



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
CAMPUS GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Maestría en Ingeniería Química (Integración de Procesos)

“Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos como electrocatalizadores para celdas de combustible de metanol directo”

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Maestra en Ingeniería Química

PRESENTA:

Ing. Perla Judith Pérez Díaz

DIRECTORES

Dra. Beatriz Ruíz Camacho
Dra. Adriana Medina Ramírez
Universidad de Guanajuato

SINODALES

Dr. María del Rosario Galindo González
Dr. Rosalba Fuentes Ramírez
Dr. Ignacio René Galindo Esquivel

SUPLENTE:

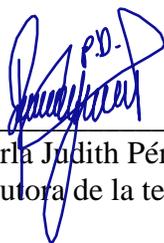
Dr. Tzayam Pérez Segura

Declaratoria

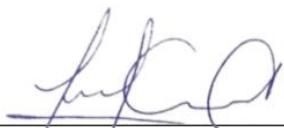
Yo, Perla Judith Pérez Díaz, por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo de tesis titulado:

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS COMO ELECTROCATALIZADORES PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO”

Este trabajo de maestría se realizó en el laboratorio de materiales de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato bajo la dirección de la Dra. Beatriz Ruíz Camacho y la Dra. Adriana Medina Ramírez.



Ing. Perla Judith Pérez Díaz
Autora de la tesis



Dra. Beatriz Ruíz Camacho
Directora de la tesis
Universidad de Guanajuato



Dra. Adriana Medina Ramírez
Directora de la tesis
Universidad de Guanajuato

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el otorgamiento de la beca 952966 durante mis estudios de maestría. A la Universidad de Guanajuato, en donde tuve la oportunidad de concluir esta gran etapa académica, la cual me proporcionó de increíbles experiencias y de un gran crecimiento académico. De aquí agradezco al DAIP (076/2020) por proporcionar apoyo financiero a la presente investigación, y al cuerpo académico que me formó en este tiempo (2019-2021). También agradezco a Lourdes Palma Tirado (Instituto de Neurobiología de la UNAM) por la caracterización de TEM.

Hago énfasis en el enorme agradecimiento hacía la Dra. Beatriz Ruíz y a la Dra. Adriana Medina, sin las cuales este proyecto de investigación no hubiera sido posible, y quienes desde mi llegada a esta Institución me brindaron su más sincero apoyo en todo aspecto. Sin duda un equipo de trabajo que echaré mucho de menos, pero más aún a tan maravillosas personas.

Por último, pero no menos importante, agradezco a mi familia, la base de todo éxito, porque no hay soporte más grande que el que se recibe de los seres amados. Muy especialmente dedico este trabajo a mi abuelita María (Q.E.D.), a quien no le fue posible presenciar la culminación de esta etapa de mi vida, pero quien a lo largo de su vida siempre me brindó palabras de aliento y quien siempre se mostró orgullosa de mi persona, un beso al cielo.

¡Pero gracias a Dios, que nos da la victoria por medio de nuestro señor Jesucristo!
1 Corintios 15:57

Contenido

Agradecimientos.....	i
Índice de figuras.....	iii
Índice de tablas.....	v
Resumen.....	vi
Abstract.....	vii
Introducción.....	8
Justificación y planteamiento del problema.....	11
Hipótesis.....	11
Objetivos.....	12
Objetivo general.....	12
Objetivos específicos.....	12
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....	13
1.1 Celdas de combustible.....	13
1.2 Celda de combustible de intercambio protónico (PEMFC).....	14
1.2 Principales componentes y materiales de las PEMFC.....	16
1.2.1 Membrana/Electrolito o membrana polimérica.....	16
1.2.2 Electrodo.....	17
1.2.3 Capa de difusión gaseosa.....	19
1.3 Celda de combustible de metanol directo (DMFC).....	20
1.3.1 Reacción de oxidación del metanol (ROM).....	21
1.3.2 Reacción de reducción del oxígeno (RRO).....	24
1.3.2.1 Electrodo de disco rotatorio.....	28
1.3.2.1 Ecuaciones de Butler-Volmer y Tafel.....	32
1.3.2.2 Parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno.....	38
1.4 Materiales de los electrocatalizadores para celdas de combustible.....	40
1.5 Zeolitas.....	43
1.5.1 Zeolita X tipo FAU.....	47
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA.....	50
2.1 Reactivos.....	50
2.2 Desarrollo experimental.....	50
2.3 Síntesis de los soportes.....	51
2.4 Síntesis de los electrocatalizadores a base de Pt.....	52
2.5 Caracterización física.....	53
2.5 Caracterización electroquímica.....	54

CAPÍTULO III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	56
3.1 Caracterización física	56
3.1.1 Caracterización física de zeolita X y carbón Vulcan XC72	56
3.1.2 Caracterización física de los sustratos: efecto de la zeolita X-Carbón.	58
3.1.3 Caracterización física de los electrocatalizadores: efecto de la zeolita X vs carbón Vulcan XC72	61
3.1.4 Caracterización física de los electrocatalizadores: efecto de los sustratos	65
3.2 Análisis Electroquímico de la ROM	74
3.2.1 Activación de los electrocatalizadores	74
3.2.2 Área Superficial Electroquímicamente Activa (ECSA)	78
3.2.3 Reacción de Oxidación de Metanol	80
3.2.4 Estudio cronoamperométrico	88
3.3 Elección del mejor electrocatalizador	89
3.4 Caracterización física y electroquímica del electrocatalizador Pt:Sn/S1	90
3.5 Análisis electroquímico de la RRO	95
3.5.1 Diagramas de Koutecky-Levich	99
3.5.2 Pendientes de Tafel	101
3.5.3 Tolerancia al metanol	102
CAPÍTULO IV. ANÁLISIS DE IMPACTO AMBIENTAL Y ECONÓMICO	104
CONCLUSIONES	113
Perspectivas	115
Productos generados	116
Referencias	118
Anexos	I
A.1 Teoría básica de las zeolitas	I
A.2 Teoría de las técnicas de caracterización	IV
A.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	V
A.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	V
A.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	VI
A.1.4 EDS	VII
A.1.5 Espectroscopía fotónica de rayos X (XPS)	VII
A.1.6 Fisisorción de nitrógeno	VIII
A.1.7 Voltametría	IX
A.1.8 Voltametría cíclica	X
Referencias complementarias	XII

Índice de figuras

Figura 1. Partes de una celda de combustible [16].....	15
Figura 2. Diagrama de una celda de combustible PEM y sus partes [3].....	16
Figura 3. Estructura de Nafión [3]	17
Figura 4. Diagrama de una estructura de MEA típica [17]	18
Figura 5. Transporte a través de la capa de difusión de gases. Modificada de [18].....	19
Figura 6. Representación esquemática de las rutas de la oxidación de metanol en catalizadores base platino [23]	22
Figura 7. Mecanismo de la electrosorción del metanol en H ₂ SO ₄ en superficies puras de Pt [22] ..	23
Figura 8. Rutas de la reacción de reducción de oxígeno. Reproducida de [27]	25
Figura 9. Representación de los modelos de adsorción de oxígeno de Griffith, Pauling y Puente [26]	28
Figura 10. Electrodo de disco rotatorio [128].	29
Figura 11. Curva i-E en un electrodo de EDR. I) zona de transporte de masa, II) zona de control mixto, II) zona de transferencia de electrónica	31
Figura 12. (a) Efecto del cambio de potencial de activación para oxidación y reducción, (b) figura magnificada del área encerrada en (a) [33].	34
Figura 13. a) La vista esquemática de la estructura cristalina de la zeolita 4A y b) la estructura típica de la zeolita que muestra jaulas y canales tridimensionales. c) Estructura básica de tectosilicato de zeolita donde sombras oscuras (es decir, vértice hacia adentro) y claras (es decir, vértice hacia afuera) para agregar efecto tridimensional (3-D) y orientación al revés de los tetraedros para compartir vértices entre dos anillos de la estructura de zeolita en su vista 2-D en un plano de imagen. d) Estructura tetraédrica de anillo único y red de un mineral zeolítico ye) [SiO ₄] ⁴⁻ y [AlO ₄] ⁵⁻ en un anillo de zeolita de sodio y f) Representación pictórica de una vista tridimensional de un arreglo tetraédrico con Si ubicado en el centro o átomos de Al, exhibidos por líneas de puntos trazadas para representar la porción dentro del cuerpo del mineral [9].....	44
Figura 14. CBU y estructura de la zeolita X y Y (FAU). a) anillo doble de 6 miembros, b) caja sodalita, c) supercaja, y d) FAU.....	48
Figura 15. Esquema de las etapas realizadas.....	50
Figura 16. Celda de tres electrodos y sus partes [88].....	55
Figura 17. Patrones de DRX de a) zeolita X, y b) carbón Vulcan XC72 (modificado de [90]).....	56
Figura 18. Isotermas de fisisorción de nitrógeno de a) carbón Vulcan XC72; y b) zeolita X	57
Figura 19. Micrografías de TEM de carbón Vulcan XC72 (Tomado de [90]).....	58
Figura 20. Patrones de DRX de los sustratos	59
Figura 21. Isotermas de fisisorción de nitrógeno de los sustratos.....	60
Figura 22. Patrones de DRX de electrocatalizadores Pt/C y Pt/zeolita X.....	62
Figura 23. Micrografías de TEM de a) y b) Pt/zeolita X; y c) y d) de Pt/C	63
Figura 24. Histogramas de la distribución del tamaño de partícula de Pt en zeolita X y carbón Vulcan XC72.....	64
Figura 25. Mapeo de EDS de Pt/zeolita X y Pt/C	65
Figura 26. Patrones de DRX de los electrocatalizadores de Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3.....	66
Figura 27. Micrografías de TEM de a. Pt/S1, b. Pt/S2 y c. Pt/S3 a diferentes magnificaciones.....	67
Figura 28. Histogramas de la distribución del tamaño de partícula de Pt en S1, S2 y S3.....	68
Figura 29. Mapeo de EDS de los electrocatalizadores de Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3	69
Figura 30. Espectros de XPS de C1s y Pt4f de los electrocatalizadores de Pt en S1. S2 y S3.....	71

Figura 31. Espectros de XPS de Pt4f de Pt/C y Pt/zeolita X.....	73
Figura 32. Voltametría cicla característica de electrocatalizadores base platino y las regiones que la componen. Experimento llevado a cabo en medio ácido de H ₂ SO ₄ 0.5 M, en atmosfera de N ₂ a 50 mVs ⁻¹ en un rango de potencial de 0.5 a 1.2 V de Pt/C comercial.....	75
Figura 33. Voltametría cíclica en H ₂ SO ₄ 0.5 M, en atmosfera de N ₂ a 50 mV s ⁻¹ en un rango de potencial de 0.5 a 1.2 V de Pt/C y Pt/zeolita X.....	76
Figura 34. Voltametría cíclica en H ₂ SO ₄ 0.5 M, en atmosfera de N ₂ a 50 mV s ⁻¹ en un rango de potencial de 0.5 a 1.2 V de Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3.....	77
Figura 35. Voltametría cicla característica de electrocatalizadores base platino. En dorado, las regiones tomadas en cuenta para el cálculo del área superficial electroactiva, en azul la región de la doble capa despreciada. Experimento llevado a cabo en medio ácido de H ₂ SO ₄ 0.5 M, en atmosfera de N ₂ a 50 mVs ⁻¹ en un rango de potencial de 0.5 a 1.2 V de Pt/C comercial.....	79
Figura 36. Partes de un voltamograma cíclico de Pt/C en H ₂ SO ₄ 0.5 M, en atmosfera de N ₂ a 50 mVs ⁻¹ en un rango de potencial de 0.5 a 1.2 V.....	81
Figura 37. Voltametría Cíclica en H ₂ SO ₄ 0.5 M + CH ₃ OH 0.5 M en atmosfera saturada de N ₂ a 50 mV s ⁻¹ de Pt/C y Pt/zeolita X.....	83
Figura 38. Voltametría cíclica en H ₂ SO ₄ 0.5 M + CH ₃ OH 0.5 M en una atmosfera saturada de N ₂ a 50 mV s ⁻¹ de Pt soportado en S1, S2 y S3.....	85
Figura 39. Actividad especifica de los electrocatalizadores. Voltametría Cíclica en H ₂ SO ₄ 0.5 M + CH ₃ OH 0.5 M en atmosfera saturada de N ₂ a 50 mV s ⁻¹	86
Figura 40. Actividad másica de los electrocatalizadores. Voltametría cíclica en H ₂ SO ₄ 0.5 M + CH ₃ OH 0.5 M en una atmosfera satura de N ₂ a 50 mV s ⁻¹	87
Figura 41. Cronoamperometría en H ₂ SO ₄ 0.5 M + CH ₃ OH 0.5 M en atmosfera de N ₂ de Pt soportado en zeolita X, C, S1, S2, y S3.....	89
Figura 42. Patrones de DRX de Pt:Sn/S1.....	90
Figura 43. Micrografías de TEM de Pt:Sn/S1 a diferentes escalas y zonas (en el recuadro amarillo se muestra la estructura core-shell).....	91
Figura 44. Histograma de la distribución del tamaño de partícula de Pt:Sn/S1.....	92
Figura 45. Voltametría cíclica en H ₂ SO ₄ 0.5 M, en atmosfera de N ₂ a 50 mV s ⁻¹ en un rango de potencial de 0.5 a 1.2 V de Pt:Sn/S1 y Pt/S1.....	93
Figura 46. Voltametría cíclica en H ₂ SO ₄ 0.5 M + CH ₃ OH 0.5 M en una atmosfera saturade de N ₂ a 50 mV s ⁻¹ de Pt y Pt:Sn soportado en S1.....	94
Figura 47. Cronoamperometría en H ₂ SO ₄ 0.5 M + CH ₃ OH 0.5 M en atmosfera de N ₂ de Pt y Pt:Sn soportado en S1.....	95
Figura 48. Voltametría lineal acoplada al EDR de Pt/C, Pt/S1 y Pt:Sn/S1 en H ₂ SO ₄ 0.5 M (líneas sólidas) y H ₂ SO ₄ + CH ₃ OH 0.5 M (líneas punteadas).....	97
Figura 49. Voltametría lineal a 900 rpm en H ₂ SO ₄ 0.5 M de Pt/C, Pt/S1 y Pt:Sn/S1. Velocidad de barrido 5 mV s ⁻¹	98
Figura 50. Gráficos de Koutecky-Levich de a) Pt/C, b) Pt/S1 y c) Pt:Sn/S1.....	100
Figura 51. Pendientes de Tefel.....	102
Figura 52. Voltametría líneal a 900 rpm en H ₂ SO ₄ + CH ₃ OH 0.5 M de a) Pt/C, Pt/S1 y Pt:Sn/S1; b) acercamiento del área de sobrepotencial de a).....	103

Índice de tablas

Tabla 1. Descripción de los principales tipos de celdas de combustible [14, 15]	14
Tabla 2. Relación Zeolita: carbón utilizadas para la síntesis de los soportes del catalizador (% en peso)	51
Tabla 3. Relaciones de peso de los sustratos 1, 2 y 3	51
Tabla 4. Propiedades texturales de los soportes sintetizados	61
Tabla 5. Composición química de los electrocatalizadores (wt%).....	70
Tabla 6. Energía de enlace de los picos de las especies en el espectro XPS de C1s	71
Tabla 7. Energía de enlace de los picos de las especies en el espectro XPS de Pt 4f.....	74
Tabla 8. Área superficial electroquímicamente activa de los electrocatalizadores	80
Tabla 9. Densidades de corriente alcanzada por los electrocatalizadores referente al área geométrica, al ECSA y la masa de Pt.....	87
Tabla 10. Potenciales onset y de media onda de los catalizadores.....	98
Tabla 11. Datos obtenidos de los gráficos de Koutecky-Levich	100
Tabla 12. Factor-E de las rutas de síntesis de la zeolita X	105
Tabla 13. Factor-E de la síntesis de los soportes y de la síntesis de los electrocatalizadores	105
Tabla 14. Factor-E de la síntesis del electrocatalizador bimetalico	106
Tabla 15. Costos de las rutas de síntesis de la zeolita X	109
Tabla 16. Costos de la síntesis de los soportes y de la síntesis de los electrocatalizadores mono metálicos	109
Tabla 17. Costos de la síntesis del catalizador Pt:Sn/S1	110
Tabla 18. EcoScale de las rutas de síntesis de la zeolita X	111
Tabla 19. EcoScale de las rutas de síntesis de los soportes y de los electrocatalizadores monometálicos	112

Resumen

En este trabajo se desarrollaron electrocatalizadores de Pt y Pt:Sn en soportes con diferentes relaciones de zeolita X-carbón Vulcan (3:1, 1:1 y 1:3 llamados S1, S2 y S3, respectivamente) debido a que se ha probado que las zeolitas poseen propiedades prometedoras para la oxidación de alcoholes además de una gran resistencia en contra de la corrosión en medio ácido. Adicionalmente, en este trabajo se probaron estos materiales para llevar a cabo la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo. Los resultados obtenidos demostraron que la adición de la zeolita X brinda a las nanopartículas metálicas mejor dispersión y un tamaño de partícula menor entre 5.8-7 nm, lo que favoreció el área electroquímica activa de 17.038, 13.06 m² g⁻¹ para Pt/S1 y Pt/S2 respectivamente, contra 11.55 m² g⁻¹ de Pt/C. De manera general, estudios físicos de las diferentes composiciones en el sustrato demostraron que hay un efecto en la morfología, estructura y porosidad del sustrato, lo cual modifica el tamaño y dispersión de las nanopartículas metálicas soportadas, así como un efecto en la interacción metal-soporte, lo cual se ve reflejado en su respuesta electroquímica. También se demostró que los materiales con zeolita X mejoran la actividad electrocatalítica para llevar a cabo la reacción de oxidación del metanol, en específico el material de Pt/S1 que es el que contiene la mayor cantidad de zeolita X para el que se encontró una densidad de corriente de 14.20 mA cm⁻² con respecto al área geométrica, una actividad específica de 0.0163 mA cm⁻²_{mgPt}, y una actividad másica de 414.44 mA mg⁻¹_{Pt}. Sin embargo, su efecto no resultó ser tan eficiente en la reacción catódica ya que Pt/S1 presentó un potencial onset de 0.86 V contra 0.91 V de Pt/C, pero sí se logró obtener una mayor tolerancia al metanol con un sobrepotencial de 85 mV contra 137 mV de Pt/C. Respecto al material bimetálico (Pt:Sn/S1), se demostró que la adición del Sn al electrocatalizador disminuye la formación de intermediarios en la oxidación del metanol ($j_f/j_b=1$) favoreciendo la oxidación completa, y que además la tolerancia de metanol en el cátodo se ve favorecida en el material con Sn ya que presentó el menor sobrepotencial (35 mV) respecto al Pt/S1. Finalmente se demostró que el costo del electrocatalizador de Pt:Sn/S1 disminuye en un 24% con respecto al Pt/S1.

Abstract

Here, we developed Pt and Pt:Sn catalysts supported on a composite of X zeolite-carbon Vulcan with different ratios for the methanol oxidation and oxygen reduction reactions. It has been proved that the zeolites have properties for the oxidation of alcohols besides its high resistance to corrosion in acid media. The physical results showed that the metallic particles were better distributed on the support with X zeolite decreasing the particle size (5.8-7 nm) and increasing the electrochemical surface area of 17.038 and 13.06 m² g⁻¹ for Pt/S1 and Pt/S2 respectively, against 11.55 m² g⁻¹ of Pt/C. In general, physical studies of the different compositions in the substrate showed that there is an effect on the morphology, structure and porosity of the substrate, which modifies the size and dispersion of the supported metal nanoparticles, as well as an effect on the metal-support interaction which is reflected in its electrochemical response. It was demonstrated through the electrochemical test that the catalyst with X zeolite have a better performance than the catalyst supported on only carbon for the methanol oxidation, specifically Pt/S1 material, which have the highest content of X zeolite presenting a density current of 14.20 mA cm⁻² over the geometric area, and a mass activity of 414.44 mA mg⁻¹_{Pt}. However, the electrochemical performance on the cathode is not as good as in the anode since Pt/S1 presented an onset potential of 0.86 V versus 0.91 V of Pt/C, although an improvement on the methanol tolerance was observed having 85 mV versus 137 mV of Pt/C. This methanol tolerance was better with the incorporation of Sn presenting an overpotential of 35 mV. Also, we demonstrated that the addition of this second metal (Pt:Sn/S1) improves the direct path of the oxidation of methanol decreasing the intermediary formation ($j_t/j_b=1$) and decreasing the final cost of the catalyst in 24% versus Pt/S1.

Introducción

En la actualidad, la energía es la fuente que le brinda sostenibilidad económica a un país, así como una mejor calidad de vida a los habitantes. Por tal razón, la demanda de energía se está acrecentando día a día al grado que se proyecta un incremento de más del 50% para el año 2030 [1]. Desde los años 70's se ha llevado a cabo una discusión pública acerca de la importancia del aumento de la energía sustentable, basada principalmente en fuentes de energía renovables como alternativas a la energía fósil debido a las limitaciones que ésta ha presentado en años recientes, generando crisis de combustible, además de conllevar a problemas relacionados con la adquisición y transporte y, por tanto, a un mayor costo unitario. Además, el uso de combustibles fósiles conlleva a daños ambientales, tales como el cambio climático a causa de las emisiones de CO₂ en proporciones alarmantes. De acuerdo con el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) la concentración de CO₂ en la atmósfera se ha incrementado por casi 80 ppm en la última década [2] dañando, así, la calidad del aire y perjudicando la salud de los seres vivos. En este contexto, la demanda de energía limpia y sustentable se ha vuelto esencial no solo para el desarrollo económico, sino también para el mejoramiento de las condiciones de vida humana y de la preservación de los ecosistemas.

Una alternativa para la generación de energía limpia es la celda de combustible, un dispositivo electroquímico capaz de convertir continua y directamente la energía química del combustible que se suministra externamente y oxidarlo en energía eléctrica [3]. Si bien, la celda de combustible en sí es el componente clave, la comprensión de sus características es esencial para su funcionamiento óptimo [4]. Existen diferentes tipos de celdas de combustible de acuerdo con la aplicación que se le desea dar y se clasifican de acuerdo con el tipo de electrolito que utilizan. Las celdas de combustible de Membrana polimérica de Intercambio Protónico (PEM, por sus siglas en inglés) han llamado la atención de la comunidad científica debido a su alta eficiencia, a su alta densidad de corriente y a sus bajas o nulas emisiones. En una celda de este tipo se lleva a cabo la reacción anódica de oxidación de hidrógeno (o del combustible líquido) y la reacción catódica de reducción de oxígeno, cada una en su respectiva capa de catalizador. Por este motivo, los

electrocatalizadores juegan un papel crítico en el desempeño de las celdas de combustible [5]. Se ha demostrado que el platino (Pt) es el catalizador más eficiente para estas reacciones. Usualmente el catalizador de Pt es dispersado en pequeñas partículas sobre la superficie de algún material con partículas más grandes que actúan como soporte, conocido como polvo de carbono. El más usado es el carbón Vulcan XC72. De esa forma el Pt es altamente dividido y esparcido de tal manera que una gran proporción del área superficial estará en contacto con el reactante, dando como resultado una gran reducción de la carga de catalizador con un aumento de potencia [3]. Sin embargo, el uso del carbón bajo condiciones ácidas aunado a las condiciones de operación tiende a corroerse y degradarse dañando la eficiencia de la celda [6] orientando las reacciones a los subproductos. Es importante mencionar que aun cuando estos dispositivos son muy prometedores, su comercialización a escala industrial se encuentra todavía restringida principalmente por las cinéticas lentas de transferencia de electrones (sobre todo las llevadas a cabo en el cátodo), el alto costo, la baja durabilidad, y la escasez del metal noble que constituye los electrodos [7]. Por lo anterior, este trabajo se centra en éstas problemáticas, la primera es brindar una mayor estabilidad al soporte del Pt y la segunda es reducir el costo de la celda.

Para aumentar la estabilidad del soporte de carbono, este trabajo presenta la adición a este material de una zeolita. Las zeolitas son materiales inorgánicos cristalinos nanoporosos formados por tetraedros TO_4 donde T puede ser Si, Al, P, etc. [8], pero principalmente Si y Al. Consisten en una estructura cristalina construida de $[AlO_4]^{5-}$ y $[SiO_4]^{4-}$, enlazados de tal manera que los cuatro átomos del oxígeno en las esquinas de cada tetraedro son compartidos con los cristales de los tetraedros adyacentes. De acuerdo con el tipo de zeolita que se esté empleando, sus características estructurales y fisicoquímicas serán diferentes, pero en general el enlace entre Si-O-Al en la estructura cristalina de la zeolita juega un papel muy importante en contra de la corrosión de la superficie en medio ácido [9]. Además de la resistencia a la corrosión, las zeolitas pueden mejorar la dispersión de las partículas metálicas del Pt debido a su alta selectividad y gran capacidad de adsorber y retener agua sin dañar la estructura ordenada de la zeolita [10]. Este trabajo empleó la zeolita X para estos propósitos.

Para contribuir de manera adicional a reducir el costo total de la celda, este trabajo incorpora una aleación de Pt con estaño (Sn). La adición de este segundo metal reduce la carga final de Pt, haciendo que el costo disminuya por el simple hecho de contener menor cantidad del metal noble. Por otro lado, se demuestra que la adición de Sn reduce la formación de intermediarios, los cuales afectan considerablemente la eficiencia de la celda de combustible. Estos intermediarios son comúnmente formados cuando se usan combustibles líquidos como el metanol, los cuales contienen moléculas de carbono en su estructura y que durante el proceso de oxidación del combustible se produce CO como intermediario. El CO es atraído por el Pt, en donde queda fuertemente adsorbido sobre su superficie, y donde solo con potenciales muy altos es capaz de oxidarse hasta CO₂, fenómeno conocido como “envenenamiento del catalizador” [11, 12].

El objetivo de este trabajo fue el estudio del efecto de la zeolita X sobre carbón Vulcan XC72 en diferentes relaciones de contenido de zeolita:carbón para ser usados como soporte de nanopartículas de Pt y de Pt:Sn, y estos a su vez se evaluaron como electrocatalizadores para la reacción de oxidación de metanol (ROM) y la reacción de reducción de oxígeno (RRO), en una celda de combustible de metanol directo (DMFC).

Justificación y planteamiento del problema

El uso de celdas de combustible es una alternativa para producir energía eléctrica de una manera más limpia y eficiente que los métodos convencionales a partir de hidrocarburos. Sin embargo, se requieren investigar nuevos electrocatalizadores con mayor estabilidad, alta actividad catalítica y menor costo. Con este objetivo en mente, en este trabajo de investigación se sintetizaron materiales mesoporosos nanoestructurados base carbón (composito de zeolita X-carbón) como soportes de nanopartículas de Pt y Pt:Sn, para conferirle al soporte del metal mayor estabilidad y un menor costo. Se investigó el efecto de la composición del sustrato zeolita X-carbón (1:1, 1:3 y 3:1) en la actividad electrocatalítica para la ROM y RRO. La selección de la zeolita X se realizó considerando su relación Si/Al, su estructura cristalina y su estructura porosa.

Hipótesis

La adición de la zeolita X en la base carbonada como soporte del electrocatalizador favorecerá la estabilidad del material modificando la interacción metal-soporte, el tamaño de partícula de la fase metálica, así como su dispersión, lo cual se verá reflejado en su respuesta electrocatalítica. Por otro lado, la adición del Sn modificará las propiedades electrocatalíticas del Pt, promoviendo la reacción de oxidación del metanol en el ánodo, disminuyendo la formación de intermediarios e incrementando la tolerancia del metanol en el cátodo.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar materiales mesoporosos nanoestructurados a base de composites de zeolita X-carbón como sustratos de Pt y Pt:Sn con mayor estabilidad y actividad catalítica para las reacciones de media celda de oxidación de metanol y reducción de oxígeno para su posible aplicación en celdas de combustible de metanol directo.

Objetivos específicos

- Sintetizar sustratos de zeolita-carbón mediante el método de sol-gel variando la composición zeolita-carbón (1:1), (3:1) y (1:3)
- Caracterizar los sustratos mediante DRX y fisisorción de nitrógeno para determinar las propiedades texturales y la cristalinidad.
- Sintetizar electrocatalizadores de Pt/zeolita X-C y Pt:Sn/zeolita X-C por reducción química mediante ultrasonido.
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante TEM, DRX, SEM, EDS, XPS y fisisorción de nitrógeno para determinar el tamaño de partícula, la cristalinidad, la morfología, composición y propiedades texturales.
- Evaluar la actividad electrocatalítica en la ROM y RRO mediante las técnicas de voltametría cíclica y electrodo de disco rotatorio, respectivamente.
- Analizar la estabilidad de los electrocatalizadores mediante la prueba de cronoamperometría.
- Analizar la tolerancia al metanol en la RRO.
- Comparar los resultados de la actividad electrocatalítica con el material comercial (Pt/C) evaluado a las mismas condiciones en medio ácido.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 Celdas de combustible

Una celda de combustible es una pila galvánica capaz de convertir la energía química de un combustible directamente en electricidad [13] y que, a diferencia de una batería, continuará produciendo electricidad mientras se suministre combustible sin degradarse [14]. Además, una celda de combustible genera electricidad en una sola etapa, evitando los pasos de conversión de energía de los combustibles; también es un dispositivo que no cuenta con partes móviles [13] produciendo el potencial para sistemas altamente confiables, duraderos y silenciosos. Adicionalmente, lo más atractivo de una celda de combustible es que los productos indeseables como NO_x , SO_x y las emisiones de partículas son prácticamente cero [14].

Existen diferentes tipos de celdas de combustible. A continuación, se enlistan las cinco principales, las cuales son clasificadas de acuerdo al electrolito que usan:

1. Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)
2. Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMCF)
3. Celdas de combustible alcalinas (AFC)
4. Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC)
5. Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)

Aunque las cinco celdas están basadas en el mismo principio electroquímico, cada una funciona a condiciones de temperatura diferentes, involucran distintos materiales, y algunas difieren en la tolerancia hacia algunos combustibles, así como en sus características de rendimiento [14]. Todas estas diferencias se resumen en la Tabla 1.

1.2 Celda de combustible de intercambio protónico (PEMFC)

A diferencia de los otros tipos de celdas, una PEMFC usa un electrolito quasi-sólido que se basa en una cadena principal de polímero con ramificaciones que poseen grupos ácidos. Las numerosas ventajas de esta familia de electrolitos hacen que la celda de combustible tipo PEM sea atractiva para aplicaciones terrestres a pequeña escala, tales como transportación, distribución de energía en el hogar y aplicaciones de energía portátil [3]. Como se observa en la Tabla 1, una característica distintiva de las PEMFC es su baja temperatura de operación en comparación con los otros tipos, además de su alta densidad de corriente, su sistema compacto y su facilidad de manejar combustible líquido.

Tabla 1. Descripción de los principales tipos de celdas de combustible [14, 15]

	Electrolito	Portador de carga	Temperatura de operación	Catalizador	Combustible
PEMFC	Membrana polimérica	H ⁺	50-80 °C	Platino	H ₂
DAFC	Membrana polimérica	H ⁺	80-110 °C	Platino	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH
PAFC	H ₃ PO ₄ líquido (inmovilizado)	H ⁺	200 °C	Platino	H ₂
AFC	KOH líquido (inmovilizado)	OH ⁻	60-220 °C	Platino	H ₂
MCFC	Carbonato fundido	CO ₃ ²⁻	650 °C	Níquel	H ₂ , CH ₄
SOFC	Cerámica	O ²⁻	600-1000 °C	Perovskitas (cerámica)	H ₂ , CH ₄ , CO KOH líquido (inmovilizado)

La conversión de la energía química a energía eléctrica en una celda de combustible PEM ocurre a través de la reacción electroquímica directa. La parte fundamental de una PEMFC es un ensamblado de membrana de electrodo (MEA, por sus siglas en inglés) que consiste en un electrolito polimérico en contacto con el ánodo y con el cátodo en cada lado

[3] como se muestra en la Figura 1. Una descripción más detallada de las partes de una celda de combustible se presentará más adelante. La MEA tiene la función de conducir los protones hidrógeno (H^+) y separar cualquiera de los gases para pasar al otro lado de la celda. Una representación de este proceso se muestra en la Figura 2.

En la Figura 2 se puede observar el mecanismo esencial de la PEMFC en donde se tiene que de un lado de la celda se alimenta hidrógeno (o el combustible líquido) hacia el ánodo y del otro lado, el oxígeno proveniente del aire se alimenta al cátodo. En el ánodo, el hidrógeno se descompone en protones, cargas positivas, y en electrones, cargas negativas. Los protones pasan a través de la membrana electrolítica de polímero hacia el cátodo, mientras que los electrones viajan por un circuito externo hacia el cátodo, creando a su paso una corriente eléctrica. Mientras tanto en el cátodo, los electrones se recombinan con los protones y juntos se combinan con las moléculas de oxígeno para formar agua como el único producto de la reacción, la cual sale de la celda [3].

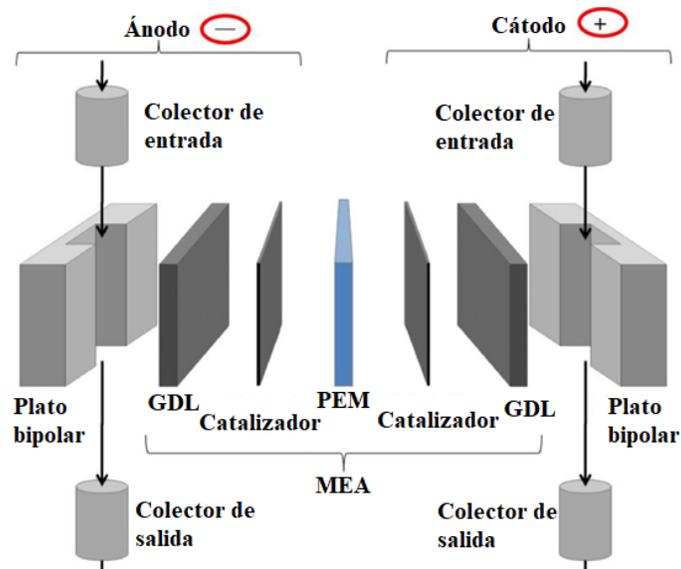


Figura 1. Partes de una celda de combustible [16].

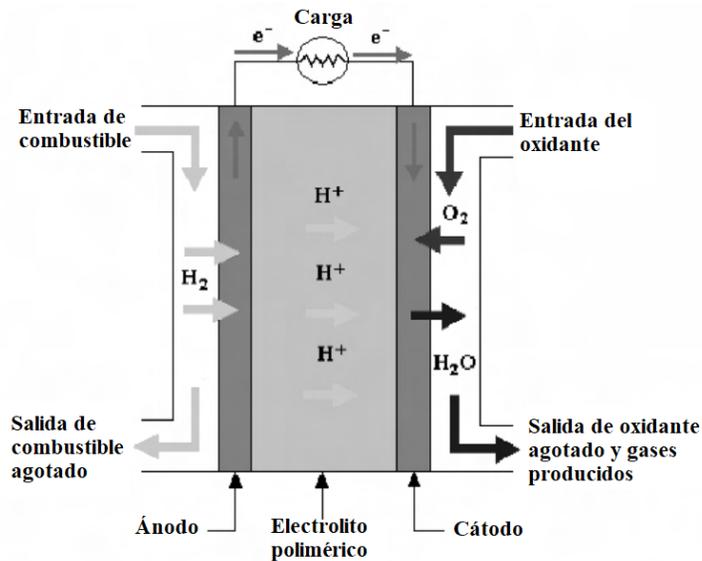


Figura 2. Diagrama de una celda de combustible PEM y sus partes [3].

1.2 Principales componentes y materiales de las PEMFC

1.2.1 Membrana/Electrolito o membrana polimérica

Como se mencionó anteriormente, la principal función de la membrana o electrolito en una celda de combustible PEM es el transporte de los protones del ánodo al cátodo, esto puede llevarse a cabo debido a que las membranas contienen grupos sulfónicos los cuales facilitan el transporte de los protones. Esta función es la más importante de las membranas de intercambio protónico, ya que el transporte de los iones cargados positivamente y el bloqueo de los electrones es esencial para la tecnología de las celdas de combustible PEM. Otra función de la membrana es mantener separados el combustible y el oxidante para prevenir la mezcla de los dos gases y así evitar condiciones extraordinarias. Por lo tanto, el polímero ideal debería tener una conductividad de protones excelente, estabilidad química y térmica, flexibilidad, baja permeabilidad de gases, bajo arrastre de agua, bajo costo y buena disponibilidad.

Una de las membranas de intercambio protónico más usadas hoy en día y que cumple con su propósito es el Nafión. La membrana de Nafión fue creada por la compañía

the DuPont y en su estructura tiene una cadena principal perfluorada alifática con ramificaciones de éter terminando en sitios de intercambio catiónico de sulfonato (Figura 3). Se trata de un copolímero de tetrafluoroetileno y sulfonil fluoruro vinil éter y tiene una estructura semicristalina; esta estructura le proporciona al Nafión gran estabilidad en condiciones oxidativas o reductivas. Se ha reportado que el Nafión 120 alcanza 60,000 h de operación cuando se opera a 43 °C-82 °C [3].

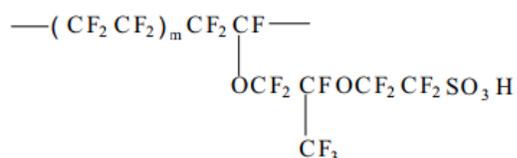


Figura 3. Estructura de Nafión [3]

1.2.2 Electrodo

El catalizador es el electrodo esencial para que las reacciones de ROM y RRO se lleven a cabo. El Pt ha sido considerado el mejor catalizador para ambas reacciones, por lo que se usa el mismo catalizador en el ánodo y en el cátodo.

Teóricamente, hay dos métodos para formar la MEA de una celda de combustible PEM. El primer método consiste en usar técnicas apropiadas para agregar el catalizador soportado en carbón en un material poroso y conductivo conocido como capa de difusión de gases (GDL, por sus siglas en inglés). Para este método normalmente se agregan soluciones de politetrafluoroetileno y Nafión, ya que el politetrafluoroetileno es hidrofóbico y puede repeler el agua del producto a la superficie donde puede ser evaporado, mientras que el Nafión ayuda a adjuntar la capa del catalizador a la membrana ayudando, a su vez, a incrementar la conductividad iónica de la capa del catalizador. Finalmente, la capa de difusión de gases de superficie del catalizador se prensa en caliente junto con la membrana pretratada, la cual contiene catalizador de cada lado.

Otro método consiste en construir el electrodo directamente en la membrana, mezclando el catalizador con politetrafluoroetileno directamente sobre la membrana usando

varias técnicas. Una vez que el catalizador está fijo en la membrana, se aplica una capa de difusión de gases cuando se ensambla la celda.

Sin importar cual sea el método de fabricación de la MEA, los dos tienen estructuras similares tipo sándwich, tal como se muestra en la Figura 4 en donde las capas externas corresponden a las GDL's, en el centro se encuentra la membrana con catalizadores entre el GDL y la membrana. El ánodo, el lado negativo de la celda de combustible, conduce los electrones liberados de la oxidación del hidrógeno para que puedan usarse en un circuito externo. El cátodo, el lado positivo de la celda de combustible, conduce los electrones de regreso del circuito externo al catalizador, donde pueden recombinarse con los iones de hidrógeno y oxígeno para formar agua [3].

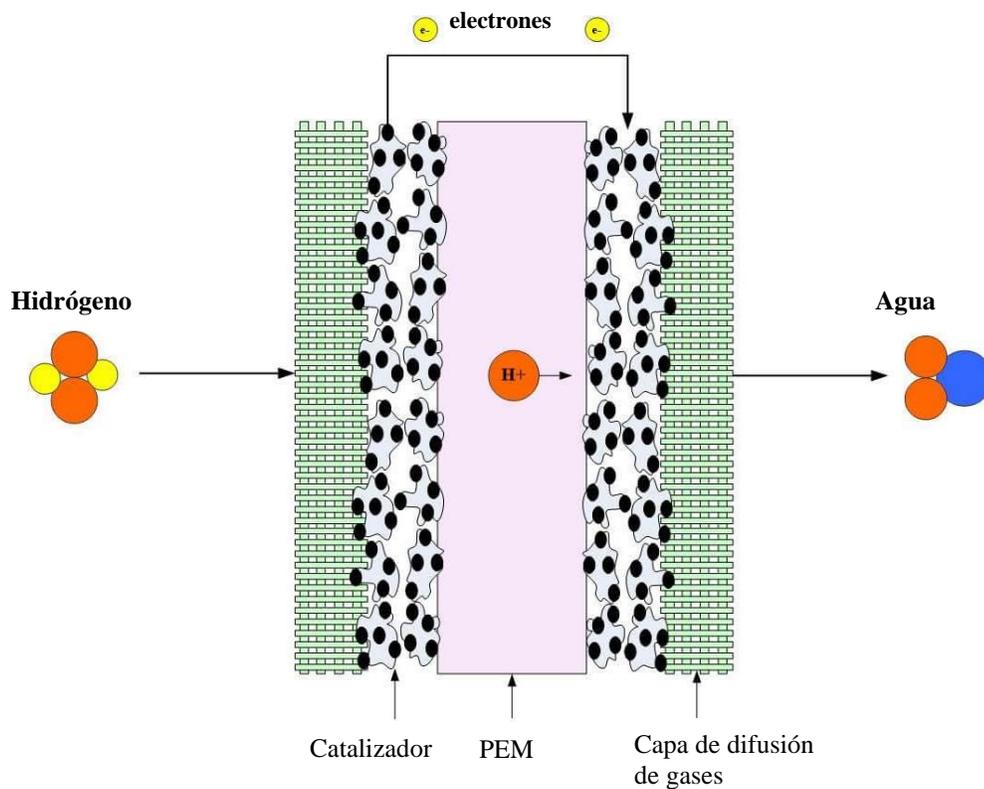


Figura 4. Diagrama de una estructura de MEA típica [17]

1.2.3 Capa de difusión gaseosa

Las capas de difusión de gases son un componente crítico en las celdas de combustible PEM, las cuales son diseñadas para mejorar y alcanzar el desempeño adecuado de operación de la celda de combustible. Básicamente, su función es la difusión de los gases debido a la naturaleza porosa del material principal que facilita la difusión efectiva de cada gas reactivo al catalizador en la MEA (Figura 5). Por otro lado, la capa de difusión de gases también es una conexión eléctrica entre el carbón, que es el soporte del catalizador, y el plato bipolar u otros colectores de corriente. Además, la capa de difusión de gases ayuda a manejar el agua producida en las celdas de combustible porque la saca de la superficie del electrolito.

Una GDL ideal es aquella que transporta efectivamente los gases reactivos de las capas de catalizadores, tienen baja resistencia electrónica, posee una superficie que mejora el buen contacto electrónico y cuenta con una hidrofobicidad adecuada para cada aplicación [3].

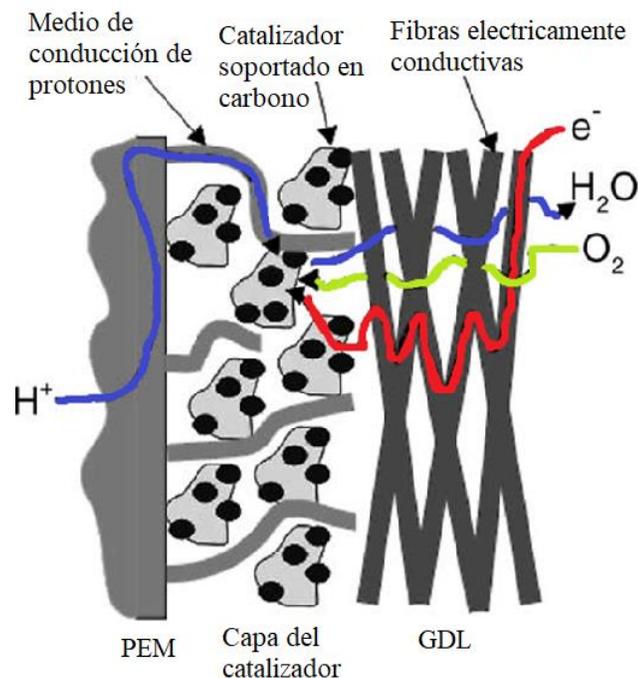


Figura 5. Transporte a través de la capa de difusión de gases. Modificada de [18]

1.3 Celda de combustible de metanol directo (DMFC)

Algunas veces las celdas de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas en inglés) son categorizadas como otro tipo de celda de combustible, sin embargo, de acuerdo con la clasificación presentada recientemente, una DMFC es esencialmente una celda de combustible tipo PEM que usa metanol en lugar de hidrógeno como combustible [13], y que entraría en la clasificación de Celdas de Combustible de Alcohol Directo (DAFC). Uno de los atractivos más relevantes de estos dispositivos son sus aplicaciones en automóviles, laptops, celulares y dispositivos MEMS. Con lo que respecta al combustible, el metanol es una opción destacada debido a que se encuentra en forma líquida de manera natural lo que lo hace fácil de almacenar y manipular, es relativamente barato y está fácilmente disponible debido a que éste puede ser producido del gas natural o de biomasa renovable [19, 20]. Aun cuando el hidrógeno es el combustible del futuro, y el elemento más abundante en la Tierra, este no se encuentra en su forma elemental, por lo que debe ser purificado o producido utilizando fuentes de energía externas. De acuerdo con el tipo de fuente que se esté utilizando se determina si la producción del H₂ es “verde” o “negra”. Hidrógeno verde se refiere al obtenido mediante fuentes de energía renovables, como la energía solar descomponiendo agua en sus componentes. El hidrógeno negro es el obtenido de hidrocarburos conteniendo al hidrógeno o biomasa mediante reacciones químicas (reformado). Actualmente la ruta menos costosa para la obtención del hidrógeno es mediante el reformado [21]. Este motivo hace que el metanol como combustible se convierta en la opción más alentadora.

Esencialmente el esquema de una DMFC es el mismo de la Figura 2. En el ánodo entra agua más metanol en donde estos dos reaccionan (el metanol es electro-oxidado) para producir dióxido de carbono (CO₂), protones (H⁺) y electrones, tal como se muestra en las siguientes reacciones:



Un electrolito ácido es ventajoso para el rechazo del CO_2 ya que se forman carbonatos insolubles en electrolitos alcalinos. Los protones producidos en el ánodo migran a través del electrolito del polímero al cátodo donde reaccionan con el oxígeno (generalmente del aire) para producir agua como se muestra en la ecuación 2. Los electrones producidos en el ánodo transportan el cambio de energía libre de la reacción química y viajan a través del circuito externo donde se puede hacer que realicen un trabajo útil, como accionar un motor eléctrico. En principio el metanol deberá ser oxidado espontáneamente cuando el potencial del ánodo sea mayor a 0.046 V con respecto al electrodo de hidrógeno reversible (EHR). De manera similar, el oxígeno deberá ser reducido espontáneamente cuando el potencial del cátodo caiga por debajo de 1.23 V con respecto al EHR, de esta manera la DMFC estaría produciendo un voltaje de 1.18 V cuando la eficiencia del voltaje es del 100%. Sin embargo, en la realidad las reacciones (1) y (2) son altamente activadas, y, por lo tanto, una cinética deficiente del electrodo (pérdidas cinéticas) causan que las reacciones del electrodo se desvíen de los valores termodinámicos ideales al grado que pueden causar un impacto negativo en la eficiencia operativa de las DMFC. Las pérdidas cinéticas en el ánodo y cátodo vienen del hecho de que los procesos electroquímicos son substancialmente más complejos de lo que parece en las ecuaciones (1) y (2) [22].

1.3.1 Reacción de oxidación del metanol (ROM)

La ROM puede seguir dos rutas, una ruta serial o una ruta paralela como se muestra en el esquema de la Figura 6. La ruta serial involucra la deprotonación secuencial del metanol con CO_{ad} como producto, que finalmente es oxidado por el agua (o una especie OH) a CO_2 . Esta ruta asume que tres electrones están involucrados en el paso de la quimisorción; el intermediario adsorbido es coordinado con los tres sitios de Pt y es propuesto que la oxidación de Pt-C-OH es el paso de determinante. Si este mecanismo fuera completamente ideal, el único producto identificado durante la oxidación del metanol sería CO_2 , sin embargo, se tiene la presencia de formaldehído y ácido fórmico durante la oxidación del metanol, correspondiente a las rutas paralelas. Se ha comprobado que la

ROM involucra las dos rutas, la oxidación directa del metanol a dióxido de carbono y a través de la formación de intermediarios [23, 24].

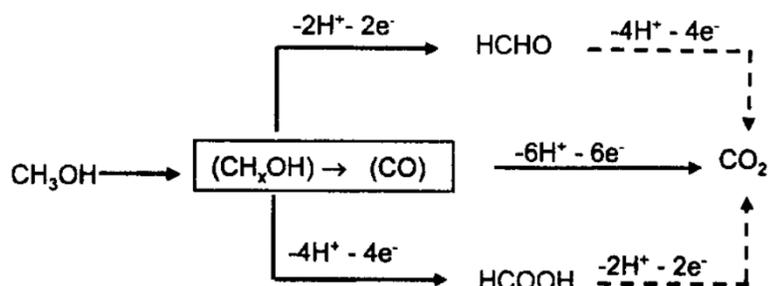
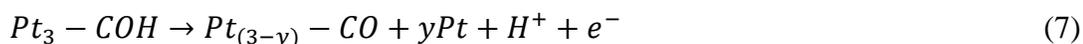
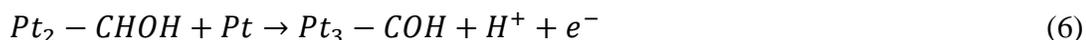
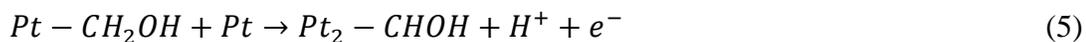
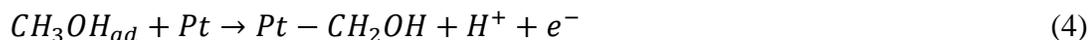


Figura 6. Representación esquemática de las rutas de la oxidación de metanol en catalizadores base platino [23]

La deshidrogenación escalonada de metanol en Pt y la oxidación a CO₂ a través de la ruta CO_{ad} se pueden resumir basándose en el modelo teórico de Kua y Goodard [24]:



con $y = 0, \dots, 2$ dependiendo del enlace CO_{ad}: $y = 0$ (tapón), $y = 1$ (puente: (Pt)₂CO) y $y = 2$ (lineal: Pt-CO). Una representación gráfica de este proceso se presenta a continuación en la Figura 7.

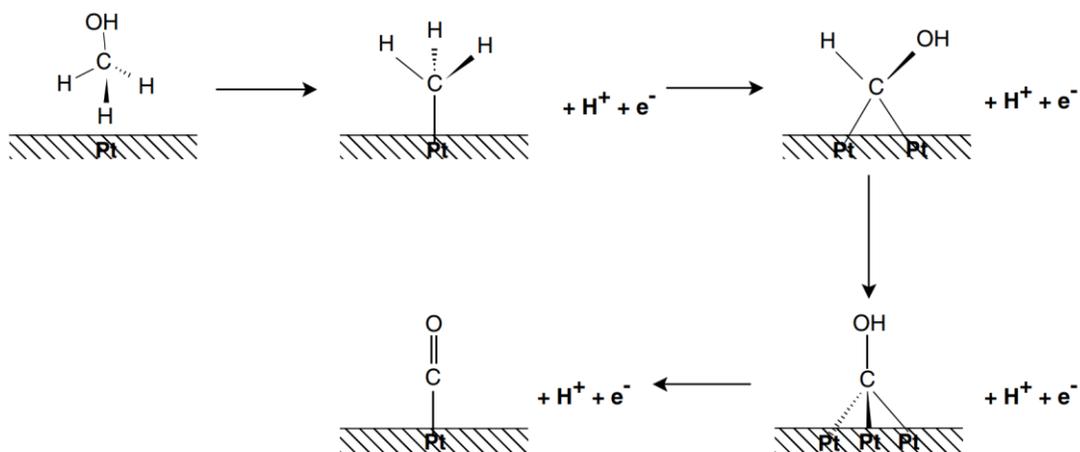
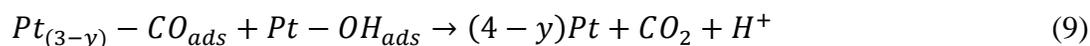
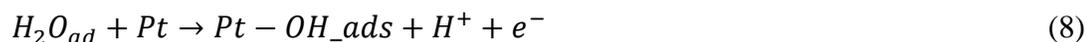


Figura 7. Mecanismo de la electrosorción del metanol en H_2SO_4 en superficies puras de Pt [22]

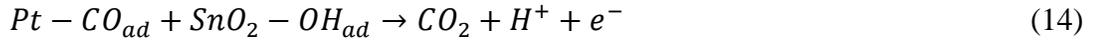
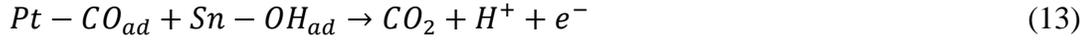
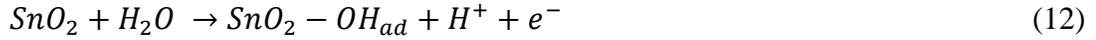
Además de la deshidrogenación, el papel de la quimisorción del H_2O y la formación de OH_{ad} son cruciales para la oxidación eficiente del metanol. De este método [24]:



Al paso de los años se han estudiado diversos catalizadores nuevos para la ROM, como las aleaciones de Pt-M, donde M es un metal promotor redox. Estos promotores redox usan varios ligandos coordinados a los sitios del metal, como por ejemplo Ru, Os, Ir, Sn, Mo, Fe y Co. Estos elementos [23]:

- Están caracterizados por estados de oxidación bien definidos a un potencial dado que tiene afinidad por especies como el CO y/u oxígeno.
- Están coordinados con el agua, grupos hidroxilo u oxo que pueden oxidar catalíticamente impurezas *venenosas*, y
- Son electroquímicamente reversibles.

En este trabajo se usa una aleación de Pt:Sn para evaluar el efecto que la zeolita X tiene sobre el soporte de partículas bimetálicas. Para entender mejor lo antes descrito, Roos y colaboradores propusieron el siguiente mecanismo para Sn en el marco de la cinética de Langmuir-Hinshelwood [24]:



Mediante las ecuaciones (10) a (14) se puede demostrar que el Sn tiene como objetivo completar la oxidación de CO a CO₂ evitando que el CO se quede sobre la superficie del Pt aumentando la vida útil del catalizador. Con base a lo anterior, en este trabajo se evaluó si el Sn ayuda a la disminución de intermediarios durante la ROM, aun cuando su actividad catalítica, comparada con Pt, para llevar a cabo esta reacción no es tan prometedora.

1.3.2 Reacción de reducción del oxígeno (RRO)

La reacción de reducción de oxígeno es la reacción más importante en el proceso de la vida tal como la respiración biológica, pero también es de gran relevancia en los sistemas de conversión de energía tales como las celdas de combustible PEM y en DMFC's. Como se mencionó anteriormente, la RRO se lleva a cabo en el cátodo de las celdas de combustible y su mecanismo ha sido ampliamente estudiado por diversos autores, entre los que destacan Adzic, Gatteerell y MacDougall y Ross Jr [25]. A pesar de los diversos trabajos cinéticos reportados sobre RRO, el mecanismo de reacción es complejo y no se encuentra entendido en su totalidad. Se ha aceptado que la RRO en medio ácido es una reacción cinética de primer orden, multielectrónica que puede producir muchas etapas elementales, con diferentes intermediarios de reacción [26]. La RRO en soluciones acuosas ocurre mediante dos rutas principales: I) la ruta de reducción directa de 4 electrones de O₂ a H₂O; y II) la ruta de reducción indirecta de 2 electrones de O₂ a peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Adicionalmente, puede ocurrir una ruta de reducción de un electrón de O₂ a superóxido (O₂⁻) en solventes apróticos no acuosos e incluso en soluciones alcalinas [27]. De los

diferentes esquemas propuestos para la RRO, la versión de Damjanovic es la más aceptada para describir las rutas de la reducción del O_2 [26] en medio ácido.

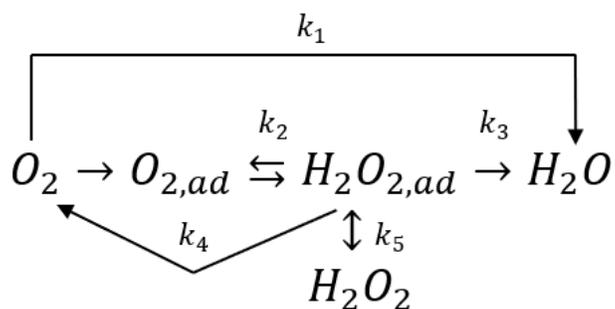
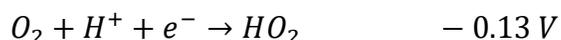
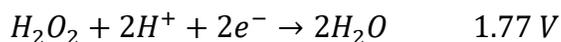
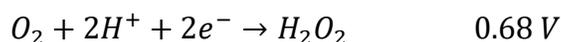
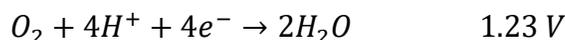


Figura 8. Rutas de la reacción de reducción de oxígeno. Reproducida de [27]

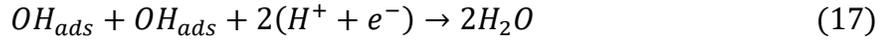
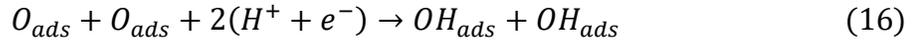
Adzic resume las siguientes posibilidades [25]:

1. Una reacción directa de cuatro electrones a H_2O (en medio ácido) o a OH^- (en medio alcalino);
2. Una ruta de dos electrones involucrando al peróxido de hidrógeno;
3. Una serie de rutas con dos y cuatro electrones;
4. Una ruta paralela que es una combinación de los puntos 1., 2. y 3.;
5. Una ruta interactiva en la cual la difusión de las especies de una serie de rutas en una ruta directa es posible.
6. Los potenciales estándar de las reacciones con cuatro, dos y un electrón involucradas en la RRO son los siguientes:

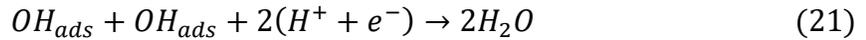


De cualquier manera, la reducción completa de oxígeno a agua involucra muchos pasos elementales, rutas e intermediarios ya que se llevan a cabo cuatro pasos de transferencia de electrones y protones y una ruptura del enlace O–O; entonces dependiendo del orden en que se lleve a cabo cada uno de estos procesos, pueden formarse diferentes

intermediarios de reacción y pueden ser posibles varias vías. Hoy en día se acepta ampliamente que existen tres rutas principales de reacción para la reducción de oxígeno dependiendo de si el enlace O-O se rompe antes o después de diferentes pasos de reducción. Estas tres rutas se conocen como la ruta asociativa, disociativa y peroxo. El primer paso es común para las tres rutas, y consiste en la adsorción química del oxígeno. Después de este, los pasos corresponden a cada ruta. Para la ruta disociativa, el enlace O-O se rompe justo después del paso de la adsorción lo que conduce a la formación de dos O_{ads} que son reducidos a OH_{ads} y finalmente a agua [28]:



Por otro lado, en la ruta asociativa la molécula de oxígeno adsorbida sufre un paso de reducción antes del rompimiento del enlace O-O, conduciendo a la formación de OOH_{ads} . En esta ruta el rompimiento del enlace O-O se lleva a cabo después de la formación de este intermediario y especies como O_{ads} y OH_{ads} son producidas:



Por último, en la ruta de peroxo el intermediario OOH_{ads} se reduce antes del rompimiento del enlace O-O, conduciendo a la formación de $HOOH_{ads}$. Este intermediario finalmente se disocia en dos OH_{ads} :



No obstante, el HOOH_{ads} es adsorbido en la forma de peróxido de hidrógeno, esto reduce significativamente la eficiencia de todo el proceso, ya que solo dos electrones son intercambiados en lugar de los cuatro. Por lo tanto, el peróxido de hidrógeno es un producto indeseable debido a su naturaleza corrosiva, la cual puede poner en peligro la estabilidad de los materiales de la celda de combustible. En este contexto, es necesario el desarrollo de electrocatalizadores que favorezcan las rutas asociativa y disociativa. Este favorecimiento de las rutas depende de los materiales presentes en el electrocatalizador y en la orientación de la superficie, entre otros factores. Esencialmente se busca optimizar la estabilización de los intermediarios (OOH_{ads} , OH_{ads} y O_{ads}) por el catalizador haciendo que este los adsorba con la fuerza adecuada.

Existen al menos tres modelos gráficos que describen estos procesos de adsorción, los cuales se presentan a continuación seguidos de mecanismos gráficos (Figura 9):

- a) Modelo de Griffith: La molécula de oxígeno interactúa de forma lateral con el metal de transición.
- b) Modelo de Pauling: La molécula de oxígeno interactúa de modo que un átomo de oxígeno queda frente a un átomo de metal.
- c) Modelo de Puente: La molécula de oxígeno interactúa en forma lateral con dos sitios de adsorción en el material.

La RRO se asocia con la adsorción o fisisorción del oxígeno en un sitio o un par de sitios activos, ya sea verticalmente en un sitio y horizontalmente en un par de sitios activos, como se logra observar en la Figura 9. La asociación con un par de sitios activos podría ser propicia para la disociación del enlace O-O para dar eventualmente los productos intermediarios, y producir de manera rápida H_2O . Por otro lado, la adsorción en un solo sitio activo favorece la transferencia de dos electrones para producir H_2O_2 [26].

Para llevar a cabo la RRO como se describe anteriormente, es necesario tener muchos sitios activos del Pt. Por esta razón, este trabajo usa los mismos electrocatalizadores usados en el ánodo para la MOR, en el cátodo para la RRO, ya que se trata de un material al que puede proporcionar un ambiente altamente disperso de las partículas metálicas proporcionando así gran cantidad de sitios activos. Se estudia el efecto

que la incorporación de zeolita tiene en la tolerancia del metanol y sobre la orientación de que la RRO tomará en estos materiales.

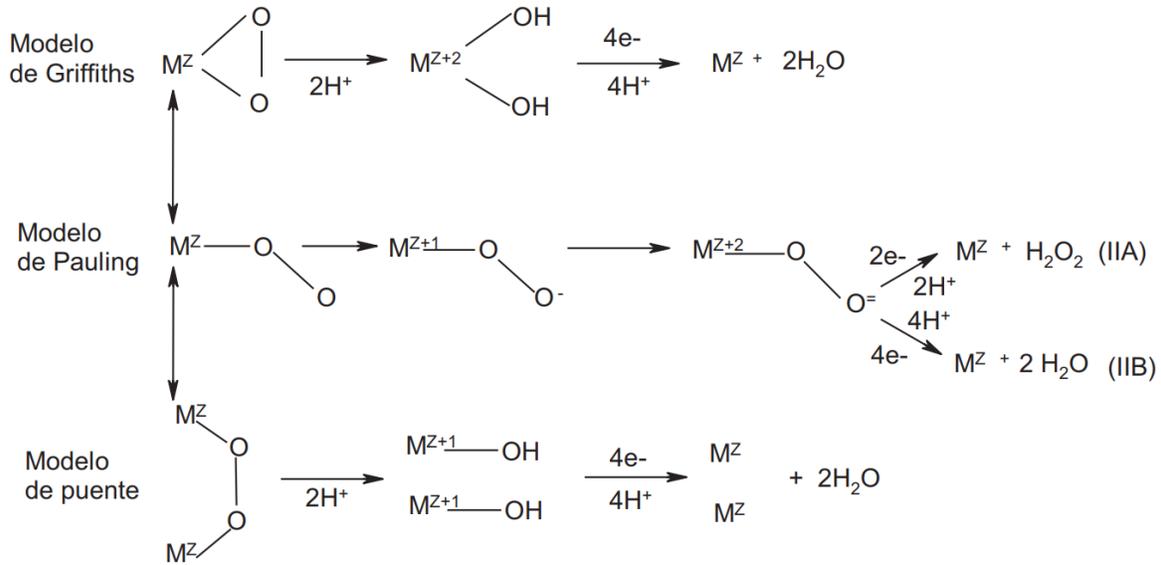


Figura 9. Representación de los modelos de adsorción de oxígeno de Griffith, Pauling y Puente [26]

1.3.2.1 Electrodo de disco rotatorio

La prueba de electrodo de disco rotatorio (EDR) es uno de los sistemas de electrodos convectivos para los cuales las ecuaciones hidrodinámicas y las ecuaciones de convección-difusión han sido resueltas rigurosamente para estado estacionario. Este electrodo es bastante simple de construir y consiste en un disco del material del electrodo incrustado en una varilla de un material aislante, y muy frecuentemente este metal está incrustado en teflón, epoxy, resina u otro plástico, lo que hace que no haya fugas de la solución entre el material del electrodo y el aislante (Figura 8). La varilla está unida directamente a un motor mediante una disposición de eje o polea giratoria flexible y se gira a una frecuencia determinada, f (rpm). El descriptor más útil de la velocidad de rotación es la velocidad angular, ω (s^{-1}), donde $\omega = 2\pi f$. La conexión eléctrica se realiza al electrodo por medio de un contacto de cepillo; el nivel de ruido observado en la corriente en el EDR depende de este contacto [29].

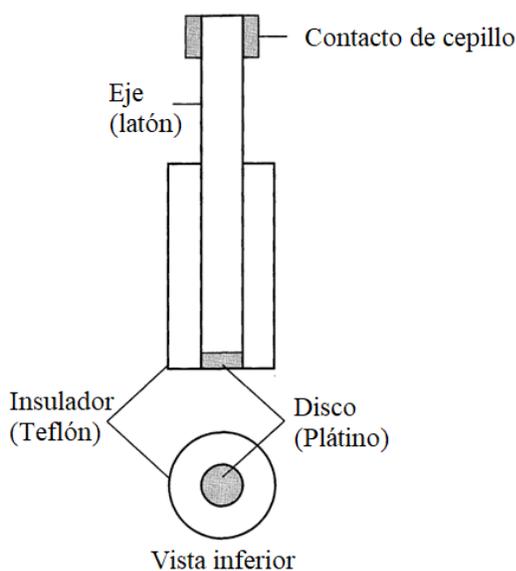


Figura 10. Electrodo de disco rotatorio [131].

Cuando la técnica de barrido de voltametría lineal se lleva a cabo en un electrodo de disco rotatorio, el potencial del electrodo de trabajo es escaneado desde un potencial en donde no ocurre ninguna reacción hasta un potencial que causa la reacción. La corriente limitante se alcanza cuando el sobrepotencial es lo suficientemente alto como para que la velocidad de reacción sea determinada por la velocidad del transporte de masa del reactante a la velocidad dada de la rotación del electrodo. La concentración de la superficie del reactante cae a cero y el perfil de transporte de masa estacionario es alcanzado en C/L , donde C es la concentración másica de la especie y L es el espesor de la capa de difusión. A una velocidad de rotación fija del electrodo, L no cambia, y por lo tanto C/L tampoco, de este modo se alcanza el estado estacionario de la corriente de difusión controlada, el cual puede ser descrito con la ecuación de *Levich*:

$$i_l = 0.620nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C \quad (25)$$

donde ν es la viscosidad cinemática de la solución electrolítica: $\nu = \eta/d$, donde η y d son la viscosidad y la densidad de la solución electrolítica, respectivamente. En los experimentos, la velocidad de exploración potencial debe ser lo suficientemente lenta con respecto a la velocidad de rotación del electrodo para lograr un perfil de concentración de reactivo en estado estacionario. En esta expresión existe una relación lineal entre i_d y $\omega^{1/2}$

y esta línea recta pasa por el origen (0, 0). Antes de que la corriente del disco alcance el valor límite, la corriente se ve afectada tanto por la cinética de reacción como por la velocidad de transporte de masa. En el potencial de inicio de la reacción, la corriente está controlada por la cinética de reacción y tiene poco que ver con la velocidad de transporte masico. La corriente cinética se expresa como

$$i_k = nFAk_f C \quad (26)$$

donde k_f es la constante de velocidad y es función del potencial (o del sobrepotencial), n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A es el área geométrica del electrodo y C es la concentración másica de la especie.

En toda la región del barrido de potencial, la corriente total i esta relacionada con i_d y i_k de acuerdo con la ecuación de *Koutecky-Levich*

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_l} \quad (27)$$

Una gráfica de i^{-1} contra $\omega^{-1/2}$ es una línea recta, la pendiente puede usarse para determinar D (o $CD^{2/3}$) y su intersección con el eje y a $\omega^{-1/2} = 0$ permite la determinación de k_f [30]. Gráficamente se puede obtener la pendiente de la gráfica i^{-1} contra $\omega^{-1/2}$, por lo que es más adecuado representar la ecuación de Koutecky-Levich como sigue:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_l} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.620nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B'\omega^{1/2}} \quad (28)$$

Donde

$$B = 0.620nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C \quad (29)$$

En términos de densidad de corriente la ecuación de Koutecky-Levich es

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (30)$$

Entre sus aplicaciones relacionadas con las celdas de combustible está el estudio de la reacción de reducción del oxígeno. Un estudio típico de este tipo de reacciones utilizando

la técnica de EDR se muestra en la Figura 11, en donde se presentan las diferentes zonas a lo largo del gráfico, las cuales se describen a continuación [31]:

- I. Zona de transporte de masa. Esta zona corresponde a la región de los altos potenciales, en donde gráficamente se establece una meseta horizontal que corresponde a la corriente límite (i_l). La corriente aquí depende solo de la velocidad de transporte de masa y la corriente total será proporcional a $\omega^{1/2}$ de acuerdo con la ecuación (25).
- II. Zona de control mixto. En esta zona intermedia la corriente es controlada parcialmente tanto por la transferencia de carga, como por el transporte de masa, de tal manera que i varía en una forma no lineal con $\omega^{1/2}$ dependiendo de ambos fenómenos según la ecuación (27).
- III. Zona de transferencia electrónica. Es la zona de bajos potenciales en donde la corriente está controlada por la velocidad de la transferencia de electrones y en donde el transporte de masa no tiene ningún efecto en la corriente total, es decir, i es independiente de $\omega^{1/2}$, según la ecuación (26).

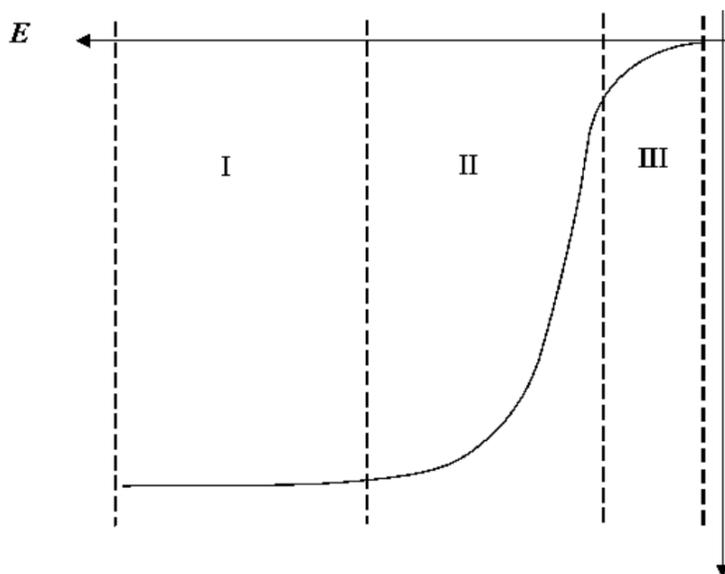


Figura 11. Curva i - E en un electrodo de EDR. I) zona de transporte de masa, II) zona de control mixto, III) zona de transferencia de electrónica

Una vez que se tienen estos datos de (j) se puede obtener una pendiente B promedio experimental, con este dato se calcula la densidad de corriente límite para cada velocidad de rotación del electrodo de acuerdo con:

$$\frac{1}{j_l} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (31)$$

Posteriormente, con este valor calculado se obtiene la densidad de corriente cinética corregida por transporte de masa en cada punto de potencial medido mediante:

$$j_k = \frac{j j_l}{j_l - j} \quad (32)$$

1.3.2.1 Ecuaciones de Butler-Volmer y Tafel

En las celdas de combustible de temperatura baja y media, el sobrepotencial es la causa más importante de la caída de potencial y ocurre principalmente en el cátodo provocando la irreversibilidad del proceso redox [32]. En una celda de combustible, la velocidad de las reacciones electroquímicas determina la generación de potencia eléctrica y el desempeño global de la celda. A su vez, la velocidad de las reacciones electroquímicas depende de dos factores, el primero es la velocidad a la cual se transfieren los electrones desde el electrodo a las especies reactantes o viceversa; el segundo es la velocidad con la que las especies reactantes llegan y los productos se alejan hacia el seno de la solución, es decir, que tan rápido ocurre el transporte de masa.

Cuando una reacción electroquímica involucra la transferencia de varios electrones, existe una etapa lenta que determina la velocidad global de reacción. Considérese dos especies, una oxidada (O) y la otra reducida (R), donde se lleva a cabo la reacción electroquímica.



Las velocidades de reacción de ambos lados estarán dadas por:

$$r_f = k_f C_O(0, t) = \frac{i_c}{nFA} \quad (34)$$

$$r_b = k_b C_R(0, t) = \frac{i_a}{nFA} \quad (35)$$

en donde $C(0, t)$ es la concentración de especies reactivas en función de la distancia y el tiempo; k_f y k_b son las constantes de velocidad de reducción y oxidación; i_c y i_a son las corrientes catódicas y anódicas respectivamente; n es el número de electrones; F es la constante de Faraday; y A es el área reactiva. La velocidad de reacción neta entonces es:

$$r = r_f - r_b \quad (36)$$

$$r = k_f C_O(0, t) - k_b C_R(0, t) = \frac{i_c}{nFA} - \frac{i_a}{nFA} \quad (37)$$

de aquí

$$i_c - i_a = nFA[k_f C_O(0, t) - k_b C_R(0, t)] \quad (38)$$

$$i = nFA[k_f C_O(0, t) - k_b C_R(0, t)] \quad (39)$$

donde i es la densidad de corriente observada y está dada por $i = i_c - i_a$. Si las constantes de velocidad tienen una forma tipo Arrhenius, entonces se expresan como sigue [33]:

$$k_f = A_f e^{-\Delta G_c^\# / RT} \quad (40)$$

$$k_b = A_b e^{-\Delta G_a^\# / RT} \quad (41)$$

Al desarrollar una teoría de la cinética de los electrodos, es conveniente expresar el potencial contra un punto de importancia para la química del sistema, para lo cual hay dos puntos de referencia naturales: el primero es el potencial de equilibrio del sistema, y el segundo es el potencial estándar de la pareja bajo consideración. Es posible hacer esto solo cuando ambos miembros de la pareja están presentes, ya que hasta entonces el equilibrio se puede definir teniendo como punto de referencia más general a E^0 mostrado en la Figura 12. Aquí cuando el potencial es igual a E^0 la curva de arriba del lado de $O + e^-$ aplica, de esto que las energías de activación del cátodo y ánodo sean $\Delta G_c^{0\#}$ y $\Delta G_a^{0\#}$, respectivamente [29].

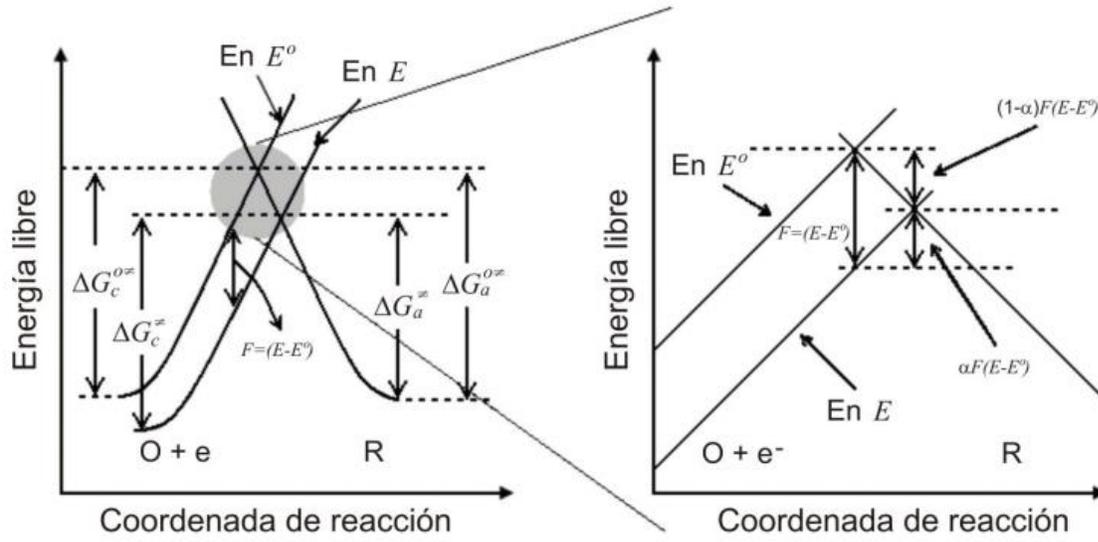


Figura 12. (a) Efecto del cambio de potencial de activación para oxidación y reducción, (b) figura magnificada del área encerrada en (a) [33].

Si el potencial cambia dando un nuevo valor de ΔE , E , la energía relativa del electrón residente en el electrodo cambia por $-F\Delta E = -F(E - E^0)$, por lo tanto, la curva de $O + e^-$ se mueve hacia arriba o abajo según esa cantidad de cambio. La curva más abajo en la Figura 12.b muestra este efecto para un cambio positivo de ΔE . La barrera $\Delta G_a^\#$ de la oxidación, es menor que $\Delta G_a^{0\#}$ en una fracción de la energía total que se reconoce como $(1 - \alpha)$, donde α (coeficiente de transferencia) puede variar desde cero hasta uno, dependiendo de la forma de la región de intersección. Entonces

$$\Delta G_a^\# = \Delta G_a^{0\#} - (1 - \alpha)F(E - E^0) \quad (42)$$

del mismo modo, haciendo un análisis en la Figura 12.a se puede concluir que el potencial E en la barrera catódica, $\Delta G_c^\#$, es más grande que $\Delta G_c^{0\#}$ por $\alpha F(E - E^0)$, entonces

$$\Delta G_c^\# = \Delta G_c^{0\#} + \alpha F(E - E^0) \quad (43)$$

Ahora, insertando las ecuaciones (42) y (43) en las constantes de velocidad k_f y k_b de las ecuaciones (40) y (41), pueden escribirse como:

$$k_f = A_f e^{(\Delta G_c^{0\#} + \alpha F(E - E^0))/RT} \quad (44)$$

$$k_f = A_f e^{\Delta G_c^{0\#}/RT} e^{-\alpha F(E-E^0)/RT} \quad (45)$$

haciendo $f = F/RT$

$$k_f = A_f e^{\Delta G_c^{0\#}/RT} e^{-\alpha f(E-E^0)} \quad (46)$$

de manera análoga para k_b

$$k_b = A_b e^{-\Delta G_a^{0\#}/RT} e^{(1-\alpha)f(E-E^0)} \quad (47)$$

Los primeros dos factores en cada una de las expresiones forman un producto que es independiente del potencial e igual a la constante de velocidad cuando $E = E^0$.

Considerando el caso especial en donde la interfase está en equilibrio con una solución en la cual $C_O^* = C_R^*$, se tiene para esta situación que $E = E^0$ y $k_f C_O^* = k_b C_R^*$, y por lo tanto $k_f = k_b$. Así que E^0 es el potencial donde las constantes de velocidad de ida y reversa tienen el mismo valor, k^0 , conocido como constante de velocidad estándar. Las constantes de velocidad a cualesquiera otros potenciales pueden quedar expresadas en términos de k^0 ,

$$k_f = k^0 e^{-\alpha f(E-E^0)} \quad (48)$$

$$k_b = k^0 e^{(1-\alpha)f(E-E^0)} \quad (49)$$

Insertando estas ecuaciones en la definición de densidad de corriente (i) en la ecuación (23):

$$i = FA[k^0 e^{-\alpha f(E-E^0)} C_O(0, t) - k^0 e^{(1-\alpha)f(E-E^0)} C_R(0, t)] \quad (50)$$

$$i = F A k^0 [e^{-\alpha f(E-E^0)} C_O(0, t) - e^{(1-\alpha)f(E-E^0)} C_R(0, t)] \quad (51)$$

Esta ecuación se conoce como la ecuación de *Butler-Volmer* y corresponde a la característica completa de corriente-potencial. Esta expresión es muy importante, ya que ésta o cualquier otra modificación se usa en el tratamiento de casi todos los problemas que requieren una explicación de la cinética heterogénea [29].

Por otro lado, en el equilibrio, el electrodo tiene un potencial dictado por la ecuación de Nerst, de modo que

$$FAk^0 C_O^*(0, t) e^{-\alpha f(E_{eq}-E^0)} = FAk^0 C_R^*(0, t) e^{(1-\alpha)f(E_{eq}-E^0)} \quad (52)$$

$$\frac{C_O^*(0, t)}{C_R^*(0, t)} = \frac{FAk^0 e^{(1-\alpha)f(E_{eq}-E^0)}}{FAk^0 e^{-\alpha f(E_{eq}-E^0)}} \quad (53)$$

$$\frac{C_O^*(0, t)}{C_R^*(0, t)} = \frac{e^{f(E_{eq}-E^0)} e^{-\alpha f(E_{eq}-E^0)}}{e^{-\alpha f(E_{eq}-E^0)}} \quad (54)$$

$$\frac{C_O^*(0, t)}{C_R^*(0, t)} = e^{f(E_{eq}-E^0)} \quad (55)$$

En el equilibrio, la corriente neta es cero, sin embargo, existe un intercambio de electrones. Esta actividad puede ser expresada en términos de la corriente de intercambio, i_o , la cual es igual en magnitud a i_a o i_c :

$$i_o = FAk^0 C_O^*(0, t) e^{-\alpha f(E_{eq}-E^0)} \quad (56)$$

Una ventaja de trabajar con i_o en lugar de k^0 , es que la corriente puede ser descrita en términos de sobrepotencial ($\eta = E - E^0$). De este modo se sustituye la definición de i_o y de η en la ecuación (51), es decir, en la de Butler-Vulmer:

$$i = i_o \left[\frac{C_O(0, t) e^{-\alpha f \eta}}{C_O^*} - \frac{C_R(0, t) e^{(1-\alpha) f \eta}}{C_R^*} \right] \quad (57)$$

Esta es la ecuación corriente-sobrepotencial. En esta ecuación las zonas cercanas al voltaje de equilibrio la corriente se incrementa rápidamente por el factor exponencial. A grandes sobrepotenciales, la corriente alcanza un valor constante, debido a la limitación de la transferencia de masa, por lo tanto

$$\frac{C_O(0, t)}{C_O^*} \approx \frac{C_R(0, t)}{C_R^*} \approx 1 \quad (58)$$

por tal razón, la expresión de la densidad de corriente se reduce a

$$i = i_o (e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta}) \quad (59)$$

A altos sobrepotenciales negativos, la componente anódica es despreciable, la corriente se atribuye a la reacción de reducción. Lo contrario sucede a sobrepotenciales positivos grandes. De este modo

$$i = i_o e^{-\alpha f \eta} \quad (60)$$

$$\frac{i}{i_o} = e^{-\alpha f \eta} \quad (61)$$

Aplicando logaritmo de ambos lados

$$\ln\left(\frac{i}{i_o}\right) = -\alpha f \eta \quad (62)$$

$$\ln(i) - \ln(i_o) = -\alpha f \eta \quad (63)$$

$$\eta = \frac{\ln(i_o)}{\alpha f} - \frac{\ln(i)}{\alpha f} \quad (64)$$

debido a que i_o es una constante, el $\ln(i_o)$ también es una constante, y sustituyendo el valor de f

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} C - \frac{RT}{\alpha F} \ln(i) \quad (65)$$

$$\eta = BC - B \ln(i) \quad (66)$$

$$\eta = A - B \ln(i) \quad (67)$$

cambiando el logaritmo natural, por logaritmo base 10

$$\eta = a - b \log(i) \quad (68)$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación de *Tafel*. Donde **b es la pendiente de Tafel** y a es el valor de sobrepotencial por unidad de corriente. Las pendientes de Tafel son herramientas útiles para diagnosticar el mecanismo de reacción, ya que el valor de la pendiente de Tafel (para una reacción en un solo paso) toma valores conocidos para mecanismos definidos. Las líneas de Tafel, trazadas a partir de la obtención de b , permiten ser extrapoladas al potencial del equilibrio (cuando $\eta = 0$), obteniendo así su intercepción con las ordenadas dando como resultado la corriente de intercambio. Cuando se tienen valores altos de corriente de intercambio implican una facilidad para alcanzar determinada corriente farádica con un mínimo de sobrepotencial aplicado, por lo que se desea obtener estos valores altos. Por otro lado, **el parámetro (α)** es una medida de la simetría de la

barrera energética y es interpretada como la fracción de la energía transferida a la energía de activación. El valor más común de α es de 0.5, lo que indica una simetría entre las barreras de activación anódica y catódica. Otros valores son posibles, dependiendo específicamente de las reacciones de electrodo [33].

1.3.2.2 Parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno

Cuando la reacción de reducción de oxígeno se lleva a cabo, se desea que esta ocurra a potenciales tan cerca como sea posible al potencial de electrodo reversible (potencial de electrodo termodinámico) con una velocidad de reacción satisfactoria. La corriente de sobre potencial está dada por la siguiente expresión

$$I_c = i_{O_2}^o \left(e^{\frac{n_{aO}\alpha_O F \eta_c}{RT}} - e^{\frac{n_{aO}(1-\alpha_O) F \eta_c}{RT}} \right) \quad (69)$$

donde I_c es la densidad de corriente de la RRO, $i_{O_2}^o$ es la **densidad de corriente de intercambio**, n_{aO} es el número de electrones transferidos en la velocidad de paso determinante, α_O es el coeficiente de transferencia, η_c es el sobrepotencial de la RRO, F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases y T es la temperatura en Kelvin. Analizando esta ecuación, para poder obtener una corriente alta a un sobrepotencial bajo, la densidad de corriente de intercambio, $i_{O_2}^o$, debería ser grande y/o $\frac{RT}{n_{aO}\alpha_O F \eta_c}$ debería ser pequeño. La densidad de corriente de intercambio es un importante parámetro cinético que representa la velocidad de reacción en el equilibrio. Para una reacción electroquímica, como la de la ecuación (32) las dos reacciones, de ida y de regreso, pueden ocurrir. En el equilibrio, la densidad de corriente neta de la reacción es cero, debido a que la densidad de corriente de la reacción de esa es igual a la densidad de corriente de regreso. A esta magnitud de la densidad de corrientes es a la que llamamos densidad de corriente de intercambio y su magnitud determina qué tan rápido la reacción electroquímica puede ocurrir, además, la densidad de corriente de intercambio de una reacción electroquímica depende de la reacción y de la superficie del electrodo en el cual se lleva a cabo la reacción electroquímica.

Una forma de representar la ecuación de Tafel, es

$$I_c = i_{O_2}^0 e^{\frac{n_{aO}\alpha_O F \eta_c}{RT}} \quad (70)$$

donde la pendiente de Tafel quedaría representada como

$$\frac{2.303 RT}{n_{aO}\alpha_O F} \quad (71)$$

Mientras más grande es la pendiente de Tafel, más rápido incrementa el sobrepotencial con la densidad de corriente. Esto es, para toda reacción electroquímica para obtener una corriente alta a un bajo sobrepotencial, la reacción deberá exhibir una pendiente de Tafel baja o un valor alto de $n_{aO}\alpha_O$. Para el caso de la RRO lo común es obtener dos pendientes de Tafel, 60 mV/dec y 120 mV/dec respectivamente, dependiendo del material usado en los electrodos y del rango de potencial. Para cualquier reacción electroquímica, el factor determinante de la pendiente de Tafel es el coeficiente de transferencia de electrones, y en específico para la RRO este coeficiente de transferencia depende de la temperatura. Para el caso de los electrodos a base de Pt, el coeficiente de transferencia de la RRO incrementa linealmente con la temperatura en el rango de 20-250 °C, siguiendo la ecuación

$$\alpha_O = \alpha_O^0 T \quad (72)$$

donde α_O es el coeficiente de transferencia de electrones, α_O^0 es igual a 0.001678, y T es la temperatura en Kelvin. Por otro lado, también se ha comprobado que la humedad relativa (HR) tiene un efecto en el coeficiente de transferencia en celdas de combustible tipo PEM a 120 °C siguiendo la siguiente relación:

$$\alpha_O = (0.001552 HR_c + 0.000139)T \quad (73)$$

donde HR_c es la humedad relativa en el compartimento del cátodo [30].

Estos parámetros, así como los mencionados anteriormente, son obtenidos una vez llevada a cabo la evaluación de la RRO con un electrodo de disco rotatorio a través de voltametría cíclica.

1.4 Materiales de los electrocatalizadores para celdas de combustible

En secciones anteriores se mencionó que el electrocatalizador es la pieza clave para que las reacciones en la celda de combustible se lleven a cabo. Uno de los mayores retos de los electrocatalizadores en las DMFC es que estos oxiden al metanol de manera eficiente. A pesar del costo, se ha comprobado que los catalizadores con metales nobles, en especial los que contienen Pt son los más efectivos y por tal razón han sido estudiados extensamente. Sin embargo, el uso de catalizadores a base de Pt limita la comercialización de las celdas de combustible a gran escala principalmente por su alto costo, poca durabilidad del catalizador, y en el caso de las DMFC la gran facilidad de envenenamiento del catalizador debido a la formación de intermediarios como el CO. Por tal razón, se han realizado diversos trabajos estudiando la manera de reducir la cantidad de Pt presente para aminorar los costos e incrementar la eficiencia, reducir la formación de intermediarios, aumentar la tolerancia al metanol, etc. Los estudios realizados se han abordado desde tres enfoques [34, 35]:

- i. Reducción de la cantidad de platino (Pt)
- ii. Desarrollo de catalizadores con agregados de metales no-nobles
- iii. Síntesis de catalizadores libre de metales nobles

Para el primer punto, los estudios tienen como objetivo optimizar la corriente de los electrocatalizadores de Pt/C disminuyendo el tamaño de partícula de Pt y mejorando la distribución/dispersión de las partículas. La idea principal es aumentar el área superficial activa por unidad de masa de Pt desarrollando partículas de Pt más pequeñas y mejor dispersadas. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos realizados por encontrar el mínimo de Pt con la mejor densidad de corriente se encontró que los catalizadores que usan partículas de 2-3 nm, si bien aumenta el área superficial activa hasta 80-90 m²/g, no mejora la actividad electrocatalítica. Se tiene la hipótesis de que esta desactivación se debe a la dependencia del tamaño de partícula con los cambios en la adsorción de las especies que contienen oxígeno, como OH_{ads}, los cuales se cree que disminuyen la actividad electrocatalítica [35].

El segundo punto hace referencia a las investigaciones orientadas al desarrollo de electrocatalizadores bimetálicos de Pt con otro metal no noble. De este modo se ha

demostrado que la actividad catalítica del Pt para la electro-oxidación del metanol puede mejorarse con la adición de un segundo elemento, como estaño (Sn), rutenio (Ru), molibdeno (Mo), cobalto (Co), níquel (Ni), etc. [28, 36]. El catalizador de Pt-Sn es conocido por tener una actividad en la región de potencial bajo, mientras que otros como Pt-Ru, en las regiones de potencial más alto. Para la reacción catódica se han estudiado agregados como Pt-Ni, Pt-Cr, Pt-Co, Pt-Mn, Pt-Fe, y Pt-Ti [37, 38, 39, 40, 41, 42], usualmente en una proporción de 75-25% para Pt-segundo-metal. Además de los catalizadores bimetalicos, también se han estudiado los catalizadores ternarios como Pt-WO₃, Pt-Ru-WO₃, Ni-MnO₂, Ni-WO₃ y Ni-Zr en los cuales su mejoramiento en el efecto sinérgico es atribuido a la naturaleza intercalante de los componentes de óxido [43]. También se han estudiado varios óxidos de metales como RuO₂, SnO₂, TiO₂, WO₃, MnO₂, y IrO₂ los cuáles han mostrado alta actividad electrocatalítica para la ROM [44].

Por último, la síntesis de electrocatalizadores libre de metales está enfocado en la reacción catódica y no en la oxidación de alcoholes. En este sentido los materiales estudiados incluyen macrociclos metálicos [45], catalizadores de heteropoliácidos y carbonos dopados [46]. Los macrociclos metálicos son materiales en los cuales un metal de transición (comúnmente Fe o Co) es estabilizado por enlaces de átomos de nitrógeno en estructuras aromáticas o grafito. Los catalizadores heteropoliácidos son una clase diversa de óxidos inorgánicos oxidantemente estables, de entre los cuales heteropoliácidos sustituidos con vanadio y hierro han demostrado tener el mayor potencial para la RRO. Por otro lado, los carbonos dopados son materiales de carbono con gran área superficial, dopados con Fe, N, B o una variedad de otros elementos que han exhibido algunas de las mejores respuestas electrocatalíticas para la RRO de entre las alternativas de catalizadores libres de metales. Las dos propiedades más importantes de estos materiales son su bajo costo y que estos pueden producir una gran área superficial [35].

Este trabajo pertenece al primero de los enfoques, ya que primordialmente se busca el desarrollo de un electrocatalizador con mejor actividad catalítica y baja carga de Pt. Para lograr esto puede hacerse mediante la dispersión de las nanopartículas metálicas sobre materiales de soporte nanoestructurados con la ventaja adicional de la reducción del metal noble. Para ello es necesario que el soporte del material catalítico tenga una gran área

superficial para lograr la dispersión de las nanopartículas metálicas, ser buen conductor, y tener una gran estabilidad electroquímica. Además, las interacciones sinérgicas entre el soporte y las nanopartículas metálicas tienen gran impacto sobre el desempeño del electrocatalizador. Por tal razón, la selección de soportes adecuados es vital para el desarrollo de la tecnología de PEMFC. El soporte más comúnmente utilizado como soporte para catalizadores a base de Pt en celdas de combustible de baja temperatura son materiales carbonáceos, específicamente carbón Black o carbón Vulcan XC-72, debido a su gran área superficial, su alta conductividad electrónica y su fácil disposición. Sin embargo, estos materiales presentan grandes desventajas como baja resistencia a la estabilidad/corrosión electroquímica y limitaciones de transporte de masa debido a la presencia de microporos menores a 1 nm los cuales impiden el suministro del combustible a los sitios activos limitando la actividad electrocatalítica. El gran número de microporos también da como resultado un área de superficie accesible baja para la deposición de nanopartículas de metal, lo que lleva a un área de superficie electroquímica más baja y una actividad catalítica deficiente. Por lo tanto, se están investigando ampliamente varias alternativas como materiales de soporte además de carbón Black. Recientemente, los materiales de carbono nanoestructurados como el grafeno, los materiales de carbono poroso mesoestructurado en red, los carbonos mesoporosos ordenados y los carbonos verdes, es decir, el carbono derivado de recursos renovables (biomasa), han surgido como materiales de soporte prometedores para celdas de combustible de baja temperatura. La mayor actividad catalítica de los catalizadores basados en Pt soportados sobre estos soportes de carbono nanoestructurados se ha atribuido a una combinación de sus estructuras y propiedades únicas, como una gran superficie específica, buena conductividad electrónica, estabilidad química, e interacciones sinérgicas metal-soporte [47]. Otras de las bases carbonadas más utilizadas como soporte electrocatalítico son óxido de grafeno [48], óxido de grafeno reducido [49], nanotubos de carbono [50], nanofibras de grafito [51], grafito expandido [52], diamante dopado con boro [53], entre otras. Por otro lado, este trabajo también se suma al segundo enfoque de investigación en celdas de combustible, pues se estará probando un material de Pt-Sn para las reacciones de la celda.

La nueva tendencia es investigar nuevos materiales como soportes de las nanopartículas metálicas diferentes de las comúnmente usadas como los mencionados

anteriormente [43]. En particular, este trabajo no sustituye a la base carbonada, en este caso carbón Vulcan, sino que se conjunta un segundo material, la zeolita X, para ser usado como soporte del catalizador. La selección de zeolitas como material de soporte para electrocatalizadores de celdas de combustible han atraído la atención de los investigadores debido a su estabilidad térmica, alta selectividad y propiedades texturales [54].

1.5 Zeolitas

El uso de las zeolitas como soportes representan una de las soluciones de los problemas que la oxidación de metanol implica, ya que éstas empleadas como segundo catalizador pueden acelerar la oxidación de alcoholes [11]. El término zeolita fue empleado por primera vez hace unos 260 años en 1756 por el mineralogista sueco Cronstedt, pero la química de la zeolita permaneció inactiva hasta el descubrimiento de las zeolitas sintéticas por Barrer y Milton. Estrictamente, las zeolitas se definen como aluminosilicatos con una estructura de red conectada tetraédricamente basada en tetraedros de aluminato (AlO_4) y silicato (SiO_4) que comparten esquinas. Conceptualmente, las zeolitas están basadas en una red de solo Si que es sustituido por Al [55]. La presencia de aluminio en la estructura de la zeolita introduce una carga negativa que es balanceada por cationes extra como huésped activo redox [56, 57]. Además, como se presenta en la Figura 13, la estructura de las zeolitas contiene una red de canales y cajas [11, 43] de tamaño molecular y canales que permiten tener un excelente control estérico de las rutas de las reacciones [58]. Las ventanas de poros y cajas o canales de las zeolitas resultan en una exclusión física o inclusión de moléculas o iones de acuerdo con el tamaño relativo de sus poros [57]. Una fórmula empírica simplificada para una zeolita de aluminosilicato es:



donde M^{n+} representa los cationes orgánicos o inorgánicos, y X son las especies incluidas o adsorbidas [55].

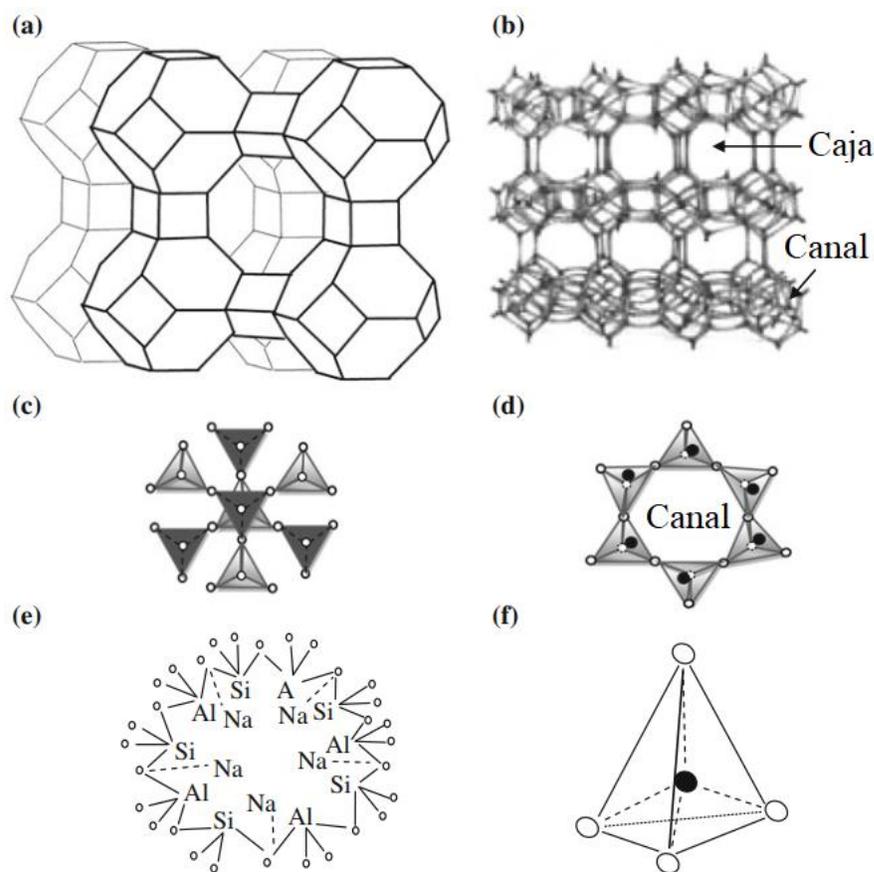


Figura 13. a) La vista esquemática de la estructura cristalina de la zeolita 4A y b) la estructura típica de la zeolita que muestra jaulas y canales tridimensionales. c) Estructura básica de tectosilicato de zeolita donde sombras oscuras (es decir, vértice hacia adentro) y claras (es decir, vértice hacia afuera) para agregar efecto tridimensional (3-D) y orientación al revés de los tetraedros para compartir vértices entre dos anillos de la estructura de zeolita en su vista 2-D en un plano de imagen. d) Estructura tetraédrica de anillo único y red de un mineral zeolítico y e) $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ en un anillo de zeolita de sodio y f) Representación pictórica de una vista tridimensional de un arreglo tetraédrico con Si ubicado en el centro o átomos de Al, exhibidos por líneas de puntos trazadas para representar la porción dentro del cuerpo del mineral [9].

Las zeolitas son materiales que contienen entidades protónicas ácidas en su superficie, que las hacen más hidrofílicas que el carbono, y cuando se usan como soporte de catalizadores en electrodos de celdas de combustible, resulta en una baja resistencia y menos pérdidas de potencia óhmica que las que se tienen en electrodos que contienen solo carbono como soporte, sin embargo es importante mencionar que el carbono de una forma u otra es necesario para proporcionar una buena conductividad electrónica en el medio catalizador [11, 43]. Las zeolitas tienen diversas aplicaciones en el campo de la

electrocatalisis, reconocimiento molecular, incluido el tamaño y la selectividad quiral, determinaciones amperométricas (electroanálisis), que se utilizan en procesos hotocatalíticos y síntesis electroquímica, y ensamblaje de polímeros conductores intrazeolíticos [57].

Para propósitos catalíticos, la modificación de las zeolitas es llevada a cabo por algunos metales, específicamente aquellos que se desean emplear en la reacción electroquímica. Se ha reportado que la estructura de la zeolita favorece la dispersión de metales como el Pt, lo que mejora la eficacia de los electrocatalizadores basados en zeolita que utilizan pequeñas cantidades de metal noble [10, 59] ya que las zeolitas proporcionan un ambiente altamente disperso de las partículas metálicas utilizando menos cantidades de carga de catalizador para producir diferentes tamaños de partículas [60], además debido a su red rígida tridimensional, facilitan el intercambio iónico sin sufrir ningún cambio estructural significativo y tampoco se rigen por ningún cambio de contracción-hinchamiento [10, 61]. En las nanopartículas de zeolita, las longitudes de la trayectoria de difusión son pequeñas y, por lo tanto, los sitios activos son más fácilmente accesibles [11]. Existen dos rutas posibles de conducción que pueden contribuir con la reacción electrocatalítica en la superficie de Pt con el tamaño de partícula y la carga de Pt: (1) spillover de los átomos de hidrógeno (H^+) a través de la estructura de la zeolita y del electrodo, y en la interfase de la solución; y (2) la movilidad de las especies adsorbidas en la superficie de los electrodos. El agua puede actuar como un portador para ayudar a la migración de los iones H^+ a través de los canales de zeolita para facilitar la carga y la transferencia de electrones en dicho sistema eléctrico [10]. Los iones H^+ adsorbidos en la superficie activa de Pt podrían derramarse y difundirse en la superficie del soporte inerte para formar óxidos ácidos superficiales para una reacción interfacial del proceso electrocatalítico que tiene lugar en la superficie de Pt. Se ha descubierto que el derrame de hidrógeno en los sistemas catalizadores de Pt promueve el transporte de una especie activa entre los sitios activos del catalizador. Zhang y et al. [62] también observaron el derrame de hidrógeno desde el Pt a los sitios ácidos Brønsted y Lewis de zeolita en fase gaseosa. El Pt fue más estable en la caja sodalita de la zeolita, debido principalmente a su fuerte naturaleza de polarización de la configuración electrónica del enlace Pt-d. Se ha reportado un alto grado de dispersión de Pt en presencia de iones H^+ formando un aducto de Pt-H en

la estructura de la zeolita. Los iones H^+ pueden actuar como un ancla química para disminuir la sinterización de partículas de Pt a 400 °C en H_2 , por eso se dice que la zeolita ayuda a la nucleación del Pt [11].

Debido a que el medio en donde se lleva a cabo la electrocatálisis es ácido, el impacto que este medio tendrá sobre la porosidad y acidez de la zeolita es vital. Se ha encontrado que el tratamiento ácido no afecta significativamente la estructura ni causa cambios morfológicos aparte de la formación de grupos hidroxilo (-OH) dentro de la red de silicio, al contrario, remueve las especies de aluminio extra que se encuentran en la superficie y se incrementa la cantidad de microporos significativamente cuando la acidez incrementa también. La deficiencia de aluminio o las zeolitas dealuminadas son más estables en medio ácido sugiriendo un compromiso entre el contenido de aluminio y el rendimiento del catalizador para lograr una alta actividad y estabilidad a largo plazo. Debido a su estabilidad en condiciones ácidas, las zeolitas se pueden usar como soporte y como segundo catalizador para la oxidación del metanol. Como se mencionó en las secciones anteriores, uno de los problemas de una DMFC es el llamado envenenamiento del catalizador por CO (formado como intermediario), esto se debe a que los sitios activos de oxidación en el platino quedan bloqueados por los intermediarios de CO_{ads} producidos durante la oxidación provocando una disminución de la eficiencia catalítica. Este efecto negativo puede reducirse con las zeolitas ya que éstas facilitan la limpieza de la superficie del catalizador [11].

Se han realizado estudios de diferentes zeolitas usadas como soporte de nanopartículas metálicas, por ejemplo, la zeolita A se encontró que es un soporte eficiente para grupos de metales que consisten en Pt, Pd, Ru, Au e Ir [43, 63]. Surampudi et al. desarrollaron un electrodo especial de pulverización catódica, que es extremadamente poroso en zeolita X para un sistema DMFC [64], y por su parte Yao y Yao [65] evaluaron el efecto de la temperatura en el proceso de síntesis para la ubicación de las partículas metálicas sobre la estructura de la zeolita Y. Oliveira et al. también estudiaron el comportamiento de un electrodo de Pd en zeolita X [59]. El rol importante de la zeolita Y en electrocatalizadores a base de Cu también se ha reportado [66] y como soporte de Pd [60]. Mojovic et al. usaron zeolita 13X [56] y Azizi et al. [67] usaron a la zeolita ANA

como soporte de Ni para la ROM. Así mismo, se ha reportado que las zeolitas que contienen metales de transición han presentado la mayor actividad catalítica, por ello se han usado zeolitas con Ni [68, 69, 70], con Ti [71] con Pt y Pt-Ru [43, 72] con propósitos catalíticos. De entre los tipos de zeolitas, la ZSM-5 es de las más reportadas [73, 74, 69, 70] como soporte de catalizadores.

Además del uso de las zeolitas como soporte de nanopartículas metálicas, éstas se han usado en compositos con las membranas de intercambio protónico en celdas de combustible de metanol directo, ya que este tipo de celdas requiere membranas con propiedades selectivas para el transporte de protones de H^+ , pero que evite el crossover del metanol del ánodo al cátodo. Para incrementar esta propiedad de los polímeros comerciales usados como membranas se han combinado con diferentes tipos de zeolitas como modernitas [75, 76, 77], zeolita A [78], zeolitas Beta ácidas funcionalizadas [79], zeolita Analcime y Faujasita [80].

La zeolita faujasita tipo X (zeolita X) se ha utilizado ampliamente como soporte de catalizadores debido a su estructura de red abierta con microporos accesibles [81, 82]. Las zeolitas, incluido el tipo FAU, se han utilizado generalmente como soportes sólidos para ajustar el entorno catalítico (por ejemplo, acidez y dispersión) de las partículas metálicas en el catalizador, y también han tenido aplicación en reacciones de hidrogenación, oxidación o esterificación de HMF [83]. Este trabajo emplea a la zeolita X como segundo material en el soporte de electrocatalizadores de Pt y Pt-Sn, tomando como referencia de que entre la zeolita FAU, ANA y W en composito con carbón Vulcan, la FAU fue la que dio mejores resultados electrocatalíticos para la oxidación de metanol según lo estudiado por Medina-Ramírez, *et al.* [84].

1.5.1 Zeolita X tipo FAU

FAU (faujasita) pertenece a la familia de tamices moleculares de aluminosilicato definida por la fórmula $|(Ca, Mg, Na_2)_{29} (H_2O)_{240}[Al_{58}Si_{134}O_{384}]$ -FAU. Existen dos tipos de zeolitas sintéticas tipo FAU referenciadas como Linde X y Linde Y las cuales se diferencian en la proporción de Si/Al ($[AlSiO_4]$) que contienen, las cuales son de 1 a 1.5

para la X y mayor a 1.5 para la Y [85]. Las unidades de construcción complejas (CBU por sus siglas en inglés) de una estructura tipo FAU se muestran en la Figura 14. Los tres CBUs son el anillo doble de 6 miembros, la caja sodalita y una cavidad muy grande con cuatro ventanas de 12 anillos. Esta cavidad tiene simetría tetraédrica y se le conoce como supercaja. La conectividad de esta caja permite que las moléculas se difundan en tres dimensiones en el interior del cristal. Una celda unitaria contiene ocho cavidades grandes (supercajas), 8 cajas sodalitas y 16 anillos dobles de 6 miembros. Las ventanas de 12 anillos, con un diámetro libre $\sim 7.4 \text{ \AA}$, son perpendiculares a las direcciones [111], pero debido a la simetría tetraédrica de la cavidad no hay canales rectos a lo largo de esta dirección. Se puede pensar que los canales corren a lo largo de las direcciones [110] (ver Figura 14). Las moléculas más grandes que el agua o el amoníaco pueden acceder solo a las supercajas y no pueden pasar al espacio vacío dentro de la caja sodalita [86]. Algunos conceptos básicos de las zeolitas son explicados en el Anexo A.1.

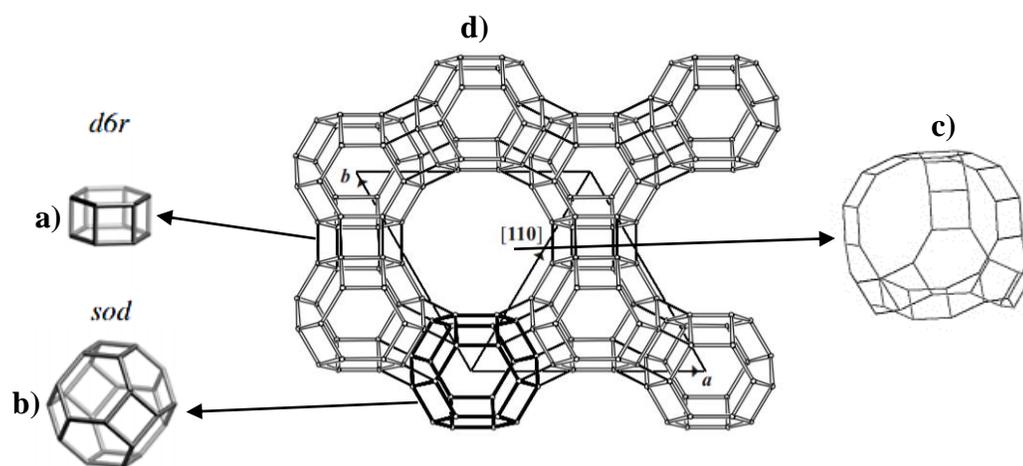


Figura 14. CBUs y estructura de la zeolita X y Y (FAU). a) anillo doble de 6 miembros, b) caja sodalita, c) supercaja, y d) FAU

La combinación de un gran volumen de huecos y grandes aberturas de poros en un sistema de canal tridimensional hace que la estructura molecular FAU térmicamente estable sea ideal para muchas aplicaciones catalíticas, de intercambio iónico y de adsorción. Las zeolitas FAU se sintetizan generalmente por cristalización hidrotérmica de geles reactivos de aluminosilicato de metal alcalino o soluciones transparentes a bajas temperaturas (70-

300 °C, generalmente 100 °C) y presión en condiciones alcalinas. Partiendo típicamente de aluminato de sodio y silicato de sodio, la zeolita se obtiene en su forma de Na^+ . Se requiere el reemplazo de los cationes Na^+ por protones (que conducen a la forma de zeolita H) para aplicaciones en catálisis ácida. Además, para aplicaciones catalíticas específicas, la incorporación de varios cationes metálicos en la estructura se lleva a cabo mediante impregnación o intercambio iónico y da como resultado la modificación del número y naturaleza de los sitios ácidos que influyen en la difusión de reactivos y productos [85].

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1 Reactivos

Para la síntesis de los soportes se utilizó zeolita X sintetizada a partir de ceniza volante tal como está reportado en Medina *et al.*, 2010 [87]. Para los soportes se requirió hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y carbón Vulcan XC72. Para la síntesis de los electrocatalizadores de Pt y Pt:Sn se usó ácido hexacloroplatinico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de estaño (SnCl_2) como precursores metálicos, además para su preparación fue necesario alcohol isopropílico, metanol, ácido sulfúrico, y solución de Nafión 5 %wt, marca sigma-aldrich ®.

2.2 Desarrollo experimental

La fase experimental de este trabajo constó de 5 etapas, las cuales se representan en el siguiente esquema (Figura 15).

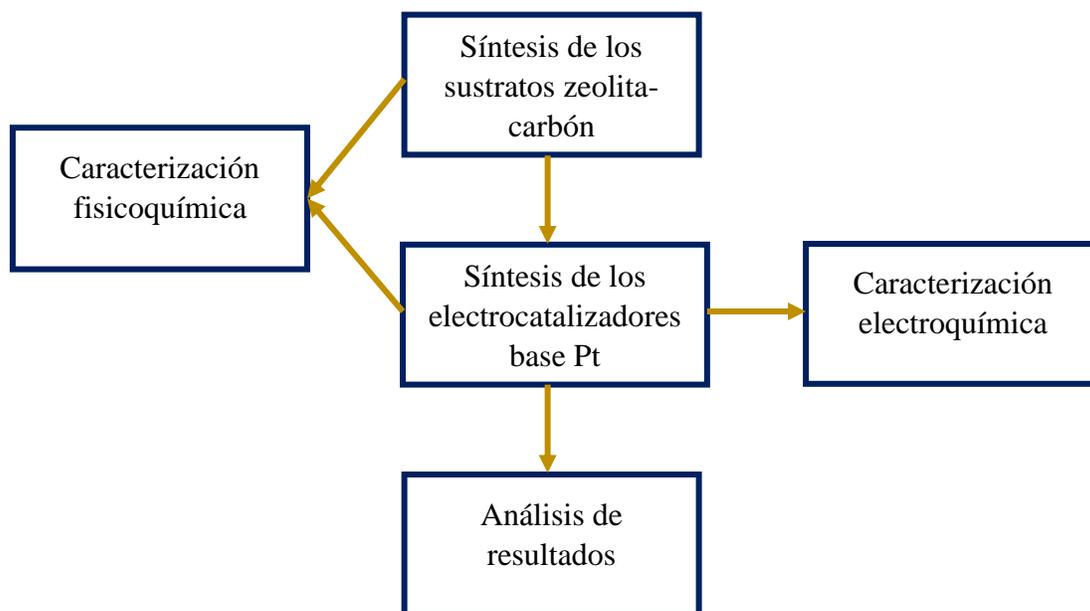


Figura 15. Esquema de las etapas realizadas

2.3 Síntesis de los soportes

El primer paso de este trabajo fue la síntesis de los sustratos de zeolita X y carbón Vulcan XC72 a diferentes relaciones (Tabla 2) que corresponden al soporte de las partículas metálicas. Se sintetizaron 3 sustratos, a los cuales se les realizó una caracterización fisicoquímica.

Tabla 2. Relación Zeolita: carbón utilizadas para la síntesis de los soportes del catalizador (% en peso)

	Sustrato 1	Sustrato 2	Sustrato 3
Zeolita X	75%	50%	25%
Carbón Vulcan XC72	25%	50%	75%

A continuación, se describen las etapas involucradas:

- En un vaso de precipitado de 100 mL se adicionó 10 mL de agua destilada, los gramos de zeolita indicados en la Tabla 3 y se mantuvo en agitación por 10 min.

Tabla 3. Relaciones de peso de los sustratos 1, 2 y 3

	Peso (g)	
	Zeolita X	Carbón Vulcan XC72
Sustrato 1	0.13125	0.04375
Sustrato 2	0.0875	0.0875
Sustrato 3	0.04375	0.13125

- Se añadieron los gramos de carbón Vulcan XC72 de acuerdo con la Tabla 3 y se dejó en agitación por 10 min.
- Se llevó a baño de ultrasonido por 10 min.
- Después de ese tiempo, se agregaron 0.0021 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y se agitó por 24 h.

- Suspendida la agitación, se usó un sistema de filtración y se lavó con 15 mL de agua destilada 3 veces.
- El sólido recuperado fue llevado a un horno de secado a 80 °C por 24 h.
- El sólido seco se sometió a un tratamiento térmico, en una mufla a 300 °C por 3 h usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

Por simplicidad, en las secciones posteriores los sustratos serán nombrados como S1, S2 y S3 para sustrato 1, sustrato 2 y sustrato 3, respectivamente.

2.4 Síntesis de los electrocatalizadores a base de Pt

Seguido de la obtención de los soportes, nanopartículas de Pt fueron depositadas sobre el S1, S2, S3, zeolita X y carbón Vulcan XC72 en diferentes experimentos. De este modo se obtuvieron 5 electrocatalizadores con una carga de Pt del 10 wt%, los cuales fueron caracterizados física y electroquímicamente. El método de síntesis de los electrocatalizadores se realizó como sigue:

- a) Se preparó una solución 1×10^{-3} M de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un matraz aforado de 200 mL.
- b) A 50 mL de la solución antes preparada se le agregó 85 mg del S1, S2, S3, carbón o zeolita X.
- c) Se adicionó 60 mL de alcohol isopropílico.
- d) Se mantuvo la solución en baño ultrasónico por 2 h, para efectuar la incorporación del Pt sobre la superficie del sustrato.
- e) Se calentó la solución a 75-80 °C para evaporar la solución alcohólica, precipitando el electrocatalizador.
- f) El sólido obtenido fue recuperado.

El electrocatalizador con mejor respuesta electroquímica correspondió al material con el mejor soporte, este soporte fue seleccionado para hacer una nueva síntesis de un electrocatalizador bimetalico, en este caso se depositaron nanopartículas de Pt-Sn en este sustrato. El método de síntesis es el mismo, con la diferencia del primer paso, en este caso

se preparó una solución de 1×10^{-3} M de SnCl_2 y una solución de 1×10^{-3} M de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, después se tomaron 25 mL de cada una para proseguir con el paso b), descrito arriba.

2.5 Caracterización física

Los materiales sintetizados se caracterizaron físicamente por diferentes técnicas para determinar sus propiedades fisicoquímicas tales como tamaño de poro, morfología, estado de oxidación, ordenamiento de la red cristalina, orientación, composición, etc.

- La cristalinidad de los componentes de los electrocatalizadores se obtuvo mediante patrones de DRX los cuales fueron obtenidos con un difractómetro EMpyrean modelo PANalytical con una fuente de radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) en el rango de $10-80^\circ 2\theta$.
- La morfología se estudió mediante microscopías de SEM y TEM usando un microscopio electrónico de escaneo JOEL (modelo JSV-6610LV) y un microscopio de misión TEM JOEL 1010 operado a 80 kV, respectivamente.
- El análisis de XPS se hizo utilizando un espectrofotómetro de rayos-X K-AlphaTM+ (Thermo Scientific) en donde el haz de rayos-X fue generado usando un ánodo de Al el cual genera radiación monocromada $\text{K}\alpha$ a 1486.6 eV para conocer la energía de enlace y el estado de oxidación de las especies presentes en el electrocatalizador.
- Las propiedades texturales de los materiales se determinaron mediante la fisisorción de N_2 usando un Micromeritics ASAP 2010 donde las muestras fueron desgasificadas a 300°C previo a su análisis; posteriormente el área superficial específica fue calculada usando la ecuación de BET, mientras que el volumen de poros fue determinado de los valores máximos de adsorción de nitrógeno a $P/P_0 \sim 0.99$.

Una explicación más detallada de lo que consiste cada prueba se encuentra en los anexos de este texto.

2.5 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica es la más importante, ya que mediante ésta se evaluará la actividad catalítica del electrocatalizador para llevar a cabo la MOR y la RRO. Mediante las técnicas electroquímicas se puede evaluar el desempeño del material y su estabilidad para llevar a cabo las reacciones electrocatalíticas.

2.5.1 Sistema electroquímico/celda de tres electrodos

Las pruebas de voltametría cíclica, cronoamperometría y voltametría lineal se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos acoplada a un potenciostato/galvanostato GAMRY. La celda electroquímica de tres electrodos se presenta en la Figura 16, esta cuenta con un electrodo de trabajo de carbono vítreo (5 mm de diámetro con área seccional de 0.19 cm^2), alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo estándar de Calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia ($E=+0.2415 \text{ V}$ vs ENH). Todos los experimentos de electroquímica fueron realizados a temperatura ambiente.

Inicialmente se realizó la técnica de voltametría cíclica para activar la superficie de nuestro material catalítico, esta se llevó a cabo en atmosfera de N_2 , a una velocidad de barrido 50 mV s^{-1} y realizando la prueba durante 20 ciclos hasta estabilizar al sistema. Seguido, se realizó la prueba de voltametría cíclica en presencia del combustible (metanol), en una solución de H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M a las mismas condiciones antes mencionadas para llevar a cabo la reacción de oxidación del metanol. En el mismo medio en presencia de metanol y bajo las mismas condiciones atmosféricas se realizó la prueba de cronoamperometría por 1800 s al potencial fijo de 0.55 V.

La prueba de RRO se efectuó en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M) utilizando un electrodo de disco rotatorio (EDR) acoplado a un controlador de velocidad. La técnica de EDR se realizó a temperatura ambiente y en una atmósfera de O_2 utilizando diferentes velocidades de rotación del electrodo de 100, 200, 400, 900 y 1600 rpm. La tolerancia al metanol se

analizó en medio ácido de H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M. La velocidad de barrido fue de 5 mV s^{-1} . Mediante esta técnica se obtienen datos de tolerancia de metanol y la capacidad del electrocatalizador para la reducción del oxígeno en el cátodo de la celda.

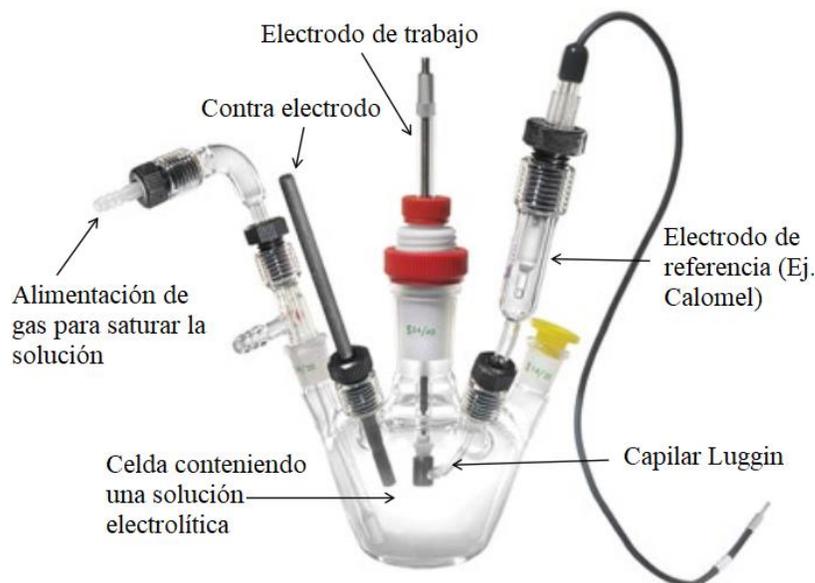


Figura 16. Celda de tres electrodos y sus partes [88]

2.5.2 Preparación de la tinta electrocatalítica

La tinta electrocatalítica fue preparada con 6 mg del catalizador, 50 μL de 5 wt.% de Nafión en solución, y 500 μL de alcohol isopropílico; esta mezcla se sometió a baño ultrasónico por 2 h. Después de este tiempo, se depositaron 10 μL de esta tinta sobre el electrodo de trabajo. Teóricamente, se utilizó una carga metálica de 0.109 mg de electrocatalizador en el electrodo de trabajo, donde el 10% corresponde a la cara del Pt. Tomando en cuenta el área del electrodo de trabajo (0.1963 cm^2), se tiene un depósito de 0.055 mg Pt/cm^2 .

CAPÍTULO III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Caracterización física

3.1.1 Caracterización física de zeolita X y carbón Vulcan XC72

A continuación, se presenta la caracterización física de los principales componentes de los soportes de los electrocatalizadores, es decir, zeolita X y carbón Vulcan XC72. En la Figura 17 se presentan los patrones de DRX de estos dos materiales. Por un lado, la figura 17(a) muestra el difractograma de la zeolita X donde se observa un material altamente cristalino cuyos picos característicos (marcados con un círculo) corresponden a la zeolita X de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS-39-0218. Adicionalmente, la Figura 17(b) presenta el patrón de difracción del carbón Vulcan XC72, el cual presenta un solo pico, que es más una protuberancia, alrededor de $2\theta = 24.85^\circ$, característico del grafito (002) según la carta cristalográfica 00-041-1487. La forma de este difractograma indica que el carbón Vulcan tiene una estructura entre amorfa y gráfica, conocida como estructura turboestrática [89].

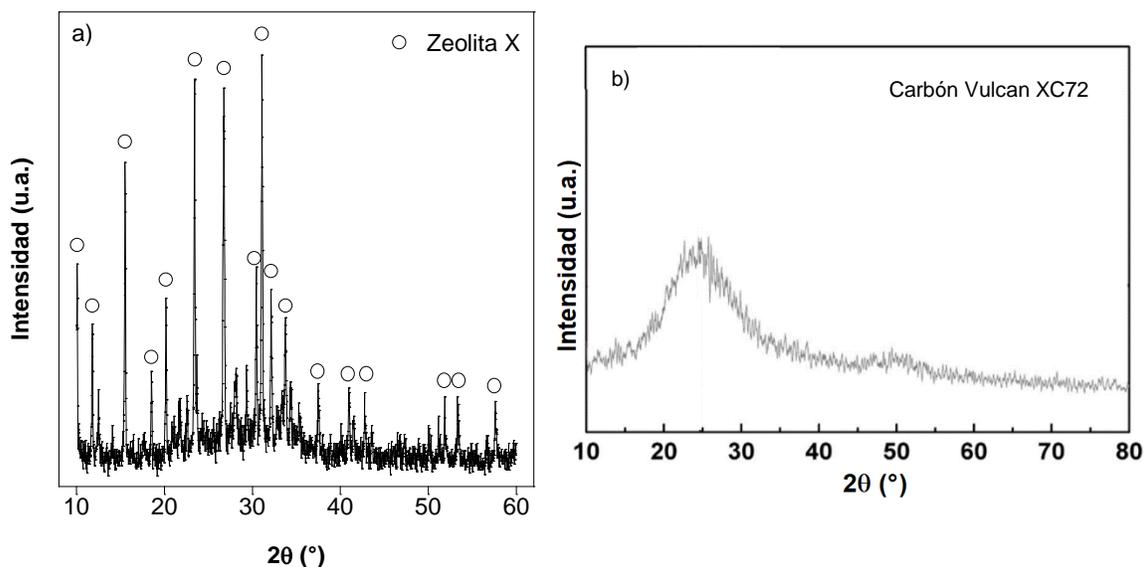


Figura 17. Patrones de DRX de a) zeolita X, y b) carbón Vulcan XC72 (modificado de [90])

En la Figura 18 se presentan las isothermas de fisisorción de nitrógeno de estos dos materiales. La Figura 18. a) corresponde a la isoterma de la zeolita X, la cual presenta una isoterma tipo IV [91] que es común en la adsorción de multicapas en materiales mesoporosos. La histéresis que la zeolita X presenta corresponde al tipo H3 la cual está asociada a los agregados no rígidos de partículas en forma de placa, pero también si la red de poros consiste en macroporos que no están completamente llenos de condensado de poros. Por otro lado, en la Figura 18. b), el carbón Vulcan presenta una isoterma tipo III [92] la cual parece ser convexa al eje p/p^o sobre el rango completo y por tanto no hay un punto B (el comienzo de la sección casi lineal). Mientras menos perceptible sea este punto es una indicación de una cantidad significativa de superposición de cobertura de la monocapa y del inicio de adsorción de la multicapa [93, 94].

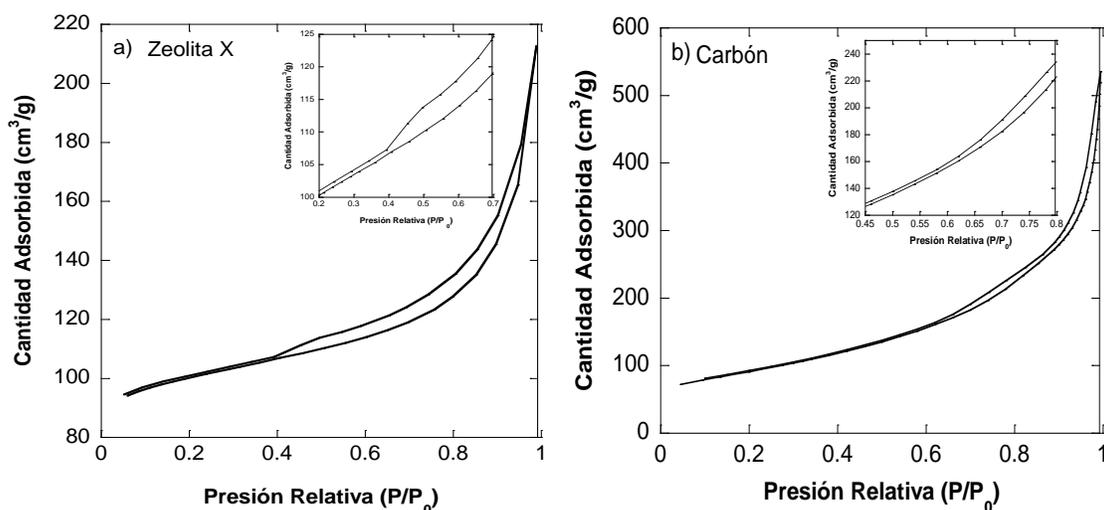


Figura 18. Isothermas de fisisorción de nitrógeno de a) carbón Vulcan XC72; y b) zeolita X

Con lo que respecta a las propiedades texturales de estos materiales, el carbón Vulcan XC72 presenta un área superficial de $315.677 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ contra $299.150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de la zeolita X. Sin embargo, a pesar de tener un área superficial similar entre ambos materiales (y que la diferencia de $\sim 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ no es significativa pues esta variación puede deberse al error de la técnica), el tamaño y porcentaje de los meso y microporos difiere por la misma estructura de cada material. El volumen total de poros es mayor en el carbón Vulcan con $0.449 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ del cuál $0.042 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ corresponde al volumen de microporos y $0.407 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ al volumen de mesoporos; contra $0.330 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ de la zeolita X en donde $0.110 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ es el

volumen de microporos y $0.220 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ el de mesoporos. Con esto se puede decir que la zeolita X tiene una combinación de micro y mesoporos, mientras que el carbón Vulcan presenta una clara tendencia hacia mesoporos. Por último, el tamaño de poro promedio calculado con el método de desorción de BJH fue 6.148 nm para el carbón Vulcan y 4.407 nm para la zeolita X.

La morfología del carbón Vulcan XC72 se muestra en las micrografías de TEM de la Figura 19 en donde se observa la morfología esférica característica de este material con diámetros entre $50\text{-}70 \text{ nm}$ [90].

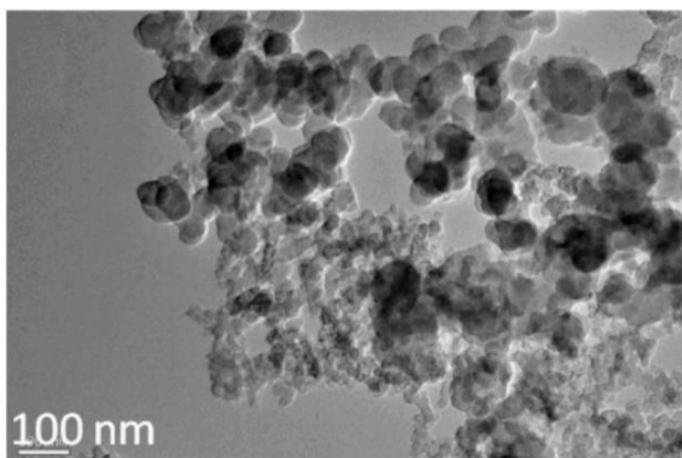


Figura 19. Micrografías de TEM de carbón Vulcan XC72 (Tomado de [90])

3.1.2 Caracterización física de los sustratos: efecto de la zeolita X-Carbón.

Los sustratos fueron preparados de acuerdo con lo indicado previamente en la metodología, y consisten en la combinación en diferentes relaciones de estos dos materiales: zeolita X y carbón Vulcan XC72. El efecto de las diferentes relaciones se puede observar en la Figura 20 en donde se muestran los patrones de DRX. Un comportamiento esperado es que el pico del carbón es más notorio en el orden $S3 > S2 > S1$, es decir, en los que contienen mayor cantidad de carbón Vulcan XC72. Por otro lado, se observa que esta interacción provoca una disminución en la intensidad de los picos correspondientes a la zeolita X, así como la desaparición de algunos de ellos. Además, aun cuando los picos de la zeolita X (marcados en círculos) que son detectados están bien alineados entre los sustratos,

cuando se compara con el difractograma de la zeolita X de la Figura 17. a) se observa un corrimiento de la posición de estos hacia ángulos más altos. El desplazamiento de las difracciones puede estar ocurriendo debido a la incorporación de zeolita X y carbón Vulcan XC72, lo que está provocando una deformación elástica en la estructura cristalina de la zeolita X de tal manera que la deformación es uniforme en distancias relativamente grandes, conocida como macrodeformación, y la cual provoca un desplazamiento de las líneas de difracción a nuevas posiciones [95].

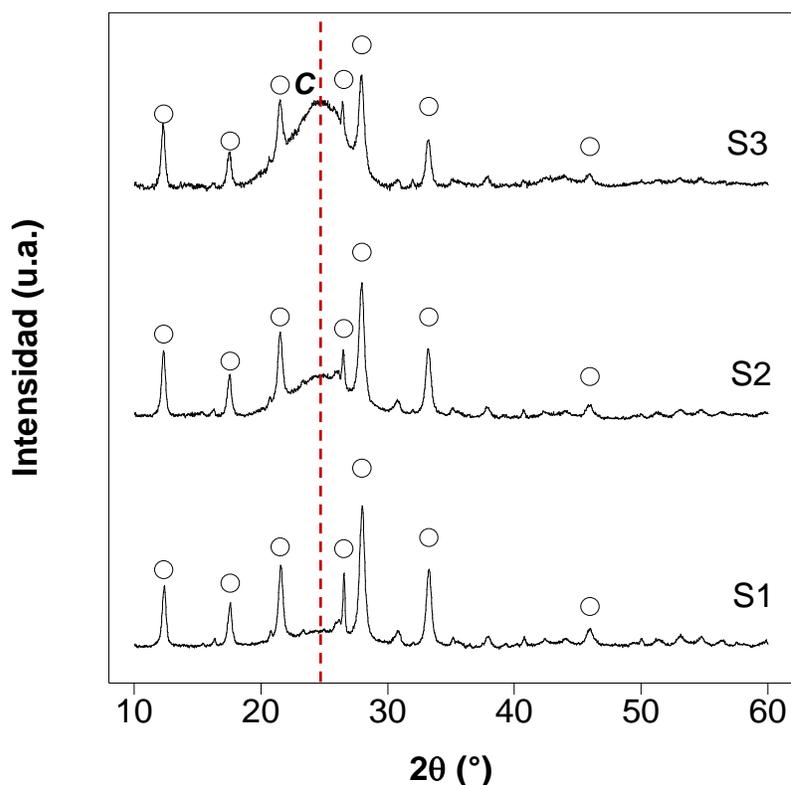


Figura 20. Patrones de DRX de los sustratos

La Figura 21 corresponde a las isotermas de fisisorción de nitrógeno en los sustratos. Para estos materiales, la isoterma tipo III se presenta en cada uno de ellos, al igual que lo hizo en el carbón Vulcan XC72. Sin embargo, el sustrato dos presentó un ciclo de histéresis bien definido, correspondiente a un tipo H3, cómo lo presentó la zeolita X, pero más pronunciado. El incremento en el ciclo de histéresis puede deberse al incremento de la mesoporosidad [96].

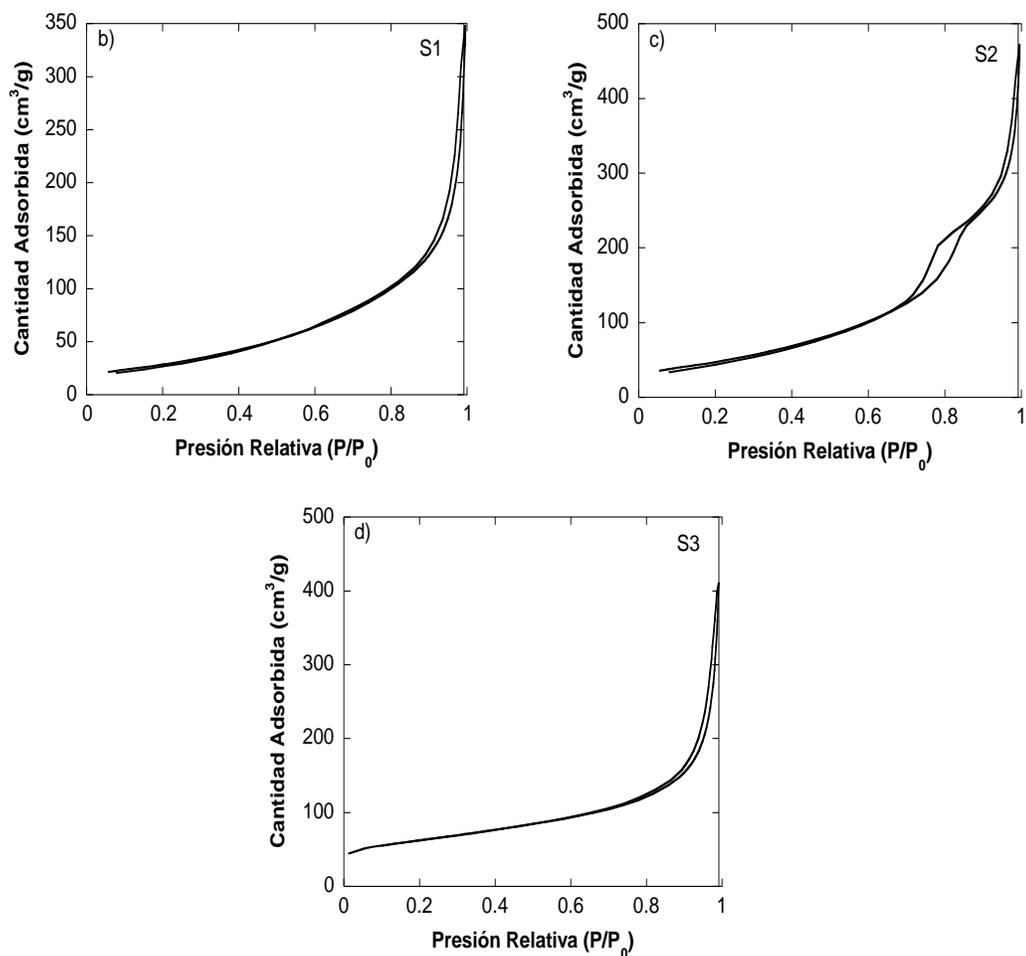


Figura 21. *Isotermas de fisisorción de nitrógeno de los sustratos*

La Tabla 4 resume las propiedades texturales de estos materiales. Se observa como el área superficial específica aumenta en el sentido del incremento de contenido de carbón Vulcan XC72, siendo S1 el que tiene la menor área superficial y S3 el que tiene la mayor área superficial. Comparando estos resultados con los componentes originales, se puede observar que los sustratos presentan una disminución del área superficial (de 299.150 y 315.677 a 105.627, 173.255 y 211.047 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), lo que puede ser consecuencia de la interacción entre la carga negativa de la zeolita y los grupos de oxígeno presentes en la superficie del carbón provocando que las partículas de carbono se aglomeren reduciendo a su vez la superficie específica del material. Por otro lado, el sustrato 2 presentó el mayor volumen total de poros, aunque el porcentaje del volumen de mesoporos en los sustratos 1 y 2 es del 97% para ambos, siendo el sustrato 3 el que presenta la menor cantidad de mesoporos. Con esta Tabla también se comprueba lo descrito anteriormente, el sustrato 2 es

el que presenta la mayor cantidad de mesoporos, lo que comprueba la presencia del ciclo de histéresis en este material. Que los materiales cuenten con un gran volumen de mesoporos, en adición con la pequeña cantidad de microporos, puede ayudar a mejorar la dispersión de las partículas metálicas evitando la formación de aglomerados de Pt o en su defecto, creando aglomerados de partículas metálicas de menor tamaño. Con respecto al tamaño de partícula promedio, los sustratos 1 y 2 son los que tienen un mayor tamaño de partícula comparado con el sustrato 3.

Tabla 4. Propiedades texturales de los soportes sintetizados

Sustratos	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	V _{Total} (cm ³ g ⁻¹)	V _{Microporo} (cm ³ g ⁻¹)	V _{Mesoporo} (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño de poro promedio (nm)
S1	105.627	0.213	0.006	0.207	6.318
S2	173.255	0.396	0.009	0.388	7.038
S3	211.047	0.251	0.034	0.217	5.886

3.1.3 Caracterización física de los electrocatalizadores: efecto de la zeolita X vs carbón Vulcan XC72

Los electrocatalizadores se prepararon depositando partículas de Pt sobre los soportes de acuerdo con lo descrito en el capítulo anterior. En la Figura 22 se presentan los patrones de DRX de los electrocatalizadores cuyo soporte son la zeolita X y el carbón Vulcan XC72. Se observaron los picos característicos del Pt alrededor de $2\theta = 39.66^\circ$, 46° y 67.66° , correspondientes a los planos (111), (200) y (220), respectivamente de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) para los dos electrocatalizadores según la carta cristalográfica 00-001-1194 [97, 98]. En el caso del material de Pt/C se observa el pico del carbón, mientras que en el material de Pt/zeolita X se observan los picos característicos de la zeolita X, sin embargo, en este último material se observa una disminución de los picos correspondientes a la zeolita, esto se puede deber a la intensidad del Pt. La cristalinidad de la zeolita se ve afectada por los procesos de síntesis durante los

procesos de calcinación y reducción, sin embargo, según lo reportado por Yao y Yao, 2016 [10] los cristales de la zeolita pueden ser preservados en presencia de un exceso de iones H^+ , y en ausencia de estos lo que se puede ocasionar es el bloqueo de los poros de las zeolitas en los canales pequeños, promoviendo la ruptura del cristal.

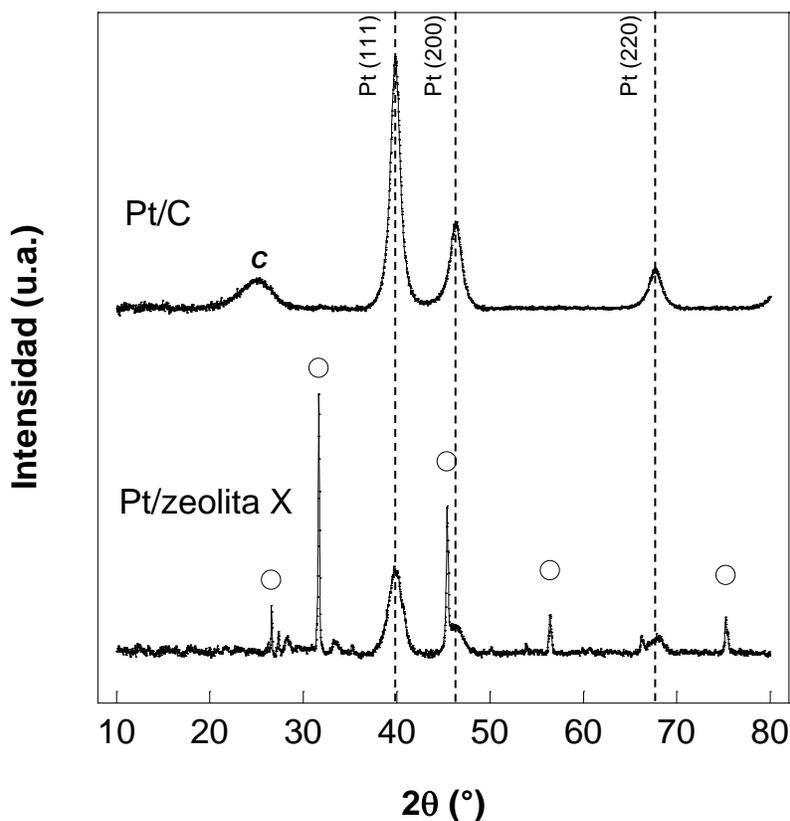


Figura 22. Patrones de DRX de electrocatalizadores Pt/C y Pt/zeolita X

La Figura 23 corresponde a las micrografías de TEM de estos electrocatalizadores, en donde se pueden observar las nanopartículas de Pt distribuidas sobre los soportes, siendo éstas los puntos no translúcidos. Se observa que sobre la superficie de la zeolita X las nanopartículas de Pt presentan una mejor distribución que sobre el carbón Vulcan. Se logra observar que las partículas de Pt sobre la zeolita X son esféricas y que están distribuidas en la superficie del soporte y en el interior de los cristales de zeolita. La morfología esférica significa que las partículas de Pt están ocluidas en las supercajas de la zeolita [99]. Además, la distribución superficial del Pt sobre la zeolita X podría asociarse a los sitios ácidos que la

zeolita proporciona mediante el intercambio de los protones de los sitios ácidos con el Pt [100], además de que los cationes como Na^+ presentes en los microporos de la zeolita pueden ser intercambiados con los cationes del metal, lo que da paso a nanoclusters metálicos con diámetros menores que los microporos, sin embargo, se requiere realizar estudios de acidez por TPD y/o IR para corroborar este comportamiento. Así mismo, la fijación del Pt en la zeolita puede ser con la formación de nanopartículas con diámetros mayores que los microporos de las zeolitas, fijados dentro de la estructura cristalina [101]. Por otro lado, la distribución del Pt sobre el carbón se da principalmente por la interacción con los grupos funcionales de oxígeno de la superficie del carbón, sin embargo, estos se ven afectados durante el proceso de síntesis lo que lleva al Pt a formar aglomerados [102], como se observa en la Figura 23. c) y d).

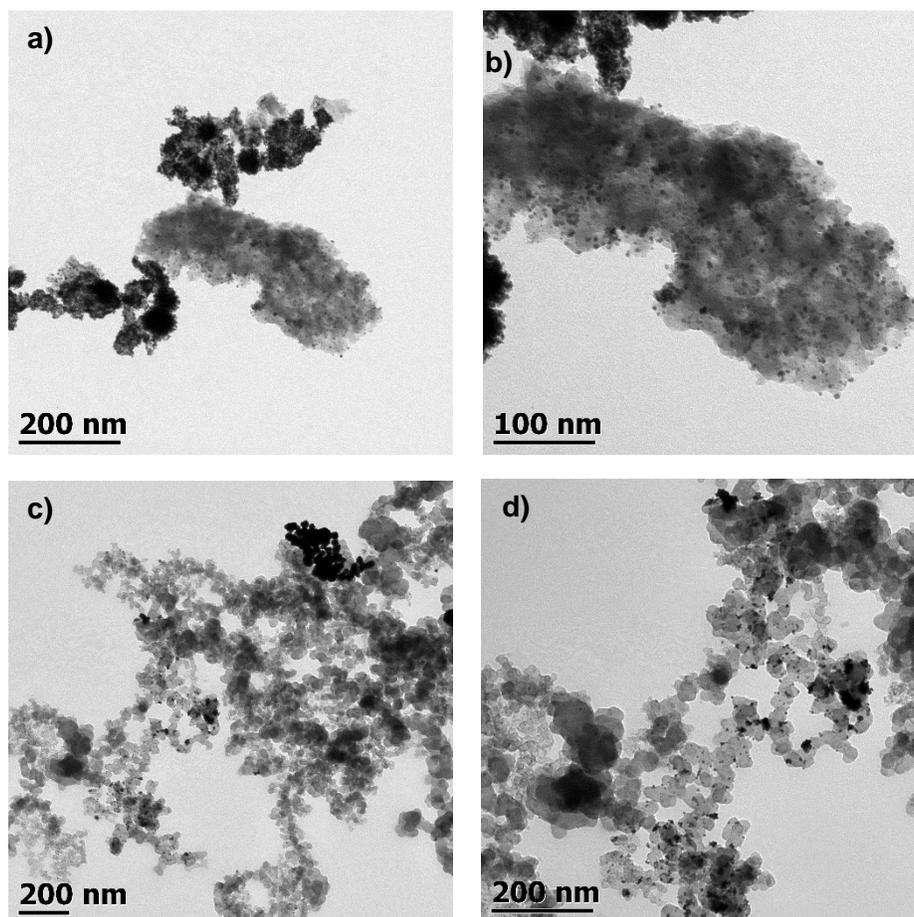


Figura 23. Micrografías de TEM de a) y b) Pt/zeolita X; y c) y d) de Pt/C

El tamaño de partícula fue determinado a partir de las micrografías de TEM, midiendo no menos de 200 partículas metálicas observadas en la micrografía mediante el software gráfico ImageJ y obteniendo el promedio de todas estas mediciones. La distribución del tamaño de estas se muestra en los histogramas de la Figura 24. El tamaño promedio de partícula del Pt soportado en zeolita X fue de 5.58 nm, mientras que en el carbón fue de 6.28 nm, con esto se demuestra lo observado en las micrografías de TEM, que las partículas metálicas de Pt sobre la zeolita presentan una mejor dispersión, tal como también se reporta en otras investigaciones [84, 103, 104].

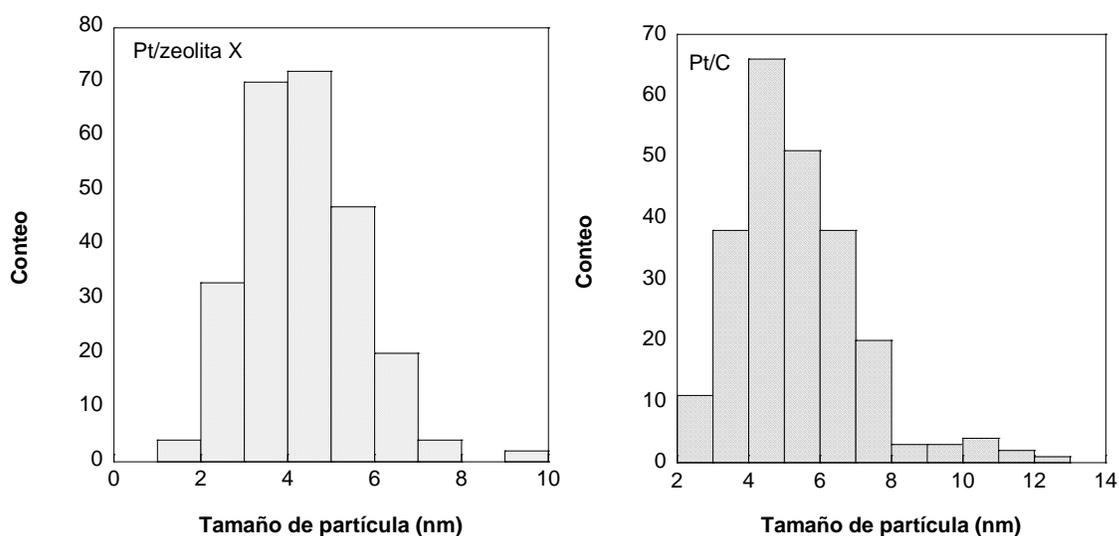


Figura 24. Histogramas de la distribución del tamaño de partícula de Pt en zeolita X y carbón Vulcan XC72

La composición química de los electrocatalizadores fue obtenida mediante el mapeo de EDS presentado en la Figura 25. Con respecto al Pt, se observa una distribución homogénea de estas partículas sobre los sustratos de zeolita X-carbón tal como también se reporta en Medina Ramírez, *et al.* [84]. En el electrocatalizador de Pt/zeolita X se reporta una señal poco intensa de la presencia de carbono, pero debido a que este material no tiene intencionalmente este elemento, se atribuye a impurezas del material debido al precursor (ceniza volante), a diferencia del material de Pt/C la señal del carbono es brillante y clara. Con lo que respecta al Pt, la señal de este elemento es poco clara para ambos electrocatalizadores. En la Tabla 5 se reporta la composición de cada material y sus proporciones.

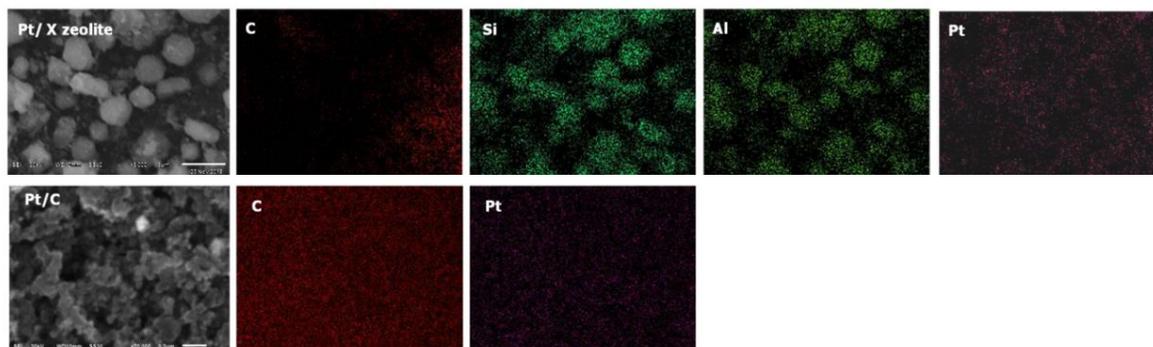


Figura 25. Mapeo de EDS de Pt/zeolita X y Pt/C

3.1.4 Caracterización física de los electrocatalizadores: efecto de los sustratos

A continuación, se presenta la caracterización física de los electrocatalizadores correspondientes al Pt soportado en los sustratos previamente preparados. En la Figura 26 se presentan los patrones de DRX de estos materiales. Aquí se pueden observar los picos característicos del Pt. Por otro lado, la zeolita presentó los picos característicos igual que lo hizo el electrocatalizador de Pt/zeolita X, los cuales presentan una disminución en comparación con la Figura 17. a) y la Figura 20. Además, se puede observar que a mayor cantidad de carbón (S3) la cristalinidad de la zeolita se ve más afectada, porque los picos característicos de la zeolita disminuyen en intensidad, aumentando el pico del carbón. Este efecto también está atribuido al tamaño de cristalita [105], pues la intensidad de los picos de la zeolita disminuye conforme el tamaño de cristalita aumenta. Los tamaños de cristalita encontrados fueron 10.1, 10.6 y 12.0 nm para Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3, respectivamente, lo que concuerda que el tamaño de cristalita aumenta con el incremento del contenido de carbón Vulcan mientras que la intensidad de los picos de la zeolita disminuye. Estos datos fueron obtenidos mediante la ecuación de Scherrer [106]:

$$d_c = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (75)$$

donde d_c es el tamaño del cristal, λ es la longitud de onda del difractómetro (en este caso $\lambda = 1.54$), θ es el ángulo donde se localiza el máximo del pico del plano cristalino estudiado y β es el ancho de la curva en su punto medio en radianes. Además, se ha

comprobado que las partículas de Pt se forman dentro de las super cajas de las zeolitas, pero el crecimiento de las nanopartículas del Pt llega a alcanzar diámetros más grandes lo que va seguido de la destrucción de la red de microporos de la estructura de las zeolitas, formando nuevas cavidades en donde estas partículas de Pt de mayor diámetro se acomodan [100]. Además, aun cuando estudios de acidez son necesarios para corroborar el tipo de acidez de la zeolita, como se mencionó anteriormente, se puede observar en la Figura 26 que la señal de Pt (200) está acompañado por un pico de zeolita bien definido que en el difractograma original de la zeolita (Figura 17.a) no se encuentra. Esta señal hace referencia a la zeolita dealuminada, esto es, la zeolita con pérdida de Al en la red de la zeolítica, el cual pasa a ser un aluminio extra red. Esta dealuminación puede ocurrir durante el proceso de síntesis, y este aluminio coordinado, o aluminio extra red, también genera acidez que ayuda a que el Pt se deposite en la superficie de la zeolita.

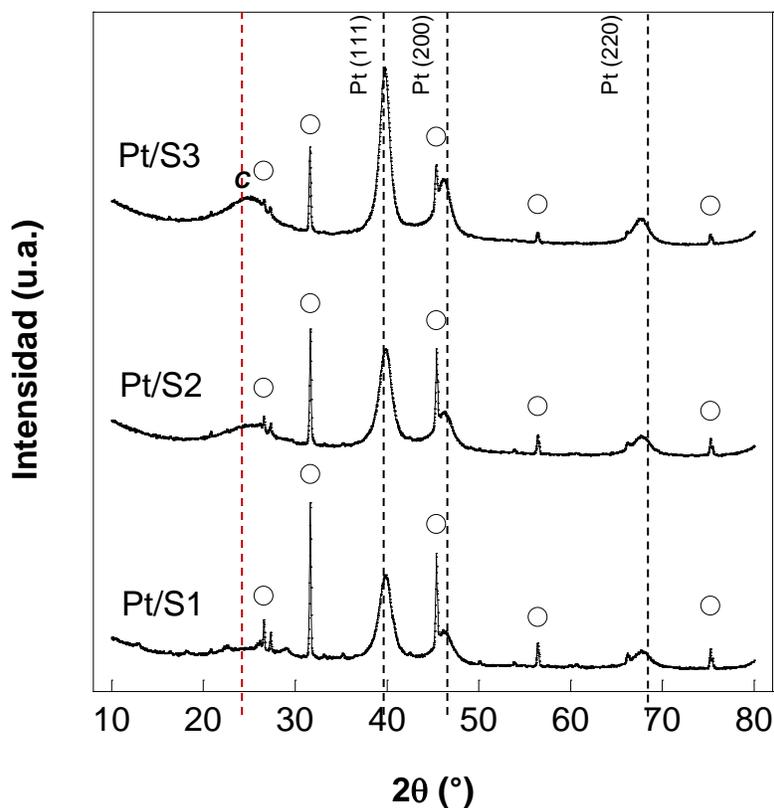


Figura 26. Patrones de DRX de los electrocatalizadores de Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3

La morfología de los electrocatalizadores se muestra en la Figura 27 en las micrografías de TEM. Se encontró una mejor distribución de las partículas metálicas en el sustrato 1, lo que hace este resultado consistente con lo encontrado en la sección anterior, en donde la mejor distribución se dio sobre la zeolita X, en este caso, el sustrato 1 es el material con más contenido de zeolita. En el caso de Pt/S2 y Pt/S3 se observó que las partículas de Pt tienden a formar aglomeraciones, las cuales son más visibles en la Figura 26. c.2, siendo este material el que cuenta con el mayor contenido de carbón Vulcan XC72. Este comportamiento puede estar relacionado con el bloqueo de los poros de la zeolita por el carbón provocando una disminución de la dispersión del Pt causado por esta afinidad del Pt a enlazarse sobre el carbón [84].

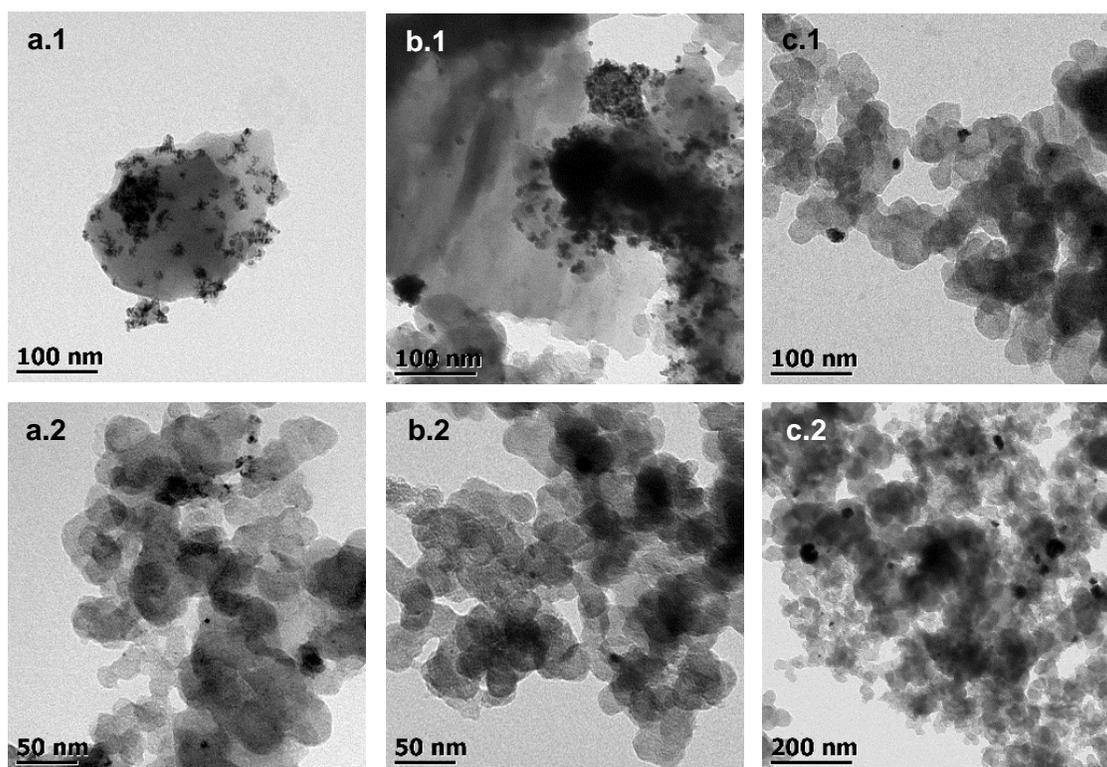


Figura 27. Micrografías de TEM de a. Pt/S1, b. Pt/S2 y c. Pt/S3 a diferentes magnificaciones

El tamaño promedio de las partículas metálicas para el electrocatalizador de Pt/S1 fue 1.85 nm, para Pt/S2 de 4.18 nm, mientras que el material de Pt/S3 fue de 13.55 nm. Estos resultados son consistentes con el orden de la mejor dispersión, en donde la

distribución de los tamaños de partículas de los electrocatalizadores varían de acuerdo con los histogramas presentados en la Figura 28. Se observa que los tamaños de partícula más pequeños lo presentan los materiales con mayor contenido de zeolita, atribuyendo la formación de aglomerados a la presencia del carbón Vulcan XC72.

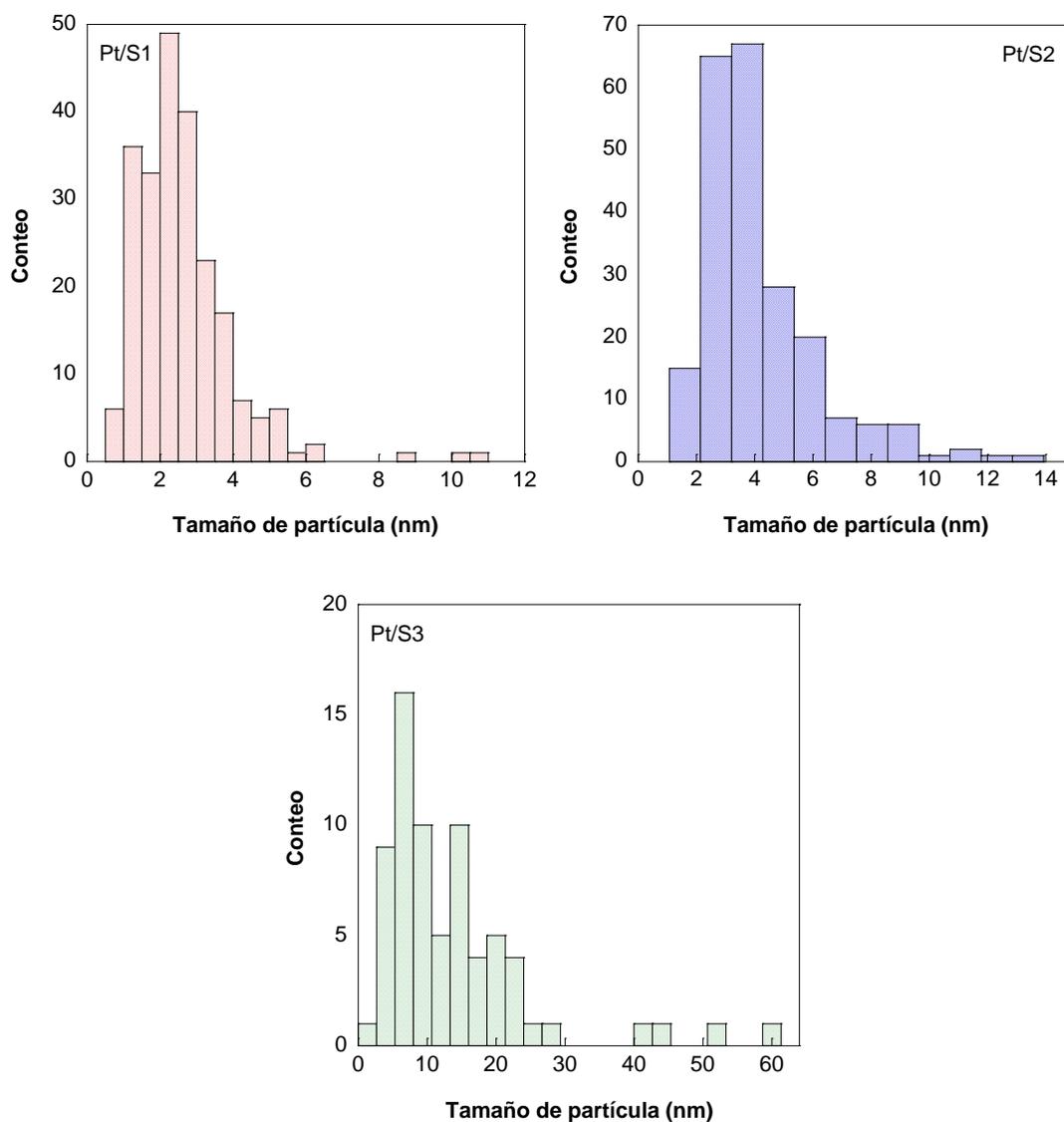


Figura 28. Histogramas de la distribución del tamaño de partícula de Pt en S1, S2 y S3

En la Figura 29 se presenta el mapeo de EDS de estos electrocatalizadores. Las intensidades de la distribución del carbono corresponden a las diferentes relaciones de la cantidad de carbón presente en el electrocatalizador, de este modo, el Pt/S1 es el que tiene la menor intensidad de señal de carbono. Las señales de Si y Al son muy claras para los tres electrocatalizadores. Con lo que respecta al Pt, la señal más brillante se encontró en el electrocatalizador de Pt/S2, el cual es el material con partes iguales de zeolita X y carbón Vulcan XC72, seguido de Pt/S1 y Pt/S3 en ese orden.

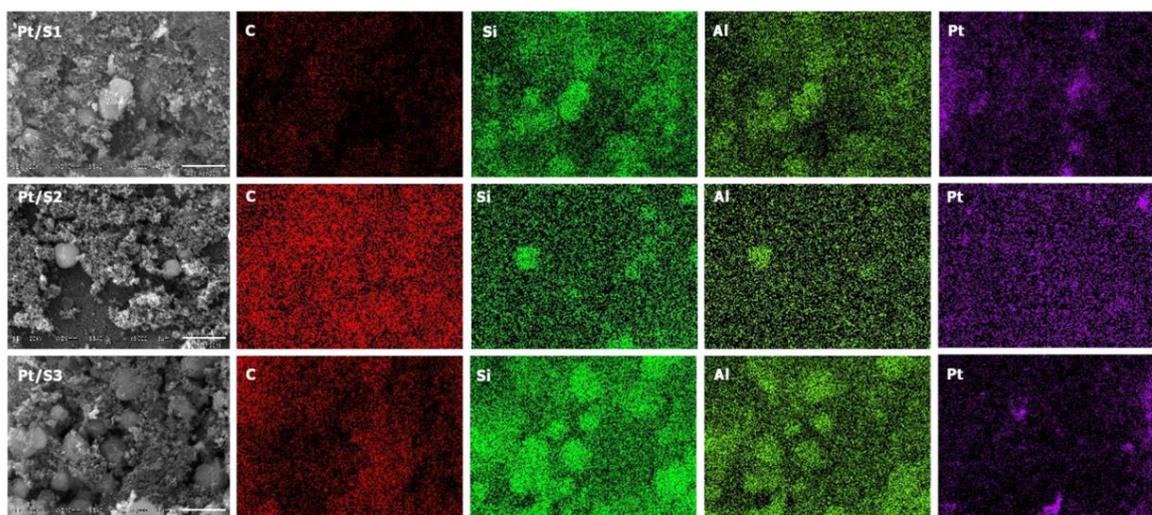


Figura 29. Mapeo de EDS de los electrocatalizadores de Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3

La composición química elemental de cada electrocatalizador se presenta en la Tabla 5. Aquí se pueden observar todos los elementos presentes en los electrocatalizadores, por ejemplo, el Na presente en los electrocatalizadores con zeolita X, que como se explicó en la sección 3.1.3 este catión ayuda a la deposición del Pt en los microporos de las zeolitas. Con respecto al Pt, es importante notar la cantidad que se deposita sobre los materiales, ya que a todos ellos se le agregó la misma cantidad de Pt (10%), sin embargo, no todo es depositado en la superficie del sustrato. Se puede observar que el electrocatalizador de Pt/zeolita X es el que presenta el menor porcentaje de Pt depositado (4.17 %), pero este porcentaje aumenta con la presencia del carbón Vulcan XC72 a 6.20, 5.99 y 5.33 % para Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3, respectivamente. Por último, el electrocatalizador de Pt/C fue el que presentó el mayor contenido de Pt con 9.06 %. Este resultado hace

referencia a los aglomerados encontrados en los materiales con carbón Vulcan en las micrografías de TEM, pues mientras más grandes estos aglomerados, la presencia del Pt será brillante. La relación de Si/Al encontrada para los electrocatalizadores fue de 1.45, 1.57, 1.69 y 1.55 para Pt/zeolita X, Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3, respectivamente.

Tabla 5. Análisis químico semicuantitativo de los electrocatalizadores (wt%)

Muestra	C	O	Si	Al	Na	Fe	Ca	Pt	Cl	Ti
Pt/zeolita X	36.63	37.52	8.12	5.6	3.41	1.04	0.9	4.17	2.37	0.23
Pt/C	87.92	3.02	-	-	-	-	-	9.06	ND	-
Pt/S1	54.87	22.42	6.77	4.29	1.05	1.00	0.74	6.20	2.67	-
Pt/S2	70.00	11.94	4.58	2.71	0.74	0.84	0.62	5.99	2.58	-
Pt/S3	55.16	23.06	6.37	4.09	1.59	0.94	0.75	5.33	2.65	-

La Figura 30 corresponde a los espectros de XPS en las regiones C1s y Pt 4f de los electrocatalizadores. Los espectros completos de todos los materiales mostraron que la composición principal corresponde a O1s, Al2s, Si2s, Cl2p, Na1s, C1s y Pt4f, que es consistente con lo reportado en la Tabla 5, sin embargo, esta técnica de XPS nos aporta información sobre el estado de oxidación de cada elemento. Para el caso de los espectros de XPS del carbón C 1s se encontraron 4 picos principales. El primer pico entre valores 284.46-284.55 eV, el segundo en 284.8 eV, el tercero alrededor de 286 eV y el cuarto alrededor de 289 eV para las contribuciones de C=C, C-C, C-O y C=O, respectivamente (Tabla 6). Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura [107, 90, 108]. Para el análisis de los datos primero se fijó el carbón adventicio, que corresponde al enlace C-C del carbón sp², en el valor de 284.8 eV y se hizo una corrección en la energía de enlace para todo el espectro. Estas especies corresponden a los grupos funcionales de oxígeno que se encuentran en la superficie del carbón y con los cuales interactúa la zeolita dando las propiedades texturales específicas a cada material, como se explicó en la sección 3.1.2, y los que causan los defectos sobre la superficie del carbón que ayudan a la nucleación y dispersión del Pt, pero a la vez los que propician la aglomeración de las mismas.

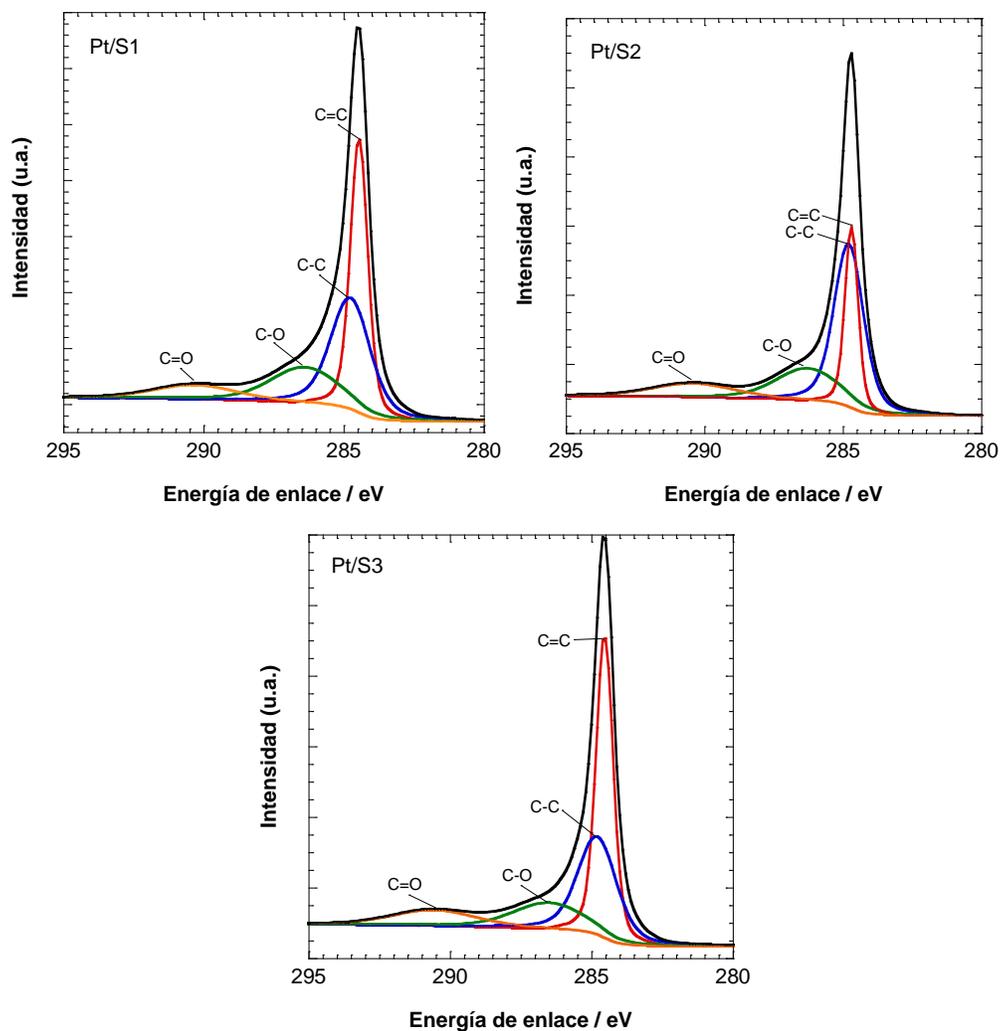


Figura 30. Espectros de XPS de C1s de los electrocatalizadores de Pt en S1, S2 y S3

Tabla 6. Energía de enlace de los picos de las especies en el espectro XPS de C1s

	Energía de enlace (eV)		
	Pt/S1	Pt/S2	Pt/S3
C=C	284.46	284.7	284.55
C-C	284.8	284.8	284.8
C-O	286.38	286.28	286.5
C=O	290.33	290.41	290.58

Por otro lado, en la Figura 31 se presentan los espectros de XPS de Pt 4f de los tres electrocatalizadores de Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3 en comparación con Pt/C y Pt/zeolita X. En estos espectros se identificaron 2 picos principales, con pico principal en Pt 4f_{7/2} y con duplete en Pt 4f_{5/2} los cuales tienen una diferencia, Δ , según lo presentado en la Figura 31. Estos picos con su duplete corresponden a dos estados de oxidación del Pt, Pt⁰ y Pt²⁺, entre valores de 71.0-72.1 eV en Pt 4f_{7/2} y 74.4-75.4 eV en Pt 4f_{5/2} según lo reportado en la literatura [109, 110, 74, 6, 107], los valores exactos para este trabajo se reportan en la Tabla 7. El porcentaje de Pt⁰ varía de acuerdo con la Tabla 5 por lo que se esperan diferentes comportamientos electroquímicos de cada uno. La presencia de Pt²⁺ puede estar asociada con una incompleta reducción del Pt desde su precursor H₂PtCl₆ [84]. Comparando los resultados de los espectros de los electrocatalizadores en el composito zeolita:carbón con los del Pt/C y Pt/zeolita X de la Figura 31 se observa que el efecto de la zeolita en el electrocatalizador es un corrimiento de la energía de enlace a valores menores con respecto al Pt/C (71.77 > 70.82 eV para Pt 4f_{7/2} y 74.97 > 74.02 eV para Pt 4f_{5/2}) y que esta tendencia se presenta en los electrocatalizadores de Pt soportados en S1, S2 y S3, siendo Pt/S1 el que tiene el mayor desplazamiento. Esto, además de lo mencionado anteriormente, puede ser indicativo de la modificación en el comportamiento electrónico que se lleva a cabo entre el Pt y el soporte por la presencia de la zeolita X. De acuerdo con la literatura [111] el cambio a menores energías de enlace puede asociarse a la interacción del Pt con el oxígeno afectando la energía de enlace de los electrones metálicos. Es importante mencionar que la carga de grupos de oxígeno en la zeolita depende de la acidez, la polarización de los cationes multivalentes y el aluminio extra red, mientras que para el carbón Vulcan la carga de oxígenos está determinado por la carga de ion metálico y el número de oxígenos vecinos. Así mismo, el cambio a menores energía de enlaces también puede estar relacionado con la presencia de nanopartículas de Pt menores a 2 nm [112], que como se demostró en los resultados de los histogramas de distribución del tamaño de partícula de las Figuras 24 y 28 obtenidas de TEM, existe la presencia partículas de Pt menores a 2 nm en todos los catalizadores con zeolita X. Es por ello por lo que los cambios en la energía de enlace se asocian a modificaciones en la estructura electrónica del soporte, y, por lo tanto, las propiedades electrocatalíticas de las partículas de Pt están influenciadas por las propiedades y composiciones propias de los soportes.

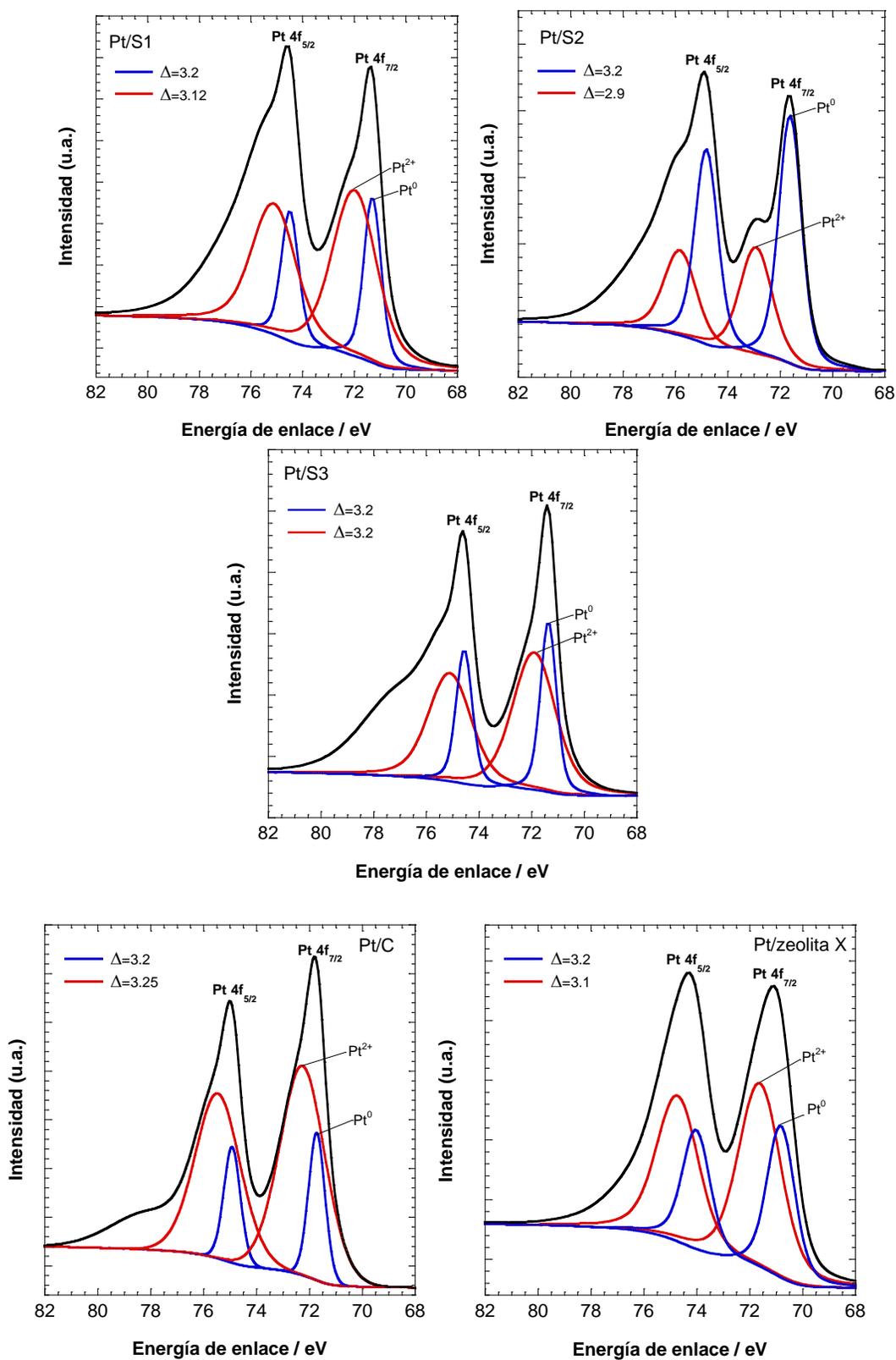


Figura 31. Espectros de XPS de Pt4f de Pt en S1, S2 y S3 y Pt/C y Pt/zeolita X

Tabla 7. Energía de enlace de los picos de las especies en el espectro XPS de Pt 4f

		Energía de enlace (eV)				
		Pt/S1	Pt/S2	Pt/S3	Pt/C	Pt/zeolita X
Pt ⁰	Pt 4f7	71.29	71.62	71.36	71.77	70.82
	Pt 4f5	74.49	74.82	74.56	74.97	74.02
Pt ²⁺	Pt 4f7	71.98	72.93	71.9	72.32	71.62
	Pt 4f5	75.1	75.83	75.1	75.57	74.72

3.2 Análisis Electroquímico de la ROM

A continuación, se presenta la caracterización electroquímica de los 5 electrocatalizadores previamente preparados: Pt/C, Pt/zeolita X, Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3. Estos electrocatalizadores se comparan con el electrocatalizador comercial de Pt/C ETEK. Este análisis electroquímico se llevó a cabo mediante voltametría cíclica y cronoamperometría. A partir de estos resultados, se escogerá el mejor electrocatalizador entre Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3 para realizar la síntesis del electrocatalizador bimetalico de Pt:Sn.

3.2.1 Activación de los electrocatalizadores

Para hacer el análisis electroquímico de la reacción de oxidación de metanol con los electrocatalizadores, estos deben pasar por un proceso de activación llevada a cabo por la técnica de voltametría cíclica en medio ácido. Esto consiste en hacer un barrido de potencial sobre la superficie del catalizador para activar al material, es decir, para limpiar la superficie de impurezas y activar de los sitios activos. El barrido se lleva a cabo mediante la repetición de la prueba por 21 ciclos, en donde el ciclo presentado en todas las pruebas de voltametría cíclica es el número 20, de este modo se presenta el ciclo en donde el material ya ha alcanzado la estabilidad. En la Figura 32 se presenta el resultado de la voltametría cíclica en H₂SO₄ 0.5 M en una atmosfera saturada de nitrógeno a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ contra un electrodo normal de hidrógeno. La forma de los ciclos de la

voltametría corresponde a la característica de los materiales con Pt, la cual consiste en 3 regiones [113]:

- Región I. Se halla en el rango de 0.05 a 0.3 V y consiste en la región de adsorción y desorción de H^+ .
- Región II: Encontrada en el rango de 0.3 a 0.5 V correspondiente a la doble capa o a la capa de capacitancia (en donde no hay transferencia de electrones).
- Región III: Esta última región se encuentra en el rango de 0.5 a 1.2 V se y corresponde a la región de óxidos.

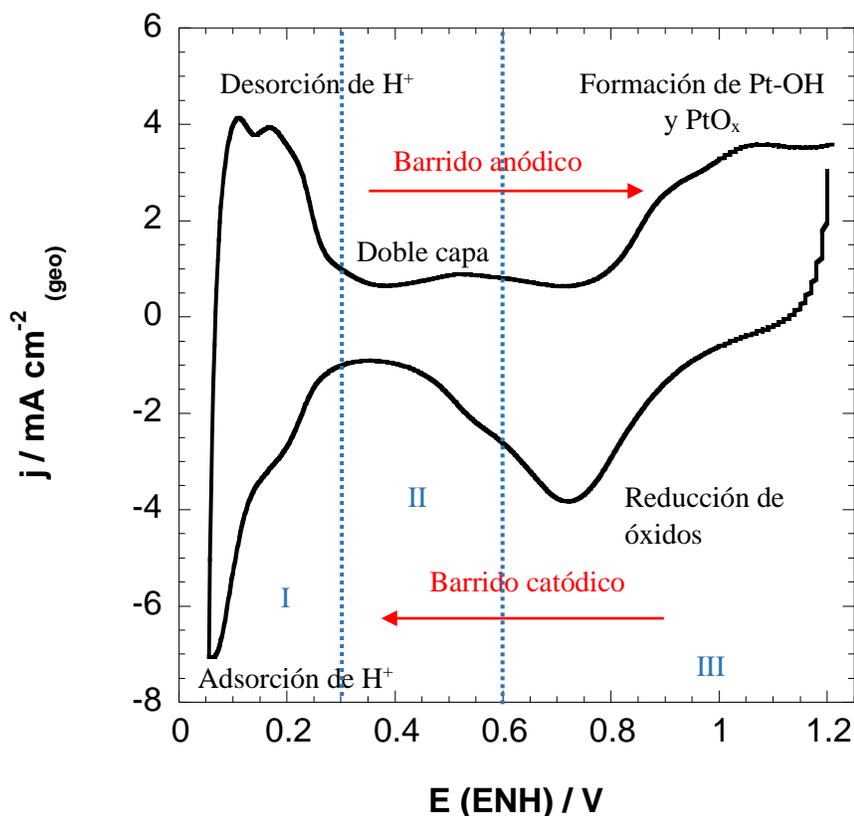


Figura 32. Voltametría cicla característica de electrocatalizadores base platino y las regiones que la componen. Experimento llevado a cabo en medio ácido de H_2SO_4 0.5 M, en atmósfera de N_2 a 50 mVs^{-1} en un rango de potencial de 0.5 a 1.2 V de Pt/C comercial.

Es importante mencionar que a densidades de corriente positivas se encuentra el barrido en dirección anódica, y a densidades de corriente negativas se encuentra el barrido en dirección catódica.

en dirección catódica. De este modo, en la primera región en el barrido anódico corresponde a la adsorción del hidrógeno sobre la superficie del Pt, mientras que en el barrido catódico ocurre la desorción de estas especies, conocido como la evolución del hidrógeno. A potenciales superiores a 0.5 V, en la región de los óxidos, la superficie del Pt se oxida a Pt-OH y PtO_x [114] en el barrido anódico, mientras que, en el barrido catódico, los óxidos del Pt se reducen a Pt⁰.

Primero se presenta el voltamograma cíclico de activación de Pt soportado en los materiales base, es decir, carbón Vulcan y zeolita X (Figura 33). Este experimento fue llevado a cabo sobre un electrodo de trabajo de carbón vitreo en un electrolito ácido de H₂SO₄ 0.5 M con una atmosfera saturada de nitrógeno a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ contra un electrodo normal de hidrógeno. Se puede observar que el electrocatalizador de Pt/C presenta las tres regiones antes mencionadas bien definidas, al contrario del electrocatalizador de Pt/zeolita X quien presenta estas regiones poco pronunciadas. Esto se debe a la naturaleza de la zeolita X, quien no es esencialmente un material conductor de electrones, mientras que el carbón sí lo es, razón por la cual además de tener las regiones bien definidas, también tiene una mayor densidad de corriente en todo el rango de potencial estudiado.

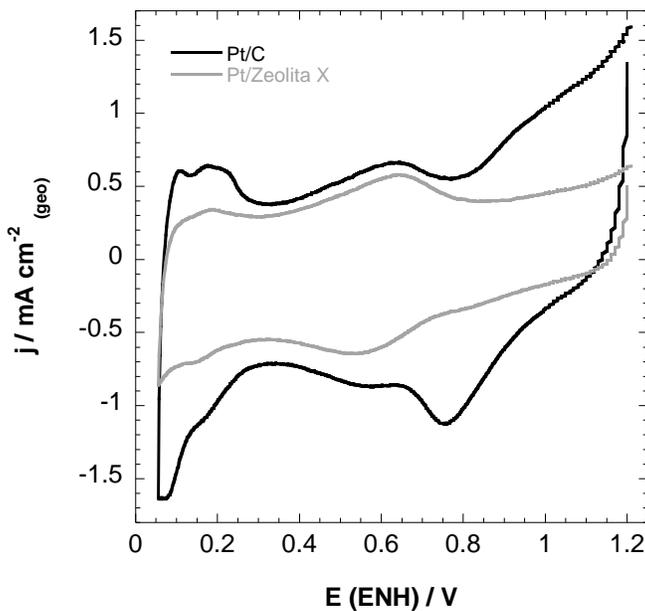


Figura 33. Voltametría cíclica en H₂SO₄ 0.5 M, en atmosfera de N₂ a 50 mV s⁻¹ en un rango de potencial de 0.5 a 1.2 V de Pt/C y Pt/zeolita X.

En la Figura 34 se presentan los voltagramas cíclicos de activación de los electrocatalizadores de Pt soportados en los sustratos compuestos de zeolita X-C en sus diferentes relaciones. Se observa que los electrocatalizadores de Pt/S1 y Pt/S2 tienen una respuesta muy similar en todo el rango del potencial, sin embargo, el material de Pt/S1 presenta los picos de adsorción de H⁺, de oxidación y de reducción mejor definidos. Que la adsorción/desorción de H⁺ presente una mayor densidad de corriente está asociado a una mayor área electroactiva, tal como se detalla en la sección siguiente. Por otro lado, el catalizador de Pt/S3 presenta los picos de la adsorción/desorción de H⁺ menos definidos, así como también en los picos de los óxidos, sin embargo, la forma y la densidad de corriente alcanzada es muy similar a la obtenida por Pt/C, lo cual puede deberse a la cantidad de carbón presente en este material. Adicionalmente, el material de Pt/S1 se puede observar un pico entre la transición de la doble capa y la región de los óxidos en el barrido anódico. Este pico puede estar asociado a las impurezas de causadas por el precursor de la zeolita las cuales se ven afectadas en medio ácido [84].

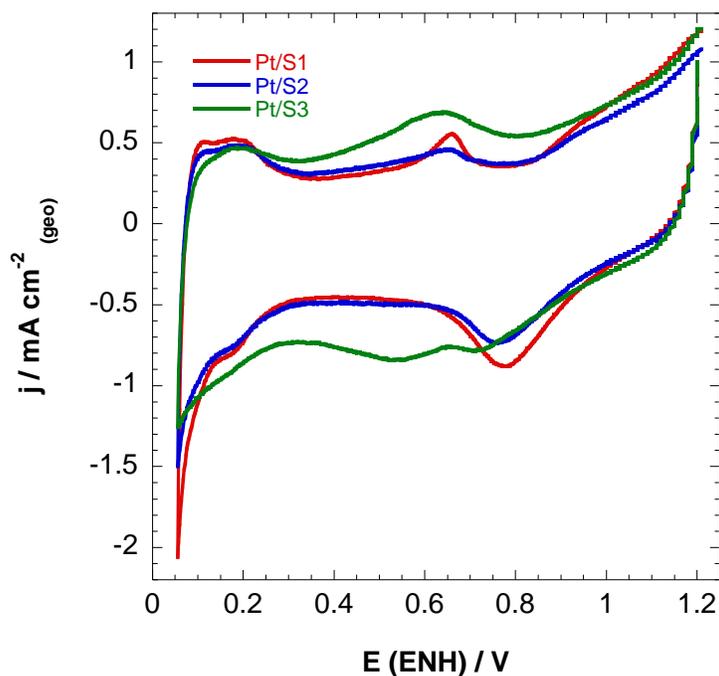


Figura 34. Voltametría cíclica en H_2SO_4 0.5 M, en atmósfera de N_2 a 50 mV s^{-1} en un rango de potencial de 0.5 a 1.2 V de Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3.

3.2.2 Área Superficial Electroquímicamente Activa (ECSA)

El ECSA de los 5 electrocatalizadores se determinó mediante los voltamogramas cíclicos en medio ácido en la región de adsorción/desorción de H^+ , como se muestra en la Figura 34. La evaluación del área superficial real no es una operación sencilla, requiere conocer la cantidad de gas adsorbido y la densidad atómica del metal en la superficie, y puede ser calculada mediante la ecuación 76 [113]

$$S_r = \frac{n_a N_A}{d_m} \quad (76)$$

Donde d_m es la densidad del átomo de metal superficial. Tomando en cuenta que la adsorción/desorción de H^+ es un proceso de transferencia de carga en el cual la adsorción del átomo de hidrógeno en el sitio del Pt involucra un electrón, los moles de hidrógeno adsorbidos pueden ser calculados como

$$n_a = \frac{Q}{F} \quad (77)$$

donde Q es la carga asociada con la formación de la monocapa, y F es la constante de Faraday. Sustituyendo la ecuación 77 en la 76 y dividiendo $N_A/F = e$ resulta en la ecuación 78

$$S_r = \frac{Q}{ed_m} \quad (78)$$

El valor teórico de la carga eléctrica utilizada para una monocapa de hidrógeno adsorbida (ed_m) es 2.1 C m^{-2} [113, 115]. El problema restante es el cálculo de Q , el cual puede calcularse integrando las curvas voltamétricas marcadas en dorado en la Figura 35 las cuales están entre los potenciales donde la corriente catódica empieza justo al término de la corriente de la doble capa, sin embargo, la corriente capacitiva no se limita en la región de la doble capa, sino que se extiende en todo el rango de potencial, por esa razón el área sombreada en azul no debe ser tomada en cuenta. Q puede ser calculada con la ecuación siguiente

$$Q = \frac{1}{v} \int_{0.05}^{0.3} (j - j_{dl}) dE \quad (79)$$

donde v es la velocidad de barrido (50 mV s^{-1}) en Volts, j es la densidad de corriente, j_{dl} es la densidad de corriente asociada a la carga de la doble capa y dE es el cambio de potencial (0.005-0.3 V (ENH)). Finalmente, el ECSA corresponde a S_r por gramo de Pt presente en el electrocatalizador, quedando la expresión como

$$ECSA = \frac{Q}{2.1 \frac{C}{m^2} [Pt]} \quad (80)$$

donde Q esta en Coulomb y $[Pt]$ la carga del Pt en gramos en el electrodo de trabajo partiendo de la cantidad de Pt del material según lo reportado en el Tabla 5. Para los cálculos en este trabajo Q se calculó como el promedio del área bajo la curva de adsorción y desorción de H^+ .

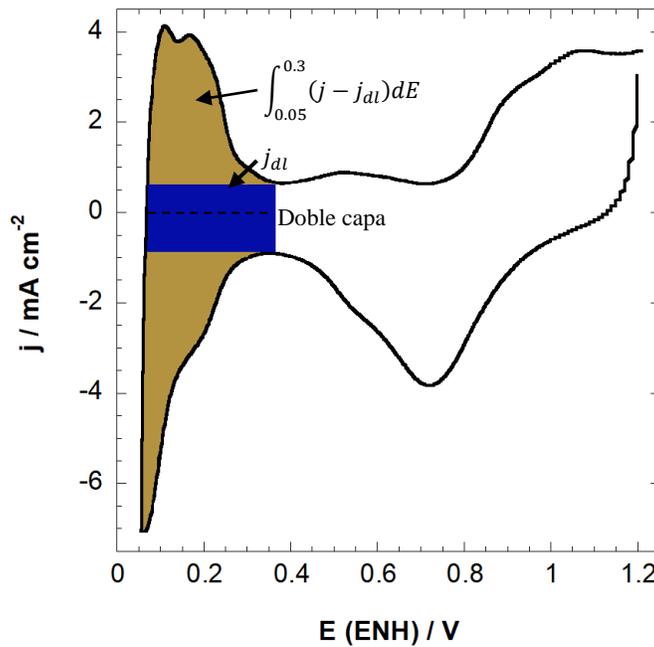


Figura 35. Voltametría cicla característica de electrocatalizadores base platino. En dorado, las regiones tomadas en cuenta para el cálculo del área superficial electroactiva, en azul la región de la doble capa despreciada. Experimento llevado a cabo en medio ácido de H_2SO_4 0.5 M, en atmosfera de N_2 a 50 mVs^{-1} en un rango de potencial de 0.5 a 1.2 V de Pt/C comercial

Los resultados de la ECSA para cada electrocatalizador se presentan en la tabla 8, en donde se observa que el electrocatalizador de Pt/S1 es el que presenta la mayor área electroquímicamente activa seguido de Pt/S2, es decir, de los materiales con las relaciones más altas de zeolita X:carbón. La ECSA se presenta en el orden de Pt/S1 > Pt/S2 > Pt/C > Pt/S3 > Pt/zeolita X, con esto se comprueba que la adición de la zeolita X al carbón Vulcan como soporte de las nanopartículas metálicas favorece en su dispersión y en el área electroquímicamente activa.

Tabla 8. Área superficial electroquímicamente activa de los electrocatalizadores

Electrocatalizador	H_{ads} promedio (mC cm ⁻²)	Q (C)	ECSA (m ² g ⁻¹)
Pt/C	0.06102	0.23956x10 ⁻³	11.55
Pt/zeolita X	0.01363	0.05351x10 ⁻³	5.6125
Pt/S1	0.06152	0.24152x10 ⁻³	17.038
Pt/S2	0.04555	0.17882x10 ⁻³	13.060
Pt/S3	0.02343	0.09198x10 ⁻³	7.5387

3.2.3 Reacción de Oxidación de Metanol

Después de la activación de los electrocatalizadores se prosiguió con la evaluación electrocatalítica de éstos para llevar a cabo la ROM mediante voltametría cíclica en H₂SO₄ 0.5 M + CH₃OH 0.5 M en una atmósfera saturada de nitrógeno a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ contra un electrodo normal de hidrógeno en un electrodo de carbón vítreo de área 0.1963 cm². Los voltagramas resultantes presentaron la forma característica de la oxidación de metanol cuando se usa Pt como catalizador, en donde se observan 2 picos (Figura 36): j_f para el pico presentado en el barrido hacía adelante o pico anódico (sentido de las flechas verdes), y j_b para el pico presentado en el barrido de retroceso o en la parte catódica (sentido de las flechas amarillas). El pico j_f está asociado con la primera parte del proceso en donde se lleva a cabo la oxidación del metanol hasta CO₂, en donde se ha comprobado [116, 117] que en las etapas iniciales de la ROM se forman como

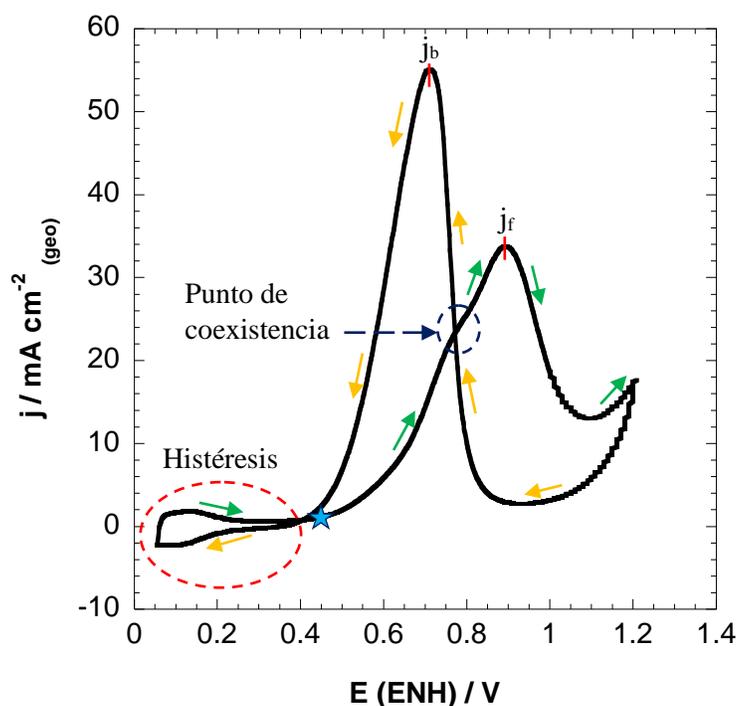


Figura 36. Partes de un voltamograma cíclico de Pt/C en H_2SO_4 0.5 M, en atmósfera de N_2 a 50 mVs^{-1} en un rango de potencial de 0.5 a 1.2 V

intermediarios ácido fórmico, formaldehído, ácido acético y especies CH_x ($x=0-3$) además del CO_2 , sin embargo, después de un periodo de tiempo el CO_2 comienza a formarse como único producto de la ROM. Por otro lado, el pico j_b se asocia a la oxidación de las especies intermediarias formadas cuando el potencial está cerca o es más grande que j_f , siendo la mayor contribución la electrooxidación de CO, sin embargo, se ha comprobado que antes de la oxidación de CO primero ocurre la reducción de óxidos en la superficie del catalizador [118]. Esto es, a potenciales positivos mayores a 1.0 V, la oxidación del metanol es suprimida por la formación de PtO, pero se reactiva de nuevo por la reducción de PtO en el barrido de retroceso [119]. En la Figura 36 se puede observar que la corriente de retroceso no termina del mismo modo que la corriente hacía adelante, formando una histéresis entre ellas, marcado en un círculo rojo. El origen de la histéresis entre j_f y j_b se atribuye al efecto de cobertura de la superficie de Pt, que provoca el cambio del paso determinante de la velocidad de la adsorción de OH por disociación de agua a la deshidratación de metanol [120]. El punto encerrado en un círculo azul corresponde al momento en donde existen las especies de CO_2 (producido por la oxidación del metanol), intermediarios formados y el

metanol remanente de la reacción. Que el pico j_b sea mayor que j_f significa que la reacción que mejor se está llevando a cabo es la de la oxidación de intermediarios y que la ROM se está viendo desfavorecida. Marcado con una estrella se halla el potencial onset, es decir, aquel potencial en donde la reacción de oxidación de metanol comienza [121, 122], para este caso de ejemplo el potencial onset es 0.45 V.

En la Figura 37 se presenta la voltametía cíclica de Pt/C vs Pt/zeolita X en las condiciones antes mencionadas en donde se observan grandes diferencias en la intensidad de los picos de cada uno de los materiales. En primera instancia, el pico de oxidación de metanol se encuentra en $j_{f,1} = 10.63 \text{ mA cm}^{-2}$ y $j_{f,2} = 2.47 \text{ mA cm}^{-2}$ para Pt/C y Pt/zeolita X respectivamente. La baja capacidad de llevar a cabo la ROM de Pt/zeolita X se le atribuye a la escasa capacidad de la zeolita del transporte electrónico como se mencionó en secciones anteriores, pero la respuesta presentada puede ser debido a la buena distribución que presentó el Pt sobre esta superficie tal como se demostró en la sección 3.1.3, sin embargo, un material conductor como el carbón Vulcan es esencial. Claramente el material de Pt/C presenta la mayor capacidad para llevar a cabo la ROM. Este comportamiento coincide con lo reportado en [84] en donde se compara la electroactividad de la ROM de Pt soportado en diferentes tipos de zeolitas con y sin carbón. Por otro lado, en cuando al pico de electro oxidación de intermediarios estos materiales presentan valores de $j_{b,1} = 11.8 \text{ mA cm}^{-2}$ y $j_{b,2} = 2.27 \text{ mA cm}^{-2}$ para Pt/C y Pt/zeolita X respectivamente, teniendo como resultado relaciones de j_f/j_b de 0.90 y 1.088 en el mismo orden. Esto significa que a pesar de la baja actividad catalítica de la ROM de Pt/zeolita X, este material presenta la mejor tolerancia de los intermediarios adsorbidos favoreciendo la electrooxidación del metanol, ya que presenta la relación j_f/j_b más alta. Uno de los mecanismos por el que puede actuar la zeolita para la disminución de la formación de intermediarios es que la zeolita tiene la capacidad de adsorber estas especies formadas en sus sitios activos evitando que lleguen al Pt, y esto puede deberse a la presencia de microporos en el material zeolítico. Retomando las propiedades texturales de los materiales, se tiene que el tamaño promedio de poros para la zeolita es 4.407 nm y para el carbón 6.14 nm, de los cuales la zeolita tiene cierto volumen de microporos y mesoporos, mientras que el carbón tiene casi todo su volumen de poros de mesoporos. Esto es indicación de que la tolerancia a los intermediarios se ve favorecida por la presencia de microporos en el soporte. Esta característica contribuye a los procesos de

transferencia de masa, y a la selectividad del material zeolítico. Además, como se describió en las imágenes de TEM de la Figura 23.a, las partículas de Pt alcanzan a depositarse en las supercajas de la estructura zeolítica, posición que dificulta a los intermediarios alcanzar al Pt, disminuyendo o retrasando el efecto de desactivación del electrocatalizador.

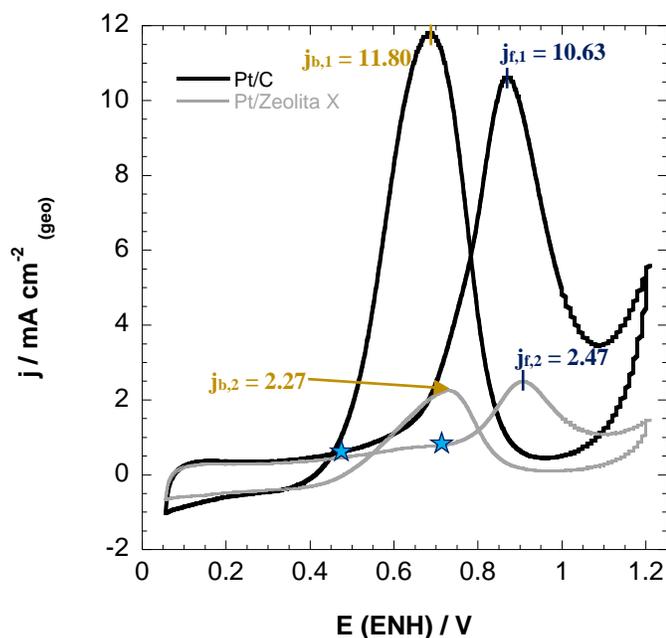


Figura 37. Voltametría Cíclica en H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M en atmosfera saturada de N_2 a 50 mV s^{-1} de Pt/C y Pt/zeolita X.

En cuanto a potencial onset, el Pt/C comienza la ROM a un potencial de 0.47 V mientras que el electrocatalizador de Pt/zeolita X presenta un cambio significativo para la ROM hasta 0.75 V. Esto significa que el material a base de carbón lleva la oxidación de metanol más fácilmente por comenzar a efectuarla a potenciales más bajos y, además de que para este material se necesitan potenciales más bajos para la ROM, también es el que presenta la mejor respuesta electrocatalítica.

A continuación, en la Figura 38 se presentan los voltamogramas cíclicos de los electrocatalizadores de Pt soportados en S1, S2 y S3 en donde se podrá analizar el efecto de la relación zeolita:carbón en la ROM. Se puede observar en este gráfico que la intensidad del pico de oxidación de metanol varía para cada una de las diferentes relaciones del

sustrato, presentándose en el orden de materiales de Pt/S1 > Pt/S2 > Pt/S3 con valores de $j_{f,3} = 14.20$, $j_{f,4} = 12.72$ y $j_{f,5} = 6.91$ mA cm⁻². Como se observa en la Figura 37, los potenciales de inicio de ROM para los tres electrocatalizadores están muy cercanos, reportando valores de 0.50, 0.47 y 0.47 V para Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3, respectivamente. Comparando estos resultados, solo se presenta una diferencia de 0.03V para el caso del Pt/S1 lo que podría ser efecto de la zeolita X, ya que este electrocatalizador es el que contiene la mayor proporción de este material, sin embargo, la diferencia no es significativa, por lo que se puede decir que los tres electrocatalizadores presentan la misma facilidad que Pt/C para llevar a cabo la ROM. Con todo esto se puede concluir que el material de Pt/S1 es el que presenta la mejor actividad electrocatalítica entre los 5 materiales preparados en este trabajo, ya que $j_{f,3} > j_{f,1}$, siendo Pt/S1 un mejor electrocatalizador para la ROM que el convencional Pt/C. Esta respuesta se atribuye a las características texturales del soporte, ya que S1 es el material con mayor contenido de zeolita y el que tiene la mayor cantidad de mesoporos junto con los microporos del carbón y que la misma estructura de la zeolita atribuye, sobre los cuales se logró la mejor dispersión de las partículas metálicas, así como un tamaño de partícula pequeño, lo que favoreció la transferencia electrónica. Además, esta respuesta también se le atribuye a la afinidad de la zeolita de formar grupos -OH (sección 1.5) los cuales son esenciales para llevar a cabo la oxidación completa del metanol (ecuaciones 4-9). En cuanto a los picos de reversa, los electrocatalizadores presentan valores de 16.10, 13.67 y 6.79 mA cm⁻² para Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3 respectivamente, dando como relaciones de j_f/j_b valores de 0.88, 0.93 y 1.022. Esto significa que el electrocatalizador más tolerante a los intermediarios y el que favorece directamente la ROM es Pt/S3. Sin embargo, este material es el que presenta la menor actividad catalítica de estos 3 materiales.

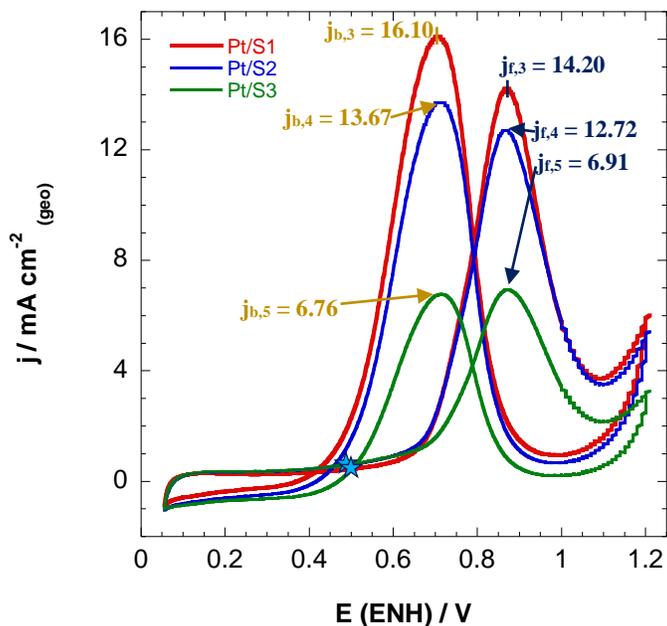


Figura 38. Voltametría cíclica en H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M en una atmósfera saturada de N_2 a 50 mV s^{-1} de Pt soportado en S1, S2 y S3.

En la Figura 39 se presenta la voltametría cíclica a las mismas condiciones de estudio de todos los electrocatalizadores, pero normalizada respecto al ECSA de cada material, conocida como actividad específica y que hace referencia al número de átomos expuestos en la superficie de la especie metálica [123]. Se puede observar que el material de Pt/S2 es el que presenta la mejor respuesta electrocatalítica, seguido de Pt/C y Pt/S3. Esto demuestra una vez más que la presencia de la zeolita X en el soporte del electrocatalizador favorece la respuesta electrocatalítica de nuestros materiales. Los valores alcanzados por los picos hacia adelante y de reversa se presentan en la Tabla 9. De aquí se puede observar que, aunque el Pt/S1 es el que tiene la mayor ECSA, no es el que tiene la mejor actividad específica. De este gráfico también fue posible observar que el potencial onset se ve mejorado para todos materiales en algunas decenas de mV, ya que estos fueron 0.40, 0.72, 0.48, 0.38 y 0.38 V para Pt/C, Pt/zeolita X, Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3, respectivamente.

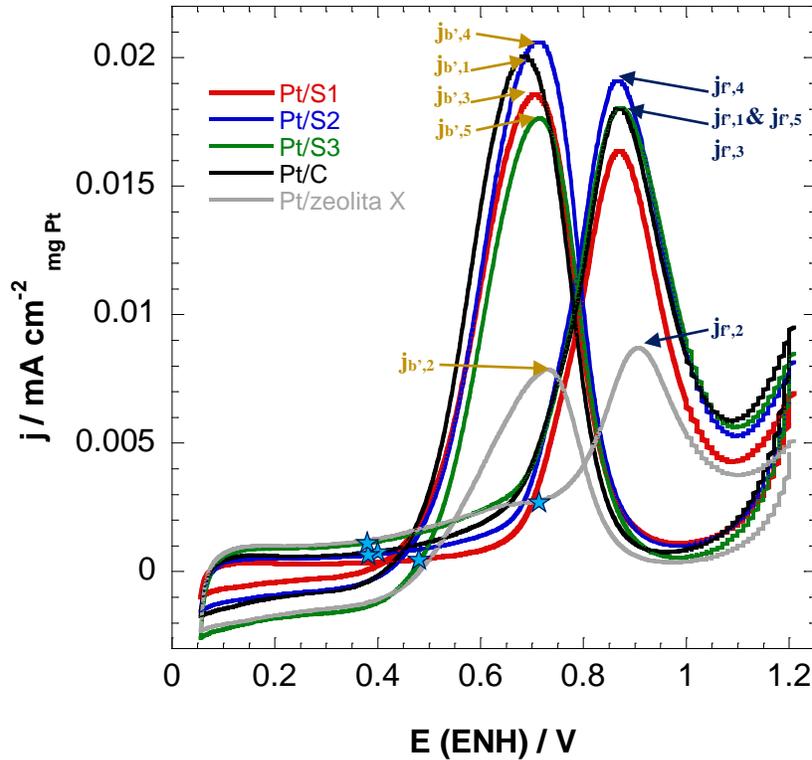


Figura 39. Actividad específica de los electrocatalizadores. Voltametría Cíclica en H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M en atmosfera saturada de N_2 a 50 mV s^{-1} .

Posteriormente se realizó el análisis de la voltametría cíclica con respecto a la actividad másica que corresponde a la actividad catalítica alcanzada por mg de Pt presente en el electrocatalizador determinado por EDS. Se puede observar en el Figura 40 que el electrocatalizador con la mayor actividad másica es el Pt/S1 seguido de Pt/S2 y Pt/S3. Esto quiere decir que el material de Pt/S1 tiene la capacidad de producir más corriente por cada mg de Pt presente en el electrocatalizador ($464.44\text{ mA mg}^{-1}_{Pt}$), a diferencia de Pt/C quien está produciendo menos corriente por cada mg de Pt ($211.25\text{ mA mg}^{-1}_{Pt}$). Este comportamiento se le puede atribuir a que los materiales con zeolita X presentaron una mejor distribución de las nanopartículas metálicas de acuerdo con lo descrito en la sección 3.1. Un resumen de las corrientes alcanzadas por los electrocatalizadores con se encuentra en la Tabla 9.

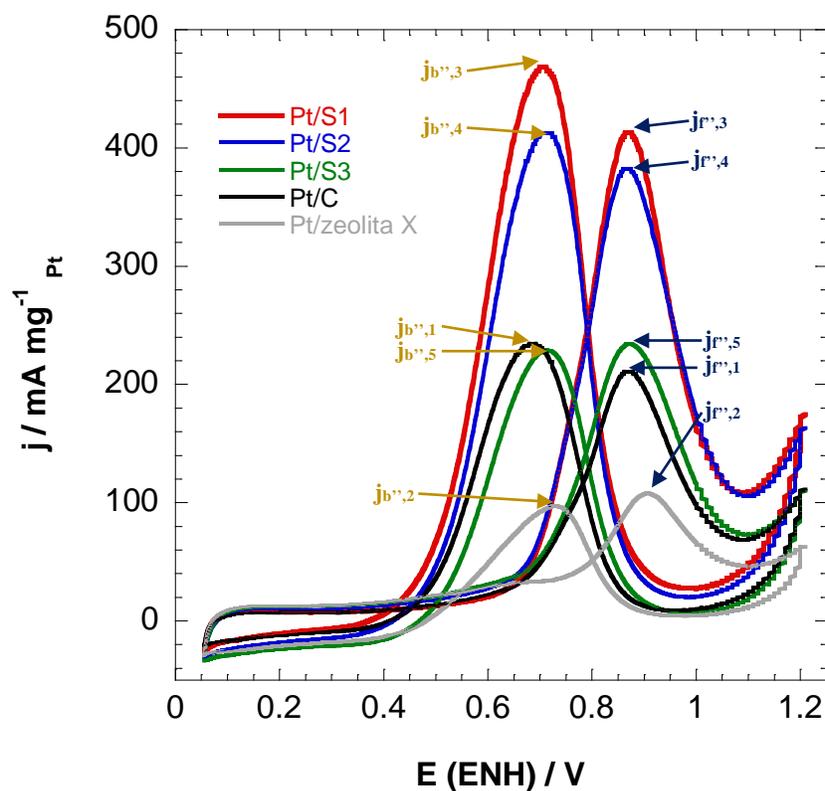


Figura 40. Actividad másica de los electrocatalizadores. Voltametría cíclica en H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M en una atmosfera saturada de N_2 a 50 mV s^{-1} .

Tabla 9. Densidades de corriente alcanzada por los electrocatalizadores referente al área geométrica, al ECSA y la masa de Pt.

	Pt/C	Pt/zeolita X	Pt/S1	Pt/S2	Pt/S3
mg Pt	0.00987	0.00454	0.00675	0.00652	0.00581
ECSA ($\text{cm}^2 \text{mg}^{-1}$)	115.5	56.125	170.38	130.60	75.38
j_f ($\text{mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$)	10.63	2.47	14.20	12.72	6.91
j_b ($\text{mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$)	11.80	2.27	16.10	13.67	6.76
j_r ($\text{mA cm}^{-2}_{\text{mg Pt}}$)	0.0180	0.00873	0.0163	0.0190	0.0180
j_b' ($\text{mA cm}^{-2}_{\text{mg Pt}}$)	0.0201	0.0078	0.01785	0.0206	0.0176
j_f'' ($\text{mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$)	211.25	107.36	414.44	383.88	234.16
j_b'' ($\text{mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$)	235.69	96.66	464.44	412.91	229.58

3.2.4 Estudio cronoamperométrico

Este estudio se realiza aplicando un pulso de potencial al sistema suficiente como para causar la reacción electroquímica y estudiar la variación de la corriente contra el tiempo. En la Figura 41 se presenta la prueba de cronoamperometría para los 5 electrocatalizadores preparados en este trabajo llevada a cabo en medio ácido de H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M en una atmosfera saturada de nitrógeno por un periodo de 1800 s contra un electrodo normal de hidrógeno. Se puede observar que los materiales presentaron diferentes densidades de corriente a un tiempo de 1120 s disminuyendo estas en el orden de $\text{Pt/S1} > \text{Pt/S2} > \text{Pt/C} > \text{Pt/S3} > \text{Pt/zeolita X}$ teniendo valores de 3.63, 2.03, 1.32, 1.08 y 0.708 mA cm^{-2} respectivamente. Se observa que esta respuesta coincide con el orden de los electrocatalizadores para llevar a cabo la MOR con respecto al área geométrica de la Figura 37, siendo los electrocatalizadores de Pt/S1 y Pt/S2 los que presentan mejor respuesta electrocatalítica. Por otro lado, a este tiempo el único electrocatalizador que se logró alcanzar es estado estacionario (la estabilidad) fue el de Pt/zeolita X. Para poder hacer una comparación más objetiva sobre la estabilidad de los demás electrocatalizadores es necesario realizar el estudio utilizando un tiempo mayor, ya que a un tiempo de 1120 s los materiales aún no alcanzan la estabilidad mostrando corrientes elevadas a este tiempo. Es decir, es necesario realizar este estudio a tiempos mayores para observar a qué tiempo la corriente producida por los materiales ya no tiene variaciones.

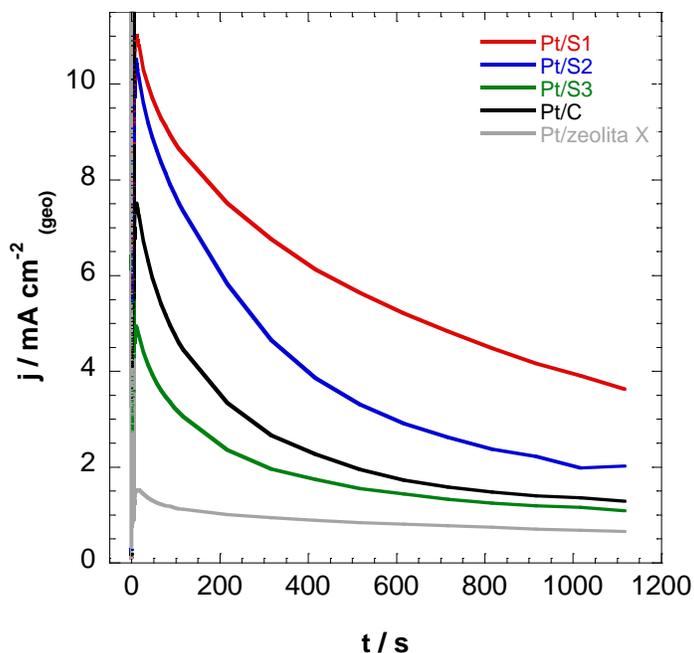


Figura 41. Cronoamperometría en H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M en atmosfera de N_2 de Pt soportado en zeolita X, C, S1, S2, y S3

3.3 Elección del mejor electrocatalizador

Después de haber evaluado física y electroquímicamente los 5 electrocatalizadores preparados en este trabajo, se seleccionó el mejor de éstos. Basados en los resultados electroquímicos el mejor electrocatalizador resultó ser el Pt/S1 debido a que es el que mejor lleva a cabo la ROM por presentar la densidad de corriente más alta de todos con respecto al área geométrica y con respecto a la actividad másica. Además, la caracterización física proyecta a este electrocatalizador como uno de los mejores prospectos para llevar a cabo la reacción de oxidación debido a su buena distribución y al tamaño de partícula que el Pt presentó sobre este material. De este modo, se prosiguió a realizar la síntesis de Pt con agregados de Sn soportados sobre el sustrato 1. Este electrocatalizador se preparó con el objetivo de disminuir la electrooxidación de intermediarios, orientando la reacción hacia la ROM, así como disminuir el costo total de la celda al reducir la cantidad de Pt utilizado.

3.4 Caracterización física y electroquímica del electrocatalizador Pt:Sn/S1

La síntesis de este electrocatalizador se realizó de acuerdo con lo descrito en capítulo 2. En la Figura 42 se presenta el difractograma del Pt:Sn/S1 en donde se pueden observar los picos característicos de la zeolita, según lo descrito previamente, y que comparado con la Figura 26 se observan los mismos en posiciones similares, sin embargo, la mayor diferencia está en la intensidad de los picos característicos del Pt, ya que solo se logra observar el pico correspondiente al plano cristalográfico (111) en 39.66° de 2θ . Este comportamiento se debe a la carga de Pt que este material tiene, pues según lo descrito en el capítulo 2, la síntesis se realizó en proporciones de 1:1 de Pt:Sn haciendo que la carga de metal para este material sea de 5 wt% de Pt y 5 wt% de Sn. Los picos característicos del Sn no se observan en el difractograma (de la carta cristalográfica JCPDS 04-0673 [124]), lo que puede ser indicación de que el estaño se encuentra en su forma amorfa [125] debido a que, mediante ruta de síntesis presentada en este trabajo, no se realiza un postratamiento térmico al material Pt:Sn/S1 dejando al Sn en su forma amorfa, además de la carga baja de 5 wt% de Sn.

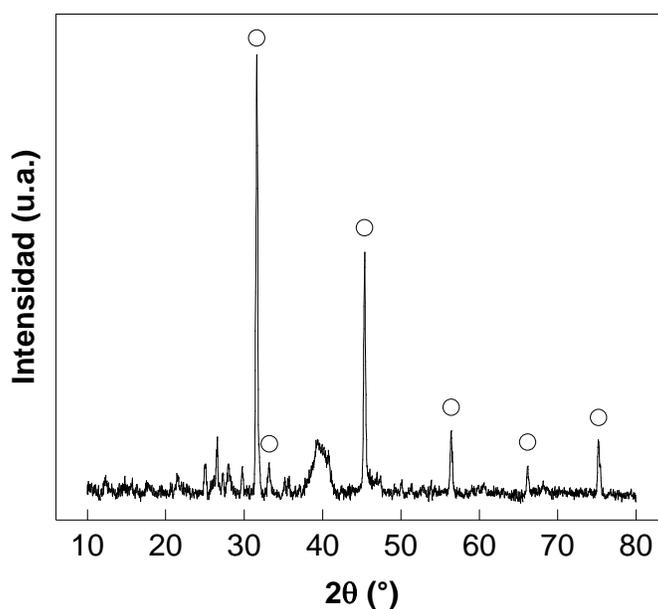


Figura 42. Patrones de DRX de Pt:Sn/S1

La morfología de este material se estudió mediante las micrografías de TEM de la Figura 43 en donde se presentan varias imágenes del mismo material en diferentes zonas. A simple vista se logra observar una distribución homogénea de las partículas metálicas a lo largo de toda la superficie del soporte, incluso mejor que las presentadas en la Figura 27. Además, se logró apreciar una estructura *core-shell* la cual es común que ocurra entre las diferentes especies de metales, por ello se concluye que esta estructura *core-shell* ocurre entre en Pt y el Sn, siendo esta la primera prueba de la presencia del Sn en el electrocatalizador.

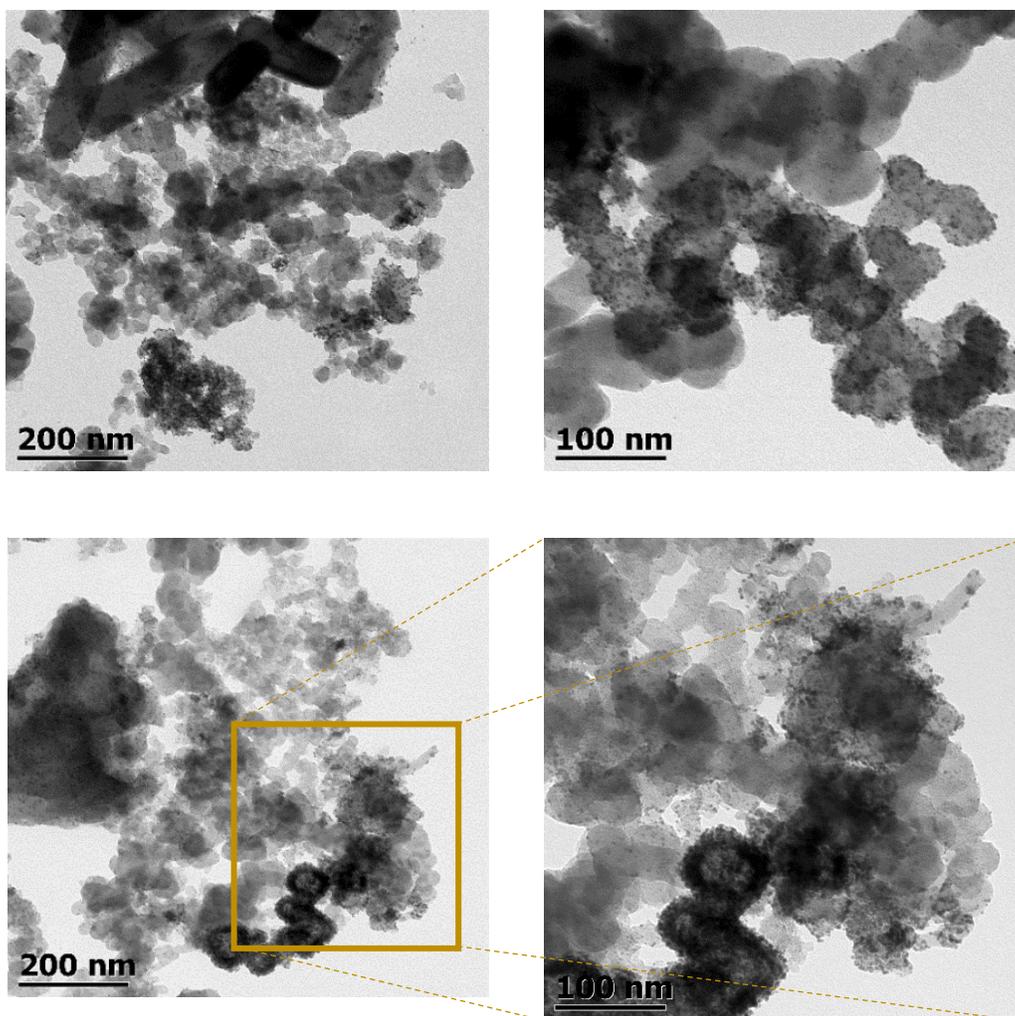


Figura 43. Micrografías de TEM de Pt:Sn/S1 a diferentes escalas y zonas (en el recuadro amarillo se muestra la estructura *core-shell*).

De aquí, se encontró un tamaño de partícula metálica promedio de 3.53 nm, que si bien es más grande que la reportada en este trabajo para Pt/S1 (1.85 nm), se observa una distribución homogénea de la distribución del tamaño de partícula, como se presenta en el histograma de la Figura 44. Se observa de este histograma que gran parte de las nanopartículas metálicas se encuentran entre 2.5 y 3.5 nm, lo que coincide con la distribución de Pt/S1 en el cual la mayor distribución de las nanopartículas se halla entre 2 y 2.5 nm (Figura 28). Por esto, puede atribuirse el mejoramiento de la distribución de las partículas metálicas a la presencia del estaño.

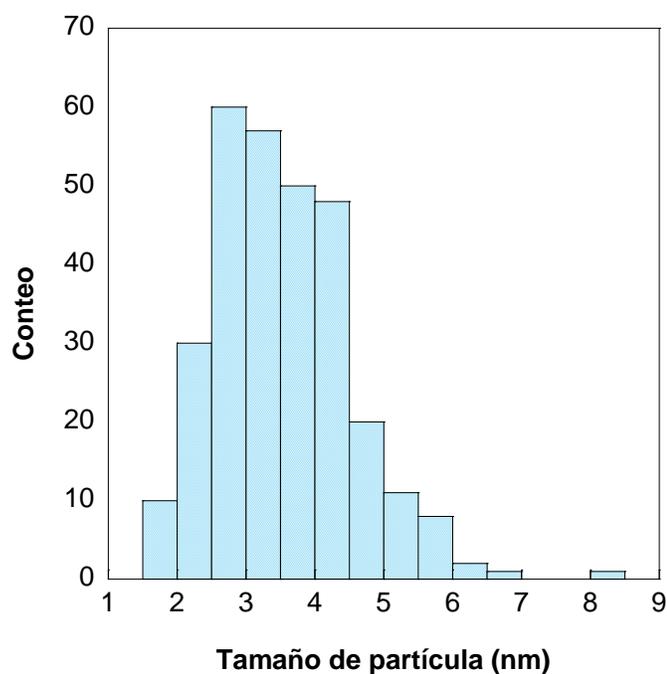


Figura 44. Histograma de la distribución del tamaño de partícula de Pt:Sn/S1

A continuación, se presenta la caracterización electroquímica de Pt:Sn/S1 y se compara con el mejor electrocatalizador probado por este trabajo Pt/S1. Primero, en la Figura 45 se presenta el voltograma de activación a las mismas condiciones de operación, H₂SO₄ 0.5 M en una atmosfera saturada de nitrógeno a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ contra un electrodo normal de hidrógeno. Se observa en primera instancia que el material de Pt:Sn/S1 presenta una mayor densidad de corriente en todo el rango de potencial de

estudio. Este comportamiento se le asocia a la presencia del estaño, pues a pesar de que este electrocatalizador tiene la mitad de carga del Pt está presentando este incremento de corriente lo que puede ser indicación de que las propiedades electrocatalíticas del material se ven mejoradas debido a la transferencia electrónica extra que está proporcionando el Sn, recordando que la única diferencia entre Pt/S1 y Pt:Sn/S1 es la presencia del Sn. Se puede observar también que presencia del Sn favorece la evolución de hidrógeno, indicando que el material bimetalico, presenta resultados prometedores para ser utilizado como electrocatalizador en reacción de evolución de hidrógeno o producción de hidrógeno mediante electrolisis. Sin embargo, los picos de la adsorción/desorción de hidrógeno no se ven tan definidos en esta área como lo están en Pt/S1, comportamiento que puede estar asociado a la disminución de la carga de Pt. Además, todo lo anterior puede ser indicación de que el material bimetalico estaría desempeñando la reacción de oxidación de manera más efectiva que el mono metálico, tal como se propone en las ecuaciones 10-14 en la sección 1.3.1, por presentar una mayor tolerancia a los óxidos.

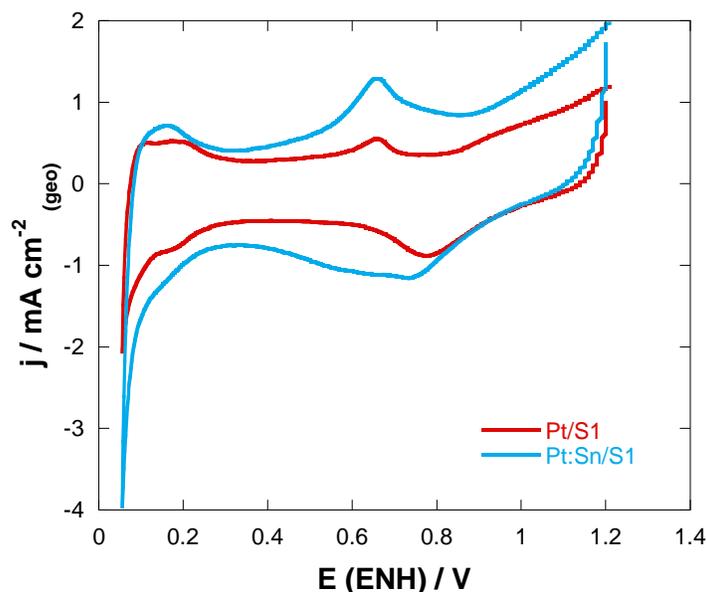


Figura 45. Voltametría cíclica en H_2SO_4 0.5 M, en atmósfera de N_2 a 50 mV s^{-1} en un rango de potencial de 0.5 a 1.2 V de Pt:Sn/S1 y Pt/S1

La Figura 46 corresponde a la voltametría cíclica llevada a cabo en las mismas condiciones antes descritas. Se puede observar como la intensidad de corriente del pico

anódico de Pt:Sn/S1 (9.24 mA cm^{-1}), correspondiente a la electrooxidación del metanol, está por debajo de lo alcanzado por Pt/S1 (14.20 mA cm^{-1}). Este comportamiento se le atribuye a la diferencia de carga de Pt que tienen estos materiales. Sin embargo, al analizar el pico j_b en ambos materiales se reportan valores de 16.10 y 9.24 para Pt/S1 y Pt:Sn/S1 respectivamente, lo que comparado con el pico j_f se tienen relaciones de j_f/j_b de 0.88 y 1 en el mismo orden. Esto significa que el material de Pt:Sn/S1 favorece la ROM teniendo una mejor tolerancia para los intermediarios que Pt/S1. Con lo que respecta al potencial en donde la ROM comienza a efectuarse, se reporta un valor de 0.36 V. Comparando este valor con los reportados por los electrocatalizadores anteriores, se observa una disminución de este potencial, lo que significa que este material tiene la capacidad de llevar a cabo la ROM de manera más fácil, pues necesita menos potencial para comenzar con la oxidación del metanol. Este efecto también da como resultado el corrimiento del punto de cruce del barrido hacia adelante y hacia atrás, como se puede observar en la Figura 46. En este caso no se realizó una comparación con la actividad específica ni la actividad másica debido a que los resultados presentados anteriormente se basaron en la cantidad de Pt encontrada para cada electrocatalizador según la prueba de EDS, sin embargo, esta prueba física no se efectuó sobre el Pt:Sn/S1.

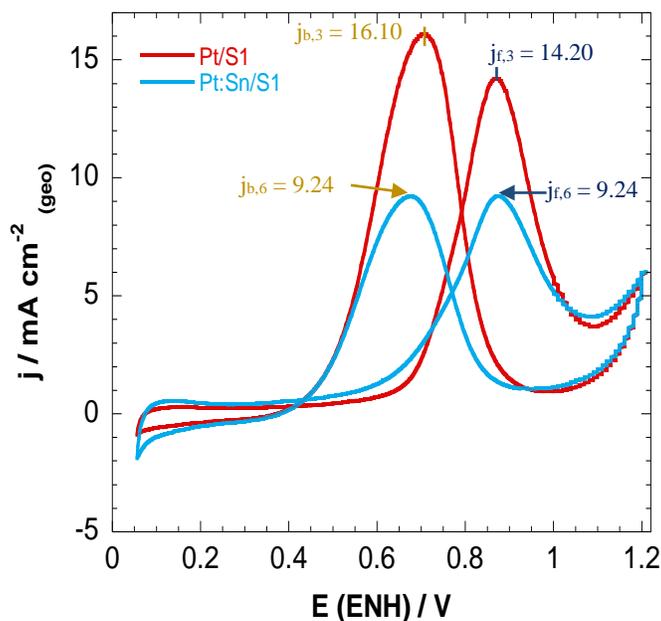


Figura 46. Voltametría cíclica en H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M en una atmósfera saturada de N_2 a 50 mV s^{-1} de Pt y Pt:Sn soportado en S1

Por último, en la Figura 47 se presenta la prueba de cronoamperometría de estos dos electrocatalizadores. Se reporta que el electrocatalizador de Pt:Sn/S1 presenta una densidad de corriente de 1.99 mA cm^{-1} contra la densidad de corriente reportada antes de 3.63 mA cm^{-1} de Pt/S1 a 1120 s. Esto coincide con el orden de intensidad presentada en la Figura 45, y al igual que la prueba anterior, se recomienda hacer un estudio en un rango de tiempo más amplio para lograr que el sistema llegue por completo a su estado estacionario. En cuando a la intensidad de corriente, se propone realizar experimentos en donde la relación de Pt:Sn varié, soportados sobre S1, ya que se ha probado que este soporte brinda buena respuesta electrocatalítica comparada con el electrocatalizador convencional de Pt/C.

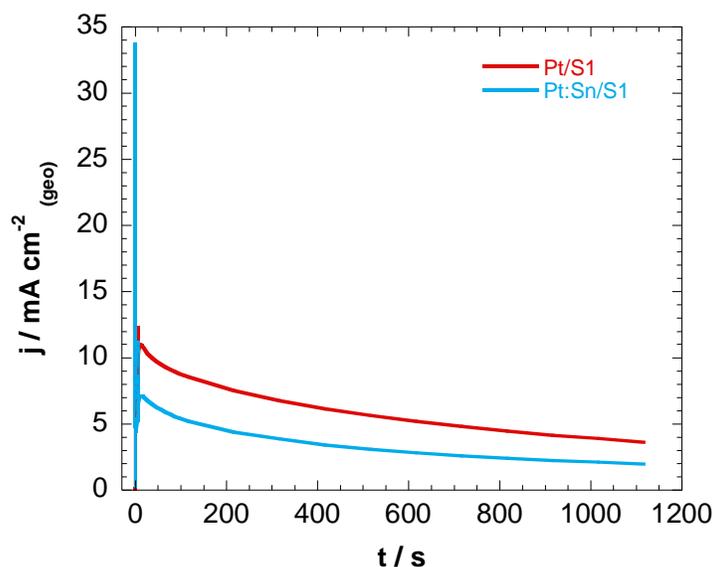


Figura 47. Cronoamperometría en H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M en atmosfera de N_2 de Pt y Pt:Sn soportado en S1

3.5 Análisis electroquímico de la RRO

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas de la voltametría lineal acoplada a la técnica de electrodo de disco rotatorio mediante la cual se evaluó la reacción de reducción del oxígeno a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 900 y 1600 rpm). Los electrocatalizadores evaluados en esta prueba fueron Pt/S1, Pt:Sn/S1 y Pt/C.

La Figura 48 muestra los resultados de la RRO en medio ácido (líneas sólidas) y en medio ácido con presencia de metanol (líneas punteadas). Se observa que la región cinética, zona controlada por la transferencia de electrones, se ve favorecida en el electrocatalizador de Pt/C ya que en este material el potencial onset, es decir, el momento en el que comienza a presentar densidad de corriente debido a que a la RRO (marcado con una estrella), se da a potenciales más positivos, seguido de Pt/S1 y Pt:Sn/S1 como se presenta en la Tabla 10, esto indica que el Pt/C es el material que presenta la mejor respuesta electroquímica para llevar a cabo la RRO debido a que ocurre más rápido. Se observa que la densidad de corriente alcanzada aumenta con el incremento de la velocidad de rotación. En el caso de las líneas punteadas, se observa que para el Pt/C comienzan en el rango de estudio a un potencial similar alrededor de 0.76 V, mientras que para los otros dos electrocatalizadores estás empiezan a diferentes potenciales entre 0.77-0.62 V y 0.79-0.62 V para Pt/S1 y Pt:Sn/S1, respectivamente. Esta variación está asociada con el sobrepotencial presentado en Pt/S1 y Pt:Sn/S1 el cual aumenta significativamente conforme la velocidad de rotación del electrodo disminuye, y esto, a su vez, quiere decir que el material de Pt/C presenta un mayor control del metanol adsorbido, es decir, que independientemente de la velocidad de rotación, la cantidad adsorbida de metanol por el Pt/C no presentará variaciones significativas, al contrario de lo que ocurre en Pt/S1 y Pt:Sn/S1. En términos prácticos, significa que si en una celda de combustible de metanol (DMFC) se incrementa el flujo del oxígeno alimentado sobre los electrodos de Pt/S1 o Pt:Sn/S1, presentará mayor desempeño respecto al obtenido con cátodos de Pt/C, ya que independientemente de a velocidad, el Pt/C adsorbe el metanol sobre la superficie del Pt. Sin embargo, esta zona será estudiada con más detalle en las siguientes secciones. Cabe mencionar que el sobrepotencial corresponde a ese esfuerzo extra que el electrocatalizador está realizando para poder llevar a cabo la RRO debido a la presencia del metanol [126].

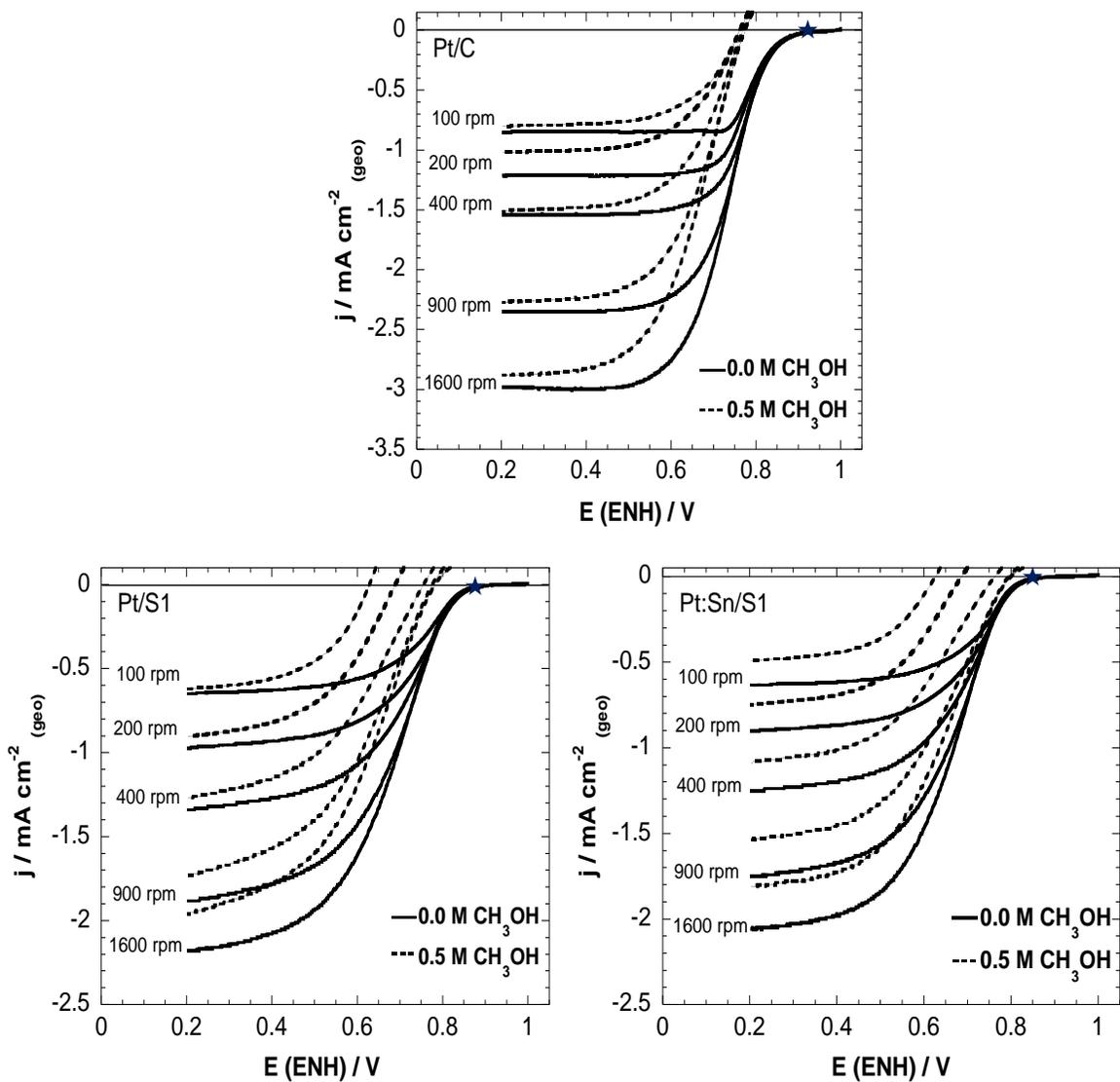


Figura 48. Voltametría lineal acoplada al EDR de Pt/C, Pt/S1 y Pt:Sn/S1 en H_2SO_4 0.5 M (líneas sólidas) y H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M (líneas punteadas).

A continuación, se presenta la voltametría lineal de los tres electrocatalizadores a 900 rpm (Figura 49) en donde es más fácil observar que los potenciales onset, marcados con una estrella, aumentan en el sentido $\text{Pt/C} > \text{Pt/S1} > \text{Pt:Sn/S1}$, que además corresponde al mismo orden de disminución de potencial alcanzado por la media onda (Tabla 10). Esto significa que el material que más favorece la RRO es el Pt/C, pero por otro lado podemos observar al comparar los materiales sintetizados por este trabajo que Pt/S1 y Pt:Sn/S1 presentan un comportamiento muy similar, lo que hace fijar la atención en el material

bimetálico para futuros estudios, ya que hay que recordar que este material posee la mitad de Pt que Pt/S1. También se observa que la densidad de corriente alcanzada es mucho mayor para el Pt/C (2.35 mA cm^{-2}) que para los materiales que contienen zeolita siendo estos de 1.88 y 1.87 mA cm^{-2} para el Pt:Sn/S1 y Pt/S1, respectivamente.

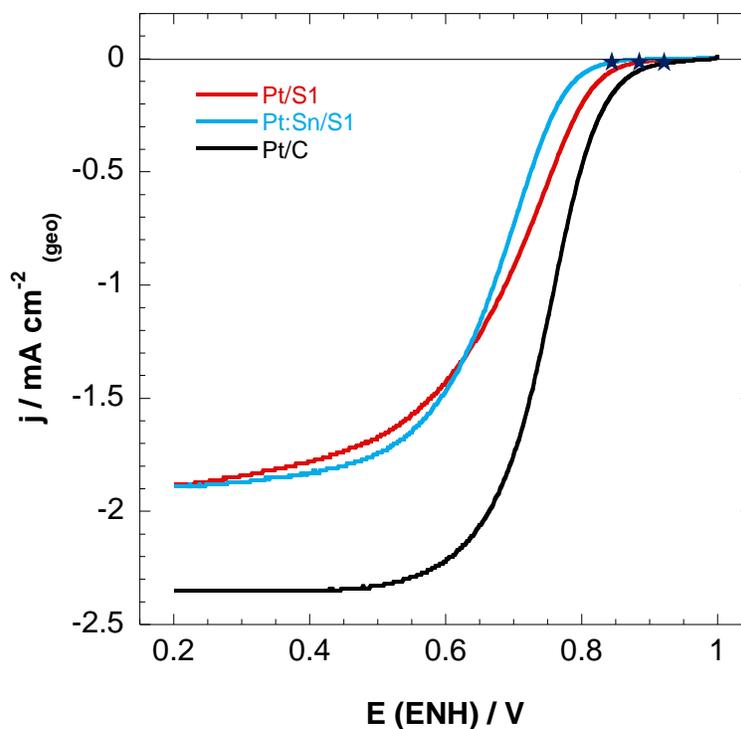


Figura 49. Voltametría lineal a 900 rpm en H_2SO_4 0.5 M de Pt/C, Pt/S1 y Pt:Sn/S1. Velocidad de barrido 5 mV s^{-1}

Tabla 10. Potenciales onset y de media onda de los catalizadores

Catalizador	Potencial onset (V)	Potencial de media onda (V)
Pt/C	0.91	0.75
Pt/S1	0.86	0.69
Pt:Sn/S1	0.84	0.67

3.5.1 Diagramas de Koutecky-Levich

La densidad de corriente total de la RRO en el EDR está dada por la ecuación de Koutecky-Levich, correspondiente a la ecuación 30 discutida en la sección 1.3.2.1.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (30)$$

Usando esta ecuación y los datos recuperados de densidad de corriente obtenida en la Figura 48 a 0.5, 0.45, 0.40, 0.35 y 0.35 V se obtienen los gráficos j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ o gráficos de Koutecky-Levich, presentados en la Figura 50

De estos gráficos con datos experimentales se obtiene la pendiente (1/B) la cual tiene valores de 11.9, 14.83 y 15.15 mA⁻¹ rpm^{1/2} para Pt/C, Pt/S1 y Pt:Sn/S1, respectivamente. Posteriormente, utilizando la ecuación 29

$$B = 0.620nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C \quad (29)$$

se encuentra el n, número de electrones transferidos en la RRO por cada uno de los materiales. En la Tabla 11 se presentan los resultados obtenidos para cada electrocatalizador, en donde se puede observar que el Pt/C es el que presenta la transferencia de electrones más cercano a 4 y por lo tanto el más cercano a la ruta de reducción directa. En el caso de Pt/S1 y Pt:Sn/S1 presentan una orientación más cercada a la ruta indirecta de 2 electrones.

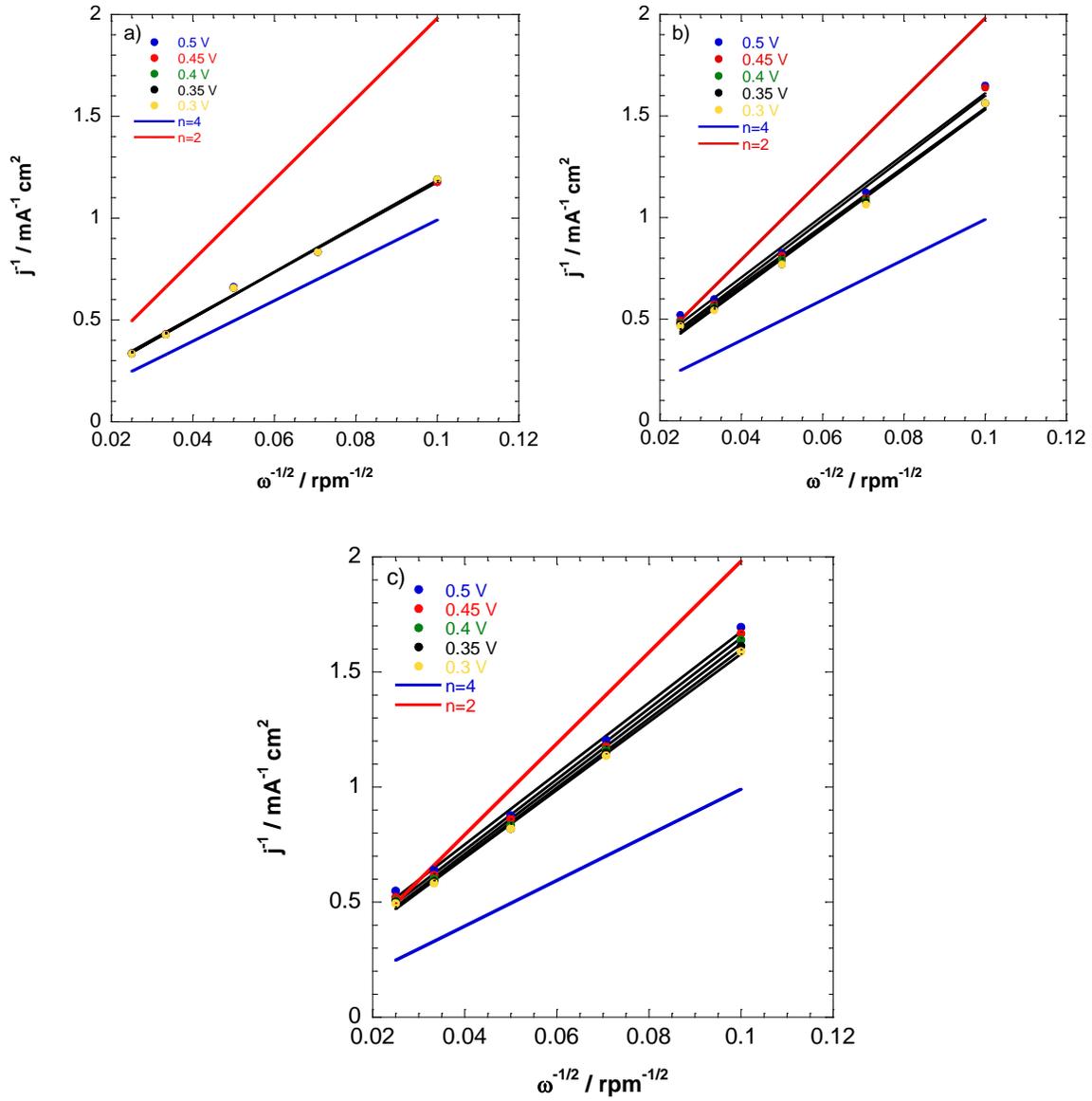


Figura 50. Gráficos de Koutecky-Levich de a) Pt/C, b) Pt/S1 y c) Pt:Sn/S1

Tabla 11. Datos obtenidos de los gráficos de Koutecky-Levich

	$1/B (\text{mA}^{-1} \text{rpm}^{1/2})$	n
Pt/C	11.9	3.53
Pt/S1	14.83	2.67
Pt:Sn/S1	15.15	2.61

3.5.2 Pendientes de Tafel

El aporte cinético no se puede controlar, como es el caso del aporte másico, no depende de la velocidad de rotación, este depende totalmente del electrocatalizador. Para analizar esta zona es necesario la obtención del valor corregido de la constante cinética, y esta se obtiene con la información que se obtiene de los gráficos de Koutecky-Levich. Con n , se encuentra el valor experimental de densidad de corriente límite, j_l , con la ecuación 31. Con estos valores se encuentra el valor corregido de la aportación cinética, j_k , para cada V con la ecuación 32. Con esta información se obtiene el gráfico de la Figura 51 en donde se gráfica el $\log(j_k)$ vs E . De estas gráficas se obtiene la ecuación de la recta de cada una y se obtiene una ecuación de la forma de la ecuación 70, es decir, de la ecuación de la pendiente de Tafel. El valor de b encontrado para los electrocatalizadores fue de 79, 67 y 65 mV dec⁻¹ para Pt/C, Pt/S1 y Pt:Sn/S1, respectivamente, indicando que la transferencia de electrones ocurre más rápido en el material de Pt/C, donde la transferencia del primer electrón es la etapa determinante de la reacción, bajo condiciones de adsorción de Langmuir [127]. La adsorción del oxígeno sobre la superficie del Pt se ve afectada por la dispersión y sitios activos del Pt, la cual a su vez depende del área superficial del soporte ($105.627 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $315.677 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para S1 y C, respectivamente) y de la cantidad de meso y microporos presentes en él. Por ejemplo, se observa la tendencia de que la reacción de reducción del oxígeno se ve favorecida en la presencia de mesoporos. Así mismo, la adsorción del oxígeno también depende de las propiedades intrínsecas de cada material como la conductividad de este para transferir los electrones a través del Pt hacia la monocapa de O_2 adsorbido en su superficie.

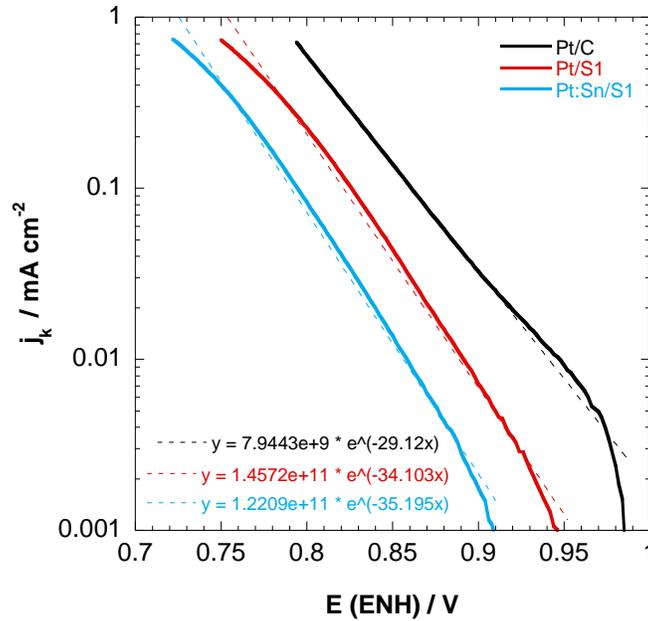


Figura 51. Pendientes de Tafel.

3.5.3 Tolerancia al metanol

Para poder analizar la tolerancia del metanol de los electrocatalizadores durante la RRO, se llevó a cabo la voltametría cíclica en medio ácido en presencia de metanol a diferentes velocidades de rotación, tal como se mostró en la Figura 52. En la Figura 52. a) se presenta la comparación de los electrocatalizadores a 900 rpm. Aquí se observa la zona del sobrepotencial de los electrocatalizadores en la cual el catalizador de Pt/C es el que presenta el sobrepotencial más grande, seguido de Pt/S1 y Pt:Sn/S1. Esto quiere decir que el electrocatalizador bimetalico es el material con la mayor tolerancia al metanol, ya que disminuye el sobrepotencial. En la Figura 52. b) se tiene un aumento del área del sobrepotencial de la Figura 46. a) y de aquí se determinó que el sobrepotencial ($\eta = E - E_{CH_3OH}$) de los electrocatalizadores es 137, 85 y 35 mV para Pt/C, Pt:S1 y Pt:Sn/S1, respectivamente. Por otro lado, se nota que la densidad de corriente alcanzada por electrocatalizadores en presencia de metanol es menor que la alcanzada por los mismos sin presencia de metanol, siendo esta de 2.27, 1.73, 1.62 mA cm⁻² para Pt/C, P/S1 y Pt:Sn/S1, respectivamente. Con esto se comprueba que el crossover de metanol hacía el cátodo afecta

significativamente el performance de los electrocatalizadores para la ORR, sin embargo, el electrocatalizador bimetalico, presenta la mejor tolerancia del metanol, seguido del material de Pt/S1 y por último del Pt/C.

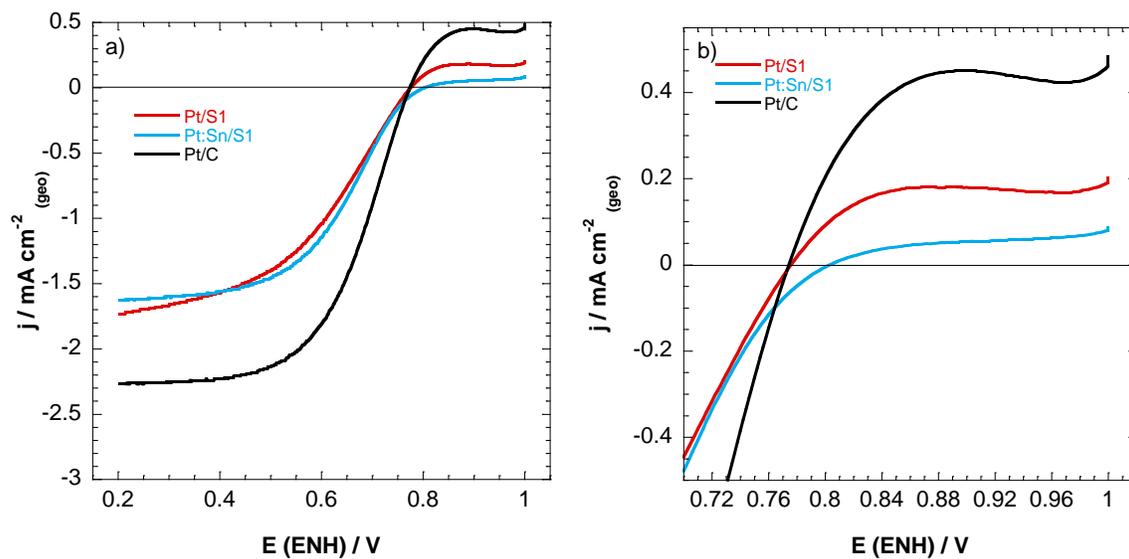


Figura 52. Voltametría lineal a 900 rpm en H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M de a) Pt/C, Pt/S1 y Pt:Sn/S1; b) acercamiento del área de sobrepotencial de a).

CAPÍTULO IV. ANÁLISIS DE IMPACTO AMBIENTAL Y ECONÓMICO

El desarrollo de cualquier material no solo implica una reacción eficaz, sino que también involucra la facilidad de su procesamiento y purificación, así como la seguridad del proceso y el impacto ambiental. Es por ello, que para evaluar la calidad del proceso general en las etapas de la obtención de los electrocatalizadores base Pt se tomaron en cuenta las características mencionadas y se realizó un análisis de diferentes parámetros de medición. Una de las mediciones más útiles para la aceptabilidad ambiental de los procesos químicos es el Factor-E (E-nviromental Factor) el cual está definido como la proporción de los residuos al producto deseado, tal como se expresa en la ecuación 81 [128]:

$$Factor - E = \frac{\sum \text{residuos}(g)}{\text{producto}(g)} \quad (81)$$

El Factor-E toma en cuenta el rendimiento químico e incluye los reactivos, solventes, pérdidas, todas las ayudas del proceso y en principio también el combustible, sin embargo, este es muy difícil de cuantificar para los procesos que lo involucran. Un Factor-E más grande significa más residuos, y consecuentemente un impacto ambiental más negativo, siendo el Factor-E igual a cero el valor ideal en donde no se tendría residuo alguno [129]. Este Factor fue calculado para los productos en diferentes etapas de este trabajo. Primeramente, se calculó el Factor-E para la síntesis de la zeolita X usando como precursor a la ceniza volante (residuo industrial), la cual fue empleada en este trabajo, y se comparó con el Factor-E obtenido con la síntesis convencional de la zeolita X. Estos resultados se muestran en la Tabla 12 y se puede observar que la ruta convencional presentó un Factor-E mayor (16.1674) al de la síntesis con ceniza volante (15.185), lo que significa que la zeolita X utilizada en este trabajo es más amigable con el ambiente. Posteriormente, se realizó el cálculo del Factor-E para la síntesis de los sustratos (Tabla 13) en sus diferentes composiciones, en donde se encontró que el material con el menor impacto negativo al ambiente fue el S1 (239.87). El análisis del Factor-E de la ruta de síntesis de los electrocatalizadores (Tabla 13) revela que el Pt/S1 es el que presenta el valor más grande de

este factor (960.17) y que el Pt/S3 es el que presenta el menor impacto ambiental (937.00), pero en comparación con el electrocatalizador de Pt:Sn/S1 (Tabla 14) este último es el que presenta la síntesis menos verde (1024.39).

Tabla 12. Factor-E de las rutas de síntesis de la zeolita X

Síntesis de zeolita X de Ceniza Volante				Síntesis de zeolita X con ruta convencional			
Reactivos	Cantidad (g)	Cantidad (mL)	Masa Total (g)	Reactivos	Cantidad (g)	Cantidad (mL)	Masa Total (g)
Ceniza volante	7.6		7.6	NaAlO ₂	0.4587		0.4587
NaOH	7.904		7.904	Ludox		3.175	4.1285
Agua		103	103	NaOH	3.6034		3.6034
				Agua		80.05	80.05
Residuos totales			118.504	Residuos totales			88.2406
Zeolita X			7.322	Zeolita X			5.14
Factor-E	(118.504-7.322)/7.322=15.18			Factor-E	(88.24-5.14)/5.14=16.16		

Tabla 13. Factor-E de la síntesis de los soportes y de la síntesis de los electrocatalizadores

Síntesis de soportes				Síntesis de electrocatalizadores			
Reactivos	Cantidad (g)	Cantidad (mL)	Masa Total (g)	Reactivos	Cantidad (g)	Cantidad (mL)	Masa Total (g)
Zeolita X + Carbón	0.175		0.175	Sustrato	0.085		0.085
Al(OH ₃)	0.0021		0.0021	H ₂ PtCl ₆	0.0259		0.0259
Agua		55	55	Agua		50	50
				C ₃ H ₈ O		60	47.16
Residuos totales			55.1771	Residuos totales			97.2709
S1 (g)			0.2298	Pt/S1 (g)			0.1012
S2 (g)			0.1115	Pt/S2 (g)			0.1028
S3 (g)			0.1429	Pt/S3 (g)			0.1037
Factor-E (S1)	(55.3521*-0.2298)/0.2298=239.87			Factor-E (Pt/S1)	(97.2709-0.1012)/0.1012=960.17		
Factor-E (S2)	(55.1771-0.1115)/0.1115=493.86			Factor-E (Pt/S2)	(97.2709-0.1028)/0.1028=945.21		
Factor-E (S3)	(55.1771-0.1429)/0.1429=385.12			Factor-E (Pt/S3)	(97.2709-0.1037)/0.1037=937.00		

*Para la síntesis del Sustrato 1 se mantuvo la relación establecida de 3:1 zeolita X:carbón, pero se utilizó el doble de cantidad, es decir, 0.35 g de esta mezcla.

Tabla 14. Factor-E de la síntesis del electrocatalizador bimetálico

Síntesis de electrocatalizadores			
Reactivos	Cantidad (g)	Cantidad (mL)	Masa Total (g)
S1	0.026		0.026
H ₂ PtCl ₆	0.00408		0.00408
SnCl ₂	0.00149		0.00149
Agua		15.76	15.76
C ₃ H ₈ O		18.91	14.86
Residuos totales			30.35157
Pt:Sn/S1 (g)			0.0296
Factor-E (Pt/S1)	$(30.35157-0.0296)/0.0296=1024.3908$		

Por otro lado, se realizó un análisis de manera similar para determinar el costo en pesos mexicanos (MXN) de producción por gramo de producto, de donde los costos presentados se obtuvieron del catálogo de Sigma Aldrich. En la Tabla 15 se presenta el costo de la síntesis de la zeolita X por las dos rutas de síntesis, en donde se puede observar que la ruta de síntesis con ceniza volante es 0.5072 MNX/g más caro que la síntesis por la ruta convencional de la zeolita X. Esto quiere decir que el proceso más verde, no necesariamente es el más barato. En este caso el proceso fue principalmente afectado por el uso del NaOH. En el caso de la síntesis de los sustratos (Tabla 16) se encontró que la obtención del sustrato 1 es el más económico debido principalmente a la cantidad de carbón de este material. Por otro lado, en la ruta de los electrocatalizadores se puede observar (Tabla 16-17) que el costo que más impacta en el costo final es el precio del precursor del Pt. De los electrocatalizadores mono metálicos el Pt/S1 es el que presenta el precio mayor por gramo de material. En este caso la variación de los costos se debe al rendimiento encontrado del proceso. En la Tabla 17 se presenta el precio por gramo de electrocatalizador de Pt:Sn/S1 y se puede observar que es 24.11% más económico este proceso que el de Pt/S1, por lo que con esto se comprueba que la adición del Sn en el electrocatalizador, más allá de sus propiedades electroquímicas, abarata el electrocatalizador.

Finalmente se realizó el cálculo de la EcoScale la cual se basa en un cálculo de penalizaciones de acuerdo con las condiciones de operación y seguridad para el ambiente y para el usuario. Se basa en el estudio de 6 parámetros generales que influyen en la calidad de las condiciones de la reacción, estos son: Rendimiento, costo de los componentes de la reacción (para obtener 10 mmol del producto final), seguridad, configuración técnica, temperatura/tiempo y tratamiento y purificación. Una reacción ideal tiene una EcoScale de 100 puntos, de aquí se parte para nuestro análisis donde;

$$\text{EcoScale} = 100 - \text{suma de los puntos de penalización}$$

Los puntos de penalización para cada parámetro se ajustaron a lo reportado en [130], sin embargo, la escala sobre la que realizó el cálculo fue de 90 en lugar de 100 debido a que el parámetro del costo de los componentes de la reacción para obtener 10 mmol del producto final resulta muy complicado de calcular debido a los materiales involucrados. Estos resultados se presentan en la Tabla 18 y 19. En la Tabla 18 se presentan los resultados de las rutas de síntesis de la zeolita X y se puede observar que la EcoScale de la ruta con ceniza volante solo es mejor que la ruta convencional por un punto, lo que significa que ambas rutas son similarmente seguras al mismo nivel para el ambiente y el usuario. En la Tabla 19 se presentan los valores de la EcoScale de la síntesis de los sustratos y de los electrocatalizadores base Pt. Para el caso de los sustratos se encontró que el S3 es el que presenta el valor de EcoScale mayor (78), seguido de S2 (69) y S1 (68). Se puede observar que estos resultados están mayormente influenciados por el rendimiento, ya que la cantidad de reactivos es la misma para todos. De manera similar ocurre para el valor de EcoScale de los electrocatalizadores que se ve directamente influenciado por el rendimiento alcanzado. En este caso el rendimiento se calculó de acuerdo con la cantidad de Pt que logró depositarse en el electrocatalizador de la cantidad original, según lo reportado en la Tabla 5, dando valores de EcoScale de 53, 52, y 49 para Pt/S1, Pt/S2 y Pt/S3, respectivamente. Los valores que se obtuvieron indican que el proceso de síntesis de los materiales aquí presentados debe ser tratado con precaución para darle el correcto tratamiento a los residuos generados y evitar el impacto negativo al ambiente, y por otro lado son indicaciones de que el usuario debe seguir las medidas de seguridad adecuadas para disminuir el riesgo de accidentes con los reactivos y equipo empleado.

Con base a los resultados de este análisis ambiental y económico, se puede inferir que el proceso desarrollado en este trabajo para la obtención de los electrocatalizadores abre un área de oportunidad para mejorar el rendimiento obtenido mejorando la ruta de síntesis para aumentar el rendimiento del proceso con base a la cantidad de Pt que es depositado en el sustrato. Así mismo, se identifica que otra fase a mejorar es el proceso de recuperación (filtración), ya que en esta etapa del proceso es en donde se presentan las mayores pérdidas, afectando directamente el rendimiento del proceso referente a la cantidad de materia final que se obtiene.

Tabla 15. Costos de las rutas de síntesis de la zeolita X

Síntesis de zeolita X de Ceniza Volante					Síntesis de zeolita X con ruta sintética				
Reactivos	Cantidad (g)	Cantidad (mL)	Precio (MNX/g)	Precio Total (MNX/g)	Reactivos	Cantidad (g)	Cantidad (mL)	Precio (MNX/g)	Precio Total (MNX/g)
Ceniza volante	7.6		0	0	NaAlO ₂	0.4587		0.8688	0.3985
NaOH	7.904		3.681	29.094	Ludox	4.1285	3.175	0.987	4.074
Agua		103	0.01235	1.27	NaOH	3.6034		3.681	13.264
					Agua		80.05	0.01235	0.9886
Costo total				30.364	Costo total				18.7251
Zeolita X				7.3215	Zeolita X				5.14
Costo de la zeolita X (MNX/g)				4.1472	Costo de la zeolita X (MNX/g)				3.64

Tabla 16. Costos de la síntesis de los soportes y de la síntesis de los electrocatalizadores mono metálicos

Síntesis de soportes					Síntesis de electrocatalizadores				
Reactivos	Cantidad (g)	Cantidad (mL)	Precio (MNX/g)	Precio Total (MNX/g)	Reactivos	Cantidad (g)	Cantidad (mL)	Precio (MNX/g)	Precio Total (MNX/g)
Zeolita X + Carbón (S1)	0.175		ZeoX=4.14 C=20	1.4183	S1	0.085		9.1440	0.7772
Zeolita X + Carbón (S2)	0.175		ZeoX=4.14 C=20	2.1123	S2	0.085		25.0699	2.1309
Zeolita X + Carbón (S3)	0.175		ZeoX=4.14 C=20	2.8061	S3	0.085		24.4163	2.07538
Al(OH ₃)	0.0021		1.8175	0.0038	H ₂ PtCl ₆	0.0259		2597	67.2623
Agua		55	0.01235	0.6792	Agua		50	0.01235	0.6175
					C ₃ H ₈ O	47.16	60	0.9945	47.6962

(Continuación Tabla 16)

Costo total (S1)	2.1013	Costo total (Pt/S1)	116.3532
Costo total (S2)	2.7953	Costo total (Pt/S2)	117.7069
Costo total (S3)	3.4891	Costo total (Pt/S3)	117.6513
S1 (g)	0.2298	Pt/S1 (g)	0.1012
S2 (g)	0.1115	Pt/S2 (g)	0.1028
S3 (g)	0.1429	Pt/S3 (g)	0.1037
Costo del S1 (MXN/g)	9.1440	Costo del Pt/S1 (MXN/g)	1149.7351
Costo del S2 (MXN/g)	25.0699	Costo del Pt/S2 (MXN/g)	1145.0087
Costo del S3 (MXN/g)	24.4163	Costo del Pt/S3 (MXN/g)	1134.5359

Tabla 17. Costos de la síntesis del catalizador Pt:Sn/S1

Síntesis del electrocatalizador de Pt:Sn/S1				
Reactivos	Cantidad (g)	Cantidad (mL)	Precio (MXN/g)	Precio Total (MXN/g)
S1	0.0268		9.1440	0.2450
H ₂ PtCl ₆	0.00408		2597	10.5957
SnCl ₂	0.00149		8.074	0.01203
Agua		15.76	0.01235	0.1946
C ₃ H ₈ O	14.86	18.91	0.9945	14.7782
Costo total (Pt/S1)				25.8256
Pt/S1 (g)				0.0296

(Continuación Tabla 17)

Costo del Pt/S1 (MNX/g)	872.4864
----------------------------	----------

Tabla 18. EcoScale de las rutas de síntesis de la zeolita X

Síntesis de zeolita X de Ceniza Volante			Síntesis de zeolita X con ruta sintética		
Parámetro		Puntos penalizados	Parámetro		Puntos penalizados
Rendimiento	(100-%rendimiento ^a)/2	26	Rendimiento	(100-%rendimiento [*])/2	18
Seguridad*	Ceniza volante	1	Seguridad*	NaAlO ₂ (T)	5
	NaOH (N, T)	10		Ludox (F)	5
				NaOH (N, T)	10
Configuración técnica	Configuración común	0	Configuración técnica	Configuración común	0
Temperatura/tiempo de calentado	Calentamiento >1h	3	Temperatura/tiempo de calentado	Calentamiento >1h	3
Tratamiento y purificación	Filtración simple	0	Tratamiento y purificación	Filtración simple	0
Puntos totales de penalización		40	Puntos totales de penalización		41
Eco-Scale	90 – 40 =	50	Eco-Scale	90 – 41 =	49

^a Rendimiento obtenido en base al producto final obtenido en g

*N=peligroso para el ambiente; T=tóxico; F=altamente inflamable; E=explosivo; F+=extremadamente inflamable; T+=extremadamente tóxico

Tabla 19. EcoScale de las rutas de síntesis de los soportes y de los electrocatalizadores monometálicos

Síntesis de soportes			Síntesis de electrocatalizadores		
Parámetro		Puntos penalizados	Parámetro		Puntos penalizados
Rendimiento S1	(100-%rendimiento ^a)/2	19	Rendimiento Pt/S1	(100-%rendimiento ^b)/2	19
Rendimiento S2	(100-%rendimiento ^a)/2	18	Rendimiento Pt/S2	(100-%rendimiento ^b)/2	20
Rendimiento S3	(100-%rendimiento ^a)/2	9	Rendimiento Pt/S3	(100-%rendimiento ^b)/2	23
Seguridad*	Zeolita X + Carbón	0	Seguridad*	Sustrato	0
	Al(OH ₃)	0		H ₂ PtCl ₆ (N, T)	10
				C ₃ H ₈ O (F)	5
Configuración técnica	Configuración común	0	Configuración técnica	Configuración común	0
Temperatura/tiempo de calentado	Calentamiento >1h	3	Temperatura/tiempo de calentado	Calentamiento >1h	3
Tratamiento y purificación	Filtración simple	0	Tratamiento y purificación	Ninguna	0
Puntos totales de penalización S1		22	Puntos totales de penalización Pt/S1		37
Puntos totales de penalización S2		21	Puntos totales de penalización Pt/S2		38
Puntos totales de penalización S3		12	Puntos totales de penalización Pt/S3		41
Eco-Scale S1	90 – 22 =	68	Eco-Scale Pt/S1	90 – 37 =	53
Eco-Scale S2	90 – 21 =	69	Eco-Scale Pt/S2	90 – 38 =	52
Eco-Scale S3	90 – 12 =	78	Eco-Scale Pt/S3	90 – 41 =	49

^a Rendimiento obtenido en base al producto final obtenido en g

^b Rendimiento obtenido en base a la carga de Pt en %

*N=peeligroso para el ambiente; T=tóxico; F=altamente inflamable; E=explosivo; F+=extremadamente inflamable; T+=extremadamente tóxico

CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron tres electrocatalizadores con diferentes relaciones de zeolita X-carbón y se compararon con los electrocatalizadores de Pt/C y Pt/zeolita X para evaluar el efecto de la zeolita X como soporte de las partículas metálicas al llevar a cabo la reacción de oxidación de metanol y la reacción de reducción del oxígeno en una Celda de Combustible de Metanol Directo.

Mediante los análisis de DRX se comprobó que la estructura cristalina de la zeolita se mantiene a lo largo de las tres relaciones, sin embargo, en una proporción 1:3 de zeolita:carbón la cristalinidad de la zeolita se ve afectada. Por otro lado, los materiales con mayor contenido de zeolita presentaron mayor mesoporosidad pero que van acompañados de una pequeña cantidad de microporos proporcionados por la misma según lo encontrado mediante la prueba de fisisorción de nitrógeno. Las micrografías de TEM demostraron que la dispersión de Pt en los sustratos se ve favorecida en aquellos con mayor cantidad de zeolita X comprobando que la adición de la zeolita X al soporte del catalizador mejora la dispersión de las nanopartículas de Pt. La dispersión y carga de Pt están influenciadas por la porosidad, las propiedades estructurales y de acidez del soporte compuesto de zeolita X:C.

Mediante XPS se comprobó la presencia de grupos funcionales de oxígeno presentes en los electrocatalizadores, encargados de los enlaces Pt-O. Se comprobó que la zeolita tiene un efecto de cambio hacia energías de enlace más bajas, lo que corrobora que una modificación en la interacción electrónica entre los materiales de Pt con los sustratos de zeolita X:carbón con respecto al Pt/C.

En cuanto a la respuesta electrocatalítica para la oxidación de metanol se encontró que el electrocatalizador Pt/S1 presenta la mejor actividad másica ($j_{F^{\cdot}}=414.44 \text{ mA cm}^{-2}$) de los cinco electrocatalizadores, lo que muestra que la adición de la zeolita X en una relación 3:1 mejora el comportamiento electrocatalítico de la oxidación de metanol.

Así mismo, se demostró que la adición del Sn favorece la ROM de manera directa, disminuyendo la formación de intermediarios ($j_F/j_b=1$) debido a que el Sn contribuye a la oxidación completa del metanol convirtiendo CO hasta CO₂ disminuyendo, a su vez, el

bloqueo de los sitios activos de Pt por el envenenamiento de éste con CO. Además, mediante el análisis de costos se demostró que la adición de este metal disminuye el costo del material en un 24% con respecto al Pt/S1.

Por último, el catalizador convencional de Pt/C presentó mayor actividad catalítica para llevar a cabo la RRO comparado con Pt/S1 y Pt:Sn/S1, sin embargo, se demostró que la adicción de la zeolita X aumenta la tolerancia del metanol ($\eta_{Pt/C}=137$ mV a $\eta_{Pt/S1}=85$ mV), y que además ésta se ve favorecida con la adición del Sn en el material ($\eta_{Pt:Sn/S1}=35$ mV).

De manera general, la adición de la zeolita X en la base carbonada como soporte del electrocatalizador modificó la interacción metal-soporte, el tamaño de partícula de la fase metálica y su dispersión, lo cual se vio reflejado en la respuesta electrocatalítica. Por otro lado, la adición del Sn, además de disminuir el costo del material, modificó las propiedades electrocatalíticas del Pt, promoviendo la reacción de oxidación de metanol en el ánodo al disminuir la formación de intermediarios, mientras que en el cátodo incrementó la tolerancia al metanol. Con esto se puede decir que se comprobó la hipótesis planteada en este trabajo.

Perspectivas

Como perspectivas de este trabajo se tiene:

- Mejorar la ruta de síntesis para obtener tamaños de partícula más homogéneos y controlar el contenido de Pt en los diferentes soportes.
- Mejorar el proceso de filtración para incrementar el rendimiento de recuperación.
- Realizar mapeo de EDS al electrocatalizador de Pt:Sn/S1 para comprobar la presencia de los metales en la estructura core shell que se presentó.
- Realizar pruebas de acidez a los materiales zeolíticos mediante IR y/o TPD.
- Realizar pruebas de estabilidad mediante voltametría cíclica llevando a cabo 1000 ciclos o más, y también mediante cronoamperometría a tiempos superiores de 3600 s.
- Probar diferentes relaciones de Pt:Sn sobre el sustrato de zeolita:carbón para encontrar la relación ideal de los metales para obtener la mejor respuesta electrocatalítica.
- Evaluar Pt/S1 y Pt:Sn/S1 en un prototipo de DMFC.

Productos generados

Publicaciones

- Pérez-Díaz, P.J., Medina-Ramírez, A., Galindo Esquivel, I. R., García Ruiz, G., Ruiz-Camacho, B. (2021). Effect of X zeolite-carbon composite ratio as support of Pt nanoparticles from MOR and ORR. *Ionics* <https://doi.org/10.1007/s11581-021-03922-4>

Presentaciones en congresos

Internacionales

- Pt and Pt-Sn nanoparticles supported on Zeolite-Carbon for Oxygen Reduction Reaction in Acid Medium. XX International Congress of the Mexican Hydrogen Society [Online], Oaxaca, Mexico, 2020.
- Pt and Pt-Sn as Electrocatalysts for Methanol Oxidation Reaction. XIX International Congress of the Mexican Hydrogen Society, Morelia, Mexico, 2019.
- Bimetallic Catalyst in Zeolite-Carbon Composite for Methanol Oxidation. XXVIII International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, 2019.

Nacionales

- Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Metálicas: Efecto del Soporte Mesoporoso. Séptimo Encuentro Anual de Estudiantes: Investigación e Innovación de la DCNE. Guanajuato, México, 2020.
- Pt y Pt:Sn como electrocatalizadores para celdas de combustible de metanol directo. Sexto Encuentro Anual de Estudiantes: Innovación en la DCNE, Guanajuato, México, 2019.

Memorias en extenso

- Pt and Pt-Sn as Electrocatalysts for Methanol Oxidation Reaction. In Proceedings of the XIX International Congress of the Mexican Hydrogen Society. Morelia Michoacán. ISSN-2448-7120, año 6, número 6, 2019, pp 295-303. <http://hidrogeno.org.mx/wp-content/uploads/2017/07/memorias2019.pdf>
- Pt and Pt-Sn nanoparticles supported on zeolite-carbon for oxygen reduction reaction in acid medium. In Proceedings of the XX International Congress of the Mexican Hydrogen Society. Oaxaca. ISSN-2448-7120, año 7, número 7, 2020, pp 349-357. <http://hidrogeno.org.mx/wp-content/uploads/2017/07/MemoriasXXCongresoInternacionalSMH.pdf>

Referencias

- [1] A. Dalai and A. Bassi, "Bioenergy and Green Engineering," *Energy Fuel*, vol. 24, p. 4627, 2010.
- [2] T. Hamacher, "Hydrogen as a strategic secondary energy carrier," in *Hydrogen and Fuel Cell: Technologies and Market Perspectives*, Berlin, Springer, 2016, pp. 1-9.
- [3] X. Yuan and H. Wang, "PEM Fuel Cell Fundamentals," in *PEM fuel cell electrocatalyst and catalyst layers: Fundamentals and applications*, London, Springer, 2008, pp. 1-87.
- [4] G. Acres, "Foreword to the first edition," in *Fuel Cell: System Explained*, Chichester, West Sussex, John Wiley & Sons, 2003, pp. xv-xvi.
- [5] J. Zhang, "Preface," in *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications*, London, Springer, 2008, pp. v-vii.
- [6] X. Mu, Z. Xu, Y. Ma, Y. Xie, H. Mi and J. Ma, "Graphene-carbon nanofiber hybrid supported Pt nanoparticles with enhanced catalytic performance for methanol oxidation and oxygen reduction," *Electrochimica Acta*, vol. 253, pp. 171-177, 2017.
- [7] D. Yang, D. Bhattacharjya, S. Inamdar, J. Park y J. Yu, «Phosphorus-Doped Ordered Mesoporous Carbons with different lengths as efficient metal-free electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 16127-16130, 2012.
- [8] J. Liu and J. Yu, "Toward Greener and Designed Synthesis of Zeolite Materials," in *Zeolites and Zeolite-like Materials*, Amsterdam, Elsevier, 2016, pp. 1-32.
- [9] B. Jha and D. Singh, "Chapter 2. Basics of Zeolites," in *Fly Ash Zeolites. Innovations, Applications, and Directions.*, Springer, 2016, pp. 5-31.
- [10] J. Yao and Y. Yao, "Investigation of zeolite supported platinum electrocatalyst for electrochemical oxidation of small organic species," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 14747-14757, 2016.
- [11] B. Daas y S. Ghosh, «Fuel cell applications of chemically synthesized zeolite modified electrode (ZME) as catalyst for alcohol electro-oxidation-A review,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 783, pp. 308-315, 2016.
- [12] B. Hoyos, C. Sánchez and J. Gonzalez, "Catalizadores anódicos basados en platino para celdas de combustible de etanol," *Dyna (Medellin)*, vol. 74, pp. 195-202, 2007.
- [13] F. Bardir, "PEM fuel cells: theory and practice," Segunda ed., London, Elsevier, 2013, pp. 1-16.
- [14] R. O'Hayre, S. Cha, W. Colella and F. Prinz, "Fuel cell principles," in *Fuel cells*

fundamentals, Third ed., New Jersey, Wiley, 2016, pp. 3-24.

- [15] J. San Martín, I. Zamora, J. San Martín, V. Aperriba Y and P. Eguia, "Análisis del comportamiento dinámico de una pila de combustible PEMFC," in *XII ERIAC: Décimo tercer encuentro regional Iberoamericano del Cigré*, Puerto Iguazú, Argentina, 2009.
- [16] Y. Liao, "How does a modern fuel cell works," SildePlayer, [Online]. Available: <https://slideplayer.com/slide/13338630/>. [Accessed 18 05 2020].
- [17] C. Spiegel, "Low-Temperature Fuel Cell Membrane Electrode Assembly Processing Techniques," FuelCellStore: Education, Research, 04 04 2017. [Online]. Available: <https://www.fuelcellstore.com/blog-section/low-temperature-fuel-cell-mea-processing-techniques>. [Accessed 18 05 2020].
- [18] CFA213FCE, "Membrane electrode assembly," wikimedia, 23 05 2013. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Transport_of_Gases,_p%2B_and_e-_in_PEMFC.png. [Accessed 18 05 2020].
- [19] R. Sousa, D. Marques, G. Tremiliosi-filho, E. Rafael, C. Coutanceau, E. Sibert and K. Boniface, "Modeling and simulation of the anode in direct ethanol fuels cells," *Journal of Power Sources*, vol. 180, no. 1, pp. 283-293, 2008.
- [20] L. Jiang and G. Sun, "Direct Ethanol Fuel Cells," pp. 390-401, 2009.
- [21] H. Corti and E. Gonzalez, "Introduction to Direct Alcohol Fuel Cells," in *Direct Alcohol Fuel Cells: Materials, performance, Durability and Applications*, Dordrecht, Springer, 2014, pp. 1-32.
- [22] G. Hooger, "Prospects of the Direct Methanol Fuel Cells," in *Fuel cell technology handbook*, New York, CRC Press, 2003, pp. 164-169.
- [23] S. Srinivasan, "Fuel cells: From Fundamentals to Applications," New York, Springer, 2006, pp. 235-267.
- [24] E. Gyenge, "Electrocatalytic Oxidation of Methanol, Ethanol and Formic Acid," in *PEM Fuel Cell Electrocatalyst and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, London, Springer, 2008, pp. 165-288.
- [25] Z. Shi, "Application of first principles methods in the study of fuel cell air-cathode electrocatalysis," in *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications*, London, Springer, 2008, pp. 289-329.
- [26] K. Suárez-Alcántara and O. Solorza-Feria, "Capítulo 3. Reacción de Reducción de Oxígeno," in *Celdas de combustible*, Canada, 2010, pp. 47-68.
- [27] C. Song and J. Zhang, "Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction," in *PEM fuel cell electrocatalyst and catalyst layers: Fundamentals and applications*, London, Springer, 2008, pp. 88-134.

- [28] M. Roca-Ayats, S. Pérez-Rodríguez, G. García and E. Pastor, "Recent Advances on Electrocatalysts for PEM and AEM Fuel Cells," in *Advanced electrocatalyst for low temperature fuel cells*, Switzerland, Springer, 2018, pp. 51-90.
- [29] A. Bard and A. Dicks, "Kinetics of electrode reactions," in *Electrochemical methods: fundamental and applications*, Second ed., New York, John Wiley and Sons, 2001, pp. 87-98.
- [30] Z. Qi, "Electrochemical methods for catalyst activity evaluation," in *PEM fuel cell electrocatalyst and catalyst layers: Fundamentals and applications*, London, Springer, 2008, pp. 547-604.
- [31] F. C. Walsh, "The Kinetics of Electrode Reactions: Part II—Mass Transfer and Mixed Control," *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, vol. 70, no. 2, pp. 95-99, 1992.
- [32] J. Larminie, "Operatoinal fuel cells voltages," in *Fuel cells systems explained*, West Sussex, Jhon Wiley and Sons, 2003, pp. 45-66.
- [33] F. Rodríguez-Varela, O. Solorza and E. Hernández, "Celdas de combustible," CINVESTAV, 2010, pp. 38-42.
- [34] N. Daems, X. Sheng, I. Vankelecom and P. Pescarmona, "Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 4085-4110, 2014.
- [35] R. O'Hayre, S. Cha, W. Colella and F. Prinz, "PEMFC and SOFC materials," in *Fuel cell fundamentals*, Third ed., New Jersey, John Wiley & Sons, 2016, pp. 303-346.
- [36] M. Janssen and J. Moolhuysen, "Binary systems of platinum and a second metal as oxidation catalysts for methanol fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 21, pp. 869-878, 1976.
- [37] U. Paulus, A. Wokaun, G. Scherer, T. Shmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. Markovic and P. Ross, "Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni an Pt-Co alloy catalyst," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 106, pp. 4181-4191, 2002.
- [38] W. Li, W. Zhou, H. Li, Z. Zhou, B. Zhou, G. Sun and Q. Xin, "Nano-structured Pt-Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell," *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 1045-1055, 2004.
- [39] E. Antolini, J. Salgado, L. Santos, G. García, E. Ticianelli, E. Pastor and E. Gonzalez, "Carbon supported Pt-Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 36, pp. 355-362, 2006.
- [40] A. Bonakdarpour, K. Stevens, G. Vernstrom, R. Atanasoski, A. Schmoeckel, M. Debe and J. Dahn, "Oxygen reduction activity of Pt and Pt-Mn-Co electrocatalysts sputtered on nano-structured thin film support," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 688-694, 2007.
- [41] M. Jeon and P. McGinn, "Effect of Ti addition to Pt/C catalyst on methanol electro-oxidation and oxygen electro-reduction reactions," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 2664-2668,

2010.

- [42] S. Hsu, C. Liu, H. Chen, T. Chen, C. Lai, C. Lee, J. Lee, T. Chan, L. Tsai and K. Wang, "The effect of Mn addition on the promotion of oxygen reduction reaction performance for PtCo/C catalysts," *Electrochimica Acta*, pp. 1-33, 2013.
- [43] P. Samant and J. Fernandes, "Enhanced activity of Pt(HY) and Pt–Ru(HY) zeolite catalysts for electrooxidation of methanol in fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 125, pp. 172-177, 2004.
- [44] A. Mukherjee, H. Narayanan and S. Basu, "Electrocatalysis of Alternative Liquid Fuel for PEM Direct Oxidation Fuel Cells.," in *Advanced Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells*, Switzerland, Springer, 2018, pp. 91-101.
- [45] Y. Liu , X. Yue, K. Li, J. Qiao, D. Wilkinson and J. Zhang, "PEM fuel cell electrocatalysts based on transition metal macrocyclic compounds," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 315, pp. 153-177, 2016.
- [46] Y. Nie, L. Li and Z. Wei, "Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction," *Chemical Society Reviews*, pp. 3-36, 2014.
- [47] A. Bharti and G. Cheruvally, "Application of novel carbonaceous materials as support for fuel cell electrocatalysts," in *Advanced Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells*, Switzerland, Springer, 2018, pp. 175-213.
- [48] R. Yadav, A. Subhash, N. Chemmenchery and B. Kandasubramanian, "Graphene and Graphene Oxide for Fuel Cell Technology," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 29, pp. 9333-9350, 2018.
- [49] S. Grigoriev, V. Fateev, A. Pushkarev, I. Pushkareva, N. Ivanova, V. Kalinichenko, M. Presnyakov and X. Wei, "Reduced Graphene Oxide and Its Modifications as Catalyst Supports and Catalyst Layer Modifiers for PEMFC," *Materials* , vol. 11, no. 8, p. 1405, 2018.
- [50] N. Jha, A. Mohana Reddy, M. Shaijumon, N. Rajalakshmi and S. Ramaprabhu, "Pt–Ru/multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts for direct methanol fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 1, pp. 427-433, 2008.
- [51] Y. Hsin, K. Hwang and C.-T. Yeh, "Poly(vinylpyrrolidone)-Modified Graphite Carbon Nanofibers as Promising Supports for PtRu Catalysts in Direct Methanol Fuel Cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 32, pp. 9999-10010, 2007.
- [52] M. Chen, B. Lou, Z. Ni and B. Xu, "PtCo nanoparticles supported on expanded graphite as electrocatalyst for direct methanol fuel cell," *Electrochimica Acta*, vol. 165, pp. 105-109, 2015.
- [53] F. Gao, N. Yang, W. Smirnov, H. Obloh and C. Nebel, "Size-controllable and homogeneous platinum nanoparticles on diamond using wet chemically assisted electrodeposition," *Electrochimica Acta*, vol. 90, pp. 445-451, 2013.

- [54] S. Azizi, S. Ghasemi and F. Amiripour, "A new attitude to environment: Preparation of an efficient electrocatalyst for methanol oxidation based on Ni-doped P zeolite nanoparticles synthesized from stem sweep ash," *Electrochimica Acta*, vol. 137, pp. 395-403, 2014.
- [55] P. Wright and G. Pearce, "Structural Chemistry of zeolites," in *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, Weinheim, WILEY-VCH, 2010, pp. 171-208.
- [56] Z. Mojovic, P. Bankovic, N. Jovic-Jovicic, A. Milutinovic-Nikolic, A. Rabi-Stankovic and D. Jovanovic, "Electrocatalytic behavior of nickel impregnated zeolite," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 133343-13351, 2011.
- [57] R. Ojani, J.-B. Raoof, S. Fathi and S. Alami-Valikchali, "Electrochemical behavior of Ni(II) incorporated in zeolite Y-modified carbon electrode: application for electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline solution," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, pp. 1935-1941, 2011.
- [58] J. Raoof, N. Azizi, R. Ojani, S. Ghodrati, M. Abrishamkar and F. Chekin, "Synthesis of ZSM-5 zeolite: Electrochemical behavior of carbon paste electrode modified with Ni (II) zeolite and its application for electrocatalytic oxidation of methanol," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 13295-13300, 2011.
- [59] R. Oliveira, M. Vasic, D. Santos, B. Babic, R. Hercigonja, C. Sequeira and B. Sljkic, "Performance assessment of a direct borohydride-peroxide fuel cell with Pd-impregnated faujasite X zeolite as anode electrocatalyst," *Electrochimica Acta*, vol. 269, pp. 517-525, 2018.
- [60] J. Yao and Y. Yao, "Zeolite supported palladium nanoparticle characterization for fuel cell application," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 18560-18567, 2017.
- [61] D. Paul, M. Noori, P. Rajesh, M. Ghangrekar and A. Mitra, "Modification of carbon felt anode with graphene oxide-zeolite composite for enhancing the performance of microbial fuel cell," *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 26, pp. 77-82, 2018.
- [62] A. Zhang, I. Nakamura and K. Fujimoto, "A New Probe Reaction for Studying the Hydrogen Spillover Phenomenon," *Journal of Catalysis*, vol. 168, no. 2, pp. 328-333, 1997.
- [63] E. Yasumoto, K. Hatoh and T. Gamou. U.S. Patent 5702838, 30 12 1997.
- [64] S. Surampudi, A. Frank, R. Narayanan, W. Chun, B. Jeffries-Nakamura, A. Kindler and G. Halpert. U.S. Patent 2,001,005,0230, 13 12 2001.
- [65] J. Yao and Y. Yao, "Zeolite supported Pd electrocatalyst nanoparticle characterization," *International Journal of Hydrogen*, vol. 44, pp. 287-294, 2019.
- [66] P. Samant, S. Kakodkar, S. Naik and J. Fernandes, in *Proceedings of the 14th National Symposium in Catalysis*.
- [67] S. Azizi, S. Ghasemi and N. Gilani, "An electrode with Ni(II) loaded analcime zeolite catalyst for the electrooxidation of methanol," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, p. 383-390,

2014.

- [68] B. Mosqueda, Mosqueda-jimenez, A. Jentys, K. Seshan and J. Lercher, "Structure-activity relations for Ni-containing zeolites during NO reduction I. Influence of acid sites," *Journal of Catalysis*, vol. 10, no. 2, pp. 348-353, 2003.
- [69] S. Samanta, K. Bhunia, D. Pradhan, B. Satpati and R. Srivastava, "NiCuCo₂O₄ Supported Ni-Cu Ion-exchanged Mesoporous Zeolite Heteronano Architecture: An Efficient, Stable, and Economical Non precious Electrocatalyst for Methanol Oxidation," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, p. Just Accepted Manuscript, 2018.
- [70] M. Abrishamkar and A. Izadi, "Nano-ZSM-5 zeolite: Synthesis and application to electrocatalytic oxidation of ethanol," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 180, pp. 56-60, 2013.
- [71] A. Zimmer, D. Monter and W. Reschetilovski, "Catalytic epoxidation with electrochemically in situ generated hydrogen peroxide," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 33, pp. 933-9337, 2003.
- [72] P. Samant and J. Fernandes, "In situ FTIR studies for the enhanced activity of Pt(HY) and Pt-Ru(HY) zeolite catalysts for electrooxidation of methanol in fuel cells," *Chemical Physics Letters*, vol. 745, p. 137277, 2020.
- [73] N. Krathumkhet, K. Vongjitpimo, T. Chuesutham, S. Changkhamchom, K. Phasuksom, A. Sirivat and K. Wattanakul, "Preparation of sulfonated zeolite ZSM-5/sulfonated polysulfone composite membranes as PEM for direct methanol fuel cell application," *Solid State Ionics*, vol. 319, pp. 278-284, 2018.
- [74] A. Rocco, K. Melo, C. Araújo Mota, M. David and I. Nunes de Souza, "Synthesis of PtCo/ZSM-5/C electrocatalyst and electrochemical activity," *Ionics*, vol. 25, pp. 253-264, 2019.
- [75] B. Libby, W. Smyrl and E. Cussler, "Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 12, no. 4, pp. A197-A199, 2001.
- [76] B. Libby, W. Smyrl and E. Cussler, "Polymer-Zeolite Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells," *AIChE Journal*, vol. 49, no. 4, pp. 991-1001, 2003.
- [77] V. Baglio, A. Arico, A. Blasi, P. Antonucci, F. Nannetti, V. Tricoli and V. Antonucci, "Zeolite-based composite membranes for high temperature direct methanol fuel cells," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 35, pp. 207-212, 2005.
- [78] X. Li, E. Roberts, S. Holmes and V. Zholobenco, "Functionalized zeolite A-nafion composite membranes for direct methanol fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 19-20, pp. 1248-1255, 2007.
- [79] Z. Chen, B. Holmberg, W. Li, X. Wang, W. Deng, R. Munoz and Y. Yan, "Nafion/Zeolite Nanocomposite Membrane by in Situ Crystallization for a Direct Methanol Fuel Cell," *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 5669-5675, 2006.

- [80] P. Kongkachuichay and S. Pimprom, "Nafion/Analcime and Nafion/Faujasite composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 88, no. 4, pp. 496-500, 2010.
- [81] S. Tamhankar and V. Shiralkar, "Physicochemical properties of alkali-metal exchanged type X zeolites," *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, vol. 17, pp. 221-235, 1994.
- [82] D. Verboekend, N. Nuttens, R. Locus, J. Van Aelst, P. Verolme, J. Groen, J. Perez-Ramírez and B. Sels, "Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, pp. 3331-3352, 2015.
- [83] H. Pérez-Bustos, C. Lucio-Ortiz, J. Rivera de la Rosa, D. De Haro del Río, L. Sandoval-Rangel, D. Martínez-Vargas, C. Solis Maldonado, V. Rodríguez-González, M. Garza-Navarro and F. Morales-Leal, "Synthesis and characterization of bimetallic catalysts Pd-Ru and Pt-Ru supported on γ -alumina and zeolite FAU for the catalytic transformation of HMF," *Fuel*, vol. 239, pp. 191-201, 2019.
- [84] A. Medina Ramírez, B. Ruíz Camacho, M. Villicaña Aguilera, I. Galindo Esquivel and J. Ramírez-Minguela, "Effect of different zeolite as Pt supports for methanol oxidation reaction," *Applied Surface Science*, vol. 456, pp. 204-214, 2018.
- [85] A. Julbe and M. Drobek, "Faujasite," in *Encyclopedia of Membranes*, Berlín, Springer, 2016, pp. 767-768.
- [86] R. Lobo, "Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites," in *Handbook of Zeolite Science and Technology*, New York, Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [87] A. Medina, P. Gamero, J. Almanza, A. Vargasa, A. Montoya, G. Vargas and M. Izquierdo, "Fly ash from a Mexican mineral coal. II. Source of W zeolite and its effectiveness in arsenic (V) adsorption," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, p. 91-104, 2010.
- [88] A. Dicks and D. Rand, "Operational Fuel-Cell Voltages," in *Fuel Cell Systems Explained*, Chichester, West Sussex, John Wiley & Sons, 2018, pp. 43-68.
- [89] M. Lázaro, L. Calvillo, V. Celorrio, J. Pardo, S. Perathoner and R. Moliner, "Study and application of Carbon Black Vulcan XC-72R in polymeric electrolyte fuel cells," in *Carbon Black: Production, properties and Uses*, New York, Nova Science Publishers, 2011, pp. 41-67.
- [90] Y. Ma, H. Wang, S. Ji, J. Goh, H. Fenh and R. Wang, "Highly active Vulcan carbon composite for oxygen reduction reaction in alkaline medium," *Electrochimica Acta*, vol. 133, pp. 391-398, 2014.
- [91] S. Sivalingam, T. Kella, M. Maharana and S. Sen, "Efficient sono-sorptive elimination of methylene blue by fly ash-derived nano-zeolite X: Process optimization, isotherm and kinetic studies," *Journal of Cleaner Production*, vol. 208, pp. 1241-1254, 2019.

- [92] S. Kenneth and W. Sing, "Physisorption of Gases by Carbon Blacks," *Carbon*, vol. 32, no. 7, pp. 1311-1317, 1994.
- [93] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem*, pp. 1-19, 2015.
- [94] K. Sing, "The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials," *Colloids and Surfaces*, pp. 3-9, 2001.
- [95] B. Cullity and S. Stock, "Stress Measurement," in *Elements of X-Ray Diffraction*, London, Pearson, 2014, pp. 451-452.
- [96] S. Lowell, J. Shields, M. Thomas and M. Thommes, "Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density.," Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 2004, pp. 26-55.
- [97] P. Bera, K. Priolkar, A. Gayen, P. Sarode, M. Hegde, S. Emura, R. Kumashiro, V. Jayaram and G. Subbanna, "Ionic Dispersion of Pt over CeO₂ by the Combustion Method: Structural Investigation by XRD, TEM, XPS, and EXAFS," *Chemistry of Materials*, vol. 15, pp. 2049-2060, 2003.
- [98] J. Hanawalt, H. Rinn and L. Frevel, "Chemical Analysis by X-Ray Diffraction," *Industrial Engineering Chemistry and Analytical Edition*, vol. 10, no. 9, p. 457-512, 1938.
- [99] J de Graaf, A. van Dillen, K. de Jong and D. Koningsberger, "Preparation of Highly Dispersed Pt Particles in Zeolite Y with a Narrow Particle Size Distribution: Characterization by Hydrogen Chemisorption, TEM, EXAFS Spectroscopy, and Particle Modeling," *Journal of Catalysis*, vol. 203, pp. 307-321, 2001.
- [100] J. Zeevi, A. Van der Eerden, H. Friedrich, P. E. de Jongh and K. P. de Jong, "Heterogeneities of the Nanostructure of Pt/Zeolite Y Catalysts Revealed by Electron Tomography," *ACS NANO*, pp. 1-21, 2013.
- [101] L. Wang, A. Xu, S. He and F. Xiao, "Rational construction of metal nanoparticles fixed in zeolite crystals as highly efficient heterogeneous catalysts," *Nano Today*, vol. 20, pp. 74-83, 2018.
- [102] T. Ungár, "Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening," *Scripta Materialia*, vol. 51, p. 777-781, 2004.
- [103] A. Medina Ramírez, M. Villicaña Aguilera, C. López-Badillo and B. Ruíz-Camacho, "Synthesis of FAU zeolite-C composite as catalyst support for methanol electro-oxidation," *International Journal of Hydrogen Society*, vol. 42, pp. 30291-30300, 2017.
- [104] E. Coker, W. Steen and J. Miller, "Zeolite-templated Pt/C electrocatalysts," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 104, pp. 236-247, 2007.
- [105] A. Burton, "Powder Diffraction in Zeolites Science: An Introductory Guide," in *Zeolite*

Characterization and Catalysis: A tutorial, New York, Springer, 2009, pp. 1-64.

- [106] M. Lee, "X-ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications," Canada, Apple academic press, 2016, pp. 134-140.
- [107] X. Zhang, J. Zhang, H. Huang, Q. Jiang and Y. Wu, "Platinum nanoparticles anchored on graphene oxide-dispersed pristine carbon nanotube supports: High-performance electrocatalysts toward methanol electrooxidation," *Electrochimica Acta*, vol. 258, pp. 919-926, 2017.
- [108] K. Sotiriou, N. Supanchaiyamat, T. Jiang, I. Janekarn, A. Muñoz García, V. Budarin, D. MacQuarrie and A. Hunt, "Synthesis and application of tuneable carbon-silica composites from the microwave pyrolysis of waste paper for selective recovery of gold from acidic solutions," *Royal Society of Chemistry*, vol. 10, p. 25228-25238, 2020.
- [109] Z. Liu, X. Lin, J. Lee, W. Zhang, M. Han and L. Ming Gan, "Preparation and Characterization of Platinum-Based Electrocatalysts on Multiwalled Carbon Nanotubes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Langmuir*, vol. 18, no. 10, pp. 4054-4060, 2002.
- [110] Z. Liu, L. Ming Gan, L. Hong, W. Chen and J. Yang Lee, "Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 139, pp. 73-78, 2005.
- [111] D. Koningsberger, J. de Graaf, B. Mojet, D. Ramaker and J. Miller, "The metal-support interaction in Pt/Y zeolite: evidence for a shift in energy of metal d-valence orbitals by Pt-H shape resonance and atomic XAFS spectroscopy," *Applied Catalysis A: General*, vol. 191, pp. 205-220, 2000.
- [112] V. Matolín, M. Cabala, I. Matolínová, M. Skoda, M. Václavu, K. Prince, T. Skala, T. Mori, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ueda and K. Kkobayashi, "Pt and Sn Doped Sputtered CeO₂ Electrodes for Fuel Cell Applications," *Fuel cells*, vol. 10, no. 1, pp. 139-144, 2010.
- [113] J. Doña Rodríguez, J. Herrera Melián and J. Pérez Peña, "Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry," *Journal of Chemical Education*, vol. 77, pp. 1195-1197, 2000.
- [114] V. Celorio Remartinez, *Catalizadores para Pilas de Combustible de Alcohol Directo* (Tesis Doctoral), Zaragoza: Instituto de Carboquímica (CSIC), 2012.
- [115] W. Vielstich, H. Gasteiger and A. Lamm, *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley & Sons Inc, 2003.
- [116] Y. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai and M. Osawa, "Formate, an Active Intermediate for Direct Oxidation of Methanol on Pt Electrode," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, pp. 3680-3681, 2003.
- [117] D.-J. Chen and Y. Tong, "Irrelevance of Carbon Monoxide Poisoning in the Methanol Oxidation Reaction on a PtRu Electrocatalyst," *Angewandte Chemie*, vol. 127, pp. 9526-9530, 2015.

- [118] P. Deshpande, V. Chaudhari and B. Prasad, "Mechanistic Aspects of Methanol Electro-Oxidation Reaction through Cyclic Voltammetry: Is It Correct to Blame Carbon Monoxide for Catalyst Poisoning?," *Energy Technology*, vol. 8, p. 1900955, 2020.
- [119] Z. Jusys and R. Behm, "Methanol, Formaldehyde, and Formic Acid Adsorption/Oxidation on a Carbon-Supported Pt Nanoparticle Fuel Cell Catalyst: A Comparative Quantitative DEMS Study," in *Fuel Cells Catalysis: A Surface Science Approach*, New Jersey, John Wiley & Sons, 2009, pp. 411-464.
- [120] D. Chung, K.-J. Lee and Y. Sung, "Methanol Electro-oxidation on Pt Surface: Revisiting the Cyclic Voltammetry Interpretation," *The Journal of Physical Chemistry*, p. Just Accepted Manuscript, 2016.
- [121] E. Antolini, J. Salgado and E. Ganzalez, "The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals. The case of Pt–Co and –Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 63, p. 137–149, 2006.
- [122] Z.-Y. Shih, C.-W. Wang, G. Xu and H.-T. Chang, "Porous palladium copper nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of methanol in direct methanol fuel cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, p. 4773–4778, 2013.
- [123] M. Boudart, A. Aldag, J. Benson, N. Dougharty and C. Girvin Harkins, "On the Specific Activity of Platinum Catalyst," *Journal of Catalysis*, vol. 6, pp. 92-99, 1966.
- [124] F. Nacimiento, P. Lavela, J. Tirado and J. Jiménez-Mateos, "A facile carbothermal preparation of Sn–Co–C composite electrodes for Li-ion batteries using low-cost carbons," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 16, p. 953–962, 2012.
- [125] E. Switzer, T. Olson, A. Datye, P. Atanassov, M. Hibbs and C. Cornelius, "Templated Pt–Sn electrocatalysts for ethanol, methanol and CO oxidation in alkaline media," *Electrochimica Acta*, vol. 54, p. 989–995, 2009.
- [126] J. Wang, G. Yin, H. Liu, R. Li, R. Flemming and X. Sun, "Carbon nanotubes supported Pt–Au catalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction: A comparison between Pt/Au and PtAu nanoparticles," *Journal of Power Source*, vol. 194, p. 668–673, 2009.
- [127] A. Damjanovic and V. Brusic, "Electrode Kinetics of Oxygen Reduction on Oxide-Free Platinum Electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 12, pp. 615-628, 1967.
- [128] M. Pini, R. Rosa, P. Neri, F. Bondioli and A. Ferrari, "Environmental assessment of a bottom-up hydrolytic synthesis of TiO₂ nanoparticles," *Royal Society of Chemistry*, vol. 17, pp. 518-531, 2015.
- [129] R. Sheldon, "The E Factor: fifteen years on," *Green Chemistry*, vol. 9, no. 12, pp. 1261-1384, 2007.
- [130] K. Aken, L. Strekowski and L. Patiny, "EcoScale, a semi-quantitative tool to select an organic preparation based on economical and ecological parameters," *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, vol. 2, no. 3, pp. 1-7, 2006.

- [131] A. Bard and A. Dicks, "Methods involving forced convection-hydrodynamic methods," in *Electrochemical methods: fundamental and applications*, Second ed., New York, John Wiley and Sons, 2001, p. 353.
- [132] H. Van Koningsveld, "FAU," in *Compendium of Zeolite Framework Types: Building schemes and type characteristics*, Amsterdam, Elsevier, 2007, pp. 140-141.
- [133] Structure Commission of the International Zeolite Association, "Database of Zeolite Structures," 2017. [Online]. Available: https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/Atlas_pdf/FAU.pdf. [Accessed 16 09 2020].
- [134] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo and J. Chen, " Structural Chemistry of Microporous Materials," in *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, Singapore, Willey, 2007, pp. 19-116.
- [135] J. Sui, C. Feng, T. Yan, J. Wang, Z. Li, J. Feng, X. Gao, H. Dong, L. Yu and L. Dong, "Efficient nitrogen-doped porous carbon/carbon nanotube-supported Co₃O₄/Co catalysts for oxygen reduction reactions in alkaline media," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 851, p. 113478, 2019.
- [136] D. Cheng, C. Wnag, C. Chen and K. Zhou, "Defect-enriched, nitrogen-doped graphitic carbon microspheres within 3D interconnected super-macropores as efficient oxygen electrocatalysts for breathing Zn-Air battery," *Carbon*, vol. 145, pp. 38-46, 2019.

Anexos

A.1 Teoría básica de las zeolitas

Tetraedro: es la unidad básica de construcción (BBU por sus siglas en inglés) representada en la Ilustración 1. Todas las estructuras de las zeolitas se pueden construir con un patrón periódico de tetraedros. En el centro de los tetraedros hay átomos con electronegatividades relativamente bajas (Si IV, Al III, P V, Zn II, etc.) y en las esquinas hay aniones de oxígeno (O_2). Estas combinaciones se pueden representar como $[SiO_4]$, $[AlO_4]$, $[PO_4]$, etc., y usualmente se representa como TO_4 para describir tetraedros en general, donde T representa cualquier especie tetraédrica. Cada oxígeno apical se comparte con el tetraedro adyacente y, como consecuencia, la estructura de los materiales de zeolita siempre tiene una relación de metal a oxígeno de 2. Para construir estructuras de zeolita, los tetraedros se unen a través del oxígeno apical (T-O-T), cuyo ángulo de unión es bastante flexible, para el caso de los tetraedros de sílice, el ángulo T-O-T suele estar en un rango de $140-165^\circ$. La flexibilidad del ángulo T-O-T permite la formación de anillos y otras unidades de construcción más complejas a partir de las cuales se pueden formar materiales de zeolita [1].

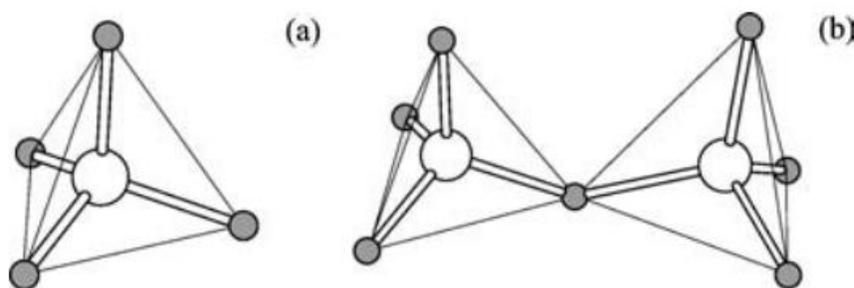


Ilustración 1. (a) tetraedro TO_4 ; (b) Tetraedros TO_4 que comparten un vértice de oxígeno común [3]

Anillos: es la unidad de construcción secundaria (SBU, por sus siglas en inglés) más simple, que consisten en la unión de grupos BBUs. En general, un anillo que contiene n tetraedros se denomina anillo n . Cuando un anillo define la cara de una unidad poliédrica,

también se llama *ventana*. En la Ilustración 2 se muestran los tamaños relativos de algunos n anillos que se encuentran con frecuencia en las zeolitas [1].

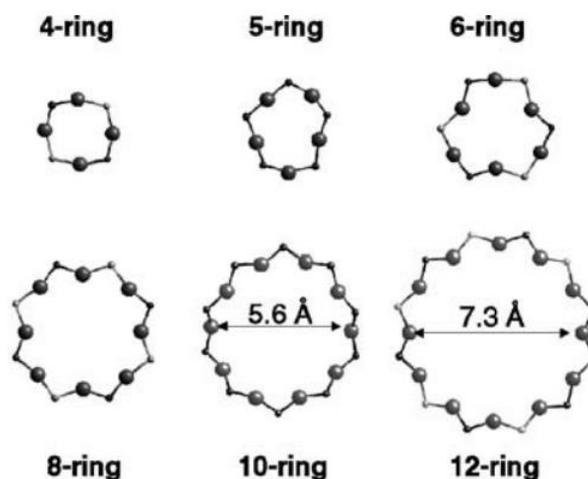


Ilustración 2. Tamaños relativos de anillos n que se encuentran con frecuencia en zeolitas [1]

Cajas: es una unión de SBUs, conocidas como unidad de construcción complejas (CBU, por sus siglas en inglés), y consisten en la unión de n anillos que dan lugar a poliedros cuyos anillos más grandes son demasiado estrechos para permitir el paso de moléculas más grandes que el agua. Por lo general, se considera que los anillos de 6 miembros son el tamaño límite del anillo para formar una caja. Como puede verse en la Ilustración 3, se pueden construir cajas de diferentes formas y geometrías conectando fácilmente anillos de diferentes tamaños. En este caso, la caja de cancrinita (o caja ϵ) y la caja de sodalita (o caja β) se forman conectando anillos de 4 y 6 miembros en diferentes disposiciones [1, 3].

Cadenas: son CBUs poliédricos unidimensionales que se encuentran con frecuencia entre las estructuras de la zeolita [1].

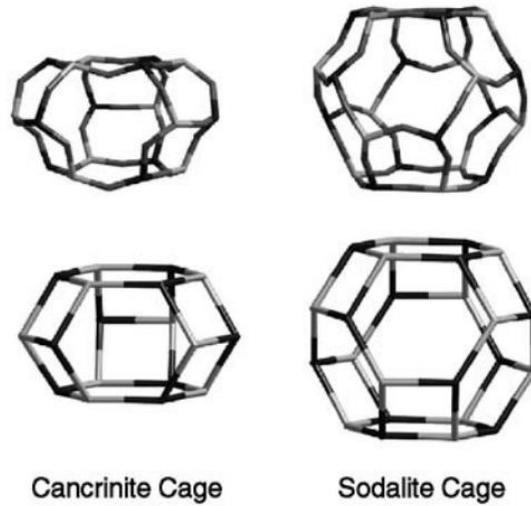


Ilustración 3. Dos cajas que se encuentran con frecuencia en zeolitas. Los átomos de oxígeno y T se muestran en los dibujos superiores. En la mitad inferior, solo se indican las conexiones entre los átomos de T [1].

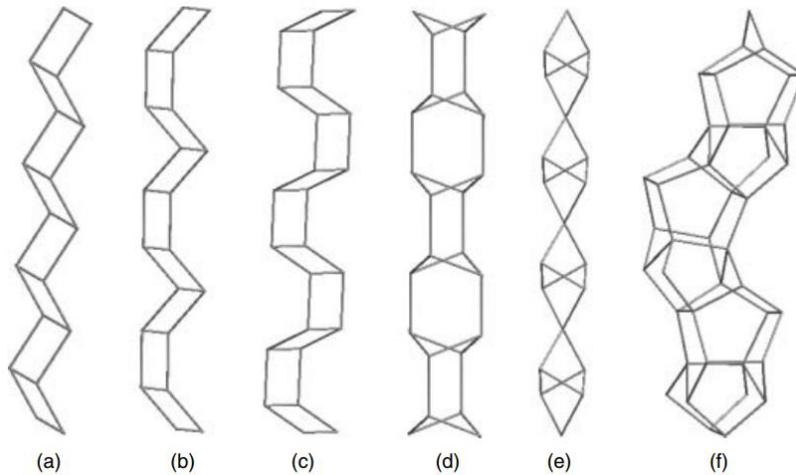


Ilustración 4. Cadenas encontradas en estructuras de zeolita: (a) zig-zag, (b) diente de sierra, (c) cigüeñal doble, (d) narsarsukita, (e) natrolita 4=1 y (f) cadenas de pentasil [2]

Cavidades: son unidades poliédricas que se diferencian de las cajas por el hecho de que contienen ventanas que permiten el paso de moléculas dentro y fuera de la cavidad. Las cavidades no deben extenderse infinitamente y deben distinguirse de otras unidades como poros y canales. En la Ilustración 5 se muestran ejemplos de dos cavidades. La segunda

estructura de esta figura representa la cavidad de la zeolita X e Y ($[4^{16}6^412^4]$ —FAU). Esta cavidad tiene simetría de punto tetraédrico y contiene cuatro ventanas de 12 anillos a lo largo de las direcciones $[1\ 1\ 1]$.

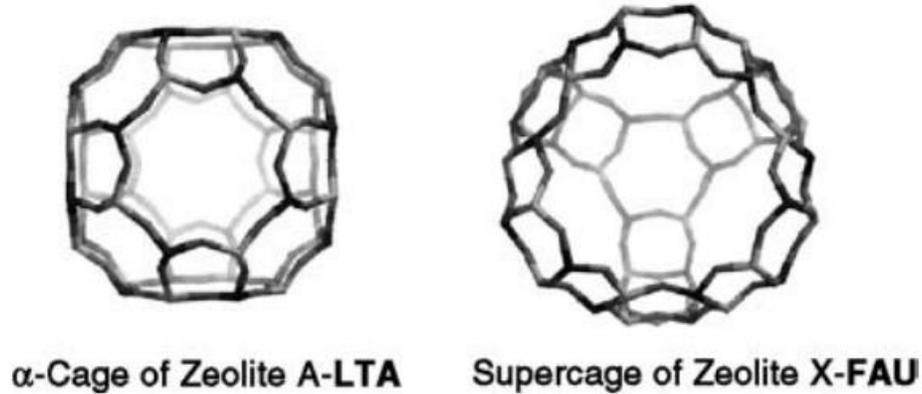


Ilustración 5. Grandes cavidades de zeolitas A (LTA) y X (FAU) [1]

Canal: es un poro que se extiende infinitamente en al menos una dimensión con un tamaño de apertura mínimo (anillo n) que permite que las moléculas huésped se difundan a lo largo del poro. En muchas zeolitas, los canales se cruzan formando sistemas de canales bidimensionales y tridimensionales. Las dimensiones del poro es una de las propiedades críticas de los materiales de zeolita, ya que esta dimensión determina el tamaño máximo de las moléculas que pueden ingresar desde el exterior del cristal de zeolita a sus microporos [1].

A.2 Teoría de las técnicas de caracterización

Para poder hacer un análisis adecuado de los resultados obtenidos, fue necesario adentrarse en báselos fundamentos de cada una de las técnicas empleadas. Los fundamentos básicos de estás se describen a continuación.

A.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la actualidad los rayos X son ampliamente usados para crear la imagen del interior de objetos visualmente opacos, por ejemplo, son ampliamente usados en la radiografía médica, tomografía computarizada y en escáneres de seguridad. Por otro lado, los rayos X son una herramienta no destructiva y muy poderosa en el ámbito del análisis de materiales debido a que esta herramienta puede brindar diferente información de un material tal como estructura del cristal, fase de transición, calidad cristalográfica, orientación y estrés interno. Todo esto es posible como consecuencia de la interacción entre la materia y los rayos X, específicamente con los rayos X *duros*, es decir, los que tienen una longitud de onda entre 0.1 y 0.2 nm, es decir, estos tienen una longitud de onda del tamaño de átomos, mucho más pequeña que la luz visible, lo que hace posible probar estructuras pequeñas, porque son difractados por átomos arreglados periódicamente en la sustancia, incapaces de ser vistas en un microscopio óptico. La razón de usar los rayos X *duros* en la caracterización de nanomateriales es que son capaces de penetrar profundamente todas las sustancias, sin embargo, el alcance de la profundidad depende de la sustancia. Aquellos con longitudes de onda más grandes se conocen como rayos X *blandos* [4].

A.1.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) se ha convertido en la herramienta principal para la caracterización microestructural de materiales. En la práctica, los patrones de difracción medidos por los métodos de rayos X son más cuantitativos que los patrones de difracción de electrones, pero los electrones tienen una ventaja importante sobre los rayos X: los electrones se pueden enfocar fácilmente [5]. Los TEM se desarrollaron debido a la resolución de imagen limitada en los microscopios ópticos, que se impone por la longitud de onda de la luz visible, por ello la resolución de imagen TEM está muy por debajo de la barrera de 0.1 nm (1 \AA) [6]. En esta técnica se detectan varias señales que provienen de las interacciones electrón-espécimen, las cuales son: espectro visible, rayos X, electrones secundarios, electrones de Auger, electrones retrodispersados; sin

embargo, las señales necesarias para la creación de las imágenes TEM son los electrones transmitidos, incluidos los electrones no dispersados, elásticamente dispersos (sin pérdida de energía) e inelásticamente dispersos (con pérdida de energía). Si la muestra es lo suficientemente delgada, los electrones pueden penetrar a través de las muestras para formar imágenes con lentes electromagnéticas [7], por ello, las muestras para TEM deben ser lo suficientemente delgadas, típicamente más delgadas que 100 nm, para que los electrones puedan penetrarlas, y, de este modo, las imágenes se magnifican con los siguientes objetivos y lentes del proyector. Es importante mencionar que la imagen final es una proyección 2D de la muestra, lo que puede traer complicaciones en la interpretación de las imágenes resultantes, pues muchas veces la representación 2D de un espécimen 3D puede provocar el sobre posicionamiento de las imágenes y complicar su interpretación.

A.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los métodos de microscopía electrónica de barrido y de transmisión tienen muchas similitudes, pero se puede pensar que la primera proporciona imágenes de la morfología externa, similares a las que se ven con el ojo humano. En cambio, la segunda investiga la estructura interna de los sólidos y proporciona información sobre detalles microestructurales que no son tan familiares a la vista del ser humano. Se limitará el estudio a los métodos de microscopía electrónica de barrido, (SEM, por sus siglas en inglés).

Para obtener una imagen por microscopía electrónica de barrido, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida. Con instrumentos análogos, el haz de electrones se pasa por la muestra en un barrido de trama mediante bobinas de barrido. El patrón de barrido de trama resultante es similar al que se usa en el tubo de rayos catódicos (CRT) de un televisor en el cual el haz de electrones 1) barre la superficie en línea recta en la dirección x, 2) vuelve a la posición inicial y 3) se desplaza hacia abajo en la dirección y un incremento estándar. El proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. En los instrumentos más recientes se consigue el mismo efecto mediante control digital para ubicar el haz sobre la muestra. En el caso del barrido analógico o en los sistemas digitales, se recibe una señal por encima de la superficie

(dirección z), y se almacena en una computadora donde en última instancia se convierte en una imagen. En este proceso se producen varios tipos de señales desde la superficie, incluidos electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies. En los instrumentos para microscopía electrónica de barrido los electrones retrodispersados y secundarios se detectan y se utilizan para construir la imagen [8].

A.1.4 EDS

Esta técnica proviene del TEM analítico, la cual usa este tipo de espectrometría para obtener información química de las excitaciones electrónicas. Se trata de la espectrometría de rayos X con dispersión de energía (EDS), la cual adquiere un espectro de rayos X a partir de pequeñas regiones de la muestra iluminadas con un haz de electrones enfocado, generalmente usando un detector de estado sólido. Los rayos X característicos de los elementos químicos se utilizan para determinar las concentraciones de los diferentes elementos en la muestra [9].

A.1.5 Espectroscopía fotónica de rayos X (XPS)

XPS es esencialmente una herramienta de análisis superficial. Esta técnica de caracterización usa la radiación bombardeada a la superficie con electrones de rayos-X, los cuales son obtenidos a través de tubos de rayos-X con ánodos de aluminio o magnesio que dan haces de 1487 y 1254 eV, respectivamente. XPS se puede usar para estudiar electrones tanto en la capa de valencia como en los estados centrales porque los rayos X tienen suficiente energía para la ionización de los niveles centrales en todos los elementos de la tabla periódica, excepto H y He (ya que estos no tienen niveles centrales), y la unión las energías de estos niveles centrales son lo suficientemente únicas como para permitir una asignación inequívoca. Esta herramienta también se puede utilizar para identificar los

átomos en las superficies mediante la comparación de las líneas observadas con las energías de unión a nivel del núcleo calculadas o los espectros derivados experimentalmente de los estándares. Aunque los electrones provienen de las capas internas del núcleo, sus energías de unión se ven afectadas por el estado de la combinación química, ya que esto cambia el campo de fuerza efectiva del núcleo. También es posible examinar los elementos químicos que están presentes a profundidades sucesivas en la muestra llevando a cabo un espectro de electrones después de cada tratamiento corto con iones. Además de un análisis cualitativo, XPS es capaz de realizar un análisis cuantitativo debido a que el número de electrones emitidos es función del número de átomos en la superficie. En resumen, un análisis XPS puede proveer suficiente información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición de la superficie de un catalizador, el estado de oxidación de un átomo, el ambiente químico y mucho más [10].

A.1.6 Fisisorción de nitrógeno

Esta técnica de caracterización se usa para el estudio del área superficial y porosidad de la superficie de un material. El conocimiento de estos dos parámetros es de gran importancia ya que permite conocer la estructura, formación y las aplicaciones potenciales de los diferentes materiales. La técnica más usada es el método BET (Brunauer, Emmet y Teller) la cual consiste básicamente en usar la superficie de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie del material como regla general. El gas más comúnmente usado es nitrógeno, por su bajo costo, pero si el material presenta un área superficial muy baja, se deberá usar argón o kriptón para estos análisis más sensibles. Se ha determinado que el área cubierta por molécula de nitrógeno a la temperatura líquida del nitrógeno es de 16.2 \AA^2 , y a partir de esto se debe determinar cuántas de estas moléculas se requieren para cubrir completamente la superficie del sólido. Para ello se somete el sólido al vacío con diferentes cantidades de gas y se mide la presión en la cámara de vacío. Es importante mencionar que aquí se acepta la hipótesis de que un sitio será ocupado por solo una molécula del gas y que no hay interacción entre los átomos. Ahora bien, la presión en la cámara irá disminuyendo conforme vayan siendo adsorbidas las moléculas del gas en la superficie del sólido. Para las

diferentes cantidades de gas que se agregaron en la cámara de vacío, se encuentra una cantidad a la cual las moléculas están en equilibrio y adsorbidas en la superficie. El resultado de las llamadas isothermas de adsorción-desorción se usan para determinar la cantidad de moléculas del gas adsorbidas en la superficie de acuerdo con la ecuación de BET

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (A.1)$$

donde P es la presión de equilibrio, P_0 es la presión saturada de vapor, V es el volumen total de moléculas agregadas, y V_m es el volumen de las moléculas del gas que corresponde a la monocapa. Del experimento una serie de P y V se pueden obtener y de este modo se puede graficar una serie de puntos de $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ contra $\frac{P}{P_0}$, dando como resultado una línea recta, cuya pendiente e intersección son $\frac{C-1}{V_m C}$ y $\frac{1}{V_m C}$ respectivamente, y de las cuales el valor de V_m puede ser obtenido [11].

A.1.7 Voltimetría

La voltimetría se basa en la medición de la corriente que se desarrolla en una celda electroquímica en condiciones de polarización de concentración. En voltimetría se aplica una señal de excitación de potencial variable a un electrodo de trabajo en una celda electroquímica. Esta señal de excitación causa una respuesta de corriente característica, que es la cantidad medible en este método. La corriente que se desarrolla en la celda se registra entonces en función del tiempo y, por tanto, en función del voltaje aplicado [8].

La celda en la que se llevan a cabo las pruebas electroquímicas consta de tres electrodos (Ilustración 2) sumergidos en una solución que contiene al analito y también un exceso de un electrolito no reactivo llamado electrolito soporte. Uno de los tres electrodos es el de trabajo, cuyo potencial se hace variar linealmente con el tiempo, usualmente consiste en carbono vítreo altamente pulido sobre el que se deposita el electrodo o material catalítico a investigar [12]. El segundo electrodo es uno de referencia, casi siempre uno de calomel saturado o de plata-cloruro de plata, cuyo potencial permanece constante durante

todo el experimento. El tercero es un contraelectrodo, que a menudo es una espiral de alambre de platino que simplemente conduce la electricidad desde la fuente de la señal, a través de la solución, hasta el electrodo de trabajo. El circuito de control ajusta esta corriente de manera que la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia es idéntica al voltaje de salida procedente del generador de voltaje lineal. Por lo tanto, la corriente resultante, que es directamente proporcional a la diferencia de potencial entre el par electrodo de trabajo-electrodo de referencia, se convierte entonces en un voltaje que el sistema de adquisición de datos registra en función del tiempo. Es importante destacar que la variable independiente en este experimento es el potencial del electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia [5].

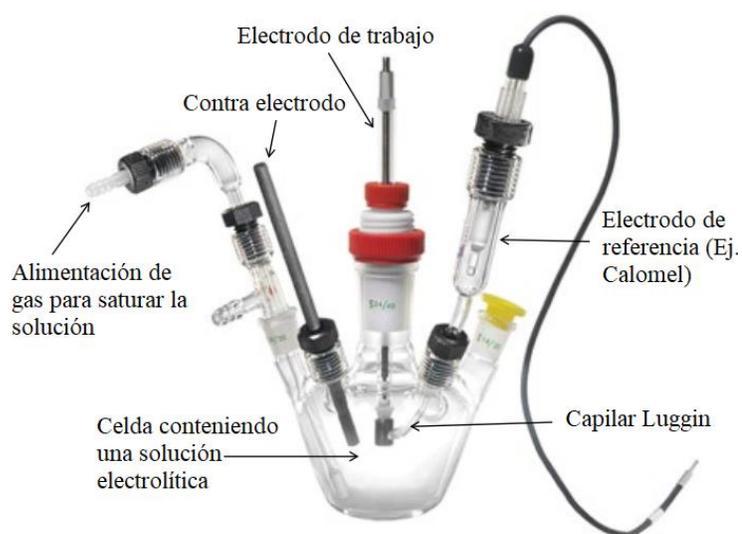


Ilustración 6. Celda de tres electrodos y sus partes [12]

A.1.8 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es ampliamente utilizada en la investigación de reacciones electroquímicas en electrodos individuales. El principio fundamental de esta técnica consiste en preparar el material de interés como un polvo fino dispersado en un solvente alcohólico, al cual se le agrega un material para facilitar la adhesión al electrodo, por ejemplo, Nafión. Esta mezcla se dispersa finamente mediante agitación o ultrasonificación, después se deposita sobre el electrodo de trabajo y se deja secar en el ambiente [12].

Una vez instalado el sistema se aplica una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, a una velocidad fija a través de valores altos y bajos [9]. En voltametría cíclica (VC), la respuesta de corriente en un electrodo estacionario pequeño colocado en una solución no agitada es provocada por una señal de potencial de forma de onda triangular (Ilustración 3), donde el potencial varía en forma cíclica entre dos valores; primero aumenta linealmente hasta un máximo y después disminuye linealmente con la misma pendiente hasta su valor original. Los voltajes extremos a los cuales tiene lugar la inversión se llaman potenciales de inversión [13]. El gráfico de la corriente contra el voltaje aplicado es conocido como voltagrama cíclico, y este provee información acerca del potencial de oxidación-reducción y las velocidades de las reacciones electroquímicas que ocurren en el electrodo. Esta técnica es particularmente útil porque permite la medición de la actividad electrocatalítica de los materiales para as celdas de combustible son la necesidad de hacer el ensamblaje completo de la celda o la media celda [12].

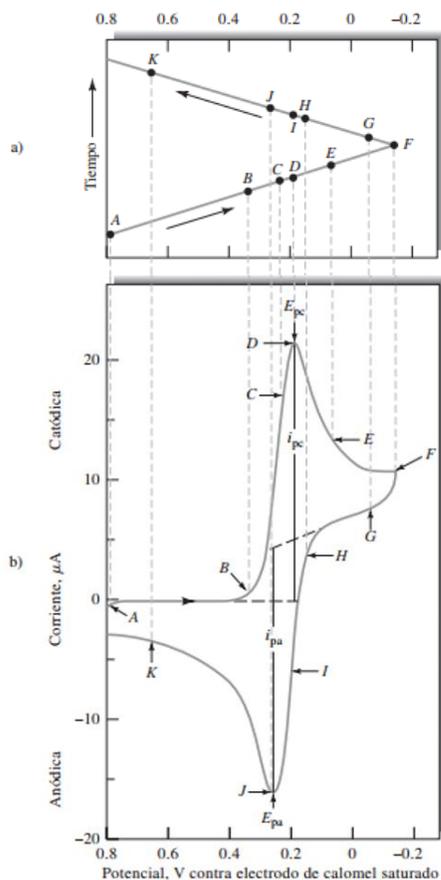


Ilustración 7. Señal de excitación en voltametría cíclica (a) potencial contra forma de onda en el tiempo y (b) voltagrama cíclico de una solución 6.0 mM de $K_3Fe(CN)_6$ y 0.1 M de KNO_3 [13]

Referencias complementarias

- [1] R. Lobo, «Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites,» de *Handbook of Zeolite Science and Technology*, New York, Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [2] P. Wright y G. Pearce, «Structural Chemistry of zeolites,» de *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, Weinheim, WILEY-VCH, 2010, pp. 171-208.
- [3] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo y J. Chen, «Structural Chemistry of Microporous Materials,» de *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, Singapore, Wiley, 2007, pp. 19-116.
- [4] M. Lee, «X-ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications,» Canada, Apple academic press, 2016.
- [5] B. Fultz y J. Howe, «Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials,» Charlottesville, Springer, 2008.
- [6] D. Williams y C. Carter, «Transmission electron microscopy: a textbook for materials science,» Huntville, Springer, 2009.
- [7] Z. Luo, «A practical guide to transmission electron microscopy: fundamentals,» New York, Momentum press engineering, 2016.
- [8] D. Skoog, F. Holler y S. Crouch, «Caracterización de superficies por espectroscopía y microscopía,» de *Principios de análisis instrumental*, Sexta ed., México, D.F., CENGAGE Learning, 2008, pp. 589-629.
- [9] D. Skoog, F. Holler y S. Crouch, «Introducción a los métodos espectrométricos,» de *Principios de análisis instrumental*, Sexta ed., México, D.F., CENGAGE, 2008, p. 149.
- [10] P. Larkin, «Infrared and Raman Spectroscopy: principles and spectral interpretation,» Waltham, Elsevier, 2011.
- [11] S. Liao, B. Li y Y. Li, «Physical Characterization of Electrocatalyst,» de *PEM fuel cell electrocatalyst and catalyst layer: Fundamental and applications*, London, Springer, 2008, pp. 487-546.
- [12] A. Dicks y D. Rand, «Operational Fuel-Cell Voltages,» de *Fuel Cell Systems Explained*, Chichester, West Sussex, John Wiley & Sons, 2018, pp. 43-68.
- [13] D. Skoog, F. Holler y S. Crouch, «Voltimetría,» de *Principios de análisis instrumental*, México, D.F., CENGAGE, 2008, pp. 716-760.