muestra; para lo cual se preparó una disolución de HCl 2 M con 16.26 mL de HCl al 37% en 250 mL de agua desionizada, con 1 gr de la muestra pirolizada y 100 mL de HCl 2 M se colocó en agitación y calentamiento a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ por una hora a 240 rpm para remover impurezas orgánicas como se muestra en la figura 2.6 b), seguido se filtró en filtro Whatman número 1 y se colocó en 200 mL de agua desionizada en agitación a 300 rpm, repitiéndose hasta alcanzar un pH de 7 en la muestra lavada, denominándose SKPH la cual se muestra en la figura 2.6 c). El proceso completo de obtención se describe en la figura 2.5 [45].



Figura 2.6 a) Activación de muestra de sargazo con KOH en relación 2:1 masa respecto de agente activador contra muestra en solución acuosa en agitación a 400 rpm. b) Lavado de muestra después de pirólisis con HCl 2M en agitación a 240 rpm por una hora. c) Muestra SKPH después de lavado y secado.

2.1.3 Nanopartículas de platino en diferentes soportes de carbón

La muestra SPtNPsp se utilizó para la síntesis de diferentes catalizadores en variación a su contenido de carbón presente en la muestra. Se utilizaron 4 mg de la muestra SPtNPsp y se colocaron junto con 16 mg de la muestra SKPH para generar una relación al 20% masa de SPtNPsp, de igual manera se utilizó 1 mg de la muestra SPtNPsp y se colocaron junto con 19 mg de la muestra SKPH para generar una relación al 5% masa de SPtNPsp. Después a cada relación masa, se adiciono 1 mL de etanol al 96% de pureza como medio de dispersión para las NPs y se colocó en sonicado durante 2 horas para facilitar la dispersión de las NPs en el soporte de carbón. Por último, se coloca en un horno de secado a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 16 horas, a estas muestras se le denominó 20% SPtNPsp-SKPH y 5% SPtNPsp-SKPH respectivamente.

De manera paralela, se utilizó 1 mg de la muestra SPtNPsp y se colocaron junto con 19 mg de carbón comercial Vulcan XC 72 para generar una relación al 5% masa de SPtNPsp. Posteriormente, se adiciono 1 mL de etanol al 96% de pureza como medio de dispersión para las NPs y se colocó en ultrasonido durante 2 horas para facilitar la dispersión de las nanopartículas sobre el carbón como se muestra en la figura 2.7. Finalmente, se coloca en un horno de secado a 80 °C por 16 horas, a esta muestra se le denomino 5% SPtNPsp-Vulcan XC 72. El proceso que describe a detalle el soporte de las NPs se observa en la figura 2.7.

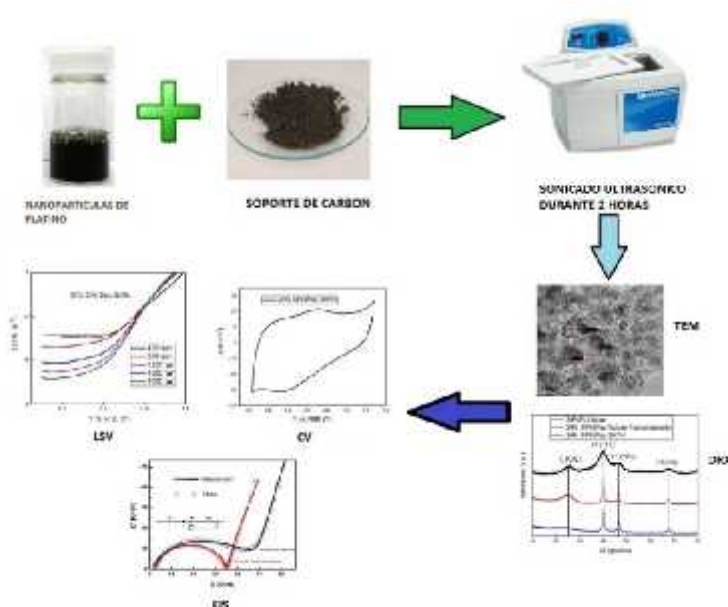


Figura 2.7 Esquema de obtención de diferentes catalizadores de Pt soportados sobre carbón.

2.2 Caracterización fisicoquímica

2.2.1 UV-Vis

Las propiedades ópticas de las SPtNPs en un espectro de longitud de onda entre 200 a 800 nm se determinaron a través de una espectroscopia de adsorción de espectro visible ultravioleta (UV-Vis) en un equipo Cary 60 UV-Vis marca Aligent Technologies, para lo cual

se requirió generar diluciones con agua desionizada a diferentes concentraciones de las muestras SE, SPtNPs, SEE y SEEPtNPs así como diluciones acuosas de una solución de PtCl₄ 1 mM como se muestran en las tablas 2.1-2.4.

Tabla 2.1 Muestras generadas de dilución de la muestra SE con agua desionizada

MUESTRA SE			
RELACIÓN VOLUMÉTRICA	Volumen de muestra SE (mL)	Volumen de agua (mL)	Nombre de muestra
1:1	2.5	2.5	SE1
1:10	0.5	5	SE10
1:20	0.25	5	SE20
1:50	0.1	5	SE50
1:100	0.05	5	SE100

Tabla 2.2 Muestras generadas de dilución de la muestra SPtNPs con agua desionizada

MUESTRA SPTNPS			
RELACIÓN VOLUMÉTRICA	Volumen de muestra SPtNPs (mL)	Volumen de agua (mL)	Nombre de muestra
1:1	2.5	2.5	SPtNPs1
1:5	1	5	SPtNPs5
1:10	0.5	5	SPtNPs10
1:20	0.25	5	SPtNPs20
1:50	0.1	5	SPtNPs50
1:100	0.05	5	SPtNPs100

Tabla 2.3 Muestras generadas de dilución de la muestra SEE con agua desionizada

MUESTRA SEE			
-------------	--	--	--

RELACIÓN VOLUMÉTRICA	Volumen de muestra SEE (mL)	Volumen de agua (mL)	Nombre de muestra
1:1	2.5	2.5	SEE1
1:10	0.5	5	SEE10
1:20	0.25	5	SEE20
1:50	0.1	5	SEE50
1:100	0.05	5	SEE100

Tabla 2.4 Muestras generadas de dilución de la muestra SEEPtNPs con agua desionizada

MUESTRA SEEPTNPS			
RELACIÓN VOLUMÉTRICA	Volumen de muestra SEEPtNPs (mL)	Volumen de agua (mL)	Nombre de muestra
1:1	2.5	2.5	SEEPtNPs1
1:5	1	5	SEEPtNPs5
1:10	0.5	5	SEEPtNPs10
1:20	0.25	5	SEEPtNPs20
1:50	0.1	5	SEEPtNPs50
1:100	0.05	5	SEEPtNPs100

Tabla 2.5 Muestras generadas de dilución de la solución de PtCl₄

MUESTRA PtCl₄

RELACIÓN VOLUMÉTRICA	Volumen de muestra PtCl ₄ (mL)	Volumen de agua (mL)	Nombre de muestra
1:1	2.5	2.5	PtCl ₄ 1
1:10	0.5	5	PtCl ₄ 10
1:20	0.25	5	PtCl ₄ 20
1:50	0.1	5	PtCl ₄ 50
1:100	0.05	5	PtCl ₄ 100

2.2.2 Espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR

Se obtuvo el espectro de infrarrojo de las muestras SE, SPtNPs, SEE y SEEPtNPs utilizando un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier equipo Tensor II marca Bruker como se muestra en la figura 2.8 para identificar los posibles grupos funcionales contenidos en las biomoléculas responsables de la formación de nanopartículas de platino a una resolución de 4 cm⁻¹ en un rango de entre 4000 a 450 cm⁻¹.



Figura 2.8 Equipo Tensor II marca Bruker para análisis FTIR

Para lo cual se realizó una evaporación de agua a las muestras SE, SPtNPs, SEE y SEEPtNPs en una parrilla de calentamiento a 80 °C durante 4 horas. Lo que removió casi en su totalidad la fase líquida, después de este proceso el material resultante estuvo listo para analizar en el equipo. Es importante mencionar que a los resultados obtenidos se les

realizó una corrección de CO₂ y corrección de difracción del elemento de medición (realizados con herramientas del mismo equipo), además los resultados fueron normalizados para su mejor interpretación.

2.2.3 Difracción de rayos X (XRD)

Se realizó un análisis de difracción de rayos X en el equipo Phaser 2 marca Bruker como se muestra en la figura 2.9 a), se analizaron las fases cristalinas presentes en las muestras SPtNPs y SEEPtNPs. Este análisis tiene como objetivos determinar la fase del Pt presente en las muestras (oxidado, metálico) así como establecer los planos cristalinos que se formaron en la síntesis de acuerdo a la fase encontrada.

Se realizó el análisis de difracción de rayos X a las muestras 5% SPtNPsp-Vulcan XC 72, 5% SPtNPsp-SKPH y 20% SPtNPsp-SKPH, para confirmar el depósito de las NPs en los soportes de carbón, así como la forma cristalina de los catalizadores sintetizados.

Cada una de las muestras se colocaron en portamuestras de silicio como se observa en la figura 2.9 b), las condiciones de la prueba fueron a un ángulo inicial de 10°, un ángulo final de 80° y un incremento de 0.01° cada 0.5 segundos.

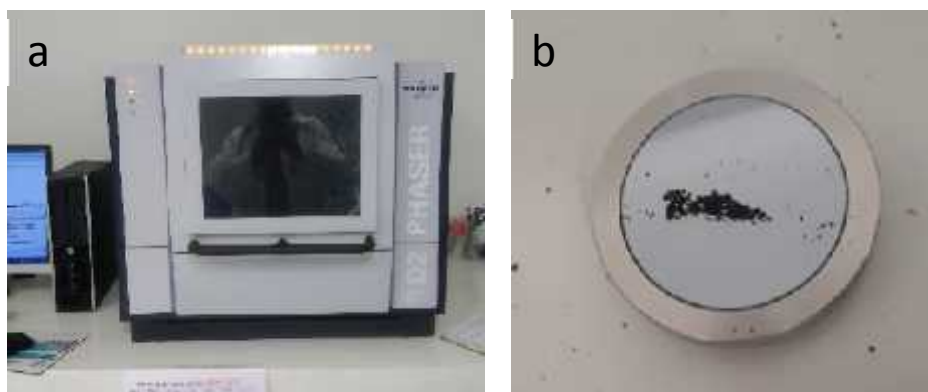


Figura 2.9 a) Equipo Phaser 2 marca Bruker para análisis de difracción de rayos X, b) Muestra SPtNPs en contenedor de silicio para realizar análisis de difracción de rayos X.

2.2.3.1 Ecuación de Scherrer

Se utilizó la ecuación de Scherrer [46] para estimar el tamaño de cristal de acuerdo a los espectros de difracción de rayos X, el cual se puede determinar por la amplitud de los picos encontrados usando la siguiente ecuación:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ecuación 2.1

Donde D es el tamaño de cristal medido en \AA , λ es la longitud de onda del rayo X ($\lambda = 0.154056$), K es la constante de factor de forma de Scherrer ($K = 0.9$), θ es el ángulo en el que se encuentra la máxima medición del pico a analizar y β es el ancho del pico a la altura media respecto de la máxima medición del pico (en radianes) [46].

2.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Se realizó una microscopia TEM para conocer el tamaño de partícula, forma y distribución de las NPs depositadas en los soportes de carbón en un microscopio de transmisión de electrones marca FEI modelo Titan D3146 SuperTwin como se muestra en la figura 2.10, las microscopias se llevaron a cabo a una magnificación de 245000 a 300.0 kV



Figura 2.10 Microscopio de transmisión de electrones FEI modelo Titan

El conteo de nanopartículas se llevó a cabo con el software DigitalMicrograph versión 3.7, haciendo un aumento de contraste a la imagen y utilizando la funcionalidad de conteo de partículas, el cual provee de información del mayor tamaño longitudinal de cada partícula.

2.2.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Se realizó una microscopia electrónica de barrido de emisión de campo FESEM para conocer la morfología y composición de la superficie de los catalizadores sintetizados, así como la forma y distribución de las NPs depositadas en los soportes de carbón en un microscopio marca J-EOL modelo JSM-7401F como se muestra en la figura 2.11, las microscopias se llevaron a cabo a una magnificación de 300,000 a 5.0 kV



Figura 2.11 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca J-EOL modelo JSM-7401F

2.3 Caracterización electroquímica

2.3.1 Voltamperometría cíclica (VC)

Se realizaron voltamperometrías cíclicas (VC) para conocer la densidad de corriente de las muestras 20% SPtNPsp-SKPH, 5% SPtNPsp-SKPH y 5% SPtNPsp-Vulcan XC 72 a las cuales se les adiciono 30 μ L de Nafion® y se colocaron en sonicated ultrasónico durante 2 horas para generar una tinta catalítica de cada muestra. Este procedimiento fue repetido

para el catalizador comercial de 20% Pt-Vulcan, donde 20 mg fueron disueltos en 1 mL de etanol al 96% y 30 μL de Nafion® durante 2 horas de sonicado. Todas las tintas catalíticas obtenidas se depositaron sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo de 2 mm de diámetro, se realizaron nueve depósitos de 0.5 μL cada uno y un depósito de 0.3 μL con intervalos de 10 minutos de sonicado entre cada depósito para homogenizar la muestra hasta alcanzar 4.8 μL de tinta catalítica depositada sobre el electrodo como se observa en la figura 2.12.



Figura 2.12 Electrodo de carbón vítreo de disco rotatorio de 2 mm con tinta catalítica depositada.

Para el montaje experimental electroquímico, en una celda de 3 electrodos se colocaron 100 ml de H_2SO_4 0.5 M, un electrodo de referencia de calomel saturado, un contra electrodo de alambre de platino, un sistema burbujeador de cristal y el electrodo de trabajo de disco rotatorio con la tinta catalítica, todo el sistema implementado se muestra en la figura 2.13.



Figura 2.13 Celda de 3 electrodos con electrodo de referencia calomel saturado (cable negro), contra electrodo de alambre de platino (cable blanco) y electrodo de trabajo de 2 mm (cable rojo).

Para todas las muestras se utilizaron las mismas condiciones de pruebas, ventana de potencial de -0.25 V hasta 1 V contra el electrodo de calomel saturado. Este valor representa el potencial donde es posible caracterizar la RRO en H_2SO_4 a 0.5 M con un electrodo de referencia calomel saturado [46]:

- 1.- Previo al inicio de las pruebas se realizó un burbujeo un flujo constante de nitrógeno durante 20 minutos, en la solución contenida en la celda con el arreglo de los electrodos conectados.
- 2.- Se realizó una activación con 40 ciclos de VC a una velocidad de escaneo de 50 mVs^{-1} durante un burbujeo constante de nitrógeno, a estos datos se les denomina CV1
- 3.- Se realizaron 4 ciclos de VC a una velocidad de escaneo de 20 mV s^{-1} con un burbujeo constante de nitrógeno, a estos datos se les denomina CV2
- 4.- Se realizó un ciclo de VC a una velocidad de rotación de 2000 rpm y una velocidad de escaneo de 5 mVs^{-1} en burbujeo constante de nitrógeno, a este dato se le denomina CV3

2.3.2 Voltamperometría línea (VL)

Después realizar el proceso de activación y pruebas descritas en el apartado 2.3.1, se burbujeo en la misma celda de 3 electrodos un flujo de oxígeno por 20 minutos. Mgnteniendo el flujo de oxígeno se realizó una voltamperometría de barrido lineal por cada velocidad de rotación de 400, 800, 1200, 1600 y 2000 rpm a una velocidad de escaneo de 5 mVs⁻¹.

2.3.2.1 Electrodo de disco rotatorio

Las mediciones mencionadas en los apartados 2.3.1 y 2.3.2 se realizaron en un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo de 2 mm de diámetro para conocer la velocidad de transferencia de carga conocida como densidad de corriente i , para conocer el aporte de carga del transporte de masa y de la transferencia de carga. Si denotamos por i_k la densidad de corriente controlada por transferencia de carga e i_L , la densidad de corriente controlada por transferencia de masa, la densidad de corriente total observada estará expresada por la relación simplificada [47]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

es importante mencionar que el término de corriente más pequeño es el dominante.

De lo anterior se desprende que, en el estudio del mecanismo y cinética de una reacción electroquímica, un elemento de diseño experimental primordial es aquel que proporcione al sistema un régimen de transporte de masa en donde el flujo de especies hacia y desde la superficie del electrodo sea conocido y controlado en forma precisa a diferentes velocidades de rotación [47].

2.3.2.1.1 Ecuación Koutecki – Levich

Se utiliza la relación lineal entre la densidad de corriente i y la velocidad de rotación $w^{1/2}$ expresada por la ecuación de Levich [47]:

$$i_L = 0.62nFAD^{2/3}v^{-1/6}C^0\omega^{1/2} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

ó

$$i_L = B\omega^{1/2} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Dónde:

i_L = corriente límite de difusión

B = constante de Levich

= frecuencia angular, rad seg^{-1} ó velocidad de rotación (si se usa velocidad de rotación, rpm, la constante 0.62 cambia a 0.2).

n = número de electrones transferidos en la RRO.

F = constante de Faraday = $96485 \text{ coul mol}^{-1}$

A = área geométrica del electrodo

D = coeficiente de difusión del oxígeno en el electrolito

= viscosidad cinemática del electrolito

C^0 = concentración de oxígeno en el electrolito (solubilidad).

En el caso de una reacción de reducción de oxígeno irreversible de primer orden:



En donde k es la constante de velocidad de la reacción de reducción, la reacción inversa es tan lenta que puede ignorarse. Puede expresarse de la siguiente manera:

$$i_k = nFkC_0^0 \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Pero en un sistema donde se consideran tanto las aportaciones de transferencia de masa como de carga (control mixto) las densidades de corriente se combinan para producir la densidad de corriente total en la forma de la suma de recíprocos de la ecuación 2.2, la cual al sustituir 2.3 y 2.6 toma la forma conocida como la ecuación de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFkC_0^0} + \frac{1.6V^{1/6}}{nFC_0^0 D^{2/3} \omega^{1/2}} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

es la ecuación básica para la obtención de los parámetros cinéticos de una reacción electroquímica, ya que permite la separación de las partes cinética y de transferencia de masa que componen la densidad de corriente total i . Experimentalmente se utilizó la ecuación 2.6 con las curvas corriente potencial obtenidas a diferentes velocidades de rotación del electrodo de disco rotatorio. Se analizó con gráficos de i^{-1} contra $\omega^{-1/2}$ la linealidad con una ordenada al origen igual a i_k^{-1} , del intercepto es posible por lo tanto obtener la constante de velocidad k para la reacción electroquímica si se conoce la concentración de la especie en solución. La ecuación 2.7 tiene la forma:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{\frac{1}{2}}}$$

Ecuación 2.8

$$B = 0.62nFAD^{\frac{2}{3}}v^{-\frac{1}{6}}C^0$$

Ecuación 2.9

Donde al despejar el término n se determina el número de electrones transferidos en la zona mixta y es posible conocer la ruta de reacción que favorece el catalizador [47].

2.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

De acuerdo al análisis de las curvas descritas en el apartado 2.3.2, se realizó una espectroscopia de impedancia al mayor potenciar de reducción encontrado en las voltamperometrías cíclicas respectivas a cada muestra para analizar las aportaciones resistivas y capacitivas de cada catalizador en la reducción de oxígeno, el análisis se realizó de la frecuencia de 10 mHz a 100 KHz a 10 puntos por década.

Capítulo 3 Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica, morfológica y electroquímica de las PtNPs sintetizadas, así como del extracto de *Sargassum spp.* y del carbón generado a base de la misma fuente orgánica. Se detalla la caracterización electroquímica de las NPs soportadas en carbón obtenido a partir del residuo de sargazo, así como carbón comercial Vulcan XC 72. De igual manera, se presenta la discusión de resultados de acuerdo a las diferentes etapas de síntesis de los materiales. En la tabla 3.1 se presenta la nomenclatura utilizada para las diferentes muestras.

Tabla 3.1 Nomenclatura de muestras

MUESTRA	SIGNIFICADO
SE	Extracto de sargazo basado en agua (<i>Sargassum spp.</i> Extract)
SE (con subíndice numérico)	Dilución acuosa en relación 1:(índice numérico en la muestra) con extracto de sargazo base agua
SPtNPs	PtNPs sintetizadas con extracto de sargazo base agua (<i>Sargassum</i> based Platinum Nanoparticles)
SPtNPs (con subíndice numérico)	Dilución acuosa en relación 1:(índice numérico en la muestra) con PtNPs sintetizadas con extracto de sargazo base agua
SPtNPsp	PtNPs sintetizadas con extracto de sargazo base agua (<i>Sargassum</i> based Platinum Nanoparticles powdered)
PtCl₄(con subíndice numérico)	Dilución acuosa en relación 1:(índice numérico en la muestra) con PtCl ₄
SEEPtNPs	PtNPs sintetizadas con extracto de sargazo base etanol (<i>Sargassum</i> Extract Ethanol based Platinum Nanoparticles)
SEEPtNPs(con subíndice numérico)	Dilución acuosa en relación 1:(índice numérico en la muestra) con PtNPs sintetizadas con extracto de sargazo basado en etanol

SEEPtNPsp	PtNPs en base a Sargazo secas (<i>Sargassum</i> Extract Ethanol based Platinum Nanoparticles powdered)
20% SPtNPsp-SKPH	Muestra SPtNPsp al 20% masa sobre muestra SKPH
5% SPtNPsp-SKPH	Muestra SPtNPsp al 5% masa sobre muestra SKPH
5% SPtNPsp-vulcan xc 72	Muestra SPtNPsp al 20% masa sobre muestra carbón comercial Vulcan XC 72
20% Pt-Vulcan	Catalizador comercial de 20% contenido de platino sobre carbón Vulcan XC 72

3.1 Caracterización fisicoquímica

3.1.1 UV-Vis

Los análisis de UV-vis se realizaron para identificar la formación de PtNPs utilizando el extracto de sargazo. El color de la solución de platino de la muestra SPtNPs cambió gradualmente de un amarillo brillante a una ligera coloración café como se observa en la figura 3.1. La literatura indica que este cambio de color obedece a la reducción de la sal de platino en contacto con el extracto, es decir, se realiza la completa reducción de los iones de Pt a átomos metálicos [42], confirmándose mediante el análisis del espectro UV-vis.



Figura 3.1 a) Muestra de dilución acuosa 1:5 SPtNPs5 (izquierda), muestra de dilución acuosa 1:100 SE100 (derecha) y b) dilución acuosa 1:10 de PtCl₄ 10.

Se realizó el análisis del espectro UV visible en una longitud de onda de 200 a 800 nm para las diluciones acuosas SPtNPs5 (1:5), SE100 (1:100) y PtCl₄10 (1:10) encontrándose una

diferencia significativa en la longitud de onda a los 265 nm como se muestra en la figura 3.2. Se observa un pico de absorción a 265 nm en la muestra SE100, el cual no es visible en la muestra $PtCl_4$ y tampoco se presenta después realizarse la síntesis verde de PtNPs debido al tratamiento térmico a 60 °C durante 1 hora. De acuerdo a lo reportado en el trabajo de R. Venu y colaboradores donde encontraron que utilizando como precursor orgánico de miel de abeja para la síntesis verde de PtNPs obtuvieron un pico de absorción en el espectro de UV-vis a 241 nm correspondiente a la muestra de miel, el cual desapareció después de 2 horas de síntesis en presencia de H_2PtCl_6 . Esta solución tampoco presentaba ningún pico de absorción y después del tratamiento térmico no se encontró el pico de absorción correspondiente a la miel [42].

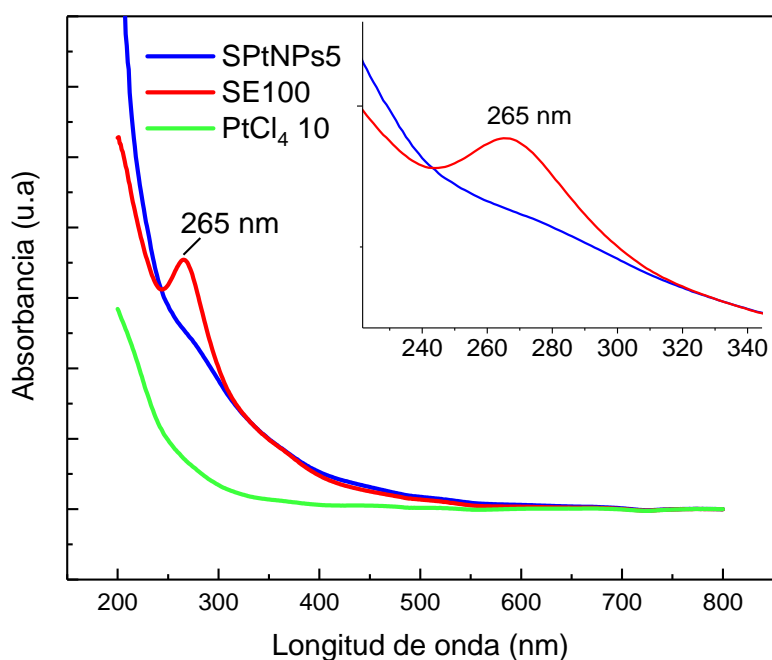


Figura 3.2 Espectro UV visible de longitud de onda entre 200 a 800 nm de las diluciones acuosas SPtNPs5 (1:5), SE100 (1:100) y PtCl₄10 (1:10).

También se realizaron los análisis de UV-vis para las muestras de PtNPs utilizando el extracto de sargazo basado en etanol. El color de la solución de reducción de platino SEEPtNPs cambio gradualmente de un verde claro brillante a una ligera coloración café como se muestra en la figura 3.3.

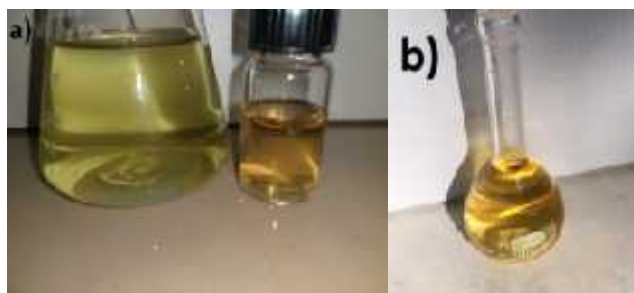


Figura 3.3 a) Muestra de dilución acuosa SEEPtNPs10 (1:10) (derecha), muestra de dilución acuosa SEE10 (1:10) (izquierda) y b) dilución acuosa de PtCl_4 10 (1:10).

Se midió el espectro UV visible de 200 a 800 nm de las diluciones acuosas SEEPtNPs10 (1:10) y SEE10 (1:10) encontrándose una diferencia significativa en las longitudes de onda: 232 nm la cual indica contenido de compuestos fenólicos y 407 nm indicando el contenido de carotenoides presentes en el *Sargassum spp* como en el trabajo de C. Sinjal y colaboradores donde reconocen dichos compuestos con extractos de alga marina café en base etanol [48]. En la figura 3.4 se observa que a dichas longitudes existen picos de los grupos funcionales citados que desaparecen después de realizarse la reducción metálica.

En este caso, se presentaron bandas de absorción a 232 nm y 407 nm en la muestra SEE, los cuales no se encuentran en la muestra PtCl_4 y tampoco se encuentran presentes después de haberse realizado la síntesis verde de PtNPs debido al tratamiento térmico a 50 °C durante 1 hora.

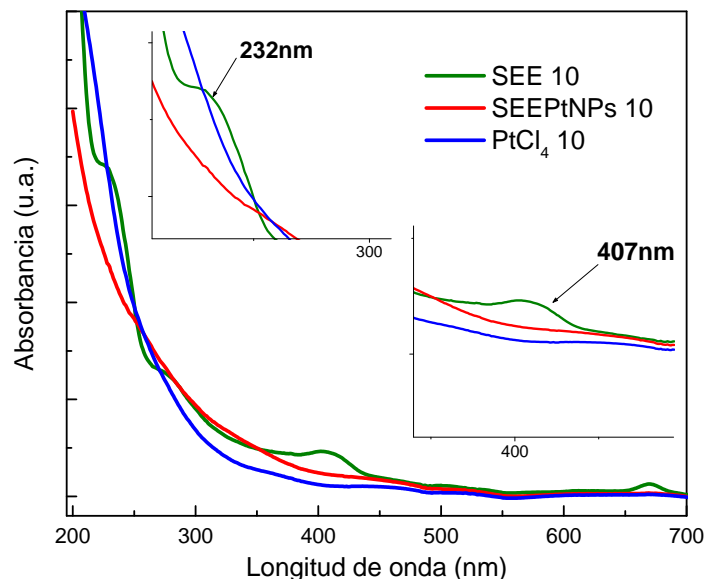


Figura 3.4 Espectro UV visible de longitud de onda entre 200 a 800 nm de las diluciones acuosas SEEPtNPs10 (1:10), SEE10 (1:10) y PtCl₄10 (1:10).

3.1.2 Espectrometría de infrarrojo por la trasformada de Fourier (FT-IR)

Se realizó el análisis FT-IR para estudiar la presencia de las posibles biomoléculas responsables de la reducción y estabilización de las PtNPs sintetizadas con extracto de sargazo basado en agua. En la figura 3.5 se observa el espectro FTIR normalizado en porcentaje de transmitancia de la muestra SE con bandas principales en 3373.6 cm^{-1} correspondiente a los grupos funcionales OH, la banda 2929.8 cm^{-1} está asociada a los enlaces CH de tipo de hibridación sp^2 [41], de igual manera las bandas a 1586.9 y 1538.4 cm^{-1} pueden deberse a grupos aromáticos NO_2 y aminas secundarias respectivamente[13,41], la banda en 1408.5 cm^{-1} correspondiente a enlaces de tipo C-H en vibración de flexión dentro del plano [41], la banda a 1258 se relaciona a enlaces de tipo S=O (ésteres de sulfato), mientras que la banda en 1076 representa a una región que indica varias modalidades de enlaces como deformaciones de C-H, enlaces C-O o enlaces C-C pertenecientes a carbohidratos y polisacáridos. Finalmente, el pico en 617.9 puede deberse

a que el área contenida entre 600-670 cm^{-1} es de enlaces de tipo C-S y C=S en vibración de tensión [49].

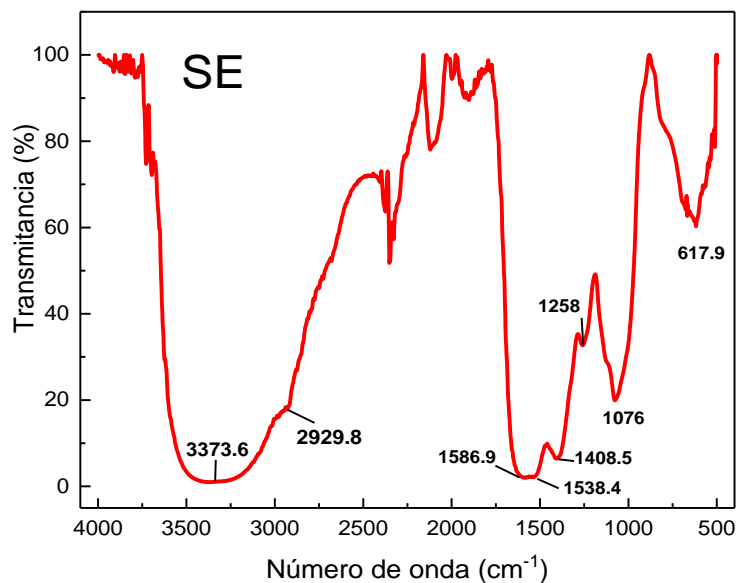


Figura 3.5 Espectro FTIR de muestra SE

En la figura 3.6 se aprecian las principales bandas en 3444.9 cm^{-1} correspondiente a los grupos funcionales OH, en la banda 2929.8 cm^{-1} correspondiente a los enlaces CH de tipo de hibridación sp^2 , la banda a 1634 cm^{-1} indica enlaces de tipo C=C, el pico a 1412.8 cm^{-1} es relacionado a enlaces de tipo C-H en vibración de flexión dentro del plano [41], la banda de 1230.1 cm^{-1} puede atribuirse a la presencia de polisacáridos sulfatados, las bandas presentes en 1151.6 y 1083.1 cm^{-1} son relacionadas a los enlaces de tipo C-O en vibración de tensión [13]. Finalmente, la banda en 660.7 cm^{-1} se refiere al área contenida entre 600-670 cm^{-1} es de enlaces de tipo C-S y C=S en vibración de tensión [49].

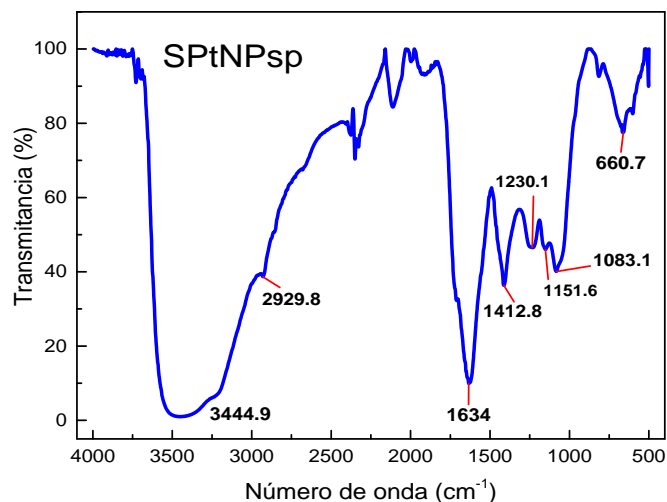


Figura 3.6 Espectro FTIR de muestra SPtNPsp

En la figura 3.7 se aprecia la diferencia en los espectros FTIR normalizados en porcentaje de transmitancia de las muestras SE y SPtNPs debido a la síntesis, donde se observa que en un cambio en la banda correspondiente al grupo funcional OH de 3373.6 cm^{-1} en la muestra SE tiene un desplazamiento a 3444.9 cm^{-1} lo cual indica que dicho grupo estuvo presente en la reducción metálica, como lo mencionado en el trabajo de V. Ramkumar y colaboradores donde sintetizaron Pt NPs a partir del alga marina *Padina gymnospora* en donde muestran el espectro FTIR e identifican uno de los posibles grupos funcionales participantes en la reducción al grupo OH [41]. De igual manera se percibe el mayor cambio en las bandas desde 1586.9 cm^{-1} a 1076 cm^{-1} de la muestra SE hasta su reducción a SPtNPs notándose los principales responsables de la reducción metálica a los grupos funcionales como los polisacáridos sulfatados. Se sabe que la especie *Sargassum spp.* es rica en terpenoides y polisacáridos responsables de su aroma distintivo [13]. Algunas especies de alga han mostrado el potencial de sintetizar NPs al desprender biomoléculas que pueden reducir iones a NPs, así como lo reportado en el trabajo de S. Momeni y colaboradores donde utilizaron el alga *Sargassum bovinum* para sintetizar Pd NPs y a través del espectro FTIR determinaron que la reducción de las NPs se realizó principalmente por los polisacáridos sulfatados presentes en el alga *Sargassum* [13].

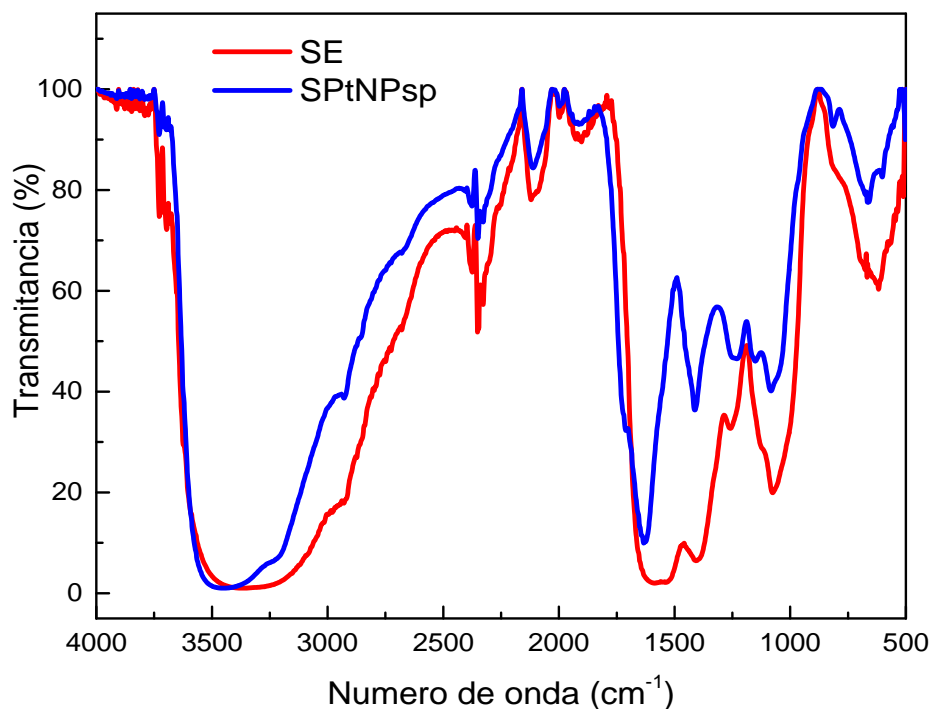


Figura 3.7 Espectro FTIR de muestra SE y SPtNPs.

Se realizó el análisis FT-IR para estudiar la presencia de las posibles biomoléculas responsables de la reducción y estabilización de las PtNPs en sintetizadas con extracto de sargazo en base etanol, en la figura 3.8 se puede observar el espectro FTIR normalizado en porcentaje de transmitancia de la muestra SEE mostrando las bandas principales en 3332.17 cm^{-1} correspondiente a los grupos funcionales OH, en las bandas 2919.8 y 2851.31 cm^{-1} correspondiente a los enlaces CH de tipo de hibridación sp^2 y sp^3 característicos de compuestos alifáticos [41,49], en la banda encontrado a 1709.6 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo, la banda presente en 1464 cm^{-1} representa el enlace C-H presente en metileno [50], la banda en 1377 cm^{-1} corresponde a enlaces de tipo S=O (sulfamida) contenida en lignina [49]. De igual manera en la figura 3.8 se muestra el espectro FTIR normalizado en porcentaje de transmitancia de la muestra SEEPtNPs la cual no presenta en su totalidad las bandas prominentes que permitan la identificación de grupos funcionales.

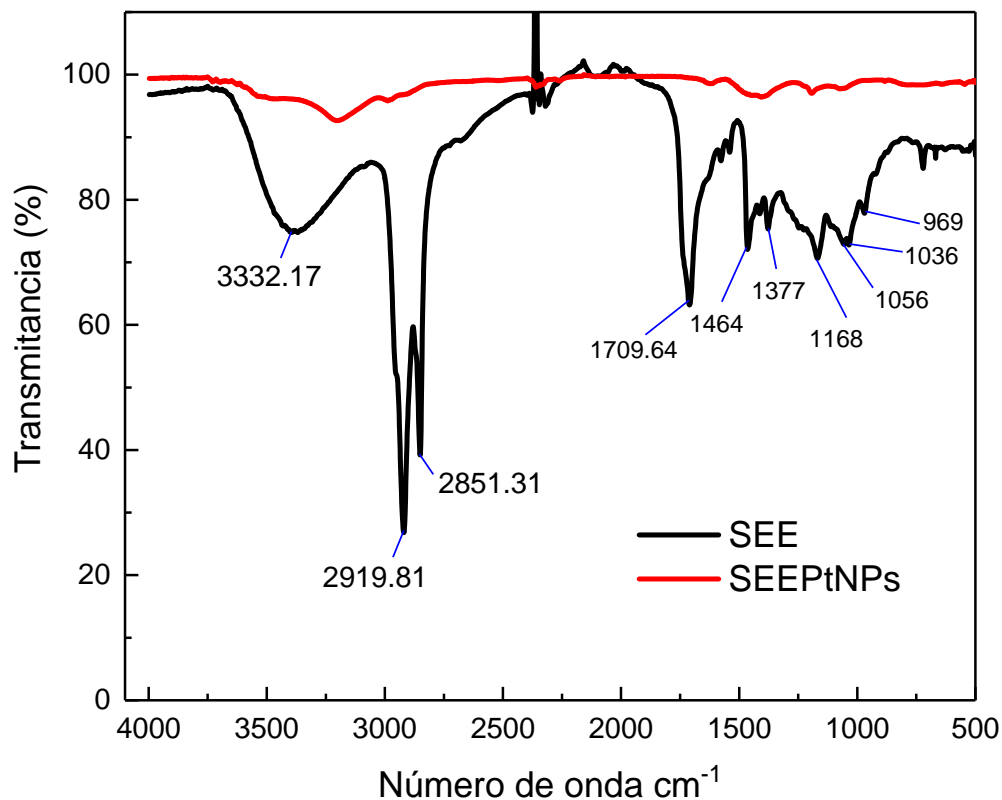


Figura 3.8 Espectro FTIR de la muestra SEE y SEEPtNPs

Como se aprecia en la figura 3.8, la diferencia entre el espectro FTIR de las muestras SEE y SEEPtNPs es muy significativa dado a que en la muestra de extracto existen bandas prominentes que desaparecen después de la reducción metálica con PtCl_4 , esto puede deberse a que todos los grupos funcionales presentes en el extracto formaron parte de dicha reducción y son consumidos durante el proceso de formación de las PtNPs.

3.1.3 Difracción de rayos x (XRD)

Se analizó el espectro de difracción de rayos X de la muestra SPtNPsp después del tratamiento térmico mencionado en el apartado 2.2.3 para confirmar la naturaleza cristalina de las NPs. En la figura 3.9 se observan picos bien definidos a 39.9° , 46.2° y 67.7° los cuales corresponden a los planos cristalinos (111), (200), (220), respectivamente y son

consistentes con estructura del tipo cúbica centrada en las caras (FCC) [51]. Este resultado confirma la formación de NPs a través de la síntesis verde con una naturaleza cristalina, tal y como fue reportado por R. Venu y colaboradores quienes describen la formación de PtNPs sintetizadas a partir de una solución acuosa de miel de abeja, quienes a través de un análisis XRD confirmaron la formación cristalina de las NPs [42]. De igual forma S. Momeni y colaboradores reportaron la formación cristalina de PdNPs basados en una síntesis con *Sargassum bovinum* [13].

Se calculó el tamaño de las NPs utilizando la ecuación de Scherrer por anchura a media altura (FWHM) obteniendo un tamaño de cristal entre 9.5 y 10 nm.

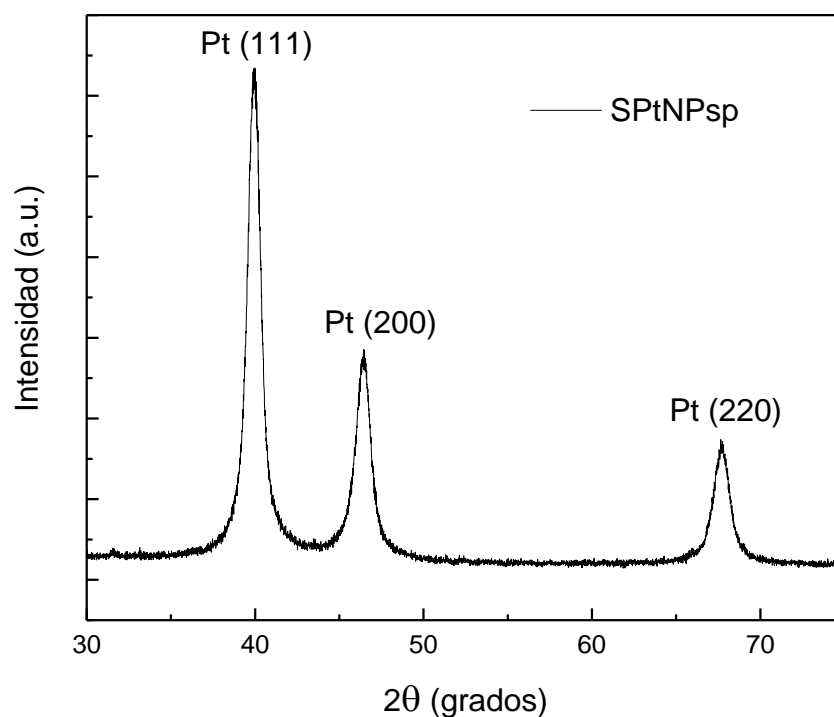


Figura 3.9 Espectro de difracción de rayos X de muestra SPtNPsp. PDF (Pt)#00-004-0802 [51].

Para la muestra obtenida mediante síntesis con etanol, en la figura 3.10 se observan picos bien definidos a 39.8°, 46.3°y 67.5° los cuales corresponden a los planos cristalinos (111),

(200), (220) respectivamente y son consistentes con estructura del tipo cúbica centrada en las caras (FCC) [51]. Se obtuvo un tamaño de cristal entre 22 y 27 nm.

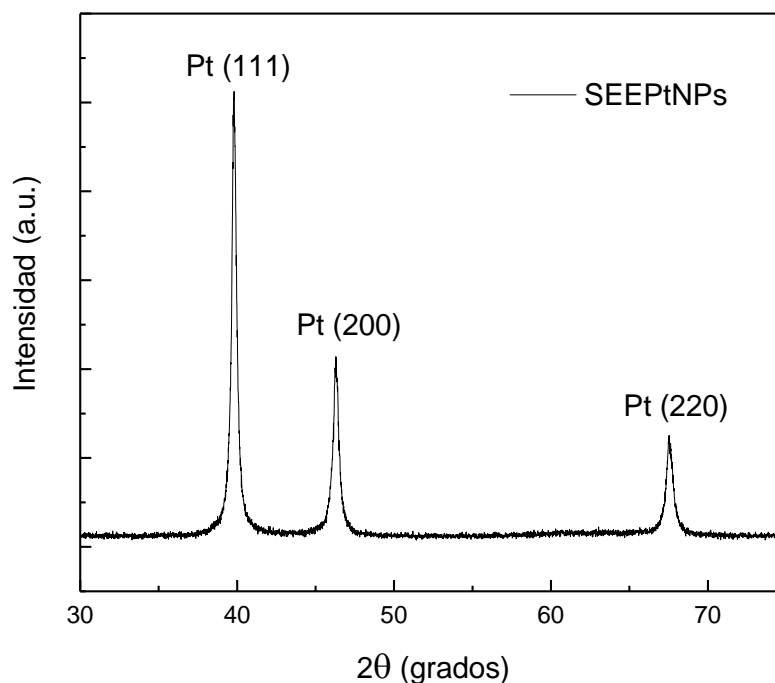


Figura 3.10 Espectro de difracción de rayos X de muestra SEENPs. PDF(Pt)#00-004-0802 [51].

Dado a que la síntesis de nanopartículas con extracto de sargazo basado en agua produjo un tamaño de partícula menor, entre 9.5 y 10 nm, se estima que este menor tamaño de partícula obtenido mejorará la actividad catalítica debido a la mayor área superficial para llevar a cabo la RRO. Por este motivo, se optó por utilizar la muestra SPtNPsp para la síntesis de los catalizadores soportados sobre carbón. Es importante mencionar que el método de síntesis de las PtNPs basado en agua será utilizado en los diferentes procesos de síntesis que se empleen durante esta investigación.

Se analizó el espectro de difracción de rayos X de la muestra 5% SPtNPsp-Vulcan XC 72 para confirmar el depósito de las NPs y la forma cristalina de las mismas, como se muestra en la figura 3.11 donde se observan picos bien definidos a 39.9°, 46.2° y 67.7° los cuales corresponden a los planos cristalinos (111), (200), (220) respectivamente [51].

Este análisis muestra un pico en el ángulo 2θ a 26° , correspondiente al carbón grafitico del Vulcan XC 72 [51]. El tamaño de cristal de las PtNPs depositadas sobre carbón fue estimado entre 9.5 y 10 nm, consistente con lo encontrado en la muestra SPtNPsp.

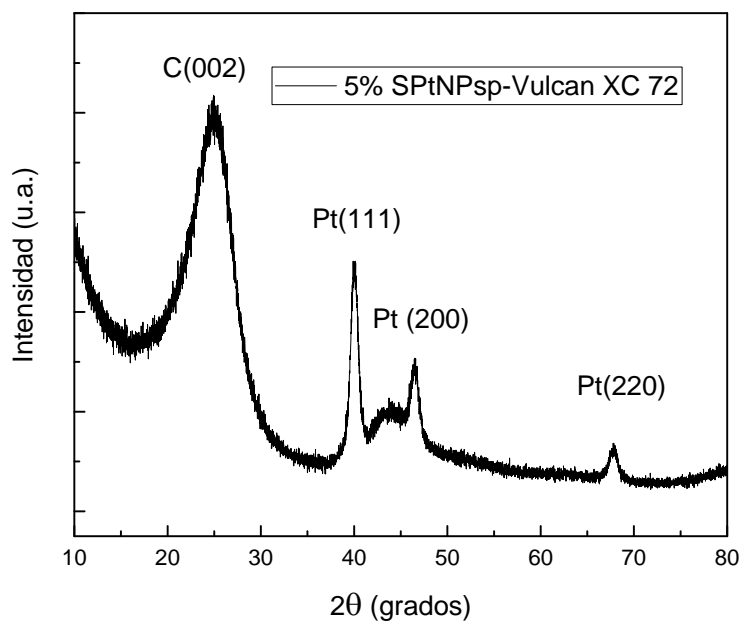


Figura 3.11 Espectro de difracción de rayos X de muestra 20%SPtNPs-Vulcan funcionalizado. PDF (Pt)#00-004-0802, PDF (Graphite)#01-075-1621 [51].

Los planos preferenciales de la muestra 5% SPtNPsp-SKPH (figura 3.12) se presentaron a 39.9° , 46.2° y 67.7° los cuales corresponden a los planos cristalinos (111), (200), (220) respectivamente y son consistentes con estructura del tipo cúbica centrada en las caras (FCC) [51]. En este caso el tamaño de cristal fue el mismo, entre 9.5 y 10 nm, consistente con lo encontrado en la muestra SPtNPsp.

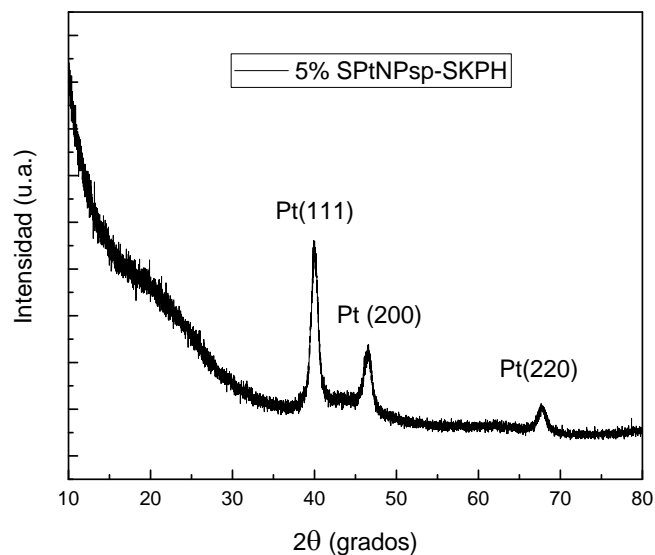


Figura 3.12 Espectro de difracción de rayos X de muestra 5%SPtNPs-SKPH. PDF (Pt)#00-004-0802.

Los planos preferenciales de la muestra 20% SPtNPsp-SKPH (figura 3.13) se presentaron a 39.9°, 46.2° y 67.7° los cuales corresponden a los planos cristalinos (111), (200), (220) respectivamente y son consistentes con estructura del tipo cúbica centrada en las caras (FCC) [51]. En este caso el tamaño de cristal fue el mismo, entre 9.5 y 10 nm, consistente con lo encontrado en la muestra SPtNPsp.

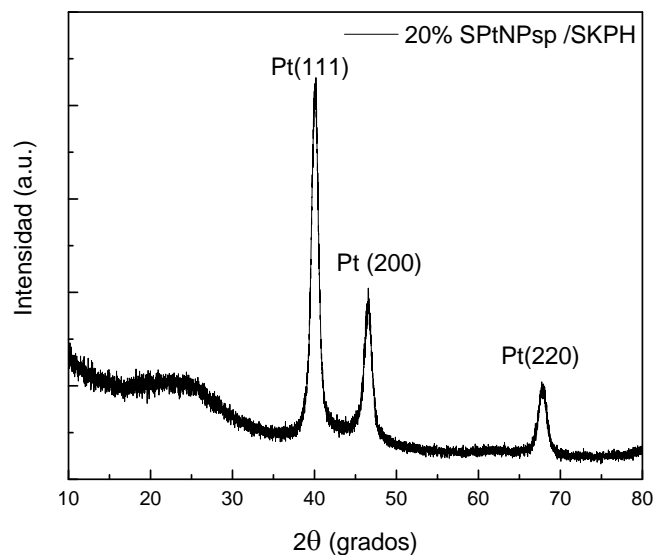


Figura 3.13 Espectro de difracción de rayos X de muestra 20%SPtNPsp-SKPH. PDF (Pt)#00-004-0802.

Los planos preferenciales de la muestra 20%Pt-Vulcan (figura 3.14) de catalizador comercial se presentaron a 39.9°, 46.2° y 67.7° los cuales corresponden a los planos cristalinos (111), (200), (220) respectivamente y son consistentes con estructura del tipo cúbica centrada en las caras (FCC). En este caso el tamaño de cristal fue entre 3 y 4 nm.

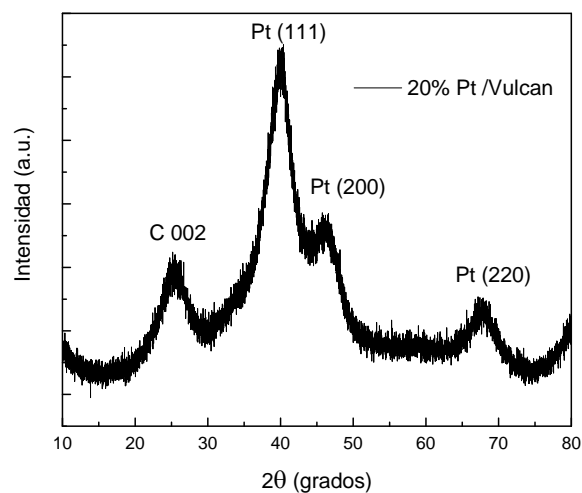


Figura 3.14 Espectro difracción de rayos X de muestra de catalizador comercial 20%Pt-Vulcan. PDF (Pt)#00-004-0802, PDF (Graphite)#01-075-1621.

En la figura 3.15 se observa la comparación de los espectros de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados 5% SPtNPsp-Vulcan XC 72, 20% SPtNPsp-SKPH, 5% SPtNPsp-SKPH y el catalizador comercial de 20%Pt-Vulcan. Se observa que todas las muestras presentaron los mismos planos cristalinicos correspondientes al PDF (Pt)#00-004-0802, lo cual indica que las NPs sintetizadas presentan los mismos planos cristalinicos de platino que el catalizador comercial, se espera una actividad catalítica similar al catalizador comercial. Solo en las muestras que contienen carbón Vulcan XC 72 mostraron presencia del plano de carbón (002) correspondiente al PDF (Graphite)#01-075-1621.

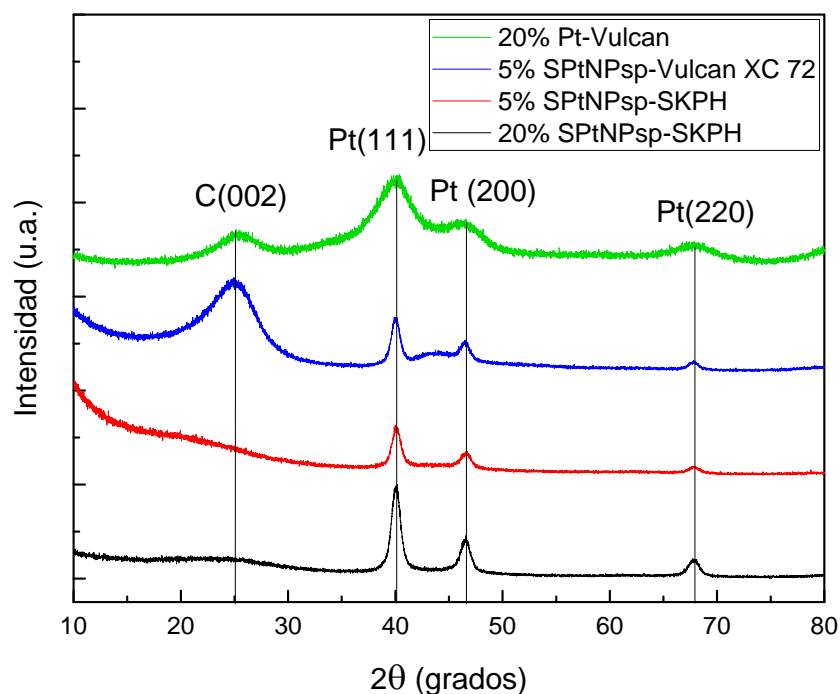


Figura 3.15 Espectro de difracción de rayos X de: muestra catalizador comercial 20%Pt-Vulcan, muestra 5%SPtNPs-Vulcan XC 72, 5%SPtNPs-SKPH y muestra 20%SPtNPs-SKPH. PDF (Pt)#00-004-0802, PDF (Graphite)#01-075-1621.

3.1.4 Microscopia electrónica de Transmisión (TEM)

Se realizó una microscopia TEM a la muestra 20% SPtNPsp-SKPH como se aprecia en la figura 3.16 a) donde se observa una dispersión uniforme de las NPs depositadas sobre el soporte de carbón de origen de *Sargassum spp.* Esta buena dispersión puede deberse a la gran área superficial BET ($2289 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) de la muestra SKPH [52]. En la figura 3.16 b) se observa con mayor claridad el tamaño de partícula de las NPs sintetizadas de aproximadamente entre 3 y 7 nm.

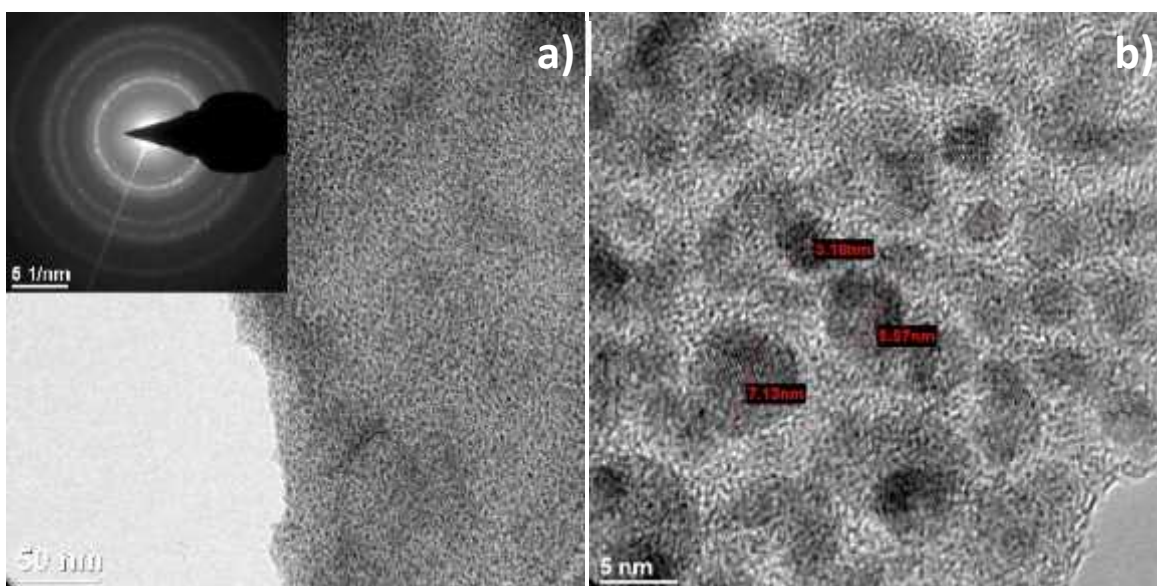


Figura 3.16 a) Micrografía TEM de la muestra 20% SPtNPsp-SKPH, b) Micrografía TEM de la muestra 20% SPtNPs-SKPH con tamaños de partícula.

En la figura 3.17 se presenta el histograma de tamaños de partícula obtenidos de la muestra 20% SPtNPs-SKPH con un tamaño promedio de partícula de 2.89 nm, con una desviación estándar de 1.13 nm de una muestra de 205 nanopartículas contabilizadas.

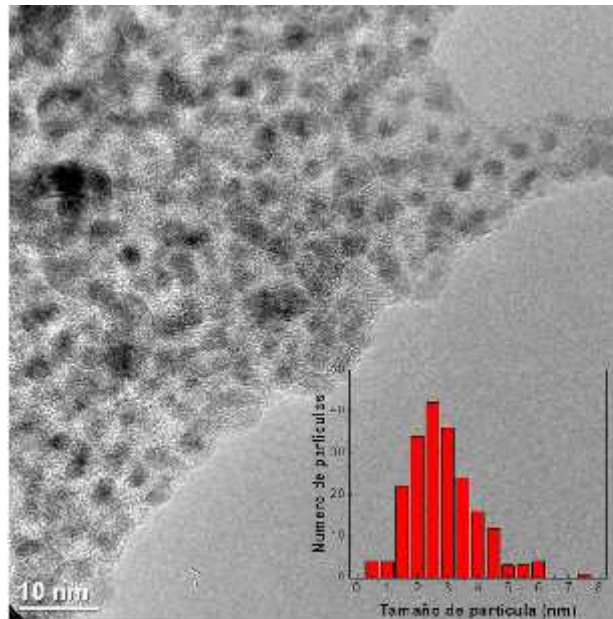


Figura 3.17 Micrografía TEM de la muestra 20% SPtNPs-SKPH con histograma de tamaños de partícula.

Se realizó una microscopia TEM a la muestra 5% SPtNPsp-Vulcan XC 72 como se observa en la figura 3.18 a) donde se distingue la forma típica del carbón Vulcan XC 72 de esferas comprendidas en hojas discontinuas de grafito en el plano asignado al (002) [46], congruente con los resultados de rayos X donde se percibe una predominación del dicho plano, en esta imagen no se aprecia la presencia de NPs que puede deberse al bajo contenido de las mismas en comparación con el catalizador comercial. En la figura 3.18 b) se observa un aglomerado de NPs y no una buena dispersión de las mismas como la que se aprecia en la muestra 20%SPtNPsp-SKPH lo cual puede deberse a la diferencia de área superficial BET entre los soportes de carbón: SKPH con $2289 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [52] y el carbón Vulcan XC 72 tan solo $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [29], aunado al bajo contenido de platino de la muestra 5% SPtNPsp-Vulcan XC 72.

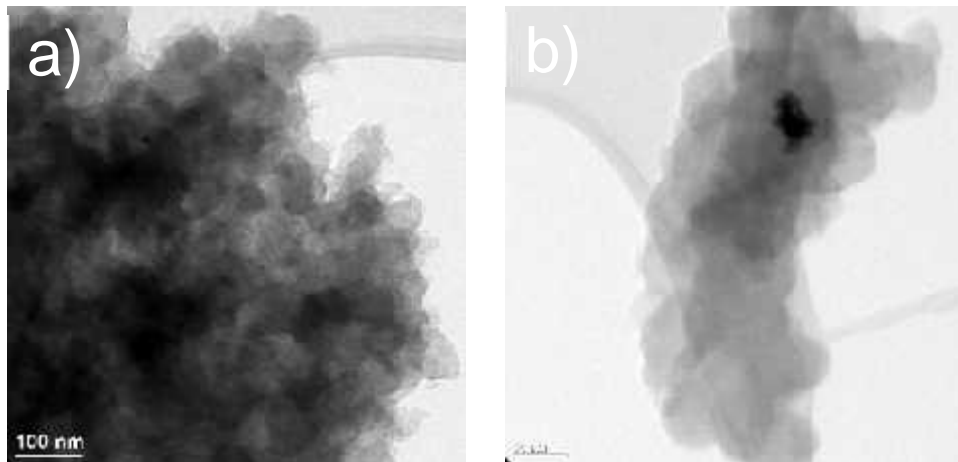


Figura 3.18 Micrografía TEM de la muestra 5% SPtNPsp-Vulcan XC 72 a) escala a 100nm sin presencia clara de NPs, b) escala a 50 nm con un aglomerado de NPs.

Se realizó una microscopia TEM a la muestra 5% SPtNPsp-SKPH como se aprecia en la figura 3.19 a), observándose poca dispersión de las NPs depositadas sobre el soporte de carbón de origen de *Sargassum spp.* atribuido a la baja concentración de las NPs (solo 5%) en comparación con la muestra 20% SPtNPsp-SKPH. En la figura 3.19 b) se observan diferencias en los tamaños de partícula alrededor de entre 3 y 7 nm diferente a lo encontrado en los resultados de rayos X de la misma muestra, con Sherrer se determinaron tamaños de cristal de entre 9.5 y 10 nm probablemente originado por aglomerados que dominan el promedio del espectro XRD [53].

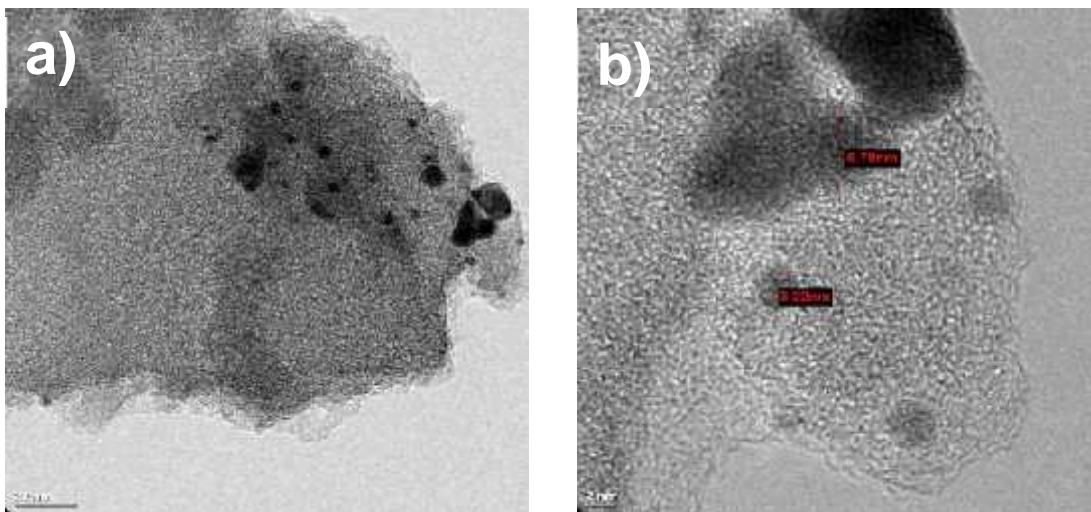


Figura 3.19 Micrografía TEM de la muestra 5% SPtNPsp-SKPH a) escala a 20nm con presencia de NPs, b) escala a 2nm con tamaños de partícula.

3.1.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Se realizó una microscopia FESEM a la muestra 20% SPtNPsp-SKPH como se aprecia en la figura 3.20 a) con tamaños de NPs entre 9.19 y 11.1 nm con algunos aglomerados de platino. En la figura 3.20 b) Mapa EDS donde se puede percibir la dispersión de las NPs.

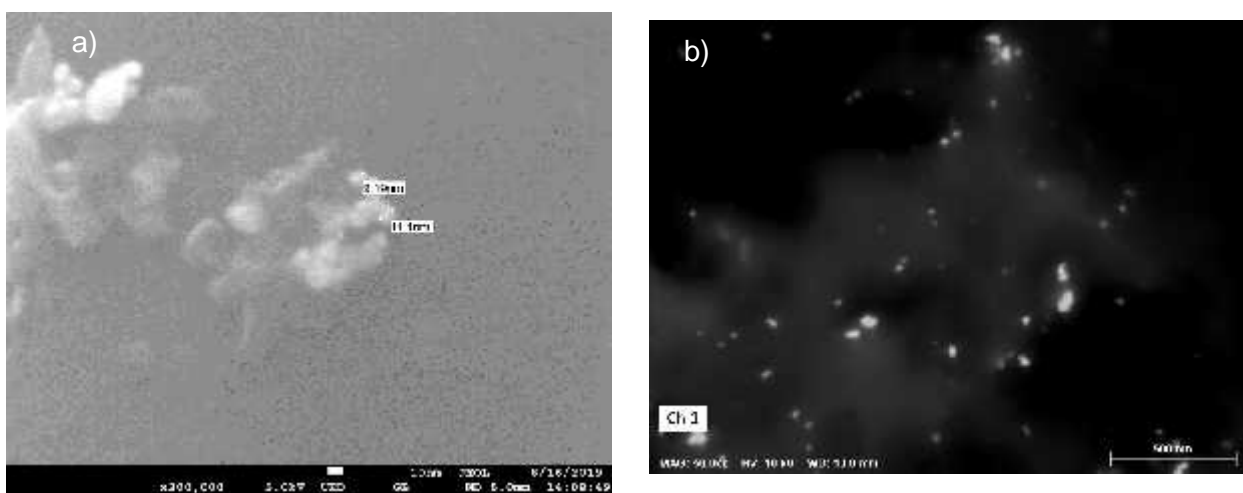


Figura 3.20 Micrografía FESEM de la muestra 20% SPtNPsp-SKPH a) escala a 10 nm con presencia de NPs, b) escala a 500 nm con dispersión de NPs

En la figura 3.21 se pueden ver los mapas elementales de la muestra 20% SPtNPs-SKPH donde se percibe el contenido principal de carbón a), enlaces de oxígeno c), enlaces de nitrógeno d), enlaces de azufre e) elementos que se encuentran presentes en el carbón SKPH [45], adicional se encontraron trazas de plomo lo cual puede estar dado a la facilidad del tipo de biomasa de desecho a la que pertenece el sargazo a la adsorción de plomo contaminante [54,56] y finalmente la dispersión de las NPs de platino f) con algunos aglomerados, pero presentando una buena dispersión.

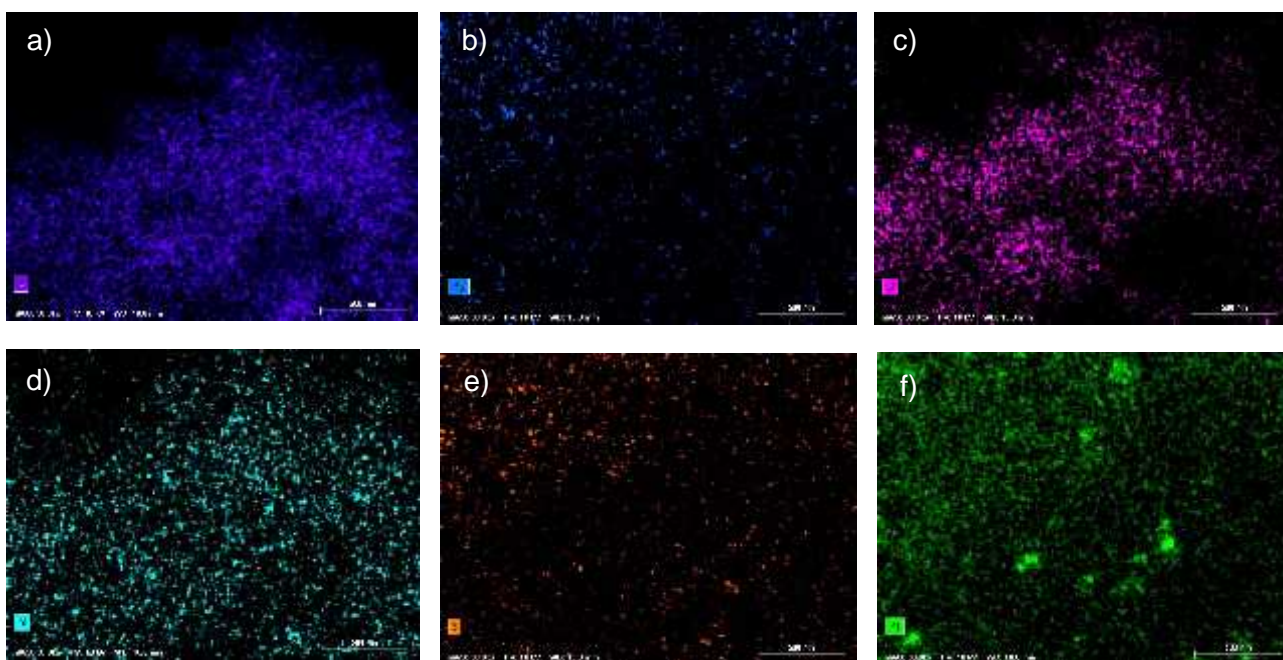


Figura 3.21 Mapa elemental de la muestra 20% SPtNPsp-SKPH: a) Carbón, b) Plomo, c) Oxígeno, d) Nitrógeno, e) Azufre y f) Platino

Se realizó una microscopia FESEM a la muestra 5% SPtNPsp-Vulcan como se aprecia en la figura 3.22 a) con tamaños de NPs entre 8 y 26 nm en algunos aglomerados de platino. En la figura 3.22 b) Mapa EDS donde se pueden percibir algunas NPs.

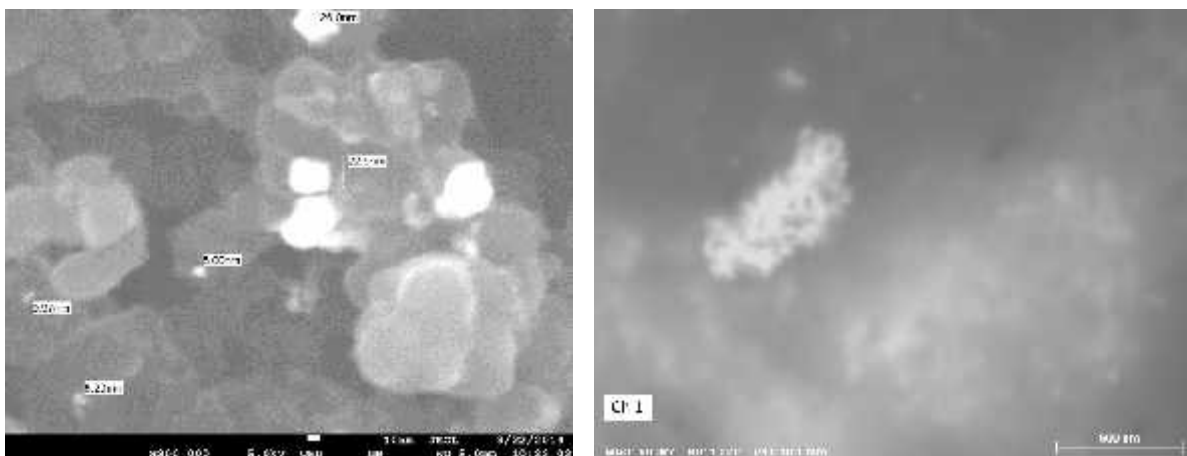


Figura 3.22 Micrografía FESEM de la muestra 5% SPtNPsp-Vulcan a) escala a 10 nm con presencia de NPs, b) escala a 500 nm con aglomerado de platino

En la figura 3.23 se pueden ver los mapas elementales de la muestra 5% SPtNPs-Vulcan donde se percibe el contenido principal de carbón correspondiente al carbón Vulcan XC-72 a), enlaces de oxígeno b) que pueden estar incorporados en la muestra después de la síntesis del catalizador y finalmente un aglomerado de NPs de platino c) el cual puede estar dado por una baja concentración de la muestra SPtNPsp y a un área superficial menor del soporte de carbón respecto a los otros catalizadores sintetizados.



Figura 3.23 Mapa elemental de la muestra 5% SPtNPsp-Vulcan: a) Carbón, b) Oxígeno y c) Platino

Se realizó una microscopia FESEM a la muestra 5% SPtNPsp-SKPH como se aprecia en la figura 3.24 a) donde no se percibe de manera clara la dispersión superficial de NPs, lo cual puede estar dado a la baja concentración de muestra SPtNPsp. En la figura 3.24 b) Mapa EDS donde se puede percibir la presencia y dispersión de las NPs.

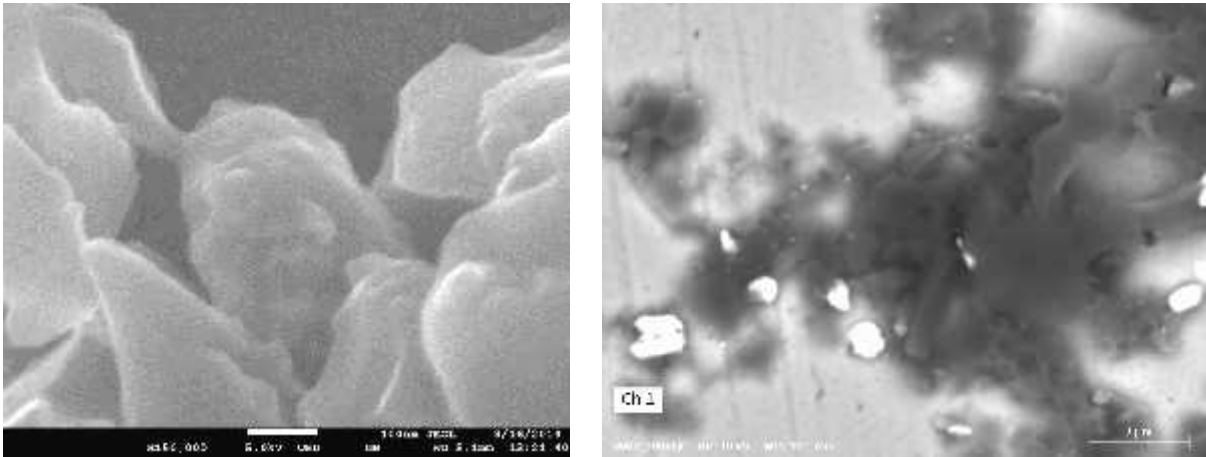


Figura 3.24 Micrografía FESEM de la muestra 5% SPtNPsp-SKPH a) escala a 100 nm y b) escala a 2 μm con dispersión de NPs

En la figura 3.25 se pueden ver los mapas elementales de la muestra 5% SPtNPs-SKPH donde se percibe el contenido principal de carbón a), enlaces de oxígeno c), enlaces de nitrógeno d), enlaces de azufre e) elementos que se encuentran presentes en el carbón SKPH [45], adicional se encontraron trazas de plomo lo cual puede estar dado a la facilidad del tipo de biomasa de desecho a la que pertenece el sargazo a la adsorción de plomo contaminante [54,56] y finalmente la dispersión de las NPs de platino f) con algunos aglomerados, pero presentando una buena dispersión a diferencia de la muestra 5% SPtNPsp-Vulcan la cual aunque tiene el mismo contenido de NPs no tiene buena dispersión, esta buena dispersión sobre el carbón de sargazo puede estar dada gracias a su alta área superficial ($2289 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

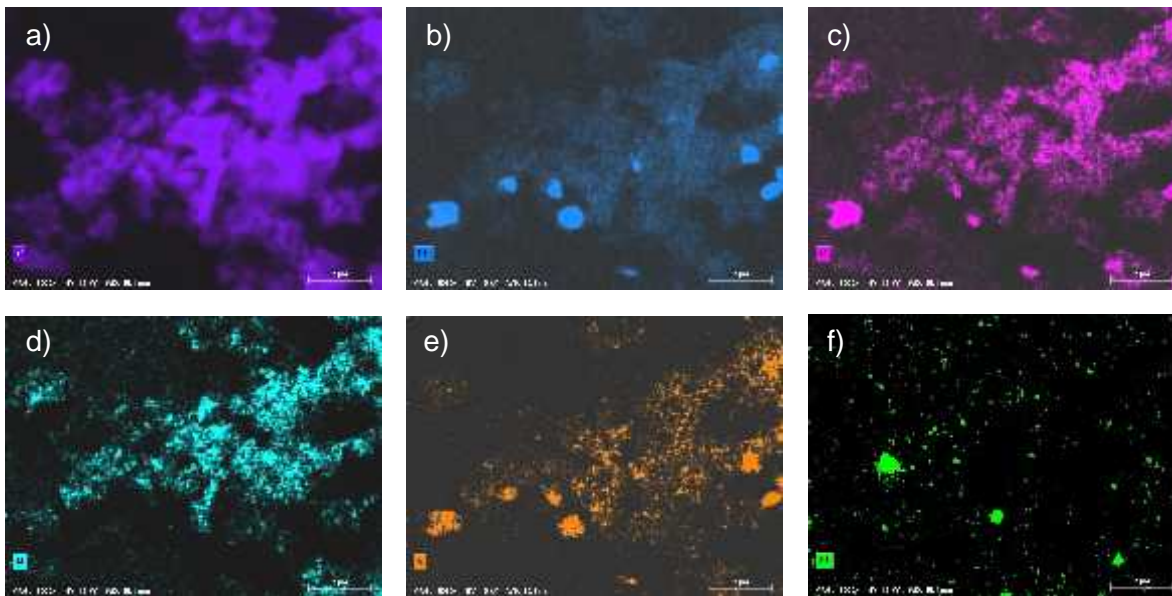


Figura 3.25 Mapa elemental de la muestra 5% SPtNPsp-SKPH: a) Carbón, b) Plomo, c) Oxígeno, d) Nitrógeno, e) Azufre y f) Platino.

3.2 Caracterización electroquímica

Se realizaron voltamperometrías cíclicas a las muestras 20%Pt-Vulcan, 20% SPtNPs-SKPH, 5% SPtNPsp-Vulcan XC 72 y 5% SPtNPsp-SKPH en saturación de nitrógeno después de la activación, proceso descrito en el apartado 2.3.

3.2.1 Voltamperometría cíclica

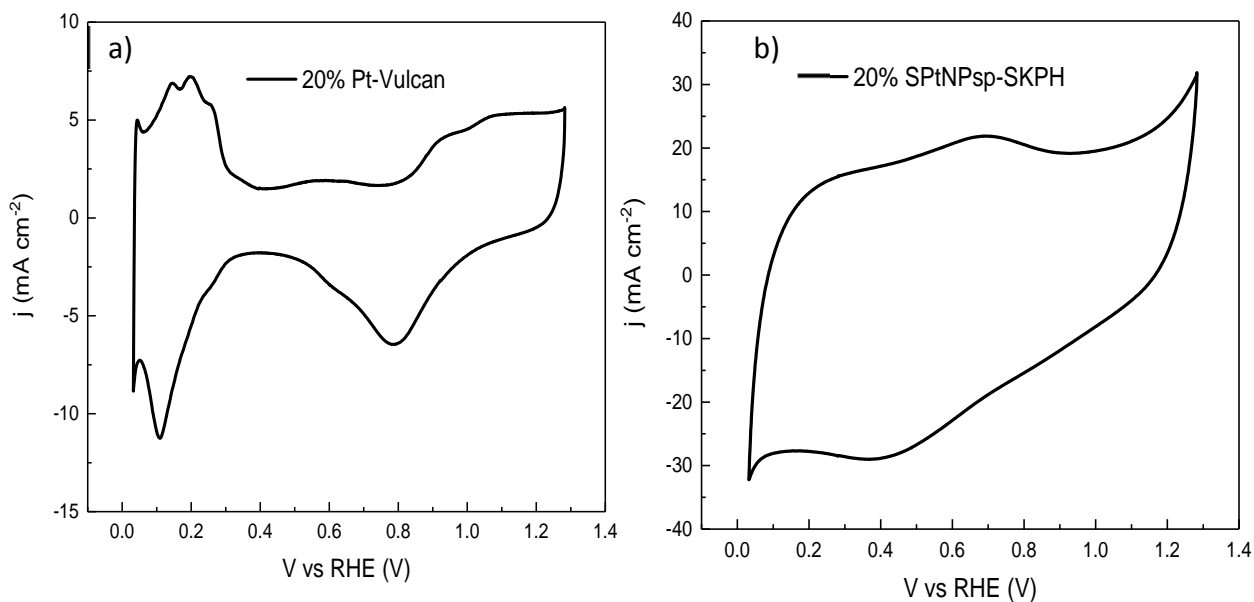


Figura 3.26 a) Voltamperograma cíclico en una solución 0.5 M de H₂SO₄ bajo saturación de N₂ a una velocidad de 20 mV s⁻¹ de las muestras: a) catalizador comercial 20% Pt/Vulcan. b) 20% SPtNPs/SKPH

En la figura 3.26 a) se pueden observar un par de picos de adsorción de hidrógeno en el rango de potencial entre 0 y 0.15 V correspondiente al plano cristalino (110) [55]. En el rango de potencial de 0.8 a 1.1 V en mayor medida a la actividad del plano cristalino (111) [57], se percibe el pico correspondiente a la reducción de oxígeno conforme al comportamiento reportado por el catalizador comercial [46,58]. En la figura 3.26 b) a diferencia del catalizador comercial se observa la RRO en el rango de potencial de 0.4 a 1.1 V con un pico que no es muy prominente, pero tiene una densidad de corriente de hasta 30 mA cm⁻² en forma rectangular asociada a una alta capacitancia [28] en el material SKPH. lo cual puede estar relacionado a la alta área superficial BET (2289 m² g⁻¹) [28,52]. Esta gráfica muestra un comportamiento cuasi-rectangular con ausencia de picos debidos a reacciones redox y un rápido voltaje de reversa al final de cada potencial. Estas características indican un fuerte efecto capacitivo (de la doble capa) debido a procesos no Farádicos [59].

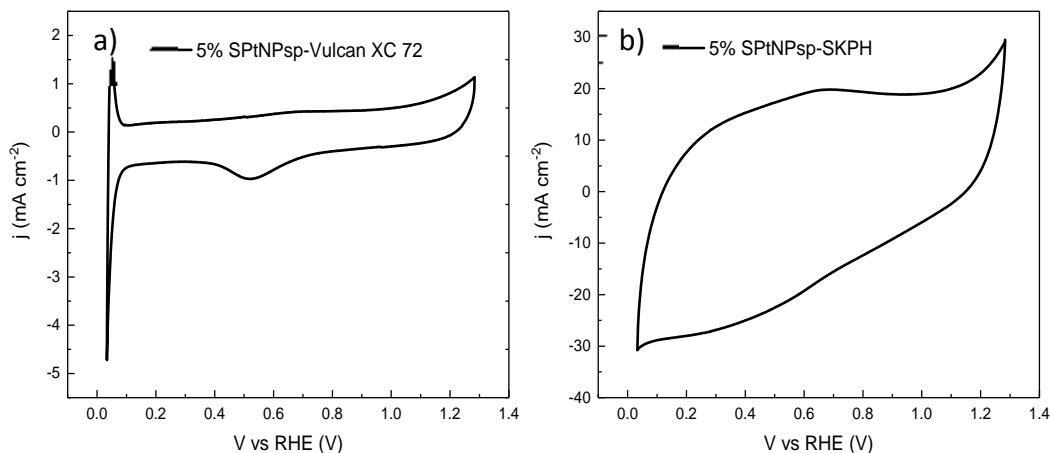


Figura 3.27 Voltamperograma cíclico en una solución 0.5M de H_2SO_4 bajo saturación de N_2 a una velocidad de 20 mV s^{-1} de las muestras: a) 5% SPtNPsp-Vulcan XC 72. b) 5% SPtNPsp-SKPH.

Se observa en la figura 3.27 a) la RRO entre los potenciales de 0.5 a 1.2 V, con un pico donde es notable el corrimiento en el potencial respecto del catalizador comercial 20%Pt-vulcan, probablemente causado por una menor área electroactiva respecto de su área geométrica [60], ya que aunque es el mismo soporte (Vulcan XC 72) el contenido de platino es mucho menor en la muestra 5%SPtNPsp-Vulcan XC 72 que en catalizador comercial, esto también se ve reflejado en una menor densidad de corriente, con un pico de reducción de 1 mA cm^{-2} . En la figura 3.27 b) correspondiente a la muestra 5% SPtNPsp-SKPH se encuentra el potencial de reducción de oxígeno de 1.1 a 0.4 V, el cual es bastante difuso pero tiene una densidad de corriente de hasta 30 mA cm^{-2} de igual manera que la muestra 20% SPtNPsp-SKPH en forma rectangular asociada a una alta capacitancia en el material SKPH lo cual puede estar relacionado a la alta área superficial BET ($2289 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [52]. Estos resultados podrían indicar que la gran densidad de corriente (30 mA cm^{-2}) está relacionada con el soporte de carbón SKPH y no en gran medida a las NPs.

3.2.2 Voltamperometría lineal

Se realizaron voltamperometrías de barrido lineal a 2000 rpm a una velocidad de escaneo de 5 mV s^{-1} a las muestras de: catalizador comercial 20%Pt-vulcan, 20%SPtNPsp-SKPH, 5%SPtNPsp-Vulcan XC 72 y 5%SPtNPsp-SKPH con el objetivo de conocer la contribución

de la transferencia de carga en atmósfera de oxígeno. Para este procedimiento fue necesario: 1) realizar un burbujeo de nitrógeno (línea azul), 2) saturar la atmósfera de la celda de medición con oxígeno (línea roja) y 3) realizar la substracción (línea negra). Este procedimiento se realiza para eliminar efectos capacitivos.

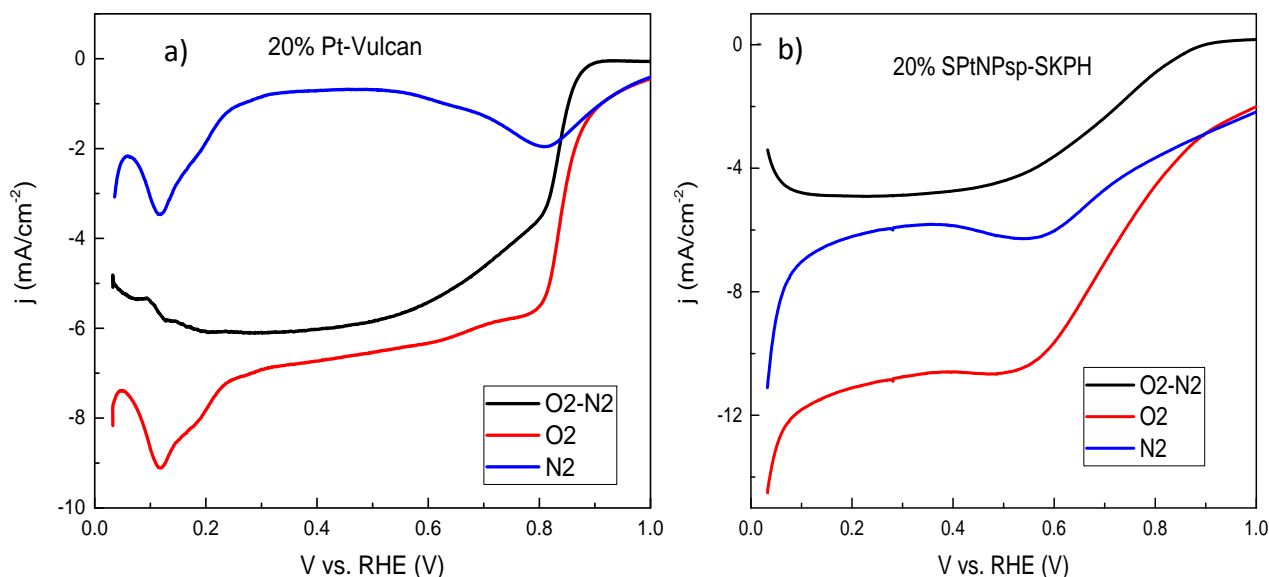


Figura 3.28 Voltamperogramas a una velocidad de 5 mV s^{-1} a 2000 rpm de las muestras: a) catalizador comercial 20%Pt-Vulcan en saturación de nitrógeno (azul), saturación de oxígeno (rojo) y la diferencia entre ambas (negro). b) 20%SPtNPsp-SKPH en saturación de nitrógeno (azul), saturación de oxígeno (rojo) y la diferencia entre ambas (negro).

En la figura 3.28 a) para la muestra 20%Pt-vulcan se observa la respuesta típica del catalizador comercial en la zona mixta (aportación de transferencia de masa y aportación de transferencia de carga) bien definida y se encuentra en la ventana de potencial entre 0.7 y 0.9 V con respecto al electrodo reversible de hidrógeno [46]. En la figura 3.28 b) para la muestra de catalizador 20%SPtNPsp-SKPH se puede apreciar que la aportación en atmósfera de nitrógeno (en azul) es alta en comparación del catalizador comercial y por lo tanto la diferencia con la aportación del oxígeno (en negro) es menor. De igual manera se puede observar que la zona mixta se posiciona en una ventana de potencial entre 0.5-0.8 V con un ligero desplazamiento y mayor amplitud en comparación con el catalizador

comercial dicho desplazamiento puede estar relacionado con una diferencia significativa entre el área electroactiva y el área superficial ya que una vez que se resta la aportación capacitiva (línea azul) dada en gran medida por la gran área superficial BET del soporte ($2289 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [52], solo queda la aportación de la RRO por el área electroactiva la cual puede ser mucho menor que el área geométrica del catalizador por lo que produce un corrimiento del potencial de reducción [60].

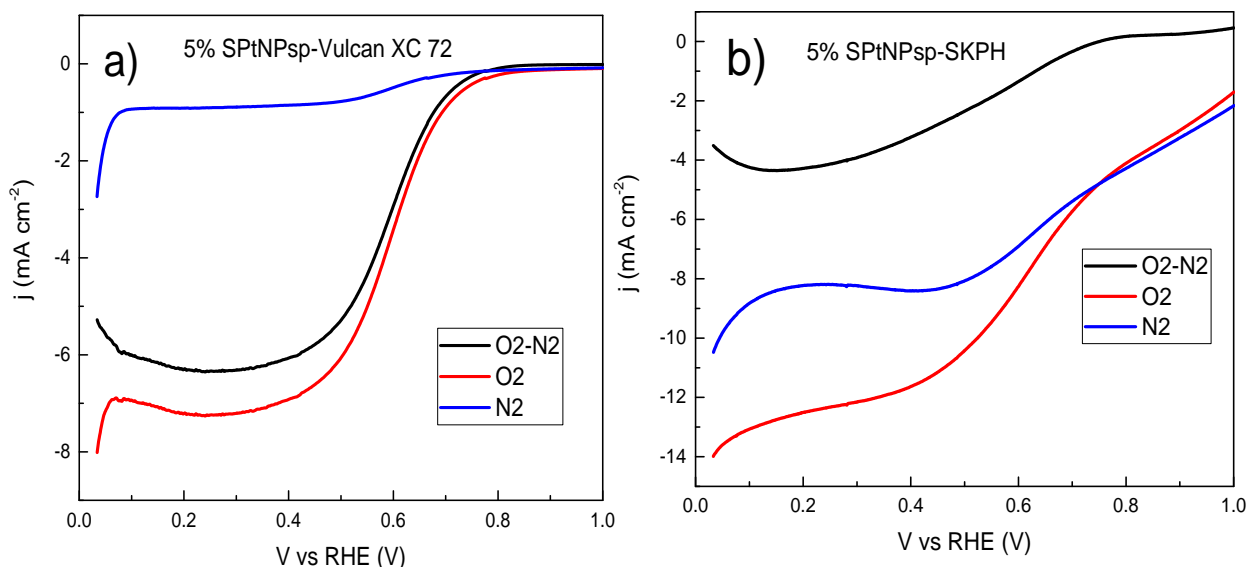


Figura 3.29 Voltamperogramas a una velocidad de 5 mV s^{-1} a 2000 rpm de las muestras: a) 5%SPtNPsp-Vulcan XC 72 en saturación de nitrógeno (azul), saturación de oxígeno (rojo) y la diferencia entre ambas (negro). b) 5%SPtNPsp-SKPH en saturación de nitrógeno (azul), saturación de oxígeno (rojo) y la diferencia entre ambas (negro).

En la figura 3.29 a) para la muestra 5%SPtNPsp-Vulcan XC 72 se muestra un desplazamiento en el potencial donde se percibe la RRO a diferencia del catalizador comercial la zona mixta esta comienza en la ventana de potencial entre 0.8-0.6V con la misma densidad de corriente a la del catalizador comercial al 20%Pt-Vulcan. En la figura 3.29 b) para la muestra 5%SPtNPsp-SKPH donde se observa una respuesta muy similar a la de la muestra 20%SPtNPsp-SKPH con un mayor densidad de corriente que el catalizador comercial y un desplazamiento en el potencial donde se observa la zona mixta que

comienza aproximadamente en la ventana de potencial entre 0.8-0.6V, cabe mencionar que la densidad de carga después de la diferencia entre la atmosfera sin oxígeno y con oxígeno es casi la misma que en la muestra al 20%SPtNPsp-SKPH por lo que la gran aportación de densidad de carga puede estar dada en mayor medida por el soporte de carbón SKPH.

3.2.3 Koutecky-Levich

Se realizaron voltamperometrías de barrido lineal a diferentes velocidades de rotación conforme lo mencionado en el apartado 2.3.2 a los catalizadores 20%Pt-Vulcan, 20%SPtNPsp-SKPH, 5%SPtNPsp-SKPH y 5%SPtNPsp-Vulcan XC 72 a las cuales se les calculó la diferencia de su aportación en saturación de nitrógeno como lo descrito en inicio de este apartado para conocer la cinética de la RRO, los parámetros cinéticos se analizaron utilizando la ecuación de Koutecky-Levich descrita en el apartado 2.3.2.1.1, dado a que se utilizó como medio H_2SO_4 a 0.5M se utilizaron los parámetros de coeficiente de difusión $D = 1.7 \times 10^{-5} cm^2 \cdot s^{-1}$, concentración de oxígeno $C_{O_2} = 1.1 \times 10^{-6} mol \cdot cm^{-3}$ y viscosidad cinemática $\nu = 9.87 \times 10^{-3} cm^2 \cdot s^{-1}$ [46] y en conjunto con los gráficos de la relación lineal de j^{-1} contra $\omega^{-1/2}$ se determinó la aproximación de electrones transferidos durante la RRO.

En la figura 3.30 a) se observa el comportamiento a diferentes velocidades de rotación del catalizador comercial 20%Pt-vulcan donde se observa que la RRO sucede en la región de potencial alto seguido de una planicie de corriente limite difusional, característico del catalizador comercial [46]. En la figura 3.30 b) se muestran las gráficas de Koutecky-Levich del catalizador comercial 20%Pt-Vulcan en el rango de potencial entre 0.55-0.75V correspondiente a la zona mixta y donde utilizando las pendientes de la relación lineal se calculó un valor promedio de n de 4, lo cual indica una completa reducción de O_2 a H_2O a través de una ruta de 4 electrones característico del catalizador comercial de platino [52].

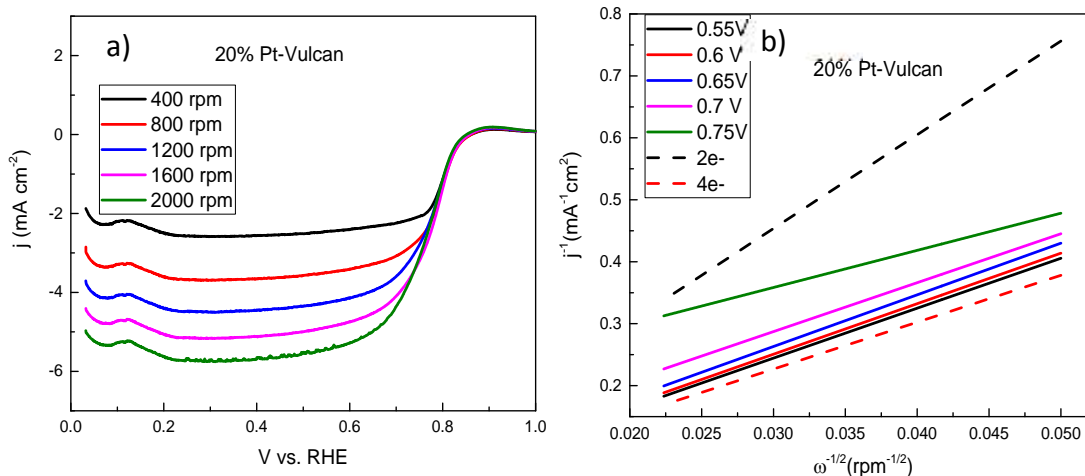


Figura 3.30 a) Curvas de polarización del catalizador comercial 20%Pt-Vulcan a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación. **b)** Grafico Koutecky-Levich del catalizador comercial 20%Pt-Vulcan a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación.

En la figura 3.31 a) se observa el comportamiento a diferentes velocidades de rotación del catalizador 20%SPtNPsp-SKPH donde se percibe una zona mixta más difusa que en catalizador comercial en un rango de potencial de 0.8 a 0.5V y con un cambio de comportamiento respecto al aumento en la velocidad, a 400rpm se percibe una pendiente seguida de una planicie definida, cuando a 2000rpm solo tiene una pendiente curva hasta el final de la medición. En la figura 3.31 b) se muestran las gráficas de Koutecky-Levich del catalizador 20%SPtNPsp-SKPH en el rango de potencial entre 0.65 a 0.45V correspondiente a la zona mixta encontrada en las curvas de polarización y donde utilizando las pendientes de la relación lineal se calculó un valor promedio de n de 4.2, lo que no puede suceder solo por la reacción de reducción de oxígeno, además de la reducción directa de O_2 a H_2O puede estar sucediendo otra reacción en el rango de potencial mencionado [61], por lo que se requiere de mayor investigación al respecto.

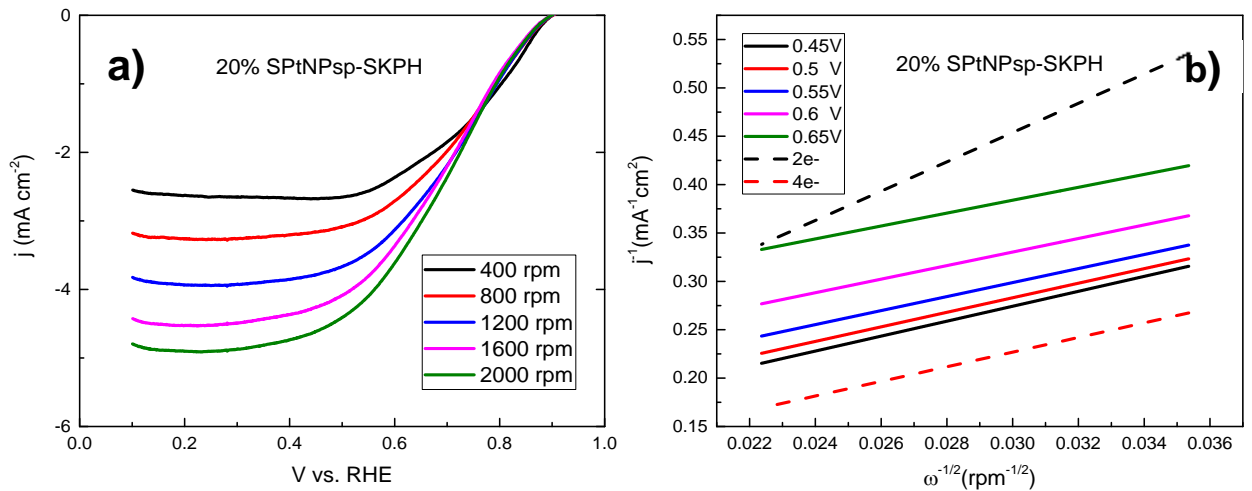


Figura 3.31 a) Curvas de polarización del catalizador 20%SPtNPsp-SKPH a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación. **b)** Grafico Koutecky-Levich del catalizador comercial 20%SPtNPsp-SKPH a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación.

En la figura 3.32 a) se observa el comportamiento a diferentes velocidades de rotación del catalizador 5%SPtNPsp-Vulcan XC 72 donde no se observa un comportamiento bien definido, la zona mixta se encuentra en la región de bajo potencial entre 0.7 a 0.5 V, a diferencia al catalizador comercial en este caso no se percibe bien definida una planicie de corriente limite difusional como en el caso del catalizador comercial, mientras más aumenta la velocidad de rotación se percibe un incremento en curvatura entre los potenciales de 0.5 a 0.1 V. En la figura 3.32 b) se muestran las gráficas de Koutecky-Levich del catalizador 5%SPtNPsp-Vulcan XC 72 en el rango de potencial entre 0.35 a 0.55 V correspondiente al final de la zona mixta encontrada en las curvas de polarización y donde utilizando las pendientes de la relación lineal se calculó un valor promedio de n de 3.8, indicando una reducción casi directa de O_2 a H_2O muy cercana a la del catalizador comercial de 20%Pt-Vulcan [52].

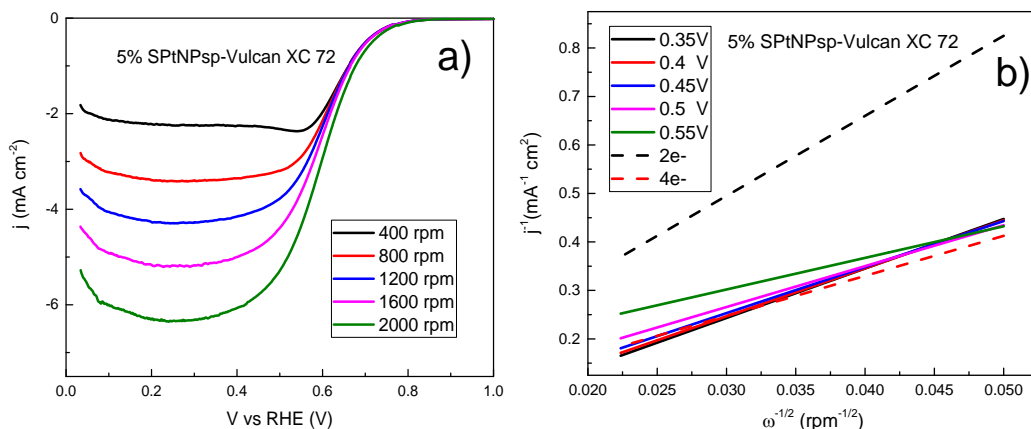


Figura 3.32 a) Curvas de polarización del catalizador 5%SPtNPsp-Vulcan XC 72 a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación. **b)** Grafico Koutecky-Levich del catalizador comercial 5%SPtNPsp-Vulcan XC 72 a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación.

En la figura 3.33 a) se observa el comportamiento a diferentes velocidades de rotación del catalizador 5%SPtNPsp-SKPH donde se percibe una zona mixta más difusa que en catalizador comercial en un rango de potencial de 0.7 a 0.5 V seguido de una pendiente de corriente límite con un comportamiento sin planicie a diferencia de la muestra al 20%SPtNPsp-SKPH, en este caso el comportamiento parece ser el mismo con un aumento en la densidad de corriente. En la figura 3.33 b) se muestran las gráficas de Koutecky-Levich del catalizador 5%SPtNPsp-SKPH en el rango de potencial entre 0.6 a 0.4 V correspondiente a la zona mixta encontrada en las curvas de polarización y donde utilizando las pendientes de la relación lineal se calculó un valor promedio de n de 2.9, lo cual indica una reducción no directa de O_2 a H_2O si no con procesos intermedios con una ruta de 2 electrones de O_2 a H_2O_2 y posteriormente llegar a O_2 a H_2O [62].

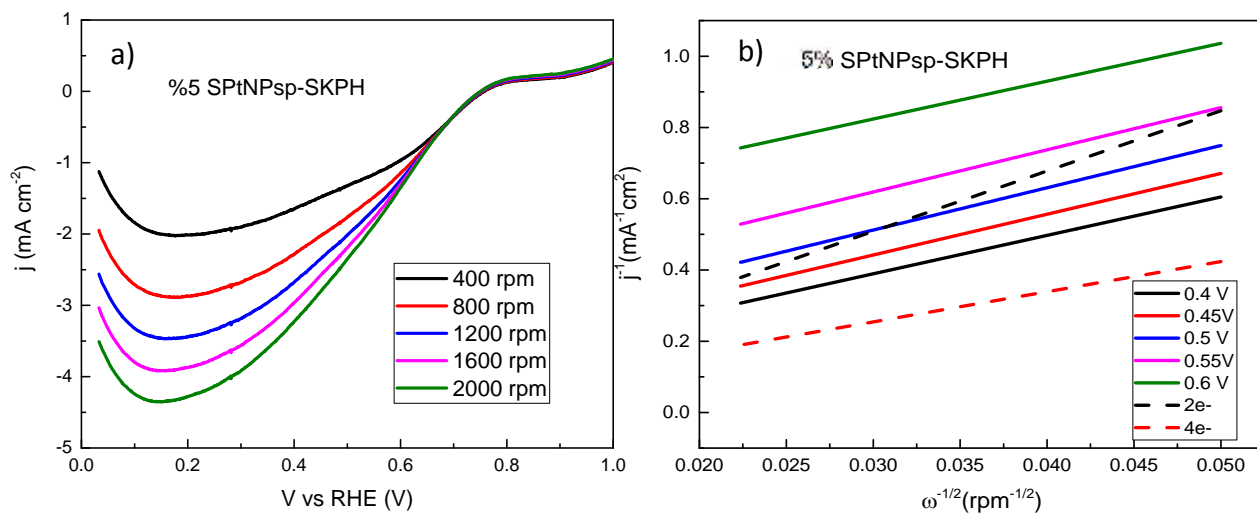


Figura 3.33 a) Curvas de polarización del catalizador 5%SPtNPsp-SKPH a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación. **b)** Grafico Koutecky-Levich del catalizador comercial 5%SPtNPsp-SKPH a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación.

En la tabla 3.2 se muestra un comparativo entre diferentes caracterizaciones de las muestras evaluadas

Tabla 3.2 Tipos de catalizador y caracterizaciones electroquímicas

Soporte De carbón	Área BET del Soporte ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Catalizador	% masa del Catalizador	Densidad de Corriente en N_2 (mA cm^{-2})	Densidad de Corriente en RRO (mA cm^{-2})	Número de electrones transferidos
VULCAN XC72	250	Pt	20	6.4	6	4
		Comercial SPtNPsp	5	1	6.3	3.8
SKPH	2289	SPtNPsp	5	30	4.3	2.9
			20	30	4.9	4.2

3.2.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Se realizaron análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica conforme lo mencionado en el apartado 2.3.3 a los catalizadores 20%Pt-Vulcan, 20%SPtNPsp-SKPH, 5%SPtNPsp-SKPH y 5%SPtNPsp-Vulcan XC 72. Con el software EC-Lab se realizó la adaptación del modelo Randles–Ershler de circuito equivalente para simular el comportamiento de impedancia al potencial de mayor densidad de corriente de la RRO.

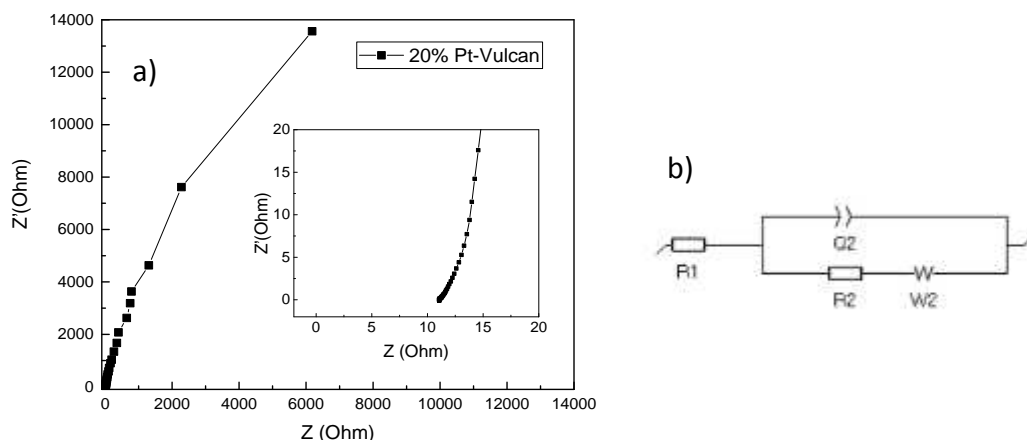


Figura 3.34 a) Diagrama Nyquist de la muestra 20%Pt-Vulcan a un potencial de 0.81V contra RHE, b) circuito equivalente.

En la figura 3.34 a) se muestra el diagrama Nyquist de la muestra de catalizador comercial donde se puede observar en altas frecuencias un comportamiento casi vertical que conforme se acerca a bajas frecuencias va tomando forma de un semicírculo distorsionado lo cual refleja una combinación de impedancia por resistencia a la transferencia de carga y la impedancia Warburg, debido a la limitante de transferencia de iones en la solución durante la RRO conforme a lo reportado para el catalizador comercial Pt/ Vulcan XC-72 [46]. En la figura 3.34 b) se muestra el modelo Randles–Ershler de circuito equivalente el cual al adaptarlo con el software a los datos obtenidos se encontró que tiene un valor de χ^2 de 129 781 lo cual indica una desviación alta respecto de los resultados pero se considera que es el circuito usualmente empleado para representar el comportamiento de impedancia del catalizador comercial Pt-Vulcan XC72 al mismo potencial en el mismo tipo de electrolito

[46]. Donde R_1 representa la resistencia al electrolito con un valor de 11.76 Ω , R_2 representa la resistencia a la transferencia de carga con un valor de 73 207 Ω , W_2 representa la impedancia Warburg con un valor de 3 063 $s^{-1/2}$ del componente difusional, el componente de la doble capa capacitiva en este caso es reemplazado por un elemento de fase constante representado por Q_2 para tomar en cuenta una difusión no uniforme, el cual tiene un valor de CPE de 0.001198 F. s^{a-1} donde “a” tiene un valor de 0.91 muy cercano a lo reportado en el trabajo de H. Liu y colaboradores donde se tiene un valor de “a” de 0.903 para el catalizador Pt-Vulcan a un potencial de 0.54 V contra electrodo de calomel saturado en un electrolito de 0.5M de H_2SO_4 [46] el cual equivale a 0.82 V contra electrodo RHE.

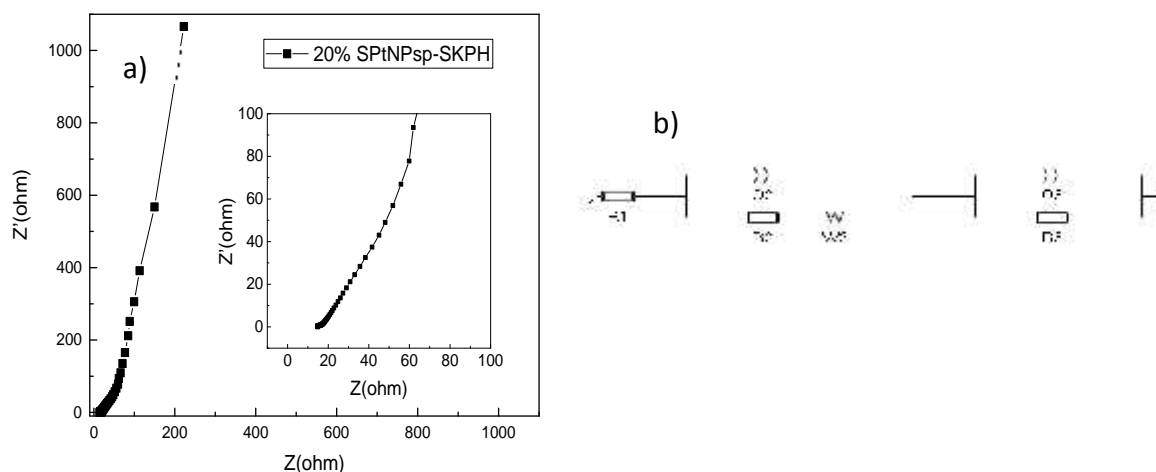


Figura 3.35 a) Diagrama Nyquist de la muestra 20%SPtNPsp-SKPH a un potencial de 0.81V contra RHE, b) circuito equivalente

En la figura 3.35 a) se muestra el diagrama Nyquist de la 20%SPtNPsp-SKPH donde se puede observar a altas frecuencias una tendencia de impedancia de tipo Warburg, lo cual puede deberse a la combinación de impedancia por resistencia a la transferencia de carga y la impedancia Warburg, debido a la limitante de transferencia de masa durante la RRO [46]. Sin embargo, al continuar hacia frecuencias más bajas se observa un cambio con mayor tendencia capacitiva que continua hasta el final de la prueba. En la figura 3.35 b) se muestra el modelo Randles–Ershler de circuito equivalente el cual difiere al utilizado con el catalizador comercial dado a que la composición del carbón SKPH difiere en gran medida

al carbón Vulcan XC-72 como se muestra en los resultados FESEM en la figura 3.21 en el apartado 3.1.5, lo cual genera un comportamiento que puede ser capacitivo dada la forma semi-rectangular de la voltamperometría cíclica mostrada en el apartado 3.2.1, al adaptar el nuevo circuito que contiene un segundo elemento de fase constante con resistencia, aplicando un ajuste del software a los datos obtenidos se encontró que tiene un valor de χ^2 de 401 lo cual indica una desviación aceptable. Donde R1 representa la resistencia al electrolito con un valor de 15.25 Ω , R2 representa la resistencia a la transferencia de carga con un valor de 170.3 Ω , W2 representa la impedancia Warburg con un valor de $6.209 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1/2}$ del componente difusional, el componente de la doble capa capacitiva en este caso es reemplazado por un elemento de fase constante representado por Q2 para tomar en cuenta una difusión no uniforme, el cual tiene un valor de CPE de $0.01391 \text{ F} \cdot \text{s}^{-1}$ donde “a” tiene un valor de 0.4977 cercano al comportamiento Warburg en frecuencias altas, Q3 es el segundo elemento de fase constante que se coloca para tomar en cuenta el proceso capacitivo al potencial de la RRO con un valor de $0.01481 \text{ F} \cdot \text{s}^{-1}$ donde “a” tiene un valor de 0.9904 claramente mostrando un proceso capacitivo y R3 representando la resistencia del material en el proceso capacitivo con un valor de 12 819 Ω .

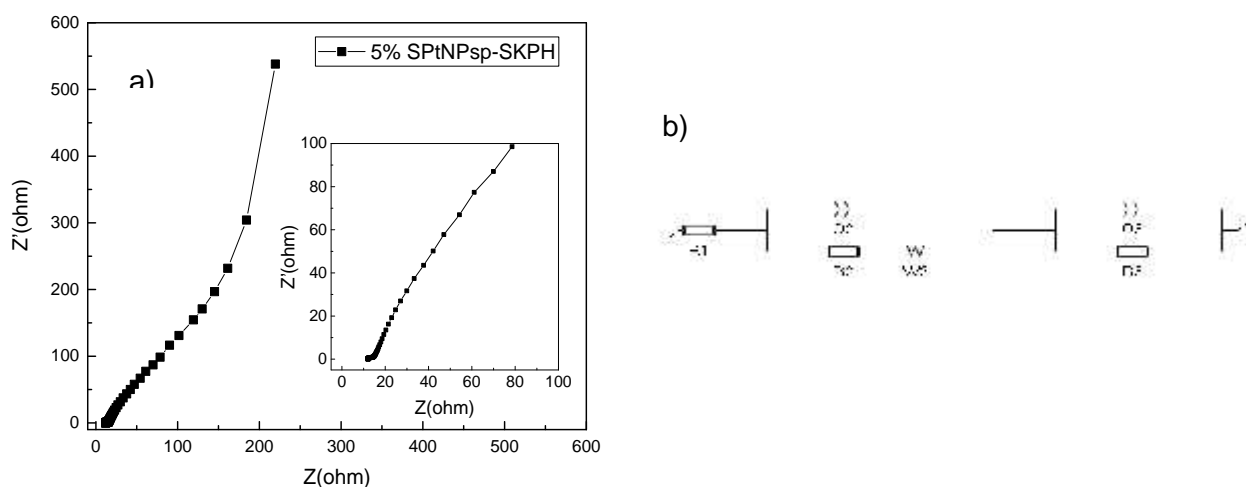


Figura 3.36 a) Diagrama Nyquist de la muestra 5%SPtNPsp-SKPH a un potencial de 0.53V contra RHE, b) circuito equivalente

En la figura 3.36 a) se muestra el diagrama Nyquist de la 5%SPtNPsp-SKPH donde se puede observar a altas frecuencias una tendencia de semicírculo, lo cual refleja la combinación de impedancia por resistencia a la transferencia de carga y un elemento de fase constante debido a la limitante de transferencia de iones en la solución [63] a un potencial de reducción donde se percibe un poco más pronunciada la caída en la voltamperometría cíclica de la figura 3.26 b) de la sección 3.2.1. Al continuar hacia frecuencias más bajas se observa un comportamiento capacitivo que continua hasta el final de la prueba. En la figura 3.36 b) se muestra el modelo Randles–Ershler de circuito equivalente mismo que se utilizó en la muestra a una concentración de 20% de NPs y el cual al ajustarlo con el software a los datos obtenidos se encontró que tiene un valor de χ^2 de 89.83 lo cual indica una desviación aceptable. Donde R1 representa la resistencia al electrolito con un valor de 14.55 Ω , R2 representa la resistencia a la transferencia de carga con un valor de 213.9 Ω , W2 representa la impedancia Warburg con un valor de 15.8 $s^{-1/2}$ del componente difusional, el componente de la doble capa capacitiva en este caso es reemplazado por un elemento de fase constante representado por Q2 para tomar en cuenta una difusión no uniforme, el cual tiene un valor de CPE de 0.00942 F. s^{-a-1} donde “a” tiene un valor de 0.7403 lo cual indica el principio del comportamiento capacitivo aun en frecuencias altas, Q3 es el elemento de fase constante que indica un proceso capacitivo al potencial de la RRO con un valor de 0.03691 F. s^{-a-1} donde “a” tiene un valor ajustado de 1, lo cual confirma que el catalizador tiene un proceso capacitivo al potencial de la RRO, finalmente R3 representando la resistencia del material en el proceso capacitivo con un valor de 311.1 Ω .

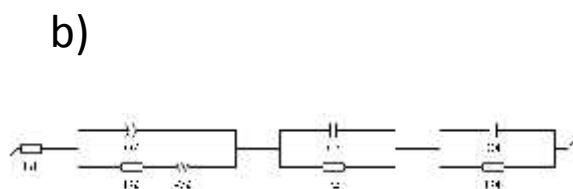
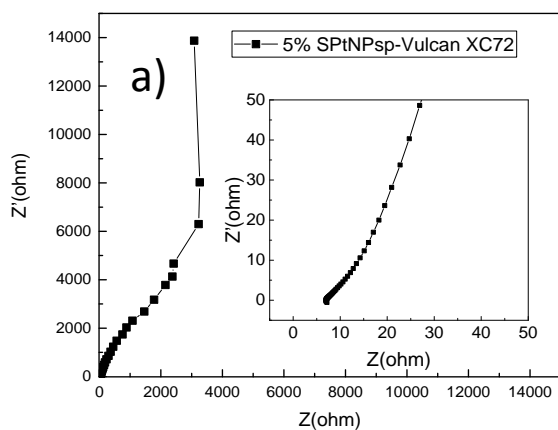


Figura 3.37 a) Diagrama Nyquist de la muestra 5%SPtNPsp-Vulcan a un potencial de 0.48V contra RHE, b) circuito equivalente

En la figura 3.37 a) se muestra el diagrama Nyquist de la muestra 5%SPtNPsp-Vulcan donde se puede observar a altas frecuencias un comportamiento similar al del catalizador comercial Pt-Vulcan a un potencial donde se refleja la mayor densidad de corriente del pico de reducción encontrado en la voltamperometría cíclica en la figura 3.27 de la sección 3.2.1, lo cual refleja la combinación de impedancia por resistencia a la transferencia de carga y la impedancia Warburg debido a la limitante de transferencia de iones en la solución durante la RRO [46]. Al continuar hacia frecuencias bajas se observa un cambio muy pronunciado el cual puede deberse a un comportamiento capacitivo y que continua hasta las frecuencias más bajas de la medición, dado a que estos cambios pronunciados en la medición pueden deberse a procesos capacitivos y a que se encontró que este catalizador tiene una composición diferente a la de los catalizadores de carbón a base de sargazo como se puede apreciar en los resultados FESEM en la figura 3.23 en la sección 3.1.5. En la figura 3.37 b) se muestra el modelo Randles–Ershler de circuito equivalente el cual al adaptarlo con el software a los datos obtenidos se encontró que tiene un valor de χ^2 de 1.90×10^6 lo cual indica una desviación elevada, aunque se considera que el circuito explica mejor el súbito comportamiento capacitivo. Donde R1 representa la resistencia al electrolito con un valor de 6.92Ω , R2 representa la resistencia a la transferencia de carga con un valor de 6.87Ω , W2 representa la impedancia Warburg con un valor de $474.9 \text{ s}^{-1/2}$ del componente difusional, el componente de la doble capa capacitiva en este caso es reemplazado por un elemento de fase constante representado por Q2 para tomar en cuenta una difusión no uniforme, el cual tiene un valor de CPE de $0.0094 \text{ F} \cdot \text{s}^{a-1}$ donde “a” tiene un valor de 0.621 lo cual va dando forma al ángulo que a frecuencias más bajas se encuentra un mejor ajuste con dos procesos capacitivos y sus respectivos elementos resistivos; C3 primer elemento capacitivo con un valor de 0.00677 F , R3 representando la resistencia del material en el primer proceso capacitivo con un valor de 2084Ω , C4 segundo elemento capacitivo con un valor de 0.01207 F y R4 representando la resistencia del material durante el segundo proceso capacitivo con un valor de $4.8 \times 10^9 \Omega$. Siendo el segundo elemento el de mayor aportación capacitiva.

En la tabla 3.3 se muestra un comparativo de los parámetros calculados en el software para cada circuito equivalente de los diferentes catalizadores sintetizados

Tabla 3.3 Tipos de catalizador y caracterizaciones electroquímicas

CATALIZADOR	R1()	R2()	CPE2 (F. S ^{A-1})	A	W (S ^{-1/2})	CPE3 (F. S ^{A-1})	A	R3()
20%PT-VULCAN	11.76	73 207	0.001198	0.91	3 063	/	/	/
20%SPTNPSP-SKPH	15.25	170.3	0.01391	0.49	6.209x10 ⁻¹²	0.01481	0.99	12 819
5%SPTNPSP-SKPH	14.55	213.9	0.00942	0.74	15.8	0.03691	1	311.1
5%SPTNPSP-VULCAN	6.92	6.87	0.0094	0.62	474.9	0.00677	1	2 084

Conclusiones

Se percibe como los posibles responsables de la reducción metálica a grupos OH, terpenoides y polisacáridos presentes en el *Sargassum spp* dados los principales cambios en el análisis FTIR.

El mejor medio de extracción en la síntesis verde es el acuoso dado a que produce un tamaño de nanopartícula de platino más pequeño (3-7nm) que el medio de etanol, el cual se confirmó con un análisis de microscopia TEM.

Sargassum spp. se percibe como excelente precursor para síntesis verde de nanopartículas ya que produjo un tamaño de nanopartícula de platino entre 3 a 7nm con los mismos planos cristalinos que el catalizador comercial.

De los soportes de carbón empleados se percibe a la muestra SKPH como un mejor medio de dispersión para las nanopartículas lo cual se confirmó con un análisis de microscopia TEM

El catalizador 20%SPtNPsp-SKPH presenta una mayor densidad de corriente en presencia de oxígeno que el catalizador comercial, la cual puede estar asociada a procesos capacitivos

La gran densidad de corriente en atmósfera de nitrógeno del catalizador 20%SPtNPsp-SKPH (30 mA cm⁻²) puede estar dada en gran medida por el soporte de carbón SKPH dado

a que la muestra 5%SPtNPsp-SKPH que contiene cuatro veces menos muestra de nanopartículas de platino tiene la misma densidad de corriente y casi el mismo comportamiento.

La gran densidad de corriente de los catalizadores con soporte SKPH puede estar dada principalmente por procesos capacitivos ya que al controlar la difusión de la reacción con el electrodo de disco rotatorio disminuye hasta 6 veces la densidad de corriente aportada para la RRO

La muestra de nanopartículas de platino SPtNPsp se percibe como buen catalizador para propiciar la ruta de cuatro electrones en la RRO en medida que aumenta el porcentaje de las mismas sobre los soportes de carbón ya que sobre el mismo soporte SKPH se tiene un promedio de 2.9 electrones al 5% de NPs y 4.2 electrones con 20% de NPs. De igual manera el 5% de las NPs en soporte Vulcan XC 72 obtuvo la misma densidad de corriente de 6 mA cm^{-2} que la del catalizador comercial de 20%Pt-Vulcan en la RRO.

Con los análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica se confirma un proceso capacitivo que ocurre en el material SKPH al potencial en que ocurre la RRO.

La muestra al 5% de NPs sobre el soporte Vulcan XC72 tienen un comportamiento capacitivo en el potencial de reducción, lo cual puede indicar que tanto el carbón de sargazo como las nanopartículas sintetizadas del mismo, tienen un aporte capacitivo durante la RRO.

Referencias

1. Demirbas, A. (2009). *Biohydrogen: For Future Engine Fuel Demands* 1st ed.
2. Gurney, K.R., Mendoza, D.L., Zhou, Y., Fischer, M.L., Miller, C.C., Geethakumar, S., and de la Rue du Can, S. (2009). High Resolution Fossil Fuel Combustion CO₂ Emission Fluxes for the United States. *Environ. Sci. Technol.* *43*, 5535–5541. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19708393><http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es900806c>.
3. U.S. Energy Information Administration (2016). *International Energy Outlook 2016* [www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf).
4. Al-Hamamre, Z., Saidan, M., Hararah, M., Rawajfeh, K., Alkhasawneh, H.E., and Al-Shannag, M. (2017). Wastes and biomass materials as sustainable-renewable energy resources for Jordan. *Renew. Sustain. Energy Rev.* *67*, 295–314. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.035>.
5. Schell, J.M., and Goodwin, D.S. (2015). Recent Sargassum Inundation in the Caribbean: Shipboard Observations Reveal Dominance of a Previously Rare Form. *Oceanography* *28*, 8–10. <http://dx.doi.org/10.5670/oceanog.2015.70><http://dx.doi.org/10.5670/oceanog.2015.70>.
6. van Tussenbroek, B.I., Hernández Arana, H.A., Rodríguez-Martínez, R.E., Espinoza-Avalos, J., Canizales-Flores, H.M., González-Godoy, C.E., Barba-Santos, M.G., Vega-Zepeda, A., and Collado-Vides, L. (2017). Severe impacts of brown tides caused by *Sargassum* spp. on near-shore Caribbean seagrass communities. *Mar. Pollut. Bull.* *122*, 272–281. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.057>.
7. Yu, Y., Wang, C., Guo, X., and Paul Chen, J. (2015). Modification of carbon derived from *Sargassum* sp. by lanthanum for enhanced adsorption of fluoride. *J. Colloid Interface Sci.* *441*, 113–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.039>.
8. Stratford, J.P., Hutchings, T.R., and de Leij, F.A.A.M. (2014). Intrinsic activation: The relationship between biomass inorganic content and porosity formation during pyrolysis. *Bioresour. Technol.* *159*, 104–111.
9. Yan, L., Yu, J., Houston, J., Flores, N., and Luo, H. (2017). ScienceDirect Biomass derived porous nitrogen doped carbon for electrochemical devices. *Green Energy Environ.* *2*, 84–99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gee.2017.03.002>.
10. Escobar, B., Pérez-Salcedo, K.Y., Alonso-Lemus, I.L., Pacheco, D., and Barbosa, R. (2017). N-doped porous carbon from *Sargassum* spp. as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1–10. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319917326836>.
11. Ahmed, S., Annu, Ikram, S., and Yudha, S. (2016). Biosynthesis of gold nanoparticles: A green approach. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* *161*, 141–153. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.04.034>.

12. Kundu, M., Karunakaran, G., and Kuznetsov, D. (2017). Green synthesis of NiO nanostructured materials using *Hydrangea paniculata* flower extracts and their efficient application as supercapacitor electrodes. *Powder Technol.* *311*, 132–136.
13. Momeni, S., and Nabipour, I. (2015). A Simple Green Synthesis of Palladium Nanoparticles with *Sargassum* Alga and Their Electrocatalytic Activities Towards Hydrogen Peroxide. *Appl. Biochem. Biotechnol.* *176*, 1937–1949.
14. Zhang, J. (2013). PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst layers.
15. Cherevko, S., Kulyk, N., and Mayrhofer, K.J.J. (2016). Durability of platinum-based fuel cell electrocatalysts: Dissolution of bulk and nanoscale platinum. *Nano Energy* *29*, 275–298. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.005>.
16. Gröger, O., Gasteiger, H. a., and Suchsland, J.-P. (2015). Review—Electromobility: Batteries or Fuel Cells? *J. Electrochem. Soc.* *162*, A2605–A2622. <http://jes.ecsdl.org/lookup/doi/10.1149/2.0211514jes>.
17. Chen, P., Wang, L.-K., Wang, G., Gao, M.-R., Ge, J., Yuan, W.-J., Shen, Y.-H., Xie, A.-J., and Yu, S.-H. (2014). Nitrogen-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: an efficient catalyst for oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.* *7*, 4095–4103. <http://dx.doi.org/10.1039/C4EE02531H>.
18. Meng, Z., Li, J., Huo, F., Huang, Y., and Xiang, Z. (2017). Fungi residue derived carbon as highly efficient hydrogen peroxide electrocatalyst. *Chem. Eng. Sci.* <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250917305511>.
19. Oliveira, R.C., Hammer, P., Guibal, E., Taulemesse, J., and Garcia, O. (2014). Characterization of metal – biomass interactions in the lanthanum (III) biosorption on *Sargassum* sp . using SEM / EDX , FTIR , and XPS : Preliminary studies. *Chem. Eng. J.* *239*, 381–391. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.042>.
20. Salman Zafar (2017). Insights into Biomass Pyrolysis | Cleantech Solutions. <https://www.cleantechloops.com/biomass-pyrolysis/> [Accessed October 1, 2017].
21. Wang, S., Dai, G., Yang, H., and Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Prog. Energy Combust. Sci.* *62*, 33–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>.
22. Gao, Z., Zhang, Y., Song, N., and Li, X. (2017). Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage. *Mater. Res. Lett.* *5*, 69–88.
23. López-González, D., Fernandez-Lopez, M., Valverde, J.L., and Sanchez-Silva, L. (2014). Pyrolysis of three different types of microalgae: Kinetic and evolved gas analysis. *Energy* *73*, 33–43.
24. Godavarthi, S., Mohan Kumar, K., Vázquez Vélez, E., Hernandez-Eligio, A., Mahendhiran, M., Hernandez-Como, N., Aleman, M., and Martinez Gomez, L. (2017). Nitrogen doped carbon dots derived from *Sargassum fluitans* as fluorophore for DNA detection. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* *172*, 36–41.

25. Farma, R., Deraman, M., Awitdrus, A., Talib, I.A., Taer, E., Basri, N.H., Manjunatha, J.G., Ishak, M.M., Dollah, B.N.M., and Hashmi, S.A. (2013). Preparation of highly porous binderless activated carbon electrodes from fibres of oil palm empty fruit bunches for application in supercapacitors. *Bioresour. Technol.* *132*, 254–261. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.044>.
26. Jiang, L., Yan, J., Hao, L., Xue, R., Sun, G., and Yi, B. (2013). High rate performance activated carbons prepared from ginkgo shells for electrochemical supercapacitors. *Carbon N. Y.* *56*, 146–154. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.085>.
27. Biswal, M., Banerjee, A., Deo, M., and Ogale, S. (2013). From dead leaves to high energy density supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* *6*, 1249. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ee22325f>.
28. Deng, L., Zhong, W., Wang, J., Zhang, P., Fang, H., Yao, L., Liu, X., Ren, X., and Li, Y. (2017). The enhancement of electrochemical capacitance of biomass-carbon by pyrolysis of extracted nanofibers. *Electrochim. Acta* *228*, 398–406. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.099>.
29. Rufford, T.E., Zhu, J., and Hulicova-Jurcakova, D. (2014). *Green carbon materials: advances and applications* (Pan Stanford Publishing).
30. White, R.J., Yoshizawa, N., Antonietti, M., and Titirici, M.-M. (2011). A sustainable synthesis of nitrogen-doped carbon aerogels. *Green Chem.* *13*, 2428. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1gc15349h>.
31. Lu, H., and Zhao, X.S. (2017). Biomass-derived carbon electrode materials for supercapacitors. *Sustain. Energy Fuels*. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7SE00099E>.
32. Sevilla, M., Gu, W., Falco, C., Titirici, M.M., Fuertes, A.B., and Yushin, G. (2014). Hydrothermal synthesis of microalgae-derived microporous carbons for electrochemical capacitors. *J. Power Sources* *267*, 26–32.
33. Vijayan, S.R., Santhiyagu, P., Ramasamy, R., Arivalagan, P., Kumar, G., Ethiraj, K., and Ramaswamy, B.R. (2016). Seaweeds: A resource for marine bionanotechnology. *Enzyme Microb. Technol.* *95*, 45–57.
34. Odoom-Wubah, T., Li, Z., Lin, Z., Tang, T., Sun, D., Huang, J., and Li, Q. (2017). Ascorbic acid assisted bio-synthesis of Pd-Pt nanoflowers with enhanced electrochemical properties. *Electrochim. Acta* *228*, 474–482. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.107>.
35. Palaniappan, P., Sathishkumar, G., and Sankar, R. (2015). Fabrication of nano-silver particles using *Cymodocea serrulata* and its cytotoxicity effect against human lung cancer A549 cells line. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* *138*, 885–890. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.10.072>.
36. Balakrishnan, S., Srinivasan, M., and Mohanraj, J. (2016). Biosynthesis of silver nanoparticles from mangrove plant (*Avicennia marina*) extract and their potential mosquito larvicidal property. *J. Parasit. Dis.* *40*, 991–996.

37. Vijay Kumar, P.P.N., Pammi, S.V.N., Kollu, P., Satyanarayana, K.V. V, and Shameem, U. (2014). Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Boerhaavia diffusa* plant extract and their anti bacterial activity. *Ind. Crops Prod.* *52*, 562–566. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.050>.
38. Stalin Dhas, T., Ganesh Kumar, V., Stanley Abraham, L., Karthick, V., and Govindaraju, K. (2012). *Sargassum myriocystum* mediated biosynthesis of gold nanoparticles. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* *99*, 97–101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.024>.
39. Mahdavi, M., Namvar, F., Ahmad, M., and Mohamad, R. (2013). Green Biosynthesis and Characterization of Magnetic Iron Oxide (Fe₃O₄) Nanoparticles Using Seaweed (*Sargassum muticum*) Aqueous Extract. *Molecules* *18*, 5954–5964. <http://www.mdpi.com/1420-3049/18/5/5954/>.
40. Thirumurugan, A., Aswitha, P., Kiruthika, C., Nagarajan, S., and Christy, A.N. (2016). Green synthesis of platinum nanoparticles using *Azadirachta indica* - An eco-friendly approach. *Mater. Lett.* *170*, 175–178. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.026>.
41. Ramkumar, V.S., Pugazhendhi, A., Prakash, S., Ahila, N.K., Vinoj, G., Selvam, S., Kumar, G., Kannapiran, E., and Rajendran, R.B. (2017). Synthesis of platinum nanoparticles using seaweed *Padina gymnospora* and their catalytic activity as PVP/PtNPs nanocomposite towards biological applications. *Biomed. Pharmacother.* *92*, 479–490. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biopha.2017.05.076>.
42. Venu, R., Ramulu, T.S., Anandakumar, S., Rani, V.S., and Kim, C.G. (2011). Bio-directed synthesis of platinum nanoparticles using aqueous honey solutions and their catalytic applications. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* *384*, 733–738. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.045>.
43. Zou, X., and Zhang, Y. (2015). Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* *44*, 5148–5180. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CS00448E>.
44. Nie, H., Zhang, Y., Zhou, W., Li, J., Wu, B., Liu, T., and Zhang, H. (2014). Nitrogen-containing mesoporous carbon cathode for lithium-oxygen batteries: The influence of Nitrogen on oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta* *150*, 205–210. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.138>.
45. Pérez-Salcedo, K.Y., Alonso-Lemus, I.L., Quintana, P., Mena-Durán, C.J., Barbosa, R., and Escobar, B. (2019). Self-doped *Sargassum* spp. derived biocarbon as electrocatalysts for ORR in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy* *44*, 12399–12408.
46. Liu, H., Li, J., Xu, X., Wang, F., Liu, J., Li, Z., and Ji, J. (2013). Highly graphitic carbon black-supported platinum nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in acidic medium. *Electrochim. Acta* *93*, 25–31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.090>.
47. Garcia, M.A. (2007). Electrocatalizadores a Base De Platino, Cobalto Y Niquel

Preparados Por Aleado Mecanico Y Cvd Para La Reaccion De Reduccion De Oxigeno.

48. Sinjal, C.A., Rompas, R.M., Sumilat, D.A., and Suryanto, E. (2018). Antioxidant and Photoprotective Activity of Brown Seaweed from North Sulawesi Coast. *Int. J. ChemTech Res.* *11*, 121–133.
49. Kannan, S. (2014). FT-IR and EDS analysis of the seaweeds *Sargassum wightii* and *Gracilaria corticata* (red algae). *Int J Curr Microbiol Appl Sci* *3*, 341–351.
50. Vijayaraghavan, G., and Shanthakumar, S. (2015). Efficacy of alginate extracted from marine brown algae (*sargassum* sp.) as a coagulant for removal of direct blue2 dye from aqueous solution. *Glob. Nest J.* *17*, 716–726.
51. Hasché, F. (2012). Activity , stability , and degradation mechanisms of platinum and platinum alloy nanoparticle PEM fuel cell electrocatalysts. Dissertation, 155.
52. Pérez-Salcedo, K.Y., Alonso-Lemus, I.L., Quintana, P., Mena-Durán, C.J., Barbosa, R., and Escobar, B. (2018). Self-doped *Sargassum* spp. derived biocarbon as electrocatalysts for ORR in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy*.
53. Nores-Pondal, F.J., Vilella, I.M.J., Troiani, H., Granada, M., de Miguel, S.R., Scelza, O.A., and Corti, H.R. (2009). Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods. *Int. J. Hydrogen Energy* *34*, 8193–8203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.073>.
54. Hackbarth, F. V., Girardi, F., de Souza, S.M.A.G.U., de Souza, A.A.U., Boaventura, R.A.R., and Vilar, V.J.P. (2013). Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Phaeophyceae) as a natural cation exchanger for cadmium and lead ions separation in aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* *242*, 294–305.
55. Fu, G., Wu, K., Jiang, X., Tao, L., Chen, Y., Lin, J., Zhou, Y., Wei, S., Tang, Y., Lu, T., *et al.* (2013). Polyallylamine-directed green synthesis of platinum nanocubes. Shape and electronic effect codependent enhanced electrocatalytic activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* *15*, 3793. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cp44191a>.
56. Kumar, D., Pandey, L.K., and Gaur, J.P. (2016). Metal sorption by algal biomass: From batch to continuous system. *Algal Res.* *18*, 95–109. <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2016.05.026>.
57. Maciá, M.D., Campiña, J.M., Herrero, E., and Feliu, J.M. (2004). On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media. *J. Electroanal. Chem.* *564*, 141–150.
58. Jerkiewicz, G., Vatankhah, G., Lessard, J., Soriaga, M.P., and Park, Y.S. (2004). Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄ Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements. *Electrochim. Acta* *49*, 1451–1459.
59. Zheng, C., Zhou, X., Cao, H., Wang, G., and Liu, Z. (2014). Synthesis of porous

graphene/activated carbon composite with high packing density and large specific surface area for supercapacitor electrode material. *J. Power Sources* 258, 290–296. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.056>.

60. Masa, J., Batchelor-McAuley, C., Schuhmann, W., and Compton, R.G. (2014). Koutecky-Levich analysis applied to nanoparticle modified rotating disk electrodes: Electrocatalysis or misinterpretation. *Nano Res.* 7, 71–78.
61. Demarconnay, L., Coutanceau, C., and Léger, J.M. (2008). Study of the oxygen electroreduction at nanostructured PtBi catalysts in alkaline medium. *Electrochim. Acta* 53, 3232–3241.
62. Si, F., Zhang, Y., Yan, L., Zhu, J., Xiao, M., Liu, C., Xing, W., and Zhang, J. (2014). *Electrochemical Oxygen Reduction Reaction* (Elsevier B.V.) <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00004-5>.
63. Yuan, X.Z., Song, C., Wang, H., and J., Z. (2010). *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications*.