



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

Soportes electro-catalíticos de carbono sintetizados por medio de plantillas inorgánicas mesoporosas y su evaluación en reacciones de electrodo de una celda de combustible.

Tesis que presenta
Javier Mustieles Diaz-Mercado

En opción al título de
MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México

2021

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Firma: _____

Javier Mustieles Diaz-Mercado

(26-04-21)

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Javier Mustieles Díaz-Mercado titulado Soportes electro-catalíticos de carbono sintetizados por medio de plantillas inorgánicas mesoporosas y su evaluación en reacciones de electrodo de una celda de combustible, fue realizado en la Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Luis Carlos Ordoñez López y la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Energía Renovable de este Centro.

Atentamente



Dr. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Agradecimientos

Se agradece a CONACYT por la beca otorgada con clave 2018-000068-02NACF, al proyecto LENERSE- SENER-CONACYT –254667 por el financiamiento a este proyecto, así como el uso de los equipos RAMAN (CONACYT-253986) y DRX (CONACYT-248090), de igual manera, se agradece al CICY por los cursos impartido y uso de sus instalaciones, así como al laboratorio de electroquímica de la Unidad de Energía renovable. También quisiera agradecer a los técnicos de la Unidad de Energía Renovable del CICY M. C. José Martín Baas por las mediciones de BET y al M. C. Enrique Escobedo Hernández por su apoyo en las evaluaciones en celda de combustible y a Q.I Tanit Toledano Thompson por el apoyo técnico en la obtención de las micrografías SEM. Específicamente quisiera agradecer a mi comité tutorial por su participación y asesoría durante la realización de este proyecto, a mis directores de tesis los Dres. L.C. Ordoñez y D.E. Pacheco, así como a mis asesores la Dra. B. Escobar y la Dra. I. L. Alonso-Lemus.

CONTENIDO	
LISTADO DE TABLAS	iii
LISTADO DE FIGURAS	iii
RESUMEN	vi
ABSTRACT	vii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	3
ANTECEDENTES	3
1.1 PEMFC	4
1.2 VENTAJAS DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE	8
1.3 DESVENTAJAS DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE	8
1.4 CAPA CATALÍTICA	9
1.4.2 DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR	13
1.4.3 LIMITACIONES DE TRANSPORTE DE MASA HACIA LOS SITIOS ACTIVOS DEL CATALIZADOR	14
1.4.4 SOPORTES CATALÍTICOS	15
1.5 TÉCNICA DE NANOMOLDEO	19
1.6 MECANISMO DE SÍNTESIS DE SBA-15	21
1.6.1 AGENTES ENSANCHANTES	22
1.6.2 PRECURSOR DE CARBONO	23
1.7 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO)	24
1.7.1 MECANISMO DE REACCIÓN PARA LA RRO DE CARBONOS DOPADOS CON NITRÓGENO.	25
1.8 TRANSPORTE DE MASA	26
1.9 BLOQUEO DE SITIOS ACTIVOS	27
1.10 JUSTIFICACIÓN	29
1.11 HIPÓTESIS	30
1.12 OBJETIVO GENERAL	30
1.12.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS	30
CAPÍTULO 2	31
METODOLOGÍA	31
2.1 SÍNTESIS DE SBA-15	32
2.1.1 SÍNTESIS DE SBA-15 MODIFICADO POR PH DE SÍNTESIS.	33
2.1.2 SÍNTESIS DE SBA-15 MODIFICADO POR AGENTE ENSANCHANTE.	34

2.2 DESTILACIÓN DE PIRROL	34
2.3 DESTILACIÓN DE ANILINA	35
2.6 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Pt/OMC'S	36
2.7 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS	37
2.8 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	37
2.8.2 EVALUACION DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO.	38
2.8.3 EVALUACIÓN EN CELDA COMPLETA.	39
2.9 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA	39
2.9.1 CARACTERIZACIÓN TEXTURAL POR FISISORCIÓN DE N ₂	39
2.10 CARACTERIZACIÓN POR DRX	41
2.11 ESPECTROSCOPIA RAMAN	42
2.12 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	42
CAPÍTULO 3	43
RESULTADOS	43
3.1 CARACTERIZACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.	43
3.2 RESULTADOS RAMAN	47
3.3 RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE LOS CATALIZADORES	49
3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	52
3.4.1 SEM C _{SBA-PPy} y C _{SBA-PANI}	53
3.4.2 SEM C _{SBA-En-PPy} y C _{SBA-En-PANI}	53
3.4.3 SEM C _{SBA-pH-PPy} y C _{SBA-pH-PANI}	54
3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.	56
3.6 EVALUACIÓN DE LA RRO POR ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO (RDE).	61
3.6.1 ANÁLISIS DE LA RRO CON EL MATERIAL DE REFERENCIA Pt/C _{Vulcan}	63
3.6.2 ANÁLISIS DE RRO CON LA SERIE Pt/C _{SBA} :	63
3.6.3 ANÁLISIS DE RRO CON LA SERIE Pt/C _{SBA-pH} :	64
3.6.4 ANÁLISIS DE RRO CON LA SERIE Pt/C _{SBA-En} :	65
3.7 PRUEBAS DE CELDA COMPLETA	68
CONCLUSIONES	73
BIBLIOGRAFÍA	75

LISTADO DE TABLAS

- Tabla 1.1 Área superficial y tamaño de partícula de los negros de humo empleados regularmente como soportes catalíticos. 15
- Tabla 1.2 Distintas rutas de la RRO en medios ácido y básico. 24
- Tabla 2.1 Soportes de carbono mesoporoso ordenados obtenidos a partir de del uso de diferentes plantillas y precursores de carbono 36
- Tabla 2.2 Catalizadores Pt/OMC preparados 37
- Tabla 3.1 Propiedades texturales de los materiales sintetizados. 44
- Tabla 3.2 Relación ID/IG de los distintos materiales preparados con la plantilla SBA-15 y con los diferentes precursores de carbono. 49
- Tabla 3.3 Parámetros obtenidos a partir del espectro DRX para Pt (111). 52
- Tabla 3.4 Área electro-activa obtenida por carga de desorción de hidrógeno para los catalizadores sintetizados, así como el catalizador comercial. 60
- Tabla 3.5 Potenciales y sobrepotenciales de inicio obtenidos. 62
- Tabla 3.6 Número de electrones calculado para los catalizadores en la RRO. 67
- Tabla 3.7 Parámetros de corrosión obtenidos a partir del gráfico de Tafel (vs SCE). 68

LISTADO DE FIGURAS

- Figura 1.2 Celdas de combustible. 5
- Figura 1.3 Diagrama del ensamble EME. 6
- Figura 1.5 Zonas que componen la capa catalítica 11
- Figura 1.6 Curva de polarización para la RRO con Pd/C, Pt/C comerciales, y Pd₃Fe/C. Con velocidad de barrido de 10 mV/s, a temperatura ambiente, con una carga metálica de 10 µgcm⁻² [14]. 13
- Figura 1.7 Bloqueo de sitios activos. 14
- Figura 1.8 Proceso de nanomoldeo de carbón mesoporoso ordenado (OMC) por medio de plantillas de SBA-15, obtenido a partir de piridina. 19
- Figura 1.9 Esquema del proceso de síntesis de la SBA-15. 20
- Figura 1.10 Estructura del 123-P-block. 21
- Figura 1.12 Rutas de la RRO [45]. 25

Figura 1.13 Esquema de las posibles rutas de la RRO en materiales de carbono dopados con N [48]. 26

Figura 2.1 Diagrama de descripción de la metodología 31

Figura 2.2 Disolución del surfactante en medio ácido 32

Figura 2.3 Incorporación del precursor de sílice a las micelas. 33

Figura 2.4 Filtrado y lavado de SBA-15. 33

Figura 2.5 Sistema de destilación de pirrol 34

Figura 2.7 a) Tipos de isoterma de adsorción. b) Tipos de histéresis y forma de poro correspondiente [58]. 40

Figura 3.2 Isotermas de adsorción de los materiales sintetizados. 44

Figura 3.3 Isotermas de adsorción de los materiales Pt/C_{SBA-X-PPy}. 45

Figura 3.4 Isotermas de adsorción de los materiales Pt/C_{SBA-X-PANI}. 46

Figura 3.5 Isotermas de adsorción de los materiales Pt/C_{SBA-X-Glu}. 47

Figura 3.6 Espectro Raman de catalizadores preparados con las plantilla SBA-15 y diferentes precursores de carbón. 48

Figura 3.7 Espectro DRX de los soportes sintetizados a partir de la plantilla de SBA-15. 50

Figura 3.8 Patrón de difracción de rayos X de nanoparticulas de Pt [63]. 50

Figura 3.9 Espectro DRX de los catalizadores sintetizados a partir de las plantillas de SBA-15. 51

Figura 3.10 SEM de las muestras C_{SBA-PPy} y C_{SBA-PANI} a x5,000 y x25,000 aumentos 53

Figura 3.11 SEM de las muestras C_{SBA-En-PPy} y C_{SBA-En-PANI} 54

Figura 3.12 SEM de las muestras C_{SBA-pH-PPy} y C_{SBA-pH-PANI} 55

Figura 3.13 Voltamperograma del catalizador comercial Pt/Vulcan 57

Figura 3.15 Grupos carboxilo, hidroxilo y quinona terminales de la superficie del soporte de carbono. 58

Figura 3.16 Voltamperograma de catalizadores de Pt soportados en OMC's sintetizados a partir de la plantilla de SBA-15, así como del catalizador de referencia Pt/Vulcan comercial. 58

Figura 3.17 Voltamperograma de catalizadores soportados en soportes C_{SBA-pH}, así como referencia del catalizador comercial Pt/Vulcan. 59

Figura 3.18 Voltamperograma de catalizadores Pt/C_{SBA-En}, así como referencia del catalizador comercial Pt/C_{Vulcan}. 60

Figura 3.19 LSV de los catalizadores sintetizados 61

Figura 3.20 LSV de catalizador Pt/Vulcan. 63

Figura 3.21 LSV de catalizadores Pt/C_{SBA} 64

Figura 3.22 LSV de catalizadores Pt/C_{SBA-pH} 65

Figura 3.23 LSV de catalizador Pt/C_{SBA-En-Glu} 66

Figura 3.24 Curva de Tafel 20 mV/s en medio H₂SO₄ 0.5 M a 2100 RPM. 67

Figura 3.25 Densidad de corriente obtenida durante un barrido de potencial a 10 mV/s de Pt/C_{Vulcan} 69

Figura 3.26 Densidad de corriente obtenida durante un barrido de potencial a 10 mV/s de catalizadores obtenidos a partir de PPy 70

Figura 3.27 Densidad de corriente obtenida durante un barrido de potencial a 10 mV/s de catalizadores obtenidos a partir de PANI 71

Figura 3.28 Densidad de corriente obtenida durante un barrido de potencial a 10 mV/s de catalizadores obtenidos a partir de Glu 72

RESUMEN

En este trabajo se prepararon soportes de carbono utilizando una plantilla inorgánica para favorecer una estructura ordenada y con mejores propiedades texturales con respecto a negros de humo como Vulcan®. Como plantilla inorgánica se utilizó el material mesoporoso SBA-15, así como versiones tratadas de este material. Como precursores de carbono se utilizaron polipirrol, polianilina, y D-glucosa, buscando determinar el efecto del precursor en la distribución de sitios activos, así como en las propiedades texturales. Los materiales obtenidos se utilizaron como soporte de Pt y la actividad de los catalizadores se evaluó para la reacción de reducción de oxígeno. Los catalizadores obtenidos presentaron algunas de las características deseadas en las diversas pruebas electroquímicas realizadas, como mayor resistencia a la corrosión, y áreas electroactivas más altas. Además, el catalizador Pt/C_{SBA-pH-PANI} mostró densidades de potencia mayores al Pt/C_{Vulcan} bajo potenciales de operación de celda.

ABSTRACT

In this work, this problem will be addressed by making carbon structures using inorganic templates to give them an ordered structure with textural properties better than does of Vulcan® carbon. SBA-15, as well as the two modified versions of it were used as an inorganic template. Polypyrrole, Polyaniline, and D-glucose were chosen as carbon precursors to analyze the difference in active sites and textural properties. The obtained materials were used as catalytic support for Pt nanoparticles, and its catalytic activity for the oxygen reduction reaction was evaluated. This supported catalysts yielded some of the desired characteristics when analyzed like higher resistance to corrosion or a higher electro active area. Also, in the case of Pt/C_{SBA-pH-PANI} we obtained higher power densities than Pt/C_{Vulcan} while under cell operation potentials.

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible (FC por sus siglas en inglés) son un tipo de celda electroquímica que permiten transformar energía química en energía eléctrica (Figura 1). A diferencia de otras celdas electroquímicas, las celdas de combustible son sistemas abiertos, ya que requieren la constante alimentación de reactantes para su funcionamiento.

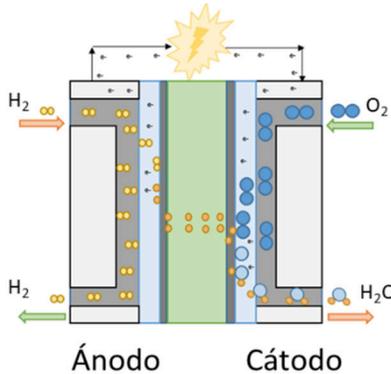
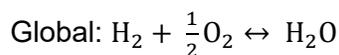
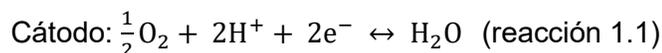


Figura 1 Diagrama de una celda de combustible.

Existen diversos tipos de celdas de combustible según los reactivos que se utilicen como combustible y agente oxidante, los cuales serán expuestos con mayor detalle más adelante. En este trabajo nos enfocaremos en las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico o PEMFC (por siglas en inglés). Estas celdas utilizan como combustible H₂ y O₂ como agente oxidante, y operan a temperaturas relativamente bajas (60 a 90 °C), lo que las convierte en una buena opción para la generación de energía en vehículos, así como bancos de potencia eléctrica portátil [1].

Las reacciones electroquímicas que se llevan en la celda de combustible son la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) y la reacción de reducción de oxígeno (RRO), las cuales son descritas a continuación:



Durante la operación de la celda, el hidrógeno es oxidado en el ánodo, donde se producen protones y electrones (HOR). Los protones generados viajan a través de la membrana hasta

alcanzar la capa catalítica del cátodo, mientras que los electrones se mueven a través del circuito eléctrico externo a la celda debido a la diferencia de potencial entre los electrodos. Cuando ambos alcanzan el cátodo, el oxígeno que se encuentra en contacto con este, es reducido por los protones y electrones para formar agua (RRO), como se observa en la Figura 1 y se describe en la reacción 1 [1].

Actualmente, la viabilidad de la implementación de estos sistemas a gran escala se ve limitada por diversos factores, entre los que se encuentran: el elevado precio de los catalizadores, las pérdidas internas de energía eléctrica producto de diversos fenómenos resistivos, o incluso la inaccesibilidad de las especies reactivas a sitios catalíticos causada por las características texturales de los materiales empleados en el diseño de la celda [1].

En el presente trabajo se pretende atacar este último punto, es decir, los problemas del transporte de masa de las especies reactantes hacia los sitios catalíticos. Para esto, se diseñaron una serie de soportes catalíticos de carbono a partir de la técnica de nanomoldeo, donde se utilizó como plantillas inorgánicas el material Santa Barbara Amorphous-15 o SBA-15 y 2 versiones modificadas de este material. Para observar el efecto que tiene el precursor de carbono sobre el producto final, se emplearon como fuente de carbono polipirrol, polianilina y D-glucosa. Esto con el fin de generar una estructura de carbono que permita que las especies involucradas migren fácilmente hasta los sitios catalíticos. De igual manera, se espera que la estructura del carbono no sufra deformaciones significativas después del proceso de prensado del ensamble electrodo-membrana-electrodo o EME.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

A principios del siglo XVIII el científico británico Humphrey Davy, quien se dedicaba al estudio de la electrólisis, comenzó a sentar las bases para lo que hoy conocemos como celdas de combustible con su celda de carbón y ácido nítrico. Para 1839, el químico alemán Christian Schönbein y su colega galés William Grove profundizaron en los estudios de Davy y publicaron un artículo sobre los principios de la celda de combustible, donde describían un sistema que utilizaba hidrógeno como combustible y oxígeno como agente oxidante, utilizando electrodos de zinc y platino, y una disolución de ácido sulfúrico como electrolito [6] .

Fue hasta 1889 que Charles Langer y Ludwig Mond acuñaron el término “celda de combustible”. Ellos diseñaron una celda que utilizaba electrodos delgados de Pt y materiales porosos impregnados con una disolución de ácido sulfúrico, así como aire y gases de carbón como reactantes, con un diseño de celda que comienza a semejarse al de una celda moderna, obteniendo una corriente de 0.6 A/m^2 a un potencial de 0.73 V . Al mismo tiempo, Charles Wright diseñó una celda similar y comenzó a notar las limitaciones que estos sistemas tenían debido a la tecnología de la época, donde se tenían pérdidas de gas, así como pérdidas de energía por activación, y llegó a la conclusión de que incluso con cantidades considerables de Pt estos sistemas no serían económicamente viables [6].

Para la década de los 30's del siglo XX, Francis Bacon, profesor de la Universidad de Cambridge, modificó el sistema propuesto por Langer y Mond para crear la primera celda de combustible alcalina (AFC), con un electrolito de KOH y electrodos de níquel. Para principios de la década de los 60's ya había perfeccionado este diseño con un sistema capaz de generar 5 kW de potencia (Figura 1.1).

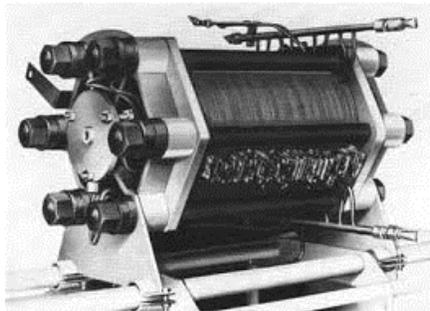


Figura 1.1 Celda de Bacon de 5 kW.

Al mismo tiempo, la NASA con colaboración de General Electric comenzaron a trabajar en el diseño de nuevas celdas de combustible para su uso en las misiones espaciales, lo que dio lugar a la primera PEMFC, al perfeccionar esta tecnología depositando Pt directamente sobre la membrana. Este diseño fue implementado por NASA a mediados de los 60's en el programa espacial Gemini. Años más tarde, AFC's de 1.5 kW fueron utilizadas en el programa Apollo para la generación de energía y agua potable en las misiones espaciales. Esta tecnología fue perfeccionada hasta alcanzar sistemas de 12 kW para su utilización en el transbordador espacial. Para finales de la década de los 60's y con la preocupación de una crisis petrolera, el interés en estos dispositivos aumentó, lo que llevó a compañías como General Motors y Shell a buscar alternativas con los primeros prototipos de carros impulsados por celdas de combustible, así como el desarrollo de las primeras celdas de combustible alcohol (metanol) directo o DMFC [6].

Durante las siguientes décadas comenzaron a surgir diferentes avances en el área de las celdas de combustible, desde mejoras en el diseño de los catalizadores, hasta el diseño de los canales de platos bipolares, o nuevos materiales para membranas.

Hoy en día las celdas de combustible se clasifican dependiendo del tipo de combustible, temperatura o del electrolito que utilizan:

AFC: Celdas de combustible alcalinas

PEMFC: Celdas de combustible tipo PEM (membrana de intercambio protónico)

PAFC: Celdas de combustible de ácido fosfórico

SOFC: celda de combustible de óxidos sólidos

DEFC y DMFC (DAFC): Celdas de combustible de etanol y metanol directo

1.1 PEMFC

Para entender mejor los problemas que pueden surgir al trabajar con estos sistemas, primero es necesario comprender la estructura y funcionamiento de una PEMFC (Figura 1.2). Estos dispositivos se componen de manera general por el ensamble electrodo-membrana-electrodo (EME), sellos, y las placas bipolares.

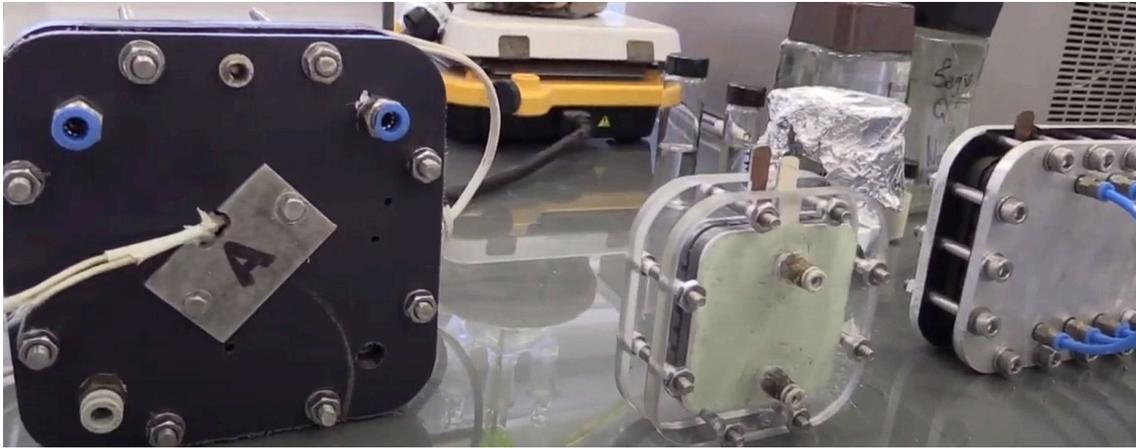


Figura 1.2 Celdas de combustible.

Las placas bipolares forman el extremo de las celdas de combustible, y se encuentran también en el interior de los sistemas de celdas apiladas, ya que sirven como colectores de corriente o punto de contacto entre una celda y otra. Sus funciones son: distribuir de manera uniforme y constante los gases u otros reactantes sobre la superficie de la capa difusora, facilitar la salida del agua u otros productos de la reacción de la celda, mantener un buen contacto eléctrico entre las celdas. Los platos bipolares deben fabricarse con materiales altamente conductores, con una buena resistencia mecánica y a la corrosión. También es importante que los materiales empleados en su fabricación deben ser poco porosos y evitar las fugas de reactantes [3].

Para que un material se considere viable para emplearse como placa bipolar debe satisfacer las siguientes especificaciones: una resistencia eléctrica menor a $0.01 \Omega \text{ cm}^2$, una permeabilidad de hidrógeno menor a $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{s cm}^2$, una velocidad de corrosión menor a 0.016 mA/cm^2 , resistencia mecánica mayor a 151.7 kPa , así como la mayor conductividad térmica posible [3].

Debido a todas las características con las que debe cumplir el material para los platos bipolares, estas pueden llegar a significar cerca del 45% del costo final de la celda, además de comprender cerca del 80% de su peso [3].

Actualmente los platos bipolares suelen ser de grafito, metales, metales con recubrimientos, y composites poliméricos, cada uno con sus ventajas y desventajas, que van desde el costo hasta su resistencia a la corrosión [3].

El ensamble electrodo-membrana-electrodo (EME) (Figura 1.3) se compone de un conjunto de elementos con distintas funciones cada uno de ellos. El primero de estos es la capa difusora de reactantes, la cual tiene la función de distribuir de manera homogénea los reactantes sobre la capa catalítica, de manera que la mayor cantidad de reactivo reaccione. Además, esta capa

difusora debe permitir la salida efectiva de los productos de reacción (agua líquida) fuera de la celda, mientras se permite el paso de electrones por sus características conductoras [4]. Esta capa difusora suele ser de hojas de papel carbón que se encuentran parcialmente recubiertas de politetrafluoroetileno (PTFE) para concederle características hidrofóbicas al material y prevenir condensación efectiva de agua, ya que, a medida que sus poros se van llenando de agua, aumenta su resistencia debido a que el coeficiente de difusión de los gases reactantes disminuye exponencialmente con la cantidad de agua en el medio; además, si se inundara la capa catalítica, esto impediría que los gases reactantes alcanzaran los sitios activos fácilmente.

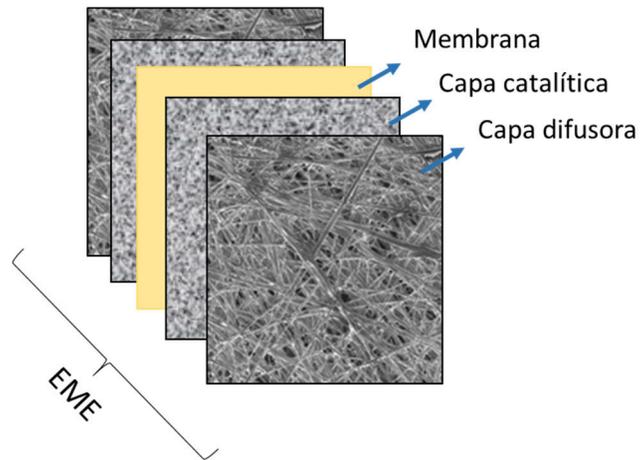


Figura 1.3 Diagrama del ensamblaje EME.

La capa catalítica, la cual suele estar compuesta de un catalizador heterogéneo soportado, usualmente Pt/carbono Vulcan XC72R® que es el materia más activo para las reacciones de oxidación de hidrógeno o reducción de oxígeno en condiciones ácidas. Las propiedades texturales del soporte, así como el tamaño y distribución de las nanopartículas Pt son factores fundamentales para mitigar las pérdidas ocasionadas por transporte de masa, lo cual será expuesto más adelante en la sección “Limitaciones de transporte de masa hacia los sitios activos del catalizador”, de igual manera, se expondrá con mayor detalle la función de los catalizadores en la sección “Catalizador (Fase activa)”.

Por último, el componente del EME que funciona como electrolito es la membrana de intercambio protónico, como su nombre lo indica, permite la migración de iones hidronio por medio de la interacción con los grupos sulfónicos que se encuentran en los extremos de las cadenas poliméricas que la componen. El material más utilizado de manera comercial para estas membranas es el copolímero de ácido tetrafluoroetileno-perfluoro-3,6-dioxa-4-metil-7-

octenosulfónico, conocido comercialmente como Nafion® (Figura 1.4), ya que, debido a sus características, presenta un buen rendimiento durante extensos periodos de tiempo de operación (10 mil horas en promedio) [5].

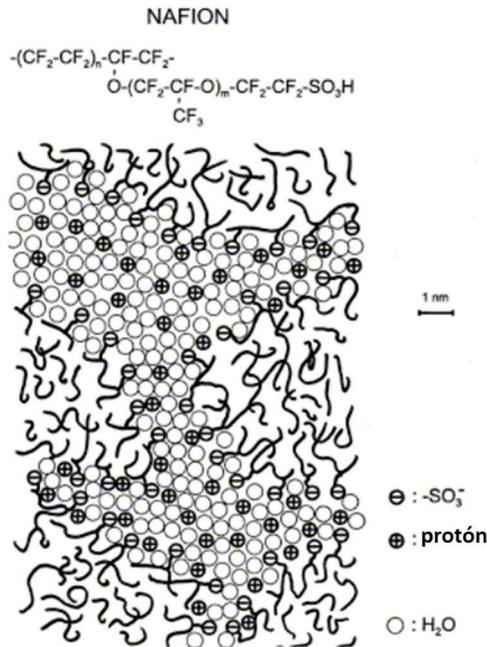


Figura 1.4 Estructura del Nafion® [2].

La membrana de Nafion® es capaz de conducir los protones generados en el ánodo al cátodo gracias a las cadenas poliméricas con grupos sulfónicos. Mientras que el interior de la membrana (teflón) es hidrofóbico, las cabezas de las cadenas con ácido sulfónico son hidrofílicas (Figura 1.4). Al absorber agua estas permiten el libre movimiento de los protones por el mecanismo de Grotthuss (movimiento por formación de ion hidronio H₃O⁺) [1].

Para celdas de combustible cuya temperatura de operación supera los 100 °C se debe buscar otras alternativas al Nafion® o modificar este material para evitar su degradación o la disminución de su conductividad protónica.

Estas membranas suelen tener un espesor entre las 50 y 180 micras, y en algunos casos el catalizador es depositado directamente sobre ellas [5].

Estos son a grandes rasgos los componentes de una PEMFC, y algunos de estos serán descritos más a detalle en el presente trabajo, con el fin de profundizar su operación y en las características deseadas para el adecuado funcionamiento de la celda; así como ayudar a entender la relevancia

que tienen la investigación y desarrollo de nuevos materiales para acercar estos dispositivos a la viabilidad comercial.

1.2 VENTAJAS DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

Una de las principales ventajas que presentan las celdas de combustible, es que a diferencia de los motores de combustión interna, estas aprovechan la energía química para transformarla directamente a energía eléctrica, y por ello, tienen el potencial de ser mucho más eficientes. Además, por esta razón, estos sistemas pueden ser confiables y duraderos debido a la ausencia de partes móviles, las cuales ocasionan pérdidas por calor, así como desgaste de los materiales con el tiempo; igualmente esto nos permite tener una operación del sistema silenciosa [7].

Otra de las ventajas es la reducción en las emisiones de productos de reacción indeseados debido a la alta eficiencia de estos sistemas y, debido a la naturaleza de las reacciones que ocurren en sus electrodos, estas emisiones suelen limitarse a H_2O y CO/CO_2 [7].

Para la operación de las celdas de combustible se requiere la constante alimentación del combustible al ánodo y oxígeno (usualmente del aire) al cátodo. Son sistemas modulares que pueden escalarse para ser utilizadas en diferentes aplicaciones, desde sistemas de la carga de celulares, hasta plantas de energía eléctrica. Debido a que el combustible es hidrógeno, las celdas suelen tener una densidad energética mayor a la de otras técnicas en el mismo rango de costo y eficiencia, y no dependen de tiempos de recarga ya que estas dependen directamente del flujo de combustible [7].

1.3 DESVENTAJAS DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

A pesar de las muchas ventajas que presentan las celdas de combustible sobre los dispositivos de combustión interna y las baterías, también tiene desventajas. La primera de estas es el costo elevado de sus componentes entre ellos el catalizador. Otra de las desventajas es el almacenamiento y transporte del combustible hidrógeno, ya que se presentan varias complicaciones [7].

Otros problemas surgen a partir de las condiciones de operación, ya que para su correcto funcionamiento las celdas de combustible dependen de factores como temperatura y presión de operación, así como flujo y humedad de los reactantes.

Las celdas pueden ser operadas a presión ambiental, y aumentan su rendimiento a medida que se incrementa la presión del combustible. Pero esto es un problema debido al consumo energético que representa presurizar al hidrógeno. Además, cambiar la presión del combustible cambia la forma en que el agua se distribuye por los canales de la celda.

Debido a que el calor es un subproducto de la reacción electroquímica, se debe considerar en el diseño de la celda mecanismos para transferirlo hacia fuera de esta. Además, la temperatura de operación, como describe la ecuación de Nernst, tiene un efecto directo sobre el potencial de la celda. A temperaturas más altas podemos obtener una mayor eficiencia, sin embargo, para el caso de las PEMFC debido a las características de la membrana, la temperatura máxima de operación es de 90 °C para evitar que el agua de la membrana se evapore. También es importante mencionar que los procesos de corrosión pueden acelerarse por temperaturas altas de operación en condiciones ácidas.

1.4 CAPA CATALÍTICA

La capa catalítica es el área del ensamble EME donde se llevan a cabo las reacciones (ya sea oxidación o reducción), esta se compone por fases activas basadas en metales nobles como platino, iridio, o rutenio (entre otros), o aleaciones de estos y otros metales. El elevado precio de estos metales hace necesario el maximizar su área expuesta con el fin maximizar su eficiencia. Es por esto que hoy en día la práctica estándar es utilizar un material conductor, con propiedades texturales tales que pequeñas partículas de la especie catalítica puedan ser depositadas sobre este material, para aprovechar al máximo el área de contacto entre el catalizador y los reactantes [8].

Usualmente la proporción entre estos metales y el soporte catalítico, oscila entre el 5 y 60% del peso total de la muestra, dependiendo del caso específico de estudio. Estos metales suelen ser depositados sobre el soporte por distintos métodos, sin embargo, uno de los métodos más comunes para la obtención de nanopartículas de Pt soportadas, es el método de impregnación por reducción con NaBH_4 utilizando el ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6) como precursor de Pt. Este método puede complementarse con la adición de etilenglicol a distintas concentraciones y temperaturas para controlar el tamaño de nanopartícula obtenido, así como mejorar su dispersión sobre el soporte [9].

Existen otros métodos de deposición de la fase activa sobre el soporte, dependiendo tanto del soporte, como de la fase activa empleada. El método de adsorción por ejemplo, toma provecho

de especies que necesitan iones para compensar su carga y utilizar esto como sitio de anclaje para la fase activa. La mayor parte de los soporte óxidos sufren de cambios superficiales (protonación o desprotonación) dependientes del pH al estar expuestos a una disolución. Estos pueden tener una tendencia a la adsorción de cationes, aniones, o incluso ambos (cationes en medio básico y aniones en ácido), esto dependerá de su punto isoeléctrico así como pH. Es tomando en cuenta estos parámetros que se puede tomar provecho de las condiciones del sistema para anclar al catalizador sobre la superficie del soporte por interacciones electrostáticas [10].

Otro de estos métodos es el de deposición-precipitación propuesta por Geus y colaboradores [11], como su nombre lo indica, este método se basa en dos fenómenos: El primero que es la formación de un sólido a partir del seno de la disolución, conocido como precipitación; y el segundo que es la interacción entre las partículas de este precipitado y la superficie del material empleado como soporte, que es la deposición. Para este método, inicialmente se crea una disolución de las sales precursoras de la fase activa en proporción a la cantidad que se quiere depositar. Posteriormente, se agrega a la disolución un agente alcalino para generar precipitados. Es importante que esta precipitación sea controlada, ya que de lo contrario contaremos con fase activa depositada fuera de los poros del material.

Para lograr que la precipitación sea controlada, Geus y colaboradores sustituyeron la adición de un agente alcalino, por un proceso de hidrólisis de urea. Una vez adicionada la sal precursora, se añade urea a la disolución, la cual es soluble en agua y se descompone a temperaturas arriba de los 90°C. Posteriormente el sistema es sometido a un proceso de hidrólisis, donde podremos mantener concentraciones de iones hidroxilo uniformes, tanto en el seno de la solución, como en los poros del soporte. Debido al proceso de electrólisis, la concentración de iones hidroxilo será mayor en la zona de los poros del soporte, por lo que el proceso de precipitación ocurrirá mayormente en esta zona [11].

La viabilidad de cada uno de los métodos que pueden emplearse para la deposición de la fase activa sobre el soporte, dependerá tanto de las propiedades de la sal precursora, como las del soporte. Por ejemplo, en el caso del método por deposición-precipitación, se tienen buenos resultados para la deposición de metales como Au y Pt, sin embargo grupos como el de Cellier y colaboradores [12] han reportado que para la deposición de Pt, es necesario cambiar la sal precursora de H_2PtCl_6 (sal usualmente utilizada para la deposición de Pt) a $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$, ya que el H_2PtCl_6 forma $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ que es soluble en medio alcalino.

Una vez que la fase activa es depositada sobre un soporte, existen 3 zonas que formarán la capa catalítica (Figura 1.5). La zona A, donde el soporte es expuesto al medio y puede ser oxidado en presencia de oxígeno a distintos potenciales. La zona B, donde existe la interacción entre los depósitos metálicos y el medio, la cual será descrita más a detalle en el apartado “Catalizador (Fase activa)”. Por último, la zona C, donde se presentan interacciones entre el soporte y la fase activa, a ciertos potenciales esta zona puede ser erosionada disminuyendo el área electro-activa del electro catalizador [8].

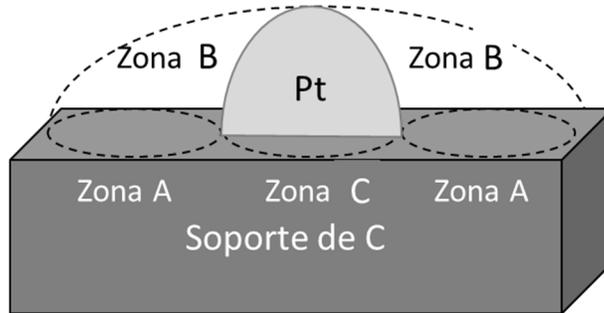


Figura 1.5 Zonas que componen la capa catalítica

Para su aplicación en celda de combustible, estos materiales catalíticos suelen prepararse en forma de tinta, la cual suele depositarse sobre un papel o tela conductora que contribuirán a la difusión uniforme de los gases. Una vez hecho el depósito, este papel impregnado pasa a una etapa de prensado y calentamiento a condiciones de entre 196 y 19,614 kPa y una temperatura de entre 120 y 195°C con el fin de favorecer el contacto y la unión entre las capas catalíticas del ánodo y cátodo con la membrana.

1.4.1 CATALIZADOR (FASE ACTIVA)

Los catalizadores son especies que al estar en contacto con los reactivos les permite a estos tomar rutas energéticas alternativas para llevar a cabo la reacción. Estas nuevas rutas tienen nuevos estados de transición con energías de activación más bajas al estado de transición que debe superarse si no hubiera un catalizador. La presencia de estos estados de transición es posible gracias a la interacción electrónica o por procesos de adsorción-desorción entre la superficie del catalizador y los reactivos.

Usualmente los catalizadores empleados en celdas de combustible son metales preciosos y costosos como el platino, lo que impacta en su escalamiento a nivel comercial. A pesar de solo ocupar menos del 0.1% del volumen de la celda, este puede representar más del 25% del costo

total. Es por esto que en las últimas décadas el diseño de los catalizadores ha cobrado gran importancia [13].

Con los avances realizados gracias al estudio en nanotecnologías, hoy en día es posible diseñar nanopartículas de estos metales de manera que se pueda aumentar drásticamente el área superficial. Debido a que la catálisis es un fenómeno superficial, esto permite utilizar una cantidad mucho menor del metal y así reducir el costo. También se están estudiando nuevos soportes para depositar estas fases metálicas activas sobre ellos, de manera que se facilite el transporte de masa a los sitios activos.

La meta fundamental del estudio de catalizadores, es el generar materiales con una actividad alta, una buena selectividad hacia los productos deseados, estabilidad térmica y ante la corrosión, y que sean de bajo costo. Esto se puede lograr a través de una buena selectividad de los materiales que lo conforman, los procesos de síntesis y las condiciones de operación [13].

En el caso de las PEMFC el catalizador por excelencia suele ser el Pt/C debido a su alta actividad catalítica tanto para la RRO como la ROH, su estabilidad a las condiciones ácidas de operación de la celda, y su resistencia a la corrosión. Sin embargo, el elevado costo de este material ha impulsado la búsqueda de alternativas sin comprometer la actividad a un costo reducido.

Para esto, la investigación se ha dividido en 2 ramas principales, catalizadores metálicos del grupo del Pt (óxidos, aleaciones, y nanopartículas de Ni, Pd, y Pt), y aquellos basados en metales de transición. Estos catalizadores libres de platino suelen estar compuestos de compósitos de metales de transición, y aunque han demostrado buena actividad para la RRO la cantidad de catalizador utilizada es muy alta a comparación de aquellos catalizadores del grupo del Pt.

Dentro de los catalizadores del grupo del Pt, el Pd ha demostrado ser una opción interesante cuando se encuentra en aleaciones con metales de menor costo. Por ejemplo, Shao y colaboradores [10] sintetizaron catalizadores de Pd₃Fe/C cuya actividad ante la RRO supera tanto la del Pd/C como la del Pt/C (Figura 1.6).

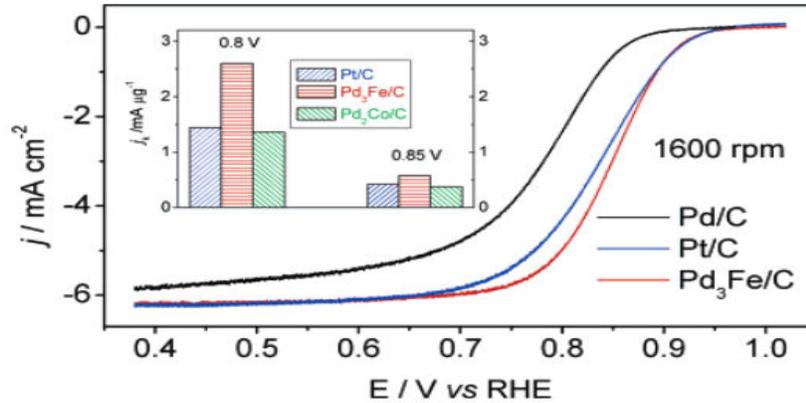


Figura 1.6 Curva de polarización para la RRO con Pd/C, Pt/C comerciales, y Pd₃Fe/C. Con velocidad de barrido de 10 mV/s, a temperatura ambiente, con una carga metálica de 10 μgcm^{-2} [14].

De igual manera, Martínez y colaboradores lograron sintetizar catalizadores de PdCo/C que presentan actividades para la RRO mayores a las del Pd/C [15].

1.4.2 DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

Uno de los problemas principales de la catálisis heterogénea es el envenenamiento o desactivación de la fase activa, la cual se puede dar tanto por fenómenos físicos como químicos, reduciendo la actividad del catalizador. En el caso de los fenómenos químicos, se encuentra la quimisorción de impurezas o intermediarios de reacción sobre la superficie de la fase activa. Estas impurezas pueden bloquear como tal el sitio activo, o bien, generar un impedimento estérico o electrónico que evita que las especies puedan interactuar con la fase activa. También pueden cambiar las propiedades químicas de la fase activa reaccionando con esta para crear nuevas especies, generando un cambio permanente en las características del catalizador [16].

Dentro de los fenómenos físicos existen muchas posibilidades dependiendo de las propiedades del sistema, estos pueden ir desde la sinterización de las partículas de la fase activa, hasta cambios en la estructura de las fases cristalinas de la fase activa o el soporte, o incluso el bloqueo de los poros por la formación de depósitos de alguna especie sobre este [16].

En el caso de las celdas de combustible existen diversas especies que pueden desactivar al catalizador, como son: el monóxido y dióxido de carbono, dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, ácido sulfhídrico, entre otros; los cuales pueden provenir directamente del aire (utilizado como

fuelle de oxígeno), de utilizar combustibles de baja pureza, o incluso de la degradación del soporte catalítico [17].

1.4.3 LIMITACIONES DE TRANSPORTE DE MASA HACIA LOS SITIOS ACTIVOS DEL CATALIZADOR

Debido al elevado costo de los metales nobles empleados para la catálisis en una celda de combustible, no es económicamente viable utilizar catalizadores que consistan exclusivamente de estos materiales, sino que pequeñas partículas de metales como el Pt son dispersas sobre la superficie de un material poroso y conductor, el soporte catalítico.

Inicialmente el hidrógeno es alimentado del lado del ánodo, este se difunde a través de la capa difusora hasta llegar a la capa catalítica anódica. Una vez ahí, este es oxidado para liberar protones y migrar a través de la membrana, mientras que los electrones migran a través de las estructuras conductoras que conforman la celda, hasta que ambos alcanzan la capa catalítica del cátodo. A medida que el oxígeno es alimentado del lado del cátodo y se difunde hasta alcanzar la capa catalítica, este va siendo reducido para formar agua.

Sin embargo, a medida que los gases se mueven a través de la capa difusora y la capa catalítica, el flujo de estos puede verse restringido. Para que el catalizador pueda ser aprovechado al máximo, es importante que los poros del soporte donde se encuentran los sitios catalíticos no se encuentren bloqueados (Figura 1.7).

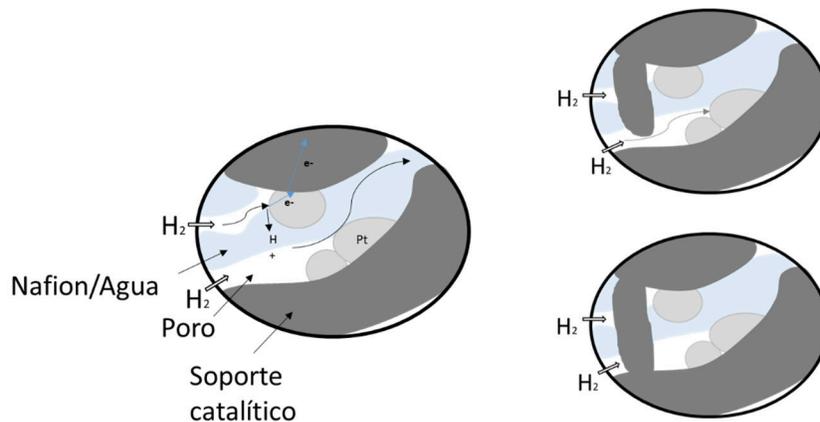


Figura 1.7 Bloqueo de sitios activos.

Estos bloqueos pueden surgir por deformaciones en la estructura del soporte catalítico, tras el prensado del ensamble EME donde las cadenas de poliméricas fluorocarbonadas bloquean físicamente la entrada de los poros donde se encuentran los sitios activos, o bien por falta o exceso de agua en el ensamble EME, donde la falta de agua no permite que los protones se muevan por medio del mecanismo de Grotthuss del ánodo a la membrana, y de la membrana al cátodo; mientras que el exceso evita que el H₂ gaseoso pueda alcanzar los sitios activos. Es el balance de estos 3 factores (conductividad iónica, conductividad eléctrica, y porosidad) lo conforma como tal el sitio activo, y se conoce como frontera de triple fase (TPB); y fuera de estos sitios que cumplen con estas condiciones de frontera las reacciones requeridas para el funcionamiento de la FC no se llevarán a cabo.

1.4.4 SOPORTES CATALÍTICOS

Como ya se mencionó anteriormente, para aprovechar al máximo el área expuesta de la fase activa, esta se deposita sobre materiales que sean buenos conductores eléctricos, tolerantes al medio ácido, que no reaccionen con el combustible y tengan grandes áreas para dispersar a la fase activa y tener la mayor cantidad de sitios activos disponibles [18]. Estos soportes pueden o no contar con propiedades catalíticas por si solos.

Regularmente la mayor parte de la literatura compara sus resultados de actividad contra Pt soportado en negros de humo como son el Denka Black o Vulcan XC-72 (el más utilizado). Existen muchos negros de humo diferentes cuyas características fueron reportadas por Wang y colaboradores como se muestra en la Tabla 1.1 [19].

Tabla 1.1 Área superficial y tamaño de partícula de los negros de humo empleados regularmente como soportes catalíticos.

Tipo de negro de humo	Área superficial	Tamaño de partícula
Vulcan XC-72	~250	20-50 nm
Denka Black	~65	40 nm
Black Pearl 2000	~1500	15 nm
Shawinigan Black	~80	40-50 nm

Los soportes cerámicos (o de óxidos inorgánicos) como los óxidos de titanio o tungsteno, suelen tener una excelente estabilidad, térmica, una alta resistencia a la corrosión, propiedades ácidas

superficiales y una baja conductividad. Sin embargo se han observado resultados interesantes al combinarlos con soportes de carbono [20].

Los soportes poliméricos electroconductores (como polipirrol o polianilina) son otra opción atractiva debido a su conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión y bajo costo de producción, sin embargo, presentan problemas de estabilidad a largo plazo. A estos soportes poliméricos se les ha añadido fases activas metálicas formando estructuras 2D o 3D dependiendo del método de deposición [21].

Además de los materiales negros de humo, también existen diversos tipos de soportes a base de carbono, cada uno con sus propios beneficios. Los nanotubos y nanofibras de carbono (CNT y CNF) por ejemplo, presentan interacciones entre los electrones deslocalizados del enlace σ de los CNT y los electrones d del Pt, lo que resulta en una actividad catalítica mayor que la del Pt aislado. Estos soportes también poseen pocas impurezas, mientras que negros de humo como el Vulcan XC-72 suelen tener impurezas asociadas con compuestos orgánicos con azufre en su estructura, que pueden envenenar al Pt metálico. Existen varios tipos de CNT y CNF, con diferencias en la estructura que poseen y el número de capas que presentan. Por ejemplo, los nanotubos de monocapa (SWNT) presentan áreas superficiales mayores que aquellos con bicapa (DWNT) o multicapa (MWNT), lo que beneficia la dispersión de las nanopartículas metálicas sobre la superficie, y mejora la transferencia de carga al tener una menor resistencia del seno del material, como demostraron Wu y colaboradores en su estudio comparativo entre SWNT y MWNT [22]. Sin embargo, este sigue siendo un tema controversial, debido a que existen algunos estudios como los de Chen y colaboradores [23] que reportan que son los DWNT los que presentan la mayor actividad ante la RRO. Esta discrepancia probablemente se deba a diferencias estructurales en los respectivos CNT, así como a diferencias durante el proceso de síntesis del catalizador, por lo que estos materiales y sus procesos de síntesis deberán ser estudiados más a detalles.

El grafeno, presenta un área superficial mayor a la de casi todos los materiales de carbón ($\approx 2600 \text{ m}^2/\text{g}$), buena conductividad eléctrica, y resistencia a la temperatura. Su superficie puede ser modificada para obtener grupos funcionales que permitan una mejor dispersión de la fase activa sobre el soporte. En 2011, Qiu y colaboradores [24] lograron sintetizar un catalizador basado en nanopartículas de Pt soportado sobre óxidos de grafeno por medio del proceso de reducción con NaBH_4 . Obtuvieron partículas de Pt con un tamaño promedio de 4.6 nm, con una dispersión uniforme y una área electroactiva de $141.6 \text{ m}^2/\text{g}$ para una carga de Pt del 60 wt%.

Sharma y colaboradores [25] utilizaron el método de síntesis por polioles asistido por microondas para preparar catalizadores de Pt soportados sobre óxidos de grafeno reducidos. Al comparar su actividad con respecto a un catalizador Pt/C comercial, observaron una mayor tolerancia al envenenamiento por monóxido de carbono, así como una mayor área electro-activa (37-55 m²/g contra 24 m²/g del Pt/C comercial).

Otro tipo de soporte a base de carbono son los carbonos mesoporosos. Estas estructuras de carbono con tamaño de poro entre los 2 y 50 nm pueden ser categorizados como carbonos mesoporosos ordenados (OMC), los cuales suelen ser sintetizados por técnicas de nanomoldeo utilizando plantillas de sílice mesoporosa ordenada; o bien carbonos mesoporosos desordenados, los cuales poseen mesoporos de tamaños irregulares que, además de tener una menor conductividad eléctrica debido a que poseen menos interconexiones en la red de carbono. Los carbonos mesoporosos ordenados (OMC) han sido estudiados extensamente y presentan propiedades que los vuelve más atractivos para su aplicación en celdas de combustible con respecto a los soportes convencionales de negros de humo como el Vulcan XC-72, como es su gran área superficial con mesoporos interconectados y distribuidos de manera uniforme [26].

El Carbón Vulcan XC-72 presenta una mayor distribución de microporos, además de poseer una estructura con menos interconexiones que los OMCs, lo que limita el número de sitios que cumplen las condiciones de TPB, y disminuye su eficiencia en relación a la cantidad de Pt depositado. El caso contrario, donde se tiene una estructura mayormente macroporosa, presentará un área superficial menor en relación a aquella de los OMC's, así como una mayor resistencia eléctrica. Yu y colaboradores [26], realizaron un estudio donde se analizó la actividad catalítica en DMFC de catalizadores de Pt-Ru soportados sobre carbonos mesoporosos con poros de entre 10 y 100 nm, y encontraron que los catalizadores con soportes mesoporosos presentaban una actividad alrededor del 40% superior a la del catalizador comercial PtRu/C de E-TEK. Esta mejora se atribuyó, no solo al incremento en área superficial y mesoporosidad, sino al grado de interconexión que se tiene entre los poros del sistema, lo cual facilita el transporte de masa.

Para obtener los materiales mesoporosos ordenados (OMC), suele utilizarse métodos de nanomoldeo con plantillas como SBA-15 o MCM-41. Este molde se llena de un precursor de carbono, se realiza un proceso de pirólisis, y por último se remueve la plantilla dejando un negativo de un material de carbono. En el caso del SBA-15 se obtienen OMC con áreas superficiales de entre 400 y 1800 m²/g, lo que permite dispersar de mejor manera la fase metálica

de Pt y tener una mayor distribución de sitios activos en el mismo volumen con respecto a los materiales soportados sobre carbono Vulcan ® (200-400 m²/g) [27] .

Viva y colaboradores [28], sintetizaron un OMC por nanomoldeo, utilizando resorcinol como precursor de carbón, y cloruro de polidialildimetilamonio como plantilla. A este material se le impregnó Pt por medio de la reducción de H₂PtCl₆ · 6H₂O con NaBH₄. El material resultante Pt/OMC presentó una corriente catódica 8% superior a Pt/Vulcan, además de generar menores cantidades de H₂O₂.

Existen incluso reportes de OMC's que presentan actividad catalítica sin la presencia de nanopartículas de Pt depositadas en su superficie, tal como las reportadas por Liang y colaboradores [29]. En este caso, los carbonos vecinos a nitrógenos piridínicos actúan como sitios activos para la RRO en medio básico (KOH 0.1M) y a condiciones estándar de temperatura y presión.

Además de la porosidad y el área superficial, la conductividad de los soportes juega un rol esencial en la eficiencia de la celda, ya que este parámetro puede generar pérdidas en forma de calor, que a su vez pueden llegar a dañar la membrana. Para esto, se comenzaron a realizar estudios para aumentar el grado de grafitización de los OMCs, sin embargo, esto presenta un problema ya que disminuye la porosidad así como el área superficial [30].

Para aumentar la conductividad eléctrica sin sacrificar área superficial y porosidad, Su y colaboradores [31], diseñaron soportes donde las partículas de OMC están entrelazadas con CNT, y lograron aumentar la conductividad eléctrica de 138 S/m en el OMC que utilizaron, a 645 S/m tras insertar los CNT. Para esto, utilizaron una plantilla de SBA-15 en la que se utilizó el método de depósito de vapores químicos (CVD) para incorporar benceno dentro de la estructura del silico-aluminato. A continuación, se depositaron partículas de Ni utilizando como sal precursora acetato de níquel tetra hidratado para obtener un material compuesto de carbono/sílice con una carga níquel. Este níquel funge como catalizador para la síntesis de CNT en la superficie del material. Una vez sintetizados los CNT, se removió la plantilla de sílice y el níquel dejando solamente partículas de OMC interconectadas por CNT.

De manera alternativa, Pak y colaboradores [30], reportaron que al integrar polipirrol (PPy) en la superficie de los OMC, también se logra reducir la resistencia eléctrica del material por un efecto similar a aquél de los CNT, sin embargo, al implementarse en un sistema de celda completa, se observó un incremento en el entrecruzamiento de combustible del ánodo al cátodo, por lo que no es un método de síntesis recomendado para su aplicación en FC.

1.5 TÉCNICA DE NANOMOLDEO

Para elevar el rendimiento de los soportes catalíticos, es importante contar con: la mayor área superficial posible, y la mayor estabilidad posible en la estructura interna del material tras el prensado del EME. Para lograrlo, el diseño de la superficie del carbono por medio de técnicas como el nanomoldeo ha presentado muy buenos resultados (Figura 1.8). Esta técnica se basa en sintetizar estructuras que puedan utilizarse como molde, el cual se rellena con una fuente de carbono, después, se realiza el proceso de pirólisis para formar la estructura ordenada de carbono, y por último, el molde se retira para dejar solamente al material de carbono mesoporoso ordenado (OMC). Las propiedades de este OMC dependen tanto de la fuente de carbono, así como de la estructura del molde [32].

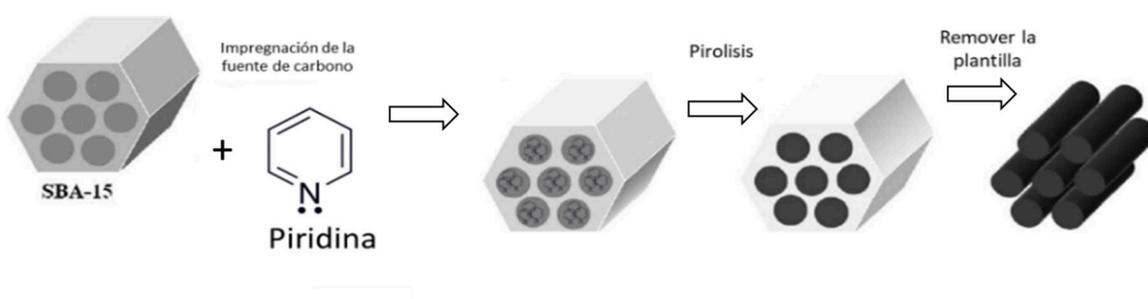


Figura 1.8 Proceso de nanomoldeo de carbón mesoporoso ordenado (OMC) por medio de plantillas de SBA-15, obtenido a partir de piridina.

Para que este proceso se pueda realizar, es importante contar con un precursor de carbono capaz de entrar a los poros del molde, es decir, debe tener un tamaño que le permita moverse en su interior. Además, para asegurar de que el carbono del precursor se mantenga incluso después de remover el molde, se debe verificar que la impregnación del precursor en el molde sea elevada. Para esto se pueden utilizar técnicas de impregnación líquida, que aprovechan fenómenos capilares para introducir el precursor por los poros del material, o de depósito de vapores químicos, la cual permite regular con mayor exactitud la cantidad de carbono que entra al sistema [33].

Las zeolitas por ejemplo, son un tipo de aluminosilicatos que poseen poros en su estructura cristalina lo suficientemente grandes para que algunas moléculas puedan difundirse a través de

estos. Estos materiales pueden ser encontrados en la naturaleza, y desde la década de los 50's comenzaron a ser sintetizadas de manera industrial gracias a las aportaciones de Milton y Breck [34].

Estos materiales presentan la ventaja de poder modificar de manera uniforme el tamaño de poro (entre micro y mesoporos pequeños), y presentar áreas superficiales variables de 20 a 900 m² /g dependiendo de la relación Si/Al, así como la introducción de otras especies a la estructura cristalina [35].

Otro ejemplo de plantillas para nanomoldeo es el material SBA-15, el cual cuenta con una estructura mesoporosa debido a que los sorosilicatos se forman alrededor de micelas poliméricas (Figura 1.9). Este material es ampliamente utilizado para el diseño de catalizadores heterogéneos, ya que su particular estructura permite generar fibras de carbono a lo largo de la superficie, fibras que mantienen su forma incluso después de remover el SBA-15. Las plantillas de SBA-15 pueden ser removidas fácilmente con una disolución básica y calor. La morfología del material SBA-15 puede ser alterada por medio de cambios de la temperatura de las etapas del proceso de su síntesis, así como por la adición de disolventes previa a la incorporación del precursor de silicio. Las modificaciones de la estructura del SBA-15 se realizan con la intención de facilitar los fenómenos de transporte de masa a través de su porosidad. La facilidad de su síntesis con distintas características de porosidad convierte al SBA-15 en un candidato como soporte catalítico y en este caso, como un molde [31,32].

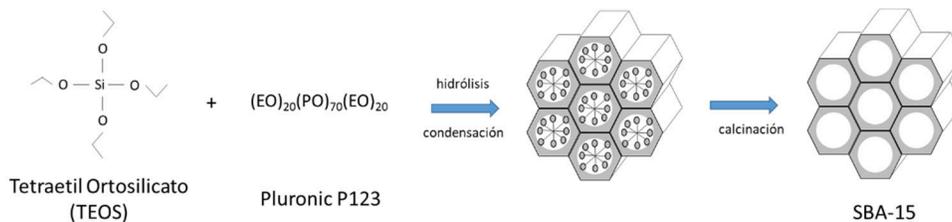


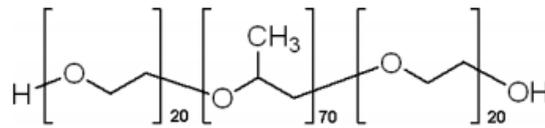
Figura 1.9 Esquema del proceso de síntesis de la SBA-15.

El primer OMC reportado utilizando técnicas de nanomoldeo es el CMK-1, el cual fue sintetizado por Ryoo y colaboradores [36] en 1999, donde utilizaron el material MCM-48 (Mobil composition of matter no.48) como plantilla y sacarosa como precursor de carbono, esta misma plantilla fue luego utilizada para la formación de CMK-4, cambiando el precursor de sacarosa a acetileno. Tras el éxito de este material para la síntesis de OMC's por nanomoldeo, comenzaron a surgir diversas publicaciones utilizando otros materiales inorgánicos ordenados como plantillas. Entre estos se encuentran el SBA-1 para la síntesis de CMK-2, el SBA-15 para la síntesis de CMK-3,

HMS (hexagonal molecular sieves), MCM-41, o SBA-3 para crear un análogos del CMK-3 [37], y SBA-16 o KIT-6 (Korean Advance Institute of Science and Technology no.6) 16 para la síntesis de OMC con estructura cubica [38,39].

1.6 MECANISMO DE SÍNTESIS DE SBA-15

De acuerdo a lo reportado por Zhao y colaboradores [40], el proceso de síntesis del material SBA-15 se realiza de la siguiente manera: Primero se prepara una emulsión con el sistema surfactante 123-P-block (Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)) en medio ácido (Figura 1.10). Dependiendo de la concentración de 123-P-block, así como la relación etilenglicol/propilenglicol la forma del autoensamblado, al agregar el precursor de silicio puede variar entre estructuras cuadradas o hexagonales.



Etilenglicol - Propilenglicol - Etilenglicol

Figura 1.10 Estructura del 123-P-block.

Al añadir el precursor de silicio (TEOS) a la emulsión, este comienza a hidrolizarse en el medio y se une a las partes hidrófilas de las micelas, formando una red que será la “pared” de la partícula, además de alargar las micelas a una forma cilíndrica.

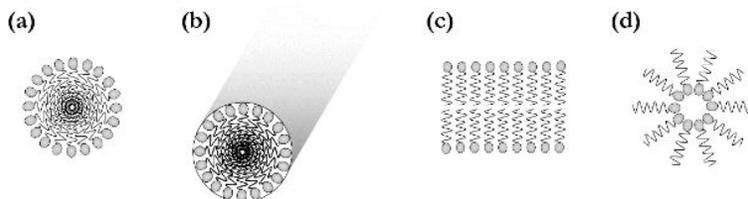


Figura 1.11 Morfología de las micelas bajo diferentes CPP. a) Esférica b) cilíndrica c) bicapa d) micela invertida [34].

Estas micelas cilíndricas se aglomeran en grupos con una estructura hexagonal o cuadrada como se mencionó anteriormente, la geometría que tomen dependerá de los parámetros de

empaquetado crítico (CPP) (Figura 1.11), el cual depende del volumen (v) y longitud (l) que ocupa la parte hidrófoba, y el área (a) de la cabeza hidrófilica como se describe en la ecuación 1.2 [40].

$$\text{CPP} = v/al \text{ (Ecuación 1.2)}$$

Debido a que el TEOS se une a la parte hidrófilica, el área de esta cambia, lo que hace que cambie el CPP de la micela y ocasione que pase de una micela esférica a una cilíndrica.

Al someter la mezcla ácida de 123-P-block del precursor de silicio a un tratamiento hidrotérmico, la afinidad de la parte hidrófila se ve afectada, lo que hace que el etilenglicol del 123-P-block comience a migrar al interior de la micela ocasionando que esta se expanda y empuje a las paredes de sílice ya formadas. Esto hace que las paredes se compriman haciéndolas más densas y disminuyendo su microporosidad. Después de calcinar el producto para eliminar el surfactante se obtiene un material poroso cuyas características dependerán del precursor, por lo que los efectos del tratamiento hidrotérmico afectarán directamente al tamaño de poro del producto obtenido [41].

1.6.1 AGENTES ENSANCHANTES

Debido a que la formación del SBA-15 surge de la formación de micelas, es posible modificar el tamaño de poro y el grosor de las paredes del SBA-15 por medio de la introducción de un agente ensanchante. Previo a la adición del precursor de silicio se puede introducir algunos compuestos no polares a la mezcla como 1,3,5-trimetilbenceno (TMB), dodecano, triisopropilbenceno, entre otros [42], los cuales debido a su característica no polar migrarán al interior de la micela expandiendo el interior de la misma, y dependiendo de las condiciones del medio, también puede compactar las paredes de la micela [41].

Un ejemplo de un compuesto no polar ensanchante es el TMB, el cual se incorpora al sistema de síntesis de SBA-15 antes de la adición del precursor de silicio. Esto ocasiona que el TMB viaje al interior de la micela expandiendo el tamaño de la micela, formando poros de entre 10 y 30 nm dependiendo de las condiciones de síntesis. Sin embargo, al añadir el precursor de silicio ya no se formará la estructura hexagonal 2D, sino que en su lugar se generará una estructura en forma de red [30]. Otro ejemplo es la adición de 1,3,5-triisopropilbenceno (TIPB), el cual tiene un efecto similar al del TMB, con la diferencia de que este mantiene la estructura hexagonal incluso con tamaños de poro de 26 nm [43].

1.6.2 PRECURSOR DE CARBONO

Las características del soporte electro-catalítico de carbono pueden variar dependiendo del precursor que se utilice. Si el precursor de carbono es un hidrocarburo sin heteroátomos, la diferencia entre un precursor y otro radica en la hibridación que tomen los carbonos (sp^2 o sp^3). Dependiendo de la relación que se tenga entre estas hibridaciones, serán las propiedades conductoras del material. Un ejemplo de esto es la diferencia que existe entre grafito y grafeno, donde el grafeno se compone casi en su totalidad de carbonos con hibridación sp^2 , mientras que el grafito posee más carbonos en su forma sp^3 [44].

Por otro lado, si el precursor de carbono posee heteroátomos, como es el caso del nitrógeno en el pirrol o la anilina, esto puede llegar a impactar en la actividad que tiene el material como catalizador (previo a la adición de una fase activa metálica). Esto se debe a que especies como el nitrógeno confieren a carbonos vecinos (carbono piridínico) propiedades catalíticas [44].

Todos estos cambios en la estructura de la superficie impactarán en las propiedades catalíticas del material dependiendo del precursor y sus condiciones de síntesis.

1.6.3 TEMPERATURA DE PIRÓLISIS

Las condiciones a las que se lleva a cabo la pirólisis del material precursor de carbono juegan un papel importante en las propiedades del material sintetizado, como son la composición del material, la formación de microporos, estructura cristalina, y su actividad catalítica. Estas condiciones son la temperatura de pirólisis, la velocidad de calentamiento y el tiempo de calentamiento. Liang y colaboradores [32] reportaron la síntesis de OMC's utilizando polipirrol como material precursor de carbono. Observaron que existe una relación directa entre el aumento de la temperatura de pirólisis (entre 600 y 1000 °C) y el aumento en área superficial del material, alcanzando su máximo a 900 °C y disminuyendo significativamente después de esta temperatura. Por otra parte, a temperaturas de pirólisis bajas (600 °C) durante el proceso de síntesis, el material de carbono obtenido presenta un bajo grado de cristalización cuyo efecto genera reacciones no deseadas. También encontraron que la duración del proceso de pirólisis juega un rol importante, ya que al aumentar el tiempo de 1 a 2 h, aumentó el área superficial del material en un 18%. De igual forma, al pasar de 2 a 3 h, el área superficial aumentó un 6%, mientras que el área de los microporos disminuyó en un 40% [33].

1.7 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO)

Durante la RRO los productos de reacción son H₂O (ruta de 4e⁻) y H₂O₂ (ruta de 2e⁻), y a potenciales entre 0.8 y 0.9 V, a los que suelen operarse las PEMFC, el oxígeno es adsorbido sobre la superficie del catalizador y es reducido para formar agua por diversos mecanismos de reacción (Tabla 1.2). Esto es un problema, ya que la eficiencia de la celda se verá impactada con estas otras rutas de reacción con caídas de potencial y daños a la membrana [45].

Tabla 1.2 Distintas rutas de la RRO en medios ácido y básico.

Electrolito	RRO	V
Medio ácido	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2 H_2O$	1.23
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.7
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.76
Medio básico	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.4
	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0.06
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0.86

En el caso de la ruta de 4e⁻, esta puede llevarse a cabo por una vía directa o una indirecta.

En la vía directa el (O₂)_{ads} es disociado en la superficie de la fase activa. Posteriormente, los protones y electrones provenientes del ánodo entran en contacto con estos oxígenos adsorbidos, reduciéndolos y formando H₂O como producto de reacción, la cual es desorbida de la superficie de la fase activa, difundida a través de la capa difusora, y expulsado de la celda.

En la vía indirecta, se tiene una hidrogenación del (O₂)_{ads} formando (-OOH)_{ads}. Una vez que esto ocurre, existen 2 rutas que el oxihidróxido adsorbido puede tomar. En la primera, el (OOH)_{ads} es disociado a (O²⁻ + -OH)_{ads} y posteriormente el (-OH)_{ads} es protonado para formar H₂O desorbida. Mientras que en la segunda, el (-OOH)_{ads} es protonado para formar (H₂O₂)_{ads}; este (H₂O₂)_{ads} luego es disociado a 2(-OH)_{ads}, y después protonado para formar H₂O (Figura 1.12) [45].

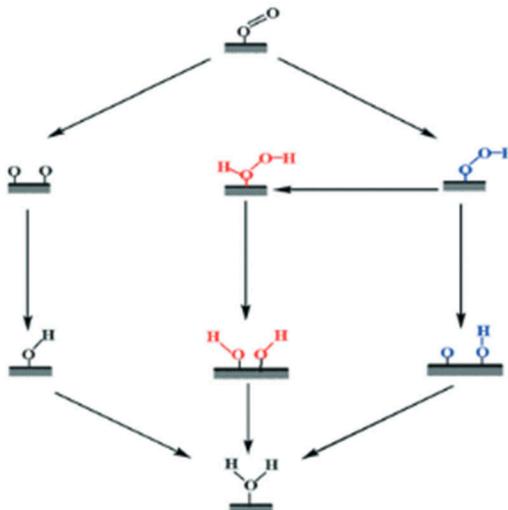


Figura 1.12 Rutas de la RRO [45].

En el caso de la vía indirecta, la generación de H_2O_2 representa un problema, ya que este compuesto puede difundirse a la membrana donde se descompone en radicales hidroxilo que reaccionan con los grupos perfluorosulfónicos de la membrana para generar ácido fluorhídrico. Esto desestabiliza la estructura de la membrana causando su degradación [46].

1.7.1 MECANISMO DE REACCIÓN PARA LA RRO DE CARBONOS DOPADOS CON NITRÓGENO.

Los mecanismos de reacción para la RRO siguen siendo estudiados para cuando se utilizan como catalizadores carbonos dopados con nitrógeno, y aún existe controversia entre cuales son los sitios activos que sirven como catalizadores para esta reacción. Principalmente se discute sobre si la reacción es catalizada por los carbonos vecinos a nitrógenos pirrólicos o piridínicos, aunque estudios recientes parecen indicar que son los vecinos a nitrógenos piridínicos los que permiten que se lleve a cabo la reacción con una mayor selectividad [47].

El mecanismo propuesto se observa en la Figura 1.13 donde el oxígeno molecular se adsorbe sobre el carbón adyacente al nitrógeno piridínico (B), posteriormente, este oxígeno molecular es protonado (C), y de aquí se tienen dos rutas de reacción. La primera ruta es la de 4 electrones que da como resultado agua, y la segunda es la ruta de 2 electrones generando como resultado peróxido de hidrógeno. En ambas rutas se parte de oxihidróxido adsorbido, y difieren en que en la ruta de 4 electrones, el hidrógeno rompe el enlace $-O-OH$ y da como resultado H_2O y $(OH)_{ads}$

(D) que posteriormente es protonado para obtener otra molécula de H₂O (E). En cambio, en la ruta de 2 electrones, la protonación no rompe el enlace -O-OH, sino que el protón ataca directamente al (-OOH)_{ads}, desorbiéndolo y dando como resultado una molécula de H₂O₂ (F). Posteriormente el H₂O₂ es atacado por los protones libres en el medio y es reducido a H₂O [48].

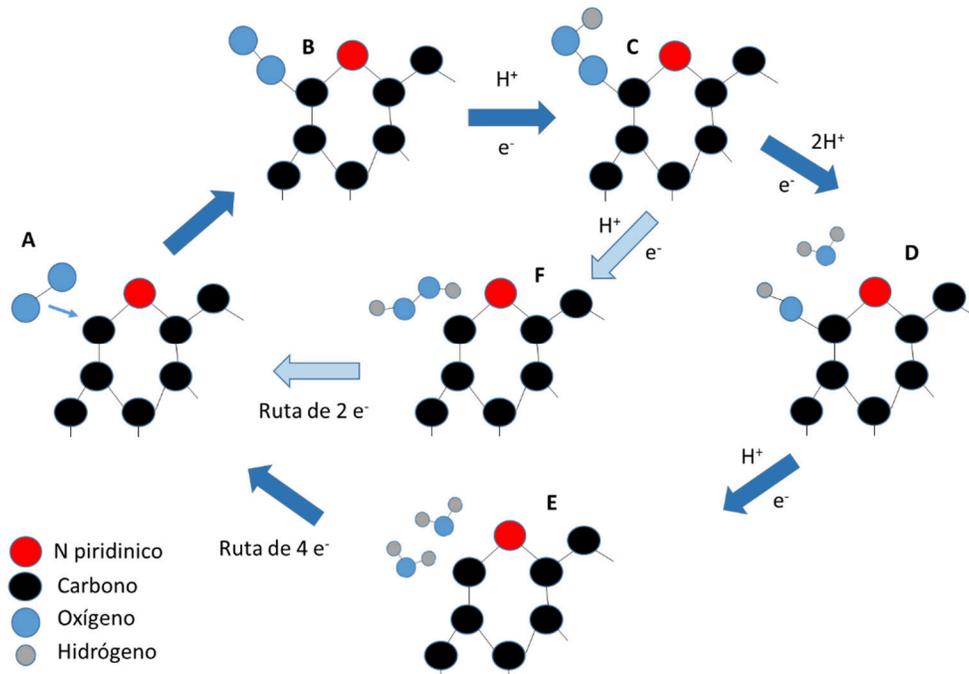


Figura 1.13 Esquema de las posibles rutas de la RRO en materiales de carbono dopados con N [48].

1.8 TRANSPORTE DE MASA

El transporte de masa, como su nombre lo indica, es el movimiento de especies del seno de la disolución a la superficie del electrodo y viceversa, por lo que juegan un rol determinante en la velocidad con que las reacciones de la celda se llevan a cabo ya que, al tener un transporte limitado, el electrodo tendrá un suministro inadecuado de reactantes, lo que disminuye la eficiencia del proceso [49].

Existen tres fenómenos que conforman el transporte de masa, estos son: difusión, convección y migración.

La difusión, es la migración de las especies debido a la diferencia de concentración entre distintas zonas de la disolución. Debido a que en la superficie del electrodo tenemos la constante

generación de productos de reacción, la concentración de reactivo será menor a aquella del seno de la solución mientras más cerca nos encontremos de la superficie del electrodo; mientras que la concentración de productos será mayor. Este movimiento o flujo por difusión puede ser calculado a partir de la primera ley de Fick:

$$J_o = -D_o \left(\frac{\partial^2 C_o}{\partial x^2} \right) \quad (\text{Ecuación 1.3})$$

Donde J_o es el flux de oxígeno, D_o es el coeficiente de difusión, y C_o es la concentración total de la disolución [49].

La convección, es el movimiento directamente ocasionado por la aplicación de una fuerza a la disolución. Esta puede ser natural o forzada, donde la natural es ocasionada por pequeños gradientes de presión y temperatura, mientras que la forzada es donde se introduce un flujo constante al sistema. Debido a que la forzada es órdenes de magnitud mayor a la natural, la contribución de la natural puede ser ignorada cuando se introduce intencionalmente convección al sistema [49].

La migración, es el movimiento ocasionado por la diferencia de cargas entre la superficie del electrodo y los iones en solución, los cuales (dependiendo de su carga) pueden ser atraídos o repelidos a la superficie del electrodo cuando se le aplica una diferencia de potencial. Sin embargo, debido a que la mayoría de los sistemas poseen un electrolito que no es disociado a los potenciales a los que se trabaja, estos efectos suelen ser despreciados [49].

1.9 BLOQUEO DE SITIOS ACTIVOS

Como se mencionó anteriormente, en la fabricación del ensamble Electrodo-Membrana-Electrodo (EME) (o MEA por sus siglas en inglés) se utiliza una presión que oscila entre 196 y 19,614 kPa y una temperatura de entre 120 y 195°C para poder unir todos los componentes [50], sin embargo, esto suele ocasionar colapsos de la estructura porosa del soporte, o bien la excesiva compactación del catalizador. Esto genera problemas en la forma en que las especies reactantes se difunden a través del ensamble EME para llegar hasta los sitios activos debido a que, al prensar y calentar el ensamble, algunos de los componentes del EME pueden deformarse y bloquear los poros de la capa catalítica, evitando así el acceso a los sitios activos. Esto puede ocurrir ya sea bloqueando como tal el poro donde se encuentra el sitio activo (como se describió en la figura 1.4) o entrando en contacto directo con la superficie de la capa activa, evitando que otras especies entren en contacto con la superficie para reaccionar [51].

Al bloquearse los sitios activos pueden ocurrir diversas cosas, dependiendo de si se trata del ánodo o del cátodo. Si en el cátodo se encuentra bloqueado, los protones que llegan al cátodo no tienen oxígeno con que reaccionar, pero si tienen una superficie de Pt donde pueden volver a unirse ahora del lado del cátodo, y cuando esto ocurre, tenemos un potencial mixto en esa zona, lo que disminuye drásticamente el potencial de toda la celda.

En el caso contrario, cuando el combustible no puede llegar a la fase activa, se genera una diferencia de potencial en la zona del ánodo, lo que obliga al oxígeno del cátodo a migrar a través de la membrana. Esto nos lleva a la formación de agua en el ánodo, que juega un papel importante en la degradación del soporte catalítico [52].

1.10 JUSTIFICACIÓN

Para el correcto funcionamiento de una PEMFC, así como su viabilidad en escalamiento a nivel industrial, es importante reducir de manera significativa la cantidad de Pt utilizado en los electrodos sin disminuir el área electro-activa. Para que esto sea posible, es necesario diseñar y sintetizar soportes electro-catalíticos que mantengan la mayor área expuesta de Pt al medio, por lo que estos deben permitir libremente la migración de las especies involucradas a través de la porosidad del soporte catalítico.

Actualmente, uno de los principales problemas con los soportes de carbono es que durante el proceso de fabricación del ensamble del EME (a presiones y temperaturas elevadas), las estructuras de carbón mesoporoso comienzan a sufrir deformaciones o colapsos que pueden resultar en el bloqueo de cavidades en las que se encuentren partículas de Pt depositadas. Esto lleva a tener un número importante de sitios catalíticos de Pt no disponibles para las reacciones, lo que, no sólo reduce la eficiencia de la celda en relación al Pt utilizado, sino que puede generar problemas de entrecruzamiento de oxígeno dentro de la celda provocando variaciones de potencial, así como daños a la membrana.

Para mitigar esto, el presente trabajo busca obtener soportes de carbono mesoporoso con una estructura ordenada y con una suficiente resistencia mecánica para conservar la porosidad después del proceso de fabricación del EME. Para ello se empleará como plantilla inorgánica el material mesoporoso SBA-15 y se obtendrá un material con la forma de su negativo. Es decir, que el material de carbón presentará una estructura con canales de tamaño y forma del mesoporo de la plantilla soportados por microestructuras de carbón correspondientes al negativo de los microporos de la plantilla.

Con esto, se espera que, incluso tras el prensado en la fabricación del EME, el material de carbono mantenga los canales dentro de su estructura, de forma en que permita la migración de las especies involucradas en la reacción.

1.11 HIPÓTESIS

Al controlar las propiedades texturales de los soportes de carbono a través del uso de una plantilla inorgánica para su preparación, se obtendrán materiales mesoporosos ordenados con una estructura que facilite la transferencia de masa de las especies reactivas, evitando bloqueos que impidan la interacción entre estas y la fase activa.

1.12 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar soportes catalíticos de carbono mesoporoso ordenado, cuya morfología contribuya a reducir las pérdidas ocasionadas por resistencia al transporte de masa en una celda de combustible tipo PEM.

1.12.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Modificar la estructura del soporte catalítico mediante modificaciones a la plantilla inorgánica SBA-15, a manera de beneficiar el transporte de masa.

Sintetizar plantillas con distinta micro y mesoporosidad, espesor de la pared, volumen y radio de poro, así como área superficial.

Sintetizar soportes de carbono a través de un proceso de pirólisis y comparar los efectos del precursor de carbono sobre el soporte catalítico utilizando como precursor polipirrol, polianilina, y D-glucosa.

Evaluar la actividad para la reacción de reducción de oxígeno de catalizadores de Pt soportados en los materiales de carbono mesoporoso ordenado preparado con las plantillas inorgánicas de SBA-15.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

Este capítulo presenta el procedimiento para la síntesis de los soportes de carbono mesoporoso ordenados, la preparación de catalizadores soportados en estos, las técnicas de caracterización empleadas (Figura 2.1), la fabricación del ensamble Electrodo-Membrana-Electrodo y su evaluación.

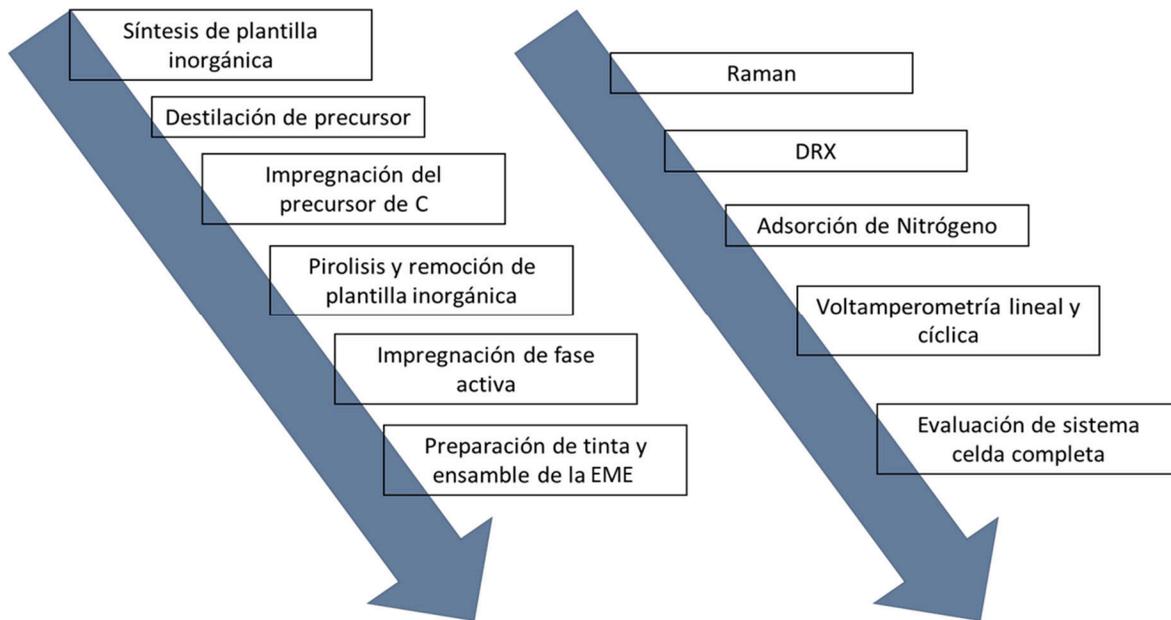


Figura 2.1 Diagrama de descripción de la metodología

2.1 SÍNTESIS DE SBA-15

La síntesis de la SBA-15 se realizó tomando como base la metodología propuesta por Liang y colaboradores [53]. En un primer paso se pesaron 20 g de poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol) o 123-P-Block (surfactante) en un vaso de precipitados. Se agregaron 150 mL de agua desionizada (DI-tipo 1) y se agitó por 30 minutos a 350 revoluciones por minuto (RPM) aproximadamente. Posteriormente, se agregaron 600 mL de una disolución 2 M de HCl divididos en 4 partes y esperando 10 minutos entre cada una. Se agitó por 1 h hasta disolver por completo el surfactante. El objetivo de esta etapa fue generar estructuras micelares (Figura 2.2).



Figura 2.2 Disolución del surfactante en medio ácido

Posteriormente, la temperatura se incrementó hasta 35 °C, y se agregaron gota a gota 42.5 g de tetraetil ortosilicato (TEOS). A continuación, se dejó en agitación a 35 °C por 20 h. Durante esta etapa del proceso, las micelas comenzaron a alargarse, dando lugar a la estructura ordenada deseada. Después, el sistema se calentó a 80 °C y se mantuvo en estas condiciones por 48 h. Esta parte del proceso se le conoce como tratamiento hidrotérmico y es de vital importancia en la modificación del tamaño de poro del material. Esto se debe a que durante el tratamiento hidrotérmico las partes hidrófilas del 123-P-Block se tornan menos solubles en agua, lo que altera el tamaño de la micela. (Figura 2.3) [41].



Figura 2.3 Incorporación del precursor de sílice a las micelas.

Una vez transcurridas las 48 h, la disolución se dejó enfriar y se filtró con vacío. El producto obtenido se lavó con 1.5 L de agua destilada y después con 0.4 L de etanol (Figura 2.4).

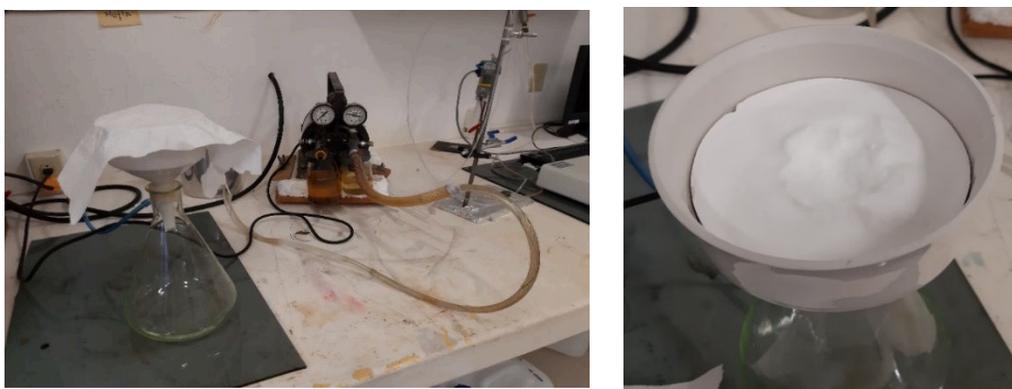


Figura 2.4 Filtrado y lavado de SBA-15.

Se dejó secar al vacío, y finalmente se introdujo al horno con el siguiente programa de calentamiento:

1. - 8°C/min, 300°C, 30 min
2. - 8°C/min, 550°C, 6 h

2.1.1 SÍNTESIS DE SBA-15 MODIFICADO POR PH DE SÍNTESIS.

Para la síntesis del material SBA-15-pH se siguió el mismo procedimiento que para el material SBA-15, descrito en la sección anterior. En este caso, se modificó la concentración de la disolución de HCl de 2 a 1 M, con el objetivo de alterar la polaridad de la disolución de manera en que la parte hidrofóbica del 123-P-Block se vea menos expuesta a la disolución lo que aumenta su CPP (Parámetro de empaquetamiento crítico) [29], además de que las interacciones

electroestáticas entre el copolímero y las especies de silicio que ahora poseen una carga (ya que el punto isoeléctrico del TEOS se alcanza a $\text{pH} = 2$) cambian, lo que genera macroporos y reduce el tamaño de partícula [54].

2.1.2 SÍNTESIS DE SBA-15 MODIFICADO POR AGENTE ENSANCHANTE.

Para la síntesis del material SBA-15-En modificado por un agente ensanchante, se pesaron 20 g de 123-P-Block en un vaso de precipitado. Se agregaron 150 mL de agua desionizada (DI) y se agitó por 30 minutos a 350 RPM. Posteriormente, se agregaron 600 mL de una disolución 2 M de HCl dividido en 4 lotes y esperando 10 minutos para agregar cada uno. Se agitó por 1 h hasta disolver por completo el surfactante. Una vez disuelto se adicionaron 50 mL de o-xileno a la mezcla. Después, la mezcla obtenida se calentó a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, y se agregaron 42.5 g de TEOS gota a gota. A continuación, se dejó en agitación a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 h. Después el sistema se calentó a 80°C durante 48 h. Una vez finalizado el tiempo, la disolución se dejó enfriar y se filtró con vacío. El producto obtenido se lavó con 1.5 L de agua destilada y después con 0.4 L de etanol.

Se dejó secar al vacío, y se utilizó el mismo programa de calentamiento que para el material SBA-15.

2.2 DESTILACIÓN DE PIRROL

Debido a que el pirrol tiende a polimerizarse (lo que aumenta el tamaño de la molécula y dificulta la difusión a través de los poros), se llevó a cabo una destilación para separar el pirrol puro, utilizando un baño de glicerol para calentar de manera uniforme (130°C). El sistema se cubrió con papel aluminio, ya que el proceso de polimerización puede iniciarse al estar el monómero en contacto con la luz. La destilación se realizó a vacío (Figura 2.5).



Figura 2.5 Sistema de destilación de pirrol

2.3 DESTILACIÓN DE ANILINA

La anilina presenta una polimerización parecida a la del pirrol al estar en contacto con la luz, por lo que antes de utilizarla como precursor de carbono, es necesario destilarla. La anilina tiene un punto de ebullición de 184°C, por lo que se utilizó un medio de arena para su calentamiento.

2.4 PREPARACIÓN DE MATERIALES DE CARBONO MESOPOROSO ORDENADO

Para la preparación de los soportes de carbono mesoporoso ordenado, como primer paso se secó por 24 h la plantilla inorgánica mesoporosa de SBA-15 en un horno a 80°C con el fin de eliminar el agua absorbida. Después se pesó 1 g del SBA-15 seco y se determinó que su volumen de impregnación era 2.5 mL.

Una vez destilado el pirrol, se agregaron 2.5 mL a 1 g de SBA-15 seco, se mezcló vigorosamente con la ayuda de una espátula y se dejó estabilizar por 24 h. Posteriormente, se agregó la plantilla de SBA-15 impregnada con pirrol a 40 mL de una disolución acuosa 2 M de FeCl_3 y se dejó en agitación por 24 h. El producto, un sólido de color negro, se filtró, se lavó con agua DI, y se dejó secar durante 24 h a 100 °C. Entonces, se realizó un proceso de pirólisis a 850°C por 3 h en atmosfera de Ar, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Posteriormente, la plantilla de SBA-15 fue removida, introduciendo el sólido pirolizado en una disolución 10 M de NaOH a 120°C por 24 h, se filtró y se lavó con agua DI.

La impregnación de anilina en el material SBA-15 se realizó de la misma forma como se describe arriba para pirrol. Posteriormente, el material impregnado se introdujo en 500 mL de una disolución 0.5 M de HCl con 1.76 g de persulfato de amonio (APS) como iniciador del proceso de polimerización, y se dejó en agitación durante 24 h. El producto se filtró, se lavó con agua DI, y se dejó secar durante 24 h. El producto sólido se pirolizó a 850°C por 3 h en atmosfera de Ar, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Al terminar, para remover la plantilla de SBA-15, el sólido obtenido se introdujo en una disolución 10 M de NaOH a 120°C por 24 h, y por último, se filtró y se lavó con agua DI.

Para el caso de la impregnación de D-glucosa a la SBA-15, se prepararon 20 mL de una disolución 0.2 M de D-glucosa, a la que se agregaron 0.3 mL de H_2SO_4 concentrado, y 1 g de SBA-15. Esta mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo a esa temperatura por 6 h. Posteriormente

se incrementó la temperatura a 160°C y se mantuvo a estas condiciones por 6 h adicionales. Una vez finalizado este proceso, se agregaron nuevamente 20 mL de una disolución 0.14 M de D-glucosa y 0.15 mL de H₂SO₄ concentrado. Nuevamente se procedió a calentar por 6 h a 100°C y posteriormente a 160°C por otras 6 h. El polvo obtenido se pirolizó a 850°C por 3 h en atmósfera de Ar, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Al terminar, para remover la plantilla de SBA-15, el sólido obtenido se introdujo en una disolución 10 M de NaOH a 120°C por 24 h, se filtró y se lavó con agua DI.

Este proceso se repitió con las plantillas de SBA-15 modificadas SBA-15-pH y SBA-15-En.

Los soportes de carbono obtenidos, así como la nomenclatura que los describe se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Soportes de carbono mesoporoso ordenados obtenidos a partir de del uso de diferentes plantillas y precursores de carbono

Precursor de C	Plantilla		
	SBA-15	SBA-15-pH	SBA-15-En
Polipirrol	C _{SBA-PPy}	C _{SBA-pH-PPy}	C _{SBA-En-PPy}
Polianilina	C _{SBA-PANI}	C _{SBA-pH-PANI}	C _{SBA-En-PANI}
D-glucosa	C _{SBA-Glu}	C _{SBA-pH-Glu}	C _{SBA-En-Glu}

2.6 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Pt/OMC'S

La impregnación del platino sobre los soportes se realizó por un proceso de impregnación húmeda, seguido por un proceso de reducción. Se utilizó ácido hexacloroplatínico, (H₂PtCl₆) como sal precursora de las partículas de Pt. Como agente reductor se utilizó borohidruro de sodio (NaBH₄). Con esta metodología suelen obtenerse catalizadores con una alta dispersión y buen tamaño de partícula (~5 nm). Esto es importante ya que partículas poco dispersas y muy pequeñas tienden a sinterizarse bajando su actividad.

Se utilizó etilenglicol para favorecer una distribución y tamaño uniformes de partículas de platino, además de facilitar el proceso de reducción a menores temperaturas [9].

Para la síntesis del catalizador, se agregó 0.5 g del soporte de carbón sintetizado a 50 mL de una disolución de etilenglicol (EG) 8.9 M. Se agitó durante 30 minutos y, posteriormente, se realizó una dispersión homogénea en un baño ultrasónico por otros 30 minutos. Después se añadió 0.21

g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ y se ajustó el pH a 11 con una disolución de NaOH 1 N. A continuación, se añadieron 1.05 g de NaBH_4 sólido poco a poco, y se dejó en agitación por 24 h a 30°C . Después se filtró y lavó con H_2O DI, y se dejó secar por 12 h a 100°C .

Los materiales obtenidos se listan en la Tabla 2.2:

Tabla 2.2 Catalizadores Pt/OMC preparados

Referencia Pt/C (Vulcan)		
Pt/C _{SBA-PPy}	Pt/C _{SBA-pH-PPy}	Pt/C _{SBA-En-PPy}
Pt/C _{SBA-PANI}	Pt/C _{SBA-pH-PANI}	Pt/C _{SBA-En-PANI}
Pt/C _{SBA-Glu}	Pt/C _{SBA-pH-Glu}	Pt/C _{SBA-En-Glu}

2.7 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS

Como electrodo de trabajo para las pruebas electroquímicas de media celda, se utilizó un electrodo de carbón vítreo de 5.0 mm de diámetro cubierto por una capa de tinta catalítica preparada con cada uno de los catalizadores de Pt/OMC preparados. Para preparar la tinta catalítica se dispersaron 10 mg del catalizador con 1 mL de una disolución Nafion®/etanol (0.84 wt% Nafion®), utilizando un baño ultrasónico por 2 h [29]. Luego se tomaron 10 μL de esta dispersión y se depositaron sobre el electrodo, este proceso se repitió 7 veces hasta que la superficie del electrodo quedó cubierta en su totalidad.

2.8 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

La caracterización electroquímica se realizó en una celda típica de tres electrodos. Como referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado, como contraelectrodo un alambre de Pt, y como electrodo de trabajo cada uno de los materiales preparados tal como se describe en la sección anterior. Se empleó como electrolito de trabajo una disolución H_2SO_4 0.5 M. La celda se conectó a un potencióstato BioLogic VSP con un software EC-Lab y se realizaron pruebas de voltamperometría lineal y cíclica.

2.8.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

El electrolito de trabajo (0.5 M H₂SO₄) fue burbujeado con N₂ por 30 minutos, posteriormente se introdujo el electrodo de trabajo en la celda. Una vez que el potencial de circuito abierto se mantuvo estable, se realizó un condicionamiento del catalizador a analizar realizando ciclos de potencial a 100 mV s⁻¹ en una ventana de potencial de -0.35 V a 1.2 V vs SCE. Cuando la corriente se estabilizó, posteriormente se registraron barridos de potencial a una velocidad de 20 mV s⁻¹.

El área catalíticamente activa se calculó utilizando la metodología descrita por Ho y colaboradores [55], donde se integra el área bajo la curva de desorción de hidrógeno (0.04 V a 0.35 V (vs NHE)), para obtener la carga relacionada con el proceso de desorción de hidrógeno (Q_H), y aplicando la fórmula:

$$S_{ESA-H} = \frac{Q_H}{(Pt) \times Q_{monocapa}} = \frac{\frac{1}{v} \times \int i(E) dE}{(Pt) \times 2.1} \quad (\text{Ecuacion 2.1})$$

Donde S_{ESA-H} es el área electroquímicamente activa (m²/g_{Pt}), $Q_{monocapa}$ es la carga relacionada con la adsorción/desorción de una monocapa de hidrógeno en la superficie de Pt policristalino (210 μC.cm⁻²), v es la velocidad de barrido (mV.s⁻¹), y (Pt) es la carga de Pt en el electrodo (g).

2.8.2 EVALUACION DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO.

Para las pruebas de actividad para la RRO, el electrolito de trabajo se saturó con oxígeno burbujeando este gas por un periodo de 30 minutos. Una vez que el potencial de circuito abierto se mantuvo estable, se realizó una LSV de 1.2 V a -0.3 V con un velocidad 20 mV s⁻¹. El barrido de potencial se repitió haciendo girar el electrodo de trabajo a 0, 400, 800, 1200, 1600, y 2100 RPM, con esta información fue posible obtener los grafico de Levich (Ecuación 2.2), Koutecký–Levich (Ecuación 2.3), y pendiente de Tafel con el fin de obtener la contante de difusión, número de electrones, y parámetros de corrosión.

$$i_L = 0.620nFAD^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}C \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

$$\frac{1}{i_L} = \frac{1}{0.620nFAD^{2/3}v^{-1/6}C} \omega^{-1/2} \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

2.8.3 EVALUACIÓN EN CELDA COMPLETA.

Se preparó una celda de 1cm^2 con colectores de corriente de cobre, placas bipolares de de grafito, papel carbón impregnado de Pt(20%)/C_{Vulcan} como ánodo, y Pt(20%)/C_X (X= Catalizador sintetizado) como cátodo con una carga aproximada de $1\text{mg}/\text{cm}^2$ de Pt, y una membrana de Nafion® 115 como electrolito. El EME se realizó prensando el ensamble a 1000 psi, 100°C , por 2 min. El ensamblaje de celda completa se realizó a 13.55 Nm (10 ft lb). La celda se conectó a un equipo Scribner Associates Inc. Compact Fuel Cell Test System 850C con un flujo de H_2 y O_2 de 0.5 L/min a 30°C [56].

2.9 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

Además de las pruebas de caracterización electroquímica del material, también se realizaron pruebas de caracterización física, con el fin de obtener información sobre la morfología, estructura, porosidad, grado de grafitización, así como para corroborar la obtención de un carbón amorfo, y la deposición de las partículas de Pt en su superficie.

2.9.1 CARACTERIZACIÓN TEXTURAL POR FISISORCIÓN DE N_2

El método de adsorción de nitrógeno, se basa en el principio de que los fenómenos de fisisorción dependen únicamente de las interacciones de Van der Waals, y no presentan un intercambio electrónico entre las especies. Esta técnica consiste en exponer una muestra del material que se desea analizar a un gas inerte, de forma en la que el gas interactúa con la superficie del material. A medida que se aumenta la presión del gas, también aumenta el número de moléculas del mismo que interactúan con la superficie del material. Es decir, que el número de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie de la muestra aumentará a medida que aumenta la presión del sistema, hasta que el material se encuentre saturado con el gas adsorbido. Esta técnica permite calcular el área superficial de la muestra con base a la cantidad de gas adsorbido [56].

Las isotermas de adsorción dependen del tipo de interacción de la superficie con el adsorbato y son clasificadas por la IUPAC de 6 formas distintas (Figura 2.7):

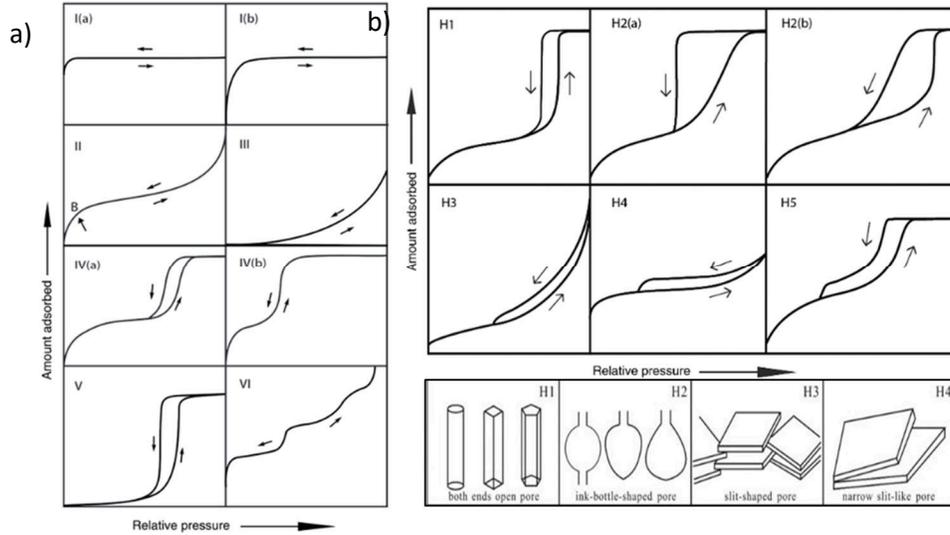


Figura 2.7 a) Tipos de isoterma de adsorción. b) Tipos de histéresis y forma de poro correspondiente [58].

Utilizando la forma lineal de la isoterma obtenemos el gráfico de BET, con lo que podemos calcular el área superficial del material, mientras que utilizando el método BJH podemos estimar el tamaño y forma de poro (la forma es obtenida a partir del tipo de histéresis que presenta); a partir de la pendiente obtenida, la intersección con el eje Y, y las propiedades de la especie adsorbida, en este caso N_2 [57].

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por adsorción de nitrógeno en un equipo Quantacrom. Todas las muestras se secaron a 100°C 24 h previo al estudio. En todos los casos se pesaron 50 mg de material. Este se depositó dentro de las celdas del equipo, las cuales fueron pesadas previamente.

Posterior a esto, las celdas fueron desgasificadas a 250°C por 4 h y pesadas nuevamente, con el fin de obtener el peso real de la muestra en la celda. El peso obtenido se introdujo en el equipo y las celdas fueron transferidas al sistema de adsorción de nitrógeno.

A partir de aquí podemos conocer la estructura y tipo de poro que tienen los materiales, así como área superficial, volumen, y radio de poro.

2.10 CARACTERIZACIÓN POR DRX

Las muestras fueron secadas a 100°C por 24 h previo al estudio. Se analizaron en un equipo 2Dphaser 2gen marca Bruker; con un escaneo 2theta/theta, en modo PSD rápido continuo, a una longitud de onda de 0.1541 nm, con una pantalla de 3 mm y rejilla de 0.6 mm. El escaneo se realizó de 10° a 100° con un incremento de 0.01° por paso, con 6906 pasos, y a una velocidad de 0.3 s por paso.

Para introducir las muestras al equipo, se limpió el porta-muestra con algodón remojado en etanol, y una vez seco se colocó una línea continua del material. Posteriormente se introdujo el porta muestra en el equipo.

Existe una relación entre la longitud de onda del haz de rayo X y el ángulo de difracción que sufre este, así como la distancia entre los planos cristalinos de un material; conocidos como la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \text{ (ley de Bragg) (Ecuación 2.4)}$$

Donde λ es la longitud de onda, d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de difracción, y n es un entero que da el orden de la reflexión.

La ecuación de Scherrer (Ecuación 2.4) postula que el ancho de las bandas de las fases cristalinas en DRX es inversamente proporcional al tamaño del cristalito, lo que permite calcular el tamaño de cristalito de forma aproximada.

$$B(2\theta) = K\lambda/L\cos\theta \text{ (Ecuación 2.5)}$$

Donde K es la constante adimensional de Scherrer ($K= 0.94$ para cristales esféricos de simetría cúbica), λ es la longitud de onda de los rayos X ($\lambda = 0.15418$ nm), L es el tamaño de cristal, y B el ancho de la banda en el espectro [59].

Con estas 2 ecuaciones, se pueden determinar el tamaño de cristalito, así como la distancia interplanar de los difractogramas obtenidos.

2.11 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Las muestras fueron caracterizadas por espectroscopia de Raman, en un equipo Raman DXR de Thermo Scientific, realizando un barrido de 3500 a 200 cm^{-1} , con una resolución de 0.96 cm^{-1} , y promediando los valores obtenidos en 2 sitios distintos por muestra.

Previo al estudio, las muestras fueron secadas a 100°C por 24 h.

Esta técnica es utilizada para determinar modos vibracionales de moléculas, por lo que con este método se obtienen parámetros como es el grado de orden o de desorden en la estructura de un material cuando se conoce su composición elemental.

Las bandas D (1350 cm^{-1}) y G (1580 cm^{-1}) indican el grado de desorden en la estructura del grafeno, así como el estiramiento de los enlaces C-C en materiales grafiticos. Esto permite saber si la estructura del material tiende a capas de grafito o superficies de grafeno, entre otros [60].

2.12 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Los materiales fueron secados a 100 °C por 24h antes de realizar su caracterización por la técnica de microscopía electrónica de barrido, Las pruebas se llevaron a cabo en un equipo Jeol JSM-6360 LV a 20 KeV, con módulo EDX de Oxford Instruments.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.

Todas las muestras presentan una isoterma de tipo IVa (Figura 3.1 y 3.2), lo que indica que en los materiales primero se adsorbe una monocapa sobre las paredes del material, seguido por el fenómeno de condensación capilar lo que genera una histéresis que es consistente con algunos materiales mesoporosos.

Para el caso de la plantillas de SBA-15 se tiene una histéresis de tipo H1, mientras que para las versiones modificadas se presentan histéresis de tipo H2a (SBA-15-En) y H5 (SBA-15-pH) (Figura 3.1), las cuales corresponden, respectivamente, a la estructura tubular hexagonal con una distribución uniforme de poro, a una tubular ensanchada, y a una estructura que presenta tanto poros abiertos como parcialmente bloqueados, como se observa en la Figura 3.1. Esto permite confirmar el efecto del o-xileno como agente ensanchante como fue indicado por Li y colaboradores [62]. También se confirmó el efecto del agente ensanchante en la reducción del área de microporo de la plantilla (de aproximadamente $340 \text{ m}^2/\text{g}$ para SBA-15 y $215 \text{ m}^2/\text{g}$ para SBA-15-pH) como se muestra en la Tabla 3.1. El agente ensanchante compacta las paredes de sílice durante el proceso de condensación micelar.

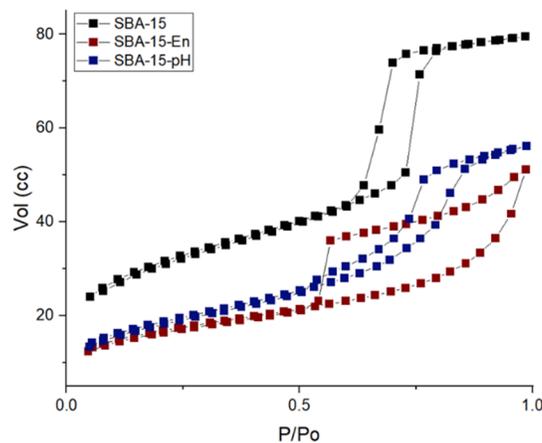


Figura 3.1 Isotermas de adsorción de los materiales de SBA-15.

En la Figura 3.2 y en la Tabla 3.1, se presentan de manera conjunta todas las isotermas de adsorción de los materiales obtenidos a partir de cada una de las plantillas y con los diferentes

precursores de C, donde se muestra que todos muestran un carácter mesoporoso. En las siguientes secciones se hace una discusión de los grupos de materiales de Pt depositados en estos soportes preparados a partir de cada precursor de carbono.

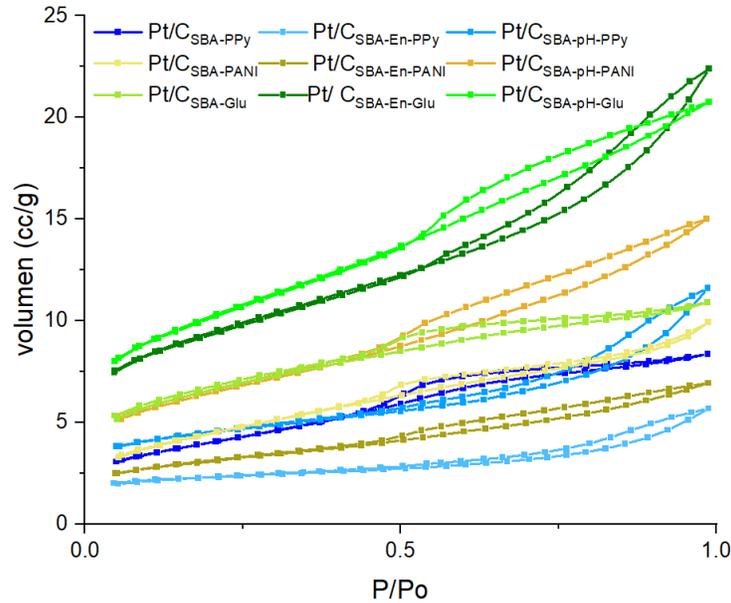


Figura 3.2 Isotermas de adsorción de los materiales sintetizados.

Tabla 3.1 Propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	S_{BJH} (m ² /g)	V_{poro} (cm ³ /g)	R_{poro} (nm)
Pt/C _{SBA} -PPy	456.5	198.5	0.26	1.7
Pt/C _{SBA} -En-PPy	381	86.6	0.25	1.8
Pt/C _{SBA} -pH-PPy	285.9	87.7	0.23	1.7
Pt/C _{SBA} -PANI	333.3	114.6	0.19	1.6
Pt/C _{SBA} -En-PANI	542.2	195.1	0.35	1.6
Pt/C _{SBA} -pH-PANI	415.8	163	0.29	1.6
Pt/C _{SBA} -Glu	529.3	123.5	0.17	1.6
Pt/C _{SBA} -pH-Glu	812.9	277.7	0.44	1.6
Pt/C _{SBA} -En-Glu	657.4	218	0.47	1.6
SBA-15	751.1	337.4	0.640	4.2
SBA-15-pH	666.4	215.0	0.673	1.6
SBA-15-En	649.6	342.0	0.714	5.5

3.1.1 GRUPO Pt/C_{SBA-X-PPy}

El material Pt/C_{SBA-PPy} presenta una isoterma tipo IV(a) con histéresis H4 indicando que el material es mesoporoso (Figura 3.3). Esta histéresis H4 se atribuye a la presencia de poros complejos en la estructura del soporte lo cual se puede complementar al observar la distribución de radio de poros que presenta un carácter bimodal en el rango de 1.5 a 2.5 nm. Además, se relaciona con la morfología de los microcanales que conectan la estructura del SBA-15, en los cuales se introdujo el PPy para después formarse carbono después del proceso de pirólisis.

En el caso de Pt/C_{SBA-pH-PPy} y Pt/C_{SBA-E_n-PPy} se presenta una histéresis H1 correspondiente a poros cilíndricos (tubos o varillas) con algunas características de poros en placas paralelas en el rango de mesoporos.

Se observa que el área superficial disminuye, lo que era de esperarse tras la reducción del área de la plantilla al ser modificada. Sin embargo, en el caso de Pt/C_{SBA-E_n-PPy} no se observan cambios significativos en el volumen y el radio de poro, que si se presentan en la plantilla.

En el caso de Pt/C_{SBA-pH-PPy}, el comportamiento de la isoterma, así como la pérdida de área superficial, y de microporos eran de esperarse debido a que la plantilla a condiciones de pH mayores a su punto isoeléctrico cambia de morfología. Estos cambios incluyen la formación de macroporos, así como una disminución en el tamaño de partícula, sin embargo, la forma ordenada hexagonal de los mesoporos debería mantenerse.

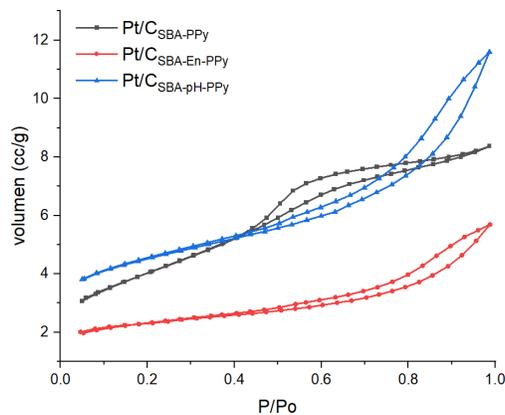


Figura 3.3 Isotermas de adsorción de los materiales Pt/C_{SBA-X-PPy}.

3.1.2 GRUPO Pt/C_{SBA-X-PANI}

El catalizador Pt/C_{SBA-PANI} presenta una isoterma tipo IV(a) con una histéresis H4 que corresponde a poros de placas paralelas (Figura 3.4). Para Pt/C_{SBA-pH-PANI} y Pt/C_{SBA-En-PANI} se presenta una histéresis con una forma entre H2(a) y H3. La forma general de H3 corresponde a placas paralelas con una pequeña cavidad que aparece a presiones intermedias asociada a un ensanchamiento de poro. En el caso del catalizador Pt/C_{SBA-En-PANI} era de esperarse este comportamiento debido a la estructura que presenta su plantilla correspondiente; mientras que para el catalizador Pt/C_{SBA-pH-PANI}, este comportamiento podría deberse al cambio estructural de la plantilla así como el recubrimiento no uniforme que surge al utilizar el método de impregnación IWI.

Tanto Pt/C_{SBA-pH-PANI} y Pt/C_{SBA-En-PANI} presentaron un aumento en área superficial, así como de microporo, lo cual no era de esperarse en Pt/C_{SBA-En-PANI} por las características de su plantilla, pero no en Pt/C_{SBA-pH-PANI}, por lo que probablemente se deba al cambio en morfología de macro y microporo de la plantilla.

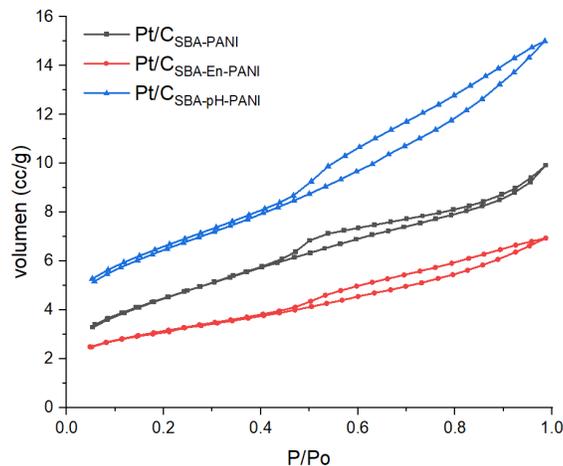


Figura 3.4 Isotermas de adsorción de los materiales Pt/C_{SBA-X-PANI}.

3.1.3 GRUPO Pt/C_{SBA-Glu}

El catalizador Pt/C_{SBA-Glu} presenta una isoterma tipo IV(a) con histéresis H4 correspondiente a poros en forma de placas paralelas (Figura 3.1.5). Para el material Pt/C_{SBA-pH-Glu} se presenta una histéresis similar a su contraparte Pt/C_{SBA-pH-PANI}, es decir, entre H2(a) y H3, donde la forma general de la histéresis corresponde a una de tipo H3 de placas paralelas con una pequeña cavidad que aparece a presiones intermedias asociada a un ensanchamiento de poro. Mientras

que, para el catalizador $Pt/C_{SBA-En-Glu}$ se presenta una histéresis H2(b) correspondiente a poros ensanchados o en forma de “tintero”.

Para los catalizadores $Pt/C_{SBA-pH-Glu}$ y $Pt/C_{SBA-En-Glu}$ se presentan áreas superficiales mayores que $Pt/C_{SBA-Glu}$, al igual que sus respectivas plantillas, por lo que, es probable que el precursor de carbono recubrió tanto el exterior como el interior de la plantilla al utilizar el método de impregnación IWI, lo que genera estructuras que no se encuentran directamente asociadas a la morfología de los canales de la plantilla utilizada.

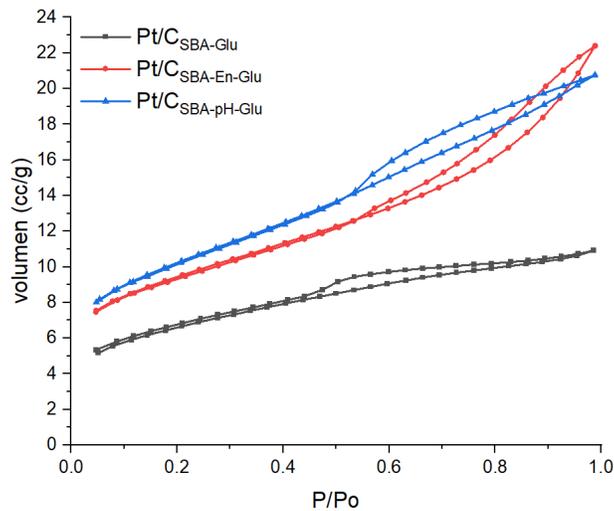


Figura 3.5 Isotermas de adsorción de los materiales $Pt/C_{SBA-X-Glu}$.

3.2 RESULTADOS RAMAN

En la Figura 3.6 se presentan los espectros de RAMAN en un intervalo de número de onda de 200 a 3500 cm^{-1} de los catalizadores y soportes preparados con la plantilla de SBA-15. Se pueden distinguir las bandas D y G del carbono en 1350 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} , respectivamente. En el caso del grafito perfecto, se reporta una banda muy angosta a 1580 cm^{-1} (banda G), la cual es el resultado del movimiento de pares de átomos de C unidos por enlaces sp^2 a lo largo de la dirección del enlace. A medida que el grafito va perdiendo su orden estructural por defectos e impurezas, aparece una nueva banda a 1350 cm^{-1} (Banda D) resultado de la relajación de los enlaces.

El cociente de la intensidad de las bandas D y G describe el grado de defectos dentro de la estructura gráfica del material, por ejemplo, si la estructura del material de carbono se parece a la de grafeno ($I_D/I_G = 0.403$), o a la de grafito ($I_D/I_G = 1.31$) [60].

Todos los materiales sintetizados en este trabajo de tesis presentaron valores cercanos al de grafito (Tabla 3.2) lo que concuerda con los resultados de Liang y colaboradores [44], quienes prepararon materiales de carbono a partir de PPy bajo condiciones similares que en el presente trabajo, es decir, con una plantilla de SBA-15 pero empleando un método de impregnación por condensación de vaporización capilar (VCCI); donde obtuvieron valores de I_D/I_G de entre 1.27 y 1.42.

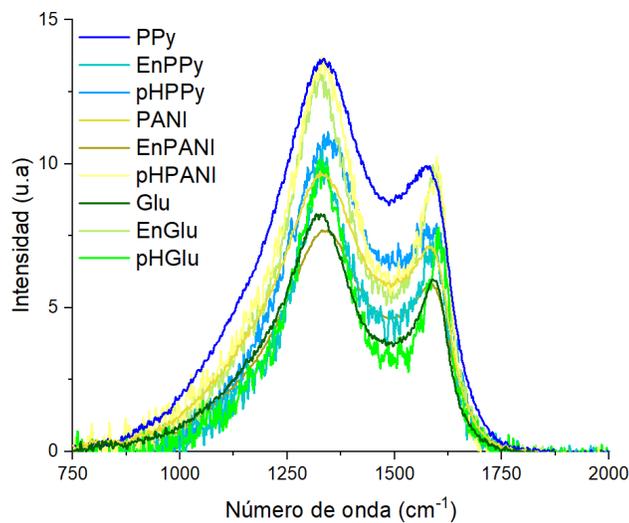


Figura 3.6 Espectro Raman de catalizadores preparados con las plantilla SBA-15 y diferentes precursores de carbón.

Adicionalmente, en la Figura 3.6 es posible observar ligeros desplazamientos en los picos obtenidos en ambas bandas (± 20 cm⁻¹), los cuales son producto del estrés de los enlaces de la estructura de carbono por la presencia de heteroátomos, así como la cantidad de hidrógenos enlazados [61].

Tabla 3.2 Relación I_D/I_G de los distintos materiales preparados con la plantilla SBA-15 y con los diferentes precursores de carbono.

Muestra	Banda D	Banda G	I_D/I_G	Fuente
Pt/C _{SBA-PPy}	1338	1581.95	1.34	Este trabajo
Pt/C _{SBA-En-PPy}	1330.29	1581.95	1.35	Este trabajo
Pt/C _{SBA-pH-PPy}	1345.72	1575.21	1.39	Este trabajo
Pt/C _{SBA-PANI}	1337.04	1580.03	1.28	Este trabajo
Pt/C _{SBA-En-PANI}	1331.25	1587.74	1.35	Este trabajo
Pt/C _{SBA-pH-PANI}	1331.25	1598.35	1.35	Este trabajo
Pt/C _{SBA-Glu}	1328.36	1587.74	1.31	Este trabajo
Pt/C _{SBA-En-Glu}	1328.36	1600.28	1.29	Este trabajo
Pt/C _{SBA-pH-Glu}	1332.22	1603.17	1.36	Este trabajo
Grafito	1346.00	1575.00	1.31	Wei-Nien Su (2014)
Óxido de grafito	1351.00	1593.00	1.52	Wei-Nien Su (2014)
Grafeno	1344.00	1576.00	0.40	Wei-Nien Su (2014)

3.3 RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE LOS CATALIZADORES

Las fases cristalinas de las muestras fueron analizadas por la técnica de difracción de rayos X. Los difractogramas de los soportes de carbono (C_{SBA}) preparados con la plantilla de SBA-15 se muestran en la Figura 3.7. Se observan los 2 picos característicos correspondientes a los planos (002) y (101) del carbono [63]. El pico correspondiente al plano (002) suele encontrarse entre los 22° y 27° dependiendo de la distancia interplanar de la muestra. En este caso, el máximo de los picos se encontró a 25°, 23.1°, y 22.6° para los soportes C_{SBA-PPy}, C_{SBA-PANI}, y C_{SBA-Glu} respectivamente. Esta reflexión asociada al plano (002) es ancha debido a los patrones de difracción de cristales de grafito de diferentes tamaños cuyas señales se superponen [64].

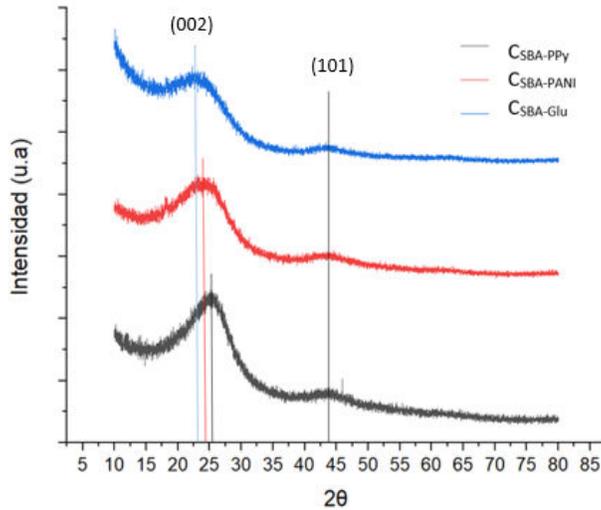


Figura 3.7 Espectro DRX de los soportes sintetizados a partir de la plantilla de SBA-15.

La reflexión del plano (101) normalmente se encuentre entre los 43° y 47°, en este caso se encontraron a 45.9°, 44.5°, y 43.4° para los soportes de $C_{SBA-PPy}$, $C_{SBA-PANI}$, y $C_{SBA-Glu}$ respectivamente. Esta suele ser asociada con la distancia entre átomos de carbono localizados en el mismo plano.

En la Figura 3.9 se presentan los difractogramas de los catalizadores. Se observan las reflexiones de los planos característicos de la estructura cristalina cúbica centrada en la cara del Pt metálico como lo expuesto en la literatura (Figura 3.8), lo que confirma el depósito de las nanopartículas de Pt sobre el soporte de carbono [65].

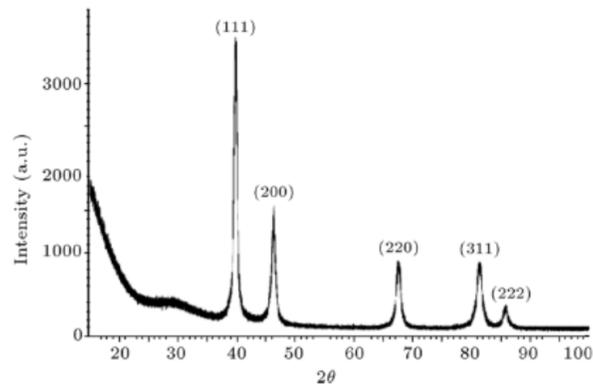


Figura 3.8 Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de Pt [63].

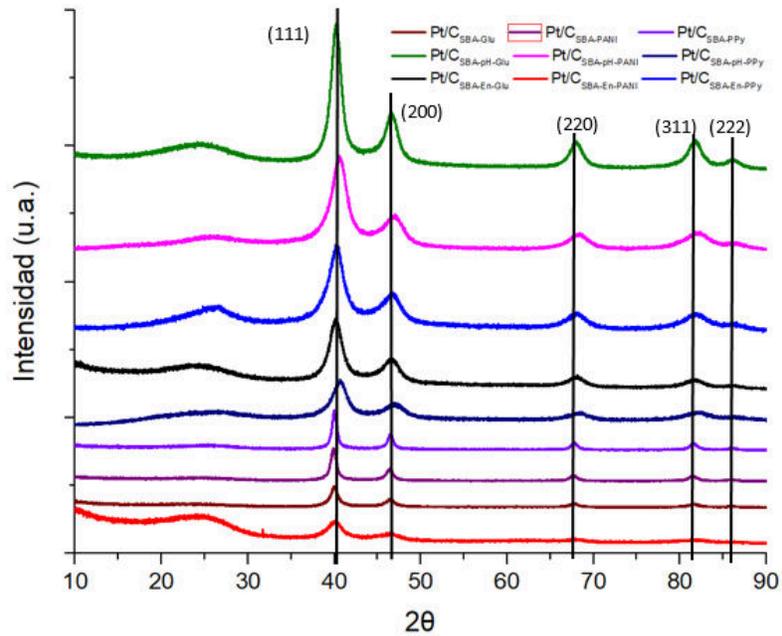


Figura 3.9 Espectro DRX de los catalizadores sintetizados a partir de las plantillas de SBA-15.

A partir del pico del plano (111) del Pt se calculó el tamaño de cristalita utilizando la ecuación de Scherrer. El FWHM se obtuvo utilizando la herramienta de análisis de picos de Origin 2020, utilizando una función Gaussiana. También se calculó la distancia interplanar a partir de la reflexión del plano (111) utilizando la ley de Bragg, como se muestra en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Parámetros obtenidos a partir del espectro DRX para Pt (111).

Muestra	FWHM	Tamaño de cristalita (nm)	Distancia interplanar (nm)
Pt/C _{SBA-En-Glu}	2.04	4.33	0.22
Pt/C _{SBA-En-PANI}	2.04	4.34	0.23
Pt/C _{SBA-En-PPy}	2.78	3.18	0.22
Pt/C _{SBA-pH-PANI}	2.70	3.28	0.22
Pt/C _{SBA-pH-Glu}	1.65	5.37	0.22
Pt/C _{SBA-pH-PPy}	2.58	3.44	0.22
Pt/C _{SBA-PPy}	0.79	11.23	0.23
Pt/C _{SBA-PANI}	0.91	9.69	0.23
Pt/C _{SBA-Glu}	1.25	7.05	0.23

El tamaño de cristalita de los catalizadores obtenidos es del mismo orden que el CMK-3 (6.0 nm), sintetizado a partir de una plantilla de SBA-15 y sacarosa como precursor de carbono reportado por Selvam y Kuppan [66] utilizando NaBH₄ como agente reductor. Los catalizadores Pt/C_{SBA-PPy}, Pt/C_{SBA-PANI}, y Pt/C_{SBA-PANI} presentan tamaños de cristalita muy similares a los reportados por Selvam y de casi el doble que sus contrapartes de estructura modificada, lo que podría impactar en el área electroactiva de estos materiales al poseer una área expuesta de Pt menor por poseer más material en el bulk [66]. También es importante destacar que se obtuvieron tamaños de cristalito menores para los catalizadores soportados en carbono cuyo precursor fue PPy. Esto ocurrió para las tres series (a partir de las tres plantillas), esto probablemente por la incorporación de nitrógeno en la estructura del soporte.

3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se analizaron las muestras sintetizadas a partir de los precursores PPy y PANI por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Las pruebas se llevaron a cabo en un equipo Jeol JSM-6360 LV a 20 KeV, con módulo EDX de Oxford Instruments. En los materiales sintetizados a partir de PPy predominó la formación de microestructuras esféricas, mientras que en su análogo PANI predominó la formación de varillas.

3.4.1 SEM $C_{SBA-PPy}$ y $C_{SBA-PANI}$

En la Figura 3.10 se presentan las micrografías SEM a x5,000 y x25,000 aumentos de los catalizadores $Pt/C_{SBA-PPy}$ y $Pt/C_{SBA-PANI}$. En la muestra cuyo precursor de carbono fue PPy se observa una mezcla de estructuras esféricas y varillas, mientras que en su contraparte, preparados a partir del uso de PANI, predomina la formación de varillas.

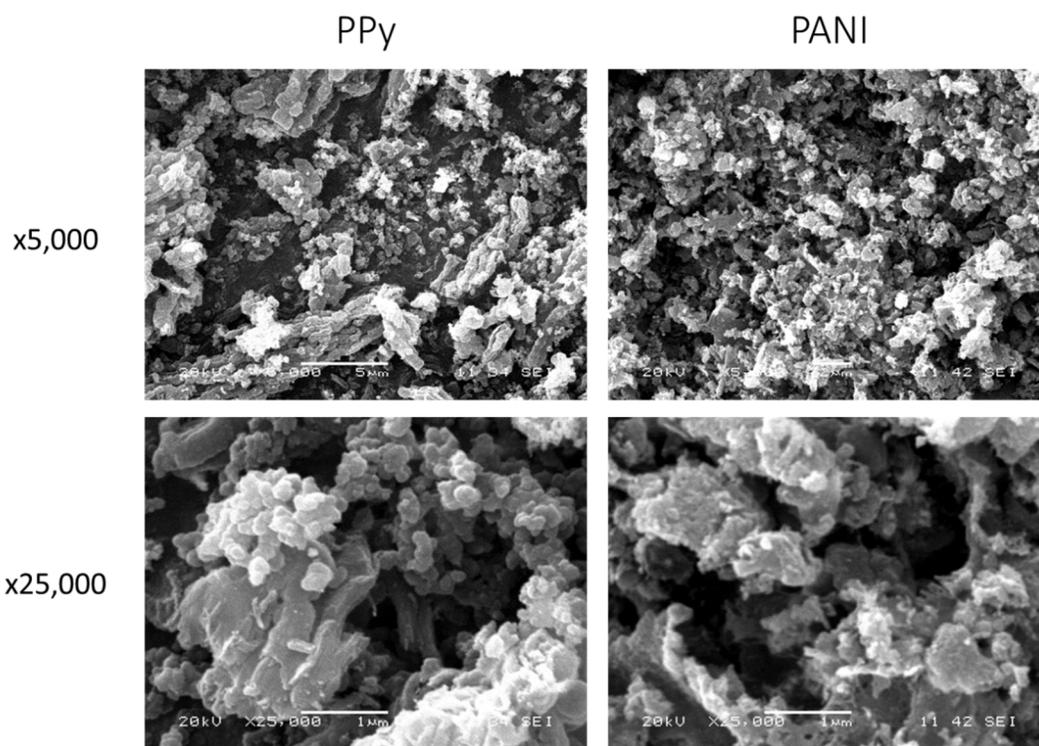


Figura 3.10 SEM de las muestras $C_{SBA-PPy}$ y $C_{SBA-PANI}$ a x5,000 y x25,000 aumentos

3.4.2 SEM $C_{SBA-En-PPy}$ y $C_{SBA-En-PANI}$

Al introducir el agente ensanchante (Figura 3.11) en los materiales C-En-PPy, la estructura cambió, predominando la formación de microesferas. Para el caso de los materiales C-En-PANI las varillas comenzaron a separarse mostrando macro y mesoporos más abiertos, por la introducción del agente ensanchante en la plantilla.

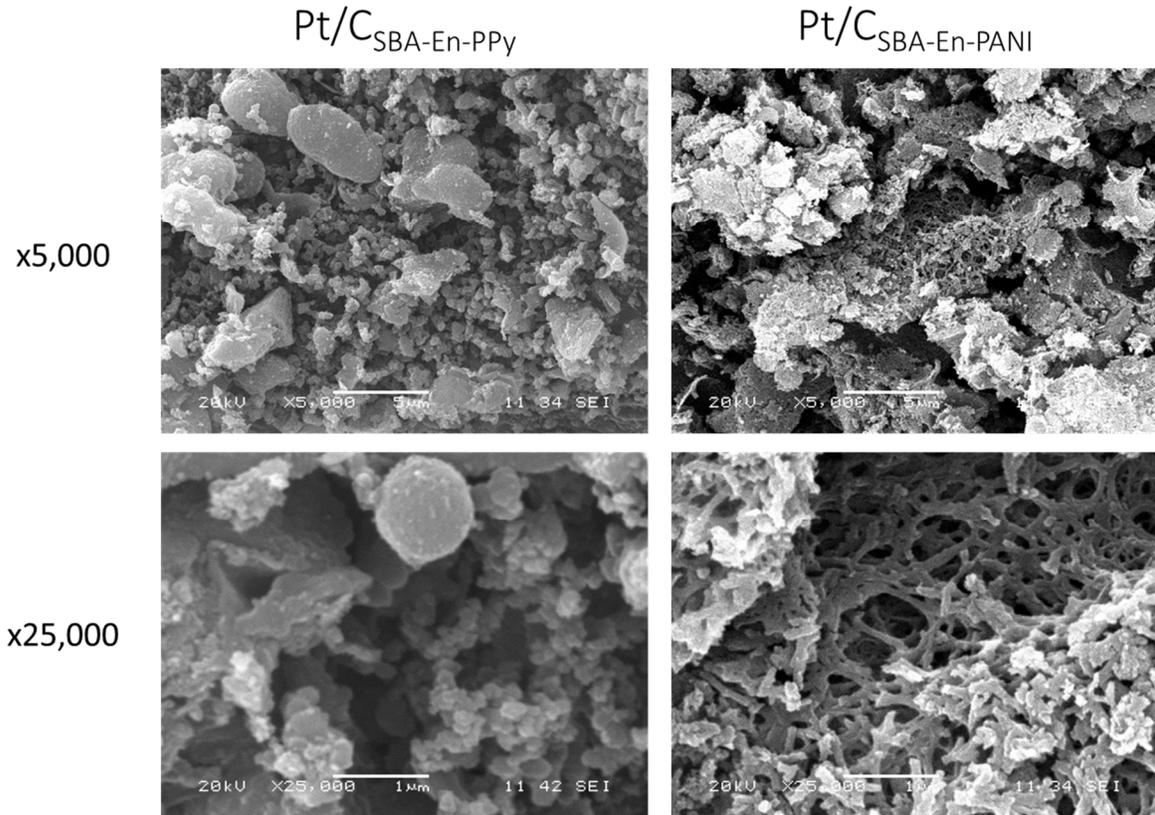


Figura 3.11 SEM de las muestras C_{SBA-En-PPy} y C_{SBA-En-PANI}

3.4.3 SEM C_{SBA-pH-PPy} y C_{SBA-pH-PANI}

Los catalizadores obtenidos a partir de la plantilla sintetizada con una disolución de HCl 1 M (pH≈ 0) (Figura 3.12) de igual forma, presentan las estructuras esféricas y varillas correspondientes a los materiales de PPy y PANI, respectivamente. Sin embargo, en el caso del material C_{SBA-pH-PPy}, las esferas se muestran más definidas, y con un tamaño más uniforme y menor que C_{SBA-PPy}. Para el catalizador C_{SBA-pH-PANI} las varillas se ven más definidas que en C_{SBA-PANI}.

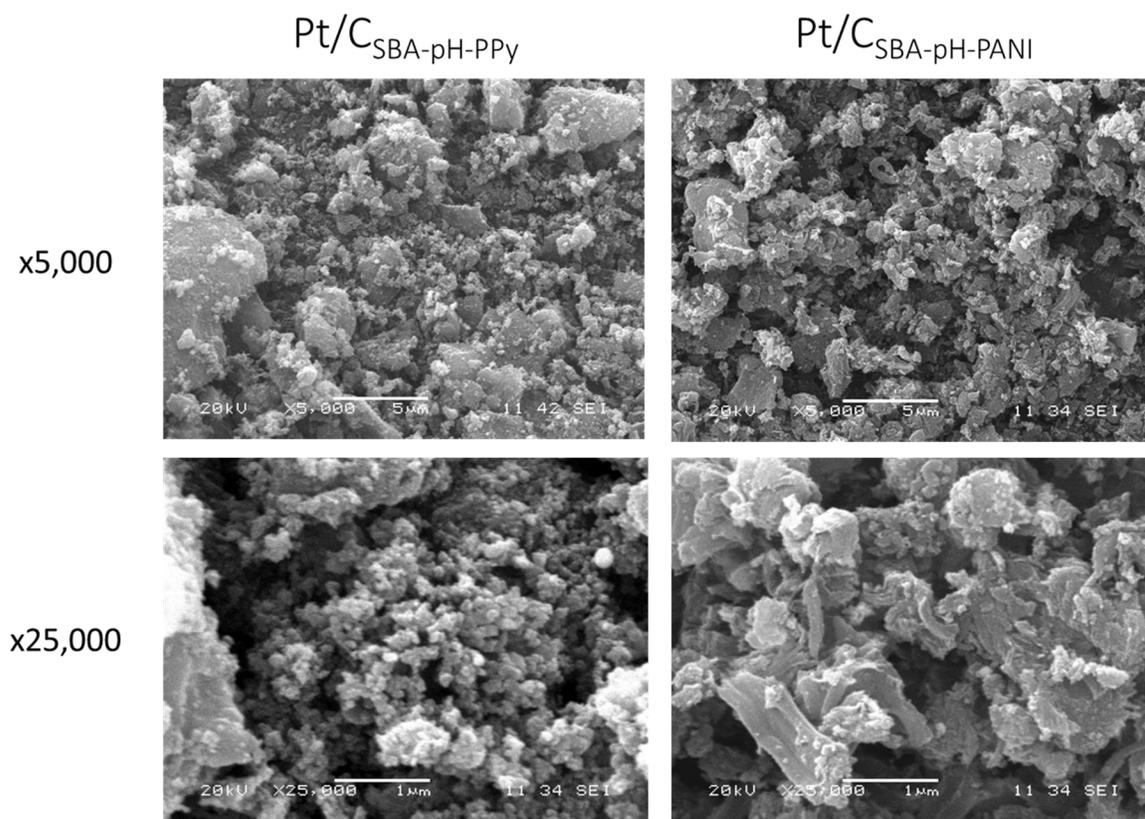


Figura 3.12 SEM de las muestras C_{SBA-pH-PPy} y C_{SBA-pH-PANI}

3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.

En la Figura 3.13 se presenta el voltamperograma del catalizador comercial Pt/Vucan obtenido a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹ en una disolución 1 M de H₂SO₄ saturado con nitrógeno. Se pueden observar distintos picos relacionados a procesos superficiales que ocurren a distintos potenciales. El barrido se inició hacia potenciales positivos. En la región entre -0.19 V a 0.21 V (vs SCE), se observan los procesos de desorción de protones desde los distintos planos cristalinos de Pt que, de manera general, podrían expresarse de la siguiente manera:



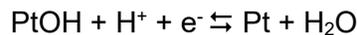
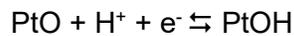
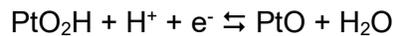
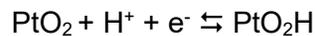
A continuación, en potenciales entre 0.21 V y 0.45 V (vs SCE) se encuentra la región correspondiente a la doble capa capacitiva. A potenciales mayores a 0.45 V (vs SCE) la superficie de platino comienza a oxidarse de acuerdo con la siguiente reacción:



A medida que el potencial sigue aumentando (≥ 0.996 V vs SCE), este PtO continúa oxidándose de la siguiente forma:



Una vez que el barrido comienza a avanzar hacia potenciales negativos, el óxido de Pt²⁺ comienza a reducirse a potenciales menores a 0.76 V (vs SCE).



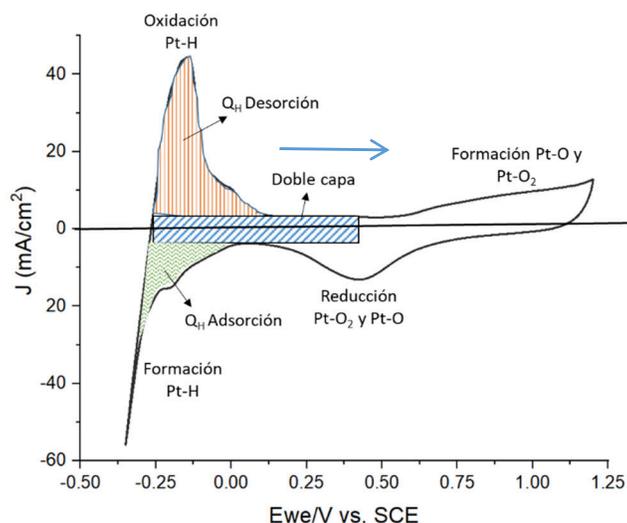


Figura 3.13 Voltamperograma del catalizador comercial Pt/Vulcan.

En la Figura 3.14 se observan los voltamperogramas de los soportes catalíticos obtenidos a partir de la plantilla de SBA-15 donde resaltan los picos generados por la oxidación reversible del carbono superficial a especies como grupos hidroxilo, carboxilo, o quinonas (Figura 3.15) correspondiente a cambios en la superficie del soporte de carbono a potenciales entre 150 y 600 mV vs SCE [67].

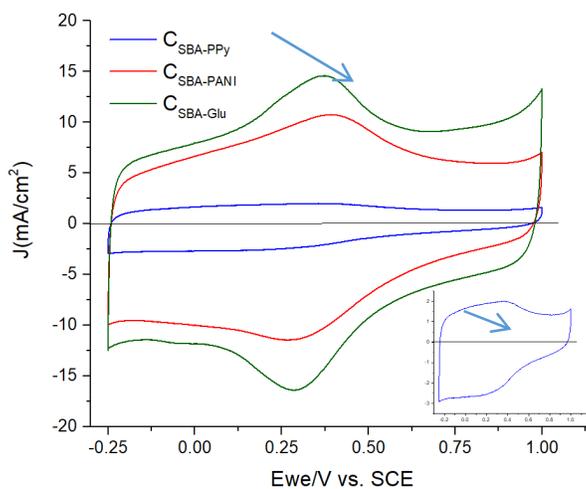


Figura 3.14 Voltamperograma de soportes sintetizados a partir de la plantilla de SBA-15 a 20 mV/s en H₂SO₄ 0.5M.

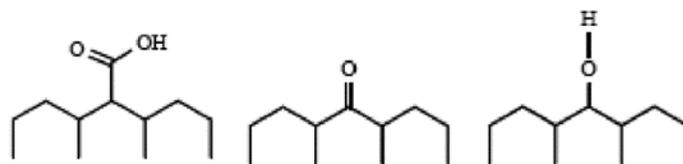
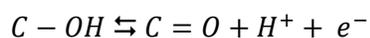
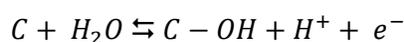


Figura 3.15 Grupos carboxilo, hidroxilo y quinona terminales de la superficie del soporte de carbono.

Donde el carbono puede ser oxidado de manera reversible de acuerdo con las siguientes reacciones:



A diferencia de lo que ocurre a potenciales mayores de 1.6 V (vs. NHE) donde se presenta la oxidación a CO y CO₂ y se tiene una degradación del material de carbono [67].

En la Figura 3.16 se presentan los voltamperogramas de los catalizadores de Pt soportados en los OMC's obtenidos a partir del uso de la plantilla de SBA-15. En este caso, se observa un pico de oxidación en el intervalo de potencial de 0.25 V a 0.6 V. Este se atribuye a la oxidación de grupos funcionales que contienen oxígeno, localizados en la superficie del carbono [67].

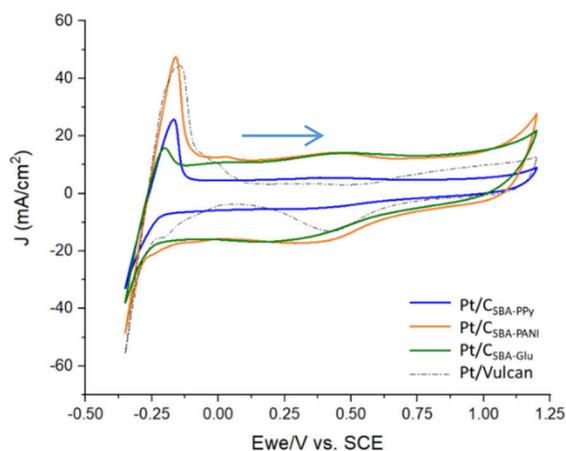


Figura 3.16 Voltamperograma de catalizadores de Pt soportados en OMC's sintetizados a partir de la plantilla de SBA-15, así como del catalizador de referencia Pt/Vulcan comercial.

El pico relacionado a la desorción de protones en el catalizador $\text{Pt}/\text{C}_{\text{SBA-PANI}}$ es similar al del material comercial, sin embargo, este presenta una carga eléctrica mucho mayor. También presenta una corriente mayor asociada a la reducción de Pt^{2+} a Pt^0 . El catalizador $\text{Pt}/\text{C}_{\text{SBA-Glu}}$ presenta un voltamperograma similar al de $\text{Pt}/\text{C}_{\text{SBA-PANI}}$, con la diferencia de que presenta una corriente mucho menor en la zona de desorción de protones. Por último, el catalizador $\text{Pt}/\text{C}_{\text{SBA-PPy}}$ tiene la menor carga de los 3 catalizadores para la zona de desorción de protones. Tiene una corriente menor al $\text{Pt}/\text{C}_{\text{SBA-PANI}}$ pero mayor al $\text{Pt}/\text{C}_{\text{SBA-Glu}}$, así como la menor contribución por corrientes asociadas con la oxidación de grupos funcionales del carbono; también presenta las corrientes más bajas para las zonas de evolución de oxígeno y reducción de platino.

La Figura 3.17 muestra los voltamperogramas para la serie de catalizadores soportados en carbonos preparados con la plantilla SBA-15-pH. Los catalizadores $\text{Pt}/\text{C}_{\text{SBA-pH-PPy}}$ y $\text{Pt}/\text{C}_{\text{SBA-pH-PANI}}$ alcanzaron densidades de corriente mayores al $\text{Pt}/\text{C}_{\text{Vulcan}}$ en la zona de desorción de hidrógeno, sin embargo en el caso de $\text{Pt}/\text{C}_{\text{SBA-pH-PANI}}$, al considerar la contribución por cargas capacitivas, el cálculo de AEA resulta en un área menor a la del $\text{Pt}/\text{C}_{\text{Vulcan}}$.

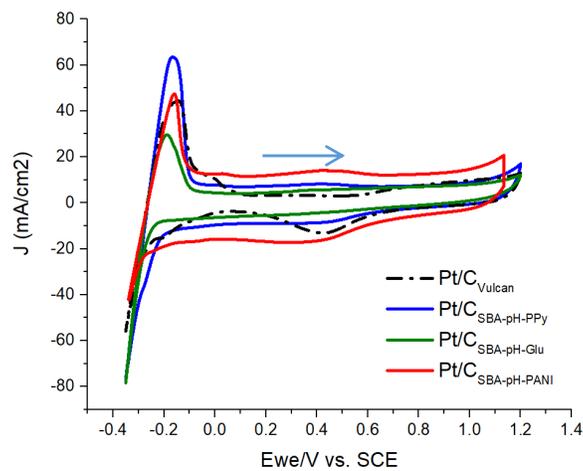


Figura 3.17 Voltamperograma de catalizadores soportados en soportes $\text{C}_{\text{SBA-pH}}$, así como referencia del catalizador comercial Pt/Vulcan .

En la Figura 3.18 se presentan los voltamperogramas de los catalizadores $\text{Pt}/\text{C}_{\text{SBA-En}}$, donde resaltan los catalizadores $\text{Pt}/\text{C}_{\text{SBA-En-PPy}}$ y $\text{Pt}/\text{C}_{\text{SBA-En-PANI}}$ con un área electro-activa (10.4 y 8.9 m^2/g) superiores a la del $\text{Pt}/\text{C}_{\text{Vulcan}}$ (5.76 m^2/g), además de presentar una mayor densidad de corriente en la zona de desorción de hidrógeno.

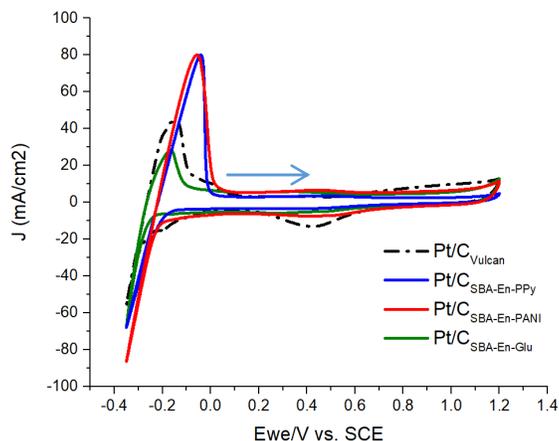


Figura 3.18 Voltamperograma de catalizadores Pt/C_{SBA-En}, así como referencia del catalizador comercial Pt/C_{Vulcan}.

El área electro-activa fue calculada para todo los catalizadores a partir de la carga asociada con la desorción de protones, los resultados se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Área electro-activa obtenida por carga de desorción de hidrógeno para los catalizadores sintetizados, así como el catalizador comercial.

Catalizador	AEA (m ² /g)
Pt/C _{Vulcan}	5.98
Pt/C _{SBA-PPy}	1.86
Pt/C _{SBA-PANI}	4.98
Pt/ C _{SBA-Glu}	0.61
Pt/ C _{SBA-pH-PPy}	10.71
Pt/ C _{SBA-pH-PANI}	5.03
Pt/ C _{SBA-pH-Glu}	1.13
Pt/ C _{SBA-En-PPy}	10.4
Pt/ C _{SBA-En-PANI}	8.9
Pt/ C _{SBA-En-Glu}	1.14

Es importante resaltar que, dentro de una misma serie, los catalizadores que se encuentran soportados en materiales cuyo precursor de carbono fue PPy presentaron las mayores áreas activas. Esto coincide con lo observado en el tamaño de cristalito calculado por difracción de Rayos X. Los catalizadores Pt/C_{SBA-pH-PPy} y Pt/C_{SBA-En-PPy} presentaron una mayor área activa que Pt/C_{vulcan}.

3.6 EVALUACIÓN DE LA RRO POR ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO (RDE).

En esta sección se muestran los voltamperogramas de barrido lineal (LSV) para evaluar la actividad de los catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (RRO), así como la del catalizador comercial (Pt/Vulcan).

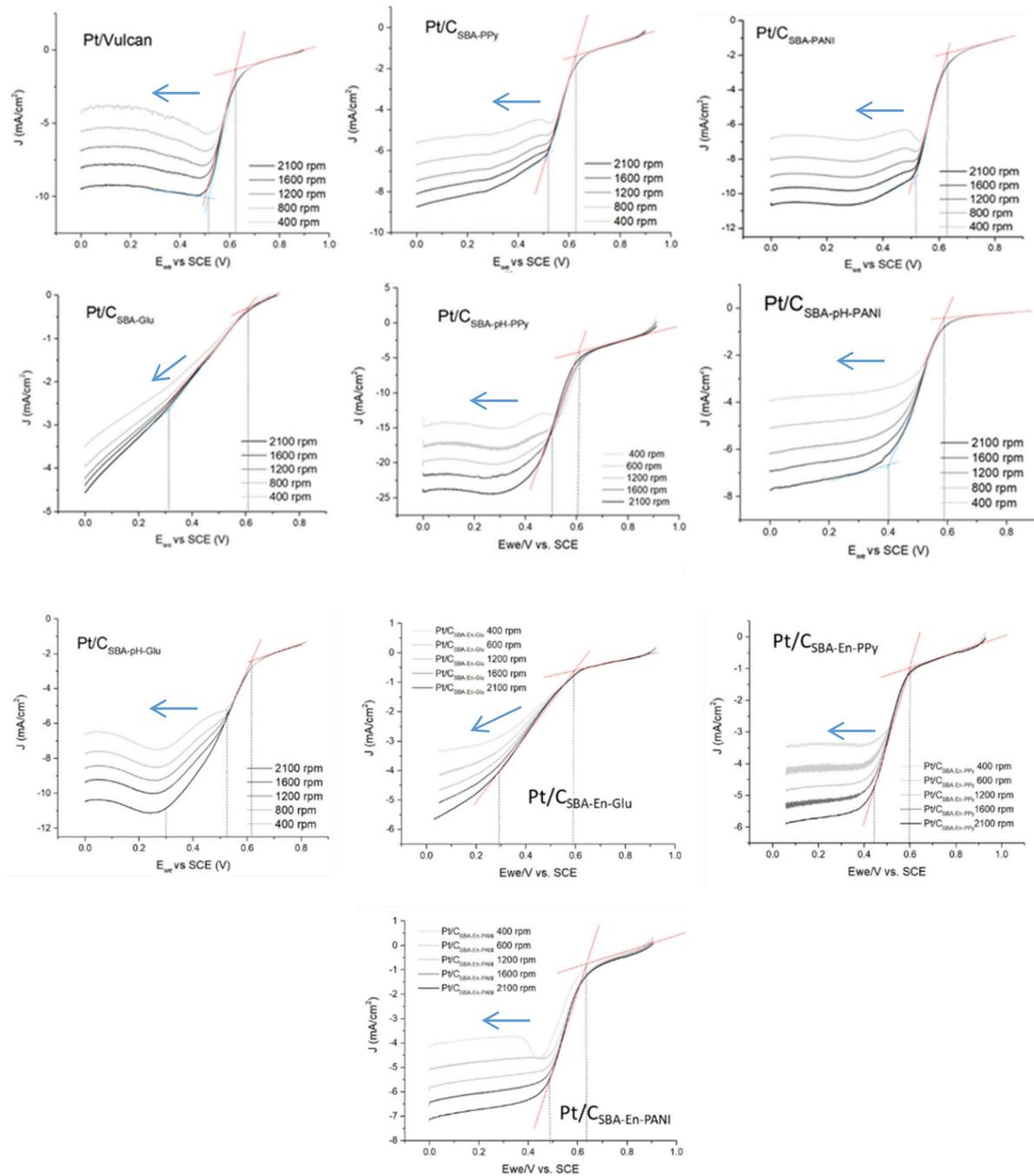


Figura 3.19 LSV de los catalizadores sintetizados

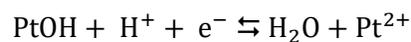
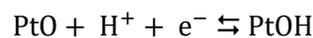
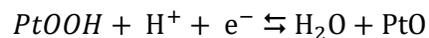
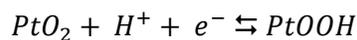
En la Figura 3.19 se presentan los voltamperogramas obtenidos en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M) en un intervalo de potencial de 1.2 V a -0.3 V y con una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} para todas las muestras de catalizadores.

El potencial estándar de reacción para la RRO es de 0.985 (vs SCE). Para los voltamperogramas de la Figura 3.19, se observa que la reacción comienza entre 0.589 V y 0.630 V (vs SHC) y presentan un potencial de media onda entre 0.460 V y 0.574 V (vs SHE) como se muestra en la Tabla 3.5. Es importante resaltar que los materiales cuyo precursor de carbono fue PPy, presentaron un menor potencial de inicio de la reacción. Especialmente los catalizadores $\text{Pt/C}_{\text{SBA-pH-PPy}}$ y $\text{Pt/C}_{\text{SBA-En-PPy}}$.

Tabla 3.5 Potenciales y sobrepotenciales de inicio obtenidos.

Material	Pt/Vulcan	Pt/C _S BA-PPy	Pt/C _S BA-PANI	Pt/C _S BA-Glu	Pt/C _S BA-pH-PPy	Pt/C _S BA-pH-PANI	Pt/C _S BA-pH-Glu	Pt/C _S BA-En-PPy	Pt/C _S BA-En-PANI	Pt/C _S BA-En-Glu
Onset E (V vs SCE)	0.623	0.626	0.630	0.608	0.589	0.603	0.615	0.598	0.619	0.625
Onset η (V vs SCE)	0.118	0.115	0.111	0.133	0.152	0.138	0.126	0.390	0.146	0.116
$E_{1/2}$ (vs SCE)	0.568	0.572	0.574	0.460	0.495	0.469	0.570	0.516	0.552	0.463

A medida que el barrido comienza hacia potenciales negativos, el óxido de Pt comienza a reducirse de acuerdo a las siguientes reacciones:



Posteriormente, se observa a menores potenciales que se alcanza una meseta difusional, es decir, se alcanza la corriente límite.

En las siguientes secciones se analizan los resultados para cada grupo de catalizadores preparados con distinta plantilla.

3.6.1 ANÁLISIS DE LA RRO CON EL MATERIAL DE REFERENCIA Pt/C_{Vulcan}

En la Figura 3.20, se presenta la LSV para el catalizador Pt/C_{Vulcan}. Se observa que, cuando no se hace girar el electrodo de trabajo (0 rpm), al alcanzar el potencial de media onda (0.568 V vs SCE) aparece un pico el cual comienza a disminuir a medida que el barrido continúa a potenciales menores. Esto se debe a que la concentración de iones H⁺ en la superficie del electrodo comienza a disminuir mientras la capa difusa se extiende hacia el seno de la disolución. A medida que se incrementa la velocidad de rotación, podemos observar que este comportamiento comienza a cambiar a medida que la rotación permite el flujo de H⁺ por el material [68].

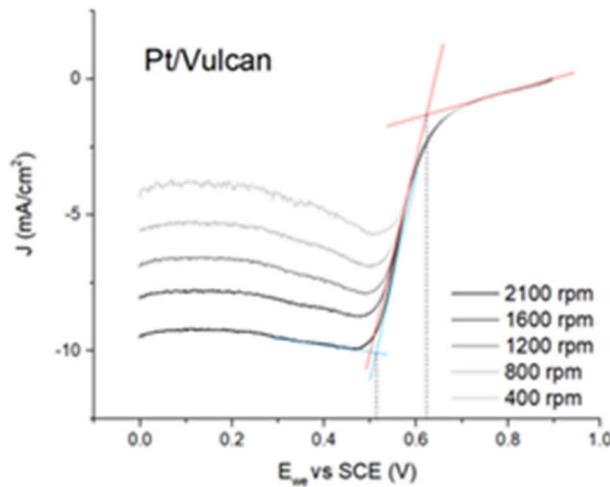


Figura 3.20 LSV de catalizador Pt/Vulcan.

3.6.2 ANÁLISIS DE RRO CON LA SERIE Pt/C_{SBA}:

El comportamiento observado en el material comercial también se presenta en las muestras Pt/C_{SBA-PPy} y Pt/C_{SBA-PANI} sin embargo el máximo del pico del proceso de reducción del Pt se alcanza a 0.48 V y 0.54 V respectivamente (Figura 3.21). Ambos materiales presentan mayor velocidad de reacción que la del Pt/Vulcan (Tabla 3.5), y el catalizador Pt/C_{SBA-PANI} incluso muestran una densidad de corriente límite mayor (2.09 mA/cm²) al Pt/Vulcan (1.85 mA/cm²). En el caso de Pt/C_{SBA-Glu} se tiene un comportamiento diferente, con una pendiente muy pronunciada

que no alcanza un valle en el que se estabiliza la corriente; el cual probablemente se deba a que este posee una actividad más baja que el resto de los materiales ($1.45 \text{ m}^2/\text{g}$), así como un radio de poro reducido que puede estar generando limitaciones por transporte de masa, así como una serie de reacciones no deseadas ocurriendo en la superficie.

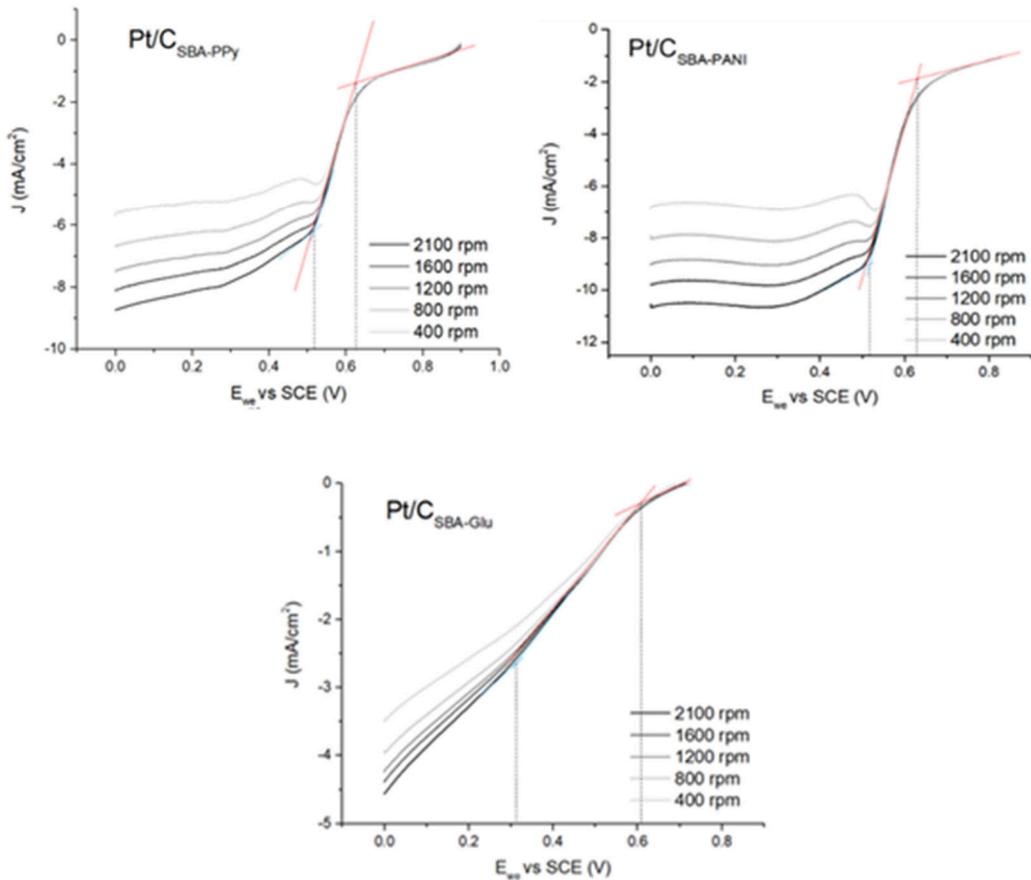


Figura 3.21 LSV de catalizadores Pt/C_{SBA}

3.6.3 ANÁLISIS DE RRO CON LA SERIE Pt/C_{SBA-pH}:

Todos los materiales (Figura 3.22) siguen un comportamiento similar al del Pt/C_{Vulcan}, el Pt/C_{SBA-pH-PANI} presenta una disminución en la densidad de corriente, mientras que Pt/C_{SBA-pH-PPy} y Pt/C_{SBA-pH-Glu} alcanzaron densidades de corriente más altas. Los 3 materiales presentan potenciales de corrosión similares o mayores a los del Pt/C_{Vulcan}, con menores corrientes de corrosión, a excepción del Pt/C_{SBA-pH-Glu}, que presenta una corriente de corrosión casi del doble.

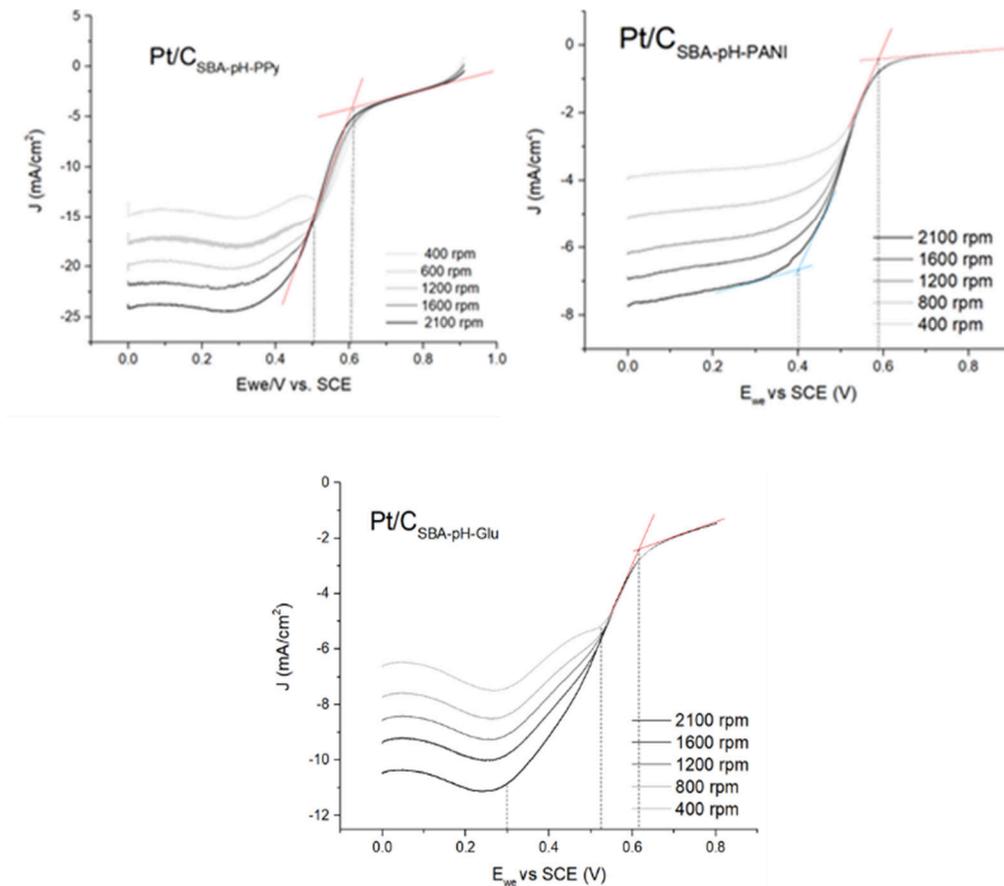


Figura 3.22 LSV de catalizadores Pt/C_{SBA-pH}

3.6.4 ANÁLISIS DE RRO CON LA SERIE Pt/C_{SBA-En} :

El catalizador $Pt/C_{SBA-En-Glu}$ (Figura 3.23) presenta un comportamiento similar a su contraparte de SBA-15, sin embargo la corriente límite crece más en relación a la velocidad de rotación, además de que también presenta potenciales de inicio y media onda más altos que $Pt/C_{SBA-Glu}$. Los catalizadores $Pt/C_{SBA-En-PPy}$ y $Pt/C_{SBA-En-PANI}$ se comportan de forma muy similar, con la distinción de que $Pt/C_{SBA-En-PPy}$ alcanza una mayor densidad de corriente, y presenta el mismo pico que aparece en Pt/C_{Vulcan} a bajas velocidades de rotación.

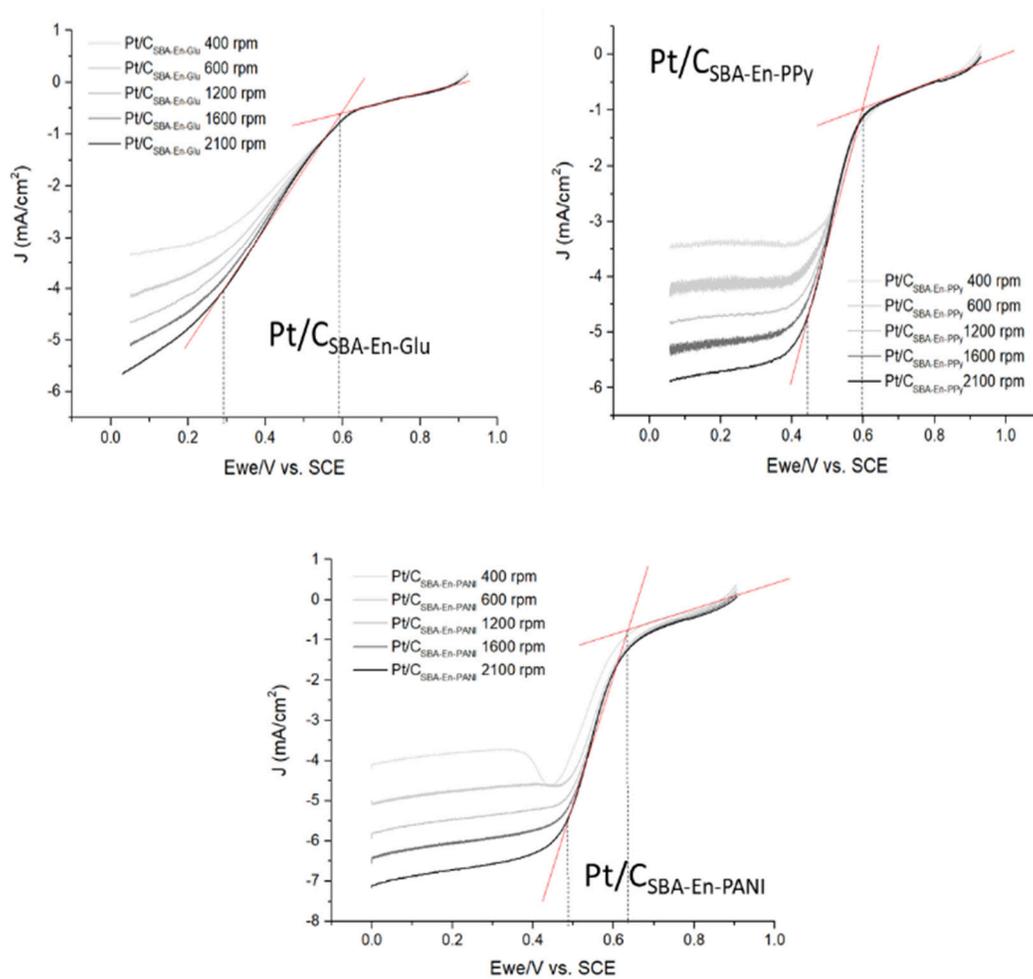


Figura 3.23 LSV de catalizador Pt/C_{SBA-En-Glu}

Se evaluó el sistema considerando la ruta de 4 electrones, y se estimaron los coeficientes de difusión por medio de la ecuación de Levich, los cuales se encuentran reportados en la Tabla 3.7.

Después de obtener los coeficientes de difusión se calculó el número de electrones transferidos en la RRO por medio de la ecuación Levich, donde se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 3.6):

Tabla 3.6 Número de electrones calculado para los catalizadores en la RRO.

Catalizador	Pt/Vu	Pt/C _{SB}								
	I _{can}	A-PPy	A-PANI	A-Glu	A-pH-PPy	A-pH-PANI	A-pH-Glu	A-En-PPy	A-En-PANI	A-En-Glu
n	3.95	2.21	3.55	1.04	3.32	1.71	1.87	3.58	2.11	1.55

A partir de esta Tabla podemos observar que tanto los catalizadores Pt/C_{SBA-PANI} como Pt/C_{SBA-En-PPy} y Pt/C_{SBA-pH-PPy} siguen mayormente una ruta de 4 e⁻ al igual que el catalizador comercial, mientras que el resto tienden más a la reacción de 2e⁻ o a reacciones parásitas.

También se calcularon los parámetros de corrosión a partir del gráfico de Tafel (Figura 3.24), los cuales se muestran en la Tabla 3.7. En esta se puede observar un aumento a la resistencia a la corrosión con respecto a la del Pt/Vulcan en los catalizadores Pt/C_{SBA-Glu}, Pt/C_{SBA-pH-PPy}, Pt/C_{SBA-pH-PANI}, Pt/C_{SBA-pH-Glu}, Pt/C_{SBA-En-PPy}, Pt/C_{SBA-En-PANI}, Pt/C_{SBA-En-Glu} ya que esta es directamente proporcional a la corriente de corrosión.

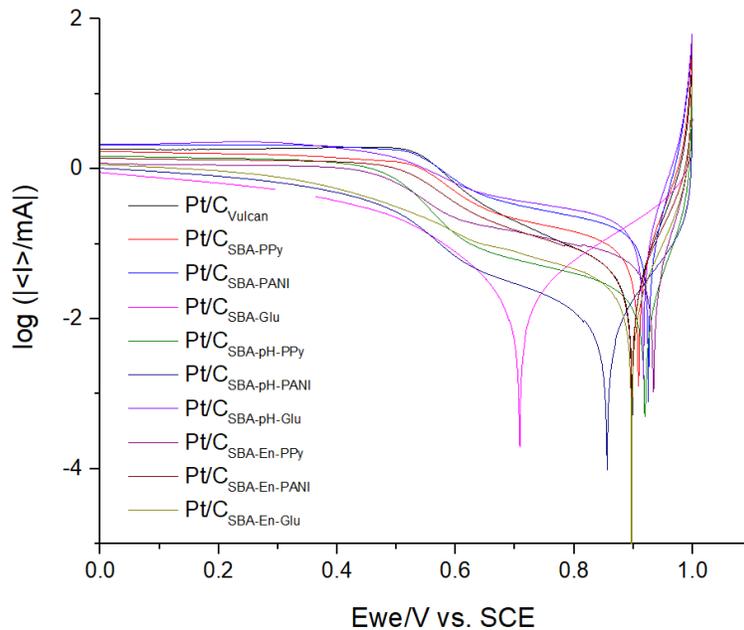


Figura 3.24 Curva de Tafel 20 mV/s en medio H₂SO₄ 0.5 M a 2100 RPM.

Tabla 3.7 Parámetros de corrosión obtenidos a partir del gráfico de Tafel (vs SCE).

Catalizador	E_{corr} (mV)	I_{corr}(μA)	Ba (mV)	Bc (mV)	D
Pt/Vulcan	898.3	32.8	59.5	201.4	1.05E-04
Pt/C _{SBA-PPy}	908.7	83.2	67.5	437.6	9.66E-06
Pt/C _{SBA-PANI}	925.5	140.5	57.7	577.3	5.79E-05
Pt/C _{SBA-Glu}	708.1	28	228.5	225	1.12E-06
Pt/C _{SBA-pH-PPy}	919.8	19.4	57.3	409.1	6.86E-05
Pt/C _{SBA-pH-PANI}	855.7	10.1	105.4	324.2	5.38E-05
Pt/C _{SBA-pH-Glu}	924.3	61.6	34.1	99.9	1.28E-04
Pt/C _{SBA-En-PPy}	934.0	39.0	41.1	315.8	3.16E-05
Pt/C _{SBA-En PANI}	897.48	43.2	78.0	3007.9	3.21E-05
Pt/C _{SBA-En Glu}	897.01	14.88	50.6	208	2.44E-05

3.7 PRUEBAS DE CELDA COMPLETA

Se realizó un barrido de potencial de 1 V a 0 V, utilizando una celda con ánodo y cátodo de Pt/C_{Vulcan} (Pt wt.20%) como referencia (Figura 3.22). Con este material se alcanzó una densidad

de potencia máxima de 77.12 mW cm^{-2} a 0.34 V , con una densidad de corriente de $225.39 \text{ mA cm}^{-2}$.

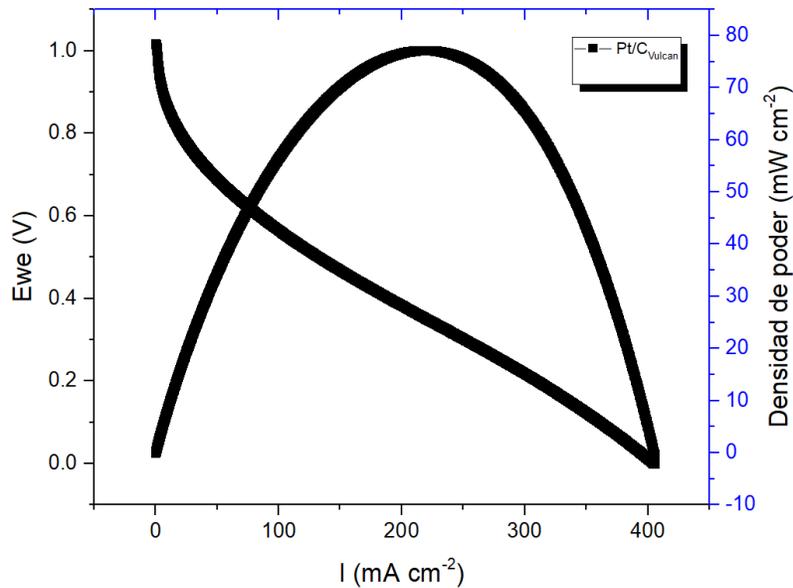


Figura 3.25 Densidad de corriente obtenida durante un barrido de potencial a 10 mV/s de $\text{Pt/C}_{\text{Vulcan}}$

De los catalizadores sintetizados a partir de PPy (Figura 3.26), el catalizador $\text{Pt/C}_{\text{SBA-pH-PPy}}$ presentó la densidad de poder más alta con 79.17 mW cm^{-2} a 0.97 V , superando incluso al $\text{Pt/C}_{\text{Vulcan}}$, pero presentando una menor densidad de corriente a potenciales menores. El catalizador $\text{Pt/C}_{\text{SBA-En-PPy}}$ presenta resultados similares al de $\text{Pt/C}_{\text{SBA-pH-PPy}}$ y $\text{Pt/C}_{\text{Vulcan}}$ entre potenciales de 0.8 V a 1 V , pero este alcanza una densidad de corriente máxima menor a potenciales menores. Por último, el catalizador $\text{Pt/C}_{\text{SBA-PPy}}$ presentó el desempeño más bajo del grupo sintetizado a partir de PPy.

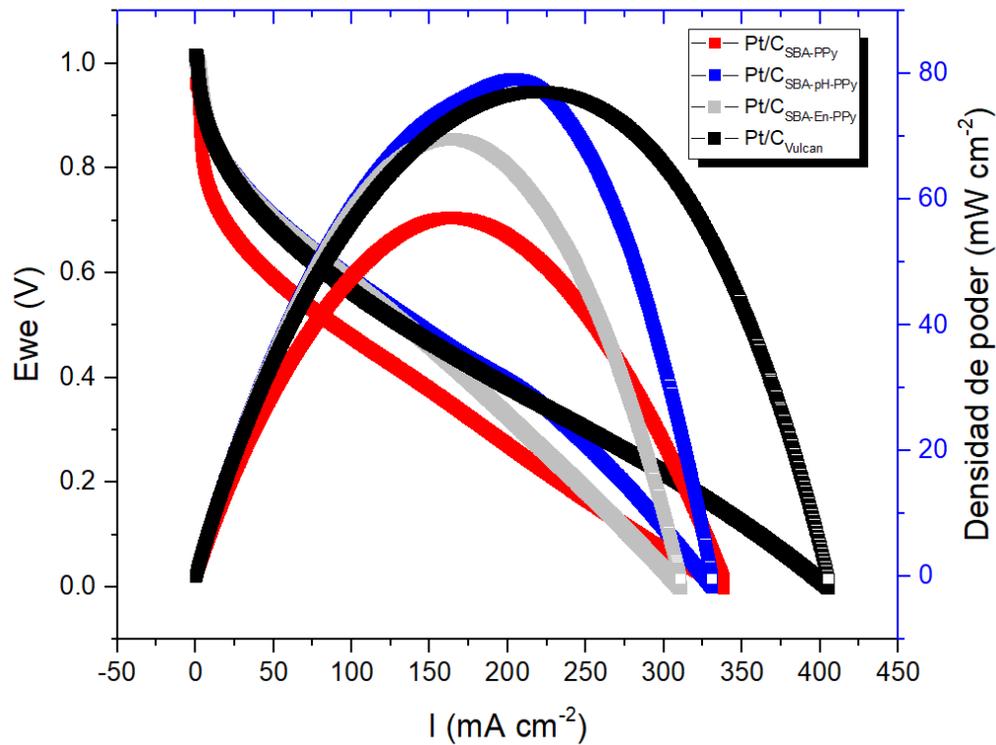


Figura 3.26 Densidad de corriente obtenida durante un barrido de potencial a 10 mV/s de catalizadores obtenidos a partir de PPy

Los catalizadores sintetizados a partir de PANI presentaron un rendimiento menor al del $\text{Pt}/\text{C}_{\text{Vulcan}}$ a pesar de haberlo igualado o superado en el resto de pruebas electroquímicas, por lo que es probable que esto se deba a sus propiedades texturales, ya que presentan áreas superficiales más bajas, y en el caso de $\text{Pt}/\text{C}_{\text{SBA-PANI}}$ y $\text{Pt}/\text{C}_{\text{SBA-pH-PANI}}$ constantes difusionales menores.

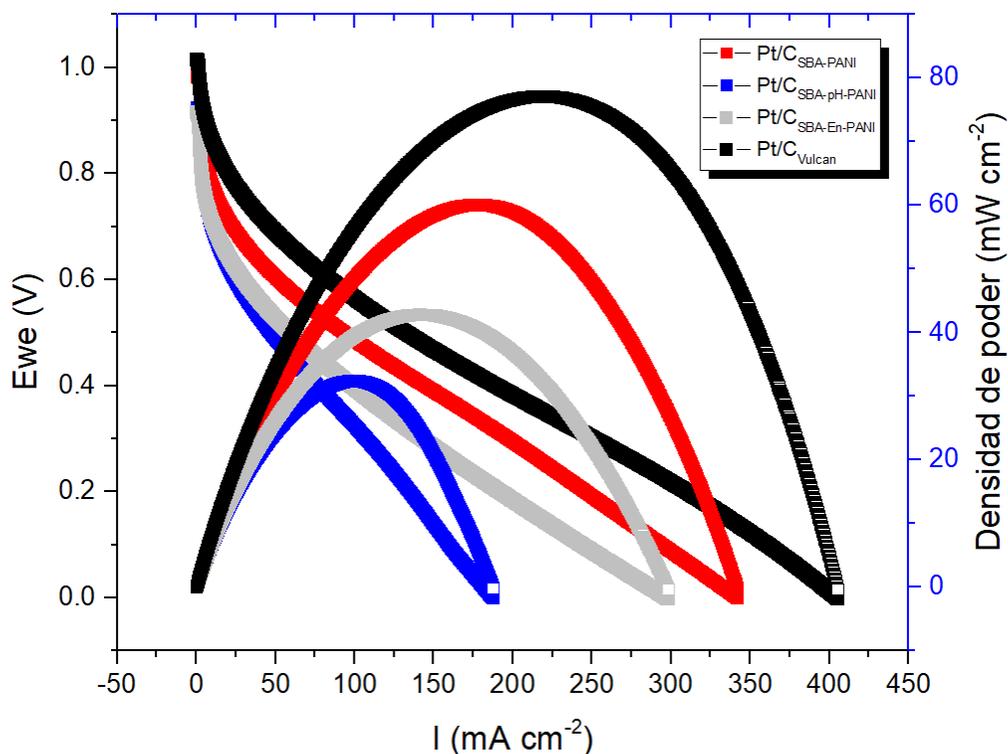


Figura 3.27 Densidad de corriente obtenida durante un barrido de potencial a 10 mV/s de catalizadores obtenidos a partir de PANI

De manera general los catalizadores sintetizados a partir de glucosa presentaron el peor desempeño en las pruebas electroquímicas, presentando A_{EA} y E_{corr} bajas, I_{corr} altas, y coeficientes de difusión hasta 2 órdenes de magnitud menores al resto de los materiales; lo cual se refleja en su bajo desempeño en pruebas de celda completa al compararlo con el resto de los materiales análogos.

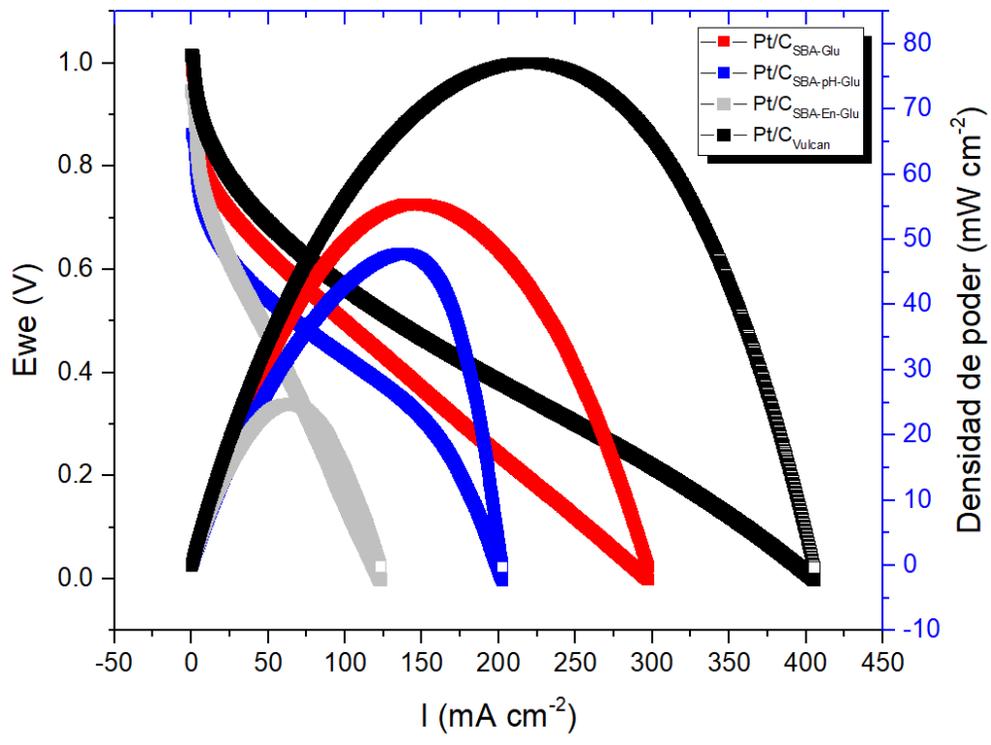


Figura 3.28 Densidad de corriente obtenida durante un barrido de potencial a 10 mV/s de catalizadores obtenidos a partir de Glu

CONCLUSIONES

Se investigó el efecto que tienen las modificaciones de la plantilla de SBA-15, ya sea por la introducción de un agente ensanchante o el cambio de pH durante su proceso de síntesis, en el soporte de carbono preparado por la técnica de nanomoldeo. De igual manera, se evaluó el efecto en las propiedades del soporte al utilizar como precursores de carbono polipirrol (PPy), polianilina (PANI) y D-glucosa. Por último se estudió cómo impactan estos cambios en el soporte en la actividad de los catalizadores Pt/OMC's para la reacción de reducción de oxígeno y en su desempeño en celda de combustible.

Se lograron obtener materiales catalíticos soportados en $C_{SAB-PPy}$ con AEA mayores a la del catalizador comercial, con rendimientos similares en pruebas de celda completa. También se lograron obtener materiales que presentaron mejores resultados en pruebas de celda de tres electrodos asociadas a su resistencia a la corrosión, su potencial de inicio de reacción y media onda, así como otras propiedades texturales como área superficial, tamaño y forma de poro, y una mayor densidad de potencia a potenciales altos.

A excepción de los catalizadores sintetizados a partir de la plantilla SBA-15-pH, el resto de los materiales sintetizados presentaron un área superficial mayor a la reportada para el Pt/ C_{Vulcan} , así como una relación entre mesoporo y microporo similar o menor.

A excepción del catalizador Pt/ $C_{SBA-Glu}$, los catalizadores sintetizados a partir de la plantilla de SBA-15 (Pt/ $C_{SBA-PPy}$ y Pt/ $C_{SBA-PANI}$) demostraron comportamientos similares en las pruebas de LSV al Pt/ C_{Vulcan} , así como potenciales de inicio de reacción y media onda ligeramente más altos que puede interpretarse como una mayor velocidad de reacción, siendo el proceso de activación el paso limitante.

Los catalizadores Pt/ $C_{SBA-PANI}$ y Pt/ $C_{SBA-pH-Glu}$, presentaron un potencial de corrosión mayor (0.92 V vs SCE) al del Pt/ C_{Vulcan} (0.89 V vs SCE) y constantes de difusión del mismo orden. En el caso del Pt/ $C_{SBA-PANI}$ se obtuvo un área electro-activa cercana (4.75 m²/g) a la del Pt/Vulcan (5.33 m²/g) además de que el potencial de inicio de la reacción se encuentra a potenciales más altos en Pt/ $C_{SBA-PANI}$ (0.632 V vs SCE) que en el Pt/ C_{Vulcan} (0.623 V vs SCE); sin embargo tanto Pt/ $C_{SBA-PANI}$ como Pt/ $C_{SBA-pH-Glu}$ presentan una mayor corriente de corrosión, así como una tendencia a la reacción a través de la vía de 2 e⁻.

En las pruebas electroquímicas, el catalizador Pt/ $C_{SBA-pH-PANI}$ presentó un potencial de corrosión menor (0.85 V vs SCE) al del Pt/ C_{Vulcan} , pero con una corriente de corrosión tres veces menor y

una densidad de potencia mayor a 0.97 V. Sin embargo su constante de difusión es un orden de magnitud menor a la de Pt/C_{Vulcan}, lo que probablemente fue la causa de la disminución en la densidad de potencia a bajos potenciales.

Algunas de las características y propiedades de estos materiales son favorables a su implementación como catalizadores soportados para suplir al Pt/C_{Vulcan} en PEMFC. Específicamente los catalizadores Pt/C_{SBA-pH-PPy} y Pt/C_{SBA-En-PPy} presentan características prometedoras y deberán ser estudiados más a detalle para evaluar su estabilidad ante el envenenamiento y ciclo de vida.

El resto de los materiales a pesar de no presentar mejores rendimientos en pruebas de celda completa poseen algunas características favorables, y en casos donde se utiliza impregnación por condensación de vaporización capilar (VCCI) en lugar de impregnación húmeda incipiente (IWI) se han reportado mejores resultados para los precursores PANI y D-glucosa.

Es por esto que se reafirma que el SBA-15 ha demostrado ser un buen candidato para su utilización como plantilla, ya que puede ser fácilmente modificado mediante la aplicación de agentes ensanchantes, cambiando el pH de síntesis, o la temperatura del tratamiento hidrotermal.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Cook, B., (2001) An introduction to fuel cells and hydrogen technology, Engineering Science and Education Journal, Vancouver, Canada. <https://doi.org/10.1049/esej:20020601>
- [2] P.Brault, S. Roualdes, A. Caillard¹, A.-L. Thomann, J. Mathias, J. Durand, C. Coutanceau, J.-M. Leger, C. Charles, R. Boswell (2006), Solid polymer fuel cell synthesis by low pressure plasmas: a short review, European Physical Journal Appl. Phys. 34, 151–156.
- [3] Borup, R., Vanderborgh, N., (1995) Design and Testing Criteria for Bipolar Plate Materials for Pem Fuel Cell Applications. MRS Proceedings, 393, 151.
- [4] Oxtoby, (2019) Principles of Modern Chemistry, Electrochemistry, LibreText.org. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Principles_of_Modern_Chemistry_\(Oxtoby_et_al.\)/UNIT_4%3A_EQUILIBRIUM_IN_CHEMICAL_REACTIONS/17%3A_Electrochemistry/17.1%3A_Electrochemical_Cells](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Principles_of_Modern_Chemistry_(Oxtoby_et_al.)/UNIT_4%3A_EQUILIBRIUM_IN_CHEMICAL_REACTIONS/17%3A_Electrochemistry/17.1%3A_Electrochemical_Cells)
- [5] Mauger, S.A., Neyerlin K.C., Alia, S.M., Ngo, C., Babu, S.K, Hurst, K.E., Pylypenko, S., Lister, S., Pivovar, B.S., (2018) Fuel Cell Performance Implications of Membrane Electrode Assembly Fabrication with Platinum-Nickel Nanowire Catalysts, Journal of The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/2.1061803jes>
- [6] F. Segura, J.M. Andújar, (2009) Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 13, Issue 9, Pages 2309-2322.
- [7] O'hayre Ryan, (2016) Fuel cell fundamentals 3rd edition, WILEY.
- [8] Pandya A., Yang, Z., Gummalla, M., Atrazhev, V.V., Kuzminyh, N.Y., Sultanov, V.I., Burlatsky, S., (2014) A Carbon Corrosion Model to Evaluate the Effect of Steady State and Transient Operation of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, Cornell University. <http://dx.doi.org/10.1149/2.036309jes>
- [9] Yi J., Kim, P., Joo, J.B., Song, I.K., (2006) NaBH₄-assisted ethylene glycol reduction for preparation of carbon-supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation, Journal of Power Sources 160, 987–990.
- [10] Deraz, N., (2018) The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: II. Deposition-precipitation and adsorption methods, Journal of Industrial and Environmental Chemistry Volume 2, Issue 2.

- [11] Geus, J., (1993) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Chapter 9 Preparation of supported catalysts, Volume 79, 1993, Pages 335-360.
- [12] Cellier, C., Lambert, S., Lahousse, C., Pirard, J., Grange, P., Gaigneaux, E., (2006) Optimized Conditions for the Preparation of Pt Supported Catalysts by Deposition-Precipitation, *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, University of South Carolina, <http://dx.doi.org/10.1016/bs.acat.2017.10.001>
- [13] Qile, G. (2016) *Platinum Oxide Reduction Kinetics on Polycrystalline Platinum Electrodes*, University of Victoria.
- [14] Shao, M.H., Sasaki, K., Adzic, R.R., (2006) Pd-Fe Nanoparticles as Electrocatalysts for Oxygen Reduction, *Journal of the American chemical society communications*. <http://dx.doi.org/10.1021/ja060167d>
- [15] Martinez A.V., Rodriguez, M.T., Guitierrez, M., Solorza, O., (2012) Pd and Pd-Co Oxygen Reduction Nanocatalysts in Acidic Media, *International journal of electrochemical science* vol.7.
- [16] Forzatti P., (1999) Catalyst deactivation, *Catalysis Today* 52, 165-181, Italia.
- [17] Li H., Song C., Zhang J., Zhang J. (2008) Catalyst Contamination in PEM Fuel Cells. In: *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. Springer, London. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-84800-936-3>
- [18] Banham D., Feng, F., Pei, K., Ye, S., Birss, V., (2015) Novel Mesoporous Carbon Supports for PEMFC Catalysts, *Catalysts*, 1046-1067.
- [19] Wang, G., Sun, G., Wang, Q., Sun, H., Xin, Q., (2010) Effect of carbon black additive in Pt black cathode catalyst layer on direct methanol fuel cell performance, *International Journal of Hydrogen Energy*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.045>
- [20] Elbaz L., Lori, O., (2015) Advances in Ceramic Supports for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Catalysts*, 1046-1067.
- [21] Chen. C., Chen, S., Lai, Y.T., Lan, Y.K., (2014) Pt/SBA-15 as a Highly Efficient Catalyst for Catalytic Toluene Oxidation, *ACS Catalysis*, 3824-3836.
- [22] Wu, G., Xu, B., (2007) Carbon nanotube supported Pt electrodes for methanol oxidation: A comparison between multi- and single-walled carbon nanotubes, *Journal of Power Sources* 174, 148-158.

- [23] Chen, Z., Deng, W., Wang, X., Yana, Y., (2007) Durability and Activity Study of Single-Walled, Double-Walled and Multi-Walled Carbon Nanotubes Supported Pt Catalyst for PEMFCs, *ECS Transactions* 11, 1289-1299.
- [24] Qiu, J., Wang, G., Liang, R., Xia, X., Yu, H., (2011) Controllable Deposition of Platinum Nanoparticles on Graphene as an Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells. *The Journal of Physical Chemistry*. <http://dx.doi.org/10.1021/jp200580u>
- [25] Sharma, S., Ganguly, A., Papakonstantinou, P., Miao, X., Li, M., Hutchinson, L., Ukleja, S., (2010) Rapid Microwave Synthesis of CO Tolerant Reduced Graphene Oxide-Supported Platinum Electrocatalysts for Oxidation of Methanol. *The Journal of Physical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/jp107872z>
- [26] Chai, G.S., Yoon, S.B., Yu, J., Choi, J., Sung, Y., (2004) Ordered Porous Carbons with Tunable Pore Sizes as Catalyst Supports in Direct Methanol Fuel Cell, *Journal of physical chemistry B* 108, 7074-7079.
- [27] Yeung, K.L., Han, W. (2014) Zeolites and mesoporous materials in fuel cell applications, *Catalysis Today* 236 182–205, Hong Kong, China.
- [28] Viva F., Bruno, M.M., Franceschini, E.A., Thomas, Y.R., Sanchez, G.R., Corti, H.R., (2014) Bimodal mesoporous hard carbons from stabilized resorcinol-formaldehyde resin and silica template with enhanced adsorption capacity, *Universidad de Buenos Aires* <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.235>
- [29] Liang, Z., Wan, K., Liu, M., Tsiakaras, P., (2015) Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon: synthesis and active sites for electrocatalysis of oxygen reduction reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 165, China. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201500340>
- [30] Choi, Y.S., Joo, S.H., Lee, S., You, D.J., Kim, H., Pak, C., Chang, H., Seung, D., (2006) Surface Selective Polymerization of Polypyrrole on Ordered Mesoporous Carbon: Enhancing Interfacial Conductivity for Direct Methanol Fuel Cell Application, *Macromolecules* 39, 3275-3282.
- [31] Su, F., Zhao, X.S., Wang, Y., Lee, J.Y., (2007) Bridging mesoporous carbon particles with carbon nanotubes, *Microporous and mesoporous materials* 98, 323-329.
- [32] Liang Z., Wan, K., Liu, M., Piao, J., Zheng, Y., (2016) Synthesis of Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon electrocatalyst: nanoconfinement effect in SBA-15 template, *International Journal of hydrogen energy* 41, China. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.169>

- [33] Liang Z., Wan, K., Liu, M., Long, G., Piaob, J., (2015) Et.al. Effect of pyrolysis conditions on nitrogen-doped ordered mesoporous carbon electrocatalysts, Chinese Journal of Catalysis 36, China. [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60912-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60912-3)
- [34] Nils E. R. Zimmermann, (2016) History and Utility of Zeolite Framework-Type Discovery from a Data-Science Perspective, Crystal, Growth, & design, ACS, Madrid, España. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00272>
- [35] Linares C., Zeolitas sintéticas versus zeolitas naturales como catalizadores básicos, Sociedad Venezolana de química Volumen 22, 1999.
- [36] Ryong, R., Sang, H.J., Shinae, J., (1999) Synthesis of Hyghly ordered carbon molecular sieves via Template-Mediated structural transformation, The Journal of Physical chemistry B, Vo. 103, 37.
- [37] Jinwoo, L., Songhun, Y., Seung, M., Chae-Ho, S., Taeghwan H., (2000) Development of a new mesoporous carbon using an HMS Aluminosilicate template, Advance Materials, [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200003\)12:5%3C359::AID-ADMA359%3E3.0.CO;2-1](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200003)12:5%3C359::AID-ADMA359%3E3.0.CO;2-1).
- [38] Shunai, C., Garcia-Bennett, A., Xiaoying, L., Hodgkins, R., Wright, P., Dongyuan, Z., Terasaki, O., Takashi, T., (2003) Synthesis of large-pore Ia3d Mesoporous silica and its tubelike carbon replica, Angewandte Chemie international edition, <https://doi.org/10.1002/anie.200351752>.
- [39] Tae-Wan, K., Ryong, R., Gierszal, K., Jaroniec, M., Solovyov, L., Sakamoto, Y., Terasaki, O., (2005) Characterization of mesoporous carbon synthesized with SBA-16 silica template, Journal of Materials Chemistry, vol. 15, 1560-1571.
- [40] Zhao D., Yu, C., Tian, B., Fan, J., Morphology development of mesoporous Materials: a colloidal phase separation mechanism, Chemistry of materials 2004, 16, 889-898, 2003.
- [41] Emma Bjork, (2017) Synthesizing and Characterizing Mesoporous Silica SBA-15: A Hands-On Laboratory Experiment for Undergraduates Using Various Instrumental Techniques, Journal of Chemical Education 94, 91-94.
- [42] Zhou R., Zheng, Y., Jaroniec, M., Qiao, S., (2016) Determination of the Electron Transfer Number for the Oxygen Reduction Reaction: From Theory to Experiment, ACS Catalysis. <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.6b01581>

- [43] Kruk M., Man, T., Cao, L., (2009) Synthesis of Ultra-Large-Pore SBA-15 Silica with Two-Dimensional Hexagonal Structure Using Triisopropylbenzene as Micelle Expander, *Chemical materials*. <http://dx.doi.org/10.1021/cm8012733>
- [44] Liang Z., Li, X., Liu, Q., Zheng, Y., (2016) Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon: Effect of carbon precursor on oxygen reduction reactions, *Chinese Journal of Catalysis*. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62498-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62498-1)
- [45] Pathak B., Nair, A.S., Mahata, A., (2019) Recent advancements in Pt-nanostructure-based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Journal of Catalysis Science & Technology*, <http://dx.doi.org/10.1039/C9CY00895K>.
- [46] Sethuraman, V., Weidner, J., Haug, A., Motupally, S., Protsailo, L., (2008) Hydrogen peroxide formation rates in PEMFC anode and cathode: effect of humidity and temperature, University of South Carolina, Department of Chemical Engineering. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2801980>
- [47] Zhang, L., Xia, Z., (2011) Mechanisms of Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Graphene for Fuel Cells, *The Journal of physical chemistry, USA*. <http://dx.doi.org/10.1021/jp201991j>
- [48] Kondo, T., Guo, G., Shibuya, R., Saji, S., (2015), Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts, *Science*, Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aad0832>
- [49] Nagy, E., (2012) Basic Equations of the Mass Transport through a Membrane Layer, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/C2011-0-04271-0>.
- [50] Jing-Chie, L., Chien-Ming, L., Fu-Ping, T., San-Der, C., Kan-Lin, H., (2009) Influence of hot -pressing temperature on the performance of PEMFC and catalytic activity, *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 39, 1067-1073.
- [51] Mauger, S.A., Neyerlin K.C., Alia, S.M., Ngo, C., Babu, S.K, Hurst, K.E., Pylypenko, S., Lister, S., Pivovar, B.S. (2018) Fuel Cell Performance Implications of Membrane Electrode Assembly Fabrication with Platinum-Nickel Nanowire Catalysts, *Journal of The Electrochemical Society*. <http://dx.doi.org/10.1149/2.1061803jes>

- [52] Zhang C., Qin, C., Wang, J., Yang, D., Li, B., (2016) Proton Exchange Membrane Fuel Cell Reversal: A Review, *Catalyst*. <http://dx.doi.org/10.3390/catal6120197>
- [53] Liang, Z., Du, L., Liu, M., Long, G., Wan, K., (2014) Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon: Synthesis and active sites for electrocatalysis of oxygen reduction reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.054>
- [54] Tasfy, S., Zabidi, N.A., Subbarao, D., Shaharun, M.S., (2014), Effects of Synthesis Conditions on the Textural and Morphological Properties of Mesoporous Silica (SBA-15), *Applied Mechanics and Materials*, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.446-447.201>
- [55] Ho, V.T., Tai, H.T., Man, T.V., Huy, H. A., (2016) Preparation and characterization of high-dispersed Pt/C nano-electrocatalysts for fuel cell applications, *Journal of Science and Technology*, 53 (4), 472-482.
- [56] Therdthianwong, A., Manomayidthikarn, P., & Therdthianwong, S. (2007). Investigation of membrane electrode assembly (MEA) hot-pressing parameters for proton exchange membrane fuel cell. *Energy*, 32(12), 2401–2411.
- [57] José Miguel Martín Martínez, (1990) *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, Universidad de Alicante, España, 1990.
- [58] Thommes M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Oliver, J.P., Rouquerol, J., Sing, S.W., (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [59] Cullity, B.D., Stock, S.R., (2001) *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Ed., Prentice-Hall Inc., 96-102.
- [60] Su, W., Dubale, A.A., Tamirat, A.G., Pan, C., Aragaw, A., Chen, C., Hwang, B., (2014) Synergetic effect of Graphene on Cu₂O Nanowire arrays as highly efficient hydrogen evolution photocathode in water splitting <Supporting Information>, The Royal Society of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ta03464c>
- [61] I. Childres, L. A. Jauregui, W. Park, H. Cao, Y.P. Chen, (2013) RAMAN SPECTROSCOPY OF GRAPHENE AND RELATED MATERIALS, Chapter 19, Department of Physics, Purdue University, West Lafayette, IN, US.
- [62] Yingyu, L., Michal, K., (2015) Single-micelle-templated synthesis of hollow silica nanospheres with tunable pore structure, *RSC Advances*. <https://doi.org/10.1039/C5RA13492G>

- [63] Girgis B., Temerk, Y.M., Gadelrab, M.M., Abdullah, I.D., (2007) X-ray Diffraction Patterns of Activated Carbons Prepared under Various Conditions, Carbon Science Vol.8.
- [64] Popova, A. N., Barnakov, C.N., Khokhlova, G.P., Sozinov, S.A., Ismagilov, Z.R., (2015) XRD Characterization of the Structure of Graphites and Carbon Materials Obtained by the Low-Temperature Graphitization of Coal Tar Pitch, Eurasian Chemico-Technological Journal 17.
- [65] Shah, M.A., (2012) Growth of uniform nanoparticles of platinum by an economical approach at relatively low temperature, Sharif University of technology, Scientia Iranica, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scient.2012.02.027>.
- [66] Kuppan, B., Parasuraman, S., (2012), Platinum-supported mesoporous carbon (Pt/CMK-3) as anodic catalyst for direct methanol fuel cell applications: The effect of preparation and deposition methods, Progress in Natural Science: Materials International, 22 (6), 616-623.
- [67] M. Noel, P. N. Anantharaman, (1986), Voltamperometric studies on glassy carbon electrodes: Electrochemical behaviour of glassy carbon electrodes in H₂SO₄, Na₂SO₄ and NaOH media, Surface and Coatings Technology, 28, 161–179.
- [68] Gómez-Marín A.M., Feliu J. M., (2013). New insights into the oxygen reduction reaction. Mechanism on Pt(111): A detailed Electrochemical study. ChemSusChem, European chemical societies publishing. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201200847>