



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS S.C.

POSGRADO

Materiales Mesoporosos Ordenados como soportes de Electrocatalizadores para celdas de combustible tipo PEM

TESIS QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTORADO EN CIENCIA EN MATERIALES

PRESENTA:

Ivonne Liliana Alonso Lemus

Dra. Lorena Álvarez Contreras
Directora de Tesis

Dr. José Ysmael Verde Gómez
Codirector de Tesis

CHIHUAHUA, AGOSTO DE 2011

*Dedico este trabajo con todo mi amor
a mis hijos Paola e Iván.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera agradecer a DIOS por permitirme llegar hasta el día de hoy, por estar cerrando este ciclo con salud y por la inigualable dicha que me otorgó al enviarme a Iván y Paola. Gracias por esta y cien bendiciones más que ha puesto en mi vida.

Quiero reconocer a través de un sincero y muy sentido agradecimiento a mis padres Flavio Alonso y Amelia Lemus por apoyarme en todo momento, la conclusión de este trabajo lleva la semilla de su gran esfuerzo.

Un agradecimiento muy especial al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo recibido para la realización de mis estudios de doctorado y por el soporte financiero para la elaboración de esta investigación a través del proyecto CONACyT 26067.

Quisiera expresar un sincero agradecimiento a mis directores de tesis: Dra. Lorena Álvarez Contreras del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) y Dr. José Ysmael Verde Gómez del Instituto Tecnológico de Cancún (ITC), que durante la realización de este trabajo me ofrecieron su apoyo y asesoría.

Agradezco también a la Dra. Valerie Young y Dra. Gerardine Botte por abrir las puertas de sus laboratorios en el *Center for Electrochemical Energy Research* (CEER) en la Universidad de Ohio, donde se realizó parte de la caracterización de los materiales sintetizados durante este trabajo de tesis. Así mismo un sincero y afectuoso agradecimiento a Any Valenzuela, Madhi, Sammy y Luis Díaz Aldana por su hospitalidad, compañía y apoyo durante la realización de mi estancia en el CEER.

Un sincero reconocimiento a mis evaluadores y miembros del comité sinodal por dar seguimiento a este trabajo de tesis y por sus aportaciones que siempre fueron en mejora de la calidad de este trabajo. Dr. Alfredo Aguilar, Dr. Francisco Espinosa, Dr. Francisco Paraguay, Dr. Alejandro López, Dr. Guillermo González de CIMAV y a la Dra. Mascha Smith del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY).

Un agradecimiento muy especial a Marcela Medina, Bastien Rivassou é Irene Lujan por su invaluable ayuda durante la realización de parte experimental de este trabajo. A Daniel Lardizábal, Luis de la Torre, Iván Templetón, Armando Reyes, Roberto Camarillo, Guerrero Mendoza, Carlos Órnelas, Karla Campos, Wilberth Antúnez, Claudia Hernández, Roal Torres, Mónica Mendoza, Erika López, Abril Ibarra, Enrique Torres, Ing. Ortega y a sus técnicos Manuel Carmona, Guerrero Romero y Miguel Pérez de CIMAV por sus oportunas observaciones y por estar siempre que los necesite.

Un cariñoso agradecimiento al Lic. Federico Stockton y Lic. Alexis Castillo por su orientación, apoyo y amistad durante mi estancia en CIMAV.

A Alejandra García, Lorena Romero, Mayra Figueroa y Jaqueline Bocarando, gracias por su amistad y compañía.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
RESUMEN	1
Capítulo 1: Introducción.....	3
1.1 Situación energética mundial.....	3
1.2 Fuentes alternativas de energía.....	4
1.3 Celdas de Combustible	9
1.3.1 Celdas de combustible tipo PEMFC: panorama general y funcionamiento.....	11
1.3.2. Catálisis en Celdas de combustible tipo PEM.....	16
1.3.3. Métodos de preparación de catalizadores.....	19
1.3.4. Soportes para catalizadores.....	23
1.3.4.1. Materiales base carbón.....	23
1.3.4.2. Soportes cerámicos.....	32
1.3.4.3. Soportes poliméricos.....	34
1.3.4.4. Soportes de materiales compósitos.....	35
1.4 Una alternativa: Zeolitas y materiales mesoporosos ordenados (MMO).....	37
1.4.1. Zeolitas.....	37
1.4.2 Materiales mesoporosos ordenados.....	39
1.5 Justificación: El soporte que estamos buscando.....	43
1.5.1. Hipótesis.....	44
1.5.2. Objetivo General.....	44
1.5.3. Objetivos Particulares.....	45
Capítulo 2: Metodología	46
2.1 ETAPA 1: Síntesis de soportes.....	47
2.1.1. Soportes microporosos.....	48
2.1.2. Soportes Mesoporosos.....	50
2.2. ETAPA 2: Síntesis de electro-catalizadores.....	51
2.2.1 incorporación in situ.....	52
2.2.2. Molienda mecánica.....	53
2.3. ETAPA 3: Síntesis optimizada de electrocatalizador.....	55
2.3.1. Síntesis de Pt:SBA15.....	56

2.3.2. Funcionalización del soporte Pt:SBA15.....	57
2.4 Caracterización.....	58
2.4.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	58
2.4.2. Análisis de adsorción de nitrógeno.	60
2.4.3. Análisis químicos.....	60
2.4.4. Microscopía Electrónica de Barrido por emisión de Campo (SEM-FE)	61
2.4.5. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	62
2.4.6. Conductividad iónica.	62
2.4.7 Conductividad eléctrica	64
2.4.8. Voltametría cíclica.	64
Capítulo 3: Resultados y discusión	69
3.1 ETAPA 1: Caracterización de soportes	69
3.1.1. Propiedades estructurales y texturales.....	69
3.1.2. Análisis elemental, conductividad iónica y eléctrica.	80
3.2. ETAPA 2: Caracterización de electro-catalizadores	82
3.2.1 Propiedades estructurales y texturales.....	83
3.2.2. Composición química y Morfología.....	90
3.2.3. Conductividad iónica y eléctrica.....	98
3.2.4. Caracterización electroquímica.....	99
3.3. ETAPA 3: Síntesis optimizada de electrocatalizador.	105
3.3.1. Propiedades estructurales y texturales.....	105
3.3.2. Morfología.....	108
3.3.3. Caracterización electroquímica.....	111
Capítulo 4: Conclusiones	116
Capítulo 5: Artículos y congresos	118
Capítulo 6: Bibliografía.....	121

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPITULO 1: Introducción

Figura 1.1. Principales sectores de demanda de energía	5
Figura 1.2. Principales materias primas y procesos para la obtención de biocombustibles.	7
Figura 1.3. Componentes de una celda de combustible tipo PEM.	12
Figura 1.4. NECAR 2 alcanza hasta 110 km/h, capacidad para 6 pasajeros. Los tanques de hidrógeno están ubicados en el techo del vehículo.....	14
Figura 1.5. Reacciones redox que ocurren en una celda de combustible tipo PEM donde el combustible es hidrógeno.....	17
Figura 1.6. Condición de triple frontera que debe cumplir un catalizador para encontrar un alto desempeño en celdas de combustible tipo PEM.	18
Figura 1.7. Condición de triple frontera formada por el catalizador en contacto con los conductores iónicos y eléctricos, asegurando la difusión de gases a través del sistema catalítico (Carretel et. al., 2003)	19
Figura 1.8. Métodos de síntesis de catalizadores más empleados en la preparación del ánodo de la celda de combustible tipo PEM (Liu et. al., 2006).	22
Figura 1.9. Obtención de un carbón mesoporoso ordenado (CMO) a partir de una platilla de sílice.	27
Figura 1.10. Esquematación del arreglo atómico que presentan los nanotubos de carbono.	29
Figura 1.11. Micrografías de a) Nanocuernos de carbono (Tao et. al., 2007) y b) Nanobobinas de carbono (Sevilla et. al.,2007).....	32
Figura 1.12. Esquema de las principales propiedades de adquieren los materiales compósitos empleados como soportes en celdas de combustible (Antolini, 2010).....	36
Figura 1.13. Zeolita faujosita del tipo X o Y.	38
Figura 1.14. Arreglo de poros hexagonales típicos de la MCM-41	40
Figura 1.15. SBA-15 con canales interconectados por microporos	41
Figura 1.16. Representación del arreglo atómico de cadenas de óxido de silicio al incorporarse un metal como dopante y su analogía con las zeolitas, a) zeolitas, b) titanosilicato, c) estanosilicato (Sn(IV)), d) y e) estanosilicato (Sn(II)) y f) estanosilicato (Sn(IV)). (Lazar et. al., 1997).....	43

CAPITULO 2: Metodología

Figura 2.1. Etapas principales del desarrollo experimental en el presente trabajo de tesis.	47
Figura 2.2. Significado de la nomenclatura empleada para los electrocatalizadores obtenidos por el método de molienda mecánica.....	54

Figura 2.3. a) Estructura mesoporosa ordenada de la MCM-41 compuesta por sílice amorfa y, b) Señales típicas obtenidas en la región de bajos ángulos para estos materiales. Patrón de difracción de MCM-41 dopada con aluminio (Alonso-Lemus et. al., 2010).....	59
Figura 2.4. Figura 2.4. Celda para evaluar conductividad iónica.....	63
Figura 2.5. a) reacción de oxidación de hidrógeno sobre la superficie de Pt que se encuentra a en la región de 0.020 y 0.30 V vs. RHE y, b) Pico de corriente que se registra durante la prueba de voltametría cíclica (Alonso-Lemus et. al., 2010).....	65
Figura 2.6. Esquematización de una celda de tres electrodos sobre las que se realizan pruebas de voltametría cíclica (VC) para la determinación del Área Electroquímicamente Activa (AEA).	65
Figura 2.7. a) Electrodo de trabajo, materiales y dimensiones que lo conforman. Ejemplificación de cómo se realiza el depósito del electrocatalizador sobre la superficie del carbón vítreo, b) deposito defectuoso del electrocatalizador sobre el carbón vítreo y, c) depósito adecuado para realizar una prueba de CV. ...	66
Figura 2.8. Caracterización realizada a los materiales obtenidos en cada etapa experimental.	68
CAPITULO 3: Resultados y discusión	
Figura 3.1. Patrones de difracción de los materiales de la serie T1 (microporosos).	70
Figura 3.2. Arreglo de átomos para: a) Zeolita tipo Faujasita y b) Zeolita tipo Linde A. (Tomado de <i>Database of Zeolite Structures</i>).....	71
Figura 3.3. Propiedades texturales de los materiales microporosos de la serie T1, a) isothermas y b) distribución de tamaño de poro (DTP).....	72
Figura 3.4. Patrones de difracción obtenidos a bajos ángulos para los materiales de las series T2 y T3 (soportes mesoporosos).....	73
Figura 3.5. Representación gráfica de la celda unitaria tipo hexagonal que se emplea en los materiales mesoporosos ordenados (MMO) para hacer estimaciones de sus propiedades estructurales.	74
Figura 3.6. Isothermas de adsorción de nitrógeno de los materiales de la serie T2.....	78
Figura 3.7. Isothermas del análisis de adsorción de N ₂ de los materiales de la serie T3.	79
Figura 3.8. Patrones de difracción obtenidos a bajos ángulos. a) Electrocatalizadores sintetizados <i>in situ</i> y b) Electrocatalizadores sintetizados por molienda mecánica.	84
Figura 3.9. Patrones de difracción obtenidos a altos ángulos para los electrocatalizadores sintetizados <i>In situ</i>	85
Figura 3.10. Patrones de difracción obtenidos a altos ángulos para los electrocatalizadores sintetizados por molienda mecánica.	86
Figura 3.11. Isothermas de adsorción obtenidas para los electrocatalizadores sintetizados <i>in situ</i>	88
Figura 3.12. Isothermas de adsorción de los electrocatalizadore sintetizados por molienda mecánica.....	90
Figura 3.13. Ilustracion esquematica de un surfactante (Holmberg <i>et al.</i> , 2002).....	91

Figura 3.14. Ilustración esquemática de la organización micelar de la SBA-15 previo a la calcinación (Impéroc-Clerc et. al., 2000).....	92
Figura 3.15. Imágenes MEB de electrones retro dispersados de la muestra PtDOM73 preparada por molienda mecánica.....	93
Figura 3.16. Imágenes MEB del electrocatalizador Pt/ST3 sintetizada in situ.....	94
Figura 3.17. Imágenes SEM-FE en electrones retrodispersados de la muestra Pt/ST3 sintetizada <i>in-situ</i>	96
Figura 3.18. Imágenes TEM de alta resolución de la muestra Pt/ST3 sintetizada <i>in situ</i>	97
Figura 3.19. a) Imagen MET de alta resolución de la muestra Pt/ST3. B) Zonas muestreadas (<i>Spectrum 2</i> y 3 corresponden a partículas metálicas y <i>Spectrum 1</i> y 4 corresponden a la pared del soporte).....	98
Figura 3.20. Voltametría Cíclica. Electrocatalizadores que mostraron actividad para la oxidación del hidrógeno. Prueba hecha en media celda empleando como electrolito 0.5 M de H ₂ SO ₄ , ventana de potencial de -200 mV a 800 mV medido contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl.	101
Figura 3.21. Patrones de difracción de (a) electrocatalizador optimizado M-20 con un 20% en peso como carga nominal de Pt, (b) soporte M-3 dopado con un 3% en peso de Pt y (c) soporte M-1 dopado con un 1% en peso de Pt.	106
Figura 3.22. Isotermas de adsorción obtenidas para los soportes M-1, M-3 y el electrocatalizador optimizado M-20.....	107
Figura 3.23. Imágenes TEM del soporte M-1.	109
Figura 3.24. Imágenes SEM-FE en campo claro (izquierda) y campo oscuro (derecha) del electrocatalizador M-20. Histograma del análisis estadístico de tamaño de partícula obtenido para este material.....	110
Figura 3.25. Curvas VC para el electrocatalizador M-20 (Dos repeticiones). Prueba hecha en media celda empleando como electrolito 0.5 M de H ₂ SO ₄ , ventana de potencial de -200 mV a 800 mV medido contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl.....	112
Figura 3.26. Curvas VC para el electrocatalizador patrón 20% Pt/C (Dos repeticiones). Prueba hecha en media celda empleando como electrolito 0.5 M de H ₂ SO ₄ , ventana de potencial de -200 mV a 800 mV medido contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl.	112
Figura 3.27. Hidratación y funcionalización del soporte de partida M-1.	113
Figura 3.28. Ilustración esquemática de la impregnación de Pt realizada en el electrocatalizador optimizado M-20.....	114
Figura 3.29. Esquema de las especies presentes en la superficie del material M-20, las cuales explican el carácter hidrofóbico de este material.....	114

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Fuentes renovables de energía: ventajas y desventajas.	6
Tabla 1.2. Tipos de celda de combustible.	10
Tabla 1.3. Características de la PEMFC.	11
Tabla 1.4. Principales fabricantes de Fuel Cells en 1997.....	13
Tabla 2.1. Relación de materiales sintetizados y las características deseadas de cada soporte.	48
Tabla 2.2. Relaciones molares de los reactivos con respecto al Si empleadas para las síntesis de los materiales mesoporosos ordenados (X/Si).....	50
Tabla 2.3. Precursores de fase activa empleados en la síntesis de electrocatalizadores.	53
Tabla 2.4. Nomenclatura y descripción general de los electrocatalizadores sintetizados por incorporación in situ (electrocatalizadores de la serie 1) y por molienda mecánica (electrocatalizadores de la serie 2). .55	
Tabla 3.1. Tamaño de poro y espesor de pared calculados para los soportes de las series T2 y T3 en base a las suposiciones geométricas establecidas por Kruk y colaboradores (Kruk et. al., 1997).	77
Tabla 3.2. Resumen de las propiedades físico-químicas encontradas para los soportes de la serie T1, T2 y T3 sintetizados en la primera etapa experimental.	78
Tabla 3.3. Propiedades texturales, estructurales y de composición química encontradas para los electrocatalizadores sintetizados <i>in situ</i>	87
Tabla 3.4. Áreas superficiales específicas y composición química encontradas para los electrocatalizadores sintetizados por molienda mecánica.	89
Tabla 3.5. Conductividad eléctrica CE y conductividad iónica CI calculadas para los electrocatalizadores sintetizados en la segunda etapa experimental.....	99
Tabla 3.6. Propiedades electroquímicas de los electrocatalizadores sintetizados por molienda mecánica e in situ.	101
Tabla 3.7. Resumen de las propiedades de los electrocatalizadores sintetizados in situ y por molienda mecánica.	104
Tabla 3.8. Propiedades físico-químicas obtenidas para los materiales sintetizados en la etapa de optimización.	106

RESUMEN

Generar energía con una fuente alterna a los combustibles fósiles es materia que ocupa el interés de numerosos grupos de investigación alrededor del mundo. Las celdas de combustible han sido una de las alternativas más prometedoras de los últimos tiempos. En especial, la celda de combustible tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*, por sus siglas en inglés) encuentra varios y versátiles nichos de mercado en dispositivos de comunicación móviles. Dichos dispositivos a pesar de ser tan versátiles, aún ofrecen grandes retos tecnológicos para elevar su desempeño. Es reconocido en el ámbito científico que la parte medular para elevar el desempeño de las celdas tipo PEM se encuentra precisamente en la membrana conductora de iones y el electrocatalizador.

Este trabajo de tesis aborda entonces el estudio de electrocatalizadores basados en materiales mesoporosos ordenados (MMO) base sílice, los cuales no han sido evaluados previamente en esta aplicación. Los MMO reúnen varias propiedades las cuales los hacen atractivos como soportes para muy diversas aplicaciones catalíticas. Propiedades tales como alta área superficial específica ($\leq 1000 \text{ m}^2/\text{g}$), altamente nanoestructurados y buena resistencia a la corrosión; aunado a su bajo costo de producción, hicieron que resultara interesante realizar este estudio.

El trabajo se dividió en tres etapas experimentales. La primera consistió en la síntesis de ocho diferentes soportes base sílice, de los cuales uno fue seleccionado previa caracterización de los mismos para soportar la fase activa. La segunda etapa consistió entonces en la síntesis de electrocatalizadores monometálicos (Pt) y bimetálicos (Pt-Ru y Pt-W) por dos diferentes vías: incorporación *in situ* de la fase activa y molienda mecánica. Estos materiales fueron caracterizados a fin de conocer su estructura cristalina, propiedades texturales, morfología y

composición química. También fue medida la conductividad iónica y eléctrica de cada electrocatalizador. Finalmente se midió su actividad electroquímica a fin de estimar su posible desempeño como electrocatalizador en una celda de combustible. La información obtenida a partir de estas técnicas de caracterización dio las bases para realizar la tercera etapa experimental, la cual consistió en la síntesis de un electrocatalizador optimizado. Para finalmente obtener un con alta área superficial ($353 \text{ m}^2/\text{g}$), una dispersión altamente homogénea de la fase activa, distribución estrecha de tamaño de partícula metálica ($\text{Pt} \approx 3.5 \text{ nm}$), aunado a un método relativamente sencillo de preparación.

Capítulo 1: Introducción

1.1 Situación energética mundial.

El desarrollo en el tipo de actividades que realizan en las sociedades urbanas aunadas al aumento de población en las mismas, ha causado una creciente demanda de energía. Considerando que actualmente esta demanda es abastecida en más de un 67% de hidrocarburos fósiles, gas natural y carbón, los cuales son recurso natural no renovable (*International Energy Agency*, 2010), es imperante la necesidad de generar formas de producir energías alternativas a estos recursos teniendo como fuente algún recurso natural renovable.

Sin duda al tratar el tema del petróleo, es inevitable cuestionarse sobre ¿Cuál es la actual situación del mercado petrolero? ¿Es abundante o escaso? ¿Urge su reemplazo o hay tiempo? El dar respuesta a estas preguntas no es tarea sencilla, y conlleva el análisis de grupos interdisciplinarios de especialistas. Sin embargo, estas respuestas son de gran interés para científicos y tecnólogos que trabajan en el área de investigación sobre energías alternativas.

De acuerdo datos que presenta la Agencia Internacional de Energía (IEA, *International Energy Agency* por sus siglas en inglés) presentados anteriormente, el planeta se encuentra frente a una disyuntiva, la cual puede encontrar solución según el economista Walter Graziano por alguna de las siguientes tres vías, o una combinación de estas (Graziano, 2003):

(i) una importante reducción en la tasa de crecimiento demográfica a escala global, derivando en una considerable declinación en la cantidad de habitantes en la Tierra;

(ii) una muy profunda recesión a escala global que produzca una reducción en el nivel de vida de la población global;

(iii) el abandono gradual pero acelerado de la tecnología del petróleo siendo reemplazado por fuentes alternativas.

1.2 Fuentes alternativas de energía.

La figura 1.1 muestra los 3 principales sectores de demanda energética, que son industria, transporte y uso residencial. Así mismo, se hace mención de otro sector que actualmente tiene un consumo energético considerable: Internet y dispositivos móviles.

El crear tecnologías que sustituyan el uso de estos combustibles es uno de los retos más difíciles a las que se enfrenta actualmente la humanidad. Se consideran como energías alternativas las que pueden obtenerse de renovables, biocombustibles o tecnologías basadas en hidrógeno. De esta manera se resumirá brevemente en esta sección cómo es que cada una de estas tecnologías puede abastecer los sectores de demanda energética, y así ir sustituyendo gradualmente a las tecnologías basadas en el petróleo.

Es importante mencionar que las energías alternas no por el hecho de estar categorizadas como renovables, quiera decir que son fuentes infinitas, como su nombre lo indica, se trata de fuentes que se pueden ir renovando, aunque en el proceso de extracción, transformación y transporte siempre habrá pérdidas, lo que tiene algún tipo de impacto en el medio ambiente. La tabla 1.1

indica las principales ventajas del uso de las fuentes renovables y a su vez enumera las desventajas enfocadas en el impacto ambiental.

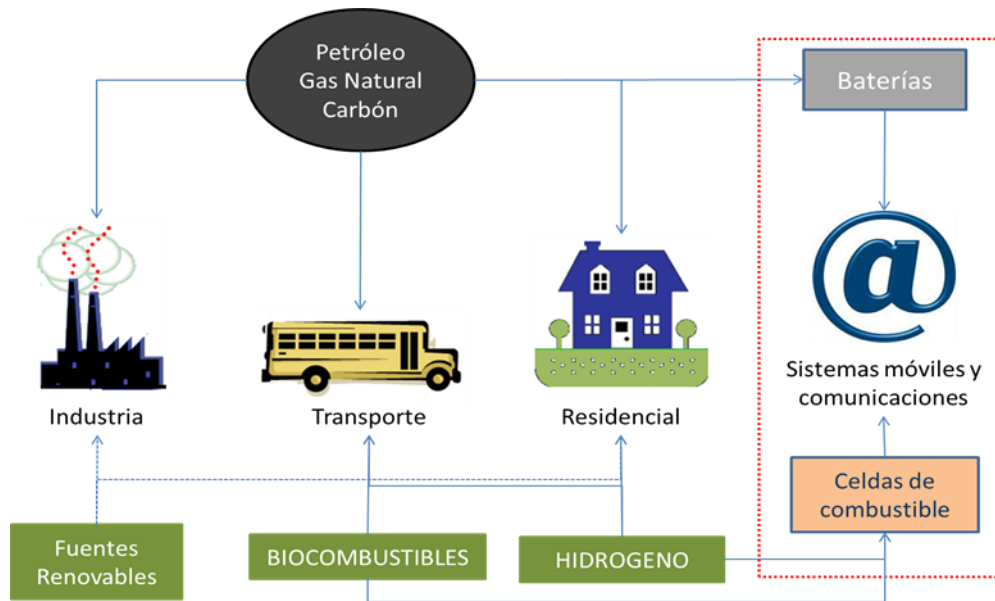


Figura 1.1. Principales sectores de demanda de energía

Fuentes renovables. Las fuentes de energía alternas de mayor importancia son la nuclear e hidroeléctrica abasteciendo ambas el 8% del suministro mundial de energía (SME) en el 2008 (IEA, 2010). También se emplea en menor grado la energía geotérmica, solar y eólica, abasteciendo entre las tres cerca del 0.7% del SME en 2008 (IEA, 2010).

Biocombustibles. El aprovechamiento de la biomasa, tales como madera, desechos vegetales, desechos de material animal y desechos sólidos urbanos, presenta una atractiva alternativa para la generación de *biocombustibles*, que a su vez sean compatibles con las tecnologías ya existentes.

Tabla 1.1. Fuentes renovables de energía: ventajas y desventajas.

Fuente renovable	Ventajas	Desventajas	Sector energético
Hidráulica	No emisiones de CO ₂ . Costo nulo de combustible. Aporta altas cantidades de energía comparada con la mayoría de fuentes renovables	Alto costo de infraestructura. Depende de las condiciones climatológicas. Pérdida de biodiversidad.	Industrial y Domestico
Solar	La limitante geográfica no existe. No hay costo de transporte de energía. Podría eliminar la dependencia económica.	Costo energético de fabricación de celdas fotovoltaicas. Inestable y sujeta a los cambios climáticos.	Industrial y domestico
Eólica	Costo nulo de combustible. No emisiones de CO ₂ . Impulsa el desarrollo regional.	Contaminación visual Daño a algunas especies de aves. Depende de las condiciones climatológicas	Industrial y Domestico
Geotérmica	Aprovechamiento del calor proveniente del subsuelo para generar vapor de agua y activar turbinas.	Arrastre de sustancias tóxicas a la superficie terrestre Limitada geográficamente.	Industrial Y domestico
Mareomotriz	No se generan sub-productos en el proceso de obtención de energía eléctrica. Costo nulo de combustible.	Alto costo inicial de inversión. Fuerte impacto ambiental.	Industrial y domestico
Biomasa	Se adapta a las tecnologías ya existentes	Emisión de CO ₂	Trasporte
Nuclear	Muy bajas emisiones de CO ₂ Alta concentración de energía	Residuos nucleares	Industrial y domestico

La figura 1.2 resume los principales procesos de conversión de biomasa para la obtención de biocombustibles. Las materias primas más empleadas en la Unión Europea para la producción de biocombustibles a gran escala son: bio-etanol obtenido a partir de caña de azúcar y el bio-diésel obtenido a partir de aceites vegetales (colza, girasol, frijol de soya y otras materias primas).

La Comisión Europea (European Commission, 2006), publicó un estudio muy interesante en el que se plantean las metas para la producción de biocombustibles para el año 2030. En este señala que hay tres caminos paralelos que deben seguirse para el desarrollo de la industria de los biocombustibles:

(i) uso de alimentos como trigo y aceites vegetales como materia prima, este es el esquema que se maneja actualmente y que se busca ir sustituyendo,

(ii) hacer biocombustibles a partir de residuos de la agricultura, silvicultura y la industria. Ciertamente la producción de biocombustibles se vería limitada por la disponibilidad de estas materias primas, sin embargo, se estaría dando un buen aprovechamiento a lo que de otra manera son solo desechos. Esta estrategia está planeada para ser desarrollada entre 2010 y 2020 y,

(iii) La tercera vía consiste en utilizar cultivos energéticos; es decir, que la biomasa se cultive con el fin de ser empleada como materia prima en la generación de biocombustibles. El potencial de los cultivos energéticos tendría que ser masivo (cultivos altamente productivos, posiblemente modificados genéticamente, aunado a una agricultura racional). Actualmente se están realizando estudios al respecto, con el objetivo de comenzar su plena aplicación a partir de 2020 y en adelante.

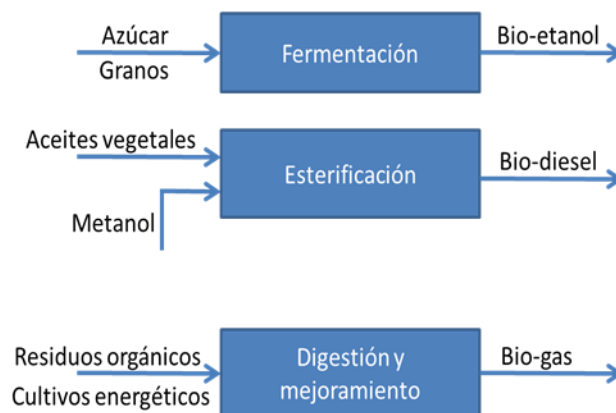


Figura 1.2. Principales materias primas y procesos para la obtención de biocombustibles.

Hidrógeno. El concepto de *economía del hidrógeno* se originó a principios de la década de los 70's. La primera conferencia mundial de hidrógeno se llevó a cabo en 1976, donde se identifica a este como un portador de energía limpia y para su potencial uso en el futuro (Bockris, 2002).

Los principales factores que motivaron a impulsar la llamada economía del hidrógeno son las limitaciones de los combustibles fósiles y el impacto ambiental que el uso de estos conlleva. Por otra parte, al usar hidrógeno como combustible una parte sustancial de la energía es aprovechada (alta eficiencia) y no existen emisiones netas de gases de efecto invernadero. A pesar de que el hidrógeno tiene el potencial de proporcionar un sistema energético sostenible y seguro, y que además se puede encontrar literatura amplia que promueve al hidrógeno como una alternativa de significativa contribución a los objetivos de política energética; hoy en día, existe un fuerte debate acerca de la forma que una futura economía del hidrógeno debe tomar (McDowell y Eames, 2007). Entre los principales retos tecnológicos que enfrenta el hidrógeno, se encuentran: (i) la *producción*, que actualmente se obtiene de la reformación de metano, lo que no elimina gases de efecto invernadero (Lattin y Utgikar, 2007), a este respecto se ha trabajado arduamente en la obtención de hidrógeno a partir de energía nuclear; (ii) *almacenamiento y transporte*, que encuentran más que nada dificultades tecnológicas para que estas se realicen de forma segura y económica.

Un estudio elaborado por un grupo interdisciplinario de expertos genero varias alternativas para el almacenamiento y transporte de hidrógeno (McDowell y Eames, 2007) y, (iii) la *utilización* del hidrógeno conlleva al desarrollo de tecnologías (ej. Celdas de combustible) capaces de utilizar este como combustible para la generación directa de energía química a eléctrica.

Como se puede observar, el uso de hidrógeno como combustible ofrece retos que hasta el día de hoy no han sido resueltos satisfactoriamente. Por otra parte, el desarrollo de tecnologías como las celdas de combustible se ha venido desarrollando fuertemente, a principios de 1960 un grupo de investigación de la NASA (National Aeronautics and Space Administration) decide emplear celdas de combustible en vehículos espaciales. A partir de ese momento a la fecha se ha generado un número considerable de estudios y amplia literatura referente a esta tecnología.

Las celdas de combustible ofrecen un gran campo de oportunidad en el área de investigación, ya que se pueden emplear directamente diversas fuentes de hidrógeno como combustible (biometanol, bioetanol, biogás, etc.). En vista de lo anterior, la celda de combustible representa una alternativa viable en la generación de energía segura y limpia. Así mismo, dado la variedad de celdas de combustible que hay, estas pueden abastecer los diferentes sectores de consumo energético (figura 1.1), representando una opción muy atractiva para el sector de dispositivos móviles y comunicación.

1.3 Celdas de Combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de generar electricidad directamente de una reacción química, los elementos que usualmente se ven involucrados son hidrógeno y oxígeno, donde el hidrógeno actúa como elemento combustible, y el oxígeno es obtenido directamente del aire. Debido a que la generación de energía eléctrica es directa, la eficiencia que alcanza una celda de combustible puede ser muy elevada, además al no tener partes en movimiento son muy silenciosas. Sumado a todo esto hay que agregar que la celda de combustible no usa la combustión como mecanismo de generación de energía, lo que la hace un dispositivo de muy bajas o cero emisiones de contaminantes (Antolini, 2007).

Las celdas de combustible tienen prometedoras aplicaciones en sistemas portátiles, la industria automotriz y sistemas estacionarios generadores de energía eléctrica. Estos últimos, podrían cubrir las necesidades energéticas en hogares y, acoplado a un sistema de cogeneración de energía, podrían también usarse en grandes edificios (Wolk, 1999).

Existen varios tipos de celdas de combustible, clasificadas primeramente por el tipo de electrolito que usan. Este determina, entre otros factores, la manera en que habrán de llevarse a cabo las reacciones electroquímicas, el catalizador requerido, la temperatura de operación de la celda y el combustible que ha de usar. Estos factores influyen para definir en qué aplicación la celda será más adecuada. En la actualidad se trabaja en el desarrollo de varios tipos de celda de combustible. Cada una tiene sus ventajas, limitaciones y potenciales aplicaciones. Los tipos de celda más común, así como sus principales características se presentan en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Tipos de celda de combustible.

Tipo de celda	Electrolito	Gas en el ánodo	Gas en el cátodo	Temperatura	Eficiencia
Membrana intercambio protónico. (PEMFC)	Membrana de polímero sólido	Hidrógeno	Oxígeno puro o aire	75°C	35–60%
<i>Alcalina</i>	Hidróxido de potasio	Hidrógeno	Oxígeno puro	Debajo de 80°C	50–70%
<i>Metanol Directo</i>	Membrana de polímero sólido	Solución de metanol-agua	Aire	75°C	35–40%
<i>Ácido fosfórico</i>	Fósforo	Hidrógeno	Aire	210°C	35–50%
<i>Carbonato fundido</i>	Carbonatos alcalinos	Hidrógeno, metano	Aire	650°C	40–55%
<i>Oxido sólido</i>	Oxido cerámico	Hidrógeno, metano	Aire	800–1000°C	45–60%

Esta variedad de aplicaciones a pesar de ser tan prometedoras y de que la celda de combustible fue inventada hace ya casi 170 años; ha encontrado su principal limitante en el costo de sus materiales y en algunos tipos de celda de combustible, una limitante más se encuentra en el manejo y almacenamiento de hidrógeno. Afortunadamente la limitante es económica y no científica. Esto significa un reto para muchos investigadores alrededor del mundo.

Para el caso de este trabajo de investigación es de interés particular la celda de combustible con membrana de intercambio protónico (*Protonic Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC, por sus siglas en ingles).

1.3.1 Celdas de combustible tipo PEMFC: panorama general y funcionamiento.

La PEMFC encuentra su aplicación en dispositivos portátiles, como teléfonos, computadoras y sistemas híbridos (Winter y Brodd, 2004). Aunado a esto, el uso de la PEMFC en aplicaciones residenciales es algo que se ha considerado como una alternativa viable para zonas apartadas de la ciudad o rurales (Okada y Yokohama, 2001). Este tipo de sistemas de cogeneración de energía contribuiría a la reducción de emisiones de CO y NO_x de origen residencial. Las principales características de una PEMFC están resumidas en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Características de la PEMFC.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Densidad de energía muy alta. ⇒ Sistemas de operación fácil aun en sistemas presurizados. ⇒ Una gran variedad de materiales puede ser adaptados como componentes de la celda. 	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Las celdas son susceptibles al envenenamiento por CO ⇒ La temperatura del calor generado es baja. ⇒ La generación de agua en el electrolito influye el desempeño de la celda.

Las partes que componen este tipo de celda son: las *placas bipolares*, tiene la función de difundir los gases en todo el electrodo, separar los gases, llevar corriente al circuito exterior, y a su vez dar rigidez al dispositivo para formar módulos; un *ánodo* y un *cátodo* (electrodos), que hace la

función de soporte para el catalizador, a través de ellos se difunden los gases uniformemente, por lo general son buenos conductores de electricidad y; una membrana polimérica que actúa como electrolito.

En la figura 1.3 se presenta un esquema de una PEMFC. El hidrógeno que entra a la celda en forma de H_2 , se difunde entre al material del ánodo y al estar en contacto con las partículas de platino se ioniza. Al formar iones, la membrana polimérica es capaz de conducirlos hasta el cátodo, en donde se lleva a cabo la reacción de formación del agua. En las celdas tipo PEM se hace con frecuencia un ensamble ánodo-membrana-cátodo conocido comúnmente como MEA (*membrane electrode assembly*).

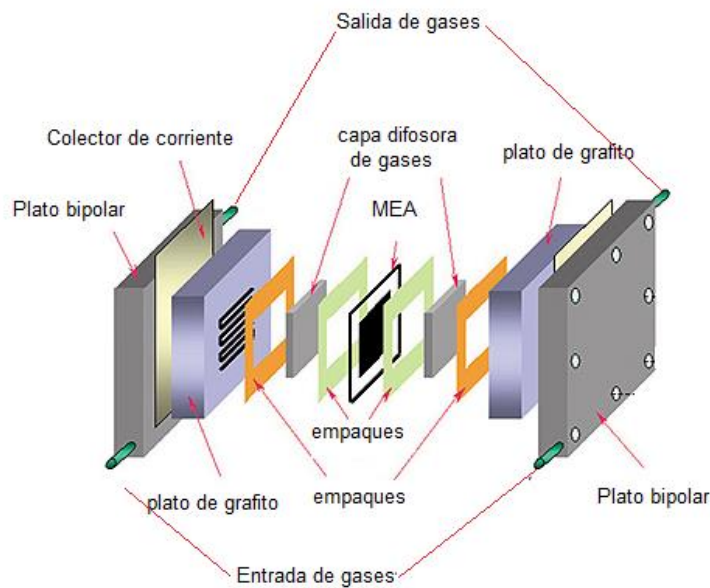


Figura 1.3. Componentes de una celda de combustible tipo PEM.

Las tendencias mundiales indican que el desarrollo de las PEMFC por la industria se ha venido dando desde 1997; desarrollándose prototipos tanto de sistemas estacionarios como portátiles.

En la tabla 1.4 se mencionan algunos fabricantes de PEMFC, así como el combustible que utilizan y la potencia que genera cada dispositivo.

Tabla 1.4. Principales fabricantes de Fuel Cells en 1997

Fabricantes	Combustible	Potencia	Observaciones.
Ballard Power Systems	Gas natural	250 kW	Joint Company por Ebara, GPUI y Alsthom.
Ballard Power Systems	Hidrógeno	50-500 W	Sistemas portátiles de PEFC en desarrollo.
Plug Power	Hidrógeno/ gas natural/ metanol	7 kW	PEMFC de uso residencial. Incursión al mercado en 2001 a un precio de U\$4000.
H-Power	Propano/ gas natural/ hidrógeno	2-5 kW para uso residencial. 40-60 W para UPS	65 unidades de 50W enviadas a New Jersey en 1998
IFC	Hidrógeno	150 W Desarrollado para sistemas portátiles.	Para uso militar
EPRI y Analytic Power.	Gas natural	3 kW	15 unidades alfa fabricadas en 1999. varios cientos de unidades fueron probadas en 2000
SFCCG e IDA TECH	Gas natural	2-2.5 kW	10 unidades para hacer demostraciones fueron desarrolladas durante el 2000
Siemens	Hidrógeno	5 kW	

El primer vehículo de celda de combustible fue el NECAR1, fue un prototipo de DaimlerChrysler en 1994 y el NECAR 2 en 1996 desarrollado por Mercedes Benz (Hanish, 1999). En la imagen de la figura 1.4 se muestra el NECAR 2.



Figura 1.4. NECAR 2 alcanza hasta 110 km/h, capacidad para 6 pasajeros. Los tanques de hidrógeno están ubicados en el techo del vehículo.

En 2003 Siemens colocó un banco de PEMFC en submarinos alemanes de clase 212, alcanzando estos hasta 5 veces mayor profundidad que los equipados con sistemas eléctricos de propulsión a diésel. Para 2005 Ballard Automotive Inc. Produjeron 100,000 celdas de combustible, y una extensión de esta misma compañía, Canada's Ballard Power Systems ha asegurado extensiones del contrato con DaimlerChrysler para proporcionar servicio a las flotas de autobuses de celdas de combustible de Mercedes-Benz en Hamburgo, Alemania y Ámsterdam durante 2007 y 2008.

El escenario acerca de la introducción de vehículos que usen hidrógeno como combustible, de acuerdo con un reporte publicado por Imperial College Centre for Energy Policy and Technology en enero de 2002 asume que:

- **2000-2004:** 10 FCV (Fuel Cell Vehicle) serán producidos “a mano” para realizar pequeñas demostraciones.
- **2005-2009:** 10,000 FCV serán producidos anualmente en plantas de prueba piloto.
- **2010:** 300,000 FCV serán producidos anualmente en la primera fábrica comercial.

- Después de **2014**. Cuando el costo de vida de los vehículos de gasolina sea severamente evaluado, se emitirán mandatos alrededor de todo el mundo, en el que los FCV serán la alternativa tecnológica
- **2015-2019**: Tres nuevas fábricas de estarán produciendo 300,000 FCV por año cada una. Estarán operando estaciones de recarga de H₂ para abastecer estos vehículos.
- **2020.2025**: El número de fábricas de FCV se incrementará en 10, año con año. Para el **2022** los FCV llegaran a tener un costo competitivo.

Las celdas de combustible son actualmente una realidad. Estas han tenido la potencialidad de revolucionar la generación de energía. Los sistemas de celdas de combustible tienen pocas partes móviles, lo que hace de estos sistemas confiables y de bajo riesgo. No generan desechos sólidos y las emisiones son insignificantes. Ya que la eficiencia de las celdas de combustible puede reducir la emisión de CO hasta en un 50% comparado con las plantas de energía que operan en la actualidad. Por otra parte, su construcción modular y procesos electroquímicos permiten abastecer la demanda de energía en un amplio rango, que va desde los kilowatts hasta varios cientos de mega watts, y mantener la eficiencia independientemente del tamaño del sistema (U.S. Department of Energy, 1999).

Sin embargo, aun con todo el impulso que han tenido, los costos de producción de las celdas de combustible hoy en día, no son competitivos frente los costos de producción y operación de las máquinas de combustión interna (Lattin y Utgikar, 2007). La parte medular para elevar el desempeño y reducir los costos de fabricación de las celdas de combustible tipo PEM se encuentran en la membrana y el catalizador (Liu et. al., 2006). El platino que se usa como catalizador es el componente más costoso. Por lo anterior, hoy en día se concentra el mayor

esfuerzo en el diseño y síntesis de materiales altamente dispersos que permitan la reducción de la carga de Pt sin sacrificar las propiedades catalíticas (Bisio et. al., 2007; Garetto et. al., 2007 y Coker et. al., 2007) o bien la generación de nuevos sistemas catalíticos no-Pt (Zhang et. al., 2006) que presenten actividad catalítica en las reacciones que se suscitan dentro de una celda de combustible.

De acuerdo con lo anterior y debido a la importancia que tiene el área de catálisis en celdas de combustible, se pueden encontrar numerosos reportes al respecto, por lo cual la siguiente sección de este capítulo se dedica a enmarcar lo más relevante de la catálisis en esta aplicación.

1.3.2. Catálisis en Celdas de combustible tipo PEM

La Catálisis es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema depende de su naturaleza química. Siendo así, el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador. Los metales de transición Fe, Ni, Pt, Pd, etc. son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos (Fuentes y Díaz, 1997). Esto se debe a que esas moléculas interactúan fácilmente con la superficie de esos metales. En el caso de la celda de combustible, las reacciones catalíticas que se ven involucradas son de naturaleza electro-catalítica, es decir que sobre la superficie del catalizador están ocurriendo reacciones de oxidación o reducción. En la figura 1.5 se muestra un esquema de una celda de combustible tipo PEM, donde se muestran las reacciones que ocurren en el ánodo y cátodo. Como se puede observar, la oxidación del hidrógeno ocurre en el ánodo, y se trata básicamente de la disociación de una molécula di-atómica de

hidrógeno en dos protones y dos electrones. Por otra parte, en el cátodo, la reducción del oxígeno se lleva a cabo al reaccionar con los protones de hidrógeno (que se transportan a través de la membrana) y los electrones (que vienen del circuito externo), las reacciones implicadas dan como único subproducto agua.

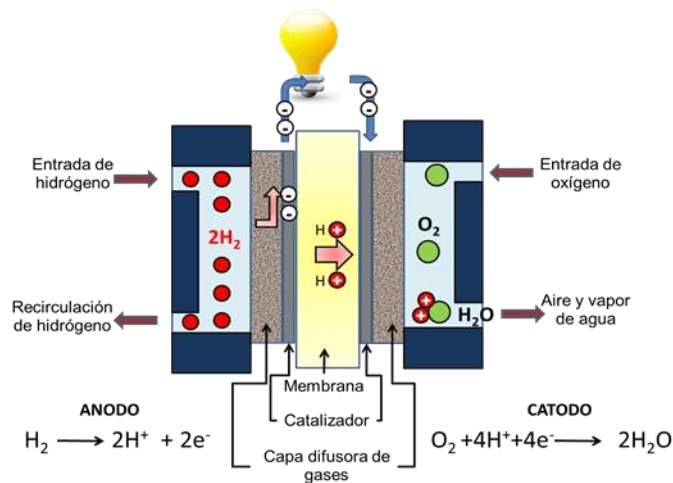


Figura 1.5. Reacciones redox que ocurren en una celda de combustible tipo PEM donde el combustible es hidrógeno.

Los catalizadores empleados en celdas de combustible tipo PEM suelen clasificarse dentro de la rama de la catálisis heterogénea. En esta, una superficie sólida actúa como catalizador, mientras que las sustancias que reaccionan se encuentran en fase líquida o gaseosa (Farías, 2008). En celdas de combustible, las reacciones de oxidación de hidrógeno (OH) y reducción del oxígeno (RO), ocurren sobre la superficie de platino. En la figura 1.6 se muestra un esquema de cómo se lleva a cabo la reacción de OH sobre la superficie de una partícula de platino. En este esquema se observa que solamente la superficie de platino que tiene contacto con el hidrógeno, tiene efecto catalítico, o lo que es lo mismo, solo la superficie de Pt que este en contacto con el hidrógeno será electroquímicamente activa. Así mismo, es importante que el platino este en contacto con un material conductor para el transporte de los electrones que se generan en la reacción, y, por lo tanto, también debe estar en contacto con el electrolito para el transporte de

los protones. Para conseguir un alto desempeño del catalizador en la celda de combustible, este debe cumplir con las tres condiciones anteriores, a esta condición se le denominada triple frontera (Miyazaki et. al., 2010).

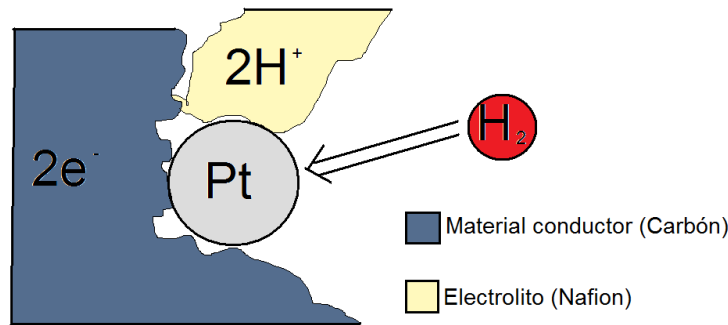


Figura 1.6. Condición de triple frontera que debe cumplir un catalizador para encontrar un alto desempeño en celdas de combustible tipo PEM.

La condición de triple frontera no es fácil de conseguir, a este respecto se han hecho numerosos esfuerzos para aumentar la cantidad de platino que cubra esta condición. Algunos de los criterios que se han seguido en la síntesis de catalizadores son: (i) disminuir el tamaño de partícula de Pt, de esta manera con la misma carga se puede tener mayor superficie disponible o electroquímicamente activa, (ii) distribución estrecha del tamaño de partícula de Pt y, (iii) el platino debe estar altamente disperso sobre el material que se use de soporte. Cabe señalar que las propiedades del material que se seleccione como soporte tiene una influencia directa sobre las propiedades finales del catalizador, de esta manera se busca que el material de soporte tenga alta área superficial, así aumentara la dispersión del platino (fase activa); debe facilitar la difusión de combustible y especies químicas que se generen; debe tener alta conductividad eléctrica y, ser estable bajo las condiciones de operación propias de las celdas de combustible (resistencia a la corrosión) (Antolini, 2010). Siendo así, la interacción fase activa-soporte es de gran importancia, y debe ser tomada en cuenta para la preparación de catalizadores. Como se

mencionó anteriormente, en la celda de combustible ocurren dos reacciones, oxidación del hidrógeno en el ánodo y reducción de oxígeno en el cátodo. Este trabajo centra su interés en las reacciones anódicas de la celda de combustible.

1.3.3. Métodos de preparación de catalizadores.

De acuerdo con el arreglo que presenta la celda de combustible (figura 1.5), el catalizador (fase activa-soporte) se encuentra entre una capa difusora de gases y la membrana o electrolito. En la figura 1.7 se muestra de forma más esquemática como está compuesto un electrodo hecho con materiales convencionales. Generalmente, un papel o sustrato de carbón hace la función de capa difusora de gases, ya que, a través de las fibras de este, se mejora la distribución del combustible. Las partículas de carbón hacen la función de soporte de la fase activa, que en este caso es platino. En el inserto de esta figura se aprecia más claramente la condición de triple frontera que las partículas de platino deben cumplir.

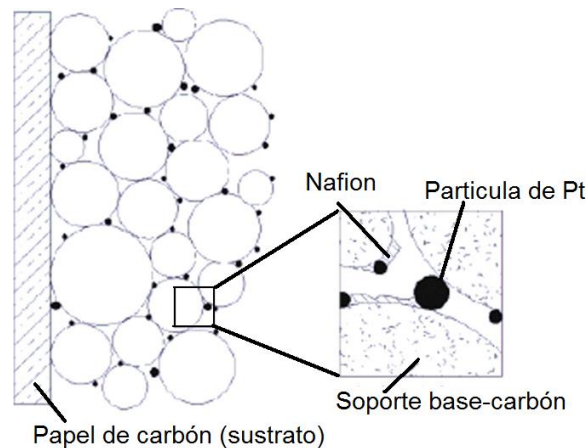


Figura 1.7. Condición de triple frontera formada por el catalizador en contacto con los conductores iónicos y eléctricos, asegurando la difusión de gases a través del sistema catalítico (Carretel et. al., 2003)

La manera en la que se lleva a cabo el depósito de la capa catalítica sobre el sustrato de carbono puede ser de varias formas, a este proceso se le conoce como fabricación de electrodo, entre los métodos que están reportados se encuentra el método de pulverización o *spraying*, difusión o *spreading* (Srinivasan et. al., 1994), deposición de polvo catalizador (Bever et. al., 1998), impregnación de ionomero (Gottesfeld y Zawodzinski, 1997) y electrodeposición (Gottesfeld y Zawodzinski, 1997 y Taylor et. al. 1992). La capa catalítica también se puede depositar directamente sobre la membrana de Nafion (Fedkiw y Her, 1989; Gulzow et. al., 2000 y Matsubayasi et. al, 1994). Mehta y Cooper (Mehta y Cooper, 2003) realizaron una revisión de literatura muy completa acerca del diseño y manufactura de celdas de combustible, donde se puede encontrar información más detallada acerca de la preparación de electrodos-catalizador.

Por otra parte, el depósito de partículas de platino sobre el soporte debe hacerse previo a la preparación del electrodo. Liu et. al. (Liu et. al., 2006) reporta tres métodos principales en la preparación de catalizadores empleados en la parte anódica de la celda de combustible. Estos métodos son por impregnación, coloidal y micro emulsión.

Método de impregnación. Este es el más ampliamente usado de los tres métodos, debido a la simplicidad del método en sí. Este se lleva a cabo en dos pasos: impregnación y reducción. El paso de impregnación consiste en disolver la sal precursora del metal o fase activa que se desea depositar (ej. Pt, Ru, Pd, Ni, Fe, etc.) o de varias sales, depende si se trata de un catalizador binario o ternario. Después se adiciona el soporte a esta misma solución y se agita a manera de tener una solución homogénea. Comúnmente se emplean sales cloradas como precursoras metálicas (H_2PtCl_6 , $RuCl_3$, $[NH_4]_2PdCl_6$, etc.). Aunque hay algunos reportes que indican que las sales que contienen cloro pueden contaminar el catalizador y afectar así la dispersión de la fase activa (Dickinson et.al., 2002; Neegart et. al., 2002 y Friedrich et. al., 2003). El paso de reducción tiene como fin el obtener las partículas de la sal precursora que se depositaron en estado

metálico. La reducción puede hacerse a través de un tratamiento térmico empleando un flujo de hidrógeno/gas inerte, o en fase líquida empleando como agentes reductores $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaBH_4 , $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$, N_2H_4 o ácido fórmico. Por este método suelen obtenerse catalizadores con una buena dispersión de la fase activa y tamaño de partícula de 1.5 a 5.4 nm. En la figura 1.8 se muestra un esquema comparativo de los pasos que involucra cada método de síntesis.

Método coloidal. Este método envuelve más pasos que el método de impregnación. Sin embargo, se ha reportado una mejor actividad catalítica de los materiales preparados por este método en comparación con el método de impregnación (Watanabe et. al. 1987). El primer paso consiste en la formación de partículas coloidales, comúnmente esto se hace con la adición de la sal precursora metálica en un disolvente y un surfactante. Dependiendo de la naturaleza del precursor metálico este formará micelas con la parte hidrofóbica o hidrofílica del surfactante. Una vez que se obtienen las partículas coloidales, se da paso a la reducción, la cual consiste en obtener estas partículas coloidales en estado metálico. Los agentes de reducción comúnmente empleados son etilenglicol (Liu et. al., 2003 y Xue et. al., 2005), propanol (Kim et. al., 2004), una mezcla de $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$ (Watanabe et. al., 1987). El paso de adsorción consiste en incorporar el soporte a esta mezcla, para que las partículas metálicas sean adsorbidas a su superficie. Finalmente, se lleva a cabo la remoción del surfactante mediante un tratamiento térmico (300-400 °C en atmósfera inerte). Una de las principales ventajas que presenta este método es la de formación de partículas metálicas con tamaños más uniformes y pequeños (1.5 a 4 nm).

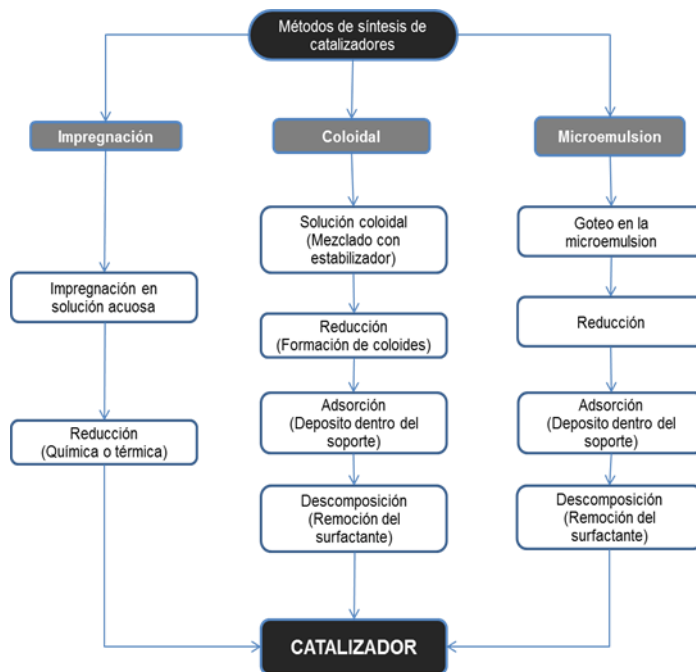


Figura 1.8. Métodos de síntesis de catalizadores más empleados en la preparación del ánodo de la celda de combustible tipo PEM (Liu et. al., 2006).

Método de microemulsión. Las microemulsiones son sistemas líquidos monofásicos que son isotrópicos y homogéneos a escala macroscópica, pero son heterogéneos a escala molecular, ya que existen dominios de agua y aceite separados por una monocapa de surfactante. El tamaño típico de estos dominios está por debajo de la longitud de onda de la luz visible, por lo que estos sistemas son ópticamente transparentes (Turco, 2006). La principal ventaja que ofrece este método es que la distribución y tamaño de partícula metálica (del orden de los nanómetros) puede ser fácilmente controlable variando las condiciones de síntesis. Los pasos que envuelve este método de síntesis son algo similares a los del método coloidal, con la diferencia de que en un primer paso se forma la microemulsión que ya contiene el precursor metálico, seguido de la reducción que suele darse vía química empleando N_2H_4 , $HCHO$, o $NaBH_4$ como agente reductor. El paso de adsorción y remoción se hacen de manera similar que por el método coloidal.

1.3.4. Soportes para catalizadores.

Sin duda alguna se ha explorado una amplia gama de materiales para ser empleados como soportes para catalizadores en las celdas de combustible. Con la finalidad de abordar este tema de una manera ordenada, esta sección se divide en materiales base carbón, cerámicos, polímeros y materiales compósitos.

1.3.4.1. Materiales base carbón

Tradicionalmente, el carbón es el material que se usa como soporte de Pt o aleaciones de Pt (Wang, et. al., 2001; Srinivas y Kanta Rao, 1998 y Wang y Hsing, 2002). Los principales requerimientos que hacen factibles estos soportes son: alta área superficial, buena conductividad eléctrica, porosidad adecuada que permita el flujo de las especies químicas y alta estabilidad en ambientes corrosivos. Entre los materiales base carbón que han sido empleados como soportes están el negro de humo, grafito, carbones mesoporosos ordenados, geles de carbón, nanotubos de carbón, nanocuernos y nanobobinas de carbón, y por ultimo diamante dopado con boro.

Negro de humo: Son ampliamente usados debido a su bajo costo de producción, ya que suelen obtenerse de procesos de pirolisis de hidrocarburos como gas natural o fracciones de aceite de petróleo (Wohler et. al., 1986). Algunos fabricantes de negros de humo son Denkikagaku kogyo, Gulf Oil, Columbian, Cabot, y Mitsubishi Kasel. Los catalizadores comerciales de Pt/ negro de humo de estos proveedores tienen un amplio rango de área superficial, ya que se le encuentra desde un área superficial relativamente bajas (ej. 58 m²/g para Denka black, marca Denkikagaku kogyo) hasta áreas superficiales muy altas (ej. 1500 m²/g para 3950 FB, marca Mitsubishi Kasel). Por otra parte, el tamaño de partícula metálica que se reporta para estos materiales comerciales

se encuentra en un rango de 15 a 50 nm. (Uchida et. al, 1995 y Antolini et. al. 2002). El Vulcan XC72 de Cabot (área superficial=254 m²/g, tamaño de partícula de Pt 30 nm y conductividad eléctrica de 4 S/cm) es uno de los primeros y hasta la actualidad más empleados negros de humo en celdas de combustible, debido a su alto desempeño y bajo costo (Uchida et. al., 1995, Mc Breen et. al., 1981 y Pantea et. al. 2001). Suele emplearse para fines de comparación en la síntesis de electro-catalizadores para celdas de combustible tipo PEM.

Generalmente, los negros de humo suelen someterse a un tratamiento de activación de su superficie previo a la incorporación de la fase activa. Este tratamiento tiene una influencia directa sobre la dispersión y tamaño de partícula de la fase activa, estabilidad del soporte y finalmente sobre el desempeño general del catalizador (Derbyshire et. al., 1986). Los tratamientos de activación se hacen por dos vías: química y física. La vía química consiste en oxidar la superficie del carbón para crear grupos funcionales (ej. grupos carboxílicos, fenólicos, lactónicos, etéreos) que a su vez sirvan de sitios de anclaje para las partículas metálicas. El tratamiento de oxidación convencionalmente suele hacerse con diferentes agentes oxidantes, como HNO₃, H₂O₂, O₂ u O₃. Existen opiniones encontradas en la literatura acerca de que si el tratamiento de oxidación tiene influencia o no sobre la dispersión de la fase activa (Torres et. al, 1997; Prado-Burguete et. al, 1989; Suh et. al, 1993; Miguel et. al., 1998; Sepulveda-Estribano et. al., 1998; Guerrero-Rúiz et. al., 1998, Coloma et. al., 1994 y Roman-Martinez et. al., 1995), la mayoría de los autores que ha publicado a este respecto coinciden con que el tratamiento de oxidación mejora la dispersión de la fase activa, lo cual tiene un efecto directo en el aumento de la actividad electro-catalítica (Poh et. al., 2008; Wang et. al., 2006 y Shioyama et. al., 2006). Un estudio muy interesante realizado por Kim y Park (Kim y Park, 2006 y Kim y Park, 2007) compara el efecto sobre la actividad electro-catalítica que tiene el tratamiento de activación empleando un medio ácido (H₃PO₄, ácido fosfórico), uno básico (KOH, hidróxido de potasio) y uno neutral (C₆H₆, benceno). Con el negro

de humo tratado con KOH se observó que la creación de sitios básicos tiene una influencia directa sobre el tamaño de partícula, la cual es menor (2.5 nm) en comparación con los carbones tratados con ácido y benceno; a la vez se observó que acepta hasta 97% de la carga nominal de platino. Por otra parte, la activación física es empleada en menor grado, debido a que implica un tratamiento térmico en atmósfera inerte, lo cual evidentemente eleva el costo del proceso. El objetivo de dar este tratamiento térmico es el de eliminar las impurezas presentes en la superficie del carbón. Las condiciones a las que suele llevarse este tratamiento están entre 800 a 1100 °C bajo atmósfera inerte, o entre 400 a 500 °C en atmósfera de aire/vapor. Se ha reportado que el uso de estos tratamientos de activación mejora hasta en un 50% la superficie activa de platino soportado en negros de humo (Pinheiro et. al., 2003).

Grafito. El uso de grafito de alta área superficial (100-300 m²/g) se obtiene mediante un proceso especial de pulido. Su alto grado de cristalización hace que su conductividad eléctrica mejore en comparación con los negros de humo, los que lo hace un material de atractivo para ser usado como soporte (Gallezot et. al., 1997 y Richard et. al., 1989). Sin embargo, para lograr estos altos grados de cristalización se requieren procesos de alta temperatura (2500-3000 C) lo que eleva su costo de producción. Otro soporte de interés son los negros de humo grafitados, estos materiales se obtienen mediante la recristalización de partículas esféricas de negro de humo, el grado de grafitización depende directamente de la temperatura del proceso.

Carbón mesoporoso ordenados (CMO). Este tipo de soporte se obtiene empleando como platilla o *template* de un material de sílice, que regularmente son MCM-48, MCM-41, SBA-15 y sus análogos (información más detallada acerca de la síntesis y propiedades de estos *templates* se encuentra en la sección 1.4.2). La platilla de sílice se satura con sacarosa que es la fuente de

carbono, posteriormente se carboniza y se retira el t emplate. Como resultado de esto se obtiene un CMO con una matriz inversa a la que tenía originalmente la plantilla de sílice (figura 1.9).

El CMO que más comúnmente se usa como soporte de electro-catalizadores en celdas de combustible es el CMK-3, este fue sintetizado por Jun et. al. (Jun et. al., 2000) como la primera réplica fiel de la matriz inversa de una SBA-15. El CMK-3 resulta un soporte atractivo, debido a su arreglo uniforme de barras de carbón con un patrón hexagonal, las cuales exhiben áreas hasta de 400 a 1800 m²/g, tamaño de poro de 4.5 nm, tamaño de partícula de Pt hasta de 3 nm y conductividad eléctrica de entre 3 x 10⁻² S/cm a 1.4 S/cm. Esta última característica depende directamente de que tan interconectadas queden las barras de carbono una vez que se remueve la plantilla de sílice.

Otra característica que hace de los CMO un soporte factible es su bajo costo de producción ya que la síntesis de la platilla (SBA-15) no implica un proceso caro (Ryoo et. al., 1999). En adición, la dispersión de la fase activa y la actividad electro-catalítica es más alta que la que presentan los negros de humo (Calvillo et. al., 2007; Raghuv eer y Manthiram, 2004 y Yamada et. al., 2007). Sin embargo, a pesar de estas potenciales ventajas, los CMO por lo general presentan conductividad eléctrica dos órdenes de magnitud debajo de los negros de humo (3 x 10⁻² S/cm vs. 4 S/cm), de tal manera que para obtener CMO con altas conductividades, el proceso de síntesis se vuelve complicado ya que envuelve varios pasos.

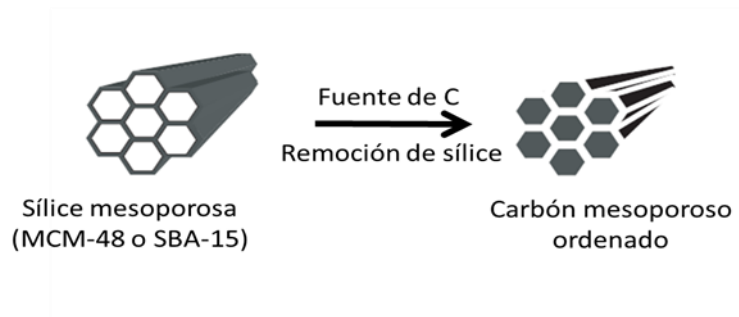


Figura 1.9. Obtención de un carbón mesoporoso ordenado (CMO) a partir de una platilla de sílice.

Geles de carbón. Un gel es un coloide donde la fase continua es sólida y la discontinua es líquida. Los geles están compuestos por una gran cantidad de líquido por lo que exhiben densidades similares a los líquidos, aunque con la consistencia de un sólido, presentando la apariencia de un sólido gelatinoso.

Los geles de carbono son materiales formados por cadenas o aglomerados tipo coloidal de partículas poliméricas. Este tipo de nanoestructura es la responsable de unas propiedades térmicas, acústicas, ópticas, eléctricas y mecánicas muy singulares (102). Además, son materiales que presentan una red interconectada de poros entre partículas y en las propias partículas, por lo que se trata de materiales de alta porosidad (>80%), alta área superficial (400-1200 m²/g) y conductividad térmica extremadamente baja. El proceso de síntesis ocurre en tres etapas principales: (i) la reacción sol-gel donde el polímero se entrecruza y se forma el gel, (ii) el secado del gel saturado de disolvente y, finalmente (iii) la carbonización del gel orgánico para obtener el gel de carbono.

En general, hay tres tipos de geles de carbón: aerogeles, xerogeles y criogeles. El obtener cualquiera de estos solo difiere de la forma en la que se lleve a cabo el secado del gel. De esta manera, los distintos métodos de secado son secado convencional, supercrítico y criogénico, dando lugar a los xerogeles, aerogeles y criogeles, respectivamente. En general, se puede decir que, aunque las propiedades de cada uno de estos geles difieren principalmente en cuanto a su densidad y tamaño de poro, todos estos geles tienen tamaño de poro que los sitúa como materiales mesoporosos.

Cabe mencionar, que hay pocos reportes donde se utilicen los geles de carbono como soporte de electro-catalizadores para celdas de combustible (Kim et. al., 2006; Babíc et. al., 2006; Marie et. al., 2007 y Arbizzani et. al., 2007). Sin embargo, los autores que han trabajado con estos materiales coinciden en que las altas áreas superficiales mejoran la dispersión de la fase activa; así también, se ha observado que al tener mayor tamaño de poro (20-60 nm), el contacto entre la fase activa, combustible y electrolito se beneficia, elevando así el desempeño del catalizador. Babíc y colaboradores (Babíc et. al., 2006), hicieron un estudio comparativo de la actividad electro-catalítica de Pt nanoparticulado soportado en criogeles y Pt soportado en Vulcan XC72. Los resultados indican que el Pt/cryogel tuvo mejor actividad para la oxidación del hidrógeno, que el Pt/Vulcan XC72.

Nanotubos de carbono (NTC). Desde su descubrimiento (Iijima, 1991) los nanotubos de carbono han sido de gran interés. Sus características eléctricas, mecánicas, ópticas y químicas, abren una amplia gama de aplicaciones futuras. Algunas de las propiedades únicas de este material son alta conductividad eléctrica ($10 \cdot 10^4$ S/cm), alta área superficial (200 a 900 m²/g), resistencia a la corrosión y, tamaño de poro en el rango de micro y mesoporos (Fan et. al., 2003 y Serp et. al., 2003). Para producir los NTC existen 4 principales métodos que son: descarga de arco (Ebbesen

y Ajayan, 1992), ablación por láser (Thess et. al., 1996), deposición química de vapor (Dai, 2001) y síntesis de la llama (Daenen et. al., 2003). Aunque cabe mencionar que se ha reportado la síntesis por aspersion pirolítica (Aguilar et. al. 2006). Los NTC que se obtienen de estos procesos pueden ser de pared simple (SWNT, *Single-wall nanotube*) o multipared (MWNT, *Mutiwall nanotube*) (figura 1.10).

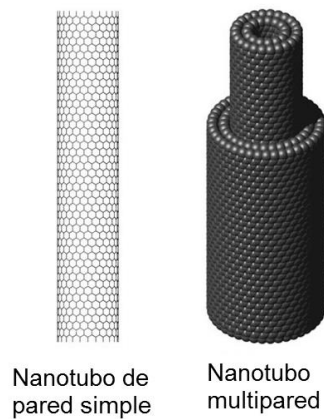


Figura 1.10. Esquematzación del arreglo atómico que presentan los nanotubos de carbono.

Las propiedades de los diferentes tipos de nanotubos difieren un poco, ya que los SWNT presentan un área superficial de entre 400 a 900 m²/g, y se consideran materiales microporosos (M. Eswaramoorthy et. al., 1999); por otra parte, el área superficial de los MWCT esta reportada entre 200 a 400 m²/g y son considerados materiales mesoporosos. Análogo a los negros de humo, los NTC también deben recibir un pre-tratamiento de funcionalización de la superficie para aumentar la dispersión de la fase activa (Li et. al., 2004 y Matsumoto et. al., 2004), este tratamiento se hace en primera instancia con el objetivo de remover impurezas (carbón amorfo y agregados metálicos provenientes de los precursores órgano-metálicos que se usan durante su síntesis), aunque a su vez genera grupos funcionales que sirven de sitios de anclaje para las partículas metálicas. Este tratamiento convencionalmente suele hacerse con HNO₃ o H₂SO₄, o

una mezcla de ambos (Prabhuram et. al.; 2006; Zhang et. al.; 2005; Wei et. al.; 2008), y se hace previo a la incorporación de la fase activa y a la reducción.

En lo referente a soportes como catalizadores para celdas de combustible, existen numerosos reportes que indican que los NTC son un material muy prometedor para ser empleado en este fin. Algunas ventajas potenciales que presentan son: su conductividad eléctrica que suele estar hasta cuatro órdenes de magnitud arriba de la reportada para los negros de humo, lo que indudablemente eleva su desempeño como catalizador (Zhang et. al., 2000 y Lui et. al. 2002); sin embargo, se ha reportado que después del tratamiento de funcionalización de la superficie, la conductividad eléctrica se ve afectada, disminuyendo hasta en dos órdenes de magnitud (Bekyarova et. al., 2005). Otra ventaja que se ha observado es que, debido a su morfología tubular tridimensional, la difusión del combustible se facilita (Maiyalagan et. al., 2005 y Zhang et. al., 2005). Yoo y colaboradores (Yoo et. al., 2008) sugieren que las características superficiales de los NTC tienen influencia sobre la cristalita de platino que aquí se deposita, modificando así sus propiedades electrónicas, las cuales tienen una influencia en el desempeño electroquímico del catalizador. Por otra parte, Prabhuram et. al. (Prabhuram et. al., 2006) coinciden en que la formación de distintas fases de cristalita de platino (ej. (100)) tiene una influencia positiva en el desempeño del catalizador. Así mismo, este grupo de investigación ha observado, al igual que Long y colaboradores (Long et. al., 2000) que, en el caso de catalizadores bimetálicos, Pt-Ru específicamente, el grado de aleación es muy bajo o no existe sobre la superficie de MWNT, lo que también mejora la actividad catalítica. En cuanto a la estabilidad del soporte a largo plazo también se ha realizado estudios (Maiyalagan et. al., 2005 y Wang et. al., 2006) que indican los MWNT tiene hasta 30% menos de corrosión que el Vulcan XC72 al ser evaluado bajo condiciones similares de operación de una celda de combustible. Esto hace de los MWNT un soporte atractivo para aplicaciones prácticas.

A pesar de las enormes y muy atractivas ventajas que presentan los NTC sobre otro tipo de soportes, la principal desventaja que presentan, es el escalamiento de su producción, es decir, la síntesis de estos materiales se lleva a cabo en pequeños lotes, lo que impacta directamente en el precio, haciendo de los NTC soportes muy costosos. Actualmente se trabaja arduamente en este punto.

Nanocuernos (NCC) y nanobobinas (NBC) de carbón. Los nanocuernos de carbón son muy similares a los NTC, también se les puede encontrar de pared simple, pared doble o multipared (figura 1.11a). A diferencia de los NTC, los NCC tienen forma cónica y son cerrados por uno de sus extremos (Utsumi *et. al.*, 2006). Tiene diámetros típicos de 2 a 5 nm (Krungleviciute *et. al.*, 2009) y forman agregados de entre 50 y 100 nm (Yuge *et. al.*, 2004). De acuerdo con su morfología los NCC pueden ser clasificados en: dalia, capullo y semilla (Azami *et. al.*, 2008). La principal ventaja que presentan los NCC sobre los NTC es que para su síntesis no se requiere el uso de un precursor órgano-metálico, por lo cual los agregados metálicos resultantes de la síntesis no tienen que ser removidos, ni tampoco causaran interferencia en las reacciones catalíticas en las que sean empleados (Nikolaev *et. al.*, 1999). Por otra parte, se puede decir que las NBC son MWNT de forma helicoidal (Chen *et. al.*, 2003) (figura 1.11b). En general los NCC y las NBC tienen áreas superficiales relativamente más bajas que sus análogos NTC ($\approx 150 \text{ m}^2/\text{g}$), su porosidad se encuentra en el rango de los micro y mesoporos, y su conductividad eléctrica es similar y hasta dos órdenes de magnitud mayor que la del Vulcan XC72 (3 a 200 S/cm). Sin duda alguna los NCC y las NBC son materiales muy interesantes para ser aplicados como soporte de catalizadores en celdas de combustible, sin embargo, existen pocos reportes al respecto (Sano y Ukita, 2006; Yoshitake *et. al.*, 2002; Hyeon *et. al.*, 2003 y Sevilla *et. al.*, 2007), siendo actualmente una etapa temprana para poder determinar si estos materiales encuentran una potencial aplicación en esta rama (Antolini, 2009).

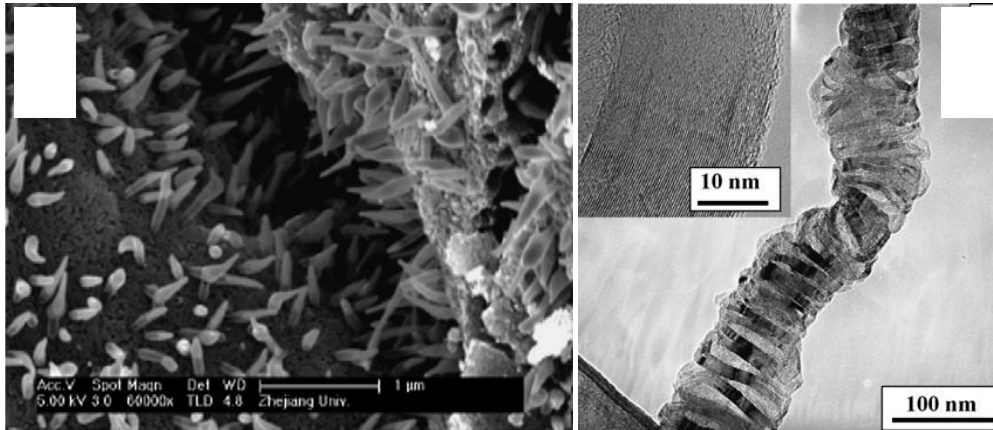


Figura 1.11. Micrografías de a) Nanocuernos de carbono (Tao et. al., 2007) y b) Nanobobinas de carbono (Sevilla et. al.,2007).

Diamante dopado con boro (DDB). Se trata de un material de características muy especiales, ya que presenta una gran estabilidad en ambientes altamente corrosivos tanto alcalinos como ácidos. Adicional a esto, su estabilidad electroquímica es notable y presenta conductividad eléctrica muy similar a la del Vulcan XC 72 (1.5 vs. 4 S/cm). Sin embargo, este material ha sido probado como soporte de catalizadores en celdas de combustible y ha tenido poco éxito. Una de las razones principales, es que este material presenta una baja dispersión de la fase activa, y esto se debe a que es un material de muy baja área superficial ($2 \text{ m}^2/\text{g}$). Así mismo, se ha observado que la estabilidad de la fase activa sobre su superficie es baja también. Aunque cabe mencionar que en las pruebas de estabilidad como soporte bajo las corrosivas condiciones de la celda de combustible este mostro buen desempeño (Fisher y Swain, 2005).

1.3.4.2. Soportes cerámicos.

Los soportes basados en carbón, como se ha visto tienen atractivas características para ser empleados como soportes en celdas de combustible. Sin embargo, su principal desventaja es la baja estabilidad que tienen bajo las condiciones químicas y electroquímicas a las que deben ser sometidos. El potencial estándar de oxidación del carbón es de 0.207 V vs. RHE, para pasar de

carbono a bióxido de carbono, hablando en términos termodinámicos, las condiciones de operación de la celda promueven esta reacción al operar a potenciales más altos, aunado a esto el medio ácido y la temperatura (60-90 °C), hacen que los materiales de carbono se degraden fácilmente. Siendo así, los materiales cerámicos podrían ser una alternativa interesante para esta aplicación. Dos grupos de materiales cerámicos son los que se han estudiado en celdas de combustible tipo PEM: los óxidos metálicos inorgánicos y los carburos.

Por una parte, óxidos metálicos inorgánicos tales como dióxido de titanio (TiO_2) (Gustavasson et. al., 2007 y Morris et. al., 2000), titanía ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) (Ilori et. al., 2005 y Ilori et. al., 2008), dióxido de estaño (SnO_2) (Santos et. al., 2005 y Lee et. al., 2008), óxido de tungsteno (W_xO) (Rajeswari et. al., 2007 y Maiyalagan y Viswanathan, 2008), dióxido de rutenio ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (Lasch et. al., 2002 y Chen et. al. 2005), dióxido de zirconio sulfatado (S-ZrO_2) (Suzuki et. al., 2007), dióxido de silicio (SiO_2) (Seeger et. al., 2008) y trióxido de indio dopado con estaño ($\text{Sn-In}_2\text{O}_3$, *ITO*, *Indium Tin Oxide*) (China et. al., 2006), han sido estudiados como soportes en celdas de combustible tipo PEM. El carburo de tungsteno (WC) es otro material que ha despertado el interés de diversos grupos de investigación para ser utilizado como soporte (Ganesan et. al., 2007 y Ham et. al., 2008). En general, estos materiales tienen una excelente resistencia a la corrosión y una conductividad eléctrica que puede ser comparable con la del Vulcan XC72, o en el caso del WC hasta 5 órdenes de magnitud mayor (10^{-1} a 10^5 S/cm). El TiO_2 dopado con Ru o Nb, y el SnO_2 dopado con Sb parecen ser materiales prometedores, ya que al parecer estos soportes cerámicos tienen algún efecto co-catalítico sobre el Pt y aleaciones Pt-metal que mejoran la actividad catalítica, aunque el mecanismo preciso aun es materia de debate (Neri et. al., 2007). Otra característica atractiva es que se ha logrado alta dispersión de Pt sobre estos soportes obteniendo tamaños de partícula de hasta 2.5 nm, para el caso de Pt/SbSnO_2 . Cabe mencionar que el WO_3 , $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y S-ZrO_2 , son materiales que además de presentar una alta resistencia a la corrosión, también tiene la interesante propiedad de ser conductores iónicos, lo que en principio se ha demostrado reduce

la carga de Nafion y mejora la condición de triple frontera. Sin embargo, una de las principales sus principales desventajas, es que tienen baja área superficial (1-176 m²/g) y en la mayoría de los casos no tiene porosidad definida afectando la dispersión de la fase activa y por tanto la actividad catalítica. Aunado a esto, el costo de algunos de estos materiales podría representar una limitante para su producción a gran escala.

Como se ha visto, los soportes cerámicos tienen interesantes propiedades que podrían mejorar el desempeño del catalizador en celdas tipo PEM, sin embargo, requiere aun de un gran esfuerzo dejando un amplio campo para la investigación al ser usados como soportes en celdas de combustible.

1.3.4.3. Soportes poliméricos.

Los polímeros conductores de electrones (PCE) presentan otra alternativa para ser empleados como soportes, y por esta razón se ha explorado también esta posibilidad. Su conductividad eléctrica (entre 10 y 10³ S/cm; Epstein, 2007), su resistencia a la corrosión y sobre todo su bajo costo de producción comparado con la mayoría de los soportes mencionados anteriormente hacen de estos una opción muy atractiva. Los PCE tienen una estructura porosa que ha servido para incorporar metales nobles en esta matriz, este sistema catalítico a su vez ha sido estudiado como ánodo y cátodo en celda de combustible (Tsakova, 2008). Los polímeros más empleados en esta aplicación son la polianilina (PANI) (Croissant et. al. 1998, Coutanceau et. al., 2000 y Hatchett et. al., 2006), polipirrol (PPy) (Vork y Barendrecht, 1990 y Martínez-Millán et. al., 2009) y politiofeno (PTh) (Zellner y Chen, 2005 y Meng y Shen, 2005).

Una característica peculiar de los PCE que los diferencia de los soportes base carbón y cerámicos, es que estos pueden formar estructuras tridimensionales al incorporarse la fase activa.

Esto es, en un soporte convencional la fase activa se deposita sobre la superficie de este, formando así estructuras bidimensionales. En los PCE el método de incorporación de la fase activa puede ser en uno o dos pasos dando como resultados estructuras 3D o 2D respectivamente. La incorporación en un solo paso se hace por electropolimerización - electrodeposición. Generalmente, en una solución ácida que contiene el monómero y la sal precursora de la fase activa se aplica un potencial sobre un sustrato, lo que da como resultado la generación de una película de polímero con incrustaciones metálicas en su matriz (estructura 3D). A diferencia de la incorporación en dos pasos, donde primero se lleva a cabo la electropolimerización del monómero, y después se realiza el electrodeposición de la fase activa (estructura 2D). En general los soportes poliméricos muestran una notable actividad catalítica, sin embargo, es evidente que sufren alguna clase de degradación química al incorporarse la fase activa y operar a altos potenciales (efecto observado cuando son empleados en el cátodo).

Por otra parte, la síntesis de PCE dopados con un polímero conductor de iones PCI (ej. sulfonato de poliestireno) muestran una interesante alternativa al generar en una misma matriz ambos tipos de conducción (iónica y eléctrica), este soporte resulta interesante desde el punto de vista que no se requiere cumplir con la condición de triple frontera. Sin embargo, se ha observado que su estabilidad a largo plazo de ser mejorada Lefebvre et.al., 1999 y Shan y Pickup, 2000).

1.3.4.4. Soportes de materiales compósitos.

Como se ha expuesto anteriormente, cada material que ha sido usado como soporte cumple alguna o varias de las características que podría elevar el desempeño del catalizador en celdas de combustible. Sin embargo, aún no se encuentra un material que cumpla con todas las condiciones necesarias para poder afirmar que se trata de un material ideal para esta aplicación. Una alternativa realmente viable que se ha venido realizando recientemente es la de sintetizar

materiales compósitos que hagan sinergia de sus propiedades. Los compósitos carbón-polímero, carbón-cerámico y polímero-cerámico son un área de oportunidad para el campo de la catálisis en general. Un interesante estudio sobre materiales compósitos empleados como soportes en celdas de combustible fue realizado por Antolini (Antolini, 2010), En el esquema de la figura 1.12 se presenta un esquema realizado por Antolini, donde se destacan las propiedades que pueden adquirir los soportes compósitos.

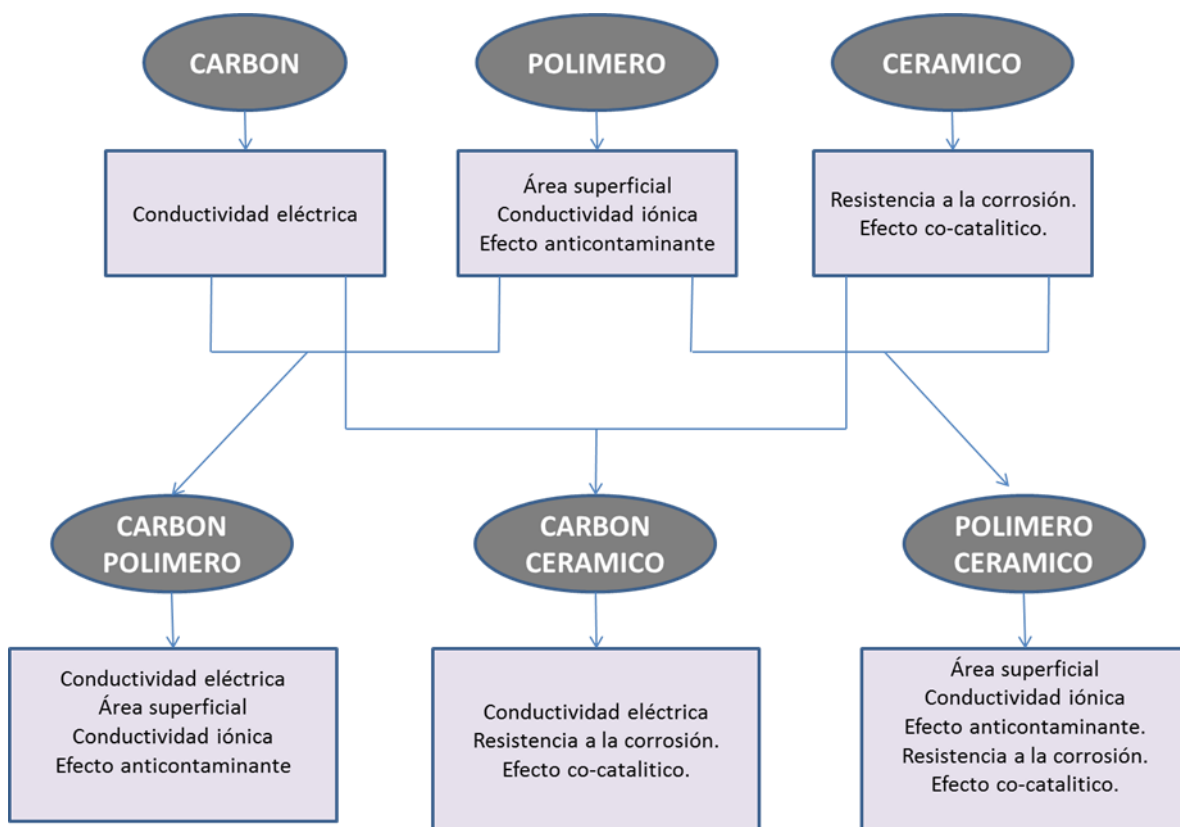


Figura 1.12. Esquema de las principales propiedades de adquieren los materiales compósitos empleados como soportes en celdas de combustible (Antolini, 2010).

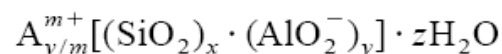
Aunado a las propiedades que se resaltan en la figura 1.12, un material adecuado para soporte de celdas de combustible, además debe cumplir con las rigurosas especificaciones que exige cumplir la condición de triple frontera, debe contemplar la factibilidad económica de su producción a gran escala.

Este trabajo de investigación centra su interés en soportes cerámicos nanoestructurados de arreglos uniformes, encontrando su rango de porosidad entre los micro y mesoporos. Su aplicación en catálisis es muy amplia y prometedora, sin embargo, el estudio de estos materiales como soportes en celdas de combustible resulta novedoso al ser vagamente explorado. Cabe resaltar que sus costos de producción no representarían una limitante al extrapolarse a gran escala. Para dar paso a la justificación de este trabajo, en la siguiente sección se abordan las características principales de estos materiales para finalmente plantear la hipótesis que sustenta este trabajo.

1.4 Una alternativa: Zeolitas y materiales mesoporosos ordenados (MMO).

1.4.1. Zeolitas.

Las unidades que componen a las zeolitas son tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . Estos tetraedros están contiguos y se encuentran unidos entre sí por un átomo de oxígeno que tienen en común. De esta manera se tiene una macromolécula inorgánica estructuralmente compuesta en tres dimensiones. Las fórmulas de los tetraedros entonces son SiO_2 y AlO_2^- , en donde hay una carga negativa por cada átomo de aluminio dentro de la red cristalina, esto da la característica de acidez a las zeolitas. En la red de la zeolita se forman canales, intersecciones entre los canales y cajas con dimensiones que van de 0.1 a 1 nm. Dentro de la red se encuentran moléculas de agua y pequeños cationes que compensan las cargas negativas de los tetraedros de aluminio. La composición química de las zeolitas puede ser representada por la siguiente fórmula (Weitkamp, 2000):



Donde:

A cation con carga m,

(x+y) número de tetraedros por unidad cristalografía en la celda unitaria y,

x/y relación entre el silicio y aluminio (Si/Al).

El silicio y el aluminio en los aluminosilicatos son referidos como los átomos T. En la figura 1.13 se muestra la estructura y dimensión de poro de la zeolita tipo faujasita. En esta representación es común que los átomos T se encuentren en los vértices, y las líneas que los conectan son enlaces del tipo T-O-T. Esta es una estructura secundaria muy importante derivada del acomodo entre los átomos T y que se presenta en varias estructuras de algunas zeolitas.

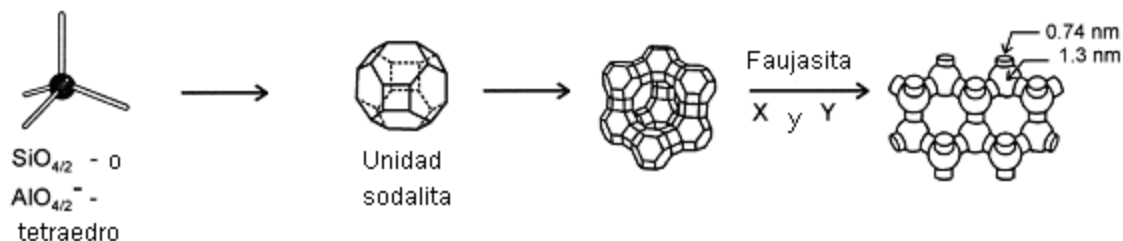


Figura 1.13. Zeolita faujasita del tipo X o Y.

La zeolita Y es de las más importantes en catálisis heterogénea, esta es el componente activo en catálisis para craqueo catalítico de fluidos (Venuto y Habid Jr, 1976 y Von Ballomoos et. al., 1997). Las ventajas que ofrecen las zeolitas para ser empleadas en catálisis sobre otros soportes convencionales son: uniformidad en el tamaño de poro, tamaño de poro de orden molecular, gran

área superficial y conductividad iónica. La aplicación más importante de las zeolitas hablando en términos financieros y no de tonelaje, se encuentra precisamente en catálisis.

De esta manera se puede decir que las zeolitas son materiales microporosos. Aunque existen sus excepciones, por ejemplo, las zeolitas de la familia M41S, donde la más comúnmente usada es la MCM-41 con tamaño de poro de 2 a 10 nm se considera una zeolita mesoporosa (Weitkamp, 2000).

1.4.2 Materiales mesoporosos ordenados

En algunas ocasiones las zeolitas microporosas presentan limitaciones cuando grandes moléculas están implicadas en las reacciones que allí se llevan a cabo, especialmente en sistemas de fase líquida. La tendencia de mejorar la difusión de los reactivos hacia a los sitios catalíticos en este tipo de materiales ha centrado sus esfuerzos en tres vertientes (i) una es aumentar el tamaño del poro de la zeolita (Davis et. al., 1988), (ii) disminuir el tamaño de cristal de la zeolita (Shoeman et. al., 1993) o (iii) incorporar un sistema adicional mesoporoso dentro de los cristales microporosos (Janssen et. al., 2001 y Shmidt et. al., 2001). La mayor parte de las investigaciones se ha enfocado en el aumento del tamaño de poro.

El primer material mesoporoso ordenado que se sintetizó, se describe en una patente en el año de 1969. Sin embargo, debido a falta de profundidad en el análisis el producto no fue reconocido (Chiola et. al., 1971 y Di Renzo et al., 1997). En 1992, un material similar fue obtenido por científicos de Mobil Oil Corporation, quienes estudiaron y describieron este novedoso tipo de silicato (Beck et. al., 1991). MCM-41 fue el nombre que se le dio a este material (Mobil

Composition of Matter No. 41), el cual tiene un arreglo unidimensional de poros en forma hexagonal altamente ordenado y con una estrecha distribución de tamaño de poro (Kresge et. al., 1992 y Beck et. al. 1992). Otras fases que están presentes al sintetizar MCM-41 son las conocidas MCM-48 y MCM-50 con estructura cúbica y estructura laminar, respectivamente. En la figura 1.14 se muestra un esquema del arreglo de canales de la MCM-41.

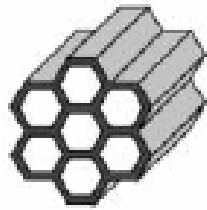


Figura 1.14. Arreglo de poros hexagonales típicos de la MCM-41

A partir del descubrimiento de la MCM-41 se han reportado muchos tipos de materiales mesoporosos con características similares, tales como HMS (hexagonal mesoporous silica) (Bagshaw et. al., 1995 y Tanev et .al.,1995) o la MSU (Michigan State University material) (Tanev et. al., 1994). La diferencia en la síntesis de estos materiales radica en el surfactante, Pinnavaia et al. basaron sus síntesis en interacciones de tipo no iónicas orgánicas-inorgánicas. Ellos usaron aminas primarias y oxido de polietileno como surfactantes. Comparando la MCM-41, la HMS y MSU, estas tienen áreas superficiales y volumen de poro muy similar, sin embargo, la distribución de tamaño de poro es más estrecha para la MCM-41, esta característica la hace más versátil que los otros dos materiales.

El óxido de polietileno ha resultado ser un componente muy versátil usado como surfactante en la síntesis de materiales mesoporosos ordenados. Uno de los más útiles grupos de surfactantes

son los tri-bloques de co-polímeros compuestos de (óxido de polietileno)_x-(óxido de polipropileno)_y-(óxido de polietileno)_x, (OPE)_x-(OPP)_y-(OPE)_x, conocidos comercialmente como Pluronic, los cuales muestran la habilidad para formar estructuras de cristales líquidos. Estos pueden ser usados para sintetizar una gran variedad de materiales mesoporosos ordenados con gran tamaño de poro bajo fuertes condiciones ácidas de síntesis (Zhao et. al., 1998; Zhao et. al., 1998; Yang et al., 1998 y Yang et. al., 1999). Un arreglo mesoporoso de 2D con canales hexagonales es formado por esta vía nombrado SBA-15 (Santa Barbará No. 15) la cual tiene paredes con espesor de entre 3 y 7 nm y tamaño de poro entre 6 a 15 nm. El gran espesor de las paredes mejora notablemente la estabilidad térmica e hidro-térmica de este material comparado con la MCM-41.

El diámetro del mesoporo de la SBA-15 depende directamente de las condiciones de síntesis. Si se aumenta la temperatura de cristalización del gel se obtiene un tamaño de poro mayor (Zhao et. al., 1998 y Galarneau et. al., 2003). Un aspecto interesante de la SBA-15 es la microporosidad presente en las paredes de los mesoporos. Una cuidadosa caracterización hecha con difracción de rayos X y modelando los patrones de difracción obtenidos fue hecha por Impéor-Clere et al. (Imperor-Clerc et. al., 2003). En la figura 1.15 se puede observar un esquema de este soporte.

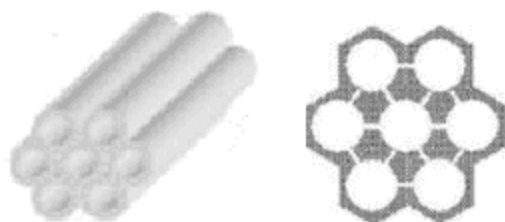


Figura 1.15. SBA-15 con canales interconectados por microporos

Los materiales mencionados anteriormente han demostrado tener un buen desempeño en varias aplicaciones catalíticas. Sin embargo, hay quienes se han preocupado por mejorar sus propiedades haciendo modificaciones en la red de estos compuestos. Sin duda, tratándose de materiales microporosos, la zeolita faujasita tipo Y es la más importante en catálisis heterogénea para craqueo catalítico de fluidos; como se mencionó anteriormente, se trata de una zeolita que debido a su alto contenido de aluminio en la red tiene mayor acidez, lo que a su vez hace que tenga mayor actividad catalítica en cierto tipo de reacciones.

A este respecto, hay estudios en los que se ha tratado de incorporar aluminio en la red de materiales mesoporosos tales como MCM-41 y SBA-15 (Eimer et. al., 2003 y Ribeiro Carrott et.al., 2006), estos materiales, sin embargo, presentan la desventaja de que su estructura cristalina colapsa al ir aumentando la cantidad de aluminio.

Otros metales tales como titanio, cobalto, fierro o estaño también han sido adicionados como dopantes en sílices mesoporosos (Vinu et. al., 2004; Vinu y Murugesan, 2004; Cui et. al., 2005 y Li et. al., 2005). Los resultados que estos materiales presentan al ser evaluados en aplicaciones catalíticas como esterificación de ácidos carboxílicos y trans-esterificación de esteres (Beaz, 1991), síntesis de Nopol (6,6- Dimetilbicyclo-(1,1,3)-hept-2ene-2 etanol) (Kirk-Othmer, 1997 y Pillai y Sahle-Demessie, 2004), epoxidación en fase líquida de diferentes olefinas (Song et. al., 2005), etc., han tenido resultados satisfactorios en comparación con la sílice mesoporosa análoga en cada caso.

Ramaswamy y colaboradores (Ramaswamy et. al. 2008; Shah et. al., 2008 y Lazar et. al., 1997) han hecho importantes aportaciones en cuanto a la síntesis de SBA-15 modificado con estaño. Es posible atribuir un carácter de conducción iónica a estos materiales, debido al hecho de que el estaño reemplaza a un átomo de la red de silicio generando desequilibrio la carga del átomo que funge como dopante, y propiciando así la conducción iónica. En la figura 1.16 se muestra un esquema de esta sustitución atómica.

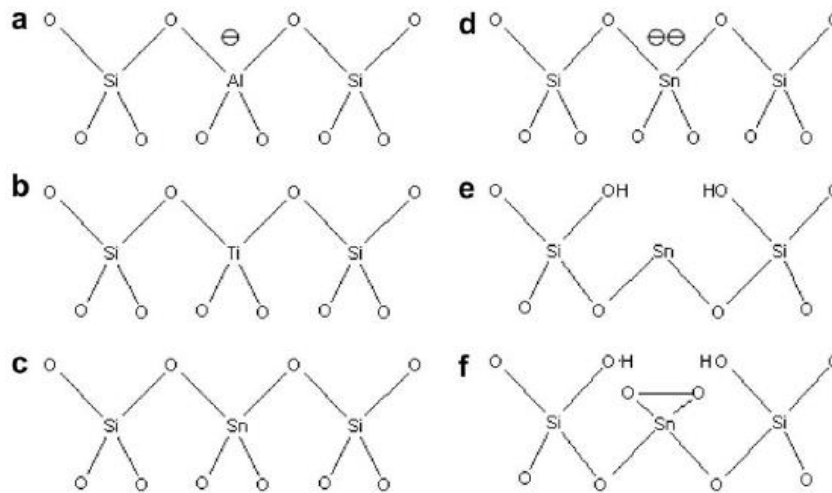


Figura 1.16. Representación del arreglo atómico de cadenas de óxido de silicio al incorporarse un metal como dopante y su analogía con las zeolitas, a) zeolitas, b) titanosilicato, c) estanosilcato (Sn(IV)), d) y e) estanosilcato (Sn(II)) y f) estanosilcato (Sn(IV)). (Lazar et. al., 1997).

1.5 Justificación: El soporte que estamos buscando.

Las zeolitas y los materiales mesoporosos ordenados como MCM-41 y SBA-15 pueden ser una alternativa interesante para desempeñarse como soporte de catalizadores en celdas de combustible. Las características que hacen atractivos estos materiales son: alta área superficial ($\approx 1000 \text{ m}^2/\text{g}$), además de contar con un arreglo uniforme de poros, donde el tamaño puede ser controlado desde la síntesis; alta resistencia a la corrosión, compuestos de óxido de silicio su

degradación en ambientes altamente alcalinos o ácidos es casi nula; la incorporación de metales como dopantes en la red de silicio podría facilitar la conducción iónica y eléctrica del soporte.

Análogo a los soportes basados en polímeros conductores, con estos materiales también se pueden obtener catalizadores con estructuras 2D y 3D, dependiendo del método de incorporación de los metales. Finalmente, se puede resaltar que el costo de producción de soportes de óxido de silicio es de bajo, lo que hace factible su producción a gran escala.

1.5.1. Hipótesis.

La generación de electrocatalizadores nanoestructurados altamente dispersos, basados en fase-activa/zeolitas o fase-activa/MMO de tamaño de partícula de orden mesoscópico mejorará el desempeño en la parte anódica de la celda de combustible. Las propiedades de conducción iónica y eléctrica de los soportes serán mejoradas mediante la incorporación de agentes dopantes.

1.5.2. Objetivo General.

Desarrollar electrocatalizadores monometálicos y bimetálicos soportados en zeolitas o materiales mesoporosos ordenados (MMO) y evaluar sus propiedades físicas, químicas y electroquímicas; así mismo, determinar su factibilidad para ser empleados como ánodos en celdas de combustible tipo PEM.

1.5.3. Objetivos Particulares.

- 1) Sintetizar zeolitas y MMO dopados y sin dopar para su uso como soporte en la generación de electrocatalizadores.
- 2) Caracterizar los soportes obtenidos por técnicas que permitan conocer sus propiedades físicas, químicas y eléctricas, a fin de seleccionar el soporte más prometedor.
- 3) Preparar diversos sistemas electrocatalíticos Pt/soporte y Pt-M/soporte, y evaluar sus propiedades físicas y químicas.
- 4) Caracterizar los materiales electroquímicamente a fin de evaluar su desempeño en la reacción de oxidación de hidrógeno.

Capítulo 2: Metodología

La parte experimental de este trabajo se llevó a cabo en tres etapas principales que se describen en la figura 2.1.

En una primera etapa se realizó la síntesis de varios soportes micro y mesoporosos dopados con aluminio y estaño, posteriormente se evaluaron sus propiedades físicas y químicas; a partir de los resultados obtenidos realizó la selección del soporte más prometedor en base a sus propiedades.

La segunda etapa consistió en la síntesis de varios electrocatalizador, depositando la fase activa en el soporte seleccionado, este paso se realizó por dos vías diferentes: incorporación in situ de la fase activa e incorporación por mezclado mecánica. La caracterización física, química y electroquímica de estos electrocatalizadores se llevó a cabo a fin de conocer su desempeño.

Con base a los resultados obtenidos en la segunda etapa, se establecieron los parámetros para realizar una optimización de la síntesis de un electrocatalizador, buscando así mejorar sus propiedades físicas, químicas y electroquímicas. De esta manera, la tercera etapa consistió en la síntesis optimizada de un electrocatalizador.

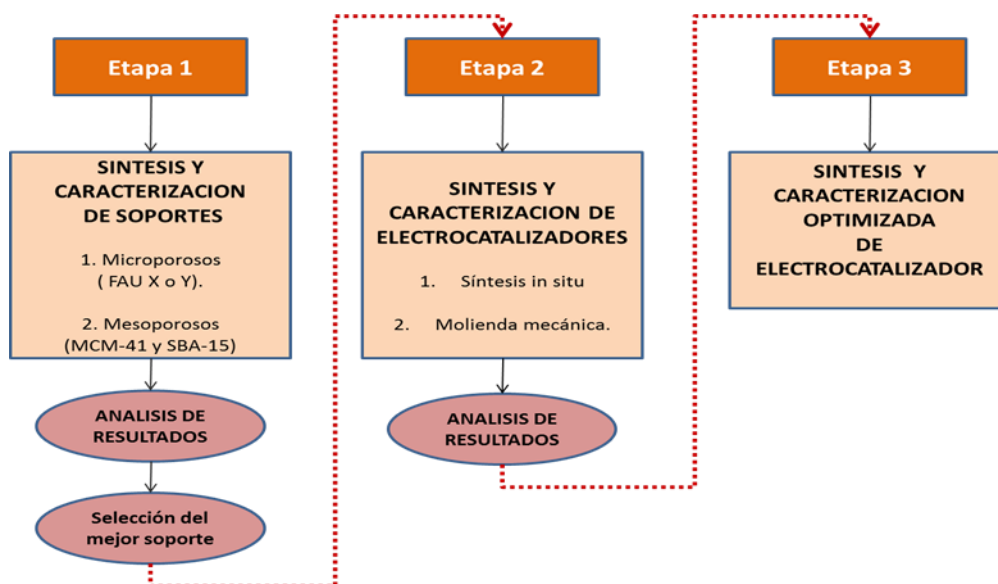


Figura 2.1. Etapas principales del desarrollo experimental en el presente trabajo de tesis.

2.1 ETAPA 1: Síntesis de soportes.

Se realizó la síntesis de 3 soportes diferentes (i) soporte microporoso con estructura tridimensional y canales interconectados, con alta acidez, (zeolita fuajásita X o Y), (ii) soporte basado en un arreglo unidimensional de canales hexagonales (MCM-41) y (iii) soporte con poros de mayor tamaño que los dos soportes anteriores, que contara con un arreglo bi-dimensional de canales hexagonales conectados entre sí por microporos (SBA-15). En la Tabla 2.1 se presenta una relación de la nomenclatura para cada muestra, el dopante usado en cada caso y las principales características que se esperaba obtener de cada soporte, de acuerdo a la literatura consultada.

Tabla 2.1. Relación de materiales sintetizados y las características deseadas de cada soporte.

Muestra	Dopante	Tipo de poro	Estructura deseada	Referencia
T1a	Alto contenido de Al integrado a la red	Microporos (0.4-1.4 nm)	Sodalita o caja β de 3-D	Song <i>et. al.</i> , 2005
T1b			Fau X o Y	Kuhl, 1987
T2	-	Mesoporos (2.0-4.0 nm)	1-D arreglo de canales hexagonales alineados en una dirección (MCM-41).	Beck <i>et. al.</i> , 1992
AT2	Al		2-D arreglo de canales hexagonales interconectados entre sí por microporos (SBA-15)	Ramaswamy <i>et. al.</i> , 2008
ST2	Sn			
T3	-	Mesoporos (2.0-10.0 nm)	2-D arreglo de canales hexagonales interconectados entre sí por microporos (SBA-15)	Ramaswamy <i>et. al.</i> , 2008
AT3	Al			
ST3	Sn			

2.1.1. Soportes microporosos.

Los materiales microporosos están identificados como materiales de la serie T1. Se siguieron 2 procedimientos diferentes para obtener una zeolita del tipo X o Y. Los métodos están descritos con el nombre que se asignó a cada muestra.

Síntesis de la muestra T1a: Para efectuar esta síntesis se emplearon los siguientes reactivos: agua destilada, aluminato de sodio (NaAlO_2 , Riedel deHaën), hidróxido de sodio (NaOH, J.T. Baker, 98%), metasilicato de sodio (Na_2SiO_3 , J.T. Baker). Los pasos a seguir se describen a continuación.

- (1) Se disolvieron 7.3 gr NaAlO_2 en 21.6 mL agua. (Solución A)
- (2) De la solución A se tomaron 7.1 mL, a los cuales se agregaron 43.7 mL de agua y 4.8 gr de NaOH. La mezcla se agito mecánicamente hasta que fue completamente homogénea. (Solución B)
- (3) Por otra parte, se disolvieron 11.1 gr de Na_2SiO_3 en 43.7 mL de agua. (Solución C)

- (4) La Solución B y C fueron mezcladas por agitación mecánica vigorosamente por espacio de 30 min.

La solución obtenida del proceso anterior, es envasada en un recipiente de polipropileno y se deja cristalizar a 363 K durante 48 hrs. El producto generado es filtrado con una solución de pH < 10 y se deja secar a temperatura ambiente.

Síntesis de la muestra T1b. Los reactivos empleados para la síntesis de este material fueron: agua destilada, isopropóxido de aluminio ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$, Aldrich, 98%), hidróxido de sodio NaOH, hidróxido de trimetil amonio (TMAOH, Fluka, 98%) y tetraetil ortosilicato (TEOS, Aldrich, 98%). Donde los pasos a seguir fueron los siguientes:

- (1) Se disolvieron 4.34 gr de TMAOH en 21.6 mL de agua (Solución A).
- (2) Se tomó la mitad del volumen de la Solución A y se le agregaron 0.172 gr NaOH y 2.04 gr de $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$, esta solución fue agitada vigorosamente hasta que se observó fuera homogénea (Solución B).
- (3) Se tomó la mitad restante de la solución A y se le agregaron 4.156 gr TEOS, esta mezcla fue agitada mecánicamente hasta que fue homogénea (Solución C)
- (4) Las soluciones B y C fueron mezcladas hasta obtener una solución de apariencia clara (Solución D).

La solución D fue filtrada (filtro de 0.22 micrómetros) y se deja agitar durante toda la noche. Después se coloca en una autoclave que se mantiene a 373 K durante 7 días. El producto recuperado se seca y se calcina a 773 K durante 16 horas para asegurar la remoción de los componentes orgánicos.

2.1.2. Soportes Mesoporosos.

Las relaciones molares de los reactivos usados para la síntesis de cada muestra se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Relaciones molares de los reactivos con respecto al Si empleadas para las síntesis de los materiales mesoporosos ordenados (X/S).

Muestra	H ₂ O	NH ₄ OH*	CTAB**	HCl	P123***	Dopante+
T2	3833	268	0.9	-	-	-
AT2	3833	268	0.9	-	-	0.05
ST2	3833	268	0.9	-	-	0.07
T3	1784	-	-	47	0.12	
AT3	1784	-	-	47	0.12	0.015
ST3	1579	-	-	58	0.12	0.07

* Hidróxido de amonio (NH₄OH, Sigma-Aldrich, 28-30%).

** Bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB, Sigma-Aldrich, 99%).

*** Co-polímero de tres bloques (Óxido de polietileno-óxido de polipropileno-Óxido de polieileno) (P123, BASF)

+ Los precursores de los dopantes que fueron empleados en esta síntesis son cloruro de estaño (IV)

(SnCl₄x5H₂O, J.T. Baker, 98%) y NaAlO₂ como fuentes de estaño y aluminio respectivamente.

Síntesis de los materiales de la serie T2. Basándonos en las relaciones molares que se reportan en la Tabla 2.2 de este reporte, la síntesis se llevó a cabo de la siguiente manera:

- (1) Se preparó una solución alcalina de hidróxido de amonio.
- (2) Se agrega la cantidad estimada de precursor de aluminio (NaAlO₂) y estaño (SnCl₄x5H₂O) para el caso de las muestras AT2 y ST2, respectivamente; y se agita hasta disolver completamente.
- (3) A esta solución se agrega el CTAB y se deja disolver completamente.
- (4) A continuación, se adiciona TEOS goteando lentamente
- (5) La solución se deja agitando durante 24 horas
- (6) El producto se recupera por filtración y se lava con abundante agua.

- (7) El polvo recuperado se seca a 373 K durante 2 horas, posteriormente se calcina a 832 K durante 4 horas.

Síntesis de los materiales de la serie T3. De acuerdo con las relaciones molares mostradas en la Tabla 2.2, el procedimiento para sintetizar los materiales de la serie T3 es como a continuación se describe:

- (1) Se prepara una solución acuosa de ácido clorhídrico.
- (2) Se agrega la cantidad estimada de precursor metálico (caso de los materiales AT3, ST3).
- (3) Se deja disolver completamente la sal precursora del dopante.
- (4) Se agrega el P123 y se deja agitando hasta disolver completamente.
- (5) El TEOS es incorporado rápidamente y se deja agitar durante 2 horas.
- (6) El gel formado se coloca en autoclave y se deja envejecer a 373 K durante 48 horas.
- (7) El producto recuperado es calcinado a 773 K durante 16 horas.

2.2. ETAPA 2: Síntesis de electro-catalizadores.

De acuerdo con los resultados de caracterización obtenidos en la etapa 1, el soporte que fue seleccionado para la preparación de los electrocatalizadores se basa en el material ST3 (SBA-15 dopada con Sn) los criterios que dan base a esta selección se presentan en capítulos posteriores. La síntesis de los electrocatalizadores se llevó a cabo por dos vías diferentes: **incorporación *in situ*** y **molienda mecánica**, las cuales se describen a continuación.

2.2.1 incorporación in situ.

Se realizó la síntesis de electrocatalizadores monometálicos (Pt) y bimetálicos (Pt-Ru y Pt-W), en la cual el soporte fue dopado con estaño. La fase activa y el dopante (Sn) fueron incorporados desde la síntesis del soporte (SBA-15). El método reportado por Zhang y colaboradores (1998) fue adaptado para realizar la síntesis de los electrocatalizadores de esta serie.

- (1) En 45 mL de una solución acida aproximadamente 2N HCl se disolvió 1 g de Pluronic 123.
- (2) A esta solución se agregó 48 mg de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como fuente de estaño el cual se mantuvo en agitación hasta su completa disolución.
- (3) Una vez disuelto el cloruro de estaño, se adicionó la sal del precursor de la fase(s) activa(s), tanto para el sistema mono metálico y bimetálico, la agitación fue constante hasta que se disolvieron completamente. Las sales empleadas y relaciones en peso están indicadas en la tabla 2.3.
- (4) Cuando la solución tuvo una apariencia homogénea, se agregó 2.3 mL de TEOS como fuente de silicio. La mezcla se dejó en agitación lenta a 313 K durante 4 horas formándose un gel, el cual se colocó en una autoclave a 373 K durante 48 horas.
- (5) El producto resultante se secó a 373 K durante toda la noche y después se calcinó a 773 K durante 4 horas.
- (6) Finalmente, a los electrocatalizadores obtenidos se les dio un tratamiento de reducción a 673 K a un flujo constante de 50 mL/min de 10% H_2 /90% N_2 durante 4 horas. La nomenclatura empleada para cada muestra, así como su descripción general pueden consultarse en la tabla 2.4.

Tabla 2.3. Precursores de fase activa empleados en la síntesis de electrocatalizadores.

Sistema	Precursor 1	Precursor 2	Carga teórica (% en peso)
Pt	Ácido Hexacloroplatinico (H ₂ PtCl ₆ , Alfa Aesar 99.999%)	-	10 %
Pt-Ru		Cloruro de Rutenio (RuCl ₃ , Aldrich, 99.98%)	5% Pt- 5%Ru
Pt-W		Selenuro de Tungsteno (WSe ₂ , Alfa Aesar, 99.8%)	5%Pt-5%W

* Se tomó como base de cálculo la obtención de 500 mg del soporte SBA-15 a partir de las cantidades mencionadas en el método arriba descrito.

2.2.2. Molienda mecánica.

Los electrocatalizadores preparados por este método, se realizaron mezclando mecánicamente cada uno de los electrocatalizadores generados en la serie anterior con óxido de estaño dopado con antimonio (Sb:SnO₂), esto con la finalidad de mejorar la conductividad eléctrica del producto final. La mezcla de estos se llevó a cabo por molienda mecánica con las siguientes relaciones de % en peso: 90x-10y, 70x-30y y 50x-50y. Donde **x** es la fracción en peso del electrocatalizador y **y** es la fracción en peso de Sb:SnO₂. La molienda se llevó a cabo por 2 horas en un molino marca SPEX modelo 8000M de alto impacto. La molienda se realizó en viales de ágata de 1.6 mL (Agate Grinding Vila Set, marca Spex Sample Prep), las dimensiones del vial empleado fueron de 1.56 cm de diámetro y 3.3 cm de largo, la bola de ágata también fue de 0.65 cm de diámetro. El objetivo principal al realizar la molienda en estos viales fue la de evitar contaminar el material durante la molienda.

Por otra parte, la síntesis del óxido de Sb:SnO₂ se llevó a cabo por co-precipitación adaptando un procedimiento previamente reportado (Wang y Chen, 2009).

- (1) 3.5 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 0.177 g de SbCl_3 se disolvieron en 100 mL de etanol.
- (2) Al obtener una solución transparente, esta fue titulada con una solución 6M de NH_4OH en etanol hasta obtener un pH 6-8. Generando así la precipitación del óxido.
- (3) El precipitado resultante se recuperó por centrifugación a 4000 r.p.m. durante 30 minutos.
- (4) Después de recuperarlo el precipitado se secó a 373 K durante 12 horas, finalmente se calcinó a 873 K durante 2 horas obteniendo un polvo de color azul.

En la Tabla 2.4 se muestra la nomenclatura empleada para cada electrocatalizador obtenido por este método. Así mismo la figura 2.2 ilustra el significado de cada elemento que compone esta nomenclatura.

Nombre de la muestra



Figura 2.2. Significado de la nomenclatura empleada para los electrocatalizadores obtenidos por el método de molienda mecánica.

Tabla 2.4. Nomenclatura y descripción general de los electrocatalizadores sintetizados por incorporación in situ (electrocatalizadores de la serie 1) y por molienda mecánica (electrocatalizadores de la serie 2).

Muestra	Descripción
Incorporación in situ	
Pt/ST3	(10% en peso de Pt) Pt/ Sn:SBA15
Pt-Ru/ST3	(5% en peso Pt, 5 %peso Ru) Pt-Ru/Sn:SBA15
Pt-W/ST3	(5% en peso Pt, 5 %peso W) Pt-W/Sn:SBA15
Molienda mecánica	
DOM55	50% en peso Sn:SBA15 + 50 % en peso de Sb:SnO ₂
DOM73	70% en peso Sn:SBA15 + 30 % en peso de Sb:SnO ₂
DOM91	90% en peso Sn:SBA15 + 10 % en peso de Sb:SnO ₂
PtDOM55	50% en peso Pt/Sn:SBA15 + 50 % en peso de Sb:SnO ₂
PtDOM73	70% en peso Pt/Sn:SBA15 + 30 % en peso de Sb:SnO ₂
PtDOM91	90% en peso Pt/Sn:SBA15 + 10 % en peso de Sb:SnO ₂
PtRuDOM55	50% en peso Pt-Ru/Sn:SBA15 + 50 % en peso de Sb:SnO ₂
PtRuDOM73	70% en peso Pt-Ru/Sn:SBA15 + 30 % en peso de Sb:SnO ₂
PtRuDOM91	90% en peso Pt-Ru/Sn:SBA15 + 10 % en peso de Sb:SnO ₂
PtWDOM55	50% en peso Pt-W/Sn:SBA15 + 50 % en peso de Sb:SnO ₂
PtWDOM73	70% en peso Pt-W/Sn:SBA15 + 30 % en peso de Sb:SnO ₂
PtWDOM91	90% en peso Pt-W/Sn:SBA15 + 10 % en peso de Sb:SnO ₂

2.3. ETAPA 3: Síntesis optimizada de electrocatalizador.

De acuerdo con los resultados presentados en capítulos posteriores, se vio la necesidad de mejorar varias de las propiedades observadas en los electrocatalizadores hasta ese momento obtenidos.

La síntesis optimizada consistió básicamente en 2 pasos, en un primer paso se realizó la incorporación de Pt en un 1% en peso desde la síntesis del soporte, obteniendo así un soporte de tipo Pt:SBA15, la metodología empleada en la obtención de este material fue análoga a la síntesis de los soportes dopados con Sn. El segundo paso consistió en la funcionalización de la superficie del soporte, creando sitios de anclaje para incorporar una mayor carga de Pt por un método convencional de impregnación, obteniendo finalmente un material de tipo Pt/Pt:SBA15. La metodología detallada que se siguió para obtener este material se describe a continuación.

2.3.1. Síntesis de Pt:SBA15.

- (1) Se disolvieron 4 gr de Pluronic P123 en 160 mL de agua destilada agitando vigorosamente.
- (2) A esta solución se agregaron 16.8 mL de HCl concentrado (28-33% vol., J.T. Baker) agitando hasta que la mezcla es homogénea.
- (3) Después se adicionaron 23.2 mg de H_2PtCl_6 (que es el estimado para obtener una carga nominal de 1% en peso de Pt en el soporte Pt:SBA-15). Esta mezcla se dejó agitar hasta que la sal precursora de platino se disolvió por completo.
- (4) A esta solución se adicionaron 9.2 mL de TEOS. La velocidad de agitación fue disminuida en este paso, debido a que al incorporar la fuente de silicio TEOS comienza una reacción de polimerización, Adicional a esto la temperatura de la solución se incrementó a 313 K. Esta solución se dejó agitar bajo estas condiciones durante 4 horas observando la formación de un gel.

(5) El gel obtenido se colocó en una autoclave en donde permaneció a 273 K durante 48 horas. El producto resultante fue recuperado por filtración y puesto a secar a 363 K durante toda la noche.

(6) Para remover la materia orgánica se dio un tratamiento térmico calcinando a 773 K durante 4 horas.

Una vez obtenido el soporte Pt:SBA15 se llevó a cabo el proceso de funcionalización en este material.

2.3.2. Funcionalización del soporte Pt:SBA15.

(1) Previo al tratamiento de funcionalización el soporte fue hidratado a fin de crear más grupos -OH sobre la superficie del soporte. Por cada 100 mg de soporte se usaron 25 mL de agua destilada. Esta mezcla se puso 1 hr en reflujo a 353 K.

(2) La muestra fue recuperada por centrifugación (30 minutos a 4000 r.p.m.). Después, se secó en una estufa de vacío a 423 K durante toda la noche.

(3) Una alícuota de 100 mg del soporte hidratado fue suspendido en 20 mL de tolueno y 2 mL de Cloruro de *N*-trimetoxisililpropil-*N,N,N*-trimetilamonio (TPTAC, 50 wt % en metanol, Gelest), con este compuesto silano se pretendía la formación sitios de anclaje en la superficie del soporte a partir del grupo funcional que contiene esta molécula.

(4) Esta mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Después la suspensión fue colocada en reflujo a 423 K durante 6 horas.

(5) El polvo se separó entonces por centrifugación (30 min. a 4000 r.p.m.). El material recuperado fue lavado con tolueno y etanol y separado de cada solvente por centrifugación. El polvo recuperado se secó 3 horas a 393 K a fin de evaporar cualquier residuo de solvente.

(6) La incorporación de la fase activa se llevó a cabo preparando una suspensión con una alícuota de 100 mg del soporte funcionalizado, 10 mL de etanol anhidro (98%, J.T. Baker) y H_2PtCl_6 a fin de tener un 20 % en peso de Pt en el soporte. Esta suspensión se agitó durante 10 minutos.

(7) El polvo se recuperó por filtración y se secó a 463 K durante 3 horas.

(8) Finalmente, se dio un tratamiento de reducción para asegurar que todo el Pt se estuviera en estado metálico. Este se realizó en un horno tubular con un flujo de 100 mL/min de H_2/N_2 (10% de hidrógeno) durante 4 horas a 673 K. Previo a este tratamiento, la muestra estuvo en flujo de N_2 a 673 K durante 2 horas.

2.4 Caracterización.

2.4.1 Difracción de Rayos X (DRX).

A partir de esta técnica es posible conocer la estructura cristalina que tiene los materiales bajo estudio. Para fines específicos de este trabajo fue necesario trabajar en dos regiones para conocer las características de los electrocatalizadores sintetizados. Señales en la región de bajos

ángulos en materiales mesoporosos ordenados como MCM-41 y SBA-15 por ejemplo, permitieron determinar si existe precisamente un ordenamiento; de tal manera que, aunque las paredes que constituyen estos materiales sean cadenas amorfas de SiO₂, el ordenamiento que tienen tras remover el *template* o *direccionador* orgánico es lo que genera las señales que se aprecian en la región de bajos ángulos (Figura 2.3). El análisis a altos ángulos se realizó con la finalidad de conocer las fases obtenidas en las especies dopantes y fase activa.

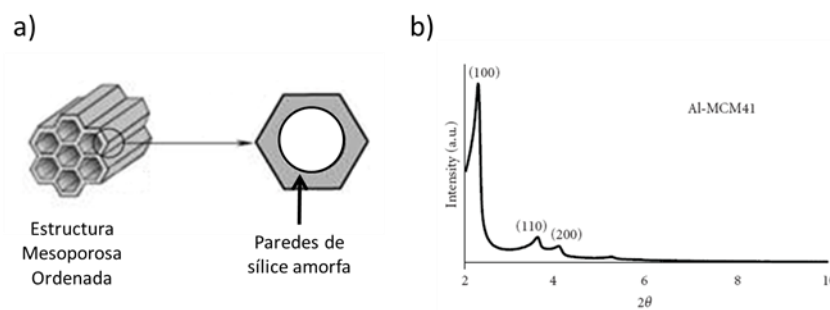


Figura 2.3. a) Estructura mesoporosa ordenada de la MCM-41 compuesta por sílice amorfa y, b) Señales típicas obtenidas en la región de bajos ángulos para estos materiales. Patrón de difracción de MCM-41 dopada con aluminio (Alonso-Lemus et. al., 2010).

El análisis de difracción de Rayos X se llevó a cabo en un Difractómetro marca Panalytical modelo X'PertPRO, usando CuK α -1 como fuente (40 kV, 35 mA). El espectro a bajos ángulos se obtuvo con un paso de 0.016° y 1.9 segundos por paso, el analizador de películas fue empleado en este análisis. Por otra parte, los espectros obtenidos a altos ángulos se analizaron con un paso de 0.05°, 20 segundos por paso empleando el analizador de polvos. El accesorio X'Celerator fue acoplado al equipo en este caso. Los patrones obtenidos fueron indexados usando el software X'Pert High Score Plus y la base de datos proporcionada por el *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) versión 2006.

2.4.2. Análisis de adsorción de nitrógeno.

Esta técnica de caracterización permite conocer las propiedades texturales de los materiales analizados. Propiedades tales como área superficial específica (m^2/g), tipo de poro y distribución de tamaño de poro fueron datos obtenidos para los soportes y electrocatalizadores. Parte del procedimiento para llevar a cabo este análisis implica el someter a la muestra a un proceso de desgasificación previo con la finalidad de extraer toda sustancia que se encuentre en los poros del material. En el caso de los materiales sintetizados en este trabajo las muestras fueron desgasificadas a 300°C durante 5 horas. Se empleó como adsorbato nitrógeno de alta pureza efectuando las pruebas en un equipo Quantachrome modelo Autosorb-1. El área superficial fue determinada por el método BET multipuntos y la distribución de tamaño de poro se realizó empleando el método BJH.

2.4.3. Análisis químicos.

Los análisis químicos se realizaron con el objetivo principal de conocer la composición química de los electrocatalizadores generados, de esta manera es posible calcular la carga de la fase activa que contiene cada sistema y así poder comparar con las cargas nominales. El análisis químico fue efectuado por dos técnicas diferentes: Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES, *Inductively Coupled Plasma by Atomic Emmission Spectrometry*, por sus siglas en ingles) y por Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS, *Energy Dispersive Spectroscopy*, por sus siglas en ingles). El análisis ICP se realizó en un espectrómetro marca Thermo Jarrel Ash IRIS ICP. La muestra fue digerida en una solución de agua regia, previo al análisis, para tener en solución los componentes metálicos de la muestra. Siendo de esta manera, se puede apreciar que esta técnica de caracterización no permite

recuperar la muestra. Por otra parte los análisis EDS fueron realizados con un equipo marca EDAX Prime a la par que se realizaron los estudios Microscopia Electrónica. La ventaja de usar esta técnica es que la muestra no se destruye, además de que se realiza en poco tiempo y si la muestra es homogénea, los resultados que se obtienen son muy aproximados a los obtenidos por ICP-AES. Si se desea solamente efectuar un análisis EDS sin que sea de interés la morfología del material es recomendable preparar una pastilla con la muestra, de esta manera se eliminarán interferencias que comúnmente ocurren con los materiales que son polvos (determinación del contenido de oxígeno en la muestra principalmente). Si, por otra parte, es de interés observar la morfología de la muestra, y a la par determinar a composición química por zonas, la preparación de la muestra tiene un proceso diferente el cual se describe en la siguiente sección.

2.4.4. Microscopia Electrónica de Barrido por emisión de Campo (SEM-FE)

Esta técnica permite conocer la morfología de la muestra además de determinar su composición química aproximada a través de un análisis EDS. Para preparar esta muestra fue necesario dispersar una pequeña cantidad de la misma en etanol, esta se colocó en ultrasonido algunos minutos hasta que la mezcla tuvo una apariencia homogénea. Una gota de esa solución se tomó con un tubo capilar y se depositó sobre una rejilla de cobre (malla 400) con membrana perforada de carbón (≈ 35 nm) marca Pacific-Grid-Tech. Posteriormente se asegura la completa evaporación del solvente tras 2 horas de secado bajo una lámpara de características convencionales. Las muestras fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM-FE, *Scanning Electron Microscopy, field emission*, por sus siglas en inglés) marca JEOL modelo 7401 a un voltaje de operación de 5 kV; y en un SEM marca JEOL modelo 5800LV a un voltaje de operación de 15 kV.

2.4.5. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Esta técnica además de que permite conocer la morfología y la composición química de los especímenes bajo estudio, cuenta con la ventaja de tener mayor resolución que por SEM-FE. La preparación de la muestra se hizo de forma análoga a como fueron preparadas para SEM. Para este análisis se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*, por sus siglas en inglés) marca JEOL modelo 2200FS.

2.4.6. Conductividad iónica.

La conductividad iónica fue evaluada en una celda elaborada en CIMAV, el diseño de esta celda fue adaptado de un modelo propuesto por Sancho y colaboradores (2007). La celda propuesta por Sancho originalmente fue diseñada para evaluar conductividad iónica en membranas poliméricas que presentan esta propiedad. Para realizar esta medición, es necesario utilizar la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, por sus siglas en inglés). Para calcular la conductividad iónica fue necesario determinar la resistividad de cada material, obteniendo ésta a partir de los datos de la prueba de EIS. El rango de frecuencia sugerido para estos materiales es de 0.1 a 1 MHz (Xiong et. al, 2008) la conductividad iónica σ se puede calcular a partir de la Ecuación 2.1.

$$\sigma = \frac{l}{R \times A}$$

Ecuación [2.1]

Donde l es el espesor del electrolito (cm), A es el área de la sección transversal del electrolito (cm^2) y R es la resistencia eléctrica (Ω) obtenida a partir de los datos de AC impedancia.

Un esquema de la celda fabricada aparece en la figura 2.4. Consta de una cámara sellada de polipropileno (PP), donde se encuentran 2 electrodos de acero con un recubrimiento de teflón, entre los electrodos se localiza la muestra. La cámara contiene agua para garantizar un ambiente con 100% de humedad. La preparación de la muestra consistió en hacer pastillas con los materiales sintetizados (polvos). Estas pastillas se hicieron a una presión de 2 Toneladas durante 2 minutos, con un diámetro de 1.27 cm, espesor de 0.090 cm aproximadamente y peso cercano a 150 mg. Las pastillas fueron evaluadas como si fuesen el electrolito colocándolas entre los electrodos de acero (Figura 2.4). La señal generada fue analizada con un potencióstato-galvanostato marca *Princeton Applied Research* modelo Versat Studio 3, el cual cuenta con un analizador de impedancia. La prueba se realizó en un rango de frecuencia de 1 MHz a 0.01 Hz con una amplitud de 1 V.

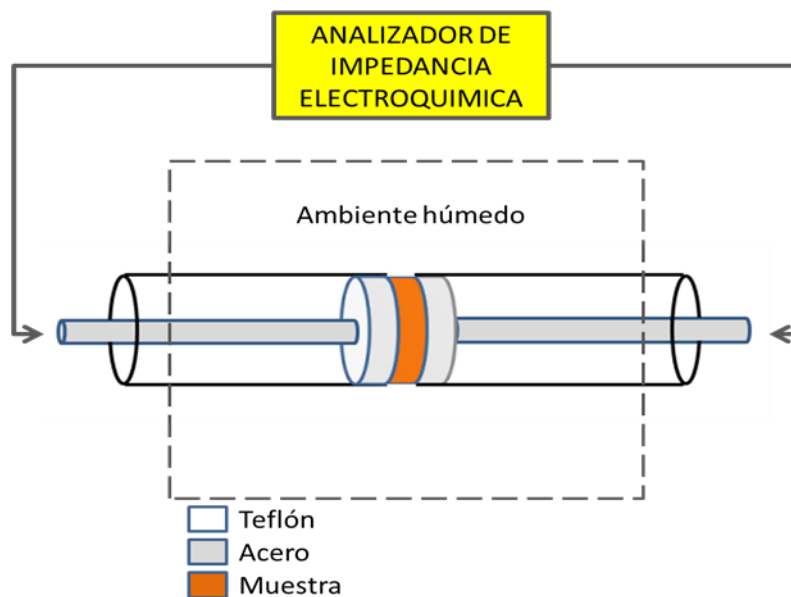


Figura 2.4. Figura 2.4. Celda para evaluar conductividad iónica.

2.4.7 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica fue evaluada por la técnica conocida como de las 4 puntas. Esta prueba consiste en hacer una pastilla del material utilizando los parámetros arriba mencionados y se coloca entre los electrodos de acero (omitiendo el ambiente húmedo). La técnica de cuatro puntas se emplea para eliminar la resistencia que aportan los contactos eléctricos, teniendo un resultado más preciso. La medición de la resistencia eléctrica se llevó a cabo con un multímetro marca HP modelo 34401.

El cálculo de la conductividad eléctrica se hizo a través de la Ecuación 2.1, en donde también se tomó en cuenta el área transversal de la pastilla y el espesor.

2.4.8. Voltametría cíclica.

Esta técnica fue empleada para determinar el área efectiva de la fase activa (Pt) que tiene algún efecto electrocatalítico. La determinación de este parámetro se hace mediante la técnica conocida como Voltametría Cíclica (VC), la cual consiste en realizar un barrido de voltaje dentro de una ventana de potencial previamente establecida. En el caso específico de la reacción anódica de la celda de combustible tipo PEM, la reacción de interés es la oxidación de hidrógeno (Figura 2.5a), esta reacción ocurre a un voltaje de 0.02 a 3V con respecto a un electrodo de referencia de hidrógeno (RHE, *Reference Hydrogen Electrode*, por sus siglas en inglés) sobre la superficie del Pt. Así que, al llevarse a cabo esta reacción, se generan 2 electrones por cada molécula biatómica de hidrógeno, el desprendimiento de estos electrones genera una corriente eléctrica que puede ser registrada en un potenciostato-galvanostato, obteniendo una señal similar a la que se presenta en la Figura 2.5b.

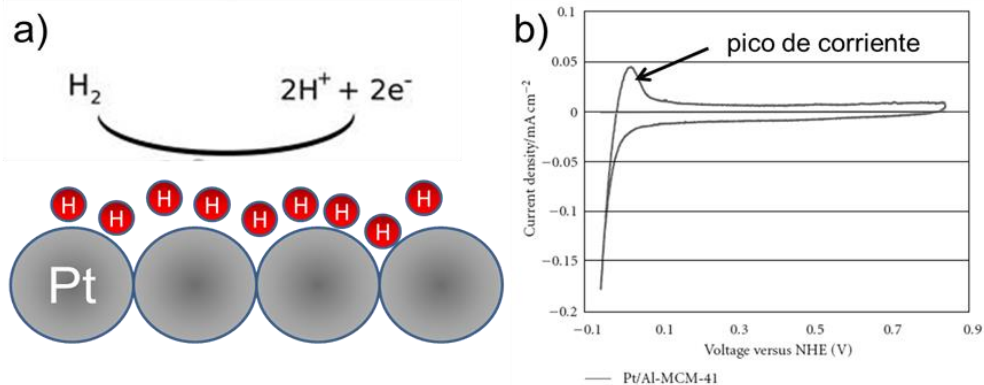


Figura 2.5. a) reacción de oxidación de hidrógeno sobre la superficie de Pt que se encuentra a en la región de 0.020 y 0.30 V vs. RHE y, b) Pico de corriente que se registra durante la prueba de voltametría cíclica (Alonso-Lemus et. al., 2010).

La prueba de CV se llevó a cabo en una celda de tres electrodos (Figura 2.6). El electrodo de trabajo, referencia y contra-electrodo componen esta celda. La función principal del electrodo de referencia es proporcionar un voltaje conocido que sirva de referencia al sistema que se va a medir. El contra-electrodo, por otra parte, tiene la función de servir como una terminal para cerrar el circuito de medición entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo. Siendo así, el electrodo de trabajo es sobre el cual se deposita el material de estudio o electrocatalizador en este caso.

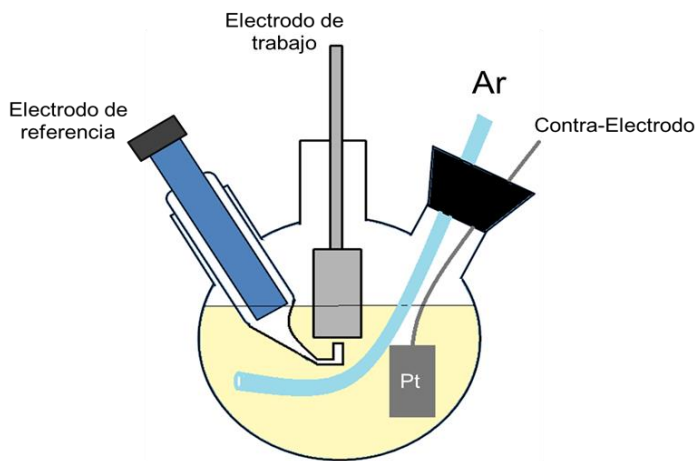


Figura 2.6. Esquemización de una celda de tres electrodos sobre las que se realizan pruebas de voltametría cíclica (VC) para la determinación del Área Electroquímicamente Activa (AEA).

Una de las consideraciones de mayor importancia en la realización de una prueba VC es la preparación del electrodo de trabajo. Este consiste de una pieza de carbón vítreo aislada por una pieza de teflón (figura 2.7a), la superficie del carbón vítreo que queda expuesta es pulida hasta obtener un acabado espejo para asegurar una superficie regular de área conocida. Adicionalmente, con 10 mg del electrocatalizador se preparó una tinta, usando como solvente 1 mL de etanol y como *aglutinante* 60 μL de nafion liquido (Sigma-Aldrich, 5 % en peso disuelto en alcoholes alifáticos) 1:3 en agua. La tinta fue puesta en ultrasonido por espacio de 30 minutos. Después, una alícuota de 6 μL de la tinta se deposita sobre la superficie previamente pulida del carbón vítreo. El depósito debe ser homogéneo y no debe presentar fractura una vez que se evapora el solvente. Imágenes de un mal depósito y un buen depósito se pueden apreciar en la figura 2.7 b y c respectivamente.

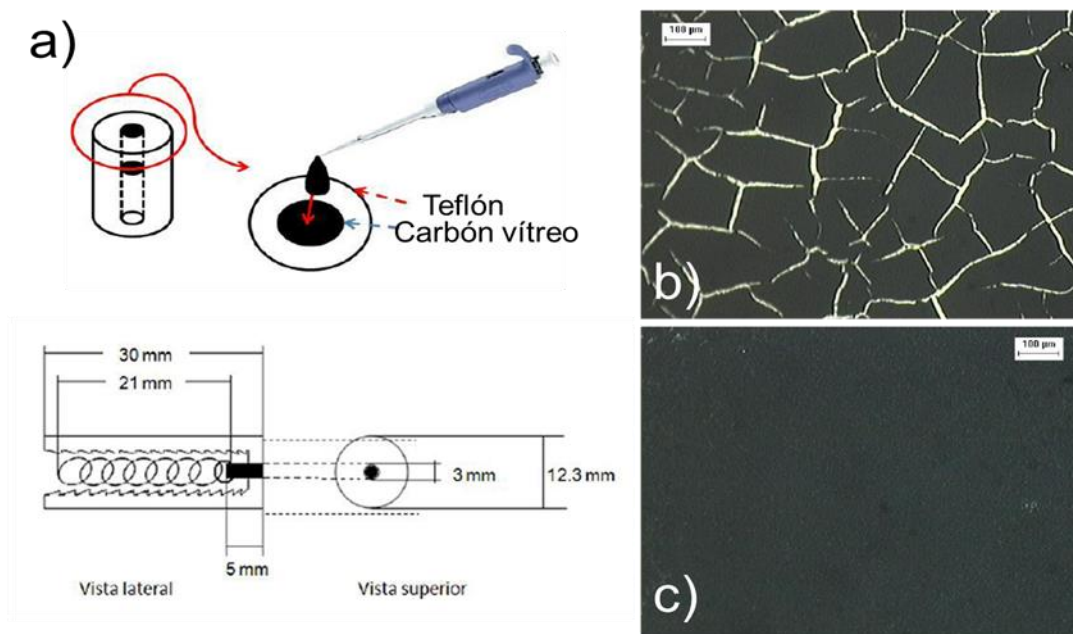


Figura 2.7. a) Electrodo de trabajo, materiales y dimensiones que lo conforman. Ejemplificación de cómo se realiza el depósito del electrocatalizador sobre la superficie del carbón vítreo, b) depósito defectuoso del electrocatalizador sobre el carbón vítreo y, c) depósito adecuado para realizar una prueba de CV.

Después de asegurar un depósito adecuado sobre el electrodo de trabajo para cada material que fue evaluado por VC, la celda de tres electrodos se monta como se muestra en la Figura 2.6. El electrolito empleado en este caso es 0.5 M de H_2SO_4 (98%, J.T. Baker), previo a la prueba de VC fue burbujeado Ar durante 15 minutos con el objetivo de desplazar todo el oxígeno disuelto en solución y, se realizó una limpieza del electrodo, que consistió en un barrido en una ventana de potencial de -0.2V a 0.8 V vs. Ag/AgCl (Electrodo de Plata / Cloruro de Plata, -0.199 V vs. RHE) a una velocidad de barrido de 100 mV/s durante 10 ciclos. La prueba de CV fue realizada en una ventana de potencial de -0.2V a 0.8 V vs. Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

La técnica denominada CO *stripping* también fue realizada para fines de comparación. Esta técnica es comúnmente empleada para determinar también el AEA (Vidakovic et. al., 2007). Esta se llevó a cabo, en la misma celda de tres electrodos y con las mismas condiciones de preparación de la muestra, bajo las siguientes condiciones: primero se burbujea CO en el electrolito (0.5 M de H_2SO_4), el CO es adsorbido sobre la superficie del Pt aplicando al electrodo de trabajo un potencial constante de -0.2 V vs. Ag/AgCl durante 7 minutos, después Ar fue burbujeado en el electrolito por espacio de 10 minutos a fin de remover el CO residual en la solución. Finalmente, la VC se realizó en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.25 V vs. Ag/AgCl durante dos ciclos.

Finalmente, para concluir este capítulo, en la figura 2.8 muestra un esquema general de la caracterización realizada en cada etapa experimental descrita con anterioridad.

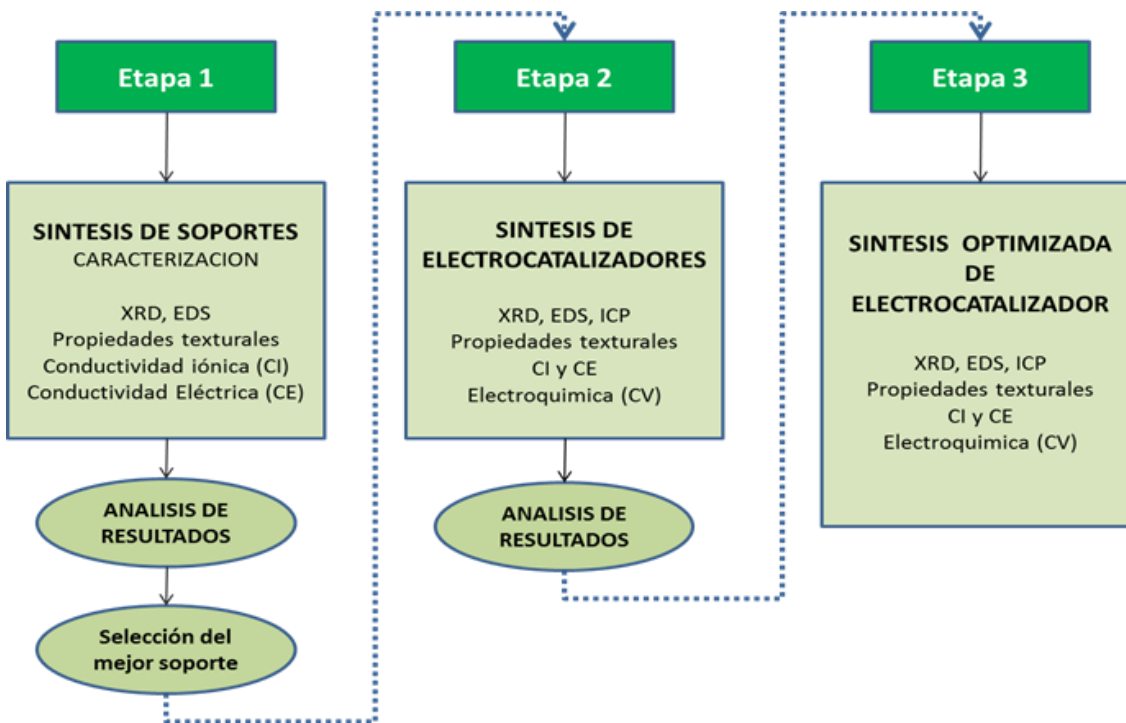


Figura 2.8. Caracterización realizada a los materiales obtenidos en cada etapa experimental.

Capítulo 3: Resultados y discusión

En este capítulo se presentaran los resultados y discusión de la caracterización hecha a los soportes y electrocatalizadores sintetizados en este trabajo de tesis. Así mismo, el orden en el que se presentan estos resultados será semejante a cómo se llevaron a cabo cada una de etapas experimentales descritas en el capítulo anterior.

3.1 ETAPA 1: Caracterización de soportes.

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización hecha a los soportes de las series T1 (microporosos), T2 y T3 (mesoporosos). Se estudiaron sus propiedades estructurales, texturales y composición química. Adicionalmente, fue determinada su conductividad iónica (CI) y conductividad eléctrica (CE). El análisis de estos resultados, el cual se presenta a lo largo de esta sección, justifica la elección de uno de estos soportes.

3.1.1. Propiedades estructurales y texturales.

Los patrones de difracción obtenidos para los materiales microporosos se pueden observar en la Figura 3.1. El patrón de difracción de la muestra T1a corresponde al de una zeolita tipo faujosita X o Y (Bergerhoff et. al., 1958 y Baur, 1964). Para determinar de cuál de estas dos zeolitas se trata, fue necesario apoyarse en los resultados del análisis elemental, los cuales indican que la relación $\text{Si}/\text{Al} = 1.24$ para esta muestra, lo sugiere que se trata de una zeolita faujasita tipo X, ya que lo que distingue a la zeolita X de la Y es el grado de acidez (Fuentes y Díaz, 1997), lo cual

va relacionado directamente con el contenido de aluminio X ($1 \leq \text{Si/Al} \leq 1.5$) y Y ($\text{Si/Al} > 1.5$). Un esquema tridimensional de esta estructura se presenta en la Figura 3.2a.

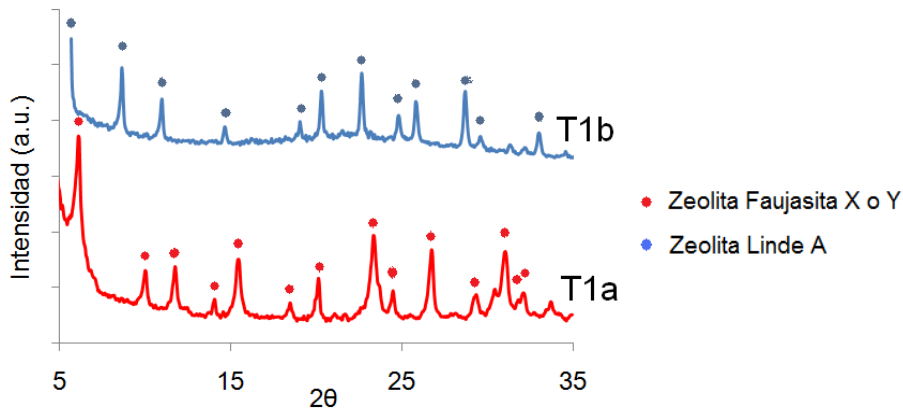


Figura 3.1. Patrones de difracción de los materiales de la serie T1 (microporosos).

La muestra T1b tiene un patrón de difracción correspondiente a una estructura Linde A (Li) (Reed y Breck, 1956 y Gramlich y Meier, 1971). Esta estructura se encuentra reconocida como LTA en la Base de datos Internacional de Zeolitas (IZA, *International Zeolite Database*). La LTA tiene un arreglo de canales tridimensionales conectados entre sí, compuesta básicamente de tres unidades diferentes: cubica (d4r), sodalita (sod) e Ita. Un esquema tridimensional del arreglo de átomos para esta estructura se puede observar en la Figura 3.2b.

Se puede decir entonces, que de acuerdo a los resultados obtenidos por difracción de rayos X, solo en el caso de la muestra T1a se obtuvo la estructura que inicialmente estaba propuesta (FUA X o Y).

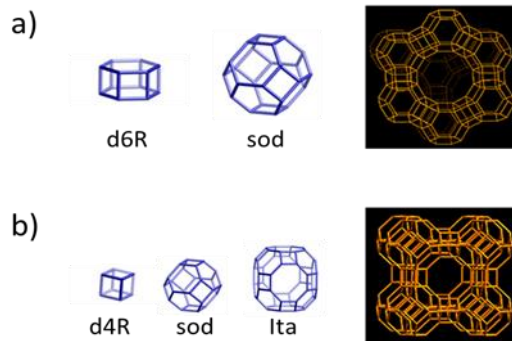


Figura 3.2. Arreglo de átomos para: a) Zeolita tipo Faujasita y b) Zeolita tipo Linde A. (Tomado de *Database of Zeolite Structures*).

Las isothermas de adsorción de nitrógeno y los análisis de distribución de tamaño de poro (DTP), obtenidos para los materiales microporosos se presentan en las Figuras 3.4 a y b, respectivamente. La isoterma de la muestra T1a es de tipo I que es característica de materiales microporosos (Sing et. al., 1984). Mientras que la isoterma de la muestra T1b es una combinación de dos tipos de isoterma (I y IV). Además, se observa la formación de una histéresis, lo que indica claramente la presencia de mesoporos.

El área superficial de cada muestra fue calculada por el método BET y fue de 180 y 431 m²/g para las muestras T1a y T1b, respectivamente. Las áreas superficiales obtenidas no fueron tan altas como se esperaba, ya que materiales comerciales análogos a los que aquí fueron sintetizados reportan áreas hasta de 600 m²/g. Esto puede explicarse, debido al hecho de que los métodos de síntesis para obtener los materiales T1a y T1b fueron adaptados de la literatura a los materiales y equipos con los que se contaba en el laboratorio, por este motivo la inclusión de estas variables afecto directamente sobre las propiedades de los materiales obtenidos.

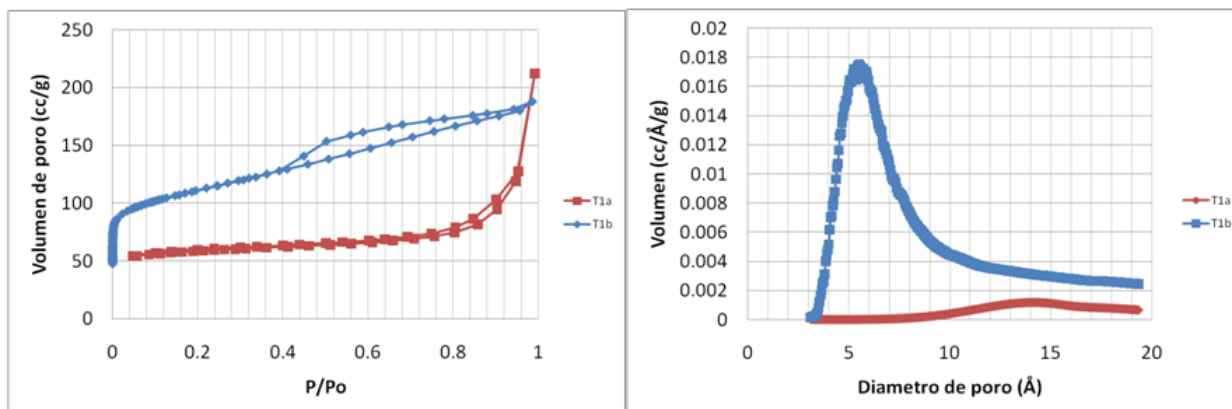


Figura 3.3. Propiedades texturales de los materiales microporosos de la serie T1, a) isothermas y b) distribución de tamaño de poro (DTP).

El análisis de DTP mostrado en la figura 3.3b se realizó por el método HK (Horvath y Kawazoe). El tamaño de poro encontrado para la muestra T1a, coincide con el tamaño de poro reportado para la supercaja de las zeolitas tipo faujasitas (1.3 nm). Adicional a este análisis, se realizó un análisis de DTP por el método BJH (recomendado para materiales mesoporosos) a esta misma muestra. Los resultados indican la presencia de mesoporos en un rango de 2.0 a 10.0 nm. La DTP por el método HK para la muestra T1b indica que se tiene poros entre 0.5 y 0.6 nm predominantemente. Se ha reportado anteriormente que la pequeña cavidad formada por los cubos de la estructura LTA tiene una dimensión de entre 0.45 y 0.53 nm (Breck et. al., 1956). Con estos resultados y los patrones de difracción obtenidos por Rayos X, se puede confirmar que se logró la síntesis de una zeolita faujosita X (muestra T1a) y una zeolita Linde A (muestra T1b).

Por otra parte, la Figura 3.4 muestra los patrones de difracción obtenidos a bajos ángulos para los materiales de las serie T2 y T3 con y sin dopantes (Figura 3.5a y 3.5b, respectivamente). A partir de estos resultados se pudo obtener información muy valiosa a cerca de los soportes sintetizados. En primer lugar, se observó que todas las muestras conservaron su estructura mesoporosa ordenada, esto se asume debido a que en todos los soportes de ambas series se

observaron las señales que arrojan los planos (100), (110) y (200). Estas señales indican que se sintetizaron materiales de estructura mesoporosa bidimensional con arreglo hexagonal $p6mm$ (Cortriht y Dumesic, 1994). De aquí se concluye entonces que se realizó con éxito la síntesis de los soportes análogos a los materiales conocidos como MCM-41 (muestra T2) y SBA-15 (muestra T3), y que la estructura mesoporosa ordenada se conserva pese a la incorporación de metales dopantes como aluminio y estaño en ambas series. Por otra parte, se verificó que los dopantes no formaran fases adicionales, por lo cual se obtuvo el patrón de difracción para las muestras con dopante a altos ángulos; en los resultados obtenido no se encontró señales que indicaran la formación de alguna fase adicional a la estructura del soporte, se asume entonces que todo el aluminio y el estaño de las muestras AT2, AT3, ST2 y ST3 se incorporó en la red de la sílice (Ribeiro-Carrott et. al., 2006).

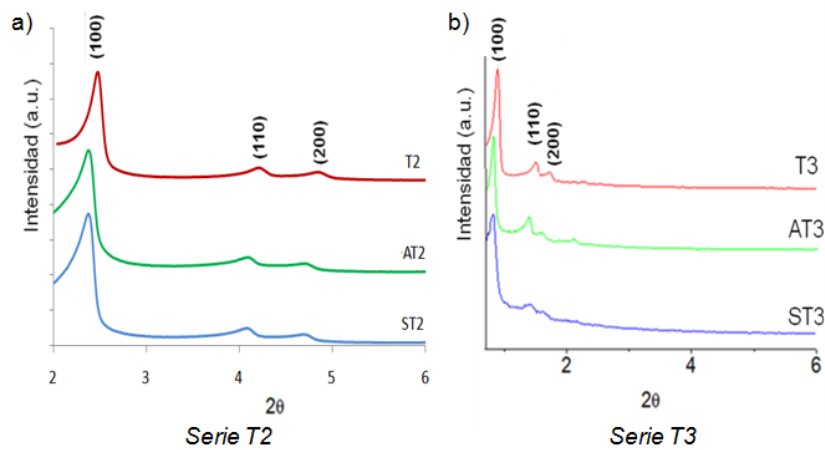


Figura 3.4. Patrones de difracción obtenidos a bajos ángulos para los materiales de las series T2 y T3 (soportes mesoporosos).

En la figura 3.4 se puede observar que el plano (100) en las muestras que tienen dopante está ligeramente desplazado hacia la izquierda con respecto a la posición que ocupa el plano (100) de su respectivo soporte sin dopante. Este comportamiento se observó en ambas series y nos

indica que el dopante tiene influencia directa sobre las propiedades estructurales de los soportes, aunque la estructura mesoporosa ordenada se conservó (Ribeiro-Carrott et. al., 2006). La posición que ocupa el pico (100) con respecto a 2θ puede ser relacionado directamente con el parámetro $d_{spacing}$. De acuerdo con Kruk y colaboradores (1997), a través de una serie de consideraciones geométricas se pueden calcular el tamaño de poro y el espesor de la pared del soporte, partiendo de los datos obtenidos por difracción de rayos X y el análisis de adsorción de nitrógeno. Primeramente, el valor de $d_{spacing}$ se emplea para el cálculo del parámetro de celda a , considerando que se trata de una celda unitaria tipo hexagonal, tenemos entonces que:

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{[Ecuación 3.1]}$$

Donde se considera que el parámetro de celda a es la distancia de centro a centro de los poros que componen un arreglo bien definido de canales hexagonales o cilíndricos de longitud infinita (Figura 3.5), sea el caso de todos los soportes mesoporosos obtenidos hasta el momento.

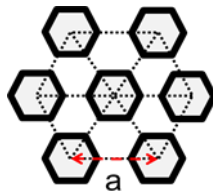


Figura 3.5. Representación gráfica de la celda unitaria tipo hexagonal que se emplea en los materiales mesoporosos ordenados (MMO) para hacer estimaciones de sus propiedades estructurales.

De acuerdo con lo anterior, se pudo calcular el diámetro de poro (Ecuación 3.2) y el espesor de la pared (Ecuación 3.3) de cada soporte:

$$w = cd_{100} \left(\frac{\rho V_p}{1 + \rho V_p} \right)^{1/2} \quad \text{[Ecuación 3.2]}$$

$$b = a \left(\frac{w}{1.050} \right) \quad \text{[Ecuación 3.3]}$$

Donde **w** es el diámetro de poro, **c** es una constante geométrica que se usa para canales en forma cilíndrica o hexagonal indistintamente (1.213), **ρ** es la densidad de las paredes que conforman la sílice amorfa (2.2 g/cm³) y **V_p** es el volumen de mesoporos primarios obtenido a partir de los datos del análisis de adsorción de nitrógeno. Mientras que el espesor de la pared **b**, se calcula empleando el parámetro de celda **a** y el diámetro de poro **w** previamente calculado con la Ecuación 3.2.

Los valores obtenidos a partir de estas ecuaciones se reportan en la Tabla 3.1. Para los soportes de la serie T2 se obtuvieron poros de menor tamaño que para los soportes de la serie T3 como era de esperarse. En general, se puede apreciar que con la incorporación de dopante aumenta el tamaño de poro y espesor de la pared en ambas series. Bhangé y colaboradores (2011) recientemente realizaron un estudio donde se analizó el efecto del contenido de aluminio en SBA-15 por incorporación directa. Los resultados que este grupo reportó coinciden con los observados en este trabajo. Bhangé et. al. sugieren que el aluminio presente en el gel puede estar interactuando de dos formas principalmente, una de ellas es que los iones de Al se encuentren sobre la superficie de la pared de sílice, los que daría oportunidad a que estos iones interactuaran

con los grupos hidroxilo que también se encuentran sobre la superficie de la sílice, siendo así, la pared del poro se contraería provocando un decremento en el tamaño de poro; por otra parte, el los iones Al pueden estar profundamente incorporados dentro de la pared de la sílice, los que ocasionaría un incremento directo en el tamaño de poro tal como se observa en las zeolitas. Para ese estudio, se determinó que al aumentar el tamaño de poro en la mayoría de las muestras preparadas, es altamente probable que el aluminio este profundamente incorporado en las paredes de la sílice, y solo una muy pequeña cantidad de este se encuentre de manera superficial. Por otra parte, se ha reportado que la modificación del tamaño de poro y espesor de la pared suele incrementarse al incorporarse algún agente dopante (Shah et. al., 2007), lo que beneficia directamente las propiedades mecánicas y térmicas de los soportes.

Para fines de comparación se incluye en esta tabla los tamaños de poro calculados por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Barrett et. al., 1951), calculados a partir de los datos del análisis de adsorción de nitrógeno. Las discrepancias entre los tamaños de poros calculados por el método BJH y el método propuesto por Kruk y colaboradores son mayores al 20% para los materiales de la serie T2, mientras que estas discrepancias son menores en los materiales de la serie T3. Varios autores coinciden que el método BJH subestima el valor del tamaño de poro en al menos un 10% de su tamaño real (Ravikovitch, et. al., 1995; Lastoskie et. al., 1993; Luan, et. al., 1999; Kruk, et. al., 1999; Lukens et. al., 1999; Storck et. al., 1998 y Sing et. al., 1985), por esta razón, los resultados que se reporten en este trabajo en cuanto a tamaño de poro y espesor de pared de los materiales sintetizados serán basados en el método propuesto por Kruk y colaboradores (Kruk et. al., 1997).

Tabla 3.1. Tamaño de poro y espesor de pared calculados para los soportes de las series T2 y T3 en base a las suposiciones geométricas establecidas por Kruk y colaboradores (Kruk et. al., 1997).

Muestra	$d_{(100)}$ (nm)	a (nm)	V_p (cm³/g)	w (nm)	Tamaño de poro BJH* (nm)	b (nm)
T2	3.53	4.07	0.601	3.23	2.5	0.99
AT2	3.67	4.24	0.578	3.33	2.5	1.06
ST2	3.68	4.25	0.546	3.30	2.2	1.10
T3	10.29	11.88	0.666	9.62	7.7	2.71
AT3	11.06	12.78	0.592	10.09	9.6	3.16
ST3	11.01	12.56	0.464	9.72	9.5	3.62

a= parámetro de red para una celda hexagonal calculado a partir de $a= 2d_{100}/(3)^{1/2}$

w= diámetro de poro calculado a partir de la ecuación 3.2

b= espesor de pared calculado a partir de la ecuación 3.3

*El tamaño de poro BJH se calculó a partir de los datos obtenidos del análisis de adsorción de nitrógeno.

Propiedades texturales tales como area superficial específica y forma de poro pudieron ser determinadas a partir del análisis de adsorción de nitrógeno. El cálculo del área superficial se llevó a cabo por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer et. al., 1938), mientras que la forma de poro se relaciona directamente con el tipo de histéresis que presente la isoterma de adsorción-desorción (Sing et. al., 1985). Las isotermas obtenidas para los materiales de la serie T2 se muestran en la Figura 3.6. Se puede observar que todas las isotermas son del tipo IV, lo cual es característico en los materiales mesoporosos (Kumar et. al., 2006 y Kumar et. al., 2009). Es importante resaltar que en ningun caso las isotermas de adsorción presentan histéresis, lo cual indica que no se presenta condensación en los poros, y esto puede atribuirse a que los poros son de tipo cilíndrico.

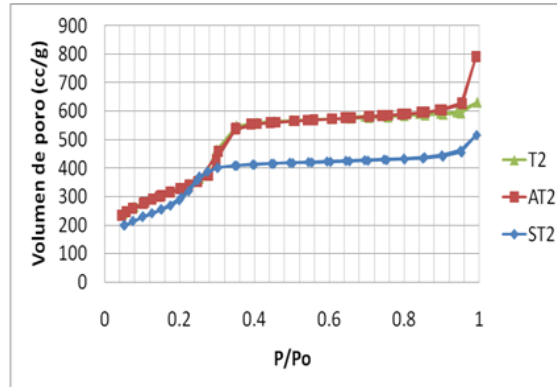


Figura 3.6. Isotermas de adsorción de nitrógeno de los materiales de la serie T2

Las áreas superficiales calculadas por el método BET se encuentran reportadas en la Tabla 3.2. Para todas las muestras de esta serie se obtuvieron altos valores de área superficial ($\approx 1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Se puede asumir en general que los soportes de la serie T2 son soportes de altas áreas superficiales, además de que aceptan en buen grado la incorporación de un agente dopante, conservando propiedades que los hacen atractivos como soportes.

Tabla 3.2. Resumen de las propiedades físico-químicas encontradas para los soportes de la serie T1, T2 y T3 sintetizados en la primera etapa experimental.

Muestra	Área _{BET} (m^2/g)	Tamaño de poro (nm)*	Relación molar Si/Al	Relación molar Si/Sn	CI ($\text{S}/\text{cm} \times 10^{-7}$)	CE ($\text{S}/\text{cm} \times 10^{-7}$)
T1a	180	1.3	1.3	-	39,697	0.152
T1b	431	0.5	1.7	-	10,620	0.357
T2	1219	3.23	-	-	3.382	0.093
AT2	1272	3.33	32	-	6.454	0.154
ST2	1056	3.30	-	31.9	0.175	1.150
T3	863	9.62	-	-	1.361	0.039
AT3	1128	10.09	83	-	5.181	0.095
ST3	757	9.72	-	110.5	7.958	0.117

* Tamaño de poro calculado de acuerdo con el método propuesto por Kruk y colaboradores (Kruk et. al. 1997)

Respecto a los resultados que arrojaron las isotermas obtenidas para los materiales de la serie T3 se muestran en la Figura 3.7. Todas son de tipo IV y a diferencia de los materiales de la serie T2, estas isotermas si presentan histéresis. Como se mencionó anteriormente, la histéresis frecuentemente es asociada a la forma de los poros del material que se analiza. Una clasificación

de los tipos de isothermas e histéresis realizada por la Sing y colaboradores (1985) se tomó como referencia. De acuerdo con esta clasificación, la muestra T3 tiene una histéresis del tipo 3, lo que sugiere la presencia de partículas con forma de plato, dando cabida a poros en forma de rejillas. Por otra parte, las muestras con AT3 y ST3 tienen una histéresis tipo 1, que se atribuye a un material con arreglo muy regular y de estrecha distribución de tamaño de poro. La variación en la forma de la histéresis entre el soporte puro y con dopante hace evidente la influencia positiva que tienen ambos dopantes sobre la estructura del soporte, ya que en buen grado se desea tener un soporte con un arreglo muy regular. Cabe mencionar, que el análisis de la forma de histéresis aun deja un amplio campo por estudiar, poder relacionar el tipo de histéresis con la forma de poro con una mayor precisión. Siendo así, para poder definir bien la estructura de un material es necesario apoyarse en otras técnicas de caracterización como se ha venido haciendo.

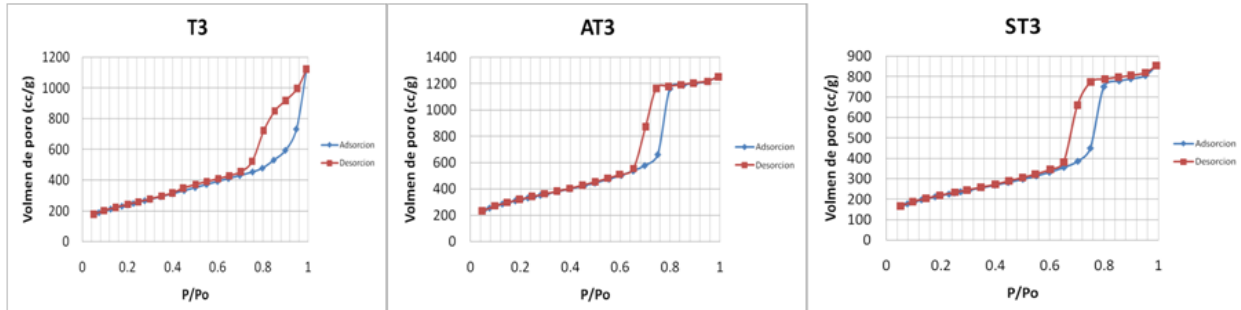


Figura 3.7. Isothermas del análisis de adsorción de N₂ de los materiales de la serie T3.

Las áreas superficiales específicas para los materiales de esta serie también fueron calculadas por el método BET y están reportada en la Tabla 3.2. Se obtuvieron áreas ligeramente menores a las obtenidas en los materiales de la serie T2 como era de esperarse ($\approx 700 \text{ m}^2/\text{g}$). Esto se debe en buena medida al aumento en el tamaño de poro de los materiales de la serie T3. Aun así, se

puede asumir que para todos los materiales se obtuvieron altas áreas superficiales, lo que representa una propiedad importante para ser usado como soporte.

En este punto, se hace una recapitulación de los resultados obtenidos hasta el momento, los cuales indican claramente que para las series T2 y T3 se han obtenido soportes con propiedades atractivas como son: altas áreas superficiales, estructura mesoporosa ordenada, distribución estrecha de tamaño de poro, y sobre todo se observó que la incorporación de un agente dopante no afecta considerablemente las propiedades anteriores. Por otra parte, al menos uno de los soportes microporosos sintetizados coincide con la estructura de una zeolita tipo faujasita X (muestra T1a), lo que la hace interesante como soporte, desde el punto de vista que tiene una alta carga de aluminio incorporada en la red, y esto podría beneficiar en gran medida la conductividad iónica del soporte. Sin embargo, una limitante que se encontró en las propiedades de este material es su baja área superficial ($180 \text{ m}^2/\text{g}$), ya que esta es al menos tres veces menor que la de los materiales disponibles comercialmente de mismo tipo.

Para poder argumentar la elección de uno de estos soportes, fue necesario realizar los análisis de composición química, conductividad iónica y conductividad eléctrica, los resultados de tales caracterizaciones se presentan y analizan a continuación.

3.1.2. Análisis elemental, conductividad iónica y eléctrica.

En la Tabla 3.2 se resumen todas las propiedades físico-químicas originadas tras la caracterización de los soportes. En esta se puede observar que los soportes microporosos

presentan conductividad iónica (CI) notablemente mayor comparados con los soportes mesoporosos. Este resultado es de esperarse, debido a que, a mayor contenido de aluminio, los iones encuentran más sitios activos para poder desplazarse. En cuanto a los soportes mesoporosos, se observa que, con la presencia del dopante, la CI mejora ligeramente, manteniéndose en el mismo orden de magnitud con respecto a los soportes puros (T2 y T3).

En cuanto a los valores obtenidos de conductividad eléctrica (CE), el efecto que tiene el dopante en los soportes mesoporosos es más evidente, ya que se observa claramente que esta propiedad mejora en al menos un orden de magnitud al incorporar Sn tanto en la serie T2 como en la serie T3. Es importante notar que el contenido de Sn en los soportes ST2 y ST3 es al menos 3 veces menor que el contenido de Al en las muestras AT2 y AT3. El criterio empleado para determinar la cantidad de dopante a incorporar en cada soporte se realizó en base a estudios previamente reportados (Shah et. al, 2007; Ramaswamy et. al. 2008 y Ribeiro-Carrott et.al, 2006), de los cuales se tomaron las condiciones óptimas en las que se logró incorporar la mayor cantidad de dopante sin afectar las propiedades del soporte. De esta manera, el Sn como dopante es más atractivo que el Al, ya que con 3 veces menos dopante se obtienen propiedades similares de CI y CE. En cuanto a los soportes microporosos, la CE que se obtuvo es comparable a la de los soportes mesoporosos dopados con estaño, mientras que el contenido de Al en estos soportes es al menos 24-85 veces mayor que el de las muestras ST2 y ST3.

De acuerdo con los resultados presentados, el soporte T1a parece muy atractivo desde el punto de vista de su valor de CI, sin embargo, este material tiene el área superficial más baja de todos los soportes sintetizados ($180 \text{ m}^2/\text{g}$), esta propiedad, aunada a sus poros del orden microporoso, podrían representar una limitante considerable en la dispersión de la fase activa y difusión de

especies a través del soporte. Por otra parte, y a su alto contenido de aluminio, el valor de CE obtenido para este soporte es muy similar a los valores obtenidos para los soportes mesoporosos.

Los materiales de la serie T2 y T3 parecen entonces más atractivos debido a su alta área superficial, estructura mesoporosa ordenada y aceptación del dopante sin modificar estas propiedades. Los soportes dopados con estaño fueron los más interesantes, de los cuales el soporte ST3 (Sn:SBA-15) resulta ser el más atractivo debido a que sus valores de CI y CE son ligeramente más altos y que el contenido de dopante es menor que el de los soportes dopados con Al. Cabe destacar que una característica determinante en la elección del soporte ST3 es que cuenta con un tamaño de poro mayor (9.72 nm) en comparación al soporte ST2 (3.30 nm), lo cual seguramente tendrá un efecto positivo sobre la difusión de especies que deban interactuar con la fase activa, una vez que esta sea incorporada en la siguiente etapa experimental, obteniendo así el electrocatalizador.

3.2. ETAPA 2: Caracterización de electro-catalizadores.

Los electrocatalizadores fueron sintetizados por dos vías: molienda mecánica e incorporación *in situ*. Por ambas vías el catalizador obtenido fue Pt/ST3 (sistema mono-metálico) y dos sistemas bimetálicos adicionales Pt-Ru/ST3 y Pt-W/ST3. Para el método de molienda mecánica, estos mismos electrocatalizadores fueron tomados y mezclados con óxido de estaño dopado con antimonio (Sb:SnO₂) en diferentes relaciones de peso, buscando con esto mejorar la conductividad eléctrica de los electrocatalizadores. La descripción detallada de la nomenclatura empleada en esta sección se puede encontrar en la Tabla 2.2 del capítulo anterior.

El objetivo entonces que se busca en esta sección es presentar en primer lugar los resultados comparativos de estos dos métodos de preparación, analizando la información obtenida acerca de sus propiedades estructurales, texturales, morfología y los valores de CI y CE. En segundo lugar, se muestran los resultados de la caracterización electroquímica a través de voltametría cíclica (CV), en donde se evaluó el Área Electroquímicamente Activa (AEA) calculada por dos métodos diferentes, el método de adsorción de H₂ (Pozio et. al., 2002) y por CO stripping (Vidakovic et. al., 2007). Los resultados de las pruebas CV sirvieron entonces para determinar el desempeño de estos electrocatalizadores en la reacción anódica de la celda de combustible.

3.2.1 Propiedades estructurales y texturales.

A través de las técnicas de difracción de rayos X y análisis de adsorción de nitrógeno fueron determinadas las propiedades estructurales y texturales de los electrocatalizadores sintetizados. Los patrones de difracción fueron obtenidos a bajos ángulos a fin de observar las señales características que tiene el soporte seleccionado, mientras que los patrones de difracción obtenidos a altos ángulos tienen la finalidad determinar las fases en las que se encuentran los metales incorporados (Pt, Ru y W).

En la figura 3.8 se muestran los patrones de difracción obtenidos a bajos ángulos para los electrocatalizadores sintetizados *in situ*, y para tres de los electrocatalizadores sintetizados por molienda mecánica. Para los electrocatalizadores preparados *in situ* se pueden apreciar las señales características que aporta el soporte (figura 3.8a). Estas señales como se ha explicado con anterioridad, corresponden a los planos (100), (110) y (200), los cuales indican en buena medida que la estructura mesoporosa ordenada del soporte se conserva aun con la incorporación

de la fase activa. Sin embargo, se observa un ligero desplazamiento hacia la izquierda del pico (100) de las muestras que contienen Pt, Pt-Ru y Pt-W, con respecto al puro soporte (ST3). Este desplazamiento se puede atribuir directamente al efecto que tiene la incorporación de la fase activa sobre el tamaño de poro y espesor de la pared del soporte.

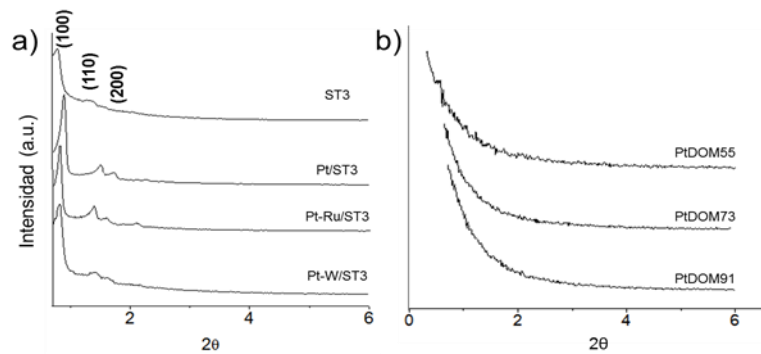


Figura 3.8. Patrones de difracción obtenidos a bajos ángulos. a) Electrocatalizadores sintetizados *in situ* y b) Electrocatalizadores sintetizados por molienda mecánica.

Por otra parte, no se obtuvieron señales a bajos ángulos para las muestras sintetizadas por molienda mecánica, en la figura 3.8b se pueden observar los patrones de tres de los electrocatalizadores sintetizados por este método (representativos de todas las muestras). El no haber obtenido estas señales indica, en primera instancia que la estructura mesoporosa del material fue severamente afectada debido al método de preparación de los electrocatalizadores. A partir de estos resultados, se sugiere entonces realizar un barrido más fino de las condiciones idóneas para obtener electrocatalizadores por molienda mecánica empleando estos materiales.

Los patrones de difracción de los electrocatalizadores sintetizados *in situ* (Figura 3.9) muestran de forma bien definida las señales que pueden ser asociadas a las fases metálicas de Pt⁰ (puntos rojos), los picos que pueden observarse son cercanos a los 39°, 46° y 68° correspondientes a los

planos (111), (200) y (220), respectivamente; el Ru^0 no fue detectado por esta técnica. Para el tungsteno, por otra parte se identificó la fase oxidada conocida como WO_3 (puntos azules), los picos cercanos a los 21.23° , 23.14° y 24.70° corresponden a los planos (-1,-1,1), (002) y (200), respectivamente. Cabe destacar la formación del compuesto Pt-Sn (puntos negros), el cual muestra señales a los 41.98° , 44.14° y 62.44° , los cuales corresponden a los planos (102), (110) y (202) respectivamente. Se ha reportado que el Pt y el Sn tienen una fuerte afinidad para reaccionar formando compuestos de tipo Pt-Sn cuando estos se encuentran en solución acuosa (Neri et. al. 2007). Lo cual es el caso del sistema de síntesis que se empleó para la obtención de estos electrocatalizadores, ya que tanto el dopante como la fase activa se incorporó desde la síntesis del soporte, propiciando el medio adecuado para que se formara el compuesto Pt-Sn.

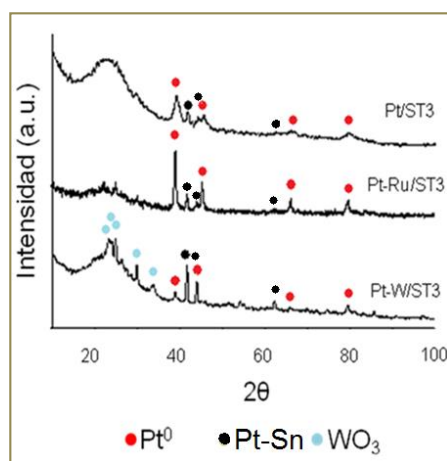


Figura 3.9. Patrones de difracción obtenidos a altos ángulos para los electrocatalizadores sintetizados *In situ*

En el caso de los electrocatalizadores sintetizados por molienda mecánica (figura 3.10), se muestran únicamente los patrones de difracción donde las señales de los metales bajo estudio fueron más intensas (serie con 90% catalizador/soporte, 10% Sb:SnO₂), esto solo con el objetivo de facilitar su análisis, sin embargo, se puede decir que los resultados que se analizan son representativos de cada serie de electrocatalizadores preparados por este método. En la figura

3.10 también se identificaron las fases metálicas de Pt⁰ y Pt-Sn, y al igual que en los electrocatalizadores preparados *in situ* el tungsteno también se encontró en fase oxidada. Esto es de esperarse, ya que los materiales de partida para preparar los electrocatalizadores por molienda mecánica, fueron precisamente los electrocatalizadores sintetizados vía *in situ*. Adicionalmente, se observó la fase bien definida de la casiterita (SnO₂, puntos grises) en los electrocatalizadores sintetizados por molienda mecánica. Esto indica entonces que (i) la estructura cristalina del SnO₂ se preserva a pesar de que fue sometido a un proceso de molienda mecánica y (ii) al no encontrar un corrimiento considerable en las señales que corresponden a la fase de SnO₂, se puede pensar que no se llevó a cabo ningún tipo de aleación mecánica con el soporte ST3.

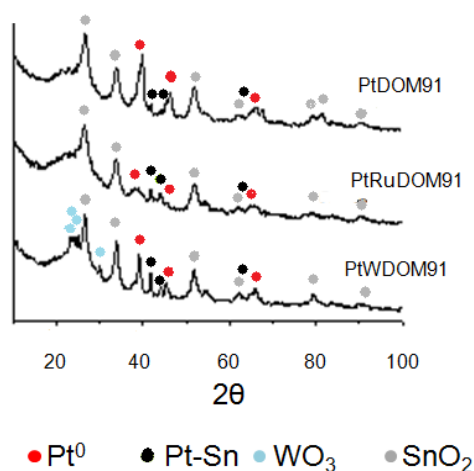


Figura 3.10. Patrones de difracción obtenidos a altos ángulos para los electrocatalizadores sintetizados por molienda mecánica.

Con el fin de conocer las propiedades texturales de los electrocatalizadores, se llevó a cabo el análisis de las isothermas de adsorción-desorción obtenidas para cada electrocatalizador sintetizado. El área superficial obtenida los electrocatalizadores preparados vía *in situ* se

muestran en la Tabla 3.3. Para estos materiales se observó que en todas las muestras obtuvieron altas áreas superficiales ($\approx 700 \text{ m}^2/\text{g}$). Las altas áreas superficiales observadas por esta técnica, y los patrones de difracción de rayos X obtenidos a bajos ángulos (figura 3.10a), son evidencia contundente de que los electrocatalizadores sintetizados *in situ* tienen una estructura mesoporosa ordenada, la cual presenta un arreglo hexagonal bien definido de dos dimensiones. El diámetro de poro w y espesor de la pared del soporte b también se encuentran reportados en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Propiedades texturales, estructurales y de composición química encontradas para los electrocatalizadores sintetizados *in situ*.

Muestra	Área _{BET} (m ² /g)	w (nm)	b (nm)	% peso <i>Pt</i>	% peso <i>Ru</i>	% peso <i>W</i>
ST3	757	9.72	3.45	-	-	-
Pt/ST3	604	8.81	3.09	2.9	-	-
Pt-Ru/ST3	591	9.54	3.37	4.8	N.D.*	-
Pt-W/ST3	674	9.50	3.22	1.7	-	2.7

* N.D.= No detectado.

Nota: El contenido de la fase metálica que se reporta para cada muestra fue obtenido por la técnica de ICP.

w = diámetro de poro

b = espesor de la pared del soporte.

Con los resultados presentados en la tabla anterior se puede apreciar una tendencia constante de decremento en el valor de área superficial debido a la incorporación de la fase activa en el soporte, este comportamiento se repite para todas las muestras, teniendo un efecto más notorio en la muestra Pt-Ru/ST3. El diámetro de poro y espesor de pared, por otra parte no es significativamente modificado pese a la incorporación de la fase activa desde la síntesis del soporte, al menos este comportamiento fue observado en los sistemas bimetálicos. El mayor efecto en estos parámetros se observó en la muestra Pt/ST3, donde el diámetro de poro decrece un 9.36% y el espesor de pared decrece un 10.43% con respecto al diámetro de poro y espesor de pared del soporte ST3. Estos resultados aunados al bajo grado de incorporación que se logró por parte de la fase activa (menor al 50% de eficiencia en todas las muestras), pueden explicar en buena medida que las modificaciones observadas en los parámetros del soporte no hayan

sido tan significativas. Es entonces de notar que el método de preparación de estos catalizadores (*in situ*) encuentra una fuerte limitante en cuanto al grado de aceptación de carga de la fase activa.

Se encontró que las isoterma de adsorción obtenidas para los electrocatalizadores sintetizados *in situ* son del tipo IV y tiene histéresis de tipo 1 (figura 3.11). Lo cual, como se mencionó anteriormente, se atribuye a un material con arreglo muy regular y de estrecha distribución de tamaño de poro.

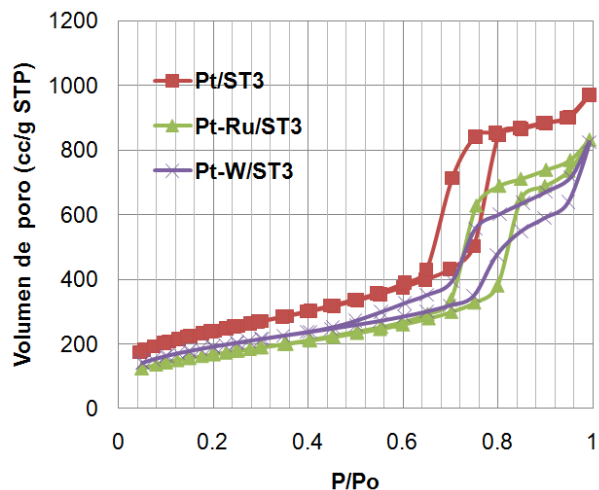


Figura 3.11. Isothermas de adsorción obtenidas para los electrocatalizadores sintetizados *in situ*.

Por otra parte, los valores de área superficial específica y composición química para los electrocatalizadores sintetizados por molienda mecánica son reportados en la Tabla 3.4. Se aprecia en primer lugar que el área superficial específica tiene un decremento considerable en todas las muestras ($\approx 240 \text{ m}^2/\text{g}$), al ser comparadas con los valores de Area_{BET} que se han venido reportando a lo largo de este trabajo (700 a $1200 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tabla 3.4. Áreas superficiales específicas y composición química encontradas para los electrocatalizadores sintetizados por molienda mecánica.

Muestra	Área _{BET} (m ² /g)	%peso Pt	%peso Ru	%peso W
PtDOM55	169	2.07	-	-
PtDOM73	240	2.97	-	-
PtDOM91	233	3.96	-	-
PtRuDOM55	165	0.72	0.05	-
PtRuDOM73	240	1.00	0.07	-
PtRuDOM91	223	1.29	0.09	-
PtWDOM55	155	0.95	-	1.29
PtWDOM73	191	1.33	-	1.81
PtWDOM91	213	1.71	-	2.32

Mientras que las isotermas de adsorción de nitrógeno obtenidas para los electrocatalizadores preparados por molienda mecánica se muestran en la Figura 3.12. Se encontró que las isotermas son del tipo II (Sing et. al., 1985), y que se obtienen normalmente cuando el material es no poroso o un adsorbente macroporoso. Estos resultados indican que la mesoporosidad del electrocatalizador se destruye con la molienda mecánica, dejando un material de baja área superficial, concluyendo así que las condiciones a las que se llevo a cabo la molienda mecánica no fueron las más indicadas para un material de este tipo, sugiriendo entonces hacer un barrido más fino de estas condiciones (tiempo de molienda, tamaño y materiales de las bolas con las que se hace la molienda, relación en peso de bolas con respecto al material que se va a moler, tipo de molino, etc.). Dejando un área de oportunidad poco explorada en la preparación de electrocatalizadores por esta técnica.

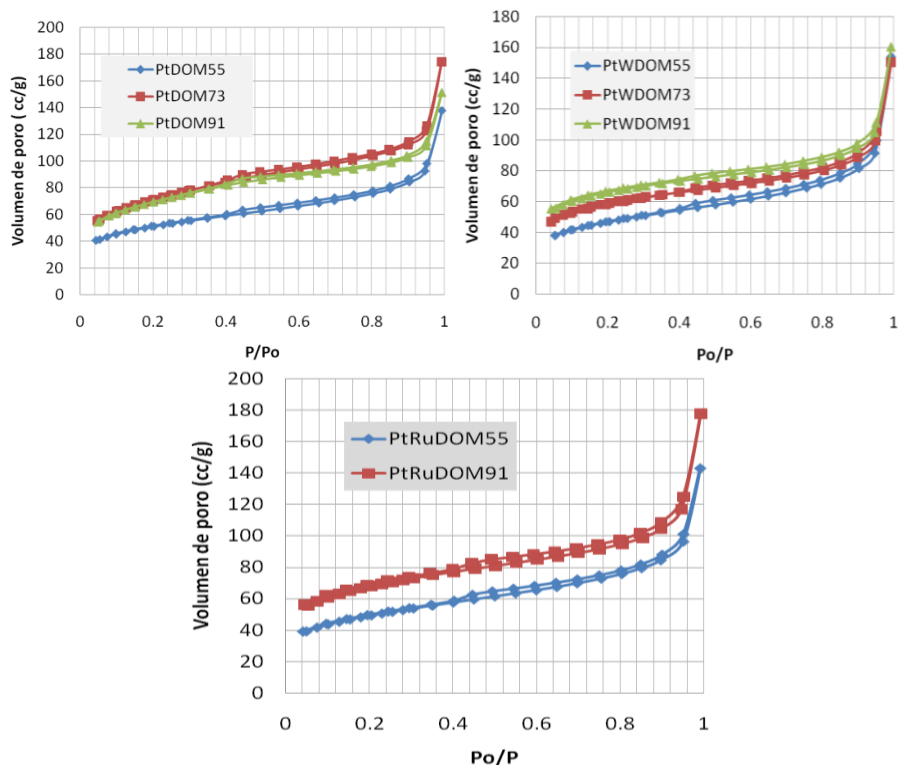


Figura 3.12. Isothermas de adsorción de los electrocatalizadores sintetizados por molienda mecánica.

3.2.2. Composición química y Morfología.

La composición química ha sido reportada en la Tabla 3.3 y 3.4 para los electrocatalizadores sintetizados *in situ* y por molienda mecánica, respectivamente. Inicialmente se calculó un 10% en peso de Pt para los electrocatalizadores monometalicos y para los bimetálicos es un 5% en peso de Pt y 5% en peso de Ru o W, dando una carga teórico total de 10% en peso. Los resultados del análisis elemental revelaron que la cantidad de fase activa que se logró incorporar en todas las muestras estuvo por debajo del 50% de la carga teórica nominal.

Como se explicó anteriormente, el bajo grado de incorporación de la fase activa puede encontrar su principal limitante en el método de incorporación mismo. Para explicar el porqué del bajo grado

de incorporación de la fase activa en los electrocatalizadores obtenidos, será necesario retomar un poco acerca de la teoría hasta ahora conocida acerca de estos sistemas de síntesis.

La síntesis de SBA-15 y materiales mesoporos ordenados análogos como la MCM-41 se basa en el uso de surfactantes. Las propiedades que aportan los surfactantes son esenciales para la construcción de estructuras moleculares capaces de llevar a cabo la auto-organización, ensamblaje, auto-reproducción y reconocimiento de sus estructuras mismas. Los surfactantes son moléculas con una parte hidrofóbica y una parte hidrofílica. La parte hidrofóbica está constituida por una o varias cadenas hidrocarbúricas o flurocarbúricas, que son flexibles y alargadas (figura 3.13). La parte hidrofílica, que es la parte superficialmente activa de la molécula, está formada por un grupo frontal que es polar o iónico. Dependiendo de la naturaleza del grupo frontal unido a la(s) cadena alquílica, los surfactantes pueden ser clasificados como iónicos, no iónicos y esviteriónicos (Holmberg *et al.*, 2002).

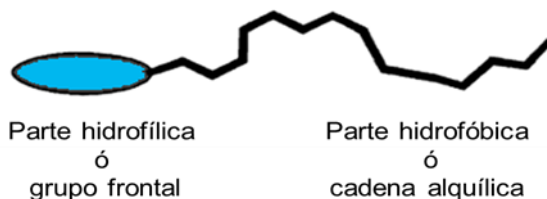


Figura 3.13. Ilustración esquemática de un surfactante (Holmberg *et al.*, 2002).

El sólido mesoporoso considerado aquí (SBA-15) fue sintetizado partiendo de un surfactante no iónico conocido como Pluronic P123 ((óxido de polietileno)-(óxido de polipropileno)-(óxido de polietileno), $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$), las cadenas de óxido de etileno son hidrofílicas, mientras que las cadenas de óxido de propileno son de tendencia hidrofóbica; así, esta conjugación da la formación de micelas cilíndricas con las cadenas de PPO dentro de los cilindros. Consecuentemente, una específica e interesante característica de la SBA-15 es que, en base a

evidencia encontrada a través de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (Melosh et. al., 1999), las cadenas de PEO pueden ser profundamente incorporadas en las paredes de la sílice, y por lo tanto la densidad de las paredes no será uniforme. Entonces, los sólidos obtenidos después de calcinación no solo presentarán mesoporosidad debido al arreglo hexagonal o cilíndrico de sus agregados, si no que también presentarán microporosidad, misma que se genera al liberarse los restos de PEO ocluido en las paredes (Figura 3.14). Esto finalmente resulta en una compleja estructura, en la cual hay microporos en la “*corona de sílice*” que conforma los canales mesoporosos.

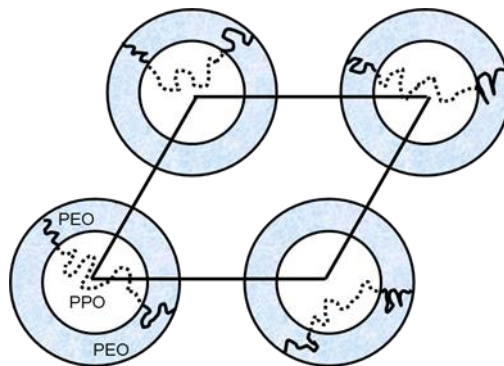


Figura 3.14. Ilustración esquemática de la organización micelar de la SBa-15 previo a la calcinación (Impéroc-Clerc et. al., 2000).

Tomando en cuenta este mecanismo de auto-ensamblaje, y aunado a que en este sistema estaban presentes especies iónicas de Sn^{+4} (dopante), y especies iónicas de la fase activa con una carga equiparable al 10% en peso de PtCl_6^{-2} , Ru^{+3} y W^{+2} , para los sistemas Pt, Pt-Ru y Pt-W respectivamente. Se puede asumir entonces, que las especies iónicas presentes entraron en competencia por interactuar con la parte hidrofílica de la micela, es decir con las cadenas de PEO. Debido a que en todas las muestras estaba presente el Pt y Sn, estos debido a su fuerte afinidad interactuaron formando el compuesto Pt-Sn, como se observó por difracción de rayos X. Por otra parte, el Ru al no detectarse por XRD y el análisis químico, se puede asumir que quedó en solución y se perdió en procesos de lavado posteriores. Finalmente, el W se incorporó en el

soporte formando una fase independiente de WO_3 . Se puede concluir entonces, que en esta competencia de especies iónicas, el sistema favorece su incorporación sin afectar las propiedades estructurales del soporte de acuerdo al siguiente orden: (1) Pt-Sn del sistema bimetalico Pt-Ru, donde el Ru no se incorporó, (2) Pt-Sn y W del sistema bimetalico Pt-W, y (3) Pt-Sn del sistema monometalico Pt.

Con el objetivo de conocer la distribución de la fase activa que se logró incorporar en el soporte fue necesario analizar la morfología de algunas muestras a través de SEM-FE. Las imágenes que aquí se presentan corresponden a los sistemas monometalicos PtDOM73 (molienda mecánica) y Pt/ST3 (*in situ*). En la figura 3.15 se observan las diversas micrografías tomadas en diferentes zonas de la muestra PtDOM73. Las imágenes se presentan con una amplificación de 50,000x tomadas a través de electrones retrodispersados que nos da una imagen representativa a cerca de la composición de la muestra. De esta manera, las zonas más brillantes son partículas de platino, y las de mayor contraste corresponden al soporte (ST3-Sb:SnO₂). En general, se observaron grandes aglomerados de platino (~100nm). Observándose también zonas con partículas de Pt de menor tamaño (10 a 20 nm), en estas zonas las partículas estaban bien distribuidas.



Figura 3.15. Imágenes MEB de electrones retro dispersados de la muestra PtDOM73 preparada por molienda mecánica.

En la figura 3.16 se muestran las micrografías tomadas en diferentes zonas de la muestra Pt /ST3 (tomadas en electrones retrodispersados). En general, fueron observadas dos tipos de morfología esferas y aglomerados de cristales, predominando estos últimos. La formación de la estructura mesoporosa ordenada que se ha venido anticipando en base a los resultados presentados puede apreciarse con claridad en estas imágenes. En la imagen 3.16a se aprecia la imagen frontal del arreglo hexagonal que tienen los canales que conforman el soporte (arreglo *p6mm*). Mientras que en la imagen 3.16b se muestra un aglomerado de cerca de 3 μm de tamaño, conformado de varios cristalitas de cerca de 400 nm. La morfología presentada en esta imagen es la más representativa de la muestra. En la imagen 3.16c se observa una imagen transversal de los poros que componen el soporte. Se observa un alto orden estructural y tamaño uniforme de poro. Aunque esto último se analiza a mayor detalle por microscopía de transmisión electrónica.

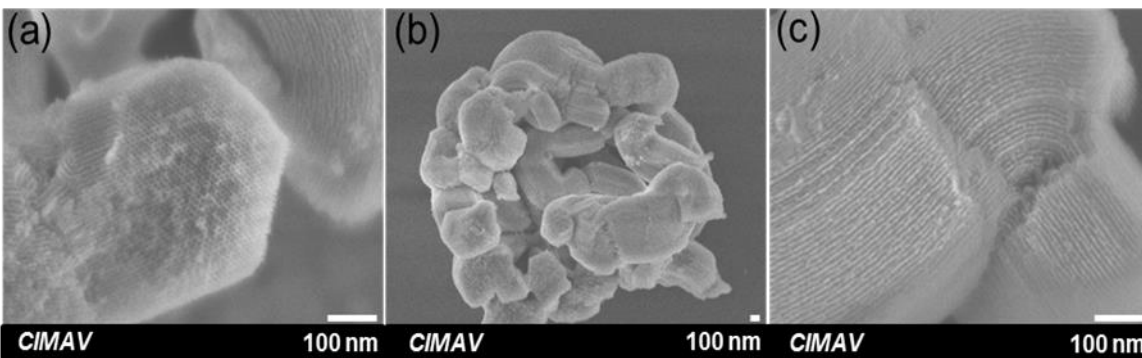


Figura 3.16. Imágenes MEB del electrocatalizador Pt/ST3 sintetizada in situ.

Micrografías de electrones retrodispersados también fueron tomadas en esta muestra a fin de conocer la distribución de la fase activa (figura 3.17). En general, se observaron partículas esféricas de platino cercanas a los 100 nm de diámetro (Figura 3.17 a y c), pero a diferencia de la muestra preparada por molienda mecánica, en esta muestra se observaron varios cristales con una distribución muy homogénea de Pt con tamaño de partícula bien definido entre 2-22 nm

(Figura 3.187). El histograma que se presenta en la figura 3.17 muestra el resultado del análisis estadístico de tamaño de partícula para esta muestra. Estos resultados indican que la muestra preparada por el método *in situ* evidentemente tienen mejor distribución de la fase activa sobre el soporte que las muestras preparadas por molienda mecánica. Esto encuentra su explicación en varios puntos: (i) la carga metálica nominal que se trató de incorporar fue muy alta, dando lugar a la formación de partículas metálicas grandes, esto en el caso de ambos métodos de síntesis; (ii) los electrocatalizadores preparados *in situ* solo aceptan cierta carga de la fase activa en su estructura, sin embargo, esta se encuentra homogéneamente distribuida cuando se trata de partículas de entre 4-22 nm, para partículas de mayor tamaño la distribución que se observó no fue homogénea; (iii) por el método de molienda mecánica fue mas evidente la presencia de partículas de Pt de tamaño cercano a los 100 nm, que de las partículas de Pt que están homogéneamente distribuidas en el soporte y que son de menor tamaño. Dando lugar a ratificar que el método de molienda mecánica debe ser afinado para la obtención de un material de características apropiadas para esta aplicación.



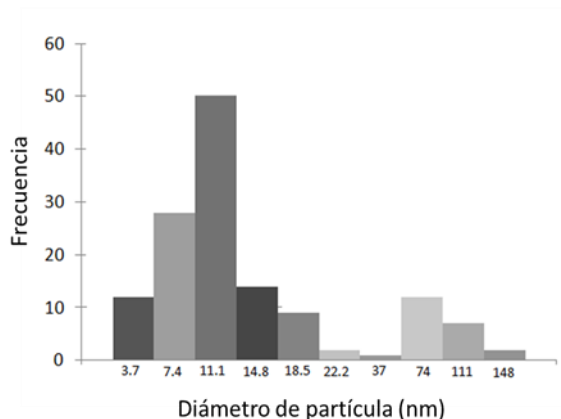


Figura 3.17. Imágenes SEM-FE en electrones retrodispersados de la muestra Pt/ST3 sintetizada *in-situ*.

Para conocer a mayor detalle la composición y estructura de la muestra Pt/ST3, esta fue observada empleando Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (figura 3.18) a través de la técnica conocida como contraste Z, a fin de tener una imagen representativa de la composición de la muestra. En las micrografías se observa que la forma de las partículas metálicas (zonas más brillantes) es aproximada a partículas esféricas. Un análisis más fino indicó que el rango de tamaño de esta partícula se encuentra entre los 10 -50 nm. En la figura 3.18a se observa una sección transversal bien definida del soporte, en la cual se aprecia la presencia de partículas metálicas que aparentemente están dentro de los poros. En un acercamiento a esta zona (figura 3.18b) se observan partículas metálicas que obstruyen los poros (P1-P5), y partículas metálicas de menor tamaño (señaladas con flechas rojas) que aparentemente crecen dentro de las paredes del soporte. Esto va en acuerdo con la suposición de que los precursores metálicos en solución tendrían mayor afinidad por la parte hidrofílica del surfactante y preferencialmente se estarán alojando en las paredes del soporte.

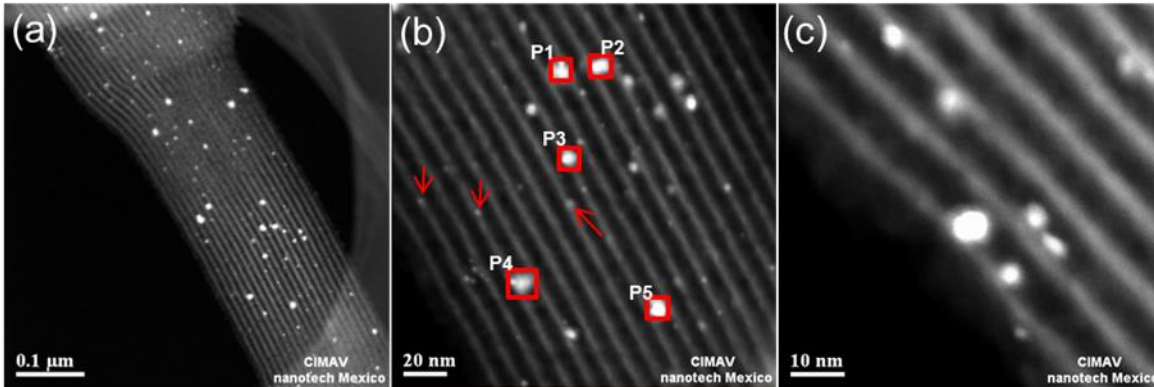


Figura 3.18. Imágenes TEM de alta resolución de la muestra Pt/ST3 sintetizada *in situ*.

Adicionalmente se realizó un análisis EDS sobre las zonas brillantes para confirmar la presencia de Pt en la muestra, sorprendentemente este análisis reveló la formación de una aleación Pt-Sn, lo cual indica en primer lugar que el Sn no está actuando del todo como dopante de la SBA-15, como se esperaba en un inicio. Un extenso número de partículas fueron analizadas por EDS, indicando que en promedio la aleación que se formó Pt-Sn tiene una composición molar muy cercana a 1:1. Con este resultado se puede afirmar que en efecto, la mayor parte del estaño formó un compuesto con el Pt y solo una muy pequeña cantidad se encontró presente en las paredes de la sílice (figura 3.19). En esta figura se aprecia la imagen de alta resolución sobre la cual fueron analizadas por EDS cuatro zonas, dos corresponden a las partículas metálicas presentes, y dos más se tomaron sobre las paredes del soporte. Los resultados de EDS se muestran en la tabla anexa a esta figura. Estudios previos consultados a partir de este resultado sugieren que el Sn forma una aleación con el Pt fácilmente cuando se encuentran en solución y son depositados sobre sustratos de sílice (Barías et. al., 1996; Cortright y Dumestic, 1994 y Sexton et. al., 1984).

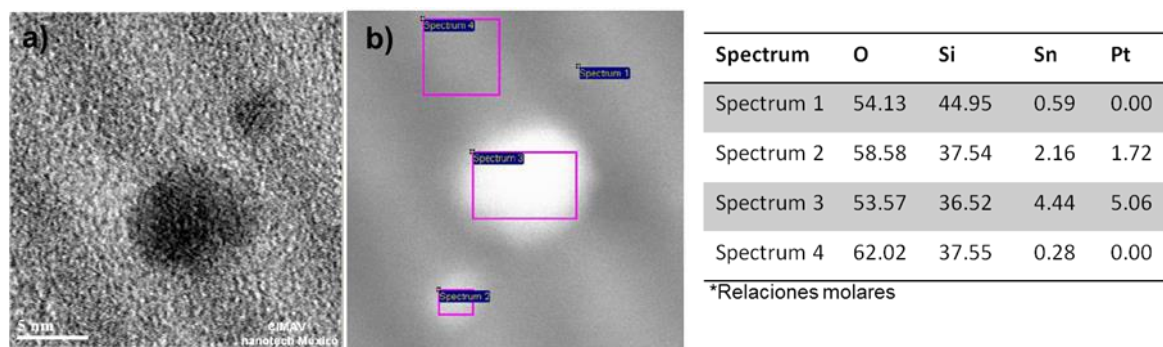


Figura 3.19. a) Imagen MET de alta resolución de la muestra Pt/ST3. B) Zonas muestreadas (*Spectrum 2* y *3* corresponden a partículas metálicas y *Spectrum 1* y *4* corresponden a la pared del soporte).

3.2.3. Conductividad iónica y eléctrica.

Para finalizar la primera parte del análisis de las propiedades de los electrocatalizadores sintetizados en esta Etapa, en la tabla 3.5 se muestran los valores calculados de CE y CI para cada muestra. La CE reportada en esta tabla indica que todos los electrocatalizadores aun podrían encontrar un limitante en su desempeño debido a su baja conductividad eléctrica (10^{-10} a 10^{-5} S/cm). Para los electrocatalizadores sintetizados por molienda mecánica no se observó una mejora considerable en este valor, pese a la presencia de Sb:SnO₂ (1.88×10^{-3} S/cm). Solo las muestras PtWDOM55 y PtDOM73 mostraron valores ligeramente más altos de CE. Sin embargo no se pudo apreciar una tendencia directa que relacione el % en peso de Sb:SnO₂ con una mejora en la CE. Para los electrocatalizadores sintetizados *in situ* no se observó una mejora en el valor de CE con respecto al puro soporte ST3 (1.17×10^{-6} S/cm). Por otra parte, los valores de CI obtenidos para los materiales sintetizados por molienda mecánica, indican un considerable incremento de hasta tres órdenes de magnitud comparados con el valor de CI obtenido para el puro soporte ST3 (7.95×10^{-7} S/cm). En los valores de CI se puede apreciar una tendencia clara, que indica que a mayor % en peso de Sb:SnO₂ en la muestra, se incrementa la CI. Mientras que en los electrocatalizadores sintetizados *in situ*, la CI decrece al incorporar la fase activa. Esto se

debe, en buena medida a que como mostraron los resultados de morfología y composición de estas muestras, el Sn tiene preferencia por formar una aleación con el Pt, y no está actuando como dopante propiamente.

Tabla 3.5. Conductividad eléctrica CE y conductividad iónica CI calculadas para los electrocatalizadores sintetizados en la segunda etapa experimental.

Muestra	C.E (S/cm)	C.I_s (S/cm)
Pt/ST3	4.00×10^{-08}	8.76×10^{-08}
Pt-Ru/ST3	1.15×10^{-08}	4.28×10^{-08}
Pt-W/ST3	7.83×10^{-10}	1.31×10^{-09}
PtDOM55	3.89×10^{-07}	4.11×10^{-04}
PtDOM73	5.25×10^{-06}	1.13×10^{-05}
PtDOM91	1.98×10^{-08}	7.23×10^{-08}
PtRuDOM55	3.44×10^{-08}	3.24×10^{-05}
PtRuDOM73	7.49×10^{-08}	1.68×10^{-07}
PtRuDOM91	1.02×10^{-08}	4.10×10^{-08}
PtWDOM55	4.11×10^{-05}	5.17×10^{-05}
PtWDOM73	6.12×10^{-07}	3.50×10^{-08}
PtWDOM91	9.84×10^{-08}	4.04×10^{-07}

3.2.4. Caracterización electroquímica.

La voltametría cíclica (VC) es un método bien establecido que ha servido para la determinación de la carga eléctrica requerida para la adsorción y desorción del H₂, y por tanto determinar el área electroquímicamente activa en los electrocatalizadores (Will, 1965 y Pozio et. al., 2002). La VC se llevó a cabo en una celda de tres electrodos, empleando como electrolito 0.5 M ácido sulfúrico.

Como electrodo de referencia se uso un electrodo de Ag/AgCl y como contra-electrodo una plaquita de Pt de 2 cm² de área. Previo a cada medición se burbujeó argón en la solución del electrolito durante 30 minutos. Se empleo una ventana de potencial de -0.2 a 0.8 V, a una velocidad de barrido de 10 mV/s. Cada prueba consistió de 10 ciclos. Los resultados que aquí se reportan se tomaron cuando el material tuvo un comportamiento estable. El área electroquímicamente activa (AEA) fue calculada a partir de la integración de la curva voltaje vs corriente en los límites de la región de hidruros en los voltamogramas (-0.2 a 0.15 V vs Ag/AgCl) a través de la ecuación 3.4 (Sogaard et. al., 2001). La carga (Q), es la carga necesaria para adsorber al H₂ sobre una superficie policristalina de Pt, asumiendo que 1 cm² de Pt requiere de 210 μC (Kinoshita y Stonehart, 1977). Los resultados de AEA de cada muestra se muestran en la tabla 3.6.

$$AEA_{H_2} = \frac{Q}{\mu_{Pt}L} \quad \text{[Ecuación 3.4]}$$

Donde **Q** es la carga obtenida a partir de la integración de la curva, μC/cm²; **μPt**, es la carga requerida para oxidar una molécula de H₂ sobre la superficie de Pt (210 μC/cm²) y **L** es la carga de Pt en el electrodo, g/cm².

La carga Q se obtuvo integrando el área bajo la curva en la zona de hidruros. En la figura 3.20 se muestran las curvas VC obtenidas para los materiales que mostraron actividad electrocatalítica. Se observa que al menos en seis de los electrocatalizadores sintetizados en esta etapa se obtuvo la señal esperada.

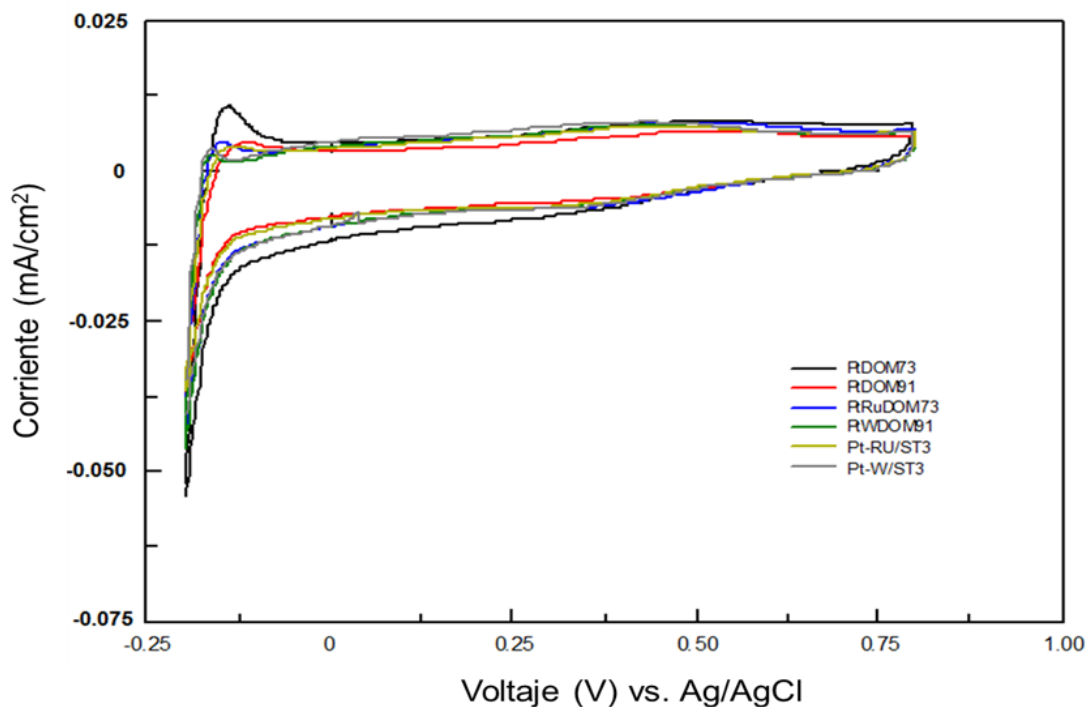


Figura 3.20. Voltametría Cíclica. Electrocatalizadores que mostraron actividad para la oxidación del hidrógeno. Prueba hecha en media celda empleando como electrolito 0.5 M de H_2SO_4 , ventana de potencial de -200 mV a 800 mV medido contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Tabla 3.6. Propiedades electroquímicas de los electrocatalizadores sintetizados por molienda mecánica e in situ.

MUESTRA	% peso Pt	Q (C/cm ²)	AEA _{H₂} (m ² /g)	AEA _{CO} (m ² /g)
PtDOM55	2.07	-	-	26.8
PtDOM73	2.97	1.299	4.43	33.9
PtDOM91	3.96	0.419	1.05	52.4
PtRuDOM55	0.72	-	-	-
PtRuDOM73	1.00	0.365	3.56	-
PtRuDOM91	1.29	-	-	-
PtWDOM55	0.95	-	-	-
PtWDOM73	1.33	-	-	-
PtWDOM91	1.71	0.351	2.04	-
Pt/ST3	2.89	-	-	2.5
Pt-Ru/ST3	4.86	0.228	0.50	-
Pt-W/ST3	1.75	0.247	1.40	-

El área electroquímicamente activa (AEA) calculada para estos materiales se encuentra en un rango de entre 0.5 a 4.43 m²/g de Pt. Este valor es considerablemente bajo comparado contra los materiales comerciales basados en Pt/carbón, lo que anticipa un bajo desempeño al ser usados como ánodo en la celda de combustible.

Materiales comerciales 20% Pt/C fueron evaluados bajo las mismas condiciones para fines de comparación, para estos se calculó un AEA ≈ 70 m²/g de Pt. Comparando los valores obtenidos entre los electrocatalizadores sintetizados en esta etapa y el material comercial, se observaron dos desventajas potenciales que presentan los electrocatalizadores aquí sintetizados, y que explican en buena medida el bajo desempeño electroquímico hasta ahora obtenido (i) La carga de platino, los materiales comerciales tienen 20 % en peso de Pt, comparado contra 3% en peso que es la carga promedio que tienen los electrocatalizadores aquí evaluados y (ii) el tamaño de partícula de Pt, en los materiales comerciales es del orden de 3-10 nm y tienen una distribución homogénea, mientras que los electrocatalizadores sintetizados tanto por molienda mecánica como in situ mostraron mayor tamaño de partícula de Pt (≈ 10-100nm) con una no muy homogénea distribución de la fase activa.

Por otra parte, la prueba de CO *stripping* se realizó a manera de tener un valor comparativo de AEA, esta fue calculada bajo el principio de adsorción de CO sobre la superficie policristalina de las partículas de Pt presentes en el electrocatalizador. De manera similar se realiza este cálculo (ecuación 3.5)

$$AEA_{CO} = \frac{Q}{\mu_{Pt(CO)}L} \quad \text{[Ecuación 3.5]}$$

Donde **Q** es la carga obtenida a partir de la integración de la curva (0.5-1.25 V vs. Ag/AgCl), $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; **μPt** , es la carga requerida para oxidar una molécula de CO sobre la superficie de Pt ($420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) y **L** es la carga de Pt en el electrodo, g/cm^2 .

A manera de resumir y condensar todos los resultados presentados en esta sección, se muestra ahora la tabla 3.7, en donde se destacan las propiedades obtenidas para los electrocatalizadores de acuerdo al método de síntesis.

En base a los resultados presentados en la tabla 3.7, se observa que los materiales obtenidos por el método *in situ* tienen propiedades muy atractivas, sin embargo, se debe mejorar el desempeño electroquímico. Por lo tanto, se propuso entonces realizar un electrocatalizador optimizando las características que se listan a continuación:

- Conservar las altas áreas superficiales $\approx 700 \text{ m}^2/\text{g}$
- Elevar la carga de Pt $\approx 20\%$ en peso
- Conseguir alta dispersión de la fase activa.
- Obtener de partículas de la fase activa de distribución estrecha de entre 2-5nm.
- Mejorar la CE y CI en el electrocatalizador optimizado.

Tabla 3.7. Resumen de las propiedades de los electrocatalizadores sintetizados in situ y por molienda mecánica.

Método de Síntesis Propiedades	<i>In situ</i>	Molienda Mecánica.
ESTRUCTURA Análisis por difracción de rayos X	Bajos ángulos Arreglo regular bidimensional de canales hexagonales tipo <i>Pmm6</i> Altos ángulos Pt ⁰ , Ru ⁰ y WO ₃	Bajos ángulos No se conservó la estructura MMO inicial del soporte. Altos ángulos Pt ⁰ , Ru ⁰ , WO ₃ y SnO ₂
TEXTURA Análisis de adsorción de nitrógeno	Micro y mesoporosidad. Altas áreas superficiales ≈700 m ² /g. Tamaño de poro 8.8 a 9.7 nm	Material no poroso o macroporoso. Bajas áreas superficiales ≈ 240 m ² /g.
MORFOLOGÍA Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión. EDS	Aglomerados de composición uniforme ≈ 400nm. Poros de arreglo regular muy bien definidos en la mayor parte de la muestra. Partículas metálicas 10-26 nm Formación de la aleación Pt-Sn. Baja carga de la fase activa ≈3% en peso.	Aglomerados de forma y tamaño irregular. No se observaron poros característicos de la SBA-15. Partículas metálicas 100 nm Distribución no homogénea de la fase activa.
CE y CI	CE 10 ⁻¹⁰ a 10 ⁻⁸ CI 10 ⁻⁷ a 10 ⁻⁵	CE 10 ⁻⁸ a 10 ⁻⁵ CI 10 ⁻⁶ a 10 ⁻⁴
DESEMPEÑO ELECTROQUIMICO Voltametría Cíclica	Bajo desempeño Se observó en menor grado adsorción de Co por parte del soporte	Bajo desempeño Se observó una gran tendencia del soporte a adsorber CO

3.3. ETAPA 3: Síntesis optimizada de electrocatalizador.

En esta última sección, se presentan los resultados de la caracterización hecha al electrocatalizador obtenido a partir de la optimización de la síntesis, material que fue designado como M-20. La metodología para obtener este material se dividió en dos partes, la primera consistió en la preparación del soporte dopando con Pt incorporado *in situ* en 1% en peso y un 3% en peso, muestras M-1 y M-3, respectivamente. De aquí se eligió el soporte más prometedor tomando como principal criterio la CE y CI que tuvieron estos soportes (tabla 3.8). La segunda parte de la síntesis, consistió entonces en funcionalizar e impregnar con Pt el soporte previamente seleccionado, buscando con esto principalmente incrementar la carga de Pt hasta un 20% en peso, muestra M-20. La descripción detallada de cómo se llevo a cabo esta síntesis se encuentra en el capítulo anterior.

3.3.1. Propiedades estructurales y texturales.

Los patrones de difracción obtenidos para los soportes M-1 y M-3, y para el electrocatalizador M-20 a bajos y a altos ángulos se presentan en la figura 3.22. En la figura 3.22a se puede apreciar que las señales características de los materiales mesoporosos ordenados se conservan en todas las muestras, aunado a esto se observa que las muestras M-1 y M-3 presentan un ligero corrimiento hacia la izquierda del plano (100) con respecto a la muestra M-20. Los valores calculados tamaño de poro y espesor de pared para cada muestra se presentan en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Propiedades físico-químicas obtenidas para los materiales sintetizados en la etapa de optimización.

Muestra	Área _{BET} (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)	Espesor de pared (nm)	Carga Pt (%peso)	CE (S/cm)	CI (S/cm)
M-1	601	9.85	3.16	0.475	3.67x10 ⁻⁶	3.66x10 ⁻⁶
M-3	613	10.24	3.29	2.146	2.82x10 ⁻⁷	2.40x10 ⁻⁶
M-20	353	8.16	2.62	29.732	2.79x10 ⁻⁴	2.41x10 ⁻⁹

Los patrones de difracción a altos ángulos (figura 3.22b) indican la presencia de la bien definida fase del platino con estructura cubica centrada en la cara (FCC, *Face Cubic Centered*). La intensidad de estas señales va de acuerdo al contenido de Pt en cada muestra. De esta manera, para la muestra M-1 se aprecian señales de muy baja intensidad para el Pt (FCC), y para la muestra M-3 aumenta la intensidad. Cabe mencionar, que observar estas señales a altos ángulos es indicativo de que no todo el Pt se está incorporando en la red de la sílice, formando fases adicionales de Pt ajenas a la estructura de la sílice, que posiblemente se encuentren segregadas. La carga de Pt para cada muestra determinada por la técnica ICP-AA se encuentra reportada en la Tabla 3.8

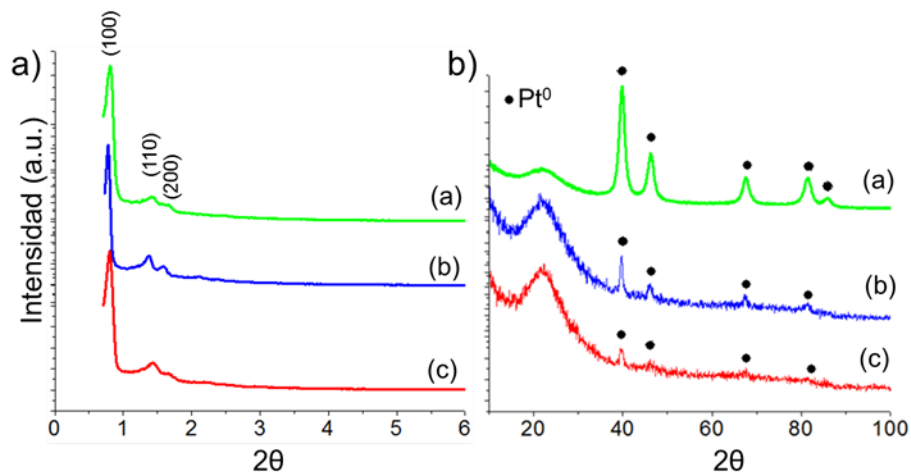


Figura 3.21. Patrones de difracción de (a) electrocatalizador optimizado M-20 con un 20% en peso como carga nominal de Pt, (b) soporte M-3 dopado con un 3% en peso de Pt y (c) soporte M-1 dopado con un 1% en peso de Pt.

Las isothermas de los materiales sintetizados en esta última etapa se muestran en la figura 3.23. Todas las isothermas encontradas fueron del tipo IV y presentan histéresis de tipo 1. El área superficial calculada por el método BET se reporta en la Tabla 3.8. Las áreas de los soportes M-1 y M-3 fueron muy similares, de 601 y 613 m²/g, respectivamente. En cuanto al tamaño de poro, este incrementa al aumentar la carga de Pt de 9.84 a 10.24 nm. El espesor de la pared se mantuvo relativamente constante.

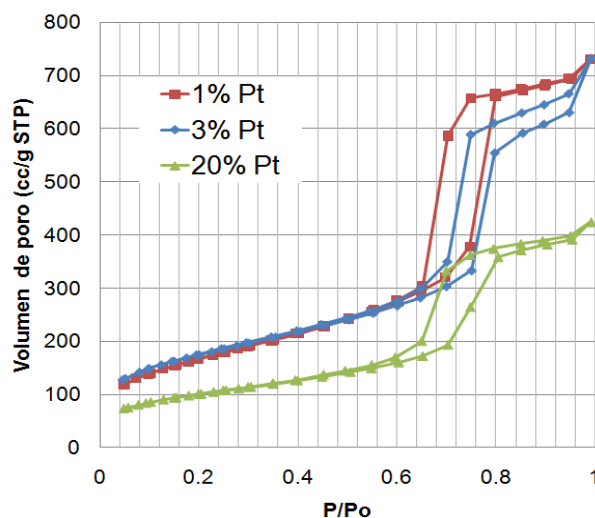


Figura 3.22. Isothermas de adsorción obtenidas para los soportes M-1, M-3 y el electrocatalizador optimizado M-20.

Los resultados obtenidos hasta el momento indican que tanto las propiedades estructurales, como las propiedades texturales de los soportes M-1 y M-3 son muy semejantes. Ambos conservan la estructura mesoporosa ordenada que se pudo observar en los patrones de difracción a bajos ángulos. Ambos soportes también presentaron las señales del Pt FCC en los patrones de difracción a altos ángulos. Así mismo, el diámetro de poro calculado para estos soportes encuentra una diferencia de solo 4% mayor en el caso del soporte M-3 con respecto al soporte M-1. Siendo de esta manera, los parámetros que marcaron la diferencia para seleccionar uno de estos soportes, fueron precisamente los valores de CI y CE obtenidos para cada muestra. En la

tabla 3.8 se puede apreciar que el valor de CI se mantiene en el mismo orden de magnitud independientemente de la pequeña variación en la carga de Pt. Por otra parte, el valor de CE mostro un incremento de un orden de magnitud del soporte con 1% de Pt con respecto al soporte que tiene 3% de Pt. Siendo de esta manera, se eligió el soporte M-1 para llevar a cabo la segunda parte de la síntesis. En donde se funcionalizó la superficie del soporte y se elevó la carga de Pt, obteniendo así la muestra M-20.

3.3.2. Morfología

La morfología del soporte M-1 fue analizada por Microscopia Electrónica de Transmisión de Emisión de Campo (SEM-FE). Micrografías de varias zonas fueron tomadas y se presentan en la figura 3.24. En estas imágenes se pueden apreciar las partículas de forma semiesférica de platino (≈ 10 nm). Aunque la distribución del Pt no es muy homogénea, el tamaño de partícula observado fue muy regular. Algunas de estas partículas se encuentran dentro de los poros del soporte, los cuales se observaron tiene un tamaño de poro muy regular cercano a los 9.5 nm. La presencia de las partículas de platino indica claramente que una gran cantidad del Pt que se incorporó *in situ* a fin de hacer la función de un dopante, no logró incorporarse en la red de la sílice, formando partículas de Pt. Este resultado va de acuerdo con los patrones de difracción a altos ángulos, los cuales indican la presencia de Pt FCC como una fase adicional a la estructura del soporte.

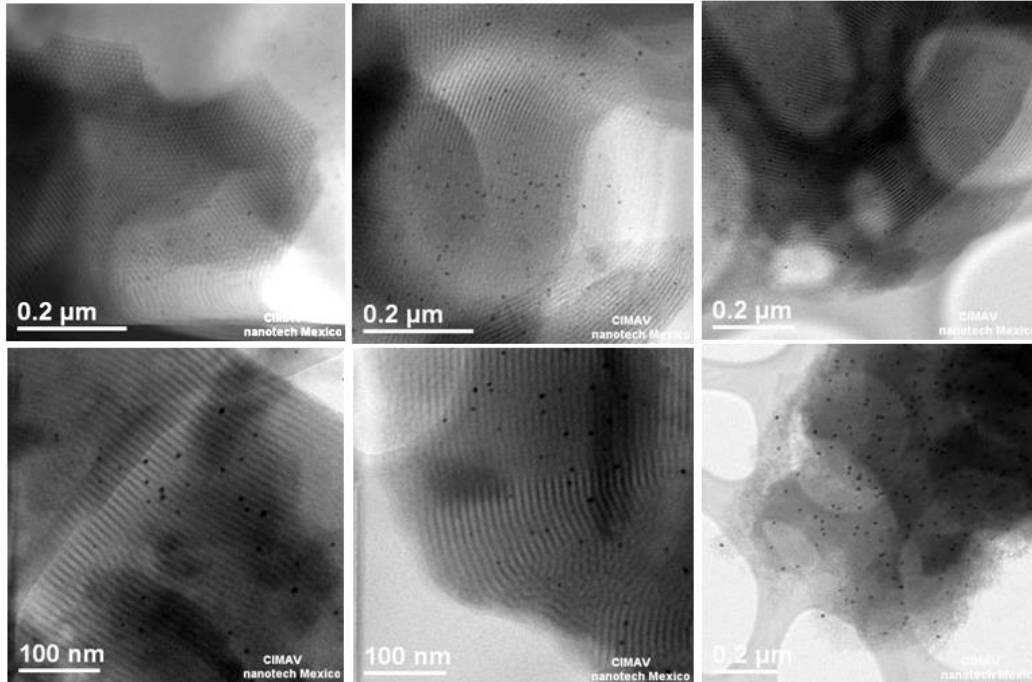


Figura 3.23. Imágenes TEM del soporte M-1.

La figura 3.25 presenta ahora las imágenes del electrocatalizador M-20, este material de acuerdo con los resultados de ICP-AA tiene una carga de platino de 29.73% en peso. La carga nominal calculada para este material fue de 20% en peso. El aumento en la carga de Pt encuentra su explicación en la metodología de su preparación. Durante la hidratación y funcionalización del soporte, se observó que había una considerable pérdida de material del soporte ($\approx 20\%$), ya que en cada paso está implícita la agitación del material, lo cual da ocasión que este se fracture y se forme cristales tan pequeños que no se puedan recuperar por el método convencional de filtración ni por centrifugación. Aunado a esto, el paso de impregnación también consiste en agitar el soporte durante 10 minutos en una solución de etanol y H_2PtCl_6 . El soporte impregnado con Pt fue recuperado por centrifugación, procedimiento que se realizó durante 1 hora a 4000 RPM. A pesar del largo tiempo de centrifugación no fue posible recuperar por completo los sólidos suspendidos en la solución, apreciando a simple vista turbidez en la solución de etanol.

Por otra parte, las micrografías que se presentan en la figura 3.26 fueron tomadas en campo claro (izquierda) y campo oscuro (derecha). En las imágenes de campo claro se puede apreciar con mayor nitidez la estructura ordenada del soporte, sus poros y paredes, las zonas que se muestran en las imágenes indican que la estructura mesoporosa ordenada no fue afectada del todo. Sin embargo, se observa una mayor cantidad de zonas de sílice amorfa donde la estructura mesoporosa no se conservó. Las imágenes de campo oscuro tienen la finalidad de resaltar las partículas de Pt (partículas brillantes). El electrocatalizador M-20 muestra una alta dispersión de la fase activa y tamaño de partícula del orden de 3.5 nm. En base a estas micrografías, se realizó un análisis estadístico de la distribución de tamaño de partícula, tomando en cuenta cerca de 1000 partículas. En la figura 3.25 se puede apreciar un histograma con los resultados obtenidos.

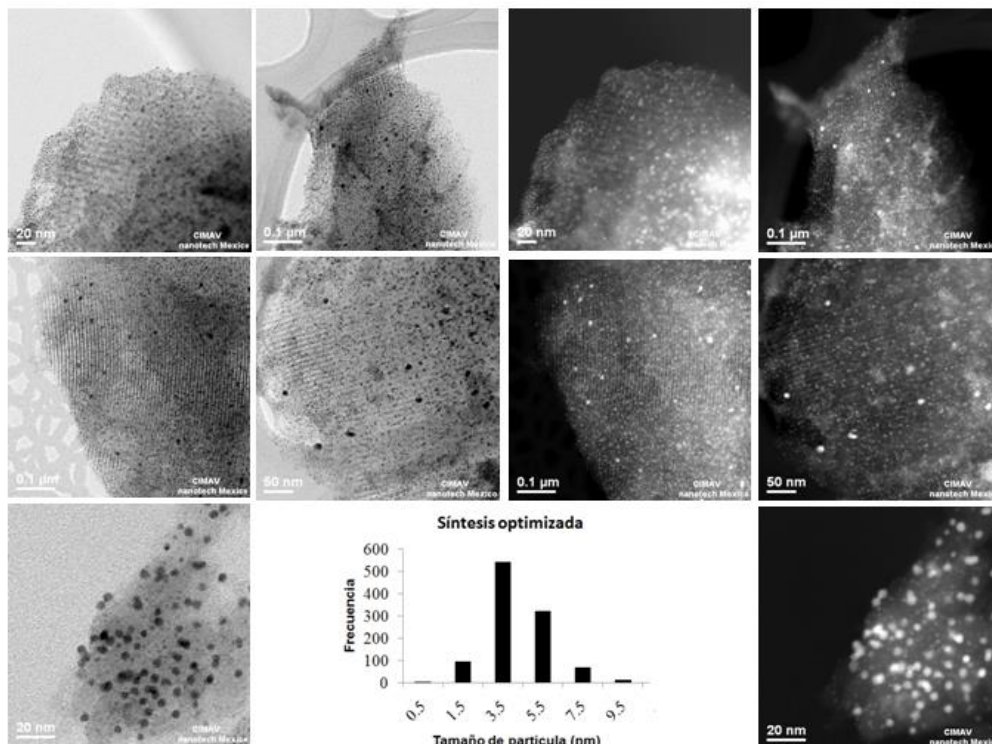


Figura 3.24. Imágenes SEM-FE en campo claro (izquierda) y campo oscuro (derecha) del electrocatalizador M-20. Histograma del análisis estadístico de tamaño de partícula obtenido para este material.

En general se puede afirmar que bajo las condiciones optimizadas de síntesis se logró la obtención de un electrocatalizador con alta carga de platino (29.73 %), alta dispersión y distribución homogénea de la fase activa, reducción en el tamaño de partícula de entre 10-26 nm que se obtuvo anteriormente a 3.5 nm, el soporte conserva su estructura mesoporosa ordenada de acuerdo con el patrón de difracción obtenido a bajos ángulos y alta área superficial (353 m²/g). El valor de CE mejoro para este material dos órdenes de magnitud (2.79x10⁻⁴ S/cm) con respecto al del puro soporte M-1 (3.67x10⁻⁶ S/cm). Sin embargo, la CI mostro un decremento de tres órdenes de magnitud (2.41x10⁻⁹ S/cm) con respecto al soporte M-1 (3.66x10⁻⁶ S/cm). El material M-20 con este conjunto de características promete ser un buen candidato como electrocatalizador para celdas de combustible. Se dará paso ahora, a la última sección de este análisis, en donde se presentan los resultados de la caracterización electroquímica hecha a este material.

3.3.3. Caracterización electroquímica.

La figura 3.26 muestra las dos curvas VC obtenidos para el material M-20, en estas curvas no se observó el pico característico que indica que se está llevando a cabo la oxidación del hidrógeno sobre la superficie del Pt. Este resultado resulta sorprendente, ya que debido a la alta carga de Pt que tiene este material se esperaba obtener un buen desempeño en esta prueba. A manera de validar la prueba y descartar algún error experimental, la técnica de VC fue calibrada previa a la realización de estas mediciones. La calibración se realizó con un material patrón (20% Pt/C). El cual dio como resultado las curvas VC que se presentan en la figura 3.27. En estas curvas se aprecia claramente el pico de oxidación del hidrógeno, a partir del cual se determinó el AEA_{H₂}, un resultado promedio realizado en tres repeticiones da un AEA_{H₂} promedio de 77.07 m²/g. a través

de este resultado se descartó un posible error experimental al momento de llevar a cabo las mediciones.

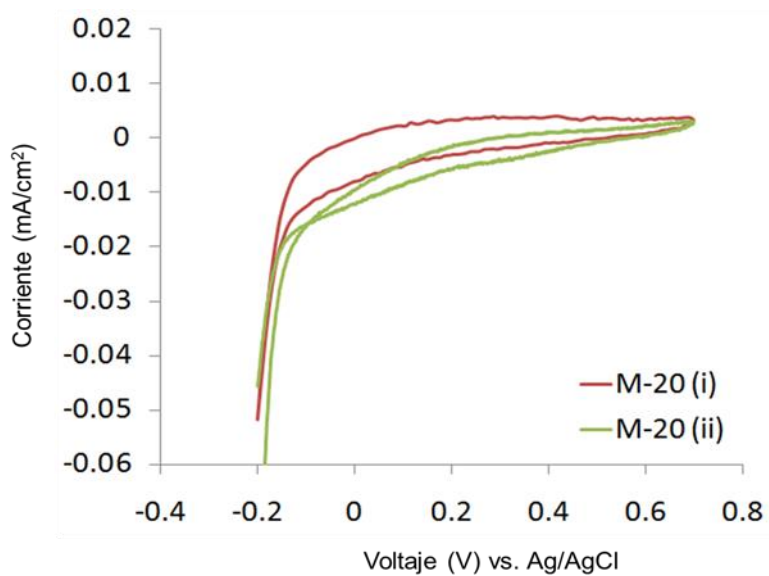


Figura 3.25. Curvas VC para el electrocatalizador M-20 (Dos repeticiones). Prueba hecha en media celda empleando como electrolito 0.5 M de H₂SO₄, ventana de potencial de -200 mV a 800 mV medido contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

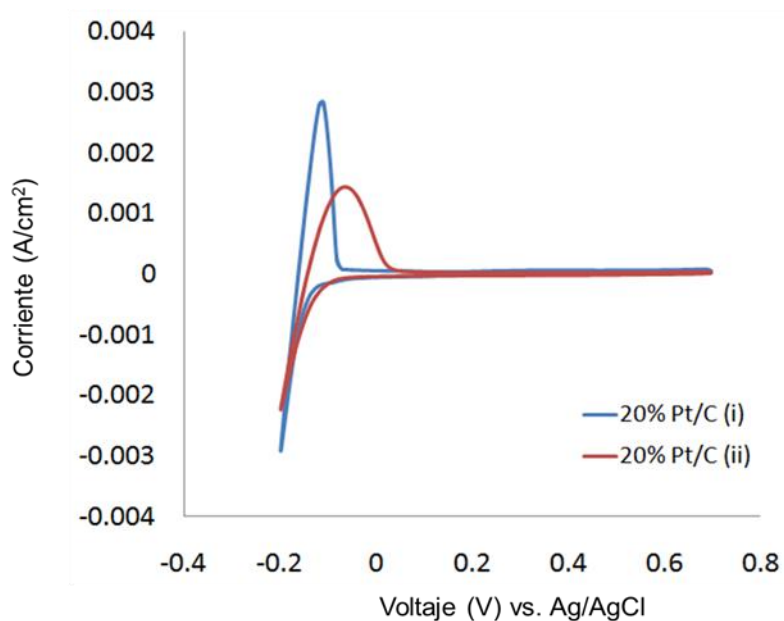


Figura 3.26. Curvas VC para el electrocatalizador patrón 20% Pt/C (Dos repeticiones). Prueba hecha en media celda empleando como electrolito 0.5 M de H₂SO₄, ventana de potencial de -200 mV a 800 mV medido contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Finalmente, este resultado indica que el Pt no está realizando la oxidación del hidrógeno, y esto se debe en buena medida a que no tiene contacto con la solución del electrolito al realizar las pruebas de VC, debido a que el soporte es de naturaleza hidrofóbica. La naturaleza hidrofóbica surge precisamente del tratamiento de funcionalización y reducción que se da a este material.

En la figura 3.28 se muestra una ilustración esquematizada de cómo se lleva a cabo la impregnación de Pt desde que se tiene el soporte M-1. Como primera etapa se muestra la pared del soporte M-1, en una segunda etapa este soporte recibe un tratamiento de hidratación a fin de originar grupos OH en las paredes que servirán como sitios de anclaje para la molécula funcionalizadora. En una tercera etapa se funcionaliza la pared con la molécula de Cloruro de *N*-trimetoxisililpropil-*N,N,N*-trimetilamonio.

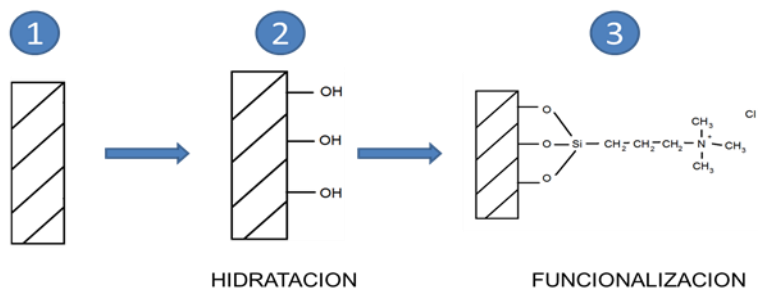


Figura 3.27. Hidratación y funcionalización del soporte de partida M-1.

Cuando el soporte está funcionalizado, el siguiente paso fue la impregnación, la cual se realizó poniendo en contacto el soporte con el precursor de platino mediante una solución de etanol, la impregnación se esquematiza en la figura 3.29.

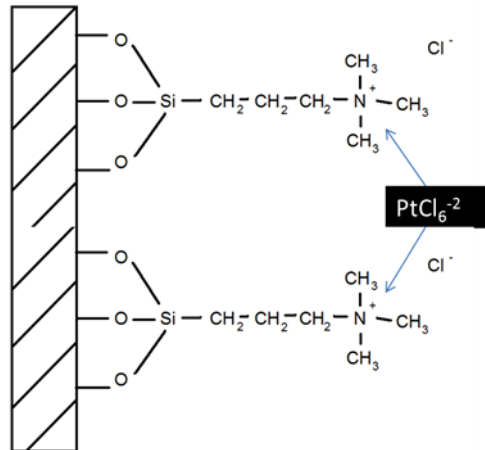


Figura 3.28. Ilustración esquemática de la impregnación de Pt realizada en el electrocatalizador optimizado M-20.

Posterior a este paso se realizó el tratamiento de reducción en flujo de hidrógeno a manera de que el platino quede en estado metálico y así pudiera actuar como catalizador. Este tratamiento se dio a 673 K, lo cual da como resultado un material con las características superficiales que se muestran en la figura 3.30. En esta figura se observa la presencia de cadenas de carbono de fuerte carácter hidrofóbico, las cuales están en contacto con las partículas de Pt. Se cree entonces que esta es la razón por la cual la prueba de VC no muestra actividad para este material pese a su alto contenido de platino. Ya que el electrolito no entra en contacto con el Pt presente en el electrocatalizador.

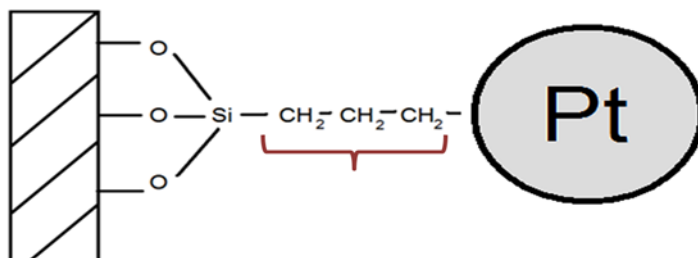


Figura 3.29. Esquema de las especies presentes en la superficie del material M-20, las cuales explican el carácter hidrofóbico de este material.

De acuerdo con los resultados expuestos en esta sección y a la explicación teórica expuesta anteriormente, la cual explica el desempeño nulo del electrocatalizador M-20 en la reacción de oxidación de hidrógeno. Se dará paso a las conclusiones de este trabajo, las cuales se presentan en el siguiente capítulo.

Capítulo 4: Conclusiones

En vista de los resultados presentados y de acuerdo a la discusión realizada en el capítulo anterior se pueden enumerar las siguientes conclusiones:

Se realizó con éxito la síntesis de diversos soportes: microporosos (zeolita FAU tipo X y Linde A) y materiales mesoporosos ordenados (MMO) basados en sílice, incorporando un dopante (Al o Sn) sin afectar las propiedades estructurales y texturales que hacen atractivos estos soportes. Eligiendo tras la caracterización de todos los soportes el material ST3 (Sn:SBA-15).

Se realizó la síntesis de sistemas electrocatalizadores mono-metálico (Pt/ST3) y bimetálicos (Pt-Ru/ST3 y Pt-W/ST3) por dos vías diferentes: *in situ* y molienda mecánica. Encontrando que (i) el método de molienda mecánica afecta considerablemente las propiedades estructurales del soporte; sin embargo, hay que resaltar que es un área poco investigada en la preparación de electrocatalizadores para celdas de combustible y puede representar un área de oportunidad y, (ii) a través del método *in situ* se conservan propiedades atractivas como alta área superficial, estructura mesoporosa ordenada, resistencia a la corrosión, mejora en la CI y CE, sin embargo la dispersión la fase activa no es homogénea y el tamaño de partícula se considera grande para la aplicación deseada (4-22nm).

El material final que se obtuvo tras la optimización del método de síntesis resultó ser un material con características muy atractivas para ser empleado en el área de catálisis en general, ya que

se trata de un catalizador con alta área superficial ($353 \text{ m}^2/\text{g}$), estructura mesoporosa ordenada, estrecha distribución de tamaño de poro (8.16 nm), dispersión de la fase activa homogénea y el tamaño de partícula $\approx 3 \text{ nm}$.

El mecanismo de síntesis de la SBA-15 permite la incorporación de metales como dopantes, mejorando la CI y CE del soporte sin afectar sus propiedades estructurales y texturales.

Se observó que al incorporar más de una especie metálica desde la síntesis del soporte (e.j. Pt-Sn) se favorece la formación de una aleación entre estos metales, afectando la CI y CE del soporte.

El bajo índice de incorporación en la fase activa tanto en el electrocatalizador mono-metálico como en los sistemas bimetálicos fue debido al método de incorporación (in situ) en el cual se observó un rendimiento máximo del 48% (equivalente a un 4.8% en peso de Pt soportado en SBA-15). Por tal motivo, si se desea elevar la carga de la fase activa se recomienda emplear un método alternativo (e. j. impregnación previa funcionalización del soporte).

El carácter hidrofóbico observado en el catalizador optimizado debe tratarse a fin de poder emplear este catalizador en sistemas acuosos. Ya que de acuerdo a los resultados presentados se trata de un catalizador muy prometedor debido a sus propiedades.

Capítulo 5: Artículos y congresos

Durante la realización de este trabajo de tesis se generaron los siguientes artículos:

Alonso-Lemus, I.; Verde-Gómez, Y.; Aguilar-Elguézabal, A.; Álvarez-Contreras, L. **2010**. *Metal Nanoparticles Supported on Al-MCM-41 via In Situ Aqueous Synthesis*. Journal of Nanomaterials 2010, No. 302898, pp(8). (Factor de impacto= 1.179)

Alonso-Lemus, I.; Verde-Gomez, Y.; Álvarez-Contreras, L. **2011**. *Platinum nanoparticles synthesis supported in mesoporous silica and its effect in MCM-41 lattice*. International Journal of Electrochemical Science. Status: Aceptado con correcciones menores. (Factor de impacto=2.175)

Alonso-Lemus, I.; Verde-Gómez, Y.; Álvarez-Contreras, L. **2011**. *Direct incorporation of Pt-Sn nanoparticles on Sn sites from SBA-15 modified*. Nanoletters. Status: Revision de los asesores.

Anguiano,D.I.; García, M.G.; Alonso-Lemus, I.; Alvarez-Contreras, L.; Verde, Y.; Bustos, E. **2011**. *Electrochemical detection of iron in a lixiviant solution of polluted soil using a modified glassy carbon electrode wih multiwall carbon nanotubes, polianiline and paltinum nanoparticles*. Electroanalysis. Status: Enviado y en espera de respuesta.

Producto de este trabajo fue expuesto en 6 congresos (4 internacionales y 2 nacionales):

Enero 2010 Korea. Presentación de poster. The 11th International Symposium on Eco-materials Processing and Design. “*Nanostructured electrocatalyst supported on mesostructured oxides applied in PEM fuel cells.*” Por: I. Alonso-Lemus, Y. Verde-Gómez and L. Alvarez-Contreras.

Octubre 2009, Viena, Austria. Presentación de Poster. 216^o Electrochemical Society International Meeting. “*Doped mesoporous materials as PEM fuel cells electrocatalyst support.*” I. Alonso-Lemus, Y. Verde-Gómez and L. Alvarez-Contreras

Junio 2009, Ensenada, Baja California, México. Presentación de poster. XI Congreso Mexicano de Catálisis. “*Electro-Catalizadores nanoestructurados de Pt/MCM-41 y su aplicación en Celdas de Combustible*”. I. Alonso-Lemus, A. Aguilar, Y. Verde y L. Alvarez-Contreras.

Enero 2009, CIMAV, Chihuahua, Chihuahua, Mexico. Participación oral. International Workshop for R&D Networking among Korea and Mexico In Eco-Materials Processing. “*Synthesis and characterization of Pt/MCM41 for use in anode PEM fuel cells*”. I. Alonso-Lemus, L. Álvarez-Contreras*.

Septiembre 2008, Sevilla, España. Participación Oral. 59^o Anual Meeting of International Society of Electrochemistry. “*Synthesis and characterization of Pt/MCM-41 for use in anode PEM fuel cells*”. I. Alonso-Lemus, Y. Verde-Gomez, and L. Alvarez-Contreras.

Mayo 2008. Puebla, México. Presentación de poster. VII Taller Nacional de Estudiantes de Posgrado de Física y Ciencia de Materiales. “*M/MCM-41 como soporte de electrocatalizadores para uso en celdas de combustible. M= Pt, Ru, Pd y W*”. I. Alonso-Lemus¹, L. Álvarez-Contreras¹, Y. Verde-Gómez².

Adicionalmente se realizó una estancia de investigación en el extranjero:

Julio-Octubre 2009. Electrochemical Engineering Research Laboratory (EERL) Universidad de Ohio. Athens, OH, Estados Unidos.

Capítulo 6: Bibliografía

- Aguilar-Elguézabal, A.; Antúnez, W.; Alonso, G.; Paraguay-Delgado, F., Espinosa, F.; Miki-Yoshida M. **2006**. *Study of carbon nanotubes synthesys by spray pyrolysis and model of growth*. *Diamond Related Mater* 15:1329-1335.
- Alonso-Lemus, I.; Verde-Gómez, Y.; Aguilar-Elguézabal, A.; Álvarez-Contreras, L. **2010**. *Metal Nanoparticles Supported on Al-MCM-41 via In Situ Aqueous Synthesis*. *Journal of nanomaterials* 2010, No. 302898, pp(8).
- Antolini, E. **2007**. *Catalysts for direct ethanol fuel cells*. *Journal of Power Sources* 170:1–12
- Antolini, E. **2009**. *Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental* 88:1–24.
- Antolini, E. **2010**. *Composite materials: An emerging class of fuel cell catalyst supports*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100:413-426
- Antolini, E., Gonzalez, E.R., **2009**. *Ceramics materials as support for low-temperature fuel cells catalyst*. *Solid State Ionics* 180: 746–763.
- Antolini, E.; Passos, R.R.; Ticianelli, E.A. **2002**. *Effects of the carbon powder characteristics in the cathode gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells*. *Journal of Power Sources* 109:477-482.
- Arbizzani, C.; Beninati, S.; Manfredari, E.; Soavi, F.; Mastragostino, M. **2007**. *Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes*. *Journal of Power Sources* 172:578-586.
- Azami, T.; Kasuya, D.; Yuge, R.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Yoshitake, T.; Yoshitake, T.; Kubo, Y. **2008**. *Large-scale production of single-wall carbon nanohorns with high purity*. *Journal of Physical Chemistry C* 112:1330–1334.
- Babić, B.M.; Vračar, Lj.M.; Radmilović, V.; Krstajić, N.V. **2006**. *Carbon cryogel as support of platinum nao sized electrocatalyst for hydrogen oxidation reaction*. *Electrochimica Acta* 51: 3820-3826.
- Bagshaw, S.A.; Proutzet, E.; Pinnavaia, T.J. **1995**. *Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants*. *Science* 269:1242-1244.
- Baur, W.H. 1964. On the cation and water position in faujasites. *American Mineralogist* 49:697-704.
- Barias, O.A.; Holmen, A.; Blekkan, E.A. 1996. Propane Dehydrogenation over Supported Pt and Pt–Sn Catalysts: Catalyst Preparation, Characterization, and Activity Measurements. *Journal of Catalysis* 158:1-12.

- Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. **1951**. *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society 73:373-380.
- Beaz, G. **1991**. En: Trost BM, Fleming I (Eds). *Comprehensive organic synthesis*. Pergamon, Oxford, vol 6, pp. 323.
- Beck, J.S.; Chu, C.T.-W.; Johnson, I.D.; Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.W. **1991**. *Synthetic mesoporous crystalline material*. WO Patent 91/11390, Estados Unidos.
- Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Shlenker, J.L. **1992**. *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. Journal of American Chemical Society. 114:10834-10843.
- Bekyarova, E.; Itkis, M.E.; Cabrera, N.; Zhao, B.; Yu, A.; Gao, J.; Haddon, R.C. **2005**. *Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Networks*. Journal of American Chemical Society. 127:5990-5995.
- Bergerhoff, G.; Baur, W.H.; Nowacki, W. **1958**. *Über die Kristallstrukturen des Faujasits*. N. Jb. Miner. Mh., pp. 193-200.
- Bevers, D.; Wagner, N.; Bradke, M. **1998**. *Innovative production procedure for low cost PEFC electrodes membrane structure*. International Journal of Hydrogen Energy 23:57-63.
- Bhange, P.; Bhange, D. S.; Pradhan, S.; Ramaswamy, V. 2011. *Direct synthesis of well-ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity*. Applied Catalysis A: General 400: 176–184
- Bisio, C.; Fajerweg, K.; Martra, G.; Massiani, P. **2007**. *Investigation of co-hosted basic and metal nanoparticles in Pt/Cs-BEA zeolites*. Catalysis Today 124:36–42.
- Bockris, J.OM. **2002**. *The origin of ideas on a hydrogen economy and its solution to the decay of the environment*. International Journal of Hydrogen Energy 27:731–40.
- Breck, D.W.; Eversole, W.G.; Milton, R.M.; Reed, T.B.; Thomas, J.M. **1956**. *Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A*. Journal of the American Chemical Society 78:5963-5971.
- Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. **1938**, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society 60:309-319.
- Calvillo, L.; Lazaro, M.J.; Garcya-Bordeje, E.; Moliner, R.; Cabot, P.L.; Esparbe, I.; Pastor, E.; Quintana, J.J. **2007**. *Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells*. Journal of Power Sources 169:59-64.
- Carrettel, L.; Friedrich, K.A.; Stimming, U. **2003**. En: Wiley online library. *Fuel cells—fundamentals and applications*. Chichester, UK. pp. 13.
- Chen, X.; Zhang, S.; Dikin, D.A.; Ding, W.; Ruoff, E.S.; Pan, L.; Nakayama, Y. **2003**. *Mechanics of a Carbon Nanocoil*. Nano Letters 3:1299-1304.

- Chen, Z.; Qiu, X.; Lu, B.; Zhang, S.; Zhu, W.; Chen, L. 2005. *Synthesis of hydrous ruthenium oxide supported platinum catalysts for direct methanol fuel cells* *Electrochemistry Communications* 7:593-596.
- Chhina, H.; Campbell, S.; Kesler, O. **2006**. *An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells*. *Journal of Power Sources* 161:893-900.
- Chiola, V.; Ritsko, J.E.; Vanderpool, C.D. **1971**. *Process for producing low-bulk density silica*. Patente No. 3556725, Estados Unidos.
- Coker, E.N.; Steen, W.A.; Miller, J.T.; Kropf, A.J.; Miller, J.E. **2007**. *Nanostructured Pt/C electrocatalysts with high platinum dispersions through zeolite-templating*. *Microporous and Mesoporous Materials* 101:440-444.
- Coloma, C.; Sepulveda-Escribano, A.; Fierro, J.L.; Rodriguez-Reinoso, F. **1994**. *Preparation of Platinum Supported on Pregraphitized Carbon Blacks*. *Langmuir* 10:750-755.
- Cortright R.D., Dumesic J.A. **1994**. *Microcalorimetric, Spectroscopic, and Kinetic Studies of Silica Supported Pt and Pt/Sn Catalysts for Isobutane Dehydrogenation*. *Journal of Catalysis* 148, 771-778.
- Coutanceau, C.; Croissant, M.J.; Napporn, T.; Lamy, C. **2000**. *Electrocatalytic reduction of dioxygen at platinum particles dispersed in a polyaniline film* *Electrochimica Acta* 46:579-588.
- Croissant, M.J.; Napporn, T.; Leger, J.-M.; Lamy, C. **1998**. *Electrocatalytic oxidation of hydrogen at platinum-modified polyaniline electrodes*. *Electrochimica Acta* 43:2447-2457.
- Cui, X.; Zin, W.C.; Cho, W.J.; Ha, C.S. **2005**. *Nonionic triblock copolymer synthesis of SBA-15 above the isoelectric point of silica (pH=2-5)*. *Materials Letters* 59:2257-2261.
- Daenen, M.; de Fouw, R.D.; Hamers, B.; Janssen, P.G.A.; Schouteden, K.; Veld, M.A.J. **2003**. En: *Chemical Engineering and Chemistry and Applied Physics departments from the Eindhoven University of Technology. The Wondrous World of Carbon Nanotubes*. Eindhoven, Netherlands, pp. 22.
- Dai, H. **2001**. En: M.S. Dresselhouse, G. Dresselhouse, P. Avouris (Eds.), *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Application*, Springer, New York, pp. 29.
- DAVIS, M.; SALKLARRIAGA, E. C.; MONTES, C.; GARCES, J.; CROWDER, C. **1988**. *A MOLECULAR SIEVE WITH EIGHTEEN-MEMBERED RINGS*. *NATURE* 331:698-699.
- Derbyshire, F.J.; de Beer, V.H.J.; Abotsi, G.M.K.; Scaroni, A.W.; Solar, J.M.; Skrovanek, D.J. **1986**. *The influence of surface functionality on the activity of carbon-supported catalysts*. *Applied Catalysis*. 27:117-131.
- Dickinson, A.J.; Carrette, L.P.L.; Collins, J.A.; Friedrich, K.A.; Stimming, U. **2002**. *Preparation of a Pt/Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications*. *Electrochimica. Acta* 47:3733-3739.

- Di Renzo, F.; Cambon, H.; Dutartre, R. **1997**. *A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica*. *Microporous Materials*, 10:283-286.
- European Comision. **2006**. *Biofuels in the European Union. A vision for 2030 and beyond*. A Final report of the Biofuels Research Advisory Council. ec.europa.eu/research/energy/pdf/biofuels_vision_2030_en.pdf
- EBBESEN, T.W.; AJAYAN, P.M. **1992**. *LARGE-SCALE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES*. *NATURE* 358:220-222.
- Eimer, G.A.; Pierella, L.B.; Monti, G.A.; Anunziata, O.A. **2003**. *Preparation and characterization of aluminium – containing MCM-41* *Catalysis Communications*. 4:118-123.
- Ellis, M.W., Von Spakovsky, M.R., Nelson, D.J. **2001**, *Fuel cell systems: efficient, flexible energy conversion for the 21st century*. *Proceedings of the IEEE*. 89:1808–1818.
- Epstein, A. **2007**. *Conducting Polymers: Electrical Conductivity*. En: SpringerLinks (eds). *Physical Properties of Polymers Handbook*. Capitulo 46, Columbus OH, pp. 725-755.
- Eswaramoorthy, M.; Sen, R.; Rao, C.N.R. **1999**. *A study of micropores in single-walled carbon nanotubes by the adsorption of gases and vapors*. *Chemical Physics Letters* 304:207-210.
- Fan, J.; Yu, C.; Gao, F.; Lei, J.; Tian, B.; Wang, L.; Luo, Q.; Tu, B.; Zhou, W.; Zhao, D. **2003**. *Cubic Mesoporous Silica with Large Controllable Entrance Sizes and Advanced Adsorption Properties*. *Angewandte Chemie International Edition* 42:3146-3150.
- Fariás, D. **2008**. *Catálisis Heterogénea*. *Revista Ciencia Hoy*, en línea. Volumen 18, No. 105. pp. 46. <http://www.cienciahoy.org.ar/ln/hoy105/catalisis.htm>
- Fedkiw, P.; Her, W. **1989**. *An impregnation method to prepare electrodes on Nafion SPE*. *Journal of Electrochemical Society* 136:899-900.
- Fischer, A.E.; Swain, G.M. **2005**. *Preparation and characterization of Boron-Doped Diamond powder*. *Journal of Electrochemical Society*. 152:B369.
- Friedrich, K.A.; Geysers, L.P.; Dickinson, A.J.; Stimming, U. **2002**. *Fundamental aspects in electrocatalysis: from the reactivity of single-crystals to fuel cell electrocatalysts*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 524/525:261–272.
- Fuentes, S.; Díaz, G. **1997**. *Catálisis Heterogénea*. En: *Fondo de Cultura Económica (eds). Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?*. Picacho-Ajusco, México.
- Galarneau, A.; Cambon, H.; Renzo, F.D.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. **2003**. *Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis*. *New Journal of Chemistry* 27:73-80.
- Gallezot, P.; Chaumet, S.; Perrard, A.; Isnard, P. **1997**. *Catalytic Wet Air Oxidation of Acetic Acid on Carbon-Supported Ruthenium Catalysts*. *Journal of Catalysis* 168:104-109.
- Ganesan, R.; Ham, D.J.; Lee, J.S. **2007**. *Platinized mesoporous tungsten carbide for electrochemical methanol oxidation* *Electrochemistry Communications*. 9:2576-2579.

- Garetto, T.F.; Rincón, E.; Apesteguía, C.R. **2007**. *The origin of the enhanced activity of Pt/zeolites for combustion of C2–C4 alkanes*. Applied Catalysis B: Environmental 73:65–72
- Gramlich, V.; Meier, W.M. **1971**. *The crystal structure of hydrated NaA: a detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure*. Zeitschrift für Kristallographie 133:134-149.
- Graziano, W., **2003**. *El problema del petróleo. Hitler gana la guerra*. Editorial Sudamerica. Buenos Aires, Argentina. Pp 22-33.
- Gottesfeld, S.; Zawodzinski, T. **1997**. *Polymer electrolyte fuel cells*. Advances in Electrochemical Science and Engineering 5:195-301.
- Guerrero-Ruiz, A.; Badenes, P.; Rodriguez-Ramos, I. **1998**. *Study of some factors affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalysts*. Applied Catalysis A: General 173:313-321.
- Gulzow, E.; Shulze, M.; Wagner, N.; Kaz, T.; Reissner, R.; Steinhilber, G.; Schneider, A. **2000**. *Dry layer preparation and characterization of polymer electrolyte fuel cell components*. Journal of Power Sources 86:352-362.
- Gustavsson, M.; Ekstrom, H.; Hanarp, P.; Eurenus, L.; Lindbergh, G.; Olsson, E.; Kasemo, B. **2007**. *Thin film Pt/TiO₂ catalysts for the polymer electrolyte fuel cell*. Journal of Power Sources 163:671-678.
- Ham, D.J.; Kim, Y.K.; Han, S.H.; Lee, J.S. **2008**. *Pt/WC as an anode catalyst for PEMFC: Activity and CO tolerance*. Catalysis Today 132:117-122.
- Hanisch, C. **1999**. *Powering Tomorrow's Cars*. Environmental Science and Technology News. November 1. 458A-462A.
- Hatchett, D.W.; Wijeratne, R.; Kinyanjui, J.M. **2006**. *Reduction of PtCl₂⁻⁶ and PtCl₂⁻⁴ in polyaniline: Catalytic oxidation of methanol at morphologically different composites*. Journal of Electroanalytical Chemistry 593:203-210.
- Hyeon, T.H.; Han, S.J.; Sung, Y.E.; Park, K.W.; Kim, Y.W. **2003**. *High-Performance Direct Methanol Fuel Cell Electrodes using Solid-Phase-Synthesized Carbon Nanocoils*. Angewandte Chemie International Edition 42:4352-4356.
- Iijima, S. **1991**. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature 354:56–58.
- Imperor-Clerc, M.; Davidson, P.; Davidson, A. **2000**. *Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers*. Journal of American Chemical Society. 122:11925-11933.
- International Energy Agency. **2010**. *Key World Energy Statistics*. Energy Statistics Division of the IEA. Paris, Francia. pp 6-11.
- Ioroi, T.; Senoh, H.; Yamazaki, S.; Siroma, Z.; Fujiwara, N.; Yasuda, K. **2008**. *Stability of Corrosion-Resistant Magnéli-Phase Ti₄O₇-Supported PEMFC Catalysts at High Potentials*. Journal of Electrochemical Society. 155:B321-B326.

- Ioroi, T.; Siroma, Z.; Fujiwara, N.; Yamazaki, S.; Yasuda, K. **2005**. *Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells*. *Electrochemistry Communications*. 7:183.
- Janssen, A.H.; Koster, A. J.; de Jong, K. P. **2001**. *Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observations of Mesopores in Dealuminated Zeolite Y* *Angewandte Chemie International Edition* 40:1102-1104.
- Jun, S.; Joo, S.H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. **2000**. *Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure*. *Journal of American Chemical Society* 122:10712-10713.
- Kim, S.; Park, S.J. **2006**. *Effects of chemical treatment of carbon supports on electrochemical behaviors for platinum catalysts of fuel cells*. *Journal of Power Sources* 159:42-45.
- Kim, S.; Park, S.J. **2007**. *Effect of acid/base treatment to carbon blacks on preparation of carbon-supported platinum nanoclusters*. *Electrochimica Acta* 52:3013-3021.
- Kim, S.I.; Yamamoto, T.; Endo, A.; Ohmori, T.; Nakaiwa, M. 2006. Influence of nonionic surfactant concentration on physical characteristics of resorcinol-formaldehyde carbon cryogel microspheres. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 12:484-488.
- Kim, T.; Takahashi, M.; Nagai, M.; Kobayashi K. **2004**. *Preparation and characterization of carbon supported Pt and PtRu alloy catalysts reduced by alcohol for polymer electrolyte fuel cell*. *Electrochimica Acta* 50:817–821.
- Kinoshita, K.; Stonehart, P. **1977**, En: J. O'M. Bockris, B. E. Conway (Eds). *Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 12*, Plenum Press (New York).
- Kirk-Othmer. **1997**. En Wiley Online Library (Eds). *Encyclopedia of Chemical Technology* vol. 26, Wiley, New York.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.0914201802011026.a01.pub2/abstract>
- Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. **1992**. *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. *Nature* 359:710-712.
- Kruk, M.; Jaroniec M.; Sayari A. **1997**. *Adsorption Study of Surface and Structural Properties of MCM-41 Materials of Different Pore Sizes*. *Journal of Physical Chemistry. B* 101:583-589
- Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. **1999**, *Relations between Pore Structure Parameters and Their Implications for Characterization of MCM-41 Using Gas Adsorption and X-ray Diffraction*. *Chemistry of Materials*. 11, 492-500.
- Krungleviciute, V.; Migone, A.D.; Pepka, M. **2009**. *Characterization of single-walled carbon nanohorns using neon adsorption isotherms*. *Carbon* 47:769–774.
- Kuhl, G.H., **1987**. *Crystallization of Low-Silica Faujasite (SiO₂/ Al₂O₃»2.0)*. *Zeolites*, 7, 451–457.

- Kumar, M.S.; Hammer, N.; Ronning, M.; Holmen, A.; Chen, D.; Walmsley, J.C.; Oye, G. **2009**. *The nature of active chromium species in Cr-catalysts for dehydrogenation of propane: New insights by a comprehensive spectroscopic study*. Journal of Catalysis. 261:116-128.
- Kumar, M.S.; Perez-Ramirez, J.; Debbagh, M.N.; Smarsly, B.; Bentrup, U.; Bruckner, A. **2006**. *Evidence of the vital role of the pore network on various catalytic conversions of N₂O over Fe-silicalite and Fe-SBA-15 with the same iron constitution*. Applied Catalysis B, 62:244-254.
- Lasch, K.; Hayn, G.; Jorissen, L.; Garche, J.; Besenhardt, O. **2002**. *Mixed conducting catalyst support materials for the direct methanol fuel cell*. Journal of Power Sources 105:305–310.
- Lastoskie, C.; Gubbins, K. E.; Quirke, N. **1993**. *Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach*. Journal of Physical Chemistry. 97: 4786-4796.
- Lattin, W.C.; Utgikar, V.P. **2007**. *Transition to hydrogen economy in the United States: A 2006 status report*. International Journal of Hydrogen Energy 32:3230–3237.
- Lazar, K.; Szeleczky, A.M.; Mal, N.K.; Ramaswamy, A.V. **1997**. *In situ Sn-Mössbauer spectroscopy study on MFI, MEL and MTW tin silicates*. Zeolites 19:123-127.
- Lee, K.-S.; Park, I.-S.; Cho, Y.-H.; Jung, D.-S.; Jung, N.; Park, H.-Y.; Sung, Y.-E. **2008**. *Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells*. Journal of Catalysis 258:143-152.
- Lefebvre, M.; Qi, Z.; Pickup, P.G. **1999**. *Electronically Conducting Proton Exchange Polymers as Catalyst Supports for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Electrocatalysis of Oxygen Reduction, Hydrogen Oxidation, and Methanol Oxidation*. Journal of Electrochemical Society 146:2054-2058.
- Li, Y.; Feng, Z.; Lian, Y.; Sun, K.; Zhang, L.; Jia, G.; Yang, Q.; Li, C. **2005**. *Direct synthesis of highly ordered Fe-SBA-15 mesoporous materials under weak acidic conditions*. Microporous and Mesoporous Materials 84:41-49.
- Li, W.; Liang, C.; Zhou, W.; Qiu, J.; Li, H.; Sun, G.; Xin, Q. **2004**. *Homogeneous and controllable Pt particles deposited on multi-wall carbon nanotubes as cathode catalyst for direct methanol fuel cells*. Carbon 42:436-439.
- Liu, H.; Song, C.; Zhang, L.; Zang, J.; Wang, H.; Wilkinson, D. **2006**. *A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell*. Journal of Power Sources 155:95-110.
- Liu, Z.; Ling, X.; Lee, J.; Su, X.; Gan, L.M. **2003**. *Nanosized Pt and PtRu colloids as precursors for direct methanol fuel cell catalysts*. Journal of Materials Chemistry 13:3049–3052.
- Liu, Z.L.; Lin, X.H.; Lee, J.Y.; Zhang, W.D.; Han, M.; Gan, L.M. **2002**. *Preparation and Characterization of Platinum-Based Electrocatalysts on Multiwalled Carbon Nanotubes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Langmuir 18:4054-4060.

- Long, J.W.; Stroud, R.M.; Swider-Lyons, K.E.; Rolison, D.R. **2000**. *How To Make Electrocatalysts More Active for Direct Methanol Oxidation – Avoid PtRu Bimetallic Alloys!*. Journal of Physical Chemistry. B 104: 9772-9776.
- Luan, Z.; Maes, E. M.; van der Heide, P. W. A.; Zhao, D.; Czernuszewicz, R. S.; Kevan, L. **1999**. *Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15*. Chemistry of Materials 11:3680-3686.
- Lukens, W. W.; Schmidt-Winkel, P.; Zhao, D.; Feng, J.; Stucky, G. D. **1999**. *Evaluating Pore Sizes in Mesoporous Materials: A Simplified Standard Adsorption Method and a Simplified Broekhoff-de Boer Method*. Langmuir 15, 5403-5409.
- Maiyalagan, T.; Viswanathan, B. **2008**. *Catalytic activity of platinum/tungsten oxide nanorod electrodes towards electro-oxidation of methanol*. Journal of Power Sources 175:789–793.
- Maiyalagan, T.; Viswanathan, B.; Varadaraju, U.V. **2005**. *Nitrogen containing carbon nanotubes as supports for Pt – Alternate anodes for fuel cell applications*. Electrochemistry Communications 7:905-912.
- Marie, J.; Berthon-Fabry, S.; Chatenet, M.; Chainet, E.; Pirard, R.; Cornet, N.; Achard, P. **2007**. *Platinum supported on resorcinol–formaldehyde based carbon aerogels for PEMFC electrodes: Influence of the carbon support on electrocatalytic properties*. Journal of Applied Electrochemistry 37:147-153.
- Martínez-Millán, W.; Toledano-Thompson, T.; Arriaga, L.G.; Smit M. A. **2009**. *Characterization of composite materials of electroconductive polymer and cobalt as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction*. International Journal of Hydrogen Energy 34:694–702.
- Matsubayashi, T.; Hamada, A.; Taniguchi, S.; Miyake, Y.; Saito, T. **1994**. En: Proceedings of the Fuel Cell-Program and Abstracts on the Development of the High Performance Electrode for PEFC. Pp. 581-584.
- Matsumoto, T.; Komatsu, T.; Arai, K.; Yamazaki, T.; Kijima, M.; Shimizu, H. **2004**. *Reduction of Pt usage in fuel cell electrocatalyst with carbon nanotube electrodes*. Chemical Communications. 840-842.
- McBreen, J.; Olender, H.; Srinivasan, S.; Kordesch, K.; **1981**. *Carbon supports for phosphoric acid fuel cell electrocatalysts : alternative materials and methods of evaluation*. Journal of Applied Electrochemistry 11:787-796.
- Mc Dowall, W.; Eames, M. **2007**. *Towards a sustainable hydrogen economy: A multi-criteria sustainability appraisal of competing hydrogen futures*. International Journal of Hydrogen Energy 32:4611 – 4626.
- Melosh, N. A.; Lipic, P.; Bates, F. S.; Wudl, F.; Stucky, G. D.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F. **1999**. *Molecular and Mesoscopic Structures of Transparent Block Copolymer–Silica Monoliths*. Macromolecules, 32, 4332-4342.
- Meng, H.; Shen, P.K. **2005**. *Tungsten Carbide Nanocrystal Promoted Pt/C Electrocatalysts for Oxygen Reduction*. Journal of Physical Chemistry B 109:22705-22709.

- Miguel, S.R.; Scelza, O.A.; Roman-Martinez, M.C.; Lecea, C.S.M.; Cazorla-Amoros, Linares-Solano, D.A. **1998**. *States of Pt in Pt/C catalyst precursors after impregnation, drying and reduction steps*. Applied Catalysis A: General 170:93-103.
- Miyazakia, K.; Abea, T.; Nishioa, K.; Nakanishi, H.; Ogumia, Z. 2010. *Use of layered double hydroxides to improve the triple phase boundary in anion-exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources 195:6500–6503.
- Morris, D.; Dou, Y.; Rebane, J.; Mitchell, C.E.J.; Egdell, R.G. **2000**. *Photoemission and STM study of the electronic structure of Nb-doped TiO₂*. Physical Review B 61:13445-13457.
- Neergat, M.; Leveratto, D.; Stimming, U. **2002**. *Catalysis for Direct Methanol Fuel Cells*. Fuel Cells 2:25–30.
- Neri, G.; Rizzo, G.; Arico, A.S.; Crisafulli, C.; De Luca, L.; Donato, A.; Musolino, M.G.; Pietropalo, R. **2007**. *One-pot synthesis of naturanol from a-pinene oxide on bifunctional Pt-Sn/SiO₂ heterogeneous catalysts Part I: The catalytic system*. Applied Catalysis A: General. 325:15-24.
- Nikolaev, P.; Bronikowski, M.J.; Bradley, R.K.; Rohmund, F.; Colbert, D.T.; Smith, K.A.; Smalley, R.E. **1999**. *Gas-phase catalytic growth of singlewalled carbon nanotubes from carbon monoxide*. Chemical Physics Letters 313:91-97.
- Okada, O., Yokohama, K. **2001**. *Development of polymer electrolyte fuel cell cogeneration systems for residencial applications*. Fuel Cells. 1: 72-77.
- Pantea, D.; Darmstadt, H.; Kaliaguine, S.; Sümchen, L.; Roy, C. **2001**. *Electrical conductivity of thermal carbon blacks Influence of surface chemistry*. Carbon 39:1147-1158.
- Pillai, U.R.; Sahle-Demessie, E. **2004**. *Mesoporous iron phosphate as an active, selective and recyclable catalyst for the synthesis of nopol by Prins condensation*. Chemical Communicarions 826-827.
- Pinheiro, A.L.N.; Oliveira-Neto, A.; de Souza, E.C.; Perez, J.; Paganin, V.A.; Ticianelli, E.A.; González, E.R. **2003**. *Electrocatalysis on noble metal and nobel metal alloys dispersed on high surface area carbon*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems 6:1-8.
- Prabhuram, J.; Zhao, T.S.; Tang, Z.K.; Chen, R.; Liang, Z.X. **2006**. *Multiwalled Carbon Nanotube Supported PtRu for the Anode of Direct Methanol Fuel Cells*. Journal of Physical Chemistry B 110 5245-5252.
- Prado-Burguete, C.; Linares-Solano, A.; Rodriguez-Reinoso, F.; Lecea, C.S.M. **1989**. *The Effect of Oxygen Surface Groups of the Support on Platinum Dispersion in Pt/Carbon Catalysts*. Journal of Catalysis 115:98-106.
- Poh, C.K.; Lim, S.H.; Pan, H.; Lin, J.; Lee, J.Y. **2008**. *Citric acid functionalized carbon materials for fuel cell applications*. Journal of Power Sources 176:70–75.
- Pozio, A.; De Francesco, M.; Cemmi, A.; Cardellini, F.; Giorgi, L. **2002**, *Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry*. Journal of Power Sources 105, 13-19.

- Raghuvver, V.; Manthiram, A. **2004**. *Mesoporous Carbon with Larger Pore Diameter as an Electrocatalyst Support for Methanol Oxidation*. *Electrochemical and Solid-State Letters* 7:A336-A339.
- Rajeswari, J.; Viswanathan, B.; Varadarajan, T.K. **2007**. *Tungsten trioxide nanorods as supports for platinum in methanol oxidation*. *Materials Chemistry and Physics* 106:168-174.
- Ramaswamy, V.; Shah, P.; Lazar, K.; Ramaswamy, A.V. **2008**. *Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Sn-SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves*. *Catalysis Surveys from Asia* 12:283–309.
- Ravikovitch, P. I.; Domhnaill, S. C. O.; Neimark, A. V.; Schüth, F.; Unger, K. K. **1995**. *Capillary Hysteresis in Nanopores: Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41*. *Langmuir* 11, 4765-4772.
- Reed, T.B; Breck D.W. **1956**. *Crystalline Zeolites. II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A*. *Journal of American Chemical Society* 78:5972-5977.
- Ribeiro Carrott, M.M.L.; Conceicao F.L.; Lopes, J.M.; Carrott, P.J.M.; Bernardes, C.; Rocha, J.; Ramoa Ribeiro, F. **2006**. *Comparative study of Al-MCM materials prepared at room temperature with different aluminium sources and by some hydrothermal methods*. *Microporous and Mesoporous Materials* 92:270–285
- Richard, D.; Gallezot, P.; Neibecker, D.; Tkatchenko, I. **1989**. *Characterization and selectivity in cinnamaldehyde hydrogenation on graphite-supported platinum catalysts prepared from a zero-valent platinum complex*. *Catalysis Today* 6:171-179.
- Roman-Martinez, M.C.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A.; Lecea, C.S.M.; Yamashita, H.; Anpo, M. **1995**. *Metal support interactions in Pt/C catalyst influence of the support surface chemistry and the metal precursor*. *Carbon* 33:3-13.
- Ryoo, R.; Joo, S.H.; Jun, S. **1999**. *Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation*. *Journal of Physics Chemistry B* 103:7743-7746.
- Sancho, T.; Soler, J.; Pina, M.P. **2007**. *Conductivity in zeolite–polymer composite membranes for PEMFCs*. *Journal of Power Sources* 169:92–97.
- Sano, N.; Ukita, S. **2006**. *One-step synthesis of Pt-supported carbon nanohorns for fuel cell electrode by arc plasma in liquid nitrogen*. *Materials Chemistry and Physics*. 99:447-450.
- Santos, A.L.; Profeti, D.; Olivi, P. **2005**. *Electrooxidation of methanol on Pt microparticles dispersed on SnO₂ thin films*. *Electrochimica Acta* 50:2615-2621.
- Shah, P.; Ramaswamy, A.V.; Lazar, K.; Ramaswamy, V. **2007**. *Direct hydrothermal synthesis of mesoporous Sn-SBA-15 materials under weak acidic conditions*. *Microporous and Mesoporous Materials* 100 (2007) 210–226.
- Seger, B.; Kongkanand, A.; Vinodgopal, K.; Kamat, P.V. **2008**. *Platinum dispersed on silica nanoparticle as electrocatalyst for PEM fuel cell*. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 621:198-204.

- Sepulveda-Escribano, A. F.; Coloma, C.; Rodriguez-Reinoso, F. **1998**. *Platinum catalysts supported on carbon blacks with different surface chemical properties*. Applied Catalysis A: General, 173:247-257.
- Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P. **2003**. *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. Applied Catalysis A: General 253:337-358.
- Sevilla, M.; Lota, G.; Fuertes, A.B. **2007**. *Saccharide-based graphitic carbon nanocoils as supports for PtRu nanoparticles for methanol electro-oxidation*. Journal of Power Sources 171:546-551.
- Sexton, B.A.; Hughes, A.E.; Forger, K. **1984**. *An X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Reaction Study of Pt-Sn Catalysts*. Journal of Catalysis 88:466-477.
- Shan, J.; Pickup, P.G. **2000**. *Characterization of polymer supported catalysts by cyclic voltammetry and rotating disk voltammetry*. Electrochimica Acta 46:119-125.
- Shioyama, H.; Honjo, K.; Kiuchi, M.; Yamada, Y.; Ueda, A.; Kurijama, N.; Kobayashi, T. **2006**. *C₂F₆ plasma treatment of a carbon support for a PEM fuel cell electrocatalyst*. Journal of Power Sources 161 (2006) 836–838.
- Shmidt, I.; Boisen, A.; Gustavsson, E.; Sàhl, K.; Pehrson, S.; Dahl, S.; Carlsson, A.; Jacobsen, C.J. H. **2001**. *Carbon Nanotube Templated Growth of Mesoporous Zeolite Single Crystals*. Chemistry of Materials 13:4416-4418.
- Shoeman, B.J.; Sterte, J.; Otterstedt, J.E. **1993**. *Synthesis and size tailoring of colloidal zeolite particles*. Journal of Chemical Society, Chemical Communications 994-995.
- Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscow, L.; Pierotti, R. A.; Rouque'rol, J.; Siemieniewska, T. **1985**. *REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. Pure and Applied Chemistry 57: 603-619.
- Sogaard, M.; Odgaard, M.; Skou, E. M. **2001**. *An improved method for the determination of the electrochemical active area of porous composite platinum electrodes*. Solid State Ionics 145:31-35.
- Song, W.; Li, G.; Grassian, V.H.; Larsen, S.C. **2005**. *Development of Improved Materials for Environmental Applications: Nanocrystalline NaY Zeolites*. Environmental Science and Technology 39:1214-1220.
- Srinivas S.T., Kanta Rao P. **1998** . *Synthesis, Characterization and Activity Studies of Carbon Supported Platinum Alloy Catalysts*. Journal of Catalysis 179:1-17.
- Srinivasan, S.; Ferreira, A.; Mosdale, R.; Mukerjee, S.; Kim, J.; Hirano, S.; Lee, S.; Buchi, F.; Appleby, A. **1994**. En: Proceedings of the fuel cells-Program and Abstracts on Proton Exchange Membrane Fuel Cells for Space and electric vehicle application. pp. 424-427.

- Storck, S.; Bretinger, H.; Maier, W. F. **1998**. *Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis*. Applied Catalysis A: General, 174, 137-146.
- Suh, D.J.; Park, T.J.; Ihm, S.K. **1993**. *Effect of surface oxygen groups of carbons supports on the characteristics of Pd/C catalysts*. Carbon 31:427-435.
- Suzuki, Y.; Ishihara, A.; Mitsushima, S.; Kamiya, N.; Ota, K. **2007**. *Sulfated-Zirconia as a Support of Pt Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Electrochemical Solid State Letters 10:B105-B107.
- Tanev, P.T.; Chibwe, M.; Pannavaia, T.J. **1994**. *Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds*. Nature 368:321-323.
- Tanev, P.T.; Pannavaia, T.J. **1995**. *A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves*. Science 267:865-867.
- Tao, X.Y.; Zhang, X.B.; Cheng, J.P.; Liu, F. **2007**. *Synthesis and characterization of Cu filled carbon nanohorns*. Materials Chemistry and Physics 104:210-214
- Tsakova, V. **2008**. *How to affect number, size, and location of metal particles deposited in conducting polymer layers*. Journal of Solid State Electrochemistry 12:1421-1434.
- Taylor, E.; Anderson, E.; Vilambi, N. **1992**. *Preparation of high platinum utilization gas diffusion electrode for proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Electrochemical Society 139:L45-L46.
- Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y.H.; Kim, S.G.; Rinzler, A.G.; Colbert, D.T.; Scuseria, G.E.; Tománek, D.; Fischer, J.E.; Smalley, R.E. **1996**. *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*. Science 273:483-487.
- Torres, G.C.; Jablonski, E.I.; Baronetti, G.T.; Castro, A.A.; de Miguel, S.R.; Scelza, O.A.; Blanco, M.D.; Pena-Jimenez, M.A.; Fierro, J.L.G. **1997**. *Effect of the carbon pre-treatment on the properties and performance for nitrobenzene hydrogenation of Pt/C catalysts*. Applied Catalysis A: General, 161:213-226.
- Turco, V. L. **2006**. *Structural and Dynamical Properties of Microheterogeneous Systems. Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems*. Springer-Verlag. Version disponible en línea a través de Knovel. http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2706&VerticalID=0
- Uchida, M.; Aoyama, Y.; Tanabe, M.; Yanagihara, N.; Eda, N.; Ohta, A. **1995**. *Influences of Both Carbon Supports and Heat-Treatment of Supported Catalyst on Electrochemical Oxidation of Methanol*. Journal of Electrochemical Society, 142:2572-2576.
- U.S. Department of Energy. **1999**. Fuel Cells. Opening New Frontiers in Power Generation. Office of Fossil Energy. Federal Energy Technology Center. March 1, Design News.

- Utsumi, S.; Uvita, K.; Kanoh, H.; Yudasaka, M.; Suenaga, K.; Iijima, S. **2006**. *Preparing a magnetically responsive single-wall carbon nanohorn colloid by anchoring magnetite nanoparticles*. Journal of Physic Chemistry B 110:7165–7170.
- Venuto, P.B; Habid Jr., E.T. 1979. En: Chemical Industries (Eds). Fluid Catalytic Cracking With Zeolite Catalysts, Marcel Dekker, New York, Basel, pp. 1566.
- Vidakovic, T.; Christov, M.; Sundmacher, K.; **2007**. *The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization*. Electrochimica Acta 52:5606–5613.
- Vinu, A.; Murugesan, V.; 2004. *Direct Synthesis and Spectroscopic Evidence of Framework Co(II) ions in SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves*. Chemical Letters 33:588.
- Vinu, A.; Murugesan, V.; Bohlmann, W.; Hartmann, M. **2004**. *An Optimized Procedure for the Synthesis of AISBA-15 with Large Pore Diameter and High Aluminum Content*. Journal of Physical Chemistry B, 108: 11496-11505.
- von Ballomoos, RD.; Harris, H.; Magee, J.S. 1997. En: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.) Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 1955.
- Vork, F.T.A.; Barendrecht, E. **1990**. *The reduction of dioxygen at polypyrrolemmodified electrodes with incorporated Pt Particles*. Electrochimica Acta 35:135.
- Wang, X.; Li, W.; Chen, Z.; Waje, M.; Yan, Y. **2006**. *Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell*. Journal of Power Sources 158:154–159.
- Wang X., Hsing I-Ming. **2002**. *Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta 47:2981- 2987.
- Wang X., Hsing I-Ming, Yue P.L. **2001**. *Electrochemical characterization of binary carbon supported electrode in polymer electrolyte fuel cells*. J. Power Sources 96: 282-287.
- Wang, Y.; Chen, T. **2009**. *Nonaqueous and template-free synthesis of Sb doped SnO₂ microspheres and their application to lithium-ion battery anode*. Electrochimica Acta 54:3510–3515.
- Wang, Z.B.; Yin, G.P.; Shi, P.F. **2006**. *Effects of ozone treatment of carbon support on Pt–Ru/C catalysts performance for direct methanol fuel cell*. Carbon 44:133-140.
- Watanabe, M.; Uchida, M.; Motoo, S. **1987**. *Preparation of highly dispersed Pt + Ru alloy cluster and the activity for the electrooxidation of methanol*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 229:395–406.
- Wei, Z.D.; Yan, C.; Tan, Y.; Li, L.; Sun, C.X.; Shao, Z.G.; Shen, P.K.; Dong, H.W. **2008**. *Spontaneous Reduction of Pt(IV) onto the Sidewalls of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes as Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in PEMFCs*. Journal of Physical Chemistry C 112:2671-2677.
- Weitkamp, J. **2000**. Zeolites and catalysis. Solid State Ionics 131:175-188.

- Will, F.G., **1965**. *Hydrogen Adsorption on Platinum Single Crystal Electrodes*. Journal of Electrochemical Society, 112, 451-455.
- Winter, M., Brodd, R. J. **2004**. *What are batteries, fuel cells and supercapacitors?*. Chemical Reviews, 104:4245-4269.
- Wolk, R. H. **1999**. *Fuel Cells for homes and hospitals*. Proceedings of the IEEE. 36:45-52.
- Wohler, O.; von Sturm, F.; Wege, E.; von Kienle, H.; Voll, M.; Kleinschmit, P. **1986**. En: W. Gerhartz (Eds.). Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, vol. A5, VCH, Weinheim, pp. 95.
- Xiong, Y.; Lin Lui, Q.; Zhang, Q.G.; Zhu, A.M. **2008**. *Synthesis and characterization of cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol)/chitosan composite anion exchange membranes for fuel cells*. Journal of Power Sources 183:447-453.
- Xue, X.; Lu, T.; Liu, C.; Xing, W. **2005**. *Simple and controllable synthesis of highly dispersed Pt-Ru/C catalysts by a two-step spray pyrolysis process*. Chemical Communications 12:1601-1603.
- Yamada, H.; Hirai, T.; Moriguchi, I.; Kudo, T. **2007**. *A highly active Pt catalyst fabricated on 3D porous carbon*. Journal of Power Sources 164 (2007) 538-543.
- YANG, P.; ZHAO, D.; MARGOLESE, D.I.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. **1998**. GENERALIZED SYNTHESSES OF LARGE-PORE MESOPOROUS METAL OXIDES WITH SEMICRYSTALLINE FRAMEWORKS. NATURE 396:152-155.
- Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D.I.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. **1999**. *Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework*. Chemistry of Materials, 11:2813-2826.
- Yoo, E.; Okada, T.; Kizuka, T.; Nakamura, J. **2008**. *Effect of carbon substrate materials as a Pt-Ru catalyst support on the performance of direct methanol fuel cells*. Journal of Power Sources 180 (2008) 221-226.
- Yoshitake, T.; Shimakawa, Y.; Kuroshima, S.; Kimura, H.; Ichihashi, T.; Kubo, Y.; Kasuya, D.; Takahashi, K.; Kokai, F.; Yudasaka, M.; Iijima, S. **2002**. *Preparation of fine platinum catalyst supported on single-wall carbon nanohorns for fuel cell application*. Physica B: Condensed Matter 323:124-126.
- Yuge, R.; Ichihashi, T.; Shimakawa, Y.; Kubo, Y.; Yudasaka, M.; Iijima, S. **2004**. *Preferential deposition of Pt nanoparticles inside singlewalled carbon nanohorns*. Advanced Materials 16:1420-1423.
- Zellner, M.B.; Chen, J.G. **2005**. *Surface science and electrochemical studies of WC and W₂C PVD films as potential electrocatalysts*. Catalysis Today 99:299-307.
- Zhang, B.; Chen, L.J.; Ge, K.Y.; Guo, Y.C.; Peng, B.X. **2005**. *Preparation of Multiwall Carbon Nanotubes-supported High Loading Platinum for Vehicular PEMFC Application*. Chinese Chemical Letters 16:1531-1534.
- Zhang, W.H.; Shi, J.L.; Wang, L.Z.; Yan, D.S. **2000**. *Preparation and Characterization of ZnO Clusters inside Mesoporous Silica*. Chemistry of Materials 12:1408-1413.

- Zhang, L.; Zhang, J.; Wilkinson, D.P.; Wang, H. 2006. *Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions*. Journal of Power Sources 156:171–182
- Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. **1998**. *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*. Science 279:548-552.
- Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. **1998**. *Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures*. Journal of American Chemical Society, 120:6024-6036.