

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**RESINAS POLIMÉRICAS PARA LA FORMACIÓN DE CARBONO
MESOPOROSO PARA ELECTRODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE**

Tesis presentada por:

ÉLTON TORRES ZANONI

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA EN POLÍMEROS

Directores de tesis:

DRA. DIANA MORALES ACOSTA

DR. ROBERTO BENAVIDES CANTÚ

SALTILLO, COAHUILA

FEBRERO 2023



**GOBIERNO DE
MÉXICO**



CONACYT
Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología



CIQA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 27 de febrero de 2023

Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de Tesis preparado por **ÉLTON TORRES ZANONI** titulado **Resinas Poliméricas para la Formación de Carbono Mesoporoso para Electroodos de Celdas de Combustible**, el cual fue presentado el día 20 de febrero de 2023, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de Tesis. Atentamente,

SINODALES

Dr. Héctor Iván Meléndez Ortiz
Presidente

Dra. Odilia Pérez Camacho
Secretario

Dra. Griselda Castruita de León
Primer Vocal

Dra. Daniela Morales Acosta
Segundo Vocal

Dr. José Ysmael Verde Gómez
Tercer Vocal

Vo. Bo. ASESORES

Dra. Diana Morales Acosta

Dr. Roberto Benavides Cantú



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ÉLTON TORRES ZANONI FIRMA *Elton Torres Zanoni*

TITULO: Resinas Poliméricas para la Formación de Carbono Mesoporoso para Electrodo de Celdas de Combustible

ASESORES: Dra. Diana Morales Acosta FIRMA *Dra. Diana Morales Acosta*

Dr. Roberto Benavides Cantú FIRMA *Dr. Roberto Benavides Cantú*

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 20 de Febrero de 2023



Sello de la Institución

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Resinas Poliméricas para la Formación de Carbono Mesoporoso para
Electrodos de Celdas de Combustible**

Presentada por:

ÉLTON TORRES ZANONI

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

**Dra. Diana Morales Acosta
Dr. Roberto Benavides Cantú**

Febrero, 2023

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

Resinas Poliméricas para la Formación de Carbono Mesoporoso para
Electrodos de Celdas de Combustible

Presentada por:

ÉLTON TORRES ZANONI

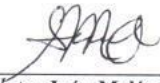
Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dra. Diana Morales Acosta
Dr. Roberto Benavides Cantú

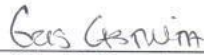
SINODALES



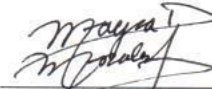
Dr. Héctor Iván Meléndez Ortiz
Presidente



Dra. Odilia Pérez Camacho
Secretario



Dra. Griselda Castruita de León
Primer Vocal



Dra. Daniela Morales Acosta
Segundo Vocal



Dr. José Ysmael Verde Gómez
Tercer Vocal

Saltillo, Coahuila, México.

Febrero, 2023

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 20 de febrero de 2023

ELTÓN TORRES ZANONI

Nombre y Firma

Elton Torres Zanoni

RESUMEN

En este estudio se presentan los resultados de la modificación química de resinas de resorcinol-formaldehído con melamina y amitrol para la obtención de carbono mesoporoso dopado con nitrógeno como una alternativa a los métodos de post-dopaje comúnmente reportados. Los carbonos dopados se emplearon como soporte de Pd nanoparticulado y se evaluaron como catalizadores para la reacción de oxidación de ácido fórmico en medio ácido, con perspectivas hacia la aplicación como ánodos en celdas de combustible de alcohol directo. La obtención de carbono mesoporoso (MC) dopado con heteroátomos de N se logró a través de pirólisis de resinas tipo resorcinol-melamina-formaldehído (RMF) y resorcinol-amitrol-formaldehído (RAF) sintetizadas por autoensamblaje con surfactante F127. Las resinas fueron caracterizadas utilizando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis térmicos (TGA-DSC) y resonancia magnética nuclear (RMN) para la resina modificada con amitrol. Los carbonos obtenidos fueron caracterizados por FTIR, espectroscopia Raman, difracción de rayos-X (DRX), isothermas de adsorción/desorción (BET-JBH) y actividad electroquímica por voltamperometría cíclica (CV). Los catalizadores fueron preparados depositando nanopartículas de Pd sobre los carbonos MCM, MCA y MC utilizando NaBH_4 como reductor químico y hexacloropaladato de amonio como precursor de Pd, obteniendo Pd/MC; Pd/MCM y Pd/MCA. Posteriormente, se caracterizaron por DRX, microscopia electrónica de transmisión (TEM) y mediante CV se determinó el área electroquímicamente activa (ECSA) y su actividad en la electro-oxidación de ácido fórmico en medio ácido. El contenido de N en carbonos dopados, determinado por análisis elemental, varió de 1.2 hasta 3% para los MCM y de 1 hasta 3.8% para los MCA. Se determinó que con el contenido de melamina en la resina se promueve una mayor grafitización del MCA y se observó la disminución del espaciado interplanar del grafito en el plano (002), que varió de 0.380 nm para 0.357 nm con el incremento de melamina. Sin embargo, la evaluación de las propiedades texturales sugiere el colapso de la estructura durante la pirólisis, asociado a la inadecuada interacción entre monómero-melamina-surfactante que afectó el autoensamblaje para la formación de micelas. Resultados similares fueron encontrados para el carbono obtenido de la resina modificada con amitrol (MCA). Esos materiales también demostraron mayor pseudocapacitancia en la región de la doble capa comparado al carbono sin dopaje, inducida por la presencia de los heteroátomos de N que favorece la formación de defectos donde puede acumularse carga sobre la superficie. Los catalizadores sintetizados Pd/MCM y Pd/MCA presentaron tamaños de cristalito que variaron entre 3 y 7 nm; los resultados electroquímicos para electro-oxidación de ácido fórmico indicaron que a diferencia de Pd/Vulcan todos los catalizadores sintetizados favorecen el mecanismo de oxidación de ácido fórmico vía directa con potenciales de inicio de reacción más bajo en los soportes dopados llegando a valores de 316 mV para muestras de Pd/MCM contra 334 mV en el sistema Pd/MCA. Esos materiales también presentaron valores de área electroquímicamente activa (ECSA) máximo de 22 m^2/g para las muestras MCM y un valor máximo de 37 m^2/g para MCA.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero externar mis agradecimientos a mis padres que me apoyaron cuando tomé la decisión de venir a México para poder cumplir mis objetivos personales y académicos.

Le agradezco muy profundamente a mi asesora Dra. Diana por su dedicación y paciencia, sin sus palabras y correcciones precisas no hubiese podido lograr llegar a esta instancia tan anhelada. Gracias por su guía y todos sus consejos, los llevaré grabados para siempre en la memoria en mi futuro profesional. Agradezco también a mi coasesor Dr. Roberto, que tuvo papel fundamental en momentos imprescindibles donde aportó mucho para mí con su experiencia académica y profesional.

Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a los técnicos de CIQA que me brindaron su inestimable apoyo y contribuyeron significativamente a la realización de este estudio. En particular, a Jesús Lara Sanchez, Uriel Alejandro Sierra y Jesús Alfonso Mercado Silva por la ayuda en las caracterizaciones de DRX, TGA/DSC, BET y SEM/EDS, y a Edgar Cuara Díaz por su asistencia en el campo de la electroquímica. También quisiera agradecer a Luis Henrique Reyes, Rosário Rangel y Raúl Herrera Mendonza por sus colaboraciones en las caracterizaciones de Raman y análisis elemental, y a Henrique Diaz Barriga por sus valiosas contribuciones en las caracterizaciones e imágenes de TEM. Un agradecimiento a Nancy Gpe. Espinosa Pinales y Elvia Gpe. González González por el apoyo administrativo y burocrático en mi estancia en México. A mis sinodales Héctor Iván, Odilia Pérez y Griselda Castruita por evaluar y estar apoyando de manera crítica y sensata durante el desarrollo de la tesis y a Daniela Morales y José Ysmael por prestar el tiempo para el examen final de defensa de la tesis. Sin esta dedicación y compromiso, este estudio no habría sido posible.

También quiero externar mis agradecimientos a mis compañeros y amigos, que estuvieron en mis mejores y peores momentos dando apoyo y fuerza.

Para concluir, quiero expresar mi agradecimiento a CONACYT por brindarme la oportunidad de la beca, lo que hizo posible que pudiera realizar este estudio de doctorado. Además, agradezco a CIQA por proporcionar la infraestructura y el apoyo necesarios para el desarrollo de esta investigación, lo que fue fundamental para su éxito. Una vez más, gracias a todos aquellos que contribuyeron a mi formación académica y personal, y que me permitieron alcanzar esta meta tan importante.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	8
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	19
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES	22
2.1 CELDA DE COMBUSTIBLE (FC)	22
2.1.1 Clasificación de las celdas de combustible.....	22
2.2 CELDAS PEMFC y DAFC.....	24
2.2.1 Electro-oxidación de Metanol (MOR) sobre Pt	27
2.2.2 Electro-oxidación de ácido fórmico (FAOR) sobre Pd	29
2.3 COMPONENTES DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE	30
2.3.1 Plato Bipolar	30
2.3.2 Capa de difusión de gas.....	31
2.3.3 Membrana de intercambio protónico (PEM)	31
2.3.4 Electrodo.....	32
2.4 CARACTERIZACIÓN DE ELECTRO CATALIZADORES POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.....	34
2.4.1 Voltamperometría cíclica.....	34
2.4.2 Área Superficial Electroquímicamente Activa (ECSA).....	36
2.5 SOPORTES CATALÍTICOS.....	37
2.5.1 Negro de humo y Carbono activado	38
2.5.2 Grafito	39
2.5.3 Grafeno	39
2.5.4 Nanotubos de carbono	39
2.5.5 Carbono Mesoporoso	39
2.5.6 Materiales Mesoporosos	41
2.5 SINTESIS DE CARBONO MESOPOROSO (MC).....	42
2.6 MECANISMO DE REACCIÓN ENTRE RESORCINOL Y FORMALDEHÍDO.....	45
2.6.1 Policondensación del RF.....	46

2.6.2 Secado	48
2.6.3 Carbonización y activación.....	49
2.7 DOPAJE DE MC CON NITRÓGENO.....	49
2.8 SÍNTESIS DE CATALIZADORES	53
CAPÍTULO 3: ENFOQUE DE LA TESIS	55
3.1 HIPÓTESIS.....	55
3.2 OBJETIVO GENERAL	55
3.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	55
CAPÍTULO 4: METODOLOGIA.....	56
4.1 MATERIALES Y REACTANTES	56
4.2 SÍNTESIS DE RESORCINOL-FORMALDEHIDO (RF)	56
4.3 SÍNTESIS DE RESINAS RF DOPADAS CON NITRÓGENO.....	57
4.3.1 Modificadas con Melamina (RMF).....	57
4.3.2 Modificadas con Amitrol (RAF).....	58
4.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LAS RESINAS, MC y MC-N.	60
4.5 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	61
4.6 SÍNTESIS DE CATALIZADORES Pd/MC Y Pd SOPORTADOS EN MCA y en MCM	62
4.6.1 Caracterización Electroquímica.....	62
CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	64
5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LAS RESINAS RF	64
5.2 CARACTERIZACIÓN DEL CARBONO OBTENIDO DE RESINAS RF	66
5.2.1 Carbonos mesoporosos de resinas pirolizadas a 700°C	66
5.2.2 Carbonos mesoporosos de resinas pirolizadas a 900°C	73
5.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS RESINAS MODIFICADAS	80
5.3.1 Resorcinol-melamina-formaldehído (RMF).....	80
5.3.2 Resorcinol-amitrol-formaldehído (RAF).....	82
5.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONOS DOPADOS.....	88

5.4.1: Carbono mesoporoso a partir de las resinas modificadas con melamina - MCM	88
5.4.2 Caracterización de los carbonos mesoporosos a partir de las resinas modificadas con amitrol - MCA.....	94
5.5 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS CARBONOS.....	100
5.6 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	104
5.6.1 Caracterización físico-química Pd/MCM.....	104
5.6.2 Caracterización electroquímica Pd/MCM	114
5.6.3 Caracterización electroquímica Pd/MCA	120
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES.....	125
CAPÍTULO 7: REFERENCIAS	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Aumento progresivo de publicaciones con el término "Fuel Cell" entre enero de 2000 y diciembre de 2021.	20
Figura 2. Esquema del principio de operación de una PEMFC (SPIEGEL, 2008)	24
Figura 3. Principio de operación de una DMFC (Adaptada de [11]).	26
Figura 4. Ilustración esquemática del mecanismo de oxidación de metanol [12].	28
Figura 5. Representación esquemática de los componentes de una PEMFC [11].	30
Figura 6. Representación de una pila o "stack" montada desde una sola celda [11].	31
Figura 7. Representación esquemática de las etapas de reacción de un catalizador. Los reactivos de acoplamiento al catalizador promueven la reacción de unión entre los componentes y se separan posteriormente.	33
Figura 8. Diagrama de energía potencial de una reacción catalítica heterogénea (adaptada de [21]).	34
Figura 9. Típico CV de un electrodo de Pt/C. En las regiones se observa la adsorción/desorción de hidrógeno, la región de doble capa y la región de formación de óxidos. La línea sólida representa la corriente $i(V_e)$ y la línea punteada muestra la evolución del hidrógeno y del oxígeno en los extremos del voltamperograma cíclico. El área azul por encima de la línea cero de corriente es aproximadamente la misma que la debajo. El área verde tiene una constante teórica de densidad de carga de $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, que se utiliza para determinar el valor del área superficial electroquímicamente activa (ECSA). Entre los dos extremos, generalmente se le conoce como la "ventana de agua" en la comunidad de prótesis neurales. (adaptado de [25]).	36
Figura 10. Estructuras mesoporosas de sílice comunes a) MCM-41 b) MCM-48 c) MCM-50.....	42
Figura 11. Ilustración de la síntesis de OMC por método template: (A) estructura hexagonal MCK-3 (B) estructura cúbica MCK-1 [42].	43
Figura 12. Descripción esquemática de la ruta de modelo flexible para síntesis de OMC usando resorcinol-formaldehído como fuente de carbono (adaptada de [42]).	43
Figura 13. Representación molecular del copolímero tribloque Pluronic.	44

Figura 14. Ilustración de la interacción entre hidroxilos del resorcinol y el grupo éter del surfactante través de puentes de hidrógeno [46].	45
Figura 15. Estructura química del resorcinol (C ₆ H ₆ O ₂).	45
Figura 16. Resorcinol en medio básico generando el intermediario reactivo. ..	46
Figura 17. Hidroximetilación y formación de la unión metilo estable entre dos monómeros de resorcinol.	47
Figura 18. Formación de la red entrecruzada de resorcinol.	47
Figura 19. Sustitución nucleofílica del formaldehído formando hidroximetilación en el resorcinol.	48
Figura 20. Enlace metilénico y formación de la red entrecruzada de resorcinol.	48
Figura 21. Estructura molecular de la melamina.	51
Figura 22. Mecanismo y estructura del resorcinol-melamina-formaldehído.	52
Figura 23. Estructura química del amitrol.	53
Figura 24. Representación esquemática de obtención de las resinas Resorcinol-Formaldehído, Resorcinol-Melamina-Formaldehído y Resorcinol-Amitrol-Formaldehído con las etapas de pré-polimerización catalizada por Na ₂ CO ₃ , hidroximetilación, policondensación en medio ácido, curado y secado para posterior carbonización.	60
Figura 25. Espectros de FTIR para las resinas RF con razón molar de 1:2 (RF1) y 1:3 (RF2) y sus principales bandas de vibraciones.	64
Figura 26. Termogramas de TGA para las resinas RF1 y RF2.	65
Figura 27. Termogramas de DSC de las resinas RF1 y RF2.	66
Figura 28. Espectroscopia de FTIR para las muestras de carbono obtenidas a 700°C.	67
Figura 29. Difracción de rayos-X de los carbonos obtenidos a la temperatura de 700 °C.	68
Figura 30. Estructura comparativa de un carbono turbostráctico y grafitico. Adaptado de [59].	68
Figura 31. Espectro de Raman para el carbono pirolisada a 700°C.	69
Figura 32. Ilustración del modo de vibración asociado a las bandas D y G en la estructura de carbono [95].	70
Figura 33. Deconvolución de región específica del espectro Raman para carbono RF1-700.	71

Figura 34. Deconvolución de región específica del espectro Raman para carbono RF2-700.	71
Figura 35. Isotermas y distribución de poros para los carbonos RF1-700 y RF2-700.	72
Figura 36. Espectros de FTIR para los carbonos RF1-900 y RF2-900.....	74
Figura 37. DRX de las muestras de carbono RF1-900 y RF2-900 y detalle de la orientación de repetición de los planos (100) y (101) en la capa gráfica.	75
Figura 38. Espectros de Raman para las muestras RF1 y RF2 pirolizadas a 900 °C.	76
Figura 39. Deconvolución de región específica del espectro Raman para carbono RF1-900.	77
Figura 40. Deconvolución de región específica del espectro Raman para carbono RF2-900.	77
Figura 41. Isotermas y distribución de poros para los carbonos RF1-900 y RF2-900.	78
Figura 42. Ilustración esquemática de posible estructura de carbono con los grupos funcionales identificados en los espectros de FTIR y Raman.	79
Figura 43. Espectros de FTIR para las resinas modificadas con diferente contenido de melamina (10, 30, 50, 70 y 90%).....	81
Figura 44. Esquema de la interacción vía puentes de hidrógeno, de acuerdo con el contenido de melamina. Adaptado de [99].	81
Figura 45. Representación ilustrada de la matriz resinosa RMF y sus principales grupos funcionales.	82
Figura 46. Espectro de FTIR de las resinas RAF.	84
Figura 47. RMN ¹³ C para la resina RF modificada con amitrol.	85
Figura 48. Esquema propuesto de un fragmento de la resina RAF conteniendo los principales grupos funcionales identificados en FTIR.	85
Figura 49. Termograma y derivada de la pérdida de masa para la resina RAF.	86
Figura 50. Caracterización térmica por DSC para la resina RAF.	87
Figura 51. Espectros de FTIR para los carbonos obtenidos a partir de resinas RMF.....	88
Figura 52. Difractogramas de los carbonos obtenidos a partir de resinas RMFs.	89

Figura 53. Espectros Raman de los carbonos obtenidos de resinas RMFs y su índice I_D/I_G	90
Figura 54. Relación entre forma de poro y perfil de histéresis en muestras según la IUPAC – imagen adaptada de [98].	91
Figura 55. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 en muestras de carbono MCMs (izquierda) y la distribución de tamaño de poros (derecha).	93
Figura 56. Espectros de los carbonos obtenidos de la resina RAF pirolizadas a 900 °C.	95
Figura 57. Esquema propuesto de la estructura molecular del carbono, conteniendo zonas gráficas sin defectos y zonas con defectos incluyendo carbonos con configuración tipo sp^3 y grupos funcionales, como amino, hidroxilos y carbonilos.	96
Figura 58. Difracción de Rayos-X de los carbonos obtenidos de la resina RF modificada con amitrol.....	97
Figura 59. Espectros Raman para las muestras de carbono obtenidos de la resina modificada con amitrol.	98
Figura 60. Perfiles de isotermas de adsorción/desorción de N_2 (izquierda) y distribución de poros por método BJH (derecha) de los carbonos MCAs.	99
Figura 61. Voltamperogramas cíclicos RF1-900 en 10 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0.1 M KCl a diferentes velocidades de barrido.	101
Figura 62. Comparativo de voltamperogramas cíclicos de los carbonos de las resinas modificadas con melamina, como comparativos RF1-900 y carbón comercial en 10 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0.1 M KCl a 20 mV/s.	102
Figura 63. Comparativo de voltamperogramas cíclicos de los carbonos de las resinas modificadas con melamina y RF1-900 como comparativo en 10 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0.1 M KCl a 20 mV/s.	103
Figura 64. Difractogramas de Rayos-X de los catalizadores de Pd soportados en MC- N_M a partir de resina modificada con melamina y el carbono no dopado RF1-900.	105
Figura 65. Imágenes de TEM (a y b), con patrón SAED (c) e histograma de tamaño de partícula (d) de Pd/RF1-900.	106
Figura 66. Imágenes de TEM (a y b), imagen de alta resolución y patrón SAED (c) e histograma de tamaño de partícula (d) de Pd/MCM10.	107
Figura 67. Imágenes de TEM (a y b), imagen de alta resolución y patrón SAED (c) e histograma de tamaño de partícula (d) de Pd/MCM50.	108

Figura 68. Imágenes de TEM (a y b), imagen de alta resolución y patrón SAED (c) e histograma de tamaño de partícula (d) de Pd/MCM90.	109
Figura 69. Difractogramas de Rayos-X de los catalizadores de Pd soportados en MCA a partir de resina modificada con amitrol.	110
Figura 70. Imágenes de TEM (a y b), imagen de alta resolución y patrón SAED (c) e histograma de tamaño de partícula (d) de Pd/MCA10.	111
Figura 71. Imágenes de TEM (a y b), imagen de alta resolución y patrón SAED (c) e histograma de tamaño de partícula (d) de Pd/MCM50.	112
Figura 72. Imágenes de TEM (a y b), imagen de alta resolución y patrón SAED (c) e histograma de tamaño de partícula (d) de Pd/MCM70.	113
Figura 73. Voltamperogramas cíclicos de los catalizadores de Pd soportados en MCM a partir de resina modificada con melamina 0.5M de HClO ₄ a 20 mV/s.	115
Figura 74. Voltamperometría cíclica en una reacción de electro-oxidación de ácido fórmico para el catalizador preparado del soporte catalítico comercial Pd/Vulcan y el sintetizado Pd/RF1-900, comparando el perfil catalítico y densidad de corriente normalizados con la cantidad de Pd.	117
Figura 75. a) Voltamperogramas cíclicos (pico anódico) de los catalizadores de Pd soportados en MCM a partir de resina modificada con melamina 0.5M de HClO ₄ a 20 mV/s; y b) densidad de corriente calculada.	118
Figura 76. Voltamperogramas cíclicos (pico anódico) respecto a la cantidad catalizador soportados en Vulcan, RF1-900 y MCMs en la electro-oxidación de 0.5M de HClO ₄ a 20 mV/s;.....	119
Figura 77. Valores de ECSA obtenidos de la prueba de AST de acuerdo con el número de ciclos.	120
Figura 78. Voltamperograma cíclico de los catalizadores de la serie RAF presentando el perfil de Pd metálico en medio ácido (0.5M de HClO ₄).	121
Figura 79. Perfil de electro-oxidación de ácido fórmico para los catalizadores Pd/MCA.	121
Figura 80. Voltamperograma en el paso de ida con detalle al potencial de inicio de reacción (E_{onset}) y los potenciales de pico.	122
Figura 81. Voltamperograma cíclico completo de los catalizadores Pd/MCA con corriente relativo a el área geométrica.....	123
Figura 82. Pérdida porcentual de ECSA para las muestras Pd/RAFs-900 en comparación con el catalizador sin dopaje Pd/RF1-900.	124

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de síntesis de las resinas poliméricas RF.....	57
Tabla 2. Condiciones de síntesis de las resinas poliméricas RMF.....	58
Tabla 3. Condiciones de síntesis de las resinas poliméricas RAF.	59
Tabla 4. Muestras preparadas en cada etapa del estudio y sus respectivas caracterizaciones.....	63
Tabla 5. Área superficial específica, volumen total de poros y diámetro de poro de las muestras carbonizadas	73
Tabla 6. Área superficial específica, volumen total de poros y diámetro de poro de las muestras carbonizadas a 900 °C.	78
Tabla 7. Datos y parámetros obtenidos a través de isothermas de adsorción/desorción de N ₂ , espectroscopía Raman, difracción de Rayos-X y análisis elemental de nitrógeno.	94
Tabla 8. Valores de área superficial, volumen total de poros, tamaño de poros, razón de intensidad I _D /I _G , distancia interplanar del plan (002) y contenido de nitrógeno de los carbonos obtenidos de la resina modificada con amitrol.....	100
Tabla 9. Área electroactiva de las muestras de carbono.....	104
Tabla 10. Tamaño promedio de cristalito de Pd de acuerdo con la ecuación de Scherrer y analizadas por micrografías de TEM y contenido de Pd determinada por SEM-EDS.....	114
Tabla 11. Parámetros electroquímicos para catalizadores de Pd sobre soportes MC, MCM y MCA durante valores FAOR y ECSA antes y después del análisis AST.	124

Glosario de términos y abreviaturas

CMK	Carbono Mesoporoso de Korea
DAFC	Celdas de Combustible de Alcohol Directo
DFAFC	Celda de Combustible de Ácido Fórmico Directo
FC	Celda de Combustible
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
NASA	Administración Nacional de la Aeronáutica y del Espacio
MC	Carbono Mesoporoso
MC-N	Carbono Mesoporoso dopado con Nitrógeno
MCA	MC-N proveniente de la resina modificada con amitrol
MCM	MC-N proveniente de la resina modificada con melamina
PEMFC	Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico
RF	Resorcinol-Formaldehído
RAF	Resorcinol-Amitrol-Formaldehído
RHE	Electrodo Reversible de Hidrógeno
RMF	Resorcinol-Melamina-Formaldehído
RRO	Reacción de Reducción de Oxígeno

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, los recientes avances tecnológicos y el aumento progresivo de la población mundial han generado una gran preocupación relacionada con las reservas de recursos disponibles, entre ellas la producción de alimentos y la generación de energía para abastecer toda cadena productiva [1]. En 1980 la tasa mundial de consumo energético era de 9 TW y de 15 TW en 2008, con un crecimiento anual del 1,9% al año. Con esta estimación, en 2030 el consumo de energía será de 22 TW [2]. Estos datos muestran los desafíos que se enfrentarán en un futuro cercano en relación con el suministro de energía.

Actualmente la generación de energía es mayoritariamente de origen fósil no renovable y después de la economía de bajo carbono las investigaciones para el desarrollo de fuentes alternativas se han intensificado en vista de la limitación de recursos, la generación de residuos y la emisión de CO₂ que las tradicionales presentan [3,4]. Entre estas, las de mayor desarrollo y aplicación están las energías solar y eólica. Otra de las tecnologías considerada como limpia debido a su baja emisión de contaminantes son las celdas de combustible, las cuales se caracterizan por una alta conversión energética con un amplio rango de potencia con aplicación factible en la sustitución de baterías en vehículos automotores y de baterías de litio en dispositivos electrónicos portátiles.

Las primeras celdas de combustible fueron empleadas por la NASA (*National Aeronautics and Space Agency*) en misiones al espacio, para la generación de energía y agua para abastecer los módulos. Es conocido que las celdas de combustible de membrana de intercambio iónico tipo PEM (*proton exchange membrane*) cuando se alimentan con hidrógeno y oxígeno generan agua como subproducto. Este tipo de tecnología es menos perjudicial para el medio ambiente y prácticamente no contribuye a la generación de CO₂. En el gráfico de la Figura 1 podemos percibir el relevante aumento de la investigación y publicaciones relacionadas con celdas de combustibles en las últimas dos décadas.

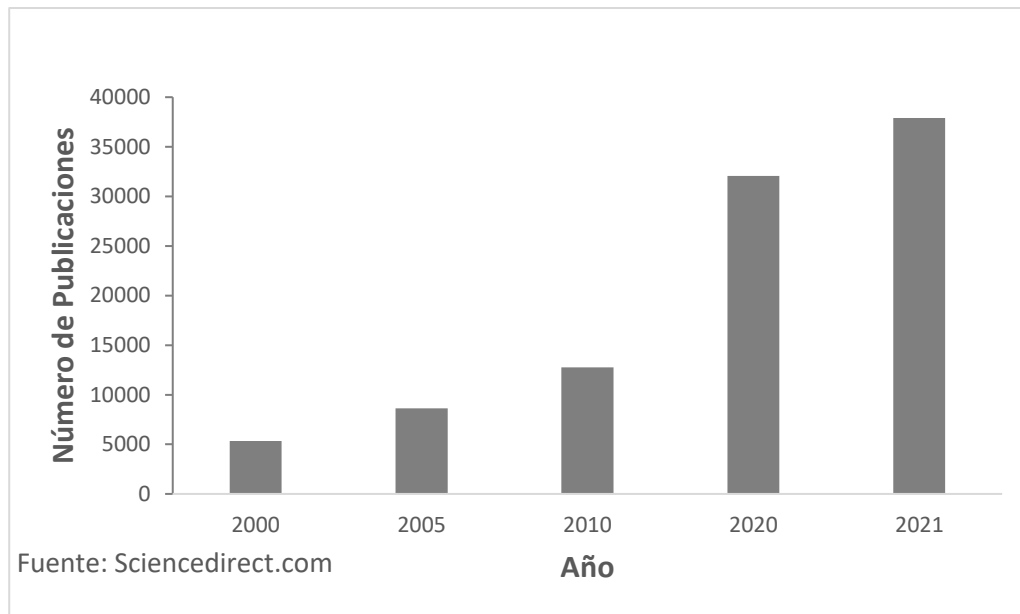


Figura 1. Aumento progresivo de publicaciones con el término "Fuel Cell" entre enero de 2000 y diciembre de 2021.

Las investigaciones en celdas de combustible se centran principalmente en optimizar el rendimiento de sus componentes, como el cátodo, el ánodo y el electrolito. El electrolito es responsable de llevar a cabo el intercambio iónico entre los electrodos y puede ser de naturaleza sólida, líquida o polimérica. Otro factor que afecta la aplicación de las celdas de combustible es el costo de dichos componentes. Ante ello se hace necesaria la búsqueda de materiales más eficientes, duraderos y económicos. Para los electrodos, la estrategia radica en los catalizadores y se consideran aspectos como: 1) reducción de costo mediante la disminución de carga de metal noble (por ejemplo, platino) sustituyendo con catalizadores bimetálicos, estructuras núcleo-coraza y catalizadores híbridos; y 2) mejorar la durabilidad de los catalizadores mediante aleaciones y soportes más estables.

Los materiales de carbono son los más frecuentemente utilizados como soportes catalíticos debido a sus características inertes y conductividad eléctrica, además de proporcionar propiedades electroquímicas importantes [5]. Entre los materiales de carbono podemos citar los nanotubos, grafito y grafeno que son ampliamente usados y estudiados. Los requisitos que un buen soporte debe tener son estabilidad química y electroquímica, ser capaces de conducir electricidad y alta área de superficie relacionada con su micro o nanoestructura. Las partículas de carbono son ampliamente empleadas con modificaciones en su estructura y composición, pudiendo presentar propiedades interesantes a un bajo costo.

Los materiales de carbono mesoporoso presentan elevadas áreas de superficie y pueden potencializar los efectos electrocatalíticos de electrodos en celdas de combustibles. Con base en ello, este estudio tiene por objetivo sintetizar nanoestructuras mesoporosas de carbono usando resinas poliméricas a base de resorcinol y formaldehído modificadas in situ con melamina y amitrol, generando carbonos dopados con heteroátomos de nitrógeno para actuar como soporte de Pd nanoparticulado produciendo catalizadores para aplicación en celdas de combustibles.

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES

2.1 CELDA DE COMBUSTIBLE (FC)

Las FCs son dispositivos electroquímicos, que convierten la energía química almacenada de un combustible en energía eléctrica, con alta eficiencia de conversión (40-50%). Dado que durante su operación no ocurre un proceso de combustión, las FCs tienen bajo impacto ambiental. El principio de operación de una FC es similar a las baterías, sin embargo, pueden operar de manera constante mientras el oxidante y el combustible sean alimentados al sistema.

En una FC tienen lugar reacciones electroquímicas de forma separada. Sobre un electrodo (ánodo) se lleva a cabo la oxidación de un combustible con lo que se generan iones y una serie de electrones que circulan por un circuito externo. En el otro electrodo (cátodo) tiene lugar de forma independiente al anterior, una reacción de reducción, de forma que el oxidante capta los electrones procedentes del circuito externo. Además, para que el sistema pueda funcionar de forma continua, debe darse el transporte de iones entre ambos electrodos a través de un electrolito que lo permita. Este electrolito debe impedir el flujo de electrones en su interior, para que el flujo de electrones se lleve a cabo solo a través del circuito externo.

La primera FC, fue desarrollada por William Grove en 1839, usando los conceptos de Nicholson y Carlisle para electrolisis del agua. Grove utilizó electrodos de platino, gases hidrógeno y oxígeno (descomponiendo el agua pasando una pequeña corriente eléctrica) como combustibles y una solución de ácido sulfúrico como electrolito. La corriente generada fue de 12 A y un voltaje de 1,8 V. El invento fue llamado "batería voltaica gaseosa" [6].

A partir de este desarrollo y considerando la necesidad de fuentes de energías estables y altamente eficientes para aplicaciones en el espacio, entre 1950 y 1960 se lograron avances importantes en las FC, las cuales poseían características específicas. De acuerdo a su operación, las FC se clasificaron con base a su temperatura de operación, como de baja, media y alta temperatura.

2.1.1 Clasificación de las celdas de combustible

Además de la temperatura de operación, las FC también pueden ser clasificadas de acuerdo a la naturaleza del electrolito utilizado y tipo de ion transportado. Los principales tipos se describen a continuación:

Celda de combustible alcalina (Alkaline Fuel Cell, AFC). La AFC utiliza KOH como electrolito para el transporte de iones de OH^- . Este tipo de celda, generalmente se utiliza en los sistemas espaciales, como los satélites. La temperatura de funcionamiento varía entre 50 y 200°C.

Celda de combustible de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC). Este tipo de celda emplea ácido fosfórico como electrolito por lo que suele ser más corrosiva que las del tipo alcalino, pero los ácidos débiles son excelentes para la operación en celda de combustible. Opera a temperaturas de aproximadamente 250°C. Su aplicación está dirigida hacia en vehículos y sistemas con potencia de 200kW.

Celda de combustible de carbonatos fundidos (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC). La MCFC utiliza carbonato fundido para el flujo de iones de CO_3^{2-} . Es empleado en sistemas de alta potencia. La temperatura de funcionamiento es alrededor de 650°C.

Celda de combustible de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC). La PEMFC utiliza un polímero sólido como electrolito para el transporte de los iones H^+ . El rango de temperatura de funcionamiento es de 30 a 100°C, siendo clasificada como una celda de baja temperatura y su aplicación está dirigida hacia vehículos automotores de baja potencia y estacionarias.

Celda de combustible de alcohol directo (Direct Alcohol Fuel Cell, DAFC). Ese tipo de celda emplea alcoholes directamente como combustible. Además, puede utilizar cualquier tipo de los electrolitos citados arriba, pero usualmente emplea una membrana polimérica. Opera en un rango de temperatura de 20 a 90°C y es utilizada en sistemas electrónicos portátiles, como por ejemplo, celulares, computadoras, entre otros [7].

Actualmente, las PEMFCs y las DAFCs son las que han tenido mayor desarrollo tecnológico, ambas están basadas en la tecnología de intercambio protónico (*PEM, proton exchange membrane*).

2.2 CELDAS PEMFC y DAFC

Las PEMFCs y las DAFCs son conocidas por ser celdas de combustible de baja temperatura de operación, que convierten eficientemente energía debido a sus características que difieren de las demás. Ambas emplean como electrolito un polímero sólido, conocido como Náfion[®], que consiste en un politetrafluoretileno sulfonado desarrollado por Du Pont. El Náfion[®] presenta buena estabilidad química y mecánica, es ácido y absorbe grandes cantidades de agua manteniéndose hidratada, lo cual es esencial como conductor iónico protónico [8].

Una PEMFC se conforma principalmente de un polo negativo (ánodo), donde se lleva a cabo la oxidación de un combustible, generalmente hidrógeno, un polo positivo (cátodo), donde se reduce el oxígeno y una membrana electrolítica que transporta protones, producto de la oxidación. Los electrones producidos en la oxidación son transportados hasta el cátodo por un circuito externo, siendo usados para generar trabajo eléctrico [2]. Una PEMFC típica está representada en la Figura 2.

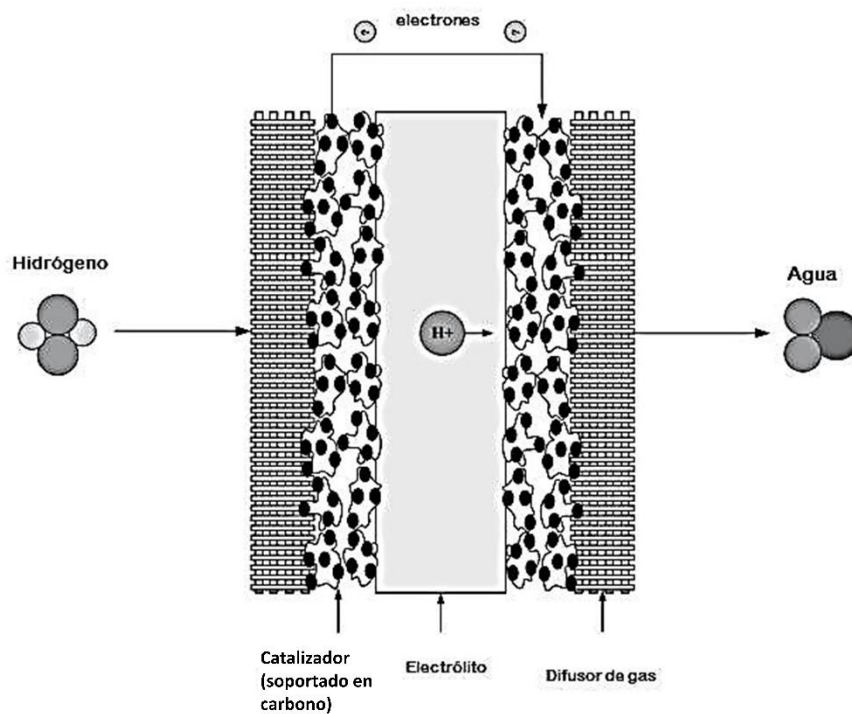
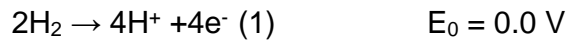
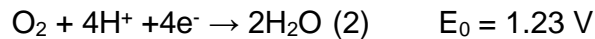


Figura 2. Esquema del principio de operación de una PEMFC (SPIEGEL, 2008)

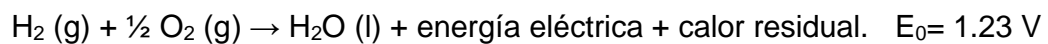
La corriente eléctrica proveniente de la descomposición del hidrógeno que ocurre en el ánodo, se esquematiza en la siguiente reacción:



E_0 es el potencial normal de la reacción, para el hidrógeno convencionalmente es estipulado como 0 por ser el par redox referencial. Los electrones generados pasan por un circuito externo hasta el cátodo y los protones por un electrolito, de la cual se combinan con oxígeno generando agua como producto, de acuerdo a la siguiente reacción:



Como reacción general se tiene:



Las PEMFC permanecieron como una curiosidad por casi un siglo, hasta que la NASA en 1960 la usó de forma práctica para el abastecimiento de energía en la misión APOLLO, posteriormente fueron utilizadas en un submarino en 1989 y por primera vez en un vehículo automotriz en 1993 [7]. Recientemente, el éxito de vehículos como el Toyota Mirai, alimentado eléctricamente por una PEMFC, demuestra que esta tecnología ha alcanzado los niveles de comercialización esperados durante muchos años [9] [10]. El interés en las FCs de todos los tipos, ha incrementado drásticamente debido a su alta eficiencia, la inexistencia de contaminantes gaseosos (SO_2 and NO_x), aunado a la simplicidad en su diseño. Por lo tanto, son consideradas una alternativa viable para sustituir a las baterías y a las máquinas de combustión interna.

Debido a los problemas relacionados con la producción, distribución, almacenamiento y compresión del hidrógeno gaseoso se ha propuesto el uso de moléculas orgánicas, particularmente alcoholes, como combustibles alternativos para PEMFC dando lugar a las celdas de combustible de alcohol directo (DAFC). Dos de las principales ventajas del uso de alcoholes en DAFC son: i) los problemas asociados a la distribución y almacenamiento son menores comparados con hidrogeno; ii) la alta densidad energética que los alcoholes poseen, puede ofrecer hasta 10 veces la densidad de energía de las baterías recargables; iii) tienen un diseño compacto.

Las celdas que utilizan metanol como combustible, son conocidas como celdas de combustible de metanol directo (DMFC). El principio de operación de una DMFC es esquematizado en la Figura 3.

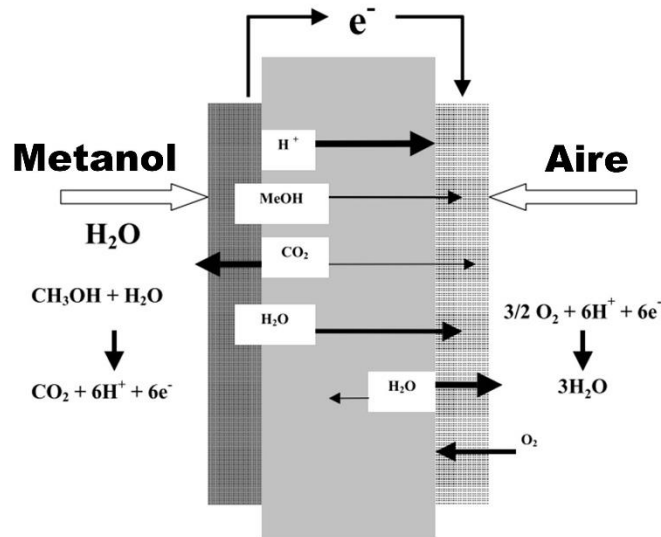
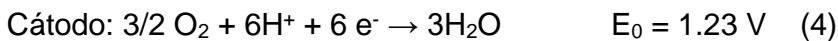
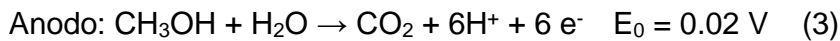


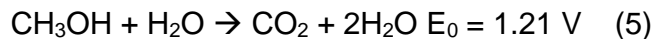
Figura 3. Principio de operación de una DMFC (Adaptada de [11]).

El metanol es alimentado directamente en el ánodo, donde ocurre la reacción de electro oxidación generando agua y CO_2 , como es ilustrado en las reacciones 3 y 4:

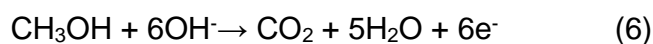


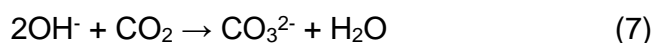
Los electrones generados en el ánodo son transportados a través del circuito externo para generar corriente eléctrica; mientras el oxidante (oxígeno o aire) alimentado en el cátodo, reacciona con los protones transportados a través de la membrana y los electrones provenientes del circuito externo para formar agua. Lo que hace interesante a las DMFC, desde el punto de vista de ingeniería, es que la reacción de electro-oxidación libera 6 electrones, lo que deriva en una elevada densidad de corriente.

Como reacción global se tiene:



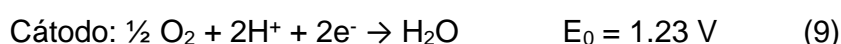
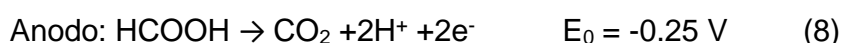
En medio alcalino la reacción (5) en el ánodo se da por la electrólisis del metanol en CO_2 liberando también 6 electrones. El CO_2 inevitablemente reacciona con el ion OH^- formando carbonatos demostrado en la reacción (7).





Los iones OH^- forman parte de la reacción de electro-oxidación del metanol como agente principiante. La especie iónica en cuestión es adsorbida en la superficie del metal nanoparticulado formando agua como subproducto al extraer el hidrógeno de la molécula del metanol [11,12].

Comparado con el metanol, las celdas de combustible que utilizan ácido fórmico (DFAFC) poseen mayor potencial a circuito abierto ~ 1.48 V. El esquema de una DFAFC es muy similar al de una DMFC (mostrado en la figura anterior). Durante la reacción de electro-oxidación de ácido fórmico (FAO) se liberan dos electrones por molécula de ácido fórmico en el ánodo; mientras tanto, en el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO), a través de una reacción de 4 electrones. Las reacciones anódica, catódica y global que tienen lugar en una celda DFAFC se muestran a continuación:



Como reacción global se tiene:



Si bien las DMFC poseen grandes ventajas, tienen algunos problemas técnicos, como la baja conversión de la reacción de electro-oxidación del combustible que afecta el potencial generado, así como la formación de intermediarios no deseados (como CO) que al adsorberse fuertemente sobre el catalizador (Pt) bloquean su superficie.

2.2.1 Electro-oxidación de Metanol (MOR) sobre Pt

Durante los últimos 30 años, el desarrollo de las DMFCs ha ido relativamente despacio y aún no ha logrado alcanzar el nivel de madurez esperado debido principalmente a dos barreras técnicas: 1) la baja cinética catalítica de la oxidación del metanol, y 2) el paso de metanol del ánodo hacia el cátodo por la membrana (crossover), ocasionando la despolarización del electrodo del cátodo. El desarrollo de la tecnología portátil hizo que el interés en las DMFC aumentara, enfocándose principalmente en la búsqueda de mejores membranas electrolíticas, catalizadores

y en el entendimiento de los mecanismos en la electro-oxidación del metanol [11,13,14].

Los antecedentes de catalizadores para la MOR datan de 1965, cuando se comenzó a evaluar el rol de metales nobles (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) y sus aleaciones en la oxidación anódica del hidrógeno y su correlación con la actividad catalítica para esta reacción; así como la fuerza de entalpia de adsorción del hidrogeno sobre estos metales en electrólito alcalino y ácido en PEMFCs. En el caso de los metales en medio alcalino (KOH, 5 M), Pt seguido de los metales Pd, Ru, Rh, Ir y Os fueron los mejores para catalizar la oxidación de hidrógeno. En el electrolito ácido (H_2SO_4 , 2,5 M) el metal que tuvo mejor desempeño fue el Os [15].

La oxidación anódica de metanol sobre Pt puede llevarse a cabo mediante la oxidación completa a CO_2 o bien mediante la oxidación incompleta con la formación de intermediarios de reacción tales como HCHO, HCOOH y CO_{ad} . Los cuales son irreversiblemente adsorbidos sobre la superficie del catalizador. El CO_{ad} es el adsorbato más estable de todos los intermediarios metanólicos formados y conduce a la desactivación de la superficie de Pt a bajos sobrepotenciales ($E < 0.5$ V vs RHE) y a temperaturas superiores a $60^\circ C$, afectando la densidad de potencia de la DMFC. Con base a esto se ha propuesto un mecanismo dual, donde los mecanismos directo e indirecto para la completa oxidación de metanol son considerados. El esquema de reacción es mostrado en la Figura 4.

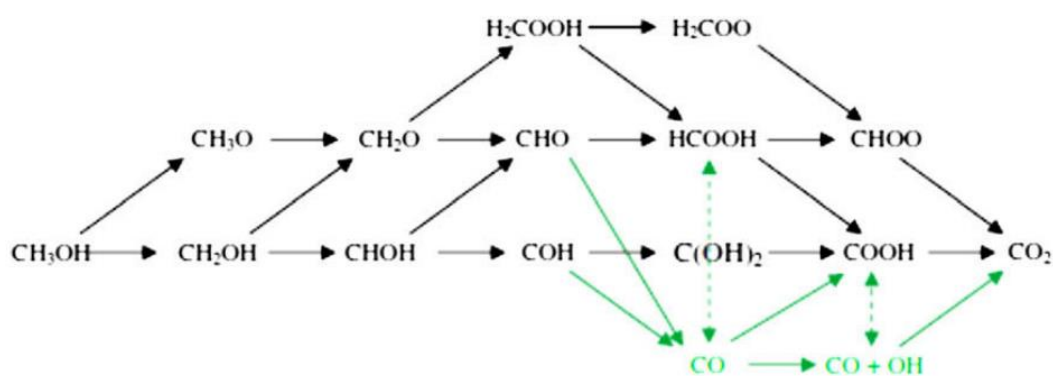


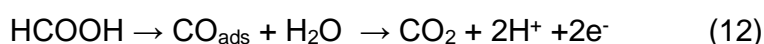
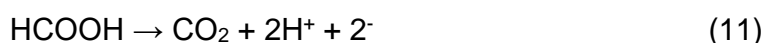
Figura 4. Ilustración esquemática del mecanismo de oxidación de metanol [12].

La vía directa sugiere que la oxidación procede sin la formación de CO_{ad} o intermediarios solubles como HCHO o HCOOH; mientras que la vía indirecta se lleva a cabo mediante la formación de CO_{ad} mediante una serie de etapas de deshidrogenación y su posterior oxidación hasta CO_2 .

Por otro lado, las aleaciones basadas en Pt, como PtRu, han demostrado excelentes resultados en H₂SO₄ en comparación con otras aleaciones [15]. El Pt generalmente está vinculado con el rutenio para desempeñar mayor durabilidad, debido al problema de envenenamiento en las celdas del tipo DMFC. Como se mencionó anteriormente, el acoplamiento de las moléculas CO en los sitios activos del platino, producto de la oxidación indirecta del metanol, disminuye su actividad catalítica. El rutenio actúa en la aleación, mediante la adsorción de la especie OH, la cual promueve la oxidación de CO en CO₂, permitiendo así la liberación de los sitios activos en la superficie del platino para repetir el ciclo de oxidación [5,16,17]. El descubrimiento de la aleación binaria de PtRu desempeñó un papel importante en las DMFCs. Uno de los retos es precisamente el desarrollo de catalizadores que inhiban el envenenamiento de Pt por CO y que además incrementen la velocidad de reacción durante la MOR.

2.2.2 Electro-oxidación de ácido fórmico (FAOR) sobre Pd

El mecanismo FAOR sobre Pt puede producirse principalmente por dos rutas: la primera involucra la deshidrogenación del HCOOH para generar CO₂ sin reacciones intermedias, como en la reacción (11). La segunda, una reacción donde se produce CO adsorbido (CO_{ads}) como intermediario de reacción, que a su vez se oxida para formar CO₂ expresado en la ecuación (12).



En las DFAFCs, la vía 1 es la deseada para mejorar su eficiencia y evitar la presencia de CO_{ads} que puede despolarizar al catalizador en el ánodo. En la literatura, diversos estudios han demostrado que los catalizadores basados en Pd promueven el mecanismo vía directa [18,19].

Aunque las DMFCs y las DFAFCs presentan grandes ventajas para la generación de potencia en dispositivos portátiles, todavía presentan desafíos para que sean implementadas de forma efectiva, siendo el principal factor el costo de sus componentes. Las investigaciones de las celdas de combustible intentan sustituir el material electrolito Nafion® por un material polimérico de menor costo que mantenga las asignaciones que el actual electrolito presenta. Otro componente que es continuamente mejorado son los catalizadores, que sufren degradación por los

soportes utilizados y además son constituidos de metales nobles que poseen escasez en su forma natural y alto costo. La búsqueda de nuevos materiales para soporte de nanopartículas de Pt o Pd, forma parte de las investigaciones actuales, con la finalidad de dar mayor estabilidad y mejorar la dispersión de los metales nobles, potenciando la reacción electroquímica y pudiendo así disminuir la cantidad de carga de metal noble usada actualmente.

2.3 COMPONENTES DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

Los constituyentes básicos de una celda de combustible tipo PEMFC consisten en colectores de corriente, difusores de gas, capas catalíticas (ánodo y cátodo) y una membrana conductora de iones (Figura 5).

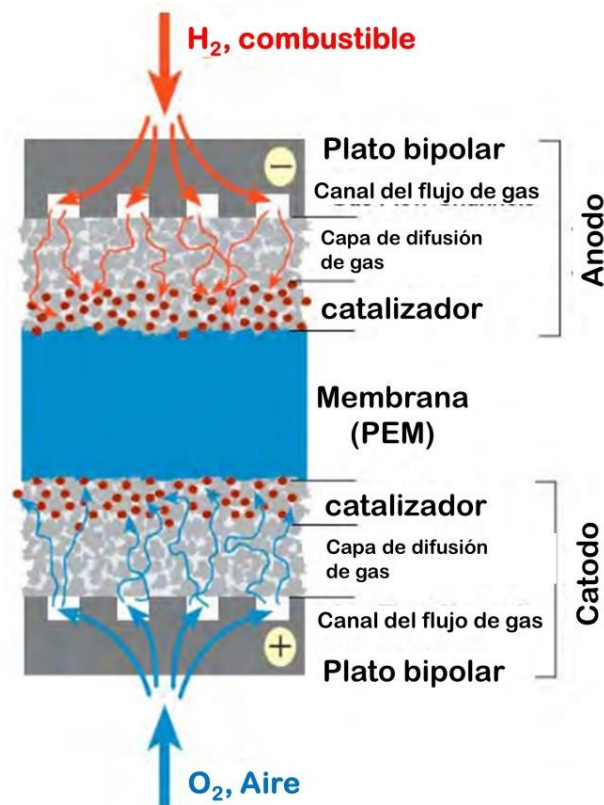


Figura 5. Representación esquemática de los componentes de una PEMFC [11].

2.3.1 Plato Bipolar

Una sola celda genera un voltaje de aproximadamente 0.7 V, y para que produzca una corriente útil es necesario conectar varias celdas en serie (Figura 6). Este conjunto se llama "apilamiento" o "stack", y para que sea posible la unión de las celdas en serie es necesario usar un plato bipolar que une el borde del ánodo

con el borde del cátodo de la siguiente celda, y así sucesivamente. Una de las funciones del plato bipolar es conectar eléctricamente las celdas y por lo tanto necesita ser un buen conductor de corriente. La placa bipolar también actúa como alimentador de combustible para los electrodos anódico y el catódico. El tipo de combustible dependerá del tipo de la celda. Aunque se debe hacer una buena conexión eléctrica entre los dos electrodos, los dos suministros de gas deben estar estrictamente separados. Otras características de los platos bipolares son que deben ser impermeables a los gases de reacción, inertes químicamente, buenos conductores de calor, lo suficientemente delgado para minimizar el volumen y peso [8,11,20].

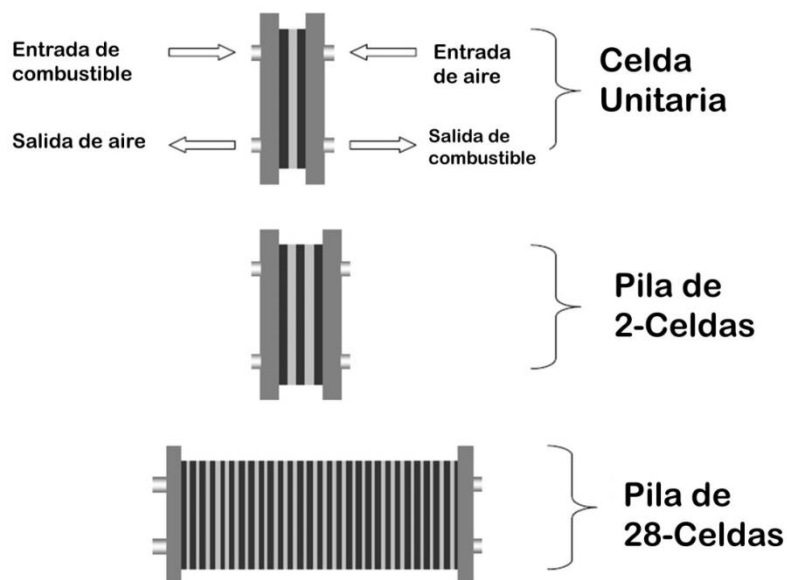


Figura 6. Representación de una pila o “stack” montada desde una sola celda [11].

2.3.2 Capa de difusión de gas

Son fabricados a partir de materiales porosos con espesor que varía de 100 a 300 μm y tienen la finalidad de soportar estructuralmente las capas de catalizador, y distribuir los reactantes hacia las capas de catalizador. Además son los responsables del transporte de agua y de electrones en la capa de catalizador a la placa bipolar en el ánodo y de la placa bipolar a la capa de catalizador en el lado del cátodo, así como de la remoción de calor de las capas de catalizador [11].

2.3.3 Membrana de intercambio protónico (PEM)

La primera PEM, conocida también como membrana de electrolito polimérico, fue desarrollada por General Electric en 1960 para aplicaciones de la NASA. Una PEM debe presentar propiedades de conductividad protónica alta, ser química y mecánicamente estable. La membrana queda entre los electrodos (ánodo y cátodo) y permite el paso de iones generados en la reacción de oxidación en la capa catalítica del ánodo. El sistema ánodo-electrolito-cátodo forma un sólo conjunto y muy delgado, que se conecta en serie a otro sistema como éste por medio de la placa bipolar. La PEM ejecuta la misma función de las soluciones ácidas comunes en las demás celdas de combustible. La ventaja es que la membrana electrolítica funciona a bajas temperaturas, teniendo un inicio de operación más rápido y por su espesor delgado proporciona celdas de menor volumen. Las membranas de este tipo se aplican generalmente en las celdas PEMFC y DAFC [8].

Los polímeros electrolitos en PEMFC y DAFC son polímeros fluorados sulfonados. El politetrafluoroetileno sulfonado (Nafion®) es una modificación del polietileno, en el cual los hidrógenos son sustituidos por flúor, dando lugar así un tetrafluoroetileno. Después de la sulfonación, el polímero adquiere un grupo sulfona SO_3^- acoplado iónicamente en la cadena polimérica. El resultado final de todas estas características se llama *ionómero*. La parte fluorada es hidrofóbica y la parte sulfonada es hidrofílica. Esto implica tener regiones hidrofílicas en un material sustancialmente hidrofóbico resultando características y propiedades interesantes.

Las regiones hidrofílicas alrededor de los grupos de cadenas laterales sulfonadas pueden conducir a la absorción de grandes cantidades de agua, atrayendo los iones de H^+ débilmente al grupo SO_3^- y así siendo capaces de moverse. Esto crea lo que es esencialmente un ácido diluido [7,8].

2.3.4 Electrodo

Básicamente el electrodo es una capa catalítica delgada localizada entre las capas difusoras y la membrana, tanto en el ánodo como en el cátodo. Los electrodos están formados por un material carbonoso altamente poroso (con alta superficie específica) en el cual se soportan las partículas del catalizador homogéneamente distribuidas. En los centros activos del catalizador es donde se producen las reacciones electroquímicas del ánodo y del cátodo. Cuanto mayor sea el área de contacto entre el catalizador y el soporte, mayor número de reacciones podrán producirse simultáneamente. Los electrodos en conjunto con la membrana, son los

elementos de mayor relevancia en las PEMFC y DAFC, ya que su buen funcionamiento promoverá que el voltaje efectivo obtenido sea más alto.

Un catalizador es un elemento que promueve y acelera una reacción química y que no se consume. La Figura 7 muestra las etapas principales de una reacción catalizada. Primero ocurre la adsorción de los reactivos A y B en la superficie del catalizador que a su vez promueve la reacción formando un producto P que luego se separa de la superficie del catalizador estando disponible para generar otra reacción [21].

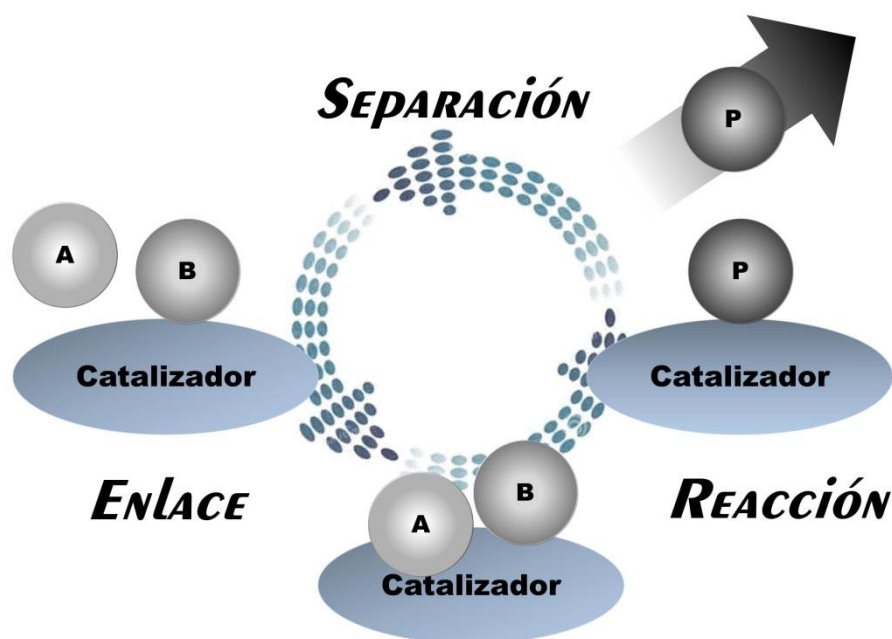


Figura 7. Representación esquemática de las etapas de reacción de un catalizador. Los reactivos de acoplamiento al catalizador promueven la reacción de unión entre los componentes y se separan posteriormente.

Una reacción catalizada es acelerada debido a la disminución de la energía potencial (Figura 8). Cuando los elementos A y B realizan la unión química con el catalizador de forma espontánea, es un proceso exotérmico que disminuye la energía libre. De esta forma la energía de activación asociada a la reacción entre A y B es menor que cuando no es catalizada. Los reactivos A y B reaccionan todavía acoplados sobre la superficie del catalizador, formando el producto P.

Un catalizador puede ser un átomo, una molécula, una enzima, etc. Una reacción catalítica se distingue en homogénea (cuando el catalizador y el reactivo están en la misma fase) o en heterogénea (un catalizador sólido cataliza una sustancia líquida o gaseosa).

Una catálisis heterogénea ocurre en superficies de sólidos, que cuando no son porosos no ocurre la permeación de los reactantes al catalizador. Por ser una reacción superficial, las partículas del catalizador son de magnitud nanométrica y soportadas en materiales de alta área de superficie e inertes con buena estabilidad química y térmica.

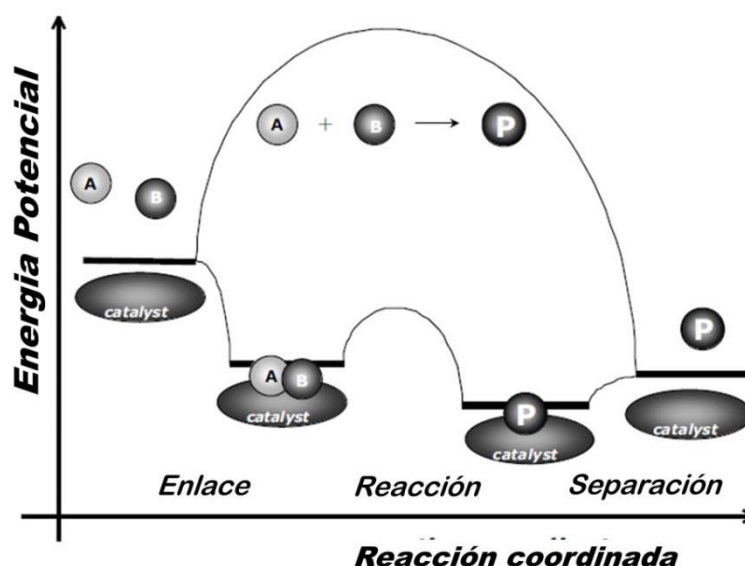


Figura 8. Diagrama de energía potencial de una reacción catalítica heterogénea (adaptada de [21]).

Un buen catalizador en PEMFC y DAFC debe poseer características tales como ser conductor eléctrico, buena interacción con el ionómero, estabilidad con los reactivos, productos y con el electrolito. Estas propiedades dependen en gran medida de la interacción generada entre el catalizador y el material de soporte.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE ELECTRO CATALIZADORES POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

2.4.1 Voltamperometría cíclica

La electroquímica permite la evaluación de fenómenos que asocian un efecto químico con un efecto eléctrico. Los dispositivos como baterías, sensores y celdas de combustible son objetos de estudio en esta ciencia, donde se pueden medir datos termodinámicos y cinéticos mediante técnicas electroquímicas [22]. De las técnicas disponibles en electroquímica, la voltamperometría cíclica (CV) es la más utilizada ya que pueda proporcionar información cualitativa y cuantitativa de forma rápida y

sencilla. También se pueden observar las características termodinámicas y cinéticas de una reacción [23].

En un experimento electroquímico de CV se aplica un barrido de potencial controlado mediante la observación de la respuesta en corriente. El tipo de onda triangular genera un ciclo. El potencial aumenta hasta el límite impuesto (E_f) y luego cambia de dirección volviendo al potencial inicial (E_i). Este barrido hace que las especies electroquímicamente activas se oxiden y se reduzcan, si el sistema es reversible [24]. Una configuración de esta técnica es utilizar una celda con tres electrodos, siendo: electrodo de referencia (RE), electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE) y electrodo de trabajo (WE). El electrodo de trabajo es polarizado por un potencióstato/galvanostato, que hace el barrido de potencial hacia adelante (sentido catódico o positivo de potencial) y hacia atrás (sentido anódico o negativo de potencial) en un electrolito determinado.

El electrodo de platino, por ejemplo, ha sido ampliamente estudiado por voltamperometría cíclica en medio ácido y alcalino. A partir del voltamperograma generado, se pueden identificar distintos picos de corriente en diferentes regiones, que dependen de la exposición de los planos cristalinos del metal. El perfil electroquímico de paladio es similar al de platino, así siendo posible identificar 3 distintas regiones, como se ilustra en la Figura 9: (I) adsorción/desorción de hidrógeno a un potencial cercano de 0 V relativo al potencial estándar de hidrógeno (RHE), (II) región de la doble capa entre 0.3 - 0.7 V y (III) formación y reducción de hidróxidos sobre la superficie del catalizador metálico en una región de 0.6 - 0.8 V.

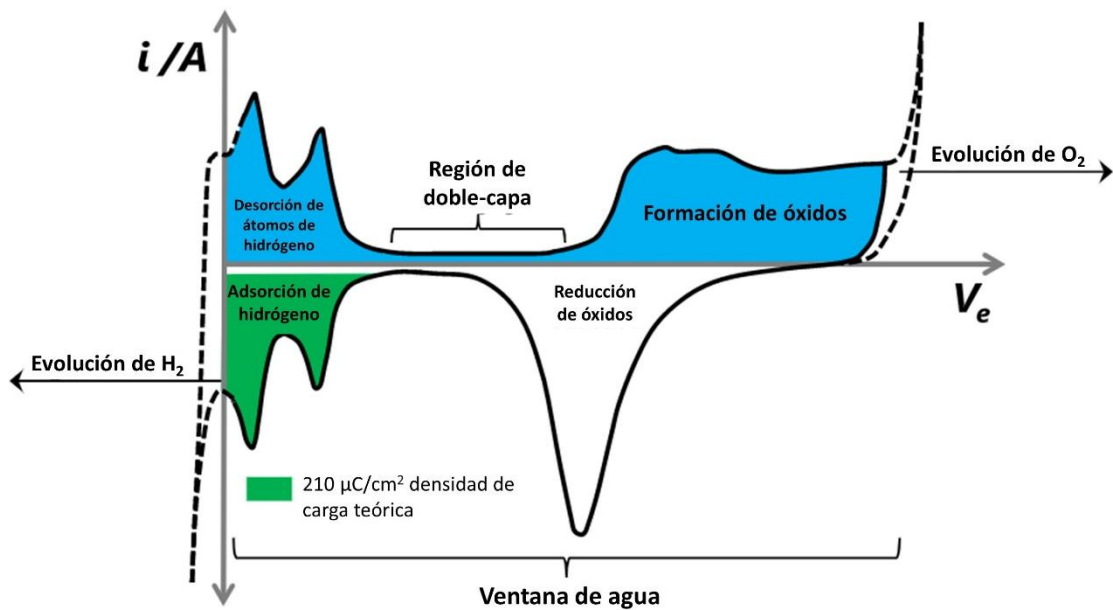


Figura 9. Típico CV de un electrodo de Pt/C. En las regiones se observa la adsorción/desorción de hidrógeno, la región de doble capa y la región de formación de óxidos. La línea sólida representa la corriente $i(V_e)$ y la línea punteada muestra la evolución del hidrógeno y del oxígeno en los extremos del voltamperograma cíclico. El área azul por encima de la línea cero de corriente es aproximadamente la misma que la debajo. El área verde tiene una constante teórica de densidad de carga de $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, que se utiliza para determinar el valor del área superficial electroquímicamente activa (ECSA). Entre los dos extremos, generalmente se le conoce como la "ventana de agua" en la comunidad de prótesis neurales. (adaptado de [25]).

2.4.2 Área Superficial Electroquímicamente Activa (ECSA)

El área superficial electroquímicamente activa (ECSA) es una propiedad crítica que describe y posibilita la comparación entre catalizadores permitiendo de esta manera evaluar su eficiencia [26]. El valor de ECSA indica la cantidad de sitios activos en la superficie del catalizador, útiles en un proceso de reacción y puede ser obtenido determinando la cantidad de hidrógeno adsorbido en el electrodo de trabajo. La cantidad de H_2 adsorbido en la superficie del catalizador considerando la densidad de área superficial atómica del metal, que obedece la siguiente ecuación[27]:

$$ECSA = \frac{n_a N_A}{d_m} \quad (1)$$

Donde n_a es la cantidad de H_2 adsorbido en monocapa, N_A es el número de Avogadro y d_m es la superficie de la densidad atómica, que vale $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ para el platino [27]. La cantidad de H_2 adsorbido/desorbido n_a está relacionada con la cantidad de carga generada (Q_m) y la constante de Faraday (F) como expresado en la ecuación siguiente:

$$n_a = \frac{Q_m}{F} \quad (2)$$

Sustituyendo n_a en la primera ecuación tenemos una nueva expresión para ECSA, donde Q_m es la carga asociada a los hidrógenos adsorbidos sobre el metal. El número de Avogadro (N_A) dividido entre la constante de Faraday (F) resulta en el valor de carga fundamental del electrón ($N_A/F = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} = e$, resultando en la siguiente ecuación:

$$ECSA = \frac{Q_m N_A}{d_m F} = \frac{Q_m}{e d_m} \quad (3)$$

La expresión $e d_m$ es una constante ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C} * 1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} = 0.210 \text{ C/cm}$). La carga Q_m puede ser determinada a través de la integral del área bajo la curva en la región I (0 y 0.250 V RHE) del voltamperograma cíclico y dividiendo la ecuación entre la cantidad de metal en el catalizador tenemos la ecuación usualmente utilizada para calcular el valor de ECSA:

$$ECSA \left[\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right] = \frac{Q_m \left[\frac{\text{mC}}{\text{cm}^2} \right]}{0.210 \left[\frac{\text{mC}}{\text{cm}^2} \right] L \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right]} \quad (4)$$

2.5 SOPORTES CATALÍTICOS

El soporte catalítico es un sustrato responsable de contener las partículas que realizan las reacciones catalíticas. La función que el soporte debe ejercer es mantener íntegras las partículas catalíticas, que en general son nanopartículas metálicas, además de auxiliar en el proceso electroquímico facilitando el flujo de electrones que se generan. Después de que las partículas de catalizador se enlazan covalentemente al soporte, pueden sufrir modificaciones en su carácter electrónico [28].

Existen diversos tipos de soportes usados actualmente para aplicaciones diversas y el carbono presenta mayores ventajas, tales como una mayor facilidad de recubrimiento y relativa estabilidad química [21]. Desde las décadas de los 90's, los materiales compuestos de carbono incluyendo el carbono Vulcan o carbón negro, carbón activado y carbón grafitado fueron los soportes más ampliamente utilizado para Pt nanoparticulado en PEMFCs y DAFCs. Posteriormente, se han estudiado y evaluado diferentes materiales de carbono. Estos nuevos materiales de carbono pueden presentar diferencias tanto en su conformación estructural, como en el caso de los nanotubos, como también en su textura de poros, por ejemplo los carbonos mesoporosos [28].

Se ha demostrado que las propiedades físicas y texturales del soporte influyen la actividad electroquímica de los catalizadores base-Pt (Pt/C) o base-Pd (Pd/C), teniendo un efecto en el tamaño de partícula, morfología, distribución de tamaño, dispersión y estabilidad. Además, debido a que las partículas son enlazadas al soporte, las interacciones generadas pueden influenciar potencialmente la actividad catalítica del metal debido a los cambios en la estructura electrónica derivado de estas interacciones.

En este contexto, para PEMFCs y DAFCs un soporte de carbono debe cumplir con las siguientes características específicas: i) elevada área superficial, para lograr alta dispersión de las nanopartículas, dado que la capacidad de un catalizador depende del incremento en su actividad catalítica en función del área superficial de reacción; ii) adecuada estructura de poro, para promover la difusión de los reactantes y productos, y particularmente una estructura mesoporosa interconectada y uniforme es preferida; iii) elevada conductividad eléctrica para promover que los electrones sean transferidos fácilmente; iv) resistencia a la corrosión, es decir, estabilidad química y electroquímica en electrolitos ácidos y alcalinos, ya que la oxidación del soporte puede afectar el desempeño y estabilidad de los catalizadores base-Pt, especialmente en el cátodo, donde la reacción de reducción de oxígeno se lleva a cabo a un potencial cercano a los de oxidación del carbono. En la siguiente sección serán abordadas las principales características de los soportes de carbono que han sido considerados para catalizadores en PEMFCs y DAFCs.

2.5.1 Negro de humo y Carbono activado

Ambos son materiales sólidos amorfos. El negro de humo es caracterizado por presentar una estructura de grafito desordenada con espaciamentos indefinidos entre las capas. Las partículas del negro de humo son aglomerados de capas planas de carbono, de las cuales internamente son más desordenados que la parte externa. Químicamente la parte interna, es más reactiva y tiene menor densidad. El carbón negro es básicamente compuesto de 99% carbono, con trazas de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre, que determinan la reactividad del material como un todo. Su producción se hace mediante combustión parcial o pirólisis de hidrocarburos líquidos o gaseosos [29]. Este es el soporte más ampliamente utilizado en PEMFC y DMFC, conocido comercialmente como Vulcan XC-72.

El carbono activado es diferenciado por presentar pequeños poros, que varían de 0.1 a 10 nm, y que le proporciona gran área superficial pudiendo sobrepasar los 1000 m²/g. Para la producción de carbón activado, se utilizan materias primas de bajo costo, como madera, cáscaras de nueces, coque, etc. El precursor utilizado para su obtención modifica las características de porosidad del carbón activado. Los derivados de madera poseen macroporos (poros > 50nm), los de coque adquieren mesoporos (2 a 50 nm) y cáscaras de nuez microporos (<2nm) [29].

2.5.2 Grafito

El grafito es un alótropo del carbono, cristalino y es la forma más estable del carbono. Se caracteriza por una sucesión de capas planas y ordenadas de carbono hexagonal. Con ciertas modificaciones, el grafito puede servir de soporte catalítico en celda de combustible, típicamente del tipo PEMFC [5].

2.5.3 Grafeno

El Grafeno es un material planar 2D de un átomo de espesor, formado por carbono con configuración electrónica tipo sp². Es fundamental para la formación de otros alótropos del carbono, como el fullereno y el nanotubo de carbono. El grafeno es considerado un soporte potencial para ambos catalizadores metálicos y no metálicos, debido a sus características de alta área superficial, requisito para una buena dispersión de las partículas catalizadoras, estabilidad térmica y conductividad eléctrica. Además, el grafeno puede ser modificado químicamente para potenciar y obtener características adicionales, pudiendo ser aplicadas en celdas de combustible, almacenamiento de energía, supercapacitores y baterías [5].

2.5.4 Nanotubos de carbono

Su forma tubular los hace únicos entre las tantas formas de carbono existentes. Además, su alta área superficial, estabilidad química y conductividad electrónica lo convierten en una alternativa interesante como soporte catalítico en celda de combustible. Son cilindros sin fisuras de redes de carbono hexagonales y pueden presentar una pared única o multiparedes. Básicamente el nanotubo de carbono es una hoja de grafeno enrollada en forma de tubo [28,30].

2.5.5 Carbono Mesoporoso

Los soportes que presentan porosidad poseen mayor área de superficie, sin embargo, los conformados por microporos, como es el caso del Vulcan XC-72, se ha observado que la eficiencia electrocatalítica disminuye por limitaciones de difusión de las especies químicas que son electro-oxidados. El carbono mesoporoso, en particular con tamaño de poro > 20 nm como el carbono mesoporoso ordenado (OMC), nanotubos de carbono (NTC), *nanocuernos* de Carbono (CNH) y Carbono Xerogel o Aeroxeles [28] han demostrado mejorar el rendimiento de catalizadores en FC, debido a la alta dispersión de Pt, proporcionando mayor área de superficie del catalizador y facilitando la difusión de especies y como consecuencia mayor eficiencia catalítica.

En 1989 ya existían estudios de materiales nanoporosos, como el aerogel, criogel y xerogel, introducidos por Pekala y colaboradores donde se empleaban resinas de resorcinol-formaldehído [31]. A mediados de 1999 surgió el carbono mesoporoso ordenado (OMC) despertando gran interés por las propiedades únicas presentadas como electrodos [32]. Existen diferentes tipos de carbono mesoporoso, siendo los MCKs (Carbono Mesoporoso de Korea) el más conocido, incluyendo en esta clase los MCK-3 y MCK-5 que utilizan SBA-15 como molde rígido; los MCK-1 y MCK-4 que emplean como molde el MCM-48 y finalmente el MCK-2 que emplea el SBA-1, todos los moldes mencionados son estructuras mesoporosas de sílice [33].

El CMK-3 fue el primer reporte de una mesoestructura obtenido mediante de réplica del SBA-15, caracterizado por una estructura hexagonal ordenada, presentando un área de superficie de ~ 1500 m²/g y poros entre 3 y 8 nm, con presencia de microporos. El tamaño de los poros permitió la difusión del combustible, sin embargo no facilitó el contacto entre el ionómero y las partículas de platino, ya que éstas tenían un tamaño superior al de los poros del soporte, inviabilizando la aplicación en celdas de combustible [28]. Aunque el CMK-3 presenta algunas desventajas, algunas modificaciones en el tamaño de poro podrían promover mayor eficiencia del catalizador. Dado que el material se sintetiza usando SBA-15, además de la calcinación a altas temperaturas en el rango de 850 - 900°C se requiere la remoción del soporte que en ocasiones no es tan eficiente.

Una alternativa a esta síntesis es utilizar moldes a base de resinas poliméricas con surfactantes, permitiendo construir poros definidos y la carbonización a temperaturas relativamente más bajas, disminuyendo el gasto energético. En DMFC y DFAFC el MC ha mostrado un excelente desempeño como soporte de

nanopartículas de Pt y Pd en comparación con el carbón Vulcan XC-72. Según una investigación de Cazares-Ávila y su equipo, las nanopartículas de Pd-Co muestran una mayor eficiencia en la electro-oxidación de ácido fórmico cuando se utilizan soportes de carbono con mesoporos ordenados en comparación con los nanotubos de carbono. Esto se evidencia en los valores más elevados de corriente observados en las pruebas realizadas [34]. El incremento en el desempeño como catalizadores (Pt/MC y Pd/MC) para la oxidación de alcoholes y reducción del oxígeno se ha atribuido a una mejor difusión de las especies a través de su estructura mesoporosa y la facilidad de transferencia de electrones durante las reacciones electroquímicas [35].

En 2016 Morales-Acosta y colaboradores investigaron las propiedades de OMC sintetizados través de resinas RF como soportes catalíticos para Pt, actuando en electro-oxidación de diversos alcoholes direccionados para celdas de combustibles. Observaron que los OMCs desempeñaron un menor *on-set* de potencial en la electro-oxidación y mayor pico anódico de reacción debido al ordenamiento de poros demostrando ser materiales competitivos con los comerciales e incluso a materiales como los nanotubos de carbono [36].

Aunque se ha demostrado su potencial de aplicación como material de soporte de catalizadores, aún continúan los esfuerzos para mejorar sus propiedades, las cuales dependen del método de síntesis y modificación.

2.5.6 Materiales Mesoporosos

La IUPAC clasifica los poros de un material en microporosos (<2nm), mesoporosos (2-50 nm) y macroporosos (> 50 nm) [37]. Originalmente el primer método de obtención de un material mesoporoso ordenado fue en una patente en 1971, pero los científicos de la época no pudieron establecer con precisión las características increíbles de su producto por falta de técnicas analíticas [38]. Dos décadas más tarde, investigadores de la Corporación Mobil Oil desarrollaron un material similar. El MCM-41 formaba parte de una generación de nanopartículas de sílice mesoporosa. Las características del MCM-41 mostraban un material con mesoporos hexagonales altamente ordenados y con orientación unidireccional, como se presenta en la Figura 10a. Junto a esa clase de materiales mesoporosos también estaban los MCM-48 (cúbico, Figura 10b) y MCM-50 (lamelar, Figura 10c) [39–41].

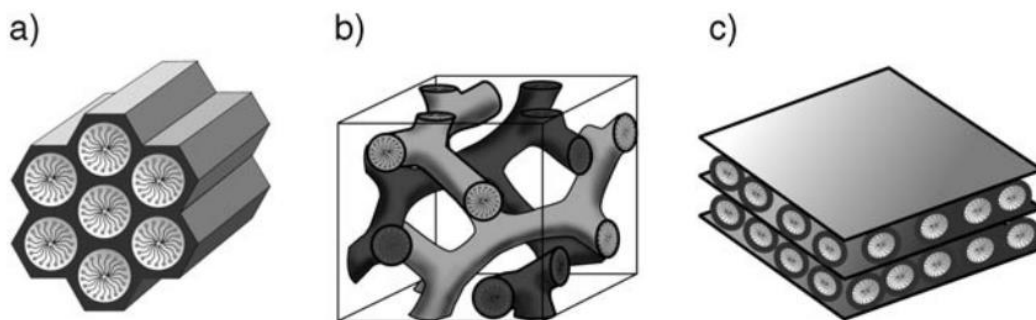


Figura 10. Estructuras mesoporosas de sílice comunes a) MCM-41 b) MCM-48 c) MCM-50.

2.5 SINTESIS DE CARBONO MESOPOROSO (MC)

Los materiales de MC han sido ampliamente estudiados debido a sus múltiples aplicaciones potenciales que van desde la separación y adsorción, catálisis, electroquímica hasta el almacenamiento de energía. Sus excelentes propiedades controlables distinguen a los MC de los materiales de carbono tradicionales en la ruta sintética, área de superficie específica y canales ajustables, incluso en las propiedades interfaciales. Para sintetizar MC hay dos principales métodos reportados en literatura:

1) Método de plantilla dura o *Nanocasting*. Consiste en usar nanosílice mesoporosa, en especial los SBA-15, como molde rígido poroso conocido también como *hard template*. Una resina orgánica o precursor de carbono debe infiltrarse y polimerizarse alrededor del *hard template*, seguido de una etapa de carbonización. Posteriormente el molde es retirado y la estructura resultante es una réplica de la matriz de sílice utilizada.

La Figura 11 ilustra el procedimiento para la obtención de MC mediante *nanocasting*. Se puede observar la estructura mesoporosa de la sílice, que posteriormente es rellena por el precursor orgánico, que polimeriza formando un nanocompuesto. Posteriormente, el nanocompuesto es carbonizado y finalmente el molde es removido través de soluciones de ácido fluorhídrico. En la Figura 11a está representada la estructura del SBA-15, que genera una estructura hexagonal de la cual el OMC es obtenido. Esta estructura de carbono mesoporosa es conocida como MCK-3. En la Figura 11b se muestra la estructura cúbica del MCM-48 que genera el MC conocido de MCK-1.

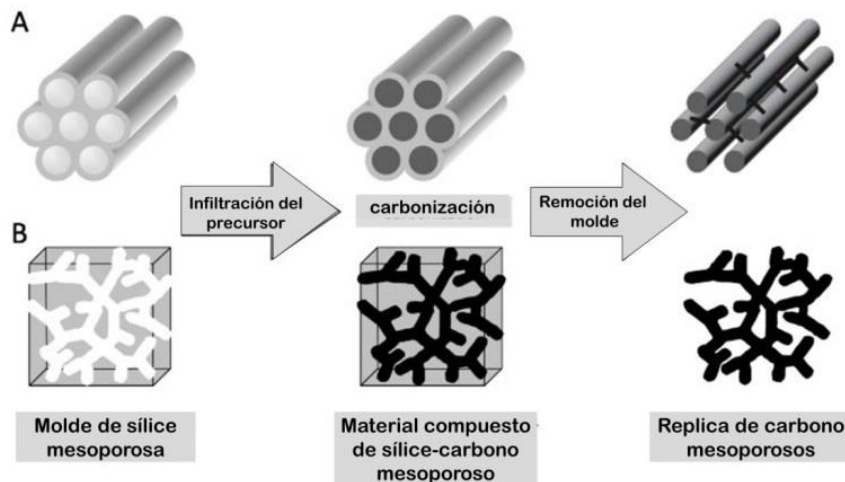


Figura 11. Ilustración de la síntesis de OMC por método template: (A) estructura hexagonal MCK-3 (B) estructura cúbica MCK-1 [42].

2) Auto-ensamblaje (*Self-assembly*). En este método un surfactante actúa como direccionador de poros siendo un modelo flexible (*soft template*), donde la resina polimeriza alrededor de la micela formada. En este caso el surfactante es removido mediante carbonización.

En la Figura 12 está representado el modelo de auto ensamblaje, donde el surfactante genera un agregado auto ensamblado con el resorcinol y formaldehído, generando una polimerización alrededor de las micelas. Este método, ofrece mayores ventajas que el método de *nanocasting*, ya que el MC puede ser obtenido con un menor número de etapas. Además, se puede tener un mejor control en la reacción y manipularla para la obtención de materiales de carbono con una estructura abierta con morfología y tamaño de poro deseados, dependiendo de la aplicación. La primera estructura mesoporosa de carbono fue sintetizada usando un surfactante iónico.

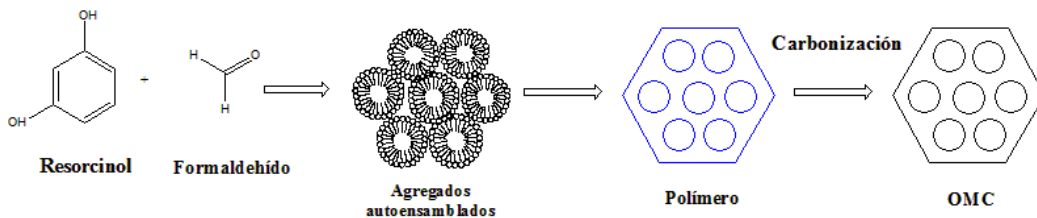


Figura 12. Descripción esquemática de la ruta de modelo flexible para síntesis de OMC usando resorcinol-formaldehído como fuente de carbono (adaptada de [42]).

La mayoría de los surfactantes utilizados para la preparación de materiales mesoporosos son del tipo aniónico, pero recientemente el uso de surfactantes no

iónicos es cada vez mayor, como en el caso de los copolímeros. Los copolímeros tribloque simétricos, como el poli(óxido de etileno) - poli(óxido propílico) - poli(óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO) conocido como Pluronic®, frecuentemente usados para producir estructuras de la sílice SBA-15 [43,44].

Las interacciones electrostáticas entre las cargas positivas del surfactante y las cargas negativas de silicato forman un compuesto orgánico-inorgánico. Además, el tamaño de los mesoporos es controlado por el tamaño de la cadena alquílica de la parte hidrofóbica del surfactante. Las cadenas anchas y anillos aromáticos resultan en poros de mayor tamaño [41,45].

El surfactante P123 y el F127 son los dos surfactantes más conocidos de la familia Pluronic diferenciándose apenas por la cantidad de repetición de los bloques PEO y PPO (representadas en la Figura 13 como *a* y *b*, respectivamente), donde el PEO es la cadena hidrofílica y el núcleo constituido por PPO es la parte hidrofóbica. La relación de tamaños entre las cadenas hidrofílica e hidrofóbica determinan la geometría micelar del surfactante. El P123 posee una cadena hidrofílica $a = 20$ e hidrofóbica $b = 70$, teniendo la cadena hidrofóbica más larga que la hidrofílica.

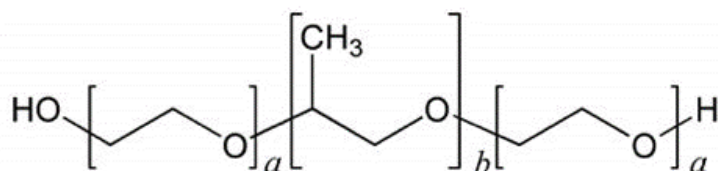


Figura 13. Representación molecular del copolímero tribloque Pluronic.

El F127 contiene $a = 100$ y $b = 65$, por lo tanto, es muy adecuado para reacciones en medio acuoso, por ejemplo, en la síntesis de Resorcinol-Formaldehído. Dicha configuración molecular más hidrofílica también proporciona una mejor interacción entre los hidroxilos del resorcinol y el grupo éter de la cadena PEO, propiciando el autoensamblaje entre monómero-surfactante, como se puede observar en una representación en la Figura 14.

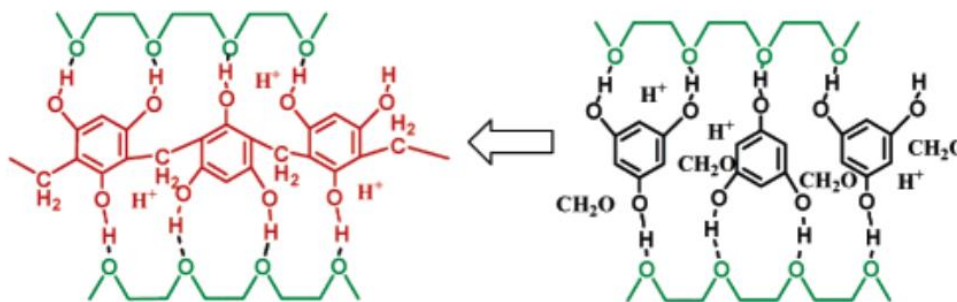


Figura 14. Ilustración de la interacción entre hidroxilos del resorcinol y el grupo éter del surfactante través de puentes de hidrógeno [46].

La reacción de polimerización entre Resorcinol y Formaldehído en fase acuosa, en presencia de copolímeros en bloque, es la reacción más estudiada para la obtención de MC. El mecanismo involucra las reacciones de adición y polimerización vía policondensación, donde el pH influye la obtención de un polímero altamente entrecruzado con estructura ordenada. Además, del pH otras variables como la cantidad de precursor, tiempo y temperatura de carbonización; así como las condiciones de tratamiento térmico determinaran las características finales del material. El mecanismo de reacción para la formación de RF es abordado a continuación.

2.6 MECANISMO DE REACCIÓN ENTRE RESORCINOL Y FORMALDEHÍDO

El resorcinol es un monómero trifuncional, que tiene varios sinónimos en la nomenclatura química (meta-dihidroxi-benceno, 1,3-dihidroxi-benceno, 1,3-bencenodiol y 3-hidroxifenol) y su estructura puede ser representada como en la Figura 15.

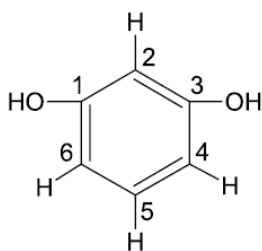


Figura 15. Estructura química del resorcinol ($C_6H_6O_2$).

La molécula de resorcinol tiene dos hidroxilos en la posición meta del anillo bencénico proporcionando su reactividad. Los hidrógenos adyacentes a los hidroxilos son reactivos y en esta configuración se tienen 3 hidrógenos (2, 4 y 6)

aptos para reaccionar. El hidrógeno 5 prácticamente es inerte, estando en una posición más estable.

La resina de resorcinol-formaldehído (RF), catalizada por carbonato de sodio, fue primeramente estudiada por Pekala y colaboradores en 1989 [47,48]. El producto resultante de la carbonización es comúnmente llamado como gel de carbono, el cual es tratado térmicamente para la obtención de carbono mesoporoso. El proceso sol-gel de la resina RF es más conveniente desde el punto de vista químico, pues permite que se controle la textura, composición, homogeneidad y propiedades estructurales de los materiales resultantes controlando el pH, concentración y la proporción de los reactantes, así como la temperatura de carbonización [49].

El RF se clasifica como una resina fenólica, también como la resina de fenol-formaldehído (bakelita), que fue el primer polímero comercial y por la similitud con RF se utiliza para explicar el mecanismo de reacción entre el resorcinol y el formaldehído. Aunque el primer aerogel sintetizado ha sido de resina RF, hay también algunos derivados de fenol-formaldehído y se nombra como *resol* basado en la presencia de metileno éter ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$) o metileno ($-\text{CH}_2-$) [50,51].

2.6.1 Policondensación del RF

El mecanismo de reacción que Pekala utilizó para la síntesis de aerogeles orgánicos era muy similar a la reacción que involucra la formación de sol-gel en compuestos inorgánicos. El mecanismo de síntesis consiste en una polimerización por condensación catalizada en medio básico o ácido.

Cuando la reacción se da en medio básico, ocurre la desprotonación del resorcinol alterando la densidad electrónica en las regiones adyacentes de los hidroxilos, generando un intermediario reactivo para reaccionar con el carbonilo del formaldehído ocasionando la hidroximetilación (adición del $-\text{CH}_2\text{OH}$), como es establecido en la Figura 16.

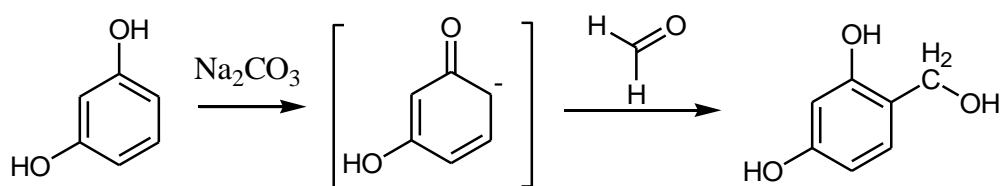


Figura 16. Resorcinol en medio básico generando el intermediario reactivo.

Con el formaldehído en exceso, el resorcinol hidroximetilado ocurre la dihidroximelación. El medio básico deprotona el resorcinol hidroximetilado generando una especie estable y reactiva, que reacciona con una molécula de resorcinol formando una unión metileno estable, como es ilustrado en la Figura 17.

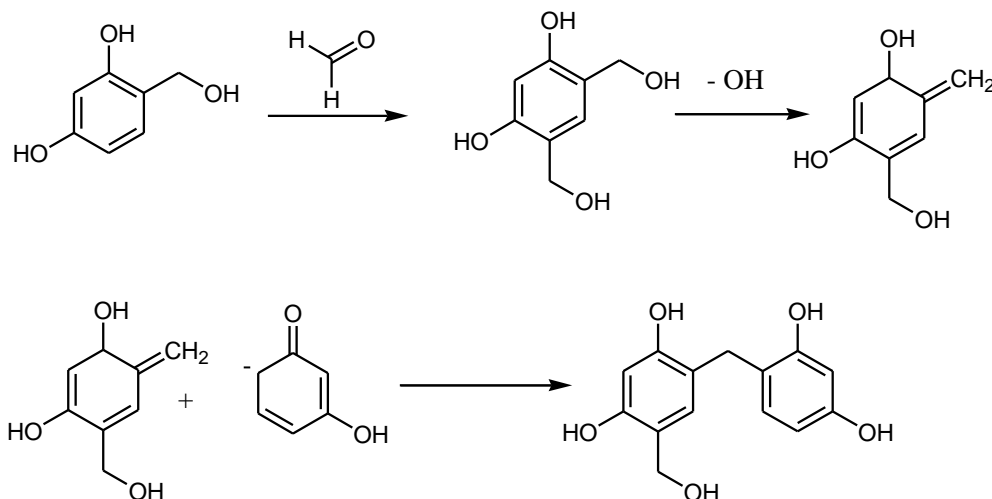


Figura 17. Hidroximetilación y formación de la unión metileno estable entre dos monómeros de resorcinol.

En la Figura 18 se muestra una red intercomunicada de las moléculas de resorcinol, formando la resina polimérica. Además, los sitios 2, 4 y 6 del resorcinol son más reactivos que los del fenol, pudiendo prolongar el entrecruzamiento hasta que todos los sitios activos estén reaccionados [50].

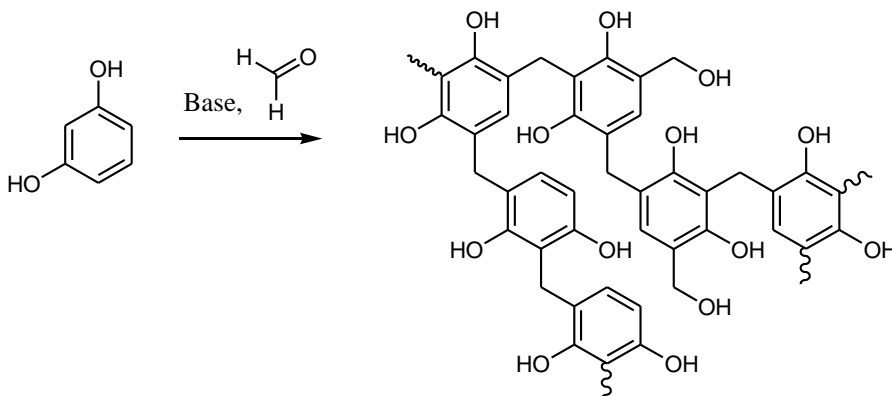


Figura 18. Formación de la red entrecruzada de resorcinol.

La reacción catalizada en medio ácido ocurre mediante la protonación del formaldehído, seguido del ataque nucleofílico en el resorcinol, produciendo la hidroximetilación como es presentado en la Figura 19.

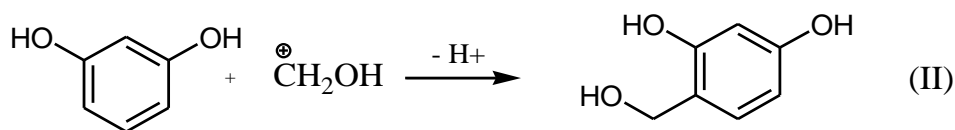
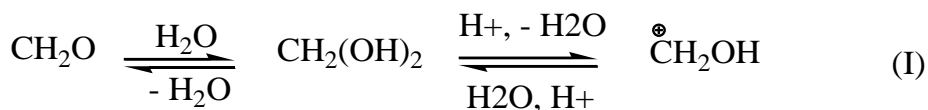


Figura 19. Sustitución nucleofílica del formaldehído formando hidroximetilación en el resorcinol.

En medio ácido, ocurre la protonación del grupo hidroximetil generando una especie inestable y reactiva (III) que promueve la unión metilénica con otra molécula de resorcinol (IV), que forma una red entrecruzada (V) como es mostrado en la Figura 20 [50].

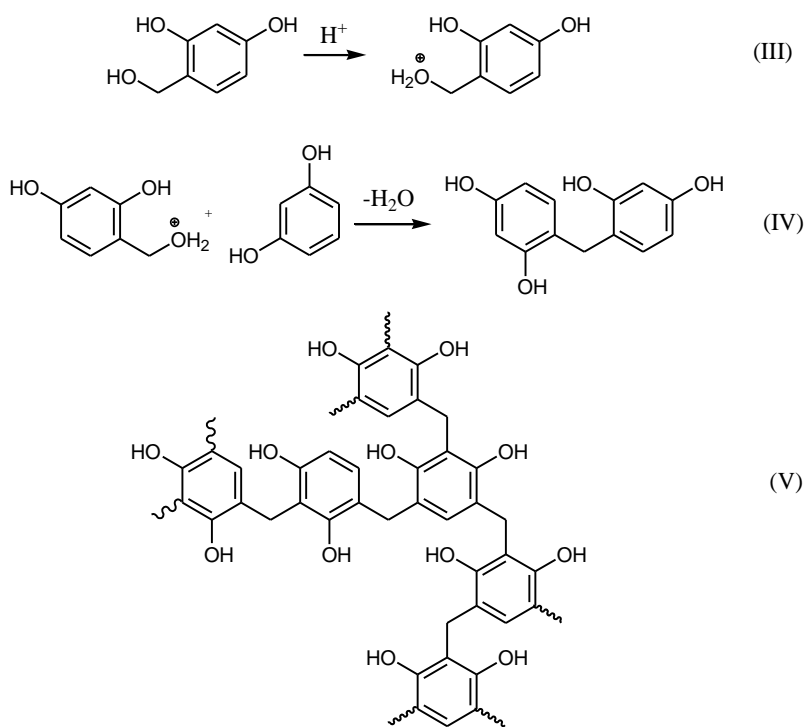


Figura 20. Enlace metilénico y formación de la red entrecruzada de resorcinol.

La resina RF fue desarrollada fundamentalmente para generar una clase de material orgánico, que poseía baja densidad y área superficial muy elevada, siendo muy estudiados y aplicados como aislantes térmicos y como soportes catalíticos.

2.6.2 Secado

Después de que el gel se forma, los pasos siguientes para la obtención de un MC son secado y la carbonización. Cuando el gel se seca por evaporación convencional se clasifica como xerogel. Este proceso de secado se conoce como

subcrítico, es más barato y más sencillo. Cuando el gel es secado supercríticamente es clasificado como aerogel teniendo propiedades distintas, evidenciando que el proceso de secado del gel cambia las propiedades finales del material [52].

2.6.3 Carbonización y activación

Después del secado del gel, la siguiente etapa es carbonizar, usualmente en atmósfera inerte de nitrógeno para obtener una red de carbono altamente porosa. Esta etapa se realiza para adquirir un material de puro carbono, eliminando óxidos remanentes e hidrógeno, el proceso de carbonización se lleva a cabo a altas temperaturas que pueden variar de 600 a 2100°C.

La pirólisis a temperaturas muy altas puede afectar el área de superficie, pudiéndose ocasionar colapsos en la estructura mesoporosa y por lo tanto afectar propiedades electroquímicas. Sin embargo, tiempos más largos en la temperatura de carbonización, puede aumentar el contenido de carbono grafitico y por lo tanto mejorar las características electroquímicas [52].

La activación ocurre a una temperatura elevada por períodos largos bajo atmósfera de CO₂ afectando en la microestructura del gel de carbono [49]. Otra forma de activación es emplear soluciones ácidas que añadan grupos hidroxilos en la superficie del carbono poroso, aumentando tanto la capacitancia electroquímica de la doble capa como también la adsorción de CO₂ [49,52].

2.7 DOPAJE DE MC CON NITRÓGENO

En los últimos años los materiales de carbono dopados están siendo ampliamente estudiados para distintos campos como en catálisis materiales funcionales y en conversión y almacenamiento de energía entre otros. En los materiales de carbono las propiedades fisicoquímicas pueden ser mejoradas, lo que les permite que puedan ser usados en un amplio rango de aplicaciones. El uso de estos materiales como soporte de catalizadores nanoparticulados se ha observado que modifica las propiedades hidrofílicas y contribuye a mejorar la dispersión de las nanopartículas sobre la superficie del soporte. Entre los heteroátomos utilizados para el dopaje se pueden mencionar el azufre (S), fósforo (P), el oxígeno (O) y el nitrógeno (N). Particularmente, el nitrógeno en la red de carbono se considera el más promisorio ya que su radio atómico es similar y posee más electrones de valencia que los átomos de carbono, facilitando la unión con la matriz de carbono

mientras se mantiene la estructura original. Como resultado del dopaje con N las propiedades fisicoquímicas del material, como la estabilidad térmica, la acidez, la basicidad, la humectabilidad mejoran significativamente, además de que la adición de N introduce electrones adicionales en el material, afectando la densidad de carga y la distribución de electrones en la estructura del material [53–55]. Esto último debido a la formación de sitios defectuosos en la estructura del carbono, aumenta la movilidad de electrones en el material a través del efecto de conjugación. Cuando se usa como soporte de nanopartículas de metales de transición la dispersión y la estabilidad de las especies de metales de transición en el soporte de carbono se mejora significativamente y como resultado se ha observado un efecto sinérgico entre el soporte y el sitio activo metálico, mejorando aún más el rendimiento como catalizador. En el caso de las reacciones electroquímicas en celdas de combustible, se ha reportado que los materiales de carbono dopado con heteroátomos promueven un aumento en la conductividad eléctrica, así como en el desempeño catalítico de catalizadores de Pt durante las reacciones de oxidación de H₂ o alcoholes y en la RRO, además de que la estabilidad electroquímica también mejora significativamente [56][57].

Además, los átomos de nitrógeno pueden aumentar significativamente la dispersión y la estabilidad de las especies de metales de transición en el soporte de carbono y fortalecer el efecto sinérgico entre el soporte y el sitio activo metálico, mejorando aún más el rendimiento catalítico del catalizado.

Además de la conductividad eléctrica, en algunos casos también la capacitancia específica del material que es dopado aumenta [54,58–60]. Han sido preparados esferas de carbono dopadas con nitrógeno empleando dopamina como precursor de carbono y nitrógeno y un copolímero de bloque de alto peso molecular. Zhai y colaboradores, por ejemplo, prepararon esferas porosas de carbono dopadas con nitrógeno utilizando polianilina como fuente de carbono y nitrógeno [61].

El carbono mesoporoso (MC) dopado con nitrógeno fue sintetizado en 2014 por Yu y colaboradores, mediante la modificación de la resina resorcinol- formaldehído (RF) con melamina, como precursor de nitrógeno, en un proceso de autoensamblaje con el surfactante Pluronic F127 produciendo un material con excelentes propiedades texturales y elevada área de superficie (583–631 m²/g) con tamaño de poros uniformes. El estudio indicó que la presencia de N dejó el material más

hidrofílico mejorando la capacidad de adsorción utilizando CO₂ como molécula de estudio [62].

El proceso de dopado de MC puede realizarse mediante un postratamiento en atmosfera rica en N (NH₃, N₂/NH₂•); o bien mediante el dopaje *in-situ* a través de la copolimerización de alguna resina en presencia de un precursor con N en su estructura. En el primer caso, el dopaje se realiza en la etapa de carbonización añadiendo amoníaco en atmosfera de aire, proporcionando una atmósfera oxidativa. En estas condiciones el amoníaco se convierte en radicales reactivos (NH• o NH₂•) que se incorporan en la matriz de carbono llegando a valores bajo de contenido de N alrededor de 1% [63][64].

En estrategias de dopaje *in-situ*, se utilizan compuestos moleculares insertados o mezclados como carga en la resina polimérica. Algunos de esos precursores son urea, oxalato de amonio y guanina [65][66][67], etc. En el caso de resinas del tipo RF, se puede remplazar parcialmente el monómero resorcinol por un precursor polimerizable, como la melamina o urea sirviendo de precursores de N. Posteriormente la resina pasa por una etapa de pirólisis sin la necesidad de una atmósfera rica en compuestos amoníacos. Para esta metodología el contenido de %N reportado está alrededor de 3%, pudiendo llegar hasta valores próximos de 8% dependiendo de las condiciones de pirólisis [60,63,68].

La molécula de melamina (Figura 21) puede reaccionar con formaldehído en un proceso similar al del resorcinol y puede generar una estructura entrecruzada con el resorcinol [54].

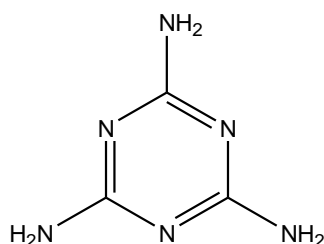


Figura 21. Estructura molecular de la melamina.

En una primera etapa, la melamina es hidroximetilada para reaccionar posteriormente con el resorcinol formando una red entrecruzada, debido a sus aminas reactivas, con regiones ricas en nitrógeno en la cadena polimérica. El mecanismo y la estructura final del polímero entrecruzado son representados en la Figura 22 [69].

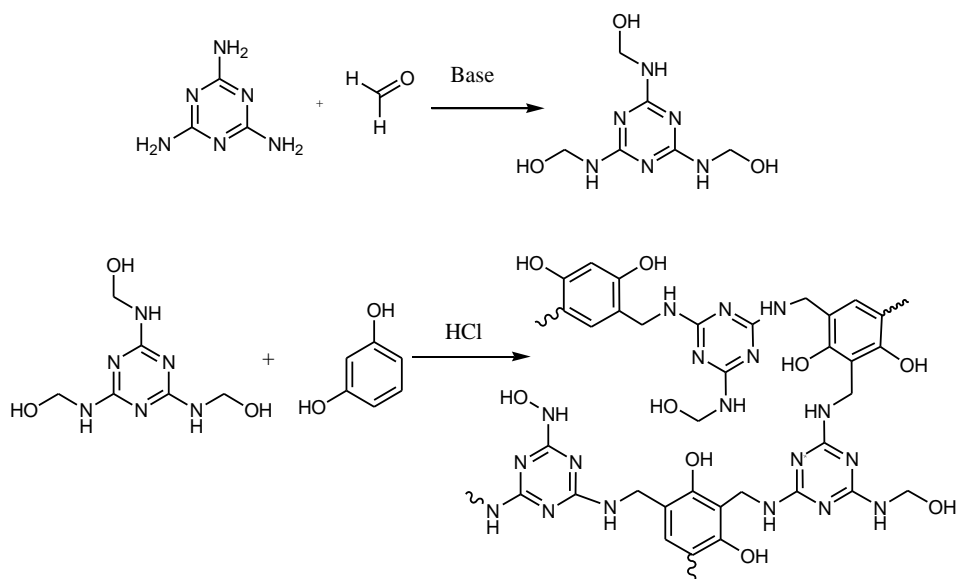


Figura 22. Mecanismo y estructura del resorcinol-melamina-formaldehído.

El efecto de la melamina en la modificación de resinas RF para obtener carbono xerogel, fue estudiado por Lu y colaboradores en 2018 [54] para aplicaciones como supercapacitores. Se observó que el incremento de melamina ocasiona mayores niveles de defectos en la microestructura y perjudica el desempeño del capacitor. Concluyeron que el material con mejor uniformidad de poros presentó el mejor resultado.

En la Figura 23 está representada la molécula del amitrol, una sustancia conocida por su uso como herbicida. Recientemente el amitrol fue estudiado por Sánchez-Padilla y colaboradores como agente dopante en grafeno en un proceso de post dopaje, y evaluados como catalizador para la reducción de oxígeno (RRO), consiguiendo elevados niveles de N dopante, alrededor de 10% y promoviendo reacciones de alta densidad de corriente con un mecanismo vía directa de 4 electrones, el mismo mecanismo que llevan a cabo los catalizadores basados en Pt [70].

El entramado de la estructura de amitrol rica en nitrógeno puede servir como agente dopante *in situ*, así como la melamina, para modificar resinas RF. El amitrol puede reaccionar con el formaldehído de manera similar a la melamina, para su hidroximetilación a través del grupo amino (-NH₂) que posteriormente reacciona con el resorcinol acoplado en su estructura. Las etapas de reacción entre amitrol en una resina tipo resorcinol-formaldehído para la obtención de MC-N aún no han sido reportadas en la literatura y es una de las propuestas de este trabajo.

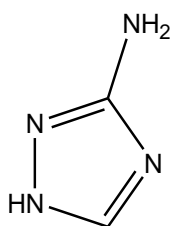


Figura 23. Estructura química del amitrol.

Considerando los antecedentes descritos, en este trabajo se propone utilizar amitrol como agente dopante *in-situ* para resinas tipo RF pudiendo servir como alternativa para generar carbono mesoporoso dopado con heteroátomos de N para usarlo como soporte de Pd nanoparticulados y posteriormente ser evaluados en la reacción de oxidación de ácido fórmico.

2.8 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

La síntesis de electrocatalizadores juega un papel crucial en el desarrollo e implementación de las celdas de combustible. Se han utilizado diversos métodos con el propósito de obtener nanopartículas (NPs) homogéneamente dispersas sobre un soporte adecuado, con morfologías y distribución de tamaño específicos. Estas características tienen un efecto importante sobre el desempeño de los electrocatalizadores en PEMFC y DAFC.

Entre los métodos químicos basados en soluciones, el método de poliol es uno de los más ampliamente utilizados para la síntesis de NPs metálicas bien dispersas y con distribución homogénea de tamaño de partícula. Se utiliza como disolvente un alcohol que también actúa como un agente reductor. Los solventes utilizados son comúnmente alcoholes, que contiene múltiples grupos hidroxilo, los α -dioles tales como el 1-2-etanodiol (EG), 1,2- propanodiol (propilenglicol), o los éteres de glicoles como dietilenglicol, trietilenglicol. El EG es el más utilizado en la síntesis de NPs ya que puede reducir a los iones de los metales nobles para formar NPs metálicas, tales como, Pt, Pd, Au, Ag, Co, Ni y Ru.

La síntesis por este método ocurre mediante la disolución progresiva o total del precursor metálico (en general una sal). La formación de la nueva fase en la solución deriva en un proceso de dos pasos; la nucleación y el crecimiento de la partícula. La nucleación se forma por adiciones individuales de los iones de la solución. Posteriormente continúa el proceso de crecimiento de forma espontánea, donde los

núcleos formados aumentan su tamaño. Ambos procesos definen las características de la partícula como la morfología y tamaño de la partícula que depende de la velocidad de reacción. Las características finales de las NPs dependen de la naturaleza y concentración del precursor, pH de la solución, así como la velocidad de adición del agente reductor.

La obtención de NPs metálicas en soportes de carbono, se realiza mediante el mezclado del soporte con la sal metálica correspondiente en EG bajo condiciones de reflujo a temperaturas entre 120-170 °C. Estas temperaturas promueven la oxidación del EG a ácido glicólico, incitando la formación de coloides, como resultado de la formación de iones metálicos con los electrones producidos de la reacción. Posteriormente, las partículas metálicas son dispersadas y enlazadas homogéneamente sobre el soporte de carbono [71–73]. Sin embargo, se puede obtener resultados similares utilizando NaBH_4 como reductor químico, siendo una ruta sintética más rápida y sencilla, utilizando solución acuosa y no requiriendo temperatura en el proceso, pudiéndose obtener nanopartículas metálicas de tamaño menor a 10 nm a temperatura ambiente en menor tiempo [74][75].

Este estudio tiene como objetivo combinar los métodos mencionados anteriormente para obtener un carbono mesoporoso dopado con N a través del autoensamblaje, con la modificación in situ de las resinas de resorcinol-formaldehído con melamina y amitrol. Los carbonos obtenidos, por proceso de pirólisis de las resinas sintetizadas, se utilizarán como soportes catalíticos de Pd en un sistema de reacción anódica, específicamente para la electro-oxidación de ácido fórmico.

CAPÍTULO 3: ENFOQUE DE LA TESIS

3.1 HIPÓTESIS

El uso de resinas de resorcinol-formaldehído modificadas con melamina y amitrol en la producción de carbón mesoporoso con elevado contenido de nitrógeno mediante autoensamblaje dará como resultado un soporte para nanopartículas de Pd una mejor performance catalítica en la reacción de electro-oxidación del ácido fórmico en comparación al carbono Vulcan.

3.2 OBJETIVO GENERAL

Obtener materiales poliméricos a base de resorcinol-formaldehído-melamina y resorcinol-formaldehído-amitrol utilizando un esquema de policondensación con autoensamblaje monómero-surfactante para la formación de carbono mesoporoso dopado y evaluar sus propiedades fisicoquímicas y electroquímicas para determinar su aplicación como material de soporte de catalizador en el desarrollo de electrodos en celdas de combustible.

3.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Preparar resinas poliméricas a partir de Resorcinol-Formaldehído (RF), con distintas relaciones molares entre sus constituyentes para la obtención de carbono mesoporoso (MC).

2. Evaluar el tratamiento térmico (700 °C y 900 °C) en las propiedades texturales y morfológicas del MC sintetizado (RF=1:2 y RF=1:3).

3. Modificar las resinas de RF con los monómeros melamina y amitrol, para la obtención del carbono mesoporoso dopado con Nitrógeno (MCM y MCA).

4. Evaluar el efecto de los dopantes y tratamiento térmico a 900 °C en las propiedades texturales y morfológicas de los MCs-N sintetizados.

5. Desarrollar catalizadores basados en Pd empleando los materiales MC-N y MC sintetizados como soporte.

6. Estudiar las propiedades electroquímicas de los materiales de MC dopados, así como de los catalizadores en el desempeño electrocatalítico para las reacciones de oxidación de ácido fórmico.

CAPÍTULO 4: METODOLOGIA

4.1 MATERIALES Y REACTANTES

El resorcinol, formaldehído (37 %p/p), amitrol, melamina, Pluronic® F127; ácido clorhídrico, hidróxido de sodio, solución al 5 %p/p de Nafion, dimetilsulfóxido, hexacloropaladato de amonio ($\text{H}_8\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Pd}$), etanol y el ácido perclórico (HClO_4) fueron obtenidos de Sigma-Aldrich. El agua destilada y desionizada empleadas fueron obtenidos de los laboratorios internos de CIQA.

4.2 SÍNTESIS DE RESORCINOL-FORMALDEHIDO (RF)

La resina con razón molar R:F = 1:2 (RF1) fue sintetizada diluyendo 8.8 g (80 mmol) de resorcinol en 11.9 mL (160 mmol) de formaldehído y agregando 44 mg de Na_2CO_3 (C/R = 0.005 en masa), bajo condiciones de agitación magnética. Después de 1h se adicionó una solución conformada por 12.8 g del surfactante disuelto en 50 ml de etanol + 32 ml de agua destilada, continuando con agitación magnética durante 1h. Finalmente, se añadió lentamente 8 mL de HCl 2 M a la mezcla, para promover la policondensación y obtener la estructura resinosa. Después de la policondensación, el material con gel de polímero se quedó a temperatura ambiente durante toda la noche para promover la separación de fases: la formación de un gel polimérico y la fase líquida que contiene productos remanentes de la reacción con etanol y agua. Se desechó la fase líquida y el gel fue llevado a secado y curado a 80 °C durante 24h. Posterior al curado la resina obtenida, de color rojizo, fue carbonizada en un horno tubular a dos temperaturas diferentes: 700 y 900 °C (produciendo RF1-700 y RF1-900, respectivamente) por 3 h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min en atmósfera inerte de N_2 [36,45].

Una segunda resina (RF2) fue preparada, siguiendo el mismo método descrito anteriormente, con una razón molar de R:F = 1:3 para evaluar el efecto del contenido del formaldehído en las características morfológicas y texturales finales del carbono. Las variables estudiadas y las condiciones de cada síntesis de RF se muestran en la Tabla 1. Se describen el tipo de surfactante, la relación molar de los reactivos y la temperatura de carbonización.

Tabla 1. Condiciones de síntesis de las resinas poliméricas RF.

Muestra	F/R (razón molar)	F127/R (razón en masa)	Carbonización (°C)
RF1-700	2.0	1.45	700
RF2-700	3.0	1.45	700
RF1-900	2.0	1.45	900
RF2-900	3.0	1.45	900

4.3 SÍNTESIS DE RESINAS RF DOPADAS CON NITRÓGENO

Para la formación de MC dopados con heteroátomos de N se utilizaron melamina (M) y amitrol (A) como agentes precursores de nitrógeno para la preparación de resinas fenólicas modificadas. Para las resinas modificadas con melamina se consideraron distintas relaciones molares de Resorcinol - Melamina (RM): 9:1, 7:3, 5:5, 3:7 y 1:9. También otras similares de Resorcinol – Amitrol (RA): 9:1; 7:3; 5:5 y 3:7, donde se mantuvo la equivalencia molar de R:F en la condición de 1:2 para ambos sistemas. Por lo tanto, en resumen, fueron 10, 30, 50, 70 y 90% en mol de agente dopante mezclados con el resorcinol para melamina y 10, 30, 50 y 70% para amitrol.

4.3.1 Modificadas con Melamina (RMF)

La síntesis de las resinas Resorcinol-Melamina-Formaldehído (RMF) se llevó a cabo utilizando la razón molar $R+M:F = 1:2$. Para la preparación de resina modificada con 10 % en mol de melamina (RMF10) se disolvió una cantidad de 1.26 g (10 mmol) de melamina en 30 mL de agua destilada y calentó hasta 55°C. Luego 19.8 mL (200 mmol) de formaldehido fue añadido y mezclado hasta total homogenización. Un volumen de 8.5 mL de NaOH 0.5 M fue agregado a la mezcla y posteriormente la solución de F127 previamente preparada (8 g de F127 disuelto en 32 mL de etanol + 20 mL de agua - la cantidad de F127 fue fijada a la relación de $R:M = 50:50$ como parámetro ya que la relación se hace con base a la masa de resorcinol añadido). El sistema se mantuvo bajo agitación y temperatura de 55°C por 1 h. En seguida un volumen de 4 ml de HCl (37% peso) fue añadido lentamente cambiando el pH de 11 a ~2 y entonces 9.9 g (90 mmol) de resorcinol fue agregado, obteniendo su total disolución en pocos minutos. La mezcla visualmente empezó a cambiar de color y a una consistencia más viscosa, precipitando material sólido, dejando bajo agitación por 30 min. Finalmente, la mezcla fue llevada a una estufa con temperatura de 80°C, hasta que el curado fue concluido (se observó por su

aspecto sólido). Para las demás razones molares, se repitió el mismo método, ajustando las respectivas cantidades en masa de resorcinol y melamina. Después del curado, la resina fue carbonizada a 900 °C por 3 h bajo atmósfera inerte para obtener MCM. La Tabla 2 muestra las condiciones de síntesis a las razones molares de resorcinol y melamina.

Tabla 2. Condiciones de síntesis de las resinas poliméricas RMF.

Muestra	R/M (razón molar Resorcinol/Melamina)
MCM10	9/1
MCM30	7/3
MCM50	5/5
MCM70	3/7
MCM90	1/9

4.3.2 Modificadas con Amitrol (RAF)

Para la síntesis de prueba de la resina modificada con amitrol (RAF) se utilizó 3.66 mL (37 mmol) de formaldehído con 2.86 g (26 mmol) de resorcinol y 0.656 g (7.8 mmol) de amitrol, catalizados con 0.0143 g (0.14 mmol) de carbonato de sodio anhidro en 5 mL de agua destilada. La mezcla fue agitada por 1 hora y luego se añadió una solución de 4.26 g de F127 en 16 mL de etanol y 10 mL de agua, manteniendo la agitación por más 1 hora. Posteriormente se agregó lentamente 5.3 mL de una solución de HCl 2 M. La mezcla final permaneció en reposo durante 24 horas y el material precipitado fue curado en una estufa a 80°C por 24 horas, obteniendo una resina de color naranja etiquetada como RAF.

La resina obtenida fue caracterizada por FTIR y RMN, para la confirmación del acoplamiento químico del amitrol en la estructura RF. Posterior a la confirmación, las razones molares de las resinas RAF se muestran en la Tabla 3. Para la resina RAF se utilizó una razón (R+A):F = 1:2.

Para la resina modificada con 10% en mol de amitrol (RAF10) fue empleado la siguiente metodología: se mezcló 0.055 g de carbonato de sodio anhidro con 0.84 g (10 mmol) de amitrol y 9.90 g (90 mmol) de resorcinol en 5 mL de agua destilada, hasta total disolución. Luego 19.7 mL (200 mmol) de formaldehído se añadieron a la mezcla, agitando por 1 h bajo temperatura ambiente. Posteriormente se agregó una solución de F127 previamente preparada (8 g de F127 disuelto en 32 mL de etanol

+ 20 mL de agua), quedando bajo agitación por más 1 h, que luego fue añadido lentamente 10 mL de una solución de HCl 2 M generando precipitación de sólidos blancos en la mezcla. Finalmente, la mezcla fue llevada a una estufa a 80°C para el curado. Las condiciones para la preparación de las demás resinas RAF fue la misma a lo descrito anteriormente, excepto el ajuste de las cantidades molares de resorcinol y amitrol. Después del curado, la resina fue carbonizada a 900 °C por 3 h bajo atmósfera inerte para obtener MCA. La Tabla 3 muestra las condiciones de síntesis a las razones molares de resorcinol y amitrol.

Tabla 3. Condiciones de síntesis de las resinas poliméricas RAF.

Muestra	R/A <i>(razón molar Resorcinol/Amitrol)</i>
MCA10	9/1
MCA30	7/3
MCA50	5/5
MCA70	3/7

En la Figura 24 se presenta de forma esquemática las etapas de obtención de las resinas descritas en las secciones anteriores.

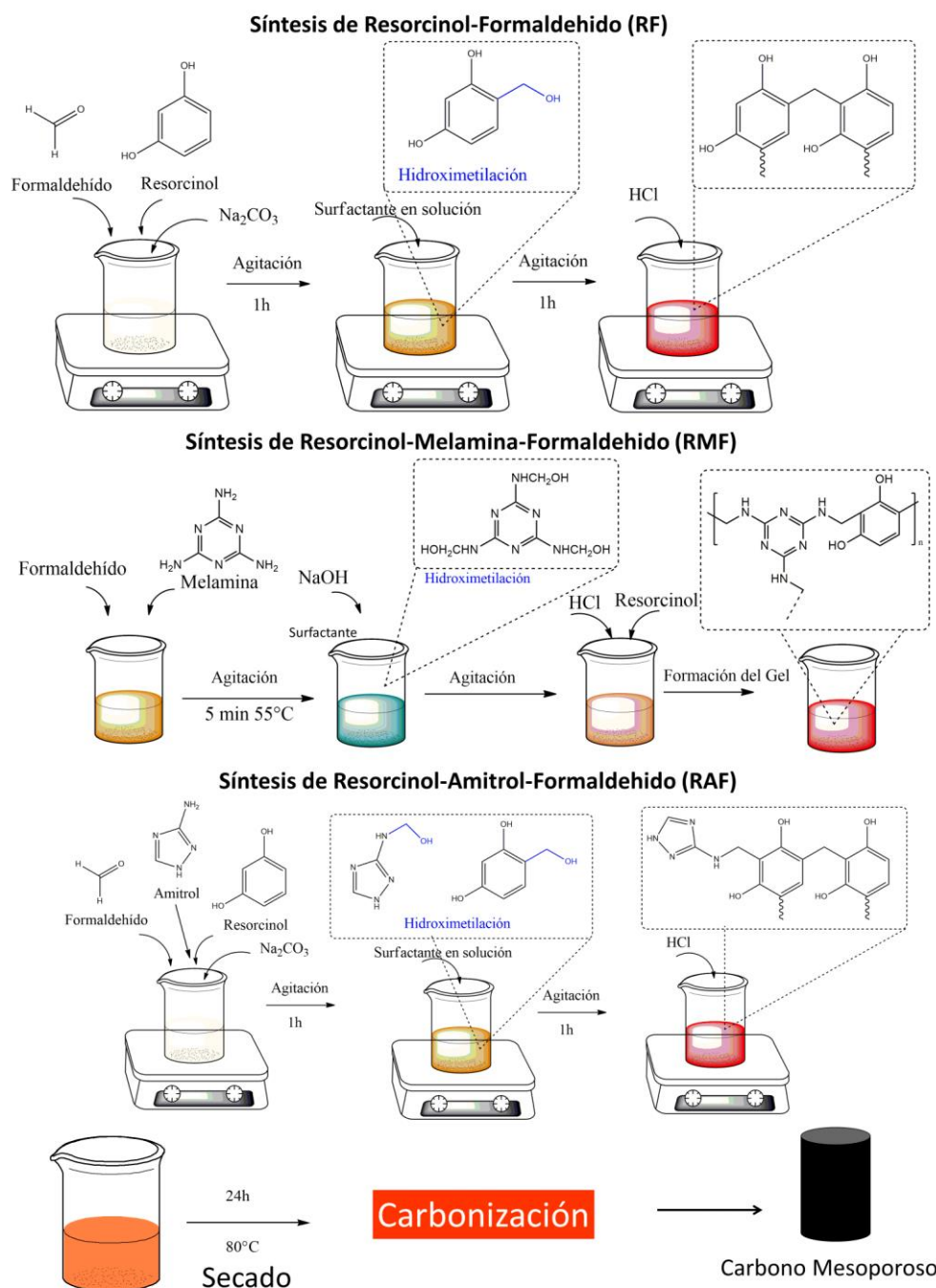


Figura 24. Representación esquemática de obtención de las resinas Resorcinol-Formaldehído, Resorcinol-Melamina-Formaldehído y Resorcinol-Amitrol-Formaldehído con las etapas de pre-polymerización catalizada por Na_2CO_3 , hidroximetilación, policondensación en medio ácido, curado y secado para posterior carbonización.

4.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LAS RESINAS, MC y MC-N.

La modificación de la resina con amitrol se evaluó mediante resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C RMN) en un equipo Bruker Avance 3 operando en frecuencias de 100 MHz utilizando dimetilsulfóxido deuterado como disolvente. Las resinas poliméricas fueron caracterizadas por análisis térmicos (TGA-DSC) en

equipos TA Instruments modelos Q500 y Q2000. Para el TGA se utilizó un intervalo térmico de temperatura ambiente a 800 °C, en atmósfera de N₂ y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min; para DSC se utilizó una atmósfera de N₂ y un calentamiento de 10 °C/min hasta 400°C. La espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) fue realizada en un equipo Bruker modelo Vertex 70v usando pastillas de KBr. Para conocer la estructura cristalina de los materiales de MC se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un rango de $2\theta=10-80^\circ$ en un equipo Bruker EcoD8 con radiación CuK α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) at 35 kV and 25 mA; mientras que las propiedades texturales fueron evaluadas mediante adsorción-desorción de Nitrógeno usando el método BET, utilizando las isothermas obtenidas 77K del equipo Quantachrome Instruments modelo Autosorb iQ. El contenido de nitrógeno y el efecto del dopaje del MC con N en MCM y MCA, fueron caracterizados mediante espectroscopías de FT-IR (equipo descrito anteriormente), Raman (equipo Horiba XploRA en un rango de 600 – 4000 cm⁻¹ con resolución de 5 cm⁻¹ equipado con un láser 532 nm) y análisis elemental (CHONS) en un modelo CHN628 marca LEC. El análisis de TEM se realizó en un equipo TITAN, FEI con una potencia de 300 kV. Las muestras fueron preparadas dispersando el catalizador en agua desionizada y se soportaron en rejillas de cobre. Para determinar la cantidad de Pd presente en los catalizadores Pd/MC, Pd/MCMs y Pd/MCAs fue utilizado un detector EDS en un equipo JEOL modelo JCM-6000. El conteo de nanopartículas se hizo con el programa ImageJ® y el cálculo de la distancia interplanar utilizando el patrón de difracción de área seleccionada (SAED) mediante el programa Gatan®.

4.5 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Las propiedades electroquímicas de los soportes catalíticos sintetizados MCA y MCM fueron evaluadas mediante voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopia de impedancia electroquímica en un potentiostato/galvanostato Biologic modelo SP-300. Para la evaluación se utilizó una celda electroquímica utilizando un sistema de tres electrodos, en 10 mM K₃[Fe(CN)₆] + 0.1 M KCl como electrolito soporte y en atmosfera inerte. El electrodo de trabajo utilizado en todas las evaluaciones electroquímicas fue carbono vítreo con área geométrica igual 0.071 cm² y fue modificado depositando 5µL de una tinta del material que fue preparado diluyendo 5 mg del carbono en 0.5 mL de solución PEDOT/PPS de concentración 0.1mg/mL + 5µL de Nafion 5% p/p mezclados por 60 minutos en baño de ultrasonido.

4.6 SÍNTESIS DE CATALIZADORES Pd/MC Y Pd SOPORTADOS EN MCA y en MCM

Los materiales sintetizados MC (RF1-900), MCA y en MCM fueron evaluados como soporte de nanopartículas de catalizadores base de Pd. La síntesis de catalizadores se realizó mediante el método de reducción química por NaBH₄. Para el caso de Pd/MCA y Pd/MCM (20:80 p/p), inicialmente se dispersó 100 mg de soporte en 50 mL de agua desionizada y 2.5 mL de una solución 66 mM de hexacloropaldato de amonio (Cl₆H₈N₂Pd) llevado a un baño de ultrasonido por 1 h. Luego la mezcla fue llevada a agitación magnética a temperatura ambiente y el pH regulado a 11 con uso de una solución de NaOH 0.5 M. La mezcla se quedó bajo agitación por 30 minutos para homogeneización y entonces se añadieron lentamente 10 mL de una solución 0.2 M de NaBH₄ previamente preparada, manteniendo la mezcla bajo agitación por más 30 minutos. El material obtenido fue lavado con agua desionizada para neutralizar el pH y remoción de sal remanente. El método fue empleado a todos los soportes sintetizados en este estudio y también para el carbón tipo negro de humo comercial (Vulcan XC-72) como comparativo.

4.6.1 Caracterización Electroquímica

La actividad catalítica de Pd/RF1-900, Pd/MCM y Pd/MCA fue evaluada mediante CV para las reacciones de oxidación de ácido fórmico en medio ácido (HClO₄) utilizando un sistema de tres electrodos. Los electrodos modificados fueron preparados depositando 5 μL de una tinta catalítica previamente preparada (5 mg del catalizador disuelto en 0.5 mL de agua desionizada y dispersados por 60 min en baño de ultrasonido). Para la activación de los catalizadores fueron utilizados 50 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

El área electroquímicamente activa (ECSA) fue calculada utilizando el CV para el perfil de Pd metálico través de las integrales de los picos de desorción de hidrógeno en la primera región (entre 0 y 0.2 V) utilizando la ecuación

$$ECSA = Q_H / 0.21 \times L \quad (5)$$

Para evaluar la estabilidad de los catalizadores fueron utilizadas pruebas de degradación acelerada (AST) mediante CV durante 5000 ciclos.

En la tabla 4 está dispuesta las muestras generadas en cada etapa de este trabajo y las respectivas caracterizaciones utilizadas.

Tabla 4. Muestras preparadas en cada etapa del estudio y sus respectivas caracterizaciones.

Etapa 1			
Muestra (resinas)	FTIR	TGA	DSC
RF1	x	x	x
RF2	x	x	x
RMF10	x		
RMF30	x		
RMF50	x		
RMF70	x		
RMF90	x		
RAF10	x		
RAF30	x		
RAF50	x	x	x
RAF70	x		

Etapa 2					
Carbono	FTIR	DRX	Raman	BET	Electroquímica
RF1-700	x	x	x	x	
RF2-700	x	x	x	x	
RF1-900	x	x	x	x	x
RF2-900	x	x	x	x	
MCM10	x	x	x	x	x
MCM30	x	x	x	x	x
MCM50	x	x	x	x	x
MCM70	x	x	x	x	x
MCM90	x	x	x	x	x
MCA10	x	x	x	x	x
MCA30	x	x	x	x	x
MCA50	x	x	x	x	x
MCA70	x	x	x	x	x

Etapa 3				
Catalizador	DRX	EDS	TEM	Electroquímica
Pd/RF1-900	x	x	x	x
Pd/MCM10	x	x	x	x
Pd/MCM30	x	x		x
Pd/MCM50	x	x	x	x
Pd/MCM70	x	x		x
Pd/MCM90	x	x	x	x
Pd/MCA10	x	x	x	x
Pd/MCA30	x	x		x
Pd/MCA50	x	x	x	x
Pd/MCA70	x	x	x	x

CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LAS RESINAS RF

La estructura química de las resinas con las distintas relaciones propuestas de formaldehído, se evaluó inicialmente mediante FTIR. En la Figura 25 se muestran los espectros de FTIR obtenidos para las resinas con razón molar 1:2 y 1:3 (R:F). Es posible observar en 3450 cm^{-1} la presencia de una banda amplia correspondiente principalmente al estiramiento O-H de los hidroxilos presentes en la estructura del Resorcinol. La intensidad y ancho de estas bandas son más marcadas para la resina con mayor razón molar de formaldehído (1:3), además presenta una banda de vibración muy notoria en 2972 cm^{-1} , asociadas a vibraciones asimétricas de enlaces C-H típicos de alcanos[76][77], indicando mayor número de enlaces tipo metilénicos entre dos monómeros de resorcinol y sugiriendo un mayor entrecruzamiento debido al exceso de formaldehído. Otras bandas identificadas fueron en 1612 cm^{-1} la señal de vibración C=C encontrada en los anillos aromáticos, en 1468 cm^{-1} la banda de -CH de los mismos puentes metilénicos y en 1100 cm^{-1} una banda típica de enlace tipo éter C-O-C que puede estar asociado a la presencia del surfactante (F127) y/o de grupos éter que ocasionalmente se forman durante la síntesis de la resina [78].

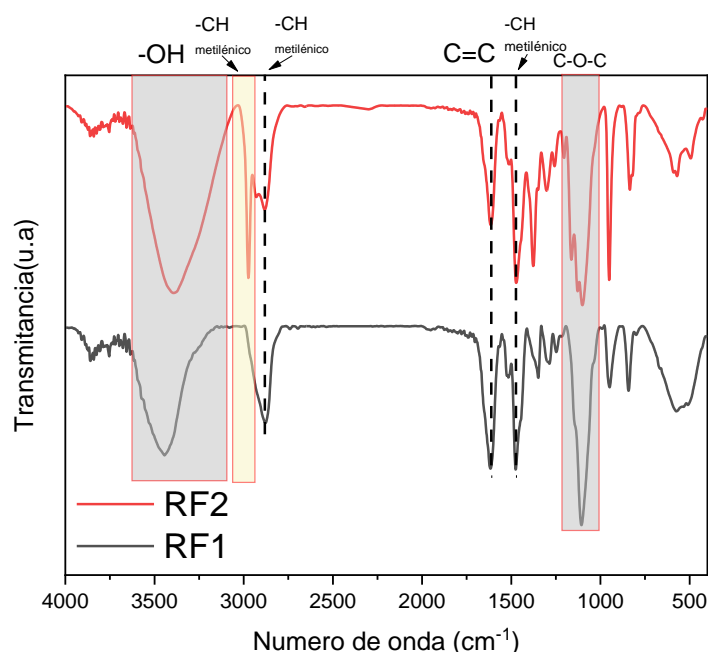


Figura 25. Espectros de FTIR para las resinas RF con razón molar de 1:2 (RF1) y 1:3 (RF2) y sus principales bandas de vibraciones.

Otra evidencia de mayor entrecruzamiento para la resina RF2 fue observada en la caracterización térmica presentada en la Figura 26, donde la resina RF1, con

menor razón molar que el RF2, tiene menor estabilidad térmica con dos pérdidas visibles en la derivada de la curva de pérdida de masa. La primera pérdida está presente en la temperatura de 288 °C y una más intensa a 394 °C, dándose por el rompimiento de enlaces de C-O presentes en el resorcinol y en los hidroximetilos remanentes en la resina (resina novolac) [79]. La descomposición térmica ocurre a medida que la temperatura continúa aumentando con la ruptura del puente de metileno, la apertura del anillo bencénico presente en la estructura molecular del resorcinol, y las reacciones entre los hidroxilos, fenólicos y las estructuras vecinas que dominan durante las primeras etapas. La formación de carbono de cadenas lineales también conduce a estructuras que tienden a perder pequeños fragmentos moleculares (CH, CH₂, CH₃, C₂H, C₂, C₄, etc.) [80]. A la temperatura de 750 °C hubo un cambio de atmósfera a oxígeno llevando a cabo total volatilización de la muestra.

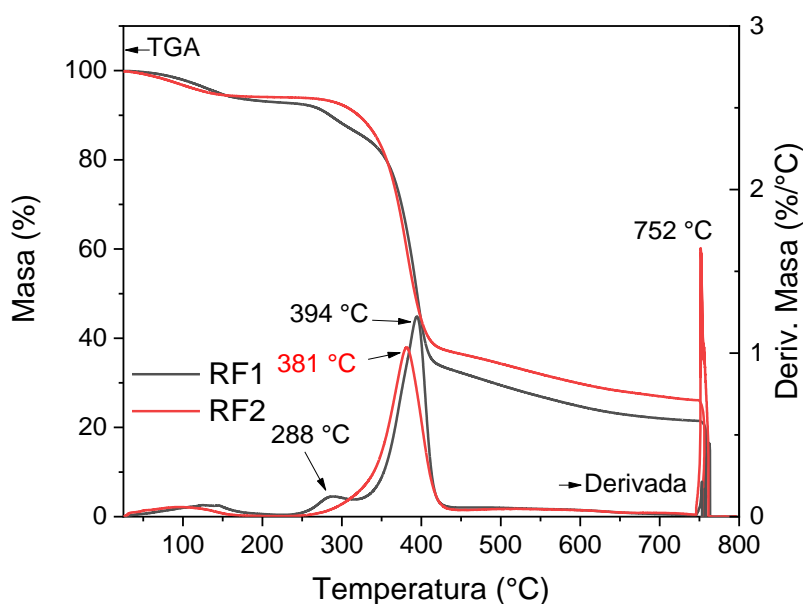


Figura 26. Termogramas de TGA para las resinas RF1 y RF2.

En el DSC (Figura 27) se observa un comportamiento similar con el pico endotérmico cercano a 300 °C para la resina RF1, que es causado por la resina sin o parcialmente reticulada, que inmediatamente después incrementa el flujo de calor atribuido a la descomposición de varios compuestos orgánicos no definidos con alto peso molecular y la volatilidad de los segmentos lábiles que forman parte de la resina, observados a la misma temperatura en el TGA [81]. El desplazamiento de 25 °C hacia temperaturas más elevadas, para la resina RF2, puede ser explicado a través de los cambios en la estructura, que al estar más entrecruzada dificulta la

fusión y liberación de segmentos de bajo peso molecular y/o grupos funcionales más lábiles, requiriendo mayor energía. En la temperatura de 56 °C fue observado el punto de fusión del surfactante y solo está presente en la resina RF2, sugiriendo que no hubo un autoensamblaje eficaz entre monómero-surfactante, que terminó creando regiones aisladas de surfactante en la matriz resinosa; su descomposición también ocurre en ~400°C junto con la etapa de deshidrogenación de la resina.

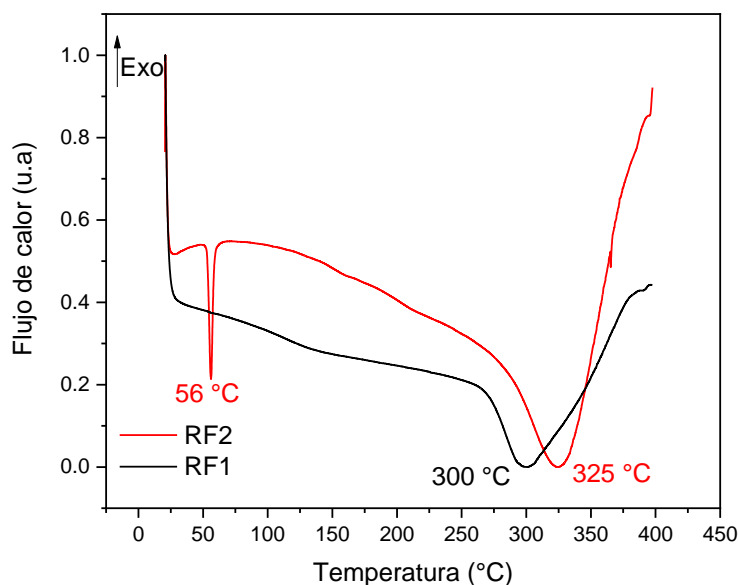


Figura 27. Termogramas de DSC de las resinas RF1 y RF2.

5.2 CARACTERIZACIÓN DEL CARBONO OBTENIDO DE RESINAS RF

Las resinas RF1 y RF2 (R:F = 1:2 y 1:3, respectivamente) fueron carbonizadas en un horno tubular a dos temperaturas distintas (700°C y 900°C) para obtener los carbonos mesoporosos. El efecto de la relación molar y de la temperatura en las características físico-químicas y texturales de los materiales de carbono obtenidos fue evaluado.

5.2.1 Carbonos mesoporosos de resinas pirolizadas a 700°C

La caracterización por espectroscopia de infrarrojo, presentada en la Figura 28, indica la presencia de grupos funcionales después de la carbonización. Se observan bandas de vibración en la región cercana a 3400 cm^{-1} , las cuáles son evidencia de presencia de grupos hidroxilos, son más intensas en la muestra RF1-700. Alrededor de 2900 cm^{-1} existen vibraciones características de -CH y =CH, indicando grandes

cantidades de hidrógeno presente en el carbono, posiblemente ubicados en algunos defectos y en la capa gráfica. En la región de 1700 cm^{-1} también se identificó una señal, posiblemente por la presencia de carbonilos ($-\text{C}=\text{O}$) en ambas muestras. Eso se debe a la baja temperatura utilizada para carbonizar, posibilitando la permanencia de esos grupos funcionales. El carbono obtenido de la resina RF1 (razón molar R:F=1:2) presenta más grupos funcionales que la resina RF2 (R:F=1:3). Una posible explicación sería que la RF2 contiene una estructura más entrecruzada debido al exceso de formaldehído proporcionando menos defectos para la ubicación de grupos funcionales.

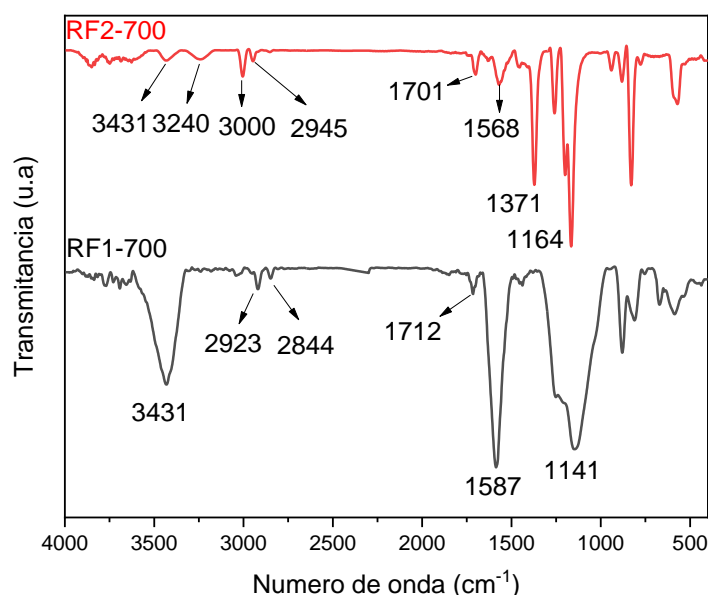


Figura 28. Espectroscopia de FTIR para las muestras de carbono obtenidas a 700°C .

Otra evidencia es que la muestra RF1-700 presenta una señal muy fuerte en 1587 cm^{-1} asignada a enlaces $\text{C}=\text{C}$, presente en el carbono, contra una señal muy débil para la muestra RF2-700, que además presenta una banda de vibración atípica en 1371 cm^{-1} , asignado a la presencia de CH_3 , que no fue observada para la otra muestra. Ese tipo de carbonos están ubicados como defectos de la red gráfica, como vacancias o en regiones terminales de la estructura carbonácea [82]. En la región de 1100 cm^{-1} está la señal de C-O-C , evidenciando la permanencia de los grupos éteres que son generados en la etapa de policondensación de la resina. Para la muestra RF1-700 esta señal es más ancha, indicando un ambiente químico distinto de la muestra RF2-700, posiblemente influenciado por interacción con otros grupos funcionales, como los hidroxilos.

En la Figura 29 se muestran los difractogramas para los carbonos obtenidos de las resinas RF1 y RF2 pirolizadas a 700 °C. Se observa un perfil de carbono tipo turbostráctico, i.e., una estructura desordenada con regiones parcialmente ordenadas (como se esquematiza en la Figura 30), evidenciado por un pico ancho alrededor de $2\theta = 23^\circ$ y asociado a la organización de las capas gráficas al plano (002), el cual es más intenso para el carbono obtenido a partir de la resina RF2, indicando una estructura más desordenada. El pico centrado en $2\theta = 44^\circ$ está presente en ambas muestras y corresponde a la repetición hexagonal de los carbonos en el plano longitudinal de la hoja gráfica (PDF 00-056-0159) [83]. Eso indica que en la resina RF1 se promueve un mejor arreglo en sentido longitudinal – dirección (101) del plano – que en el sentido vertical – sentido (002) del plano.

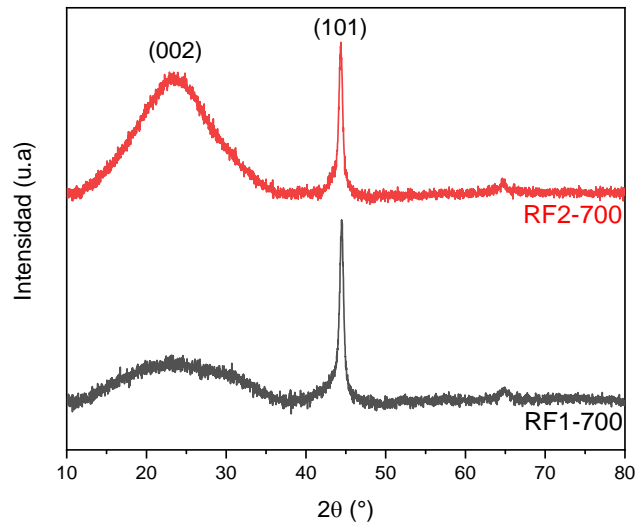


Figura 29. Difracción de rayos-X de los carbonos obtenidos a la temperatura de 700 °C.

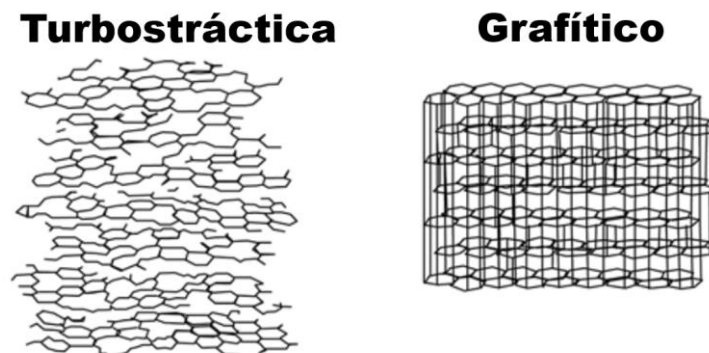


Figura 30. Estructura comparativa de un carbono turbostráctico y gráfico. Adaptado de [59].

Al analizar los espectros Raman, presentados en la Figura 31, se evidencian dos picos principales a 1328 cm^{-1} (banda D) y 1597 cm^{-1} (banda G), asignados a carbonos sp^3 y sp^2 , respectivamente. Lo primer banda representa defectos estructurales, como vacancias o carbonos ubicados en bordes y la segunda la cristalinidad del grafito. Además se observa un sobretono de la banda D en la región de aproximadamente 2700 cm^{-1} , conocido como banda 2D o G' y que aparece como un pico bien definido en materiales libres de defectos [84–88]. La relación de la intensidad de las bandas D y G se utiliza comúnmente para determinar el grado de desorden en la microestructura, teniendo en cuenta que valores más altos indican una gran cantidad de defectos. El grafito comercial tiene una relación I_D/I_G de 0.366 [89–92] y los carbonos mesoporosos obtenidos a temperatura de 700°C presentaron valores similares entre si (0.87 y 0.88) y 2 veces más que el grafito comercial, valores relacionados a un alto grado de grafitización para esos tipos de materiales. Eso demuestra que a bajas temperaturas el material conserva su estructura con muy pocos defectos.

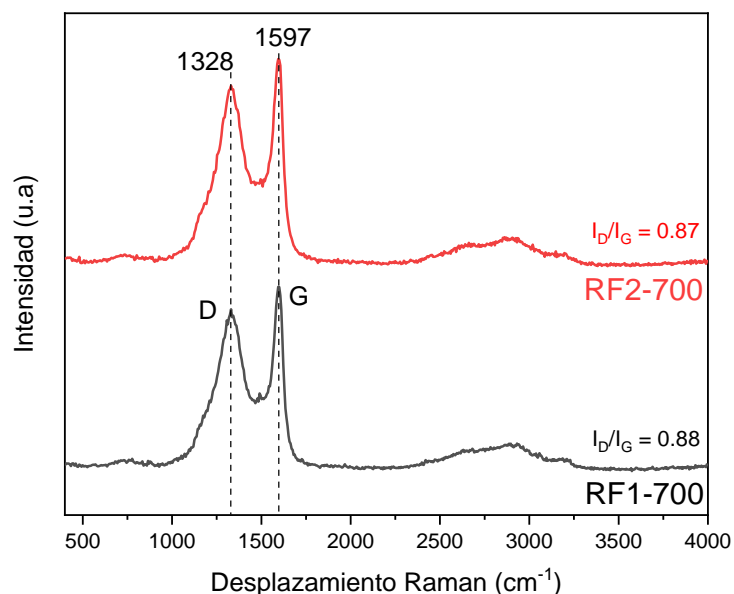


Figura 31. Espectro de Raman para el carbono pirolisada a 700°C .

Un valor relativamente bajo de I_D/I_G (cercano al valor mencionado para el grafito) para materiales turbostracticos, como el obtenido para los carbonos RF1-700 y RF2-700, indica algún grado de ordenamiento de la capa gráfitica en el sentido del plano horizontal (como se ilustra en la Figura 32 y similar al modo de vibración G), ya que la vibración de carbono tipo sp^2 es más intensa que el tipo de vibración tipo D

generado por los carbonos con configuración sp^3 ubicados en las regiones de defectos [93][94].

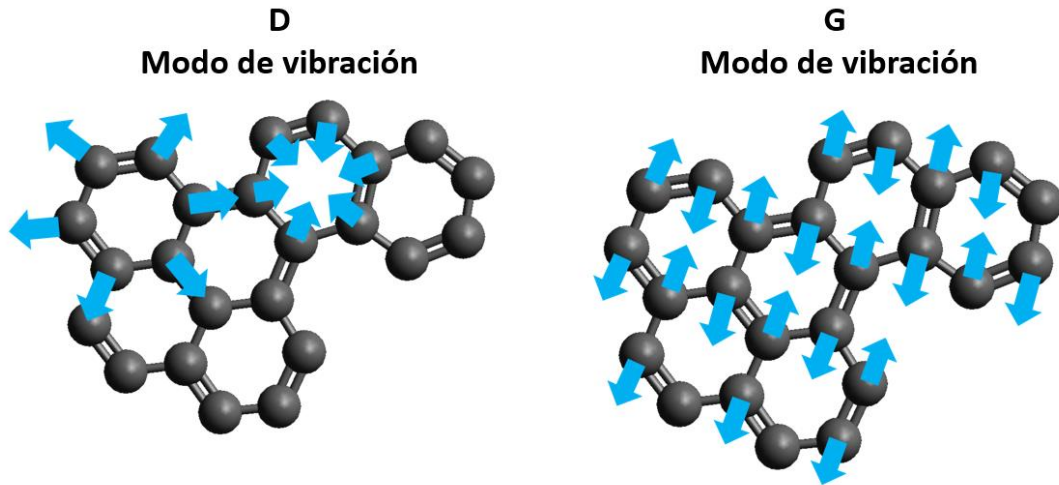


Figura 32. Ilustración del modo de vibración asociado a las bandas D y G en la estructura de carbono [95].

También fue posible observar señales en la región de segundo orden ($2400 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) conocidas como sobretonos, que es un fenómeno de resonancia vibratoria de los modos D y G. La presencia de picos bien definidos en esta región es indicio de una estructura muy ordenada. A partir de la deconvolución de esta región, para ambos materiales se identificaron 3 picos en 2644 , 2911 y 3170 cm^{-1} (Figura 33 y 34), siendo el de 2911 cm^{-1} más intenso, ya que es la suma de las señales de sobretonos de las bandas D y G. Aunque en general se observa el pico 2D en materiales como grafeno y nanotubos de carbono, su forma da indicios de una estructura amorfa con algún grado de ordenamiento relevante. Otra información de esos sobretonos está asociado a las capas apiladas en el grafito.

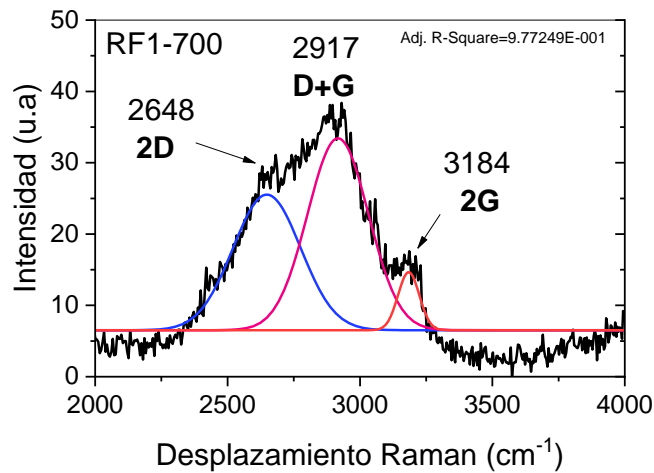


Figura 33. Deconvolución de región específica del espectro Raman para carbono RF1-700.

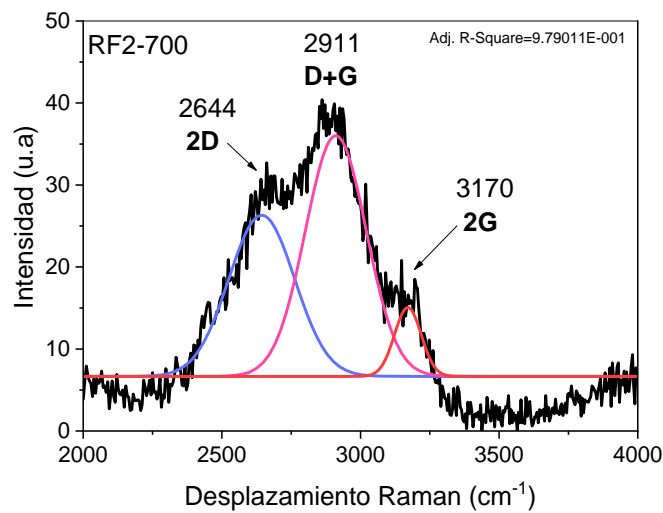


Figura 34. Deconvolución de región específica del espectro Raman para carbono RF2-700.

Utilizando la ecuación 6, es posible estimar el tamaño del cristalito gráfico (L_a) con el área de las bandas D y G [96]:

$$L_a = (2.4 \times 10^{-10}) \cdot \lambda_L^4 \cdot (A_D/A_G)^{-1} \quad (6)$$

Donde L_a es el tamaño lateral del cristalito, λ_L es la longitud de onda del láser (532 nm), A_D y A_G es el área del pico de las bandas D y G. Para ambos carbonos (RF1-700 y RF2-700) el resultado fue muy similar, 6.82 y 7.09 nm respectivamente.

El área de superficie analizada por BET resultó en un valor que varió de 692 m²/g para la muestra RF1-700 a 428 m²/g para RF2-700. La Figura 35 muestra la distribución de poros y la isoterma de adsorción-desorción de N₂ para ambos carbonos. Para la muestra RF1-700, la isoterma presenta un perfil tipo IV con histéresis, que es un comportamiento asociado con la condensación capilar en mesoporos [97], además de la forma del ciclo de histéresis tipo H1 asociado en estructuras de poro con morfología cilíndrica [98]. Para el carbono obtenido a partir de RF2-700 el perfil isotérmico de adsorción se ve claramente distinto, con mezcla de perfiles tipo I y II con una histéresis más discreta, indicando presencia de microporos, ocasionado por el entrecruzamiento en mayor grado en relación a la resina RF1. Los valores de área, volumen total de poros y diámetro promedio de poros están reportados en la Tabla 5. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede establecer que el carbono con mejores propiedades texturales y estructurales es el obtenido a partir de la resina con composición 1:2 para la temperatura de carbonización de 700° C (RF1-700).

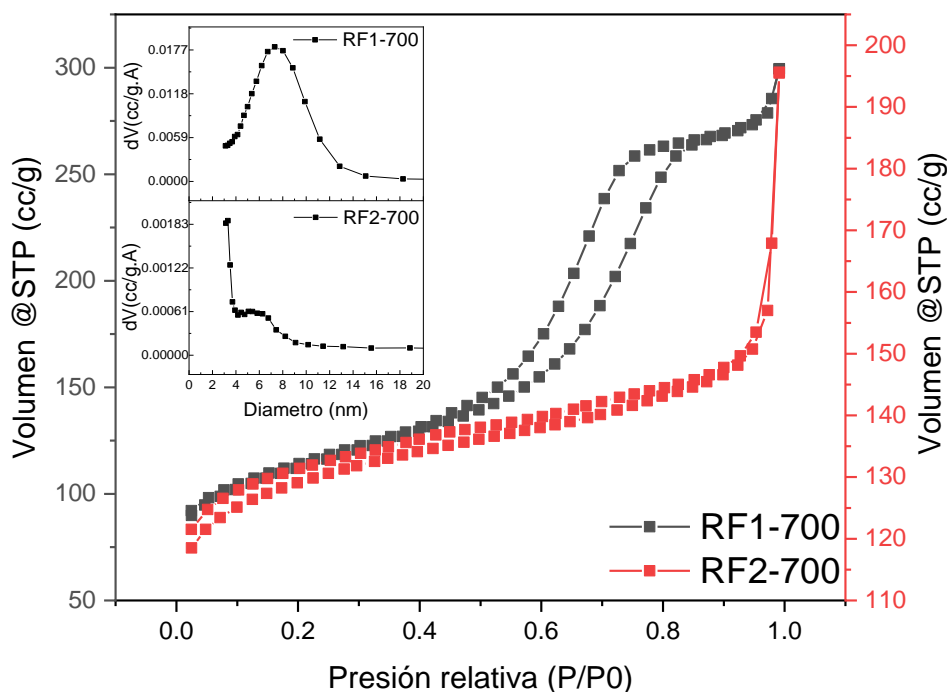


Figura 35. Isothermas y distribución de poros para los carbonos RF1-700 y RF2-700.

Tabla 5. Área superficial específica, volumen total de poros y diámetro de poro de las muestras carbonizadas

<i>Muestra</i>	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_{total}(cc/g)$	$D_{BJH}(nm)$
RF1-700	692	0.833	7
RF2-700	428	0.303	3 y 6

Abreviaturas: S_{BET} , área superficial Brunauer–Emmett–Teller. V_{total} volumen total de poro a la presión relativa de 0.99. D_{BJH} , diámetro de poro Barrett–Joyner–Halenda.

5.2.2 Carbonos mesoporosos de resinas pirolizadas a 900°C

Cuando observamos el espectro de FTIR de los carbonos pirolizados a 900°C (Figura 36) es posible notar la diferencia que hay en comparación con los carbonos que pasaron por el tratamiento térmico a 700°C. No fue posible identificar grupos funcionales en la región de 4000 – 1600 cm^{-1} donde se concentra la mayor cantidad de los grupos originales (C-H alifático; -OH; C=O, etc.). Se identifican solo enlaces que típicamente existen en materiales de carbono, como los enlaces C=C de los hexágonos de grafito en 1589 cm^{-1} . Debajo de 1100 cm^{-1} se observa presencia de enlaces C-O-C del grupo éter remanente, que también fue observada para los carbonos de resinas pirolizadas a 700°C. La presencia de grupos éter es resultado de la policondensación de la resina, y la presencia posterior a la carbonización, indica que se requiere mayor energía para su descomposición. La banda que aparece alrededor de 586 cm^{-1} es típico de anillos bencénicos substituidos, de tal manera que podemos inferir la presencia de carbonos hexagonales del grafito conteniendo pequeños grupos de CH_3 en los bordes y tal vez algunos defectos microestructurales.

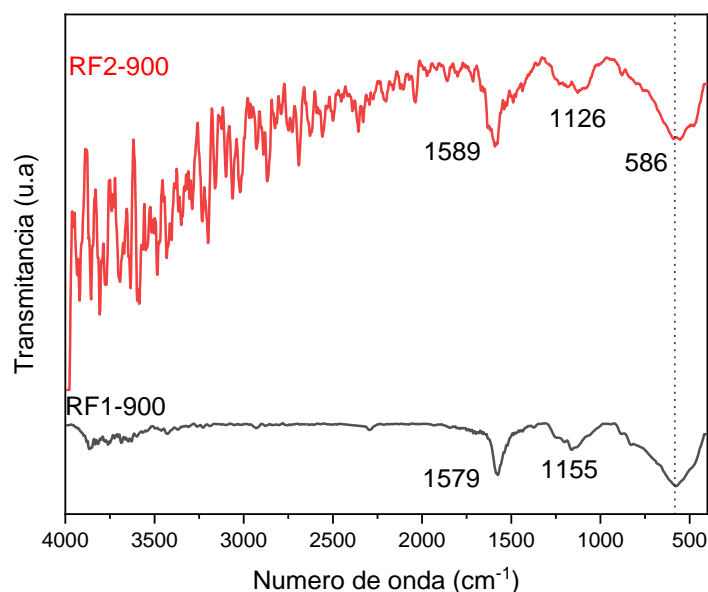


Figura 36. Espectros de FTIR para los carbonos RF1-900 y RF2-900.

En los difractogramas de los carbonos RF1-900 y RF2-900 (Figura 37) es notable como la temperatura altera sus estructuras dependiendo del contenido de formaldehído involucrado en la etapa de policondensación de la resina. Las dos muestras presentan perfil turbostrático por la forma ancha del pico en $2\theta = 23^\circ$, asignado al plano (002) relativo al arreglo de las capas gráficas. Cuando observamos el pico en la región de $2\theta = 40-44^\circ$, un pico en 43° surge para ambas muestras. Este pico está asignado al plano (100) orientado diagonalmente, como se observa en la ilustración dentro de la Figura 35 y que no es muy visible. El plano (101) es el más comúnmente encontrado en este tipo de material, aunque en la muestra RF1-900 este plano (101) no está muy definido. Eso indica que la elevada temperatura alcanza a colapsar algunas regiones ordenadas y más débiles del carbono, deformando la estructura por efecto de fragmentación. La muestra RF2-900 se muestra más resistente debido a su estructura más entrecruzada, generando un material más grafitado.

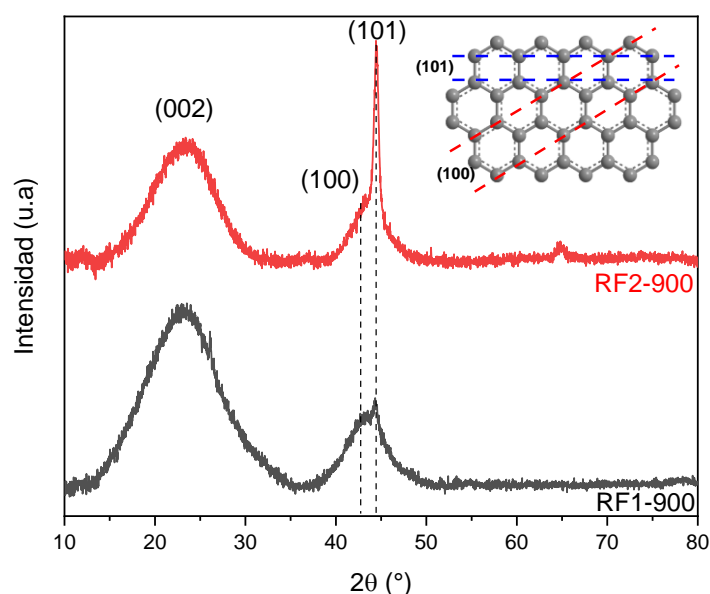


Figura 37. DRX de las muestras de carbono RF1-900 y RF2-900 y detalle de la orientación de repetición de los planos (100) y (101) en la capa gráfitica.

En los espectros de Raman de la Figura 38 se observa que la banda D es más intensa que la banda G para ambos materiales, indicando una mayor cantidad de defectos. La razón I_D/I_G para el RF1-900 fue de 1.06 y para el RF2-900 de 1.04, siendo valores más altos debido a una menor intensidad de la banda G asociado a enlaces de carbono tipo sp^2 , indicando que la temperatura de 900°C en comparación al de 700°C ocasiona más desorden en la estructura, posiblemente por la fragmentación de regiones previamente ordenadas en la superficie del material. Sin embargo, el tamaño L_a de las regiones gráficas, calculado con la ecuación 6, resulta mayor, tanto para el RF1-900 y RF2-900, con valores de L_a igual a 7.99 y 7.96 nm, respectivamente. Lo anterior indica que a temperaturas altas hay un mayor arreglo de las estructuras semi-gráficas en la región interna del carbono, permitiendo cristalitas de grafito más grandes, aunque con defectos puntuales más prominente.

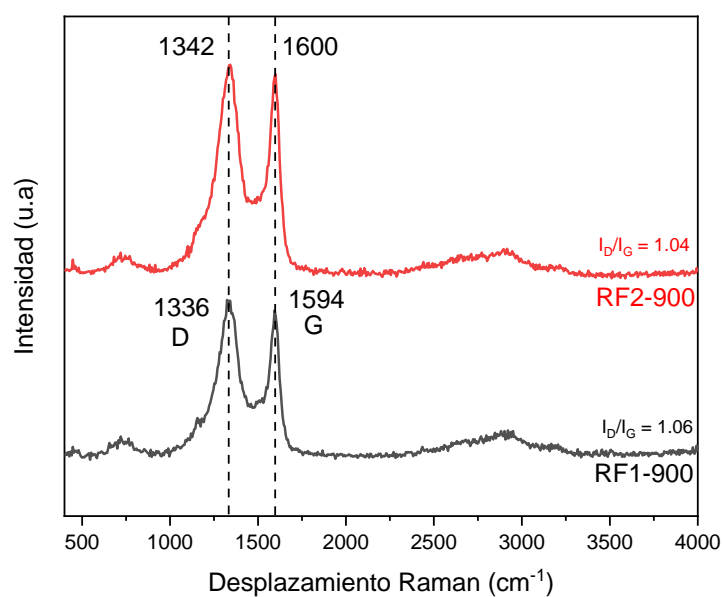


Figura 38. Espectros de Raman para las muestras RF1 y RF2 pirolizadas a 900 °C.

Estos carbonos también presentan sobretonos en la región de 2400-3000 cm^{-1} (Figuras 39 y 40), como los observados para los carbonos pirolizados a 700°C, pero en menor intensidad, indicando un posible efecto de la temperatura. Lo anterior sugiere que una resina entrecruzada con cadenas semi ordenadas proporciona un carbono con un grado de ordenamiento gráfico. La posición de los picos para el RF1-900 están ligeramente desplazada hacia menores número de onda, indicando una estructura con más tensión, probablemente por un mayor número de defectos, debido a la relación molar R:F.

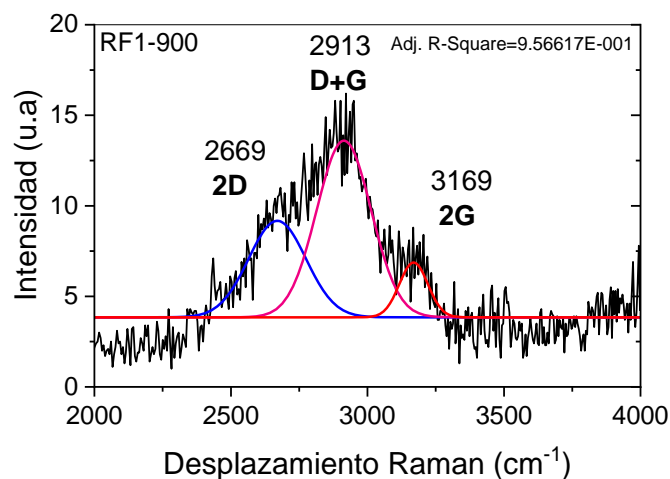


Figura 39. Deconvolución de región específica del espectro Raman para carbono RF1-900.

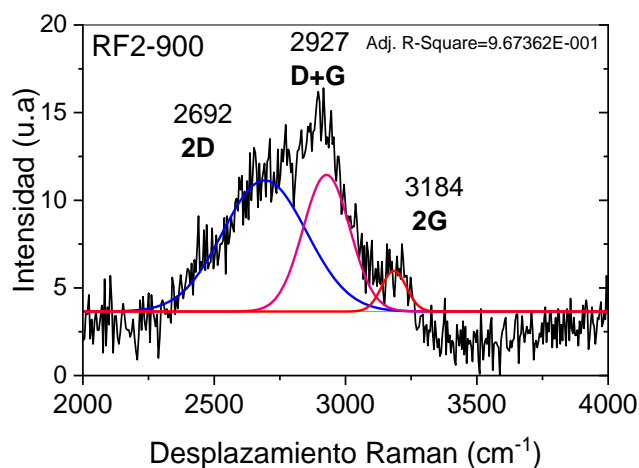


Figura 40. Deconvolución de región específica del espectro Raman para carbono RF2-900.

La microestructura del carbono RF2-900 muestra más características cristalinas y en la isoterma de adsorción-desorción de N_2 de la Figura 41 presenta poros más cerrados, en comparación al carbono RF1-900 (3.5 contra 6.4 nm de diámetro de poro), demostrando como la temperatura afecta la estructura porosa (Tabla 6). En los carbonos obtenidos a $700^\circ C$ se presentaron poros más grandes, como es el caso del carbono de la resina RF2 (R:F=1:3), que pirolizada a $700^\circ C$ obtuvo poros mayoritariamente entre 3 nm y 6 nm; sin embargo, utilizando $900^\circ C$, los poros de 6 nm desaparecen concentrándose en tamaños alrededor de 3.5 nm. El carbono obtenido de la resina RF1 (R:F=1:2) presenta porosidad con diámetros bien distribuidos, manteniéndose alrededor de 6 nm. En relación al área de superficie, se observa que para el carbono a partir de RF1 el valor disminuye por efecto de la

temperatura (de 692 a 527 m²/g), por el contrario, para el carbono de la resina RF2 el área aumenta (de 428 a 582 m²/g), influenciado por el aumento de microporos formados.

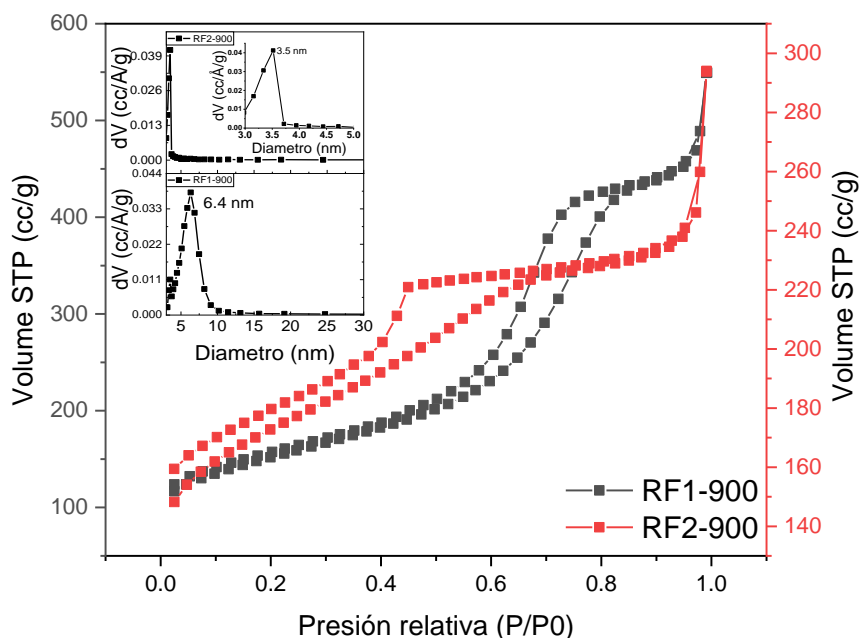


Figura 41. Isothermas y distribución de poros para los carbonos RF1-900 y RF2-900.

Tabla 6. Área superficial específica, volumen total de poros y diámetro de poro de las muestras carbonizadas a 900 °C.

Muestra	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_{total}(cc/g)$	$D_{BJH}(nm)$
RF1-900	527	0.734	6.4
RF2-900	582	0.455	3.5

Abreviatura: S_{BET} , área superficial Brunauer–Emmett–Teller. V_t volumen total de poro. D_{BJH} , diámetro de poro Barrett–Joyner–Halenda.

La Figura 42 ilustra la posible estructura del carbono conteniendo los grupos mencionados. En el primer plano está la región gráfica y ordenada, conteniendo los enlaces típicos C=C presentes en los anillos hexagonales de carbono del grafito. En esta región también se concentran los enlaces asociados a la banda G (carbono sp²), identificados por Raman. Luego, en la región señalada como región reticular, se destacan los enlaces de carbono sp³ observados en el espectro Raman como banda D. En este estudio se propone que es a través de estos retículos que se genera la fase gráfica, como consecuencia de la descomposición aleatoria de la resina, en las regiones más susceptibles a la degradación térmica, uniéndose y cerrando retículos en hexágonos de grafito. En esta región se observa la presencia

del grupo CH_2 monosustituyendo un hexágono aromático, que es identificado en el espectro de FTIR alrededor de 586 cm^{-1} . También está presente la posible posición de los enlaces C-O-C proveniente del grupo éter generado en la etapa de policondensación de la resina.

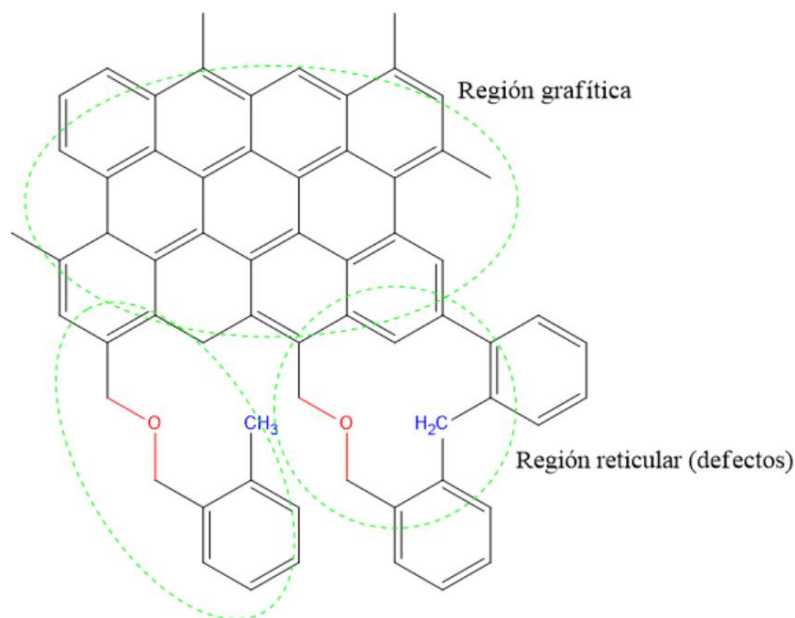


Figura 42. Ilustración esquemática de posible estructura de carbono con los grupos funcionales identificados en los espectros de FTIR y Raman.

Los carbonos obtenidos a partir de temperaturas de 900°C presentan mayor contenido de grafito, que a su vez proporciona conductividad eléctrica al soporte catalítico. En los resultados fue posible observar que estos carbonos (RF1-900 y RF2-900) presentaron mayor tamaño de cristalito grafitico con L_a mayores y el perfil del carbono obtenido de la resina RF1 en la región de difracción en la región asignada al plano (002) es más intensa, indicando un mayor grado de apilamiento de las capas grafiticas. Para RF1-900 los resultados de las propiedades texturales también confirmaron que a esta temperatura la morfología mesoporosa y el área superficial no son drásticamente afectados. Considerando lo anterior, se estableció la composición de la resina RF1 (1:2) para la modificación con los monómeros melamina y amitrol. Los resultados serán presentados en los siguientes capítulos.

5.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS RESINAS MODIFICADAS

5.3.1 Resorcinol-melamina-formaldehído (RMF)

Para las resinas modificadas con melamina se consideró la relación molar 1:2 de RF, donde R es la suma de resorcinol + melamina igualando a 1 mol, y reaccionando con el doble de formaldehído en moles. Como se describió en la sección experimental, se realizó un barrido de concentraciones de melamina en sustitución del resorcinol, desde 10 hasta 90% de la concentración molar establecida (1 mol), para definir las mejores condiciones para la obtención de carbono mesoporoso dopado.

Con el apoyo de los espectros de FTIR (Figura 43) fue posible identificar los principales grupos funcionales de la estructura del resorcinol y de la melamina: la región de $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ está asociada a la vibración de -OH y de -NH, así como también la influencia en la interacción entre amina y surfactante con el incremento de melamina. Esta última en la región de 1325 cm^{-1} , donde se encuentra la vibración -C-N, se incrementa con la concentración de melamina. La región de 1100 cm^{-1} está asociada a la vibración de enlace C-O-C presente en el surfactante y del grupo éter que también es generado en la etapa de policondensación. Es notorio que con el incremento de melamina esta banda se deforma, pudiendo indicar un cambio en el ambiente químico que altera la interacción de monómero-surfactante, importante condición de autoensamblaje y posterior formación de estructuras porosas ordenadas. El cambio del ambiente químico se da por la sustitución de resorcinol, que contiene grupos hidroxilos formando puentes de hidrógeno con el surfactante.

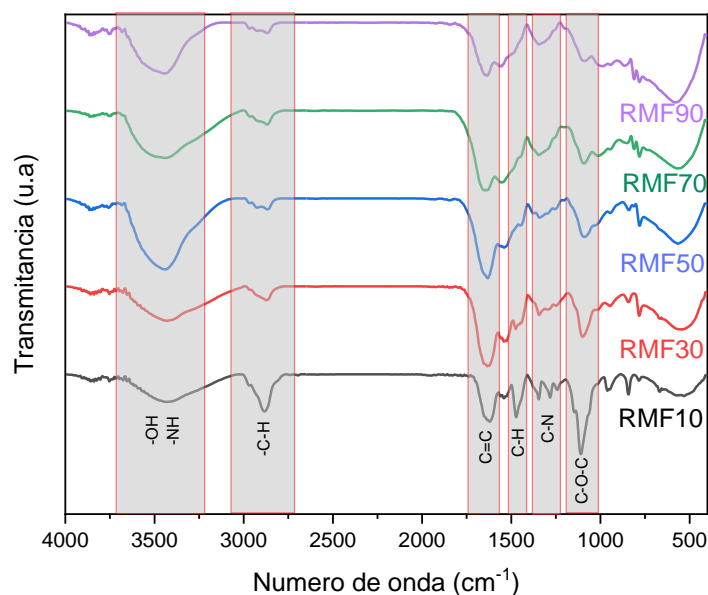


Figura 43. Espectros de FTIR para las resinas modificadas con diferente contenido de melamina (10, 30, 50, 70 y 90%).

A mayores concentraciones de melamina, los grupos hidroxilos son sustituidos por grupos amino que contienen un nivel menor de electronegatividad, disminuyendo la interacción monómero-surfactante. Otra posibilidad es que los puentes metilénicos al ser más largos que los encontrados entre el resorcinol-formaldehído, debido a la presencia del N amina, dificultan la interacción que los hidroxilos restantes pudieran tener entre ellos, como es ilustrado en la Figura 44.

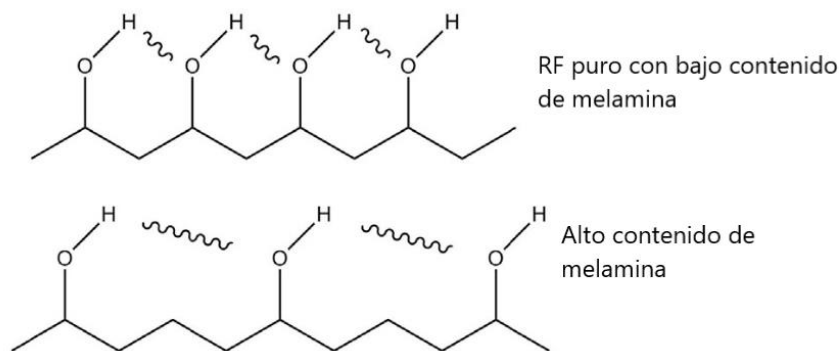


Figura 44. Esquema de la interacción vía puentes de hidrógeno, de acuerdo con el contenido de melamina. Adaptado de [99].

La estructura posible de la resina para este sistema se encuentra ilustrada en la Figura 45. Su forma molecular posibilita retículos cerrados, lo que contribuye para la formación de carbonos hexagonales de las hojas de grafito en la etapa de pirólisis.

En la figura también es posible observar los grupos éter formados durante la etapa de policondensación.

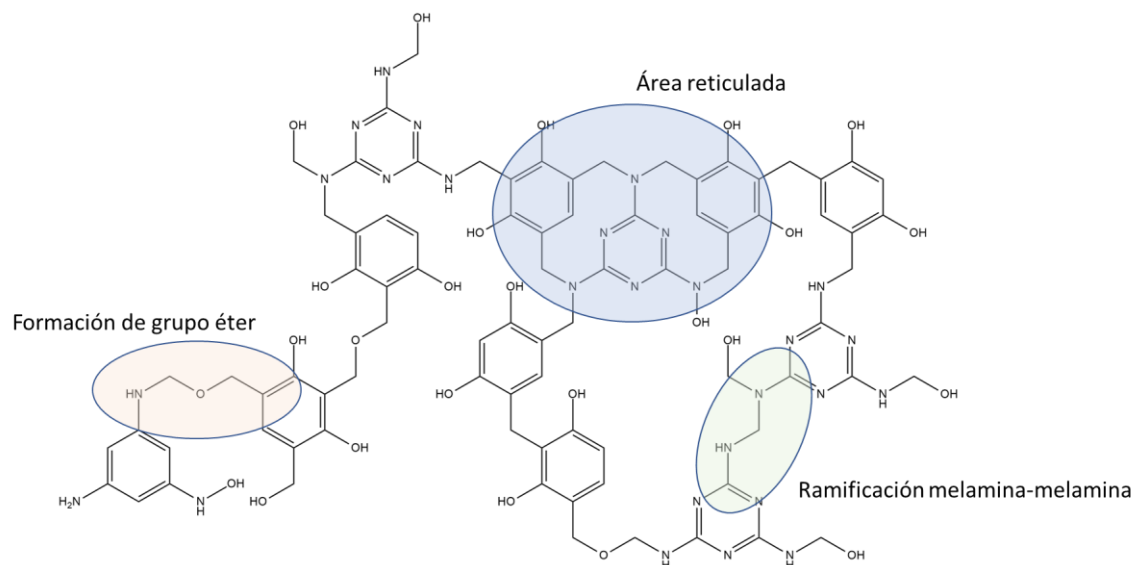
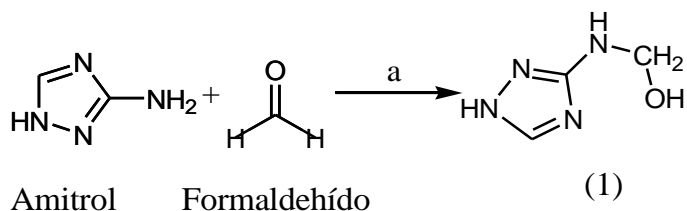


Figura 45. Representación ilustrada de la matriz resinosa RMF y sus principales grupos funcionales.

5.3.2 Resorcinol-amitrol-formaldehído (RAF)

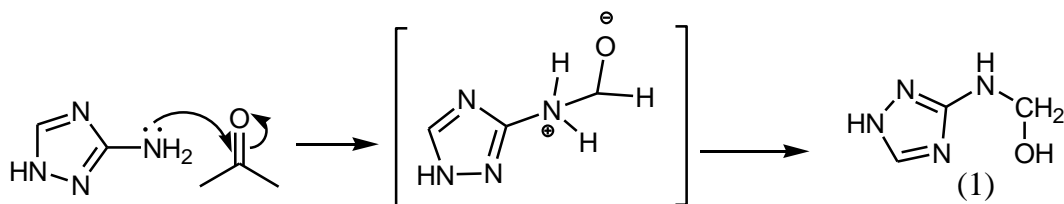
Para las resinas modificadas con amitrol, se consideraron las mismas condiciones empleadas para las modificadas con melamina. En este caso, el barrido de concentraciones de amitrol en sustitución del resorcinol fue desde 10 hasta 70% de la concentración molar establecida (1 mol).

En comparación con la melamina, que tiene múltiples grupos de aminos primarios en su estructura molecular, el amitrol tiene apenas uno, el cual es donde ocurre la hidroximetilación cuando reacciona con el formaldehído, como se ilustra en el esquema 1.



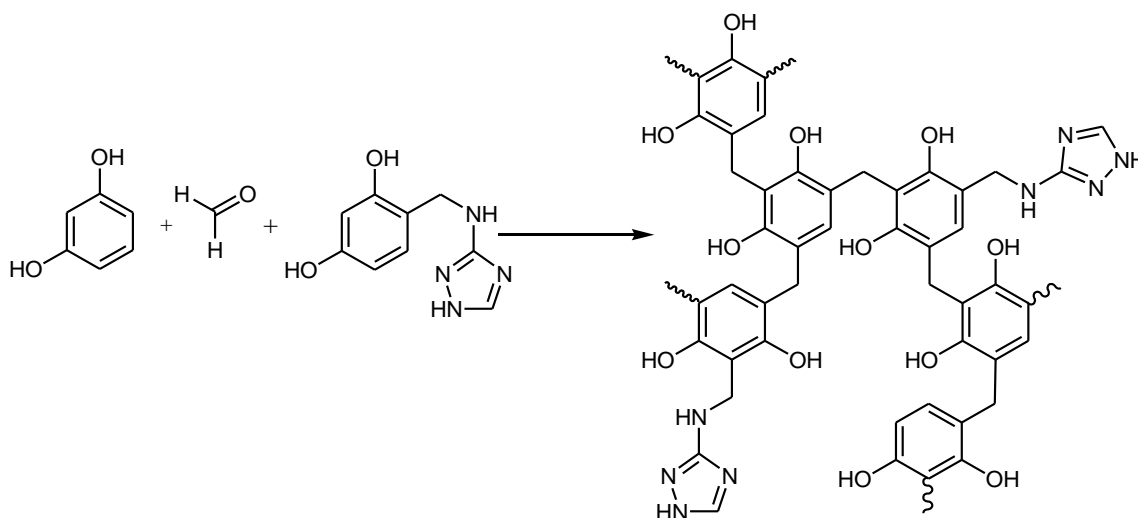
Esquema 1. Reacción de hidroximetilación (a= agua, Δ).

En esta reacción el nitrógeno de la amina primaria hace una sustitución nucleofílica al carbonilo del formaldehído, conforme al mecanismo presentado en el Esquema 2.



Esquema 2. Mecanismo de reacción.

El resorcinol mezclado con el formaldehído en medio básico policondensa, formando la estructura entrecruzada del monómero de resorcinol modificado con amitrol, como se muestra en el Esquema 3.



Esquema 3. Formación de la estructura entrecruzada de resorcinol dopada con amitrol.

En los espectros de infrarrojo para las resinas modificadas con amitrol (RAF), de la Figura 46, presentan bandas de vibración similares a las encontradas para las resinas modificadas con melamina, descritas en la sección anterior. Alrededor de 3500 cm^{-1} se encuentran las bandas asignadas a vibraciones de -OH y -NH , presentes en el resorcinol y amitrol, respectivamente. Se observa una pequeña señal en 3125 cm^{-1} que es más intensa con el incremento de concentración del amitrol, asociada a =C-H de alquenos, presente en la estructura del anillo en el amitrol (-N=CH-). En la región $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ se encuentran las señales de C-H en vibraciones simétricas y asimétricas, que indican carbonos CH_2 alifáticos, presentes en los enlaces de puentes metilénicos. En 1600 cm^{-1} se observa la presencia de enlace tipo C=C , y con el incremento de amitrol la banda se modifica, presentándose como doblete y hasta triplete, debido a la presencia de N , que cambia el ambiente químico alrededor del C (-N-C=C-). En 1480 cm^{-1} el CH_2 es del grupo metilénico, el cual se observa más intenso para las concentraciones de 30 y 50% de amitrol.

Posiblemente estas resinas presentan mayor cantidad de cadenas entre los grupos aromáticos (resorcinol y amitrol). Por último, la banda en 1100 cm^{-1} muestra la presencia de enlaces C-O-C del surfactante o de grupo éter generado en la etapa de síntesis de la resina.

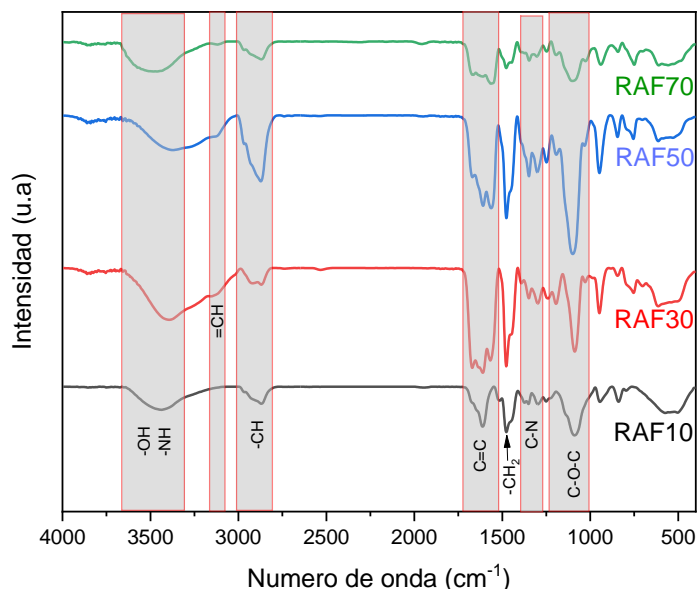


Figura 46. Espectro de FTIR de las resinas RAF.

Para confirmar químicamente la inserción del amitrol en la resina como un modificador, se llevó a cabo un análisis de RMN ^{13}C , para el producto de una reacción entre la resina resorcinol-formaldehído y amitrol (Figura 47) utilizando una composición de 50% del resorcinol en mol. Las señales en 158.9, 106.6 y 102.9 ppm corresponde respectivamente a los carbonos 1, 4 y 5 en el anillo del resorcinol y las señales 156.5 y 130.1 ppm para los carbonos 2 y 3, que corresponden a los carbonos presentes en el anillo triazol del amitrol. Los 3 picos de carbono alifático (CH_2) abajo de 100 ppm son asignados para el carbono de grupo éter (carbono 6 en 56 ppm), el carbono del puente metilénico (carbono 7 en 31 ppm) y el carbono que hace enlace entre el resorcinol y el grupo amina del amitrol (carbono 8 en 19 ppm) [50]. Una posible estructura molecular de la resina está ilustrada en la Figura 48.

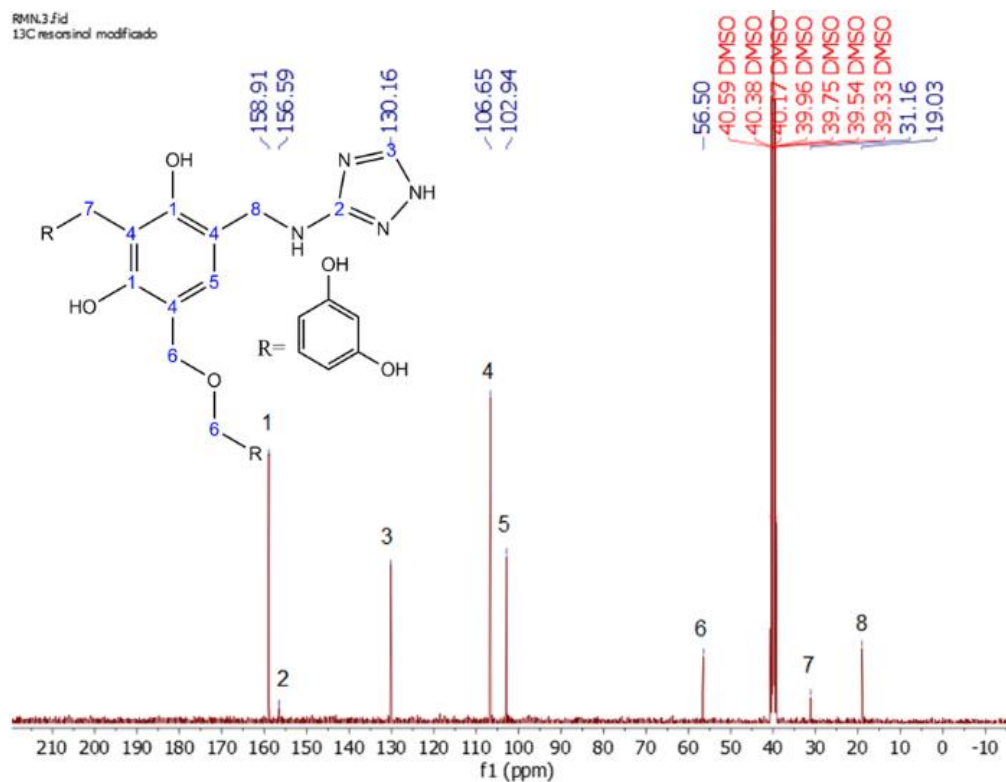


Figura 47. RMN ^{13}C para la resina RF modificada con amitri.

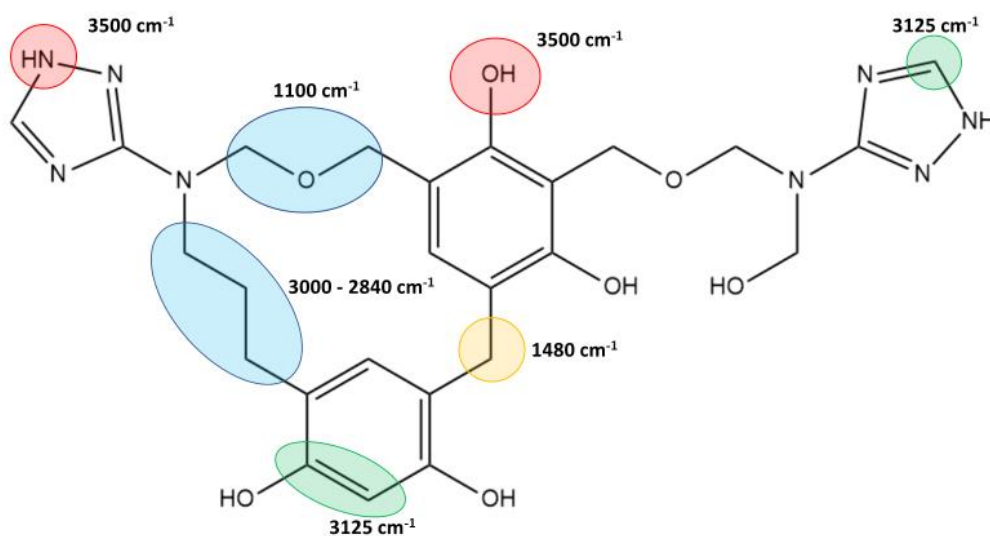


Figura 48. Esquema propuesto de un fragmento de la resina RAF conteniendo los principales grupos funcionales identificados en FTIR.

En la Figura 49 se muestra la caracterización termogravimétrica (línea en negro) y su derivada (línea en rojo) de la pérdida de masa para la resina RAF, presentando temperaturas donde ocurren los fenómenos más relevantes. Se observan pérdidas de masa en temperaturas ya indicadas para la resina RF, desde una temperatura relativamente baja. Alrededor de $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocurre una primera degradación de la

resina, rompiendo enlaces más débiles y eliminando pequeños grupos funcionales, como los hidroxilos, que lleva a una pérdida de masa en un intervalo térmico amplio, entre 368 y 408°C. También puede ocurrir eliminación de hidrógenos de la estructura polimérica y posiblemente grupos funcionales tipo amino y rompimiento del anillo triazol del amitrol. A la temperatura de 750 °C hay un cambio de atmósfera para oxígeno demostrando que la muestra es completamente consumida.

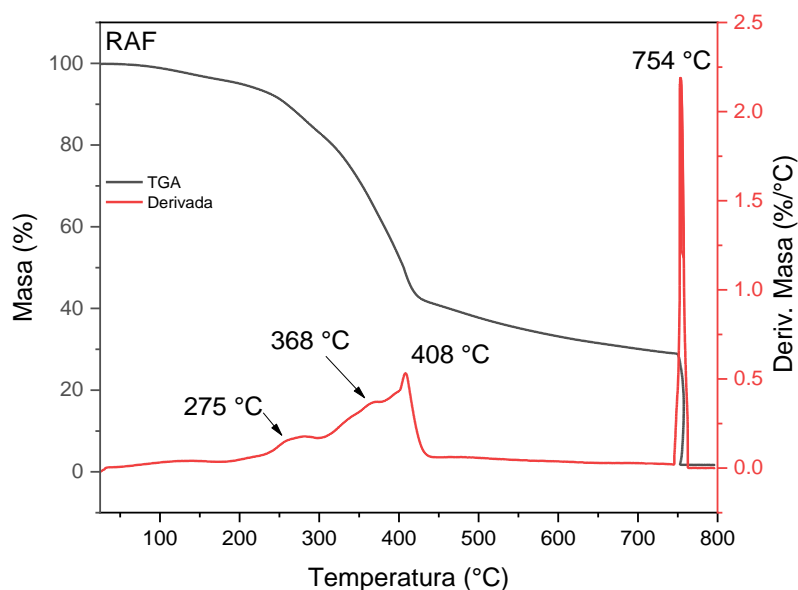


Figura 49. Termograma y derivada de la pérdida de masa para la resina RAF.

Las etapas señaladas concuerdan con el análisis de DSC presentado en la Figura 50. Las temperaturas principales de reacciones endotérmicas identificadas fueron 267 °C; 335 °C y 356°C, siendo coherentes con las caracterizaciones térmicas relacionadas a la resina RF.

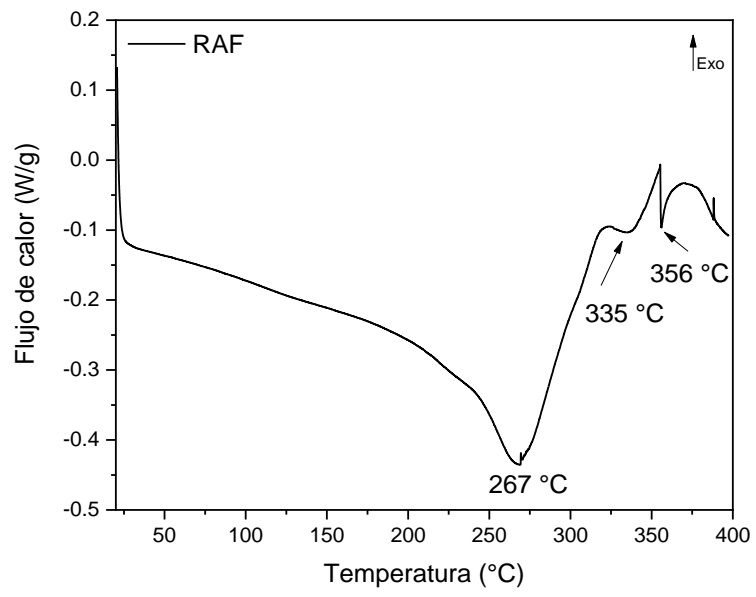


Figura 50. Caracterización térmica por DSC para la resina RAF.

5.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONOS DOPADOS

5.4.1: Carbono mesoporoso a partir de las resinas modificadas con melamina - MCM

Después que las resinas modificadas con melamina fueron carbonizadas a una temperatura de 900°C para obtener el carbono mesoporoso dopado. El material fue molido en un molino tipo planetario y analizado para evaluar sus características físicoquímicas. Los materiales fueron nombrados como MCMX, donde X es el porcentual teórico en mol de melamina en la resina (10, 30, 50, 70 y 90 %). La Figura 51 presenta los espectros de FTIR para los carbonos obtenidos demostrando que no hay presencia de grupos funcionales como hidroxilos y carbonilos. Se identificaron apenas algunas bandas relacionadas al carbono, como vibración de enlace C=C en 1570 cm⁻¹ y la banda de 1100 cm⁻¹, asociada al enlace C-O-C, lo que indica que el oxígeno del grupo éter presente en la resina permanece en el carbono después de pasar de la etapa de pirólisis. La señal en 544 cm⁻¹, es asignada a la presencia del grupo CH₂ monosustituyendo un hexágono aromático (ver Figura 42), siendo más intensa para el carbono MCM90.

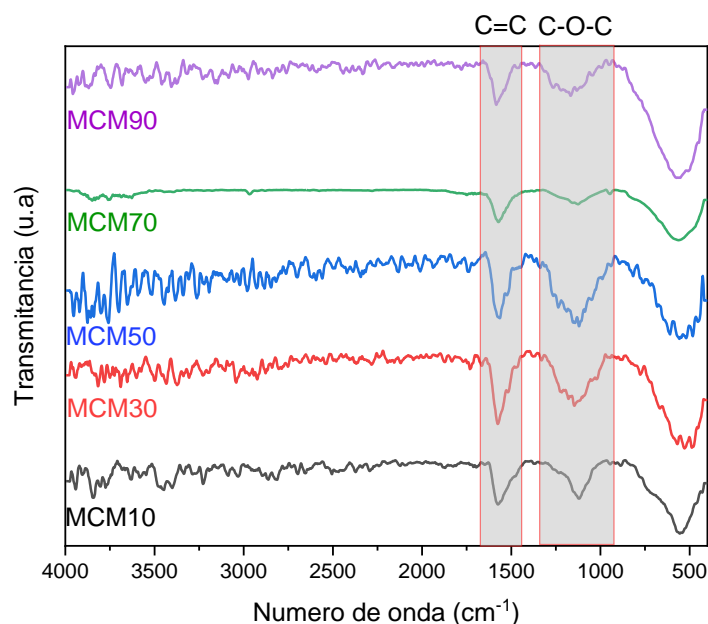


Figura 51. Espectros de FTIR para los carbonos obtenidos a partir de resinas RMF.

En los difractogramas de rayos-X para las resinas pirolizadas (Figura 52), se observa una modificación en cuanto a la estructura gráfica. Todas las muestras presentan características de carbono tipo turbostráctico, con un pico ancho entre

$2\theta = 23-26^\circ$ relativo al plano (002). La forma del pico sugiere baja cristalinidad relacionada con desordenamiento y defectos microestructurales de la fase gráfitica. El pico en $2\theta = 44^\circ$ es asignado al plano (101), indicando una mayor cristalinidad longitudinal en el plano 2D de la hoja gráfitica como fue observado para los carbonos obtenidos de la resina RF. A partir de la ecuación de Bragg ($\lambda=2d\sin(\theta)$), es posible calcular la distancia interplanar d_{002} utilizando el pico de difracción relacionado al plano (002); los resultados son presentados en la Tabla 6. Se observó que la concentración de melamina influencia el grado de grafitización de los carbonos obtenidos. Para concentraciones mayores de melamina hubo una mejor aproximación, se observó un desplazamiento hacia valores cercanos a $2\theta = 26^\circ$ del pico asignado al plano (002) de la estructura gráfitica, similar para lo reportado para grafito cristalino [100][101]. Ese desplazamiento refleja también un espaciamiento interplanar menor entre las capas del grafito, resultando en un empaquetamiento cristalino más compacto con el incremento de melamina. Eso se puede explicar como un efecto directo de la presencia de melamina, que cuando la resina es pirolizada forma una estructura intermedia, generada de la descomposición de la melamina en gases amonio, conocida como *melem* (2,5,8-triamino-heptazina), que tiene una forma más planar permitiendo un mejor arreglo de las capas gráficas durante el proceso de carbonización a alta temperatura [102][103].

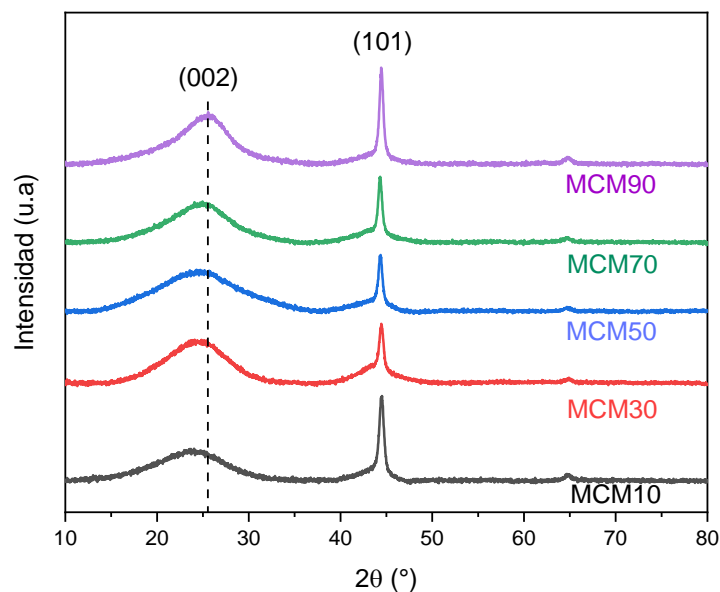


Figura 52. Difractogramas de los carbonos obtenidos a partir de resinas RMFs.

A partir de los espectros Raman, observados en la Figura 53, se calculó la relación I_D/I_G para todos los carbonos obtenidos. Todos los carbonos modificados, presentaron mayoritariamente valores por debajo de 1.09, destacándose el MCM10, que presentó el valor más bajo ($I_D/I_G = 1.00$). Los resultados están dentro del rango presentado para materiales similares reportados anteriormente en la literatura [104][105], sin embargo, se pudo observar que la presencia de melamina como monómero en la resina modifica la organización en la estructura final de carbono. Es ampliamente reportado que la incorporación de N en la estructura del carbono genera tensiones entre los carbonos que se traducen como desorden estructural [106][54]. Al estimar los valores de L_a usando la ecuación 6 fue posible observar una tendencia en los resultados, este disminuye con el incremento de melamina en la resina. Los valores de L_a variaron de 7.73 nm (MCM10) a 5.57 nm (MCM90), indicando que el tamaño del cristalito de grafito en la orientación (101) o (100) disminuye, sugiriendo que los dominios grafíticos disminuyen su tamaño con el contenido de melamina. Los resultados de Raman son compatibles con los resultados de DRX.

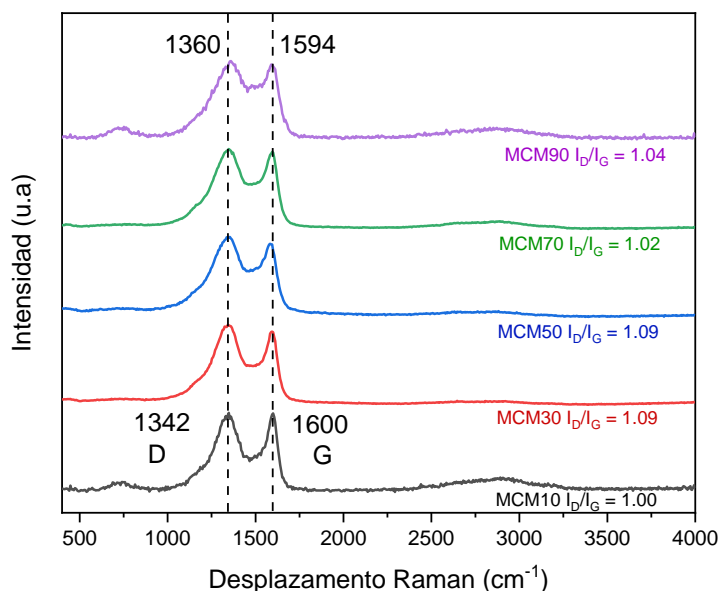


Figura 53. Espectros Raman de los carbonos obtenidos de resinas RMFs y su índice I_D/I_G .

Para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poros de los carbonos sintetizados, se realizaron análisis BET-BJH a través de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 , que se presentan en la Figura 55 (la isoterma a la izquierda y la distribución a la derecha). Se observa histéresis en todos los perfiles,

lo que indica la presencia de mesoporos ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) y el tipo de isoterma identificado para las muestras es de tipo IV. Para las muestras que contenían la mayor cantidad de melamina, se observaron algunas características de isothermas tipo I y II, indicando la presencia de micro y macro poros. En la Figura 55 todos los carbonos tienen un perfil de histéresis que transita entre tipo H1-Tipo A para MCM30, MCM50 y MCM90 y H4 – tipo D para MCM10 y MCM70, lo que indica una estructura de poro en forma de hendidura [107]. La distribución de poros para las muestras dopadas varía, teniendo mayores concentraciones a tamaños de 3 nm para las muestras MCM10, MCM30 y MCM50. Las muestras MCM70 y MCM90 presentan una distribución irregular con tamaños inferiores a 5 nm y superiores a 15 nm, lo que indica una estructura de poro deformada con geometría rectangular o lamelar, como es el caso del Tipo B ilustrado en la Figura 54 [107].

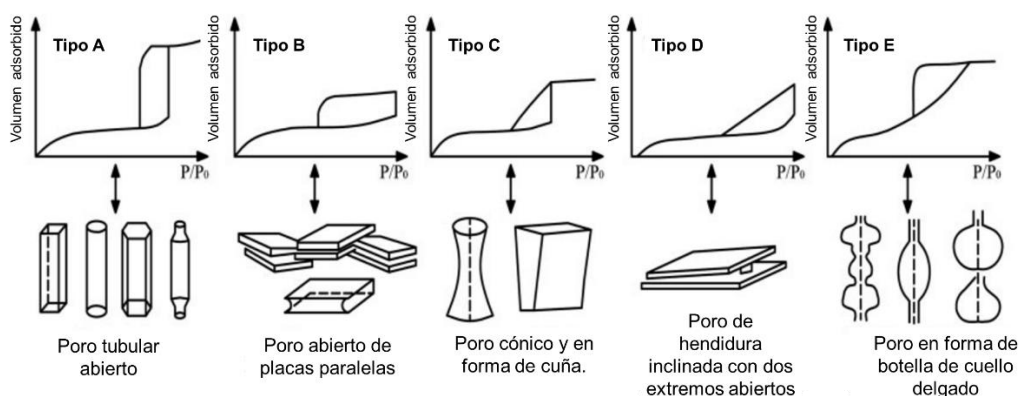


Figura 54. Relación entre forma de poro y perfil de histéresis en muestras según la IUPAC – imagen adaptada de [98].

Las muestras con mayor área superficial en orden decreciente fueron MCM50 y MCM70, con valores de 545 y 417 m^2/g , respectivamente. Las muestras con valores más bajos fueron MCM90 (167 m^2/g), MCM30 y MCM10 (283 m^2/g para ambas). La distribución de poro fue determinada usando el método BJH, identificando valores de entre 3 y 4 nm para las resinas con 10, 30 y 50 % de melamina. Para los carbonos obtenidos de las resinas con 70 y 90 % el volumen de poro indicó que están conformados por poros más grandes. Esto puede ser resultado de formación de productos volátiles en la etapa de pirólisis, que al desprenderse colapsan la estructura porosa. El contenido de N, determinado por análisis elemental, estuvo entre un mínimo de 1.2 (para la muestra MCM90) y un máximo de 3.3 % (para la muestra MCM70), los cuales son valores esperados para este tipo de estrategia de

dopaje. El volumen total de poros fue determinado utilizando la presión $P/P_0 = 0.99$, los resultados también son reportados en la Tabla 7.

Estos análisis respaldan los resultados presentados previamente por FTIR y DRX, indicando una vez más que la estructura molecular de la melamina altera la formación de micelas y por lo tanto la estructura final de los poros, tendiendo a una forma más plana. Dicha perturbación micelar puede ocurrir debido a la inadecuada interacción monómero-surfactante, donde la sustitución parcial del resorcinol por melamina provoca la disminución de grupos hidroxilos que interactúan con la parte hidrofílica del surfactante a través de puentes de hidrógenos. Este fenómeno sería principalmente el responsable del efecto observado para el MCM90.

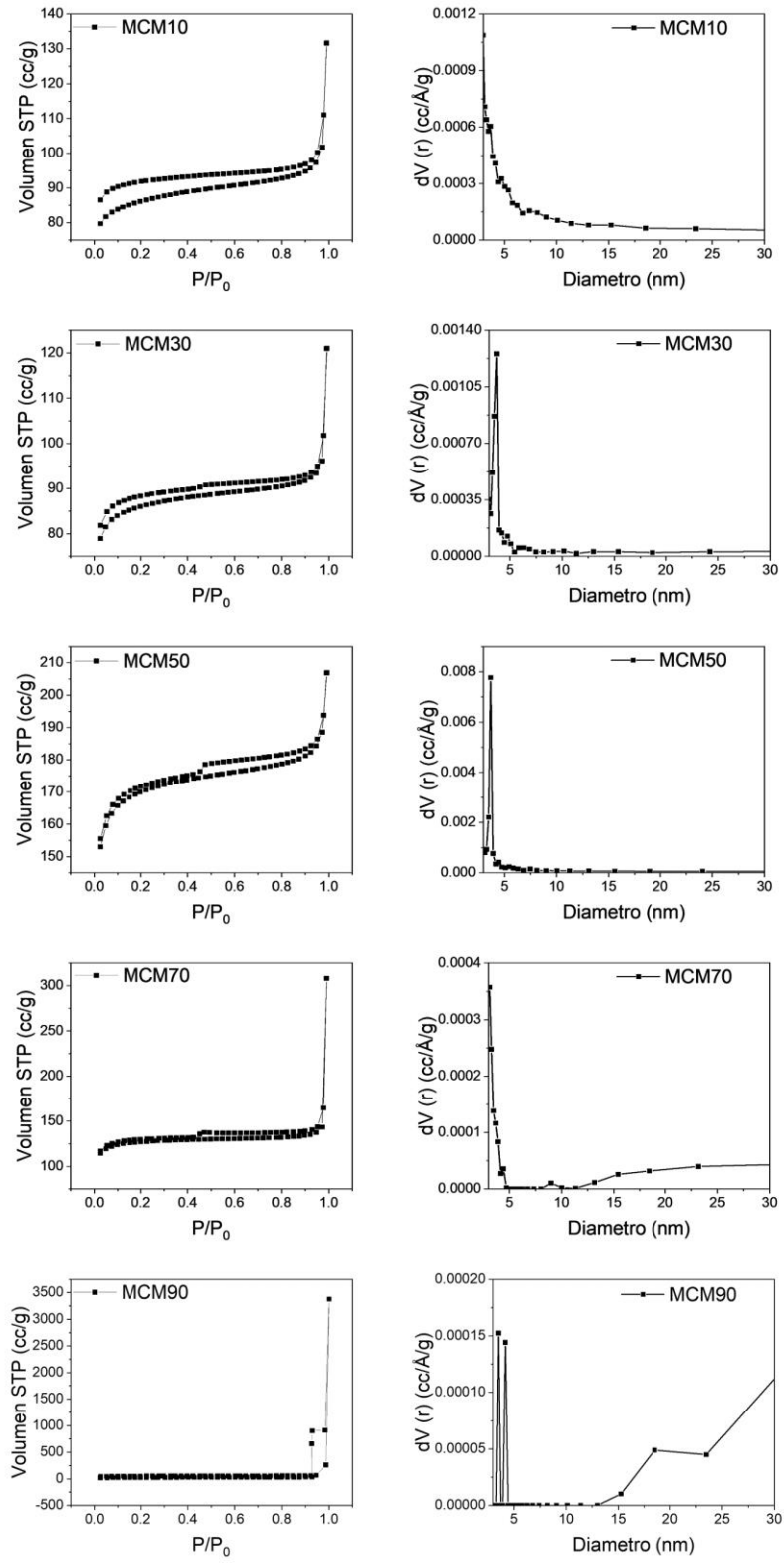


Figura 55. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ en muestras de carbono MCMs (izquierda) y la distribución de tamaño de poros (derecha).

Tabla 7. Datos y parámetros obtenidos a través de isothermas de adsorción/desorción de N₂, espectroscopía Raman, difracción de Rayos-X y análisis elemental de nitrógeno.

<i>Muestra</i>	<i>S_{BET}</i> (m ² /g)	<i>V_{Total}</i> (cc/g)	<i>Tamaño de Poro (nm)</i>	<i>I_D/I_G</i>	<i>d₀₀₂</i> (nm)	<i>%N</i>
MCM10	283	0.072	3	1.00	0.380	2.3
MCM30	283	0.055	4	1.09	0.369	2.4
MCM50	545	0.059	4	1.09	0.364	3.0
MCM70	417	0.283	3<x>13	1.02	0.366	3.3
MCM90	167	0.332	3;4<x>15	1.04	0.357	1.2

Abreviaturas: S_{BET}, área superficial Brunauer–Emmett–Teller. V_{total} volumen total de poro a la presión relativa P/P₀ de 0.99. D_{BJH}, diámetro de poro Barrett–Joyner–Halenda.

5.4.2 Caracterización de los carbonos mesoporosos a partir de las resinas modificadas con amitrol - MCA

Los carbonos obtenidos a partir de la resina RAF fueron carbonizadas a 900 °C y nombrados como MCAX, donde X representa el porcentual teórico de amitrol en mol en la resina de origen (X = 10, 30, 50 y 70).

En los espectros de FTIR en la Figura 56 es posible identificar algunos grupos funcionales distintos de los observados en los espectros de la muestra MCMs (modificada con melamina), relacionados a enlaces con N, como N-H aproximadamente en 3750 cm⁻¹ y una señal más débil de O-H en 3400 cm⁻¹. Una débil señal de carbono sp³ relacionada a -CH alifático aproximadamente en 2980 cm⁻¹ fue observada, excepto para la muestra MCA50. El carbono sp² típico de los hexágonos de grafito fue identificado en la misma región que las demás muestras (en 1680 cm⁻¹), sin embargo, la configuración de las bandas es más ancha y se asocia con estructuras tipo triazol. Enlaces éter C-O-C en la región de 1250-1100 cm⁻¹ también fueron identificados. Una pequeña señal en 1724 cm⁻¹ confirma la presencia del grupo funcional carbonilo, posiblemente ubicado en las extremidades de la estructura gráfica y también de grupos con enlaces C=N en 1665 cm⁻¹, enlaces C-N alrededor de 1450 cm⁻¹ y presencia de -CH₂ y -CH₃ alrededor de 1500 cm⁻¹ (indicados con flechas en los espectros). Estos carbonos presentan una estructura similar a los carbonos obtenidos de las resinas modificadas con melamina, sin embargo, la cantidad de grupos funcionales identificada es mayor, posiblemente debido a una estructura distinta entre la melamina y el amitrol, que contiene un anillo triazol y su bifuncionalidad está en la amina primaria NH₂.

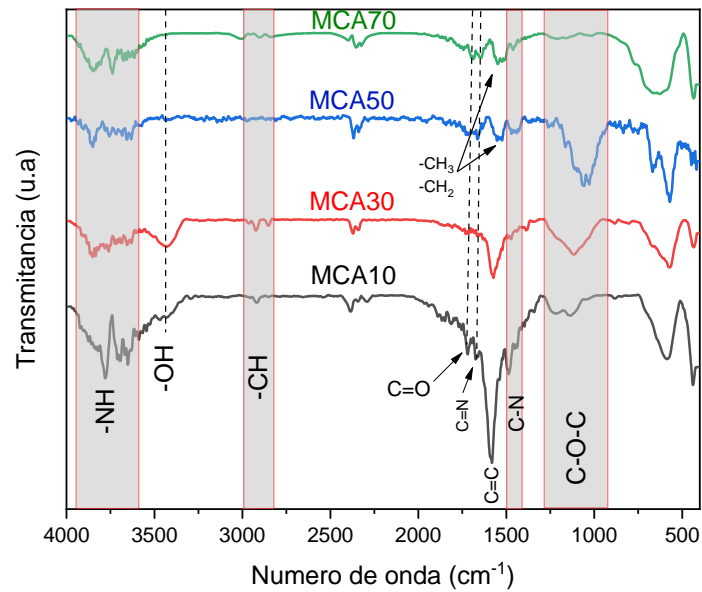


Figura 56. Espectros de los carbonos obtenidos de la resina RAF pirolizadas a 900 °C.

La Figura 57 ilustra la posible conformación estructural del carbono con los grupos funcionales encontrados en el espectro de infrarrojo. Por la intensa actividad vibratoria entre la región de 1900-1300 cm^{-1} las señales de grupos funcionales $-\text{CH}_2$ y C-N pueden traslaparse, ambos grupos podrían estar ubicados en las orillas de la estructura gráfica, concentrándose los carbonos sp^3 y donde los heteroátomos de N pueden estar ubicados. En esta zona, también podrían ubicarse los grupos carbonilos identificados.

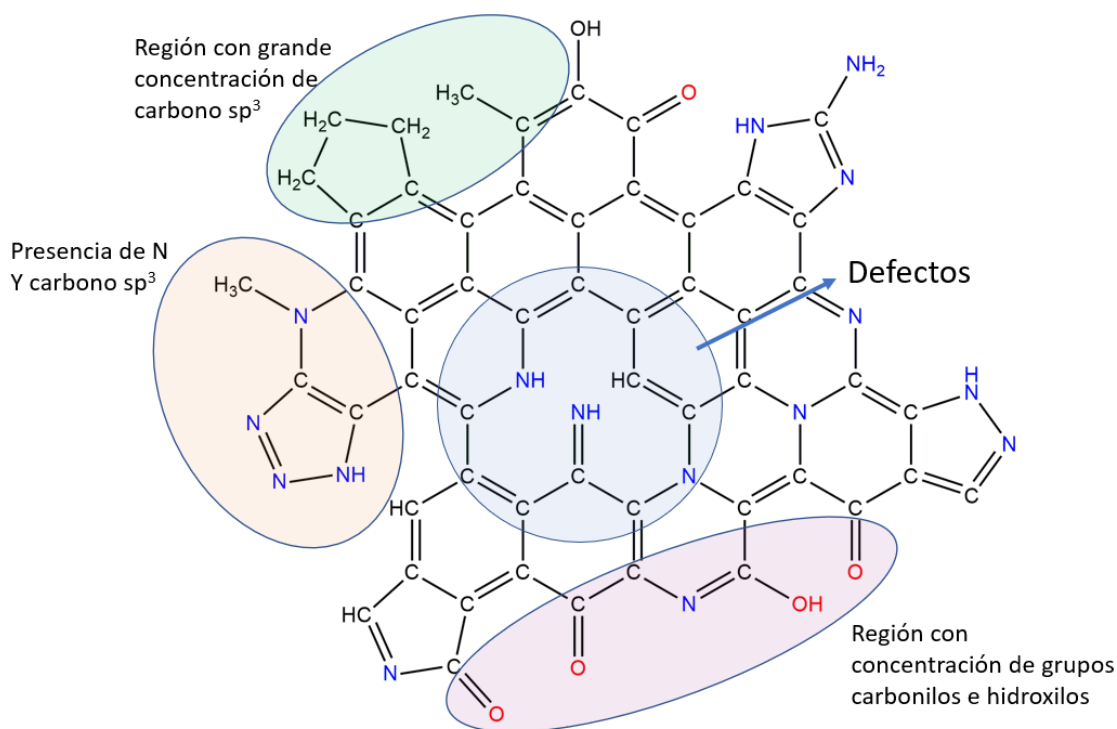


Figura 57. Esquema propuesto de la estructura molecular del carbono, conteniendo zonas gráficas sin defectos y zonas con defectos incluyendo carbonos con configuración tipo sp^3 y grupos funcionales, como amino, hidroxilos y carbonilos.

De acuerdo a los difractogramas de rayos X para los carbonos obtenidos a partir de las resinas modificadas con amitrol (Figura 58), se confirma que los carbonos son tipo turbostráctico, como los anteriores, con un pico ancho alrededor de $2\theta = 24^\circ$, asignado al plano (002) del grafito. La muestra MCA50 presenta un pico sobresaliente en $2\theta = 26^\circ$ asignado al plano cristalino del grafito, indicando la presencia de cristalitos de grafito ordenado. Se observó un pequeño desplazamiento de este pico de 22.68° para MCA10 a 24.35° para MCA70, significando una disminución en el espacio interplanar de las capas gráficas y por lo tanto una estructura más ordenada con el incremento del amitrol (valores en la tabla 8). Para el plano cristalográfico (101), asignado al ordenamiento de los hexágonos de carbono, se observó que el pico no es muy definido, indicando más desorden y sugiriendo que la resina no es tan entrecruzada como las demás.

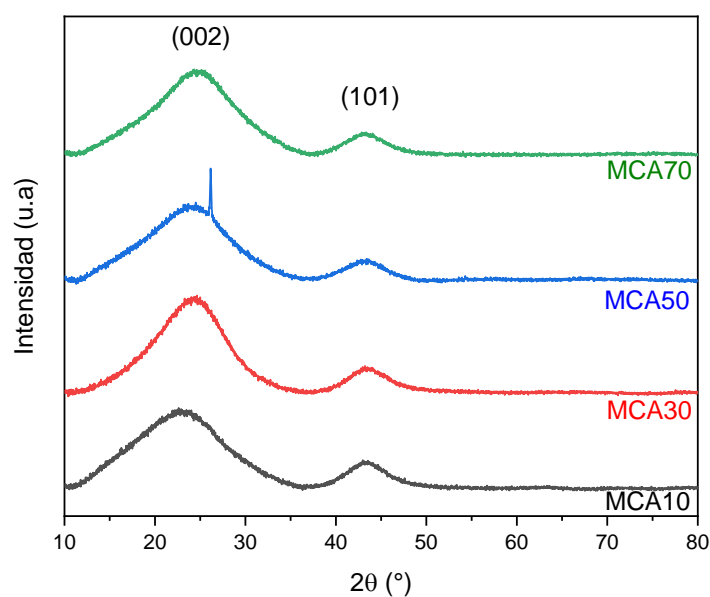


Figura 58. Difracción de Rayos-X de los carbonos obtenidos de la resina RF modificada con amitrol.

En los espectros Raman de la Figura 59 se identifican las bandas D y G, ya observados para los carbonos previamente descritos, con un ligero desplazamiento en las posiciones de las bandas y con índices I_D/I_G alrededor de 1, indicando similitud con los carbonos obtenidos de resina base RF y modificada con melamina. Los valores de L_a , estuvieron entre 1.45 nm (para el MCA30) y 7.41 nm (para el MCA10). Los valores, con excepción al MCA30, demuestran similitud con los carbonos pirolizados a la misma temperatura.

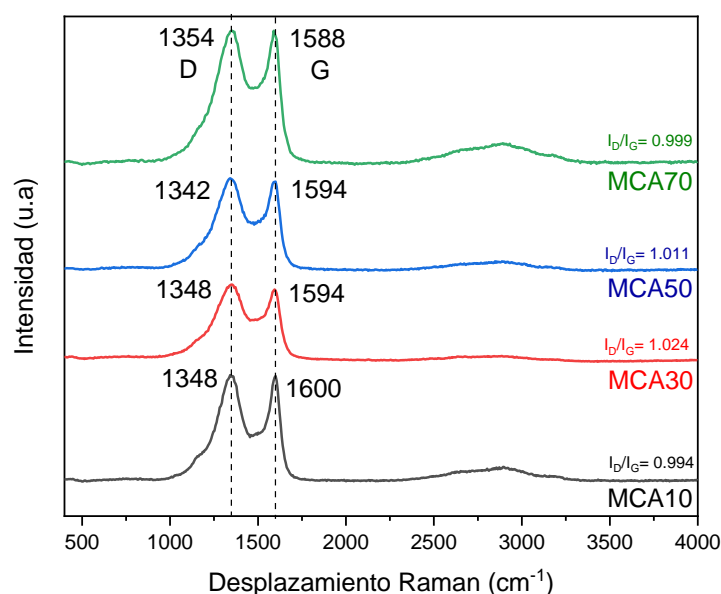


Figura 59. Espectros Raman para las muestras de carbono obtenidos de la resina modificada con amitrol.

En la Figura 60 se presentan las isotermas de adsorción/desorción de N₂ para las muestras de carbono MCA. Las isotermas de las muestras MCA10 y MCA70 son similares presentando un perfil tipo IV con histéresis, lo cual indica la presencia de mesoporos. El tipo de histéresis es tipo B (ilustrado en la Figura 54) indicando poros en forma de hendidura o rendija. Se observa que los poros no son uniformes con diámetro variado, como lo indica el gráfico de distribución de poros, que para la muestra con menor concentración de amitrol en la resina, contiene mayor cantidad de poros con tamaño por arriba de 15 nm y para la resina con mayor concentración de amitrol la distribución es más amplia, conteniendo tamaños de poro desde 3 hasta 30 nm.

Las muestras con composición de amitrol MCA30 y MCA50, también presentaron histéresis, sin embargo, el perfil se distingue, debido a la posible presencia de microporos teniendo un perfil similar al tipo II de acuerdo con la clasificación IUPAC [93]. El área superficial para las MCA10, MCA30, MCA50 y MCA70 fue de 254, 282, 37 y 439 m²/g, respectivamente, siendo menores que las encontradas para los carbonos obtenidos de la resina modificada con melamina indicando mayor grado de colapso y defectos en la estructura de los poros. El contenido de N estuvo en un rango que varió de 1.0 (para MCA10) hasta 3.8 % (para MCA70), similar al contenido encontrado para las muestras modificadas con

melamina. El volumen total de poros (V_{Total}) fue determinado utilizando la presión relativa $P/P_0 = 0.99$ y los valores son reportados en la tabla 8.

La morfología disforme de los poros se asocia a la presencia del monómero amitrol en la resina, que al contener en su estructura un grupo voluminoso, como el ciclo triazol, puede generar perturbaciones en el entrecruzamiento, así como también la interacción monómero-surfactante.

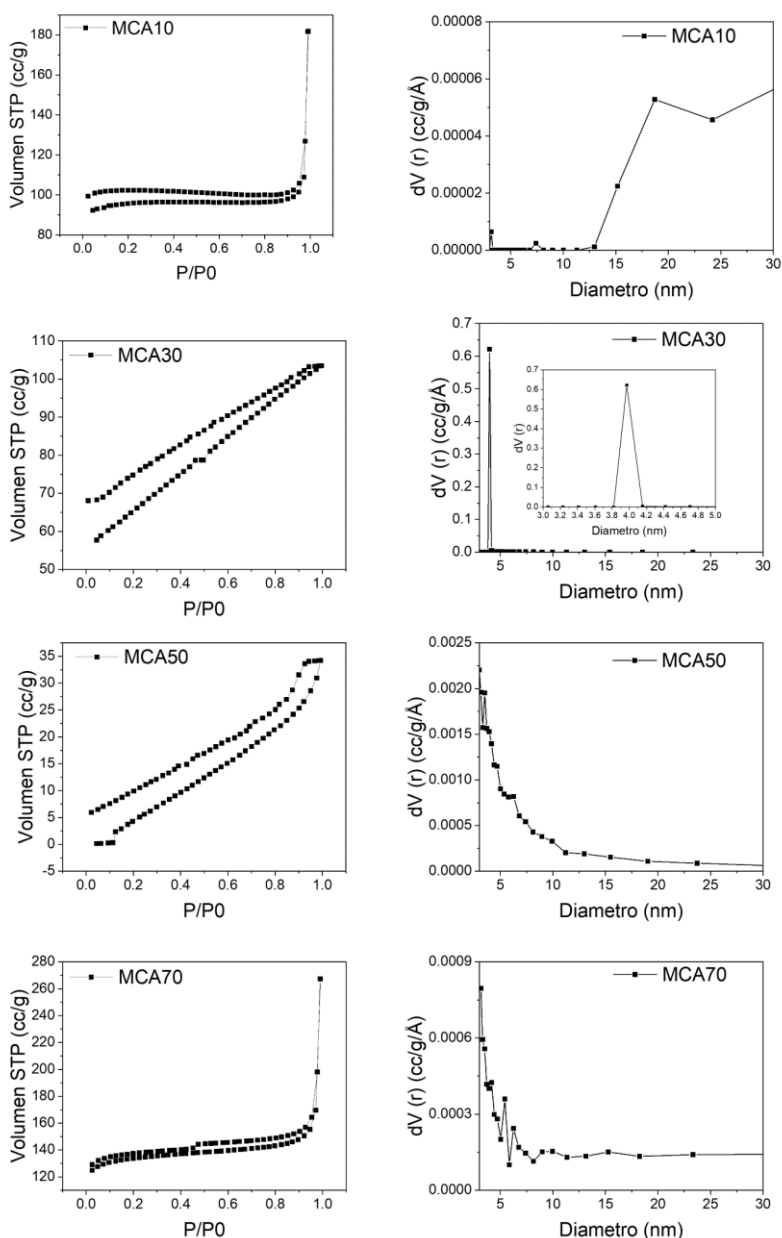


Figura 60. Perfiles de isothermas de adsorción/desorción de N_2 (izquierda) y distribución de poros por método BJH (derecha) de los carbonos MCAs.

Tabla 8. Valores de área superficial, volumen total de poros, tamaño de poros, razón de intensidad I_D/I_G , distancia interplanar del plan (002) y contenido de nitrógeno de los carbonos obtenidos de la resina modificada con amitrol.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_{Total} (cc/g)	Tamaño de Poro (nm)	I_D/I_G	d_{002} (nm)	%N
MCA10	254	0.281	>15	0.99	0.391	1.0
MCA30	282	0.160	4	1.02	0.372	2.3
MCA50	37	0.050	4	1.01	0.376	3.1
MCA70	439	0.413	3	0.99	0.365	3.8

Abreviaturas: S_{BET} , área superficial Brunauer–Emmett–Teller. V_{total} volumen total de poro a la presión relativa de 0.99. D_{BJH} , diámetro de poro Barrett–Joyner–Halenda.

5.5 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS CARBONOS

En la Figura 61 se muestran los voltamperogramas cíclicos del electrodo de carbón vítreo modificado con carbono mesoporoso obtenido a partir de la resina base (RF1-900) en 10 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0.1 M KCl a diferentes velocidades de barrido (5-100 mV/s). El ferricianuro de potasio es uno de los pares redox más usado para evaluar la capacidad de transferencia de electrones de un material. Esta técnica determina directamente la velocidad a la cual se produce una reacción sobre un electrodo (reacciones de transferencia electrónica), ya que mide la corriente i en cada instante y esta es directamente proporcional a la velocidad de la reacción. Se observan dos picos de corriente, uno en sentido anódico ($\sim 0.25V$) asociado con la reacción de oxidación $Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e^-$, y otro en sentido catódico ($\sim 0.18V$) relacionado con la reacción de reducción $Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-} + e^-$.

La corriente relacionada a ambas semirreacciones varía con la velocidad de barrido, mientras que el potencial se mantiene constante. Esto indica que la reacción es reversible y sigue la ecuación de Randles-Sevick ($i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$), donde la corriente de pico depende de la concentración, es decir la reacción está controlada por difusión. Adicionalmente, se puede apreciar que el material RF1-900 muestra un perfil de CV semi-rectangular indicando un comportamiento pseudo-capacitivo, relacionado a diferencias de morfología, estructurales y de área electroactiva, en comparación con el Vulcan. El área electroquímicamente activa fue determinada a partir de la relación descrita en la sección experimental resultando en un valor de 0.201 cm^2 . Esta evaluación se realizó para todos los materiales de carbonos obtenidos (no mostrados), y en todos los casos el perfil fue muy similar.

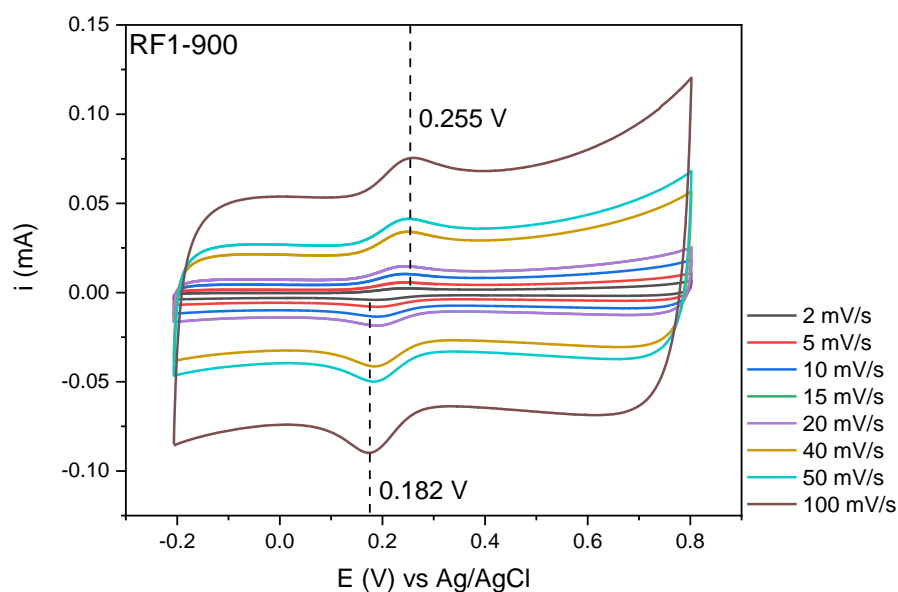


Figura 61. Voltamperogramas cíclicos RF1-900 en 10 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0.1 M KCl a diferentes velocidades de barrido.

En la Figura 62 se presenta el comparativo de los voltamperogramas cíclicos para los electrodos de los carbonos dopados con N (MCMs) a una sola velocidad de barrido (20mV) y se incluyen también los CV's de RF1-900 y del Vulcan. Se observan los mismos picos de potencial para ambas semirreacciones. Es posible apreciar que los perfiles de CV son más cuasi-rectangulares en comparación con RF1-900 y Vulcan, sin embargo, los potenciales de oxidación y reducción se desplazan ligeramente a valores mayores indicando que se requiere mayor energía (en términos de potencial) para iniciar el proceso de transferencia de carga. Adicionalmente, con el incremento de melamina en la resina modificada, por ejemplo, MCM30, se observan dos picos de corriente adicionales a potenciales menores (entre 0.138 V – 0.060 V). Esos picos se presentan más intensos para la muestra MCM70, indicando que además de fenómenos pseudo-capacitivos también ocurren otros procesos farádicos en el electrodo, que podrían estar relacionados a las especies nitrogenadas en la red gráfica. Lo anterior, puede deberse a la formación de algún complejo entre Fe del electrolito y N piridínico o pirrónico en sitios donde los heteroátomos de N están más expuestos, ya que es la muestra que contiene mayor porcentaje de N. Sin embargo, se necesitan más estudios para confirmar esta hipótesis y entender el fenómeno que ocurre. Es de resaltar, que los carbonos que no contienen N presentan menor efecto capacitivo. Esto sugiere que

el heteroátomo de N ocasiona un incremento de área activa proporcionando más sitios activos y para la acumulación de carga eléctrica.

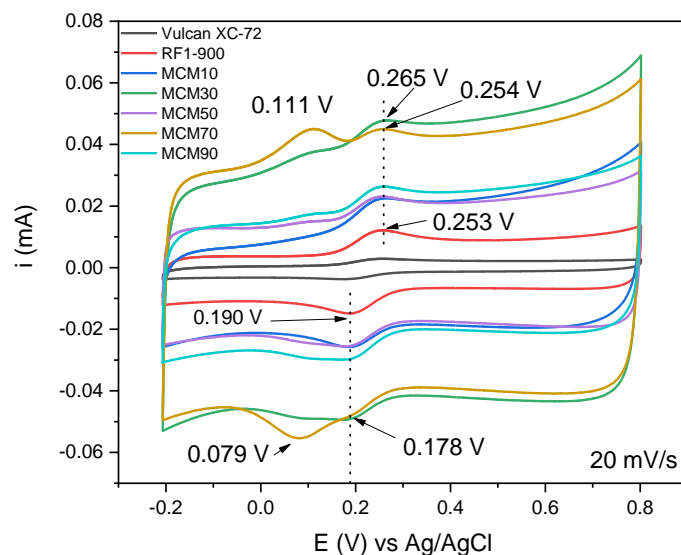


Figura 62. Comparativo de voltamperogramas cíclicos de los carbonos de las resinas modificadas con melamina, como comparativos RF1-900 y carbón comercial en 10 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0.1 M KCl a 20 mV/s.

Los voltamperogramas cíclicos de la reacción redox del ferrocianuro con las muestras MCAs están presentados en la Figura 63. Los potenciales identificados para la reacción reversible de oxidación $Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e^-$ y reducción $Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-} + e^-$ fueron ligeramente mayores que las muestras MCM, estando alrededor de 0.270 V y 0.168 V respectivamente. Las muestras MCA10 y MCA70 presentaron voltamperogramas más rectangulares, relacionados con mayor pseudocapacitancia. La pseudocapacitancia es un fenómeno de almacenamiento de carga que involucra la transición de las reacciones redox en la interfaz electrodo/electrolito. En materiales de carbono la pseudo-capacitancia se ha relacionado con elevada área superficial [52]. Las muestras MCA30 y MCA50 presentaron menor pico de corriente teniendo valores similares a la muestra RF1-900, posiblemente resultado de poseer menor volumen total de poros (ver tabla 8) dificultando la transferencia de carga electrónica.

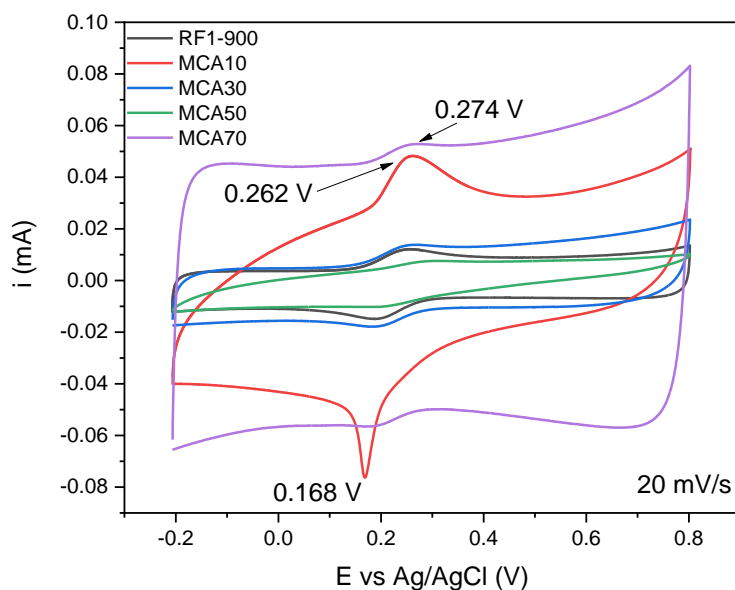


Figura 63. Comparativo de voltamperogramas cíclicos de los carbonos de las resinas modificadas con melamina y RF1-900 como comparativo en 10 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0.1 M KCl a 20 mV/s.

A partir de la pendiente de la relación lineal de i (A) en función de la raíz cuadrada inversa del tiempo ($s^{-1/2}$), es posible obtener el área electroactiva (A , cm^2), los valores están reportados en la Tabla 9. El carbono Vulcan XC-72 es la muestra con el área más pequeña ($0.046 cm^2$), seguida de RF1-900 ($0.201 cm^2$). Los valores más altos se observan para los carbonos dopados con N, especialmente los obtenidos a partir de las resinas con 30 y 70% de melamina, presentando valores de 0.974 y $0.932 cm^2$ y el MCA70 con un valor de $1.115 cm^2$. Estos valores son similares a otros sistemas dopados como el grafeno (N-Grafeno), con valores reportados entre 0.95 y $1.06 cm^2$ [70].

Los resultados electroquímicos obtenidos confirman que los carbonos sintetizados cumplen con varias de las características necesarias para ser evaluados como soporte de catalizadores nanoparticulados, tales como la capacidad de transferir carga electrónica y alta área de superficie.

Tabla 9. Área electroactiva de las muestras de carbono.

<i>Muestra</i>	<i>Área Electroactiva (cm²)</i>
Vulcan XC-72	0.046
RF1-900	0.201
MCM10	0.398
MCM30	0.974
MCM50	0.433
MCM70	0.932
MCM90	0.471
MCA10	0.680
MCA30	0.201
MCA50	0.069
MCA70	1.113

5.6 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

5.6.1 Caracterización físico-química Pd/MCM

Los carbonos fueron usados como soporte de nanopartículas de paladio (Pd) y evaluados como catalizadores para la reacción de electro-oxidación de ácido fórmico (reacción anódica en DFAFC).

La Figura 64 muestra los difractogramas de los materiales de Pd sintetizados sobre los carbonos dopados a partir de la resina modificada con melamina y sin dopar. En todos los materiales se observa un pico ancho alrededor de 26° asociado al plano (002) de la fracción gráfica del soporte de carbono correspondiente. También, se observan tres picos localizados en $2\theta \sim 40^\circ$, 46° y 68° del Pd metálico con una estructura FCC (PDF 65-2867). El ensanchamiento de los picos de Pd para los catalizadores soportados en los carbonos de resinas modificadas en comparación con Pd/RF1-900, podría relacionarse con cambios en el tamaño de cristalito, asociados principalmente a la disminución; y por otro lado a cambios estructurales en el carbono modificado, lo que es evidenciado por el pico (101) en $2\theta = 43^\circ$.

Se calculó el tamaño de cristalito para todos los materiales a partir de la ecuación de Scherrer ($d=0.9\lambda/\beta \cos \theta$), donde, λ es la longitud de onda de Cu-K α , β

es el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) del pico de intensidad en radianes y θ es el ángulo del pico más intenso. Los valores están reportados en la Tabla 10. Se obtuvieron valores entre 5 y 7 nm, donde el valor mayor fue para el carbono no dopado y tamaños similares entre los carbonos dopados con N. Estos valores están en un rango similar a los reportados en literatura para Pd/MC [108][109].

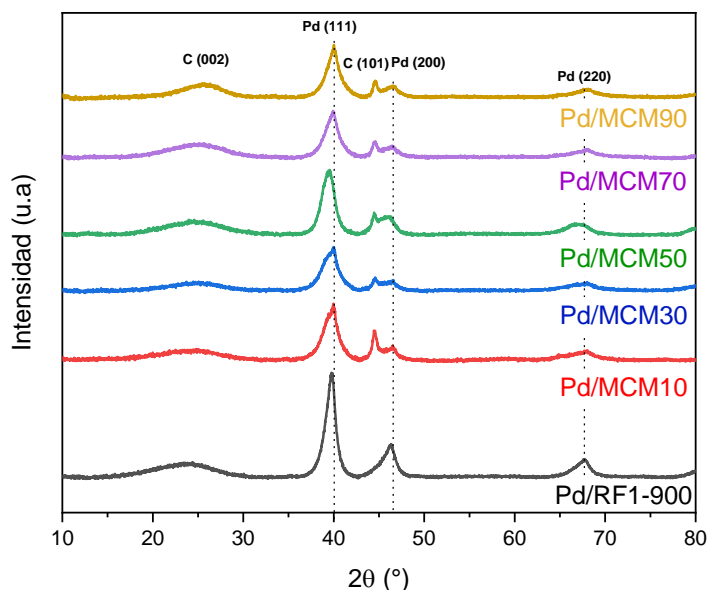


Figura 64. Difractogramas de Rayos-X de los catalizadores de Pd soportados en MC-N_M a partir de resina modificada con melamina y el carbono no dopado RF1-900.

En la Figura 65 se muestran las micrografías de TEM para la muestra del catalizador Pd/RF1-900, donde el soporte utilizado no contiene N. En la Figura 65-a es posible observar una distribución uniforme de las nanopartículas de Pd sobre el soporte con la formación de algunos aglomerados. En las Figuras 65-b y 65-c se aprecia con más detalle que la morfología de las nanopartículas de Pd tiene una forma semiesférica ovalada con diámetro alrededor de 7 nm. Con el análisis SAED se determinaron tres distancias interplanares, a partir del cálculo de la distancia (d) entre dos puntos concéntricos en nanómetros ($1/(d/2)$), para esta muestra se encontraron: 0.2379, 0.1951 y 0.1382 nm, que corresponden a los planos (111), (200) y (220) del Pd FCC [110]. La Figura 65-d muestra el histograma construido con el conteo de ~100 NPs; donde se observa una dispersión relativamente estrecha de tamaño de nanopartículas, entre 3 y 15 nm con una media probabilística de 8 nm, muy cercano al tamaño de cristalita calculado con la ecuación de Scherrer (7 nm).

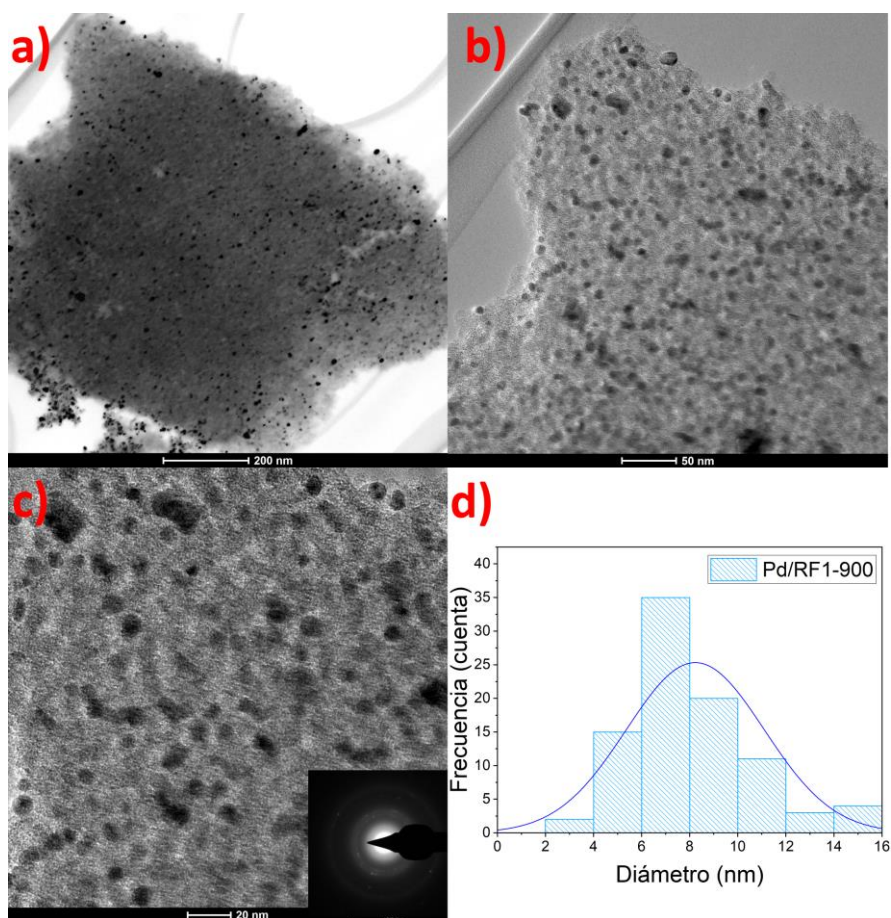


Figura 65. Imágenes de TEM (a y b), con patrón SAED (c) e histograma de tamaño de partícula (d) de Pd/Rf1-900.

Las micrografías del catalizador Pd/MCM10 se muestran en a Figura 66, donde se observa en un fragmento del carbono mesoporoso cubierto por una gran cantidad nanopartículas de Pd (Figura 66-a). En las imágenes de la Figura 66-b y 66-c se aprecia con más detalle la región capturada donde se nota que las partículas presentan una morfología esférica con una dispersión muy uniforme sobre la superficie del soporte. Además, con la micrografía de alta resolución de la Figura 66-c se confirma la morfología tipo *wormlike* de los mesoporos del carbono MCM10. Con el análisis SAED, utilizando el patrón de difracción presente en la Figura 66-C, se determinaron 4 distancias interplanares para Pd: 0.2256, 0.1943, 0.1387 y 0.1162 nm, asignados respectivamente a los planos cristalinos (111), (200), (220) y (311) del Pd FCC. En el histograma de la Figura 66-d se muestra una distribución probabilística que varía desde 2 hasta 7 nm, con un promedio de aproximadamente 4 nm, muy cercano al valor calculado a partir del DRX (5 nm). Es importante resaltar que un bajo contenido de N en la resina no generó cambios importantes en la

morfología del carbono MCM10, y en contraparte, promovió mejor dispersión y disminución en el tamaño de las nanopartículas de Pd.

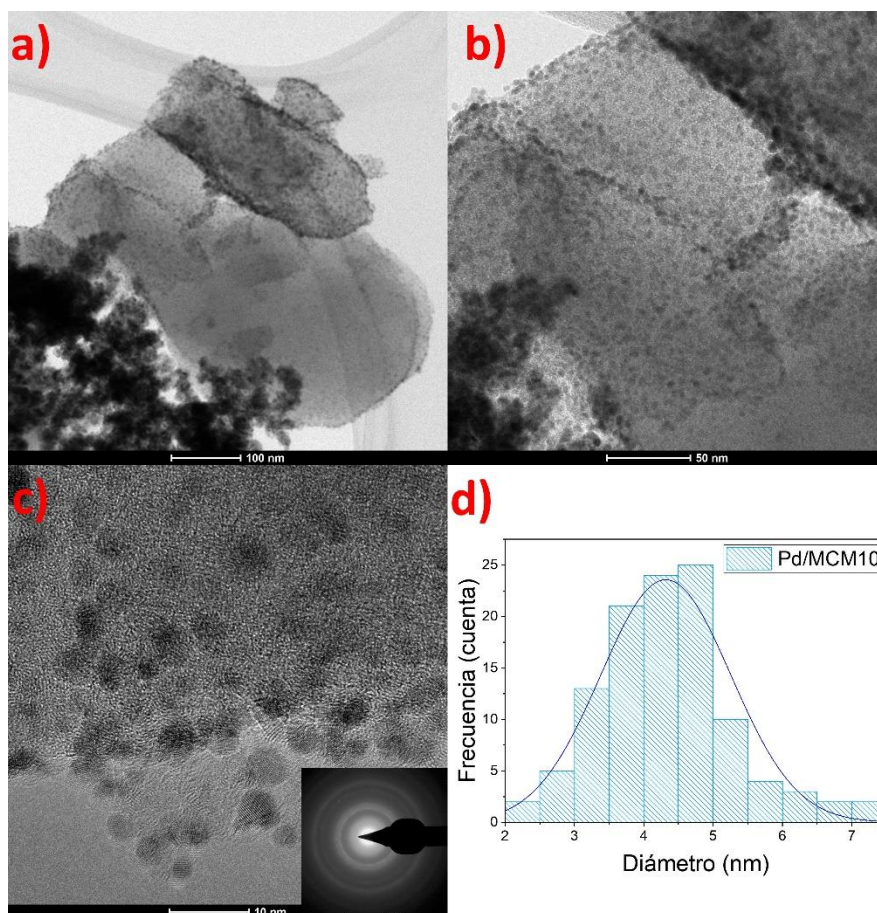


Figura 66. Imágenes de TEM (a y b), imagen de alta resolución y patrón SAED (c) e histograma de tamaño de partícula (d) de Pd/MCM10.

En la Figura 67 se presentan las micrografías de TEM para el catalizador Pd/MCM50. Se distinguen dos regiones distintas con aglomeración de nanopartículas de Pd sobre el soporte (67-a y 67-b). En la Figura 67-c se muestra con más detalle partículas de Pd donde es posible observar que están en mayor concentración y aglomeradas. Al igual que en Pd/MCM10 las nanopartículas son morfológicamente esféricas. Mediante el análisis SAED se determinaron cuatro distancias interplanares: 0.2281 nm (111), 0.1994 nm (200), 0.1405 nm (220) y 0.1140 nm (311). En la Figura 67-d el histograma indica que existe una distribución relativamente más ancha, con tamaños entre 4 y 18 nm con un máximo probabilístico en 9 nm; este valor es superior al calculado por DRX (5 nm).

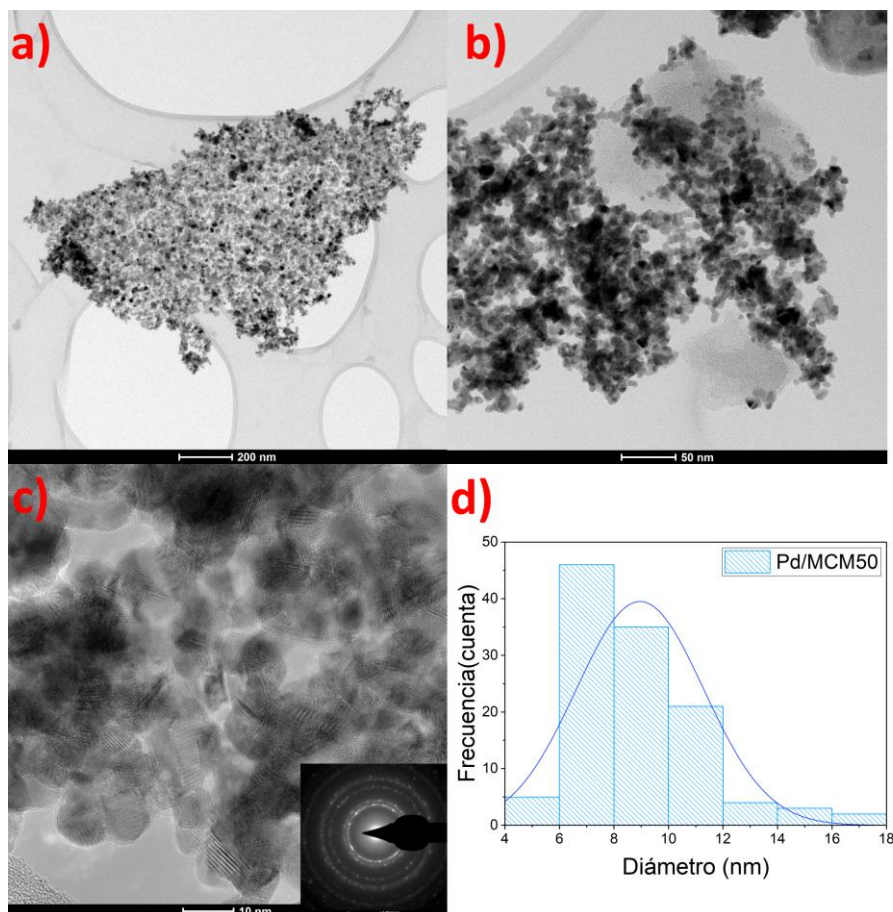


Figura 67. Imágenes de TEM (a y b), imagen de alta resolución y patrón SAED (c) e histograma de tamaño de partícula (d) de Pd/MCM50.

Las micrografías para el catalizador Pd/MCM90 se muestran en la Figura 68, se observa también aglomeración de partículas de Pd alrededor de un fragmento del carbono MCM90 (Figura 68-a). En la figura 68-b se observa con más detalle la región con menor aglomeración, y en la imagen de alta resolución (Figura 68-c) se aprecia las nanopartículas de Pd con morfología esférica y con el análisis SAED se determinaron también cuatro distancias interplanares de Pd FCC: 0.2298 nm (111), 0.1969 nm (200), 0.1381 (220) y 0.1173 (311). En la Figura 68-d el histograma presenta una estrecha distribución con valores de diámetros entre 1.5 y 6 nm, con un pico probabilístico de 3 nm, resultando un valor menor que el obtenido por DRX (6 nm).

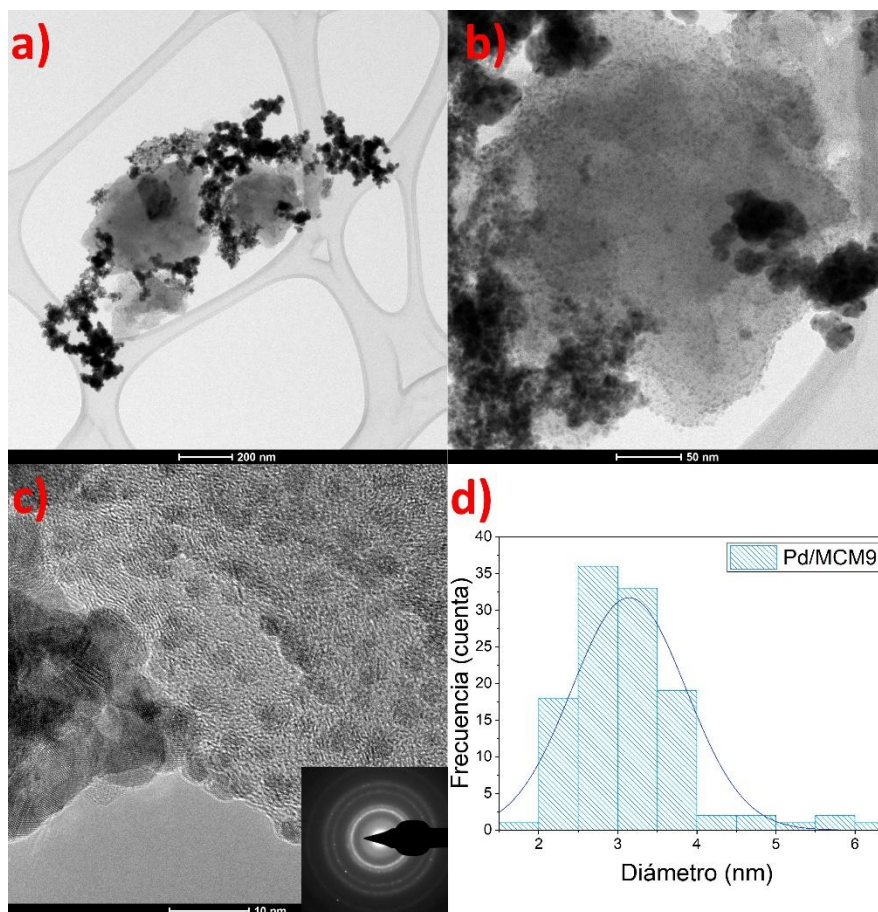


Figura 68. Imágenes de TEM (a y b), imagen de alta resolución y patrón SAED (c) e histograma de tamaño de partícula (d) de Pd/MCM90.

En comparación, los catalizadores preparados a partir de los soportes dopados con N (MCMs), presentaron valores de diámetros para nanopartículas de Pd menores, a excepción del MCM50, confirmando que el dopaje de carbono con heteroátomos mejora la dispersión y distribución de las nanopartículas. En el caso de MCM50, la aglomeración de las nanopartículas en la muestra analizada pudo haber dificultado el conteo de partículas a partir de las micrografías de TEM.

En la Figura 69 se presentan los difractogramas de los catalizadores preparados utilizando el MCA obtenidos a partir de resina modificada con amitrol. Se observaron los mismos patrones de difracción de paladio confirmando la formación de nanopartículas del metal catalítico, con tamaño que varió de 3 nm hasta 7 nm, reportados en la Tabla 10.

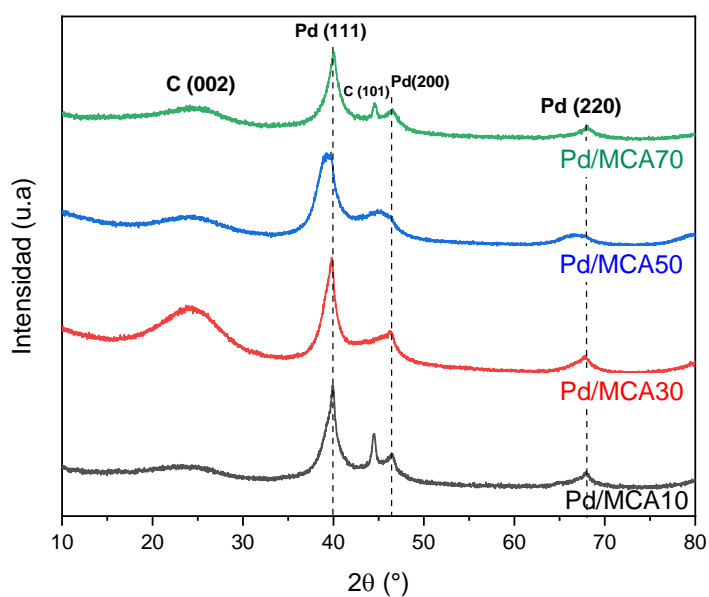


Figura 69. Difractogramas de Rayos-X de los catalizadores de Pd soportados en MCA a partir de resina modificada con amitrol.

En la Figura 70 se presentan las micrografías de TEM para el catalizador Pd/MCA10. En la Figura 70-a y 70-b se observa un fragmento del carbono con nanopartículas de Pd dispersas sobre la superficie con la formación de algunos aglomerados con morfología esférica (Figura 70-c). Se confirma también la morfología *wormlike* de los mesoporos en el soporte de carbono. En el análisis SAED fue posible determinar cuatro distancias interplanares: 0.2273, 0.1976, 0.1403 y 0.1187 nm, relacionadas respectivamente a los planos (111), (200), (220) y (311). En la Figura 70-d el histograma con la distribución de tamaño de partícula que varió de 3 a 24 nm, con un pico probabilístico de 13 nm, contra los 7 nm calculados por la ecuación de Scherrer.

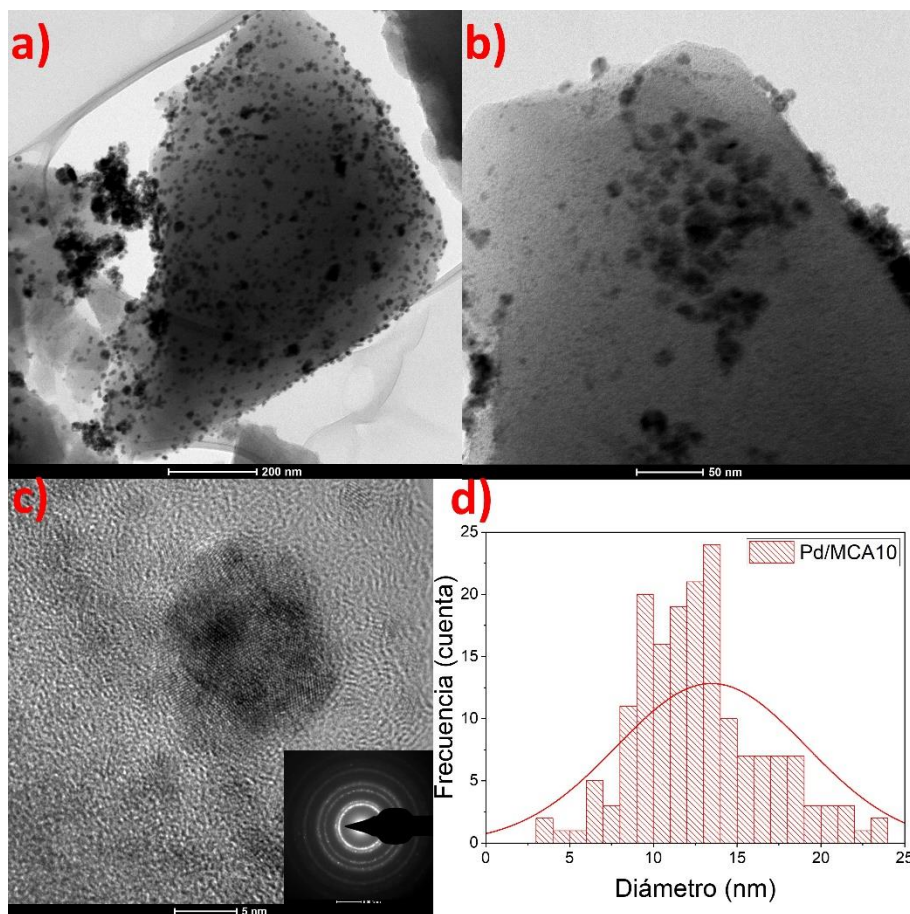


Figura 70. Imágenes de TEM (a y b), imagen de alta resolución y patrón SAED (c) e histograma de tamaño de partícula (d) de Pd/MCA10.

En la Figura 71 las micrografías para el catalizador Pd/MCA50 muestran la formación de gran cantidad de aglomerados (71-a y 71-b). En la imagen de alta resolución (Figura 71-c), la formación de tales aglomerados con tamaño aproximadamente de 10 nm fue confirmada. Las distancias interplanares determinadas con el análisis SAED fueron: 0.2290 nm (111), 0.1977 nm (200), 0.1402 nm (220), 0.1178 nm (311). En la Figura 71-d el histograma muestra una amplia distribución de diámetro de partícula de Pd, que varió de 2 a 12 nm con pico probabilístico en 6 nm, que difiere del calculado por DRX usando la ecuación de Scherrer que fue de 3 nm.

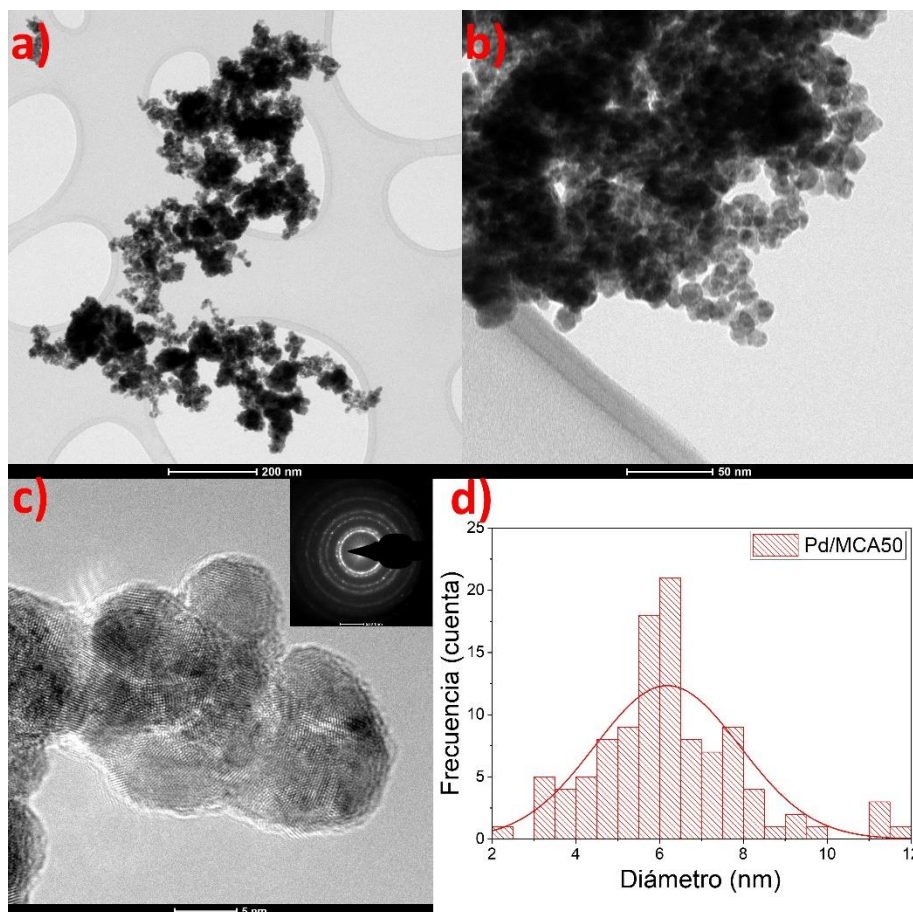


Figura 71. Imágenes de TEM (a y b), imagen de alta resolución y patrón SAED (c) e histograma de tamaño de partícula (d) de Pd/MCA50.

Las micrografías de TEM para el catalizador Pd/MCA70 se presentan en la Figura 72. Similar a Pd/MCA50 se observa también la formación de aglomerados de partículas sobre el soporte (Figura 72-a y 72-b). A partir de la imagen a alta resolución se confirma la morfología esférica con un tamaño aproximado de 10 nm (Figura 72-c), se aprecia también la estructura *wormlike* del mesoporo del carbono MCM70. Con el análisis SAED fue posible determinar las distancias interplanares: 0.2251 nm para el plano (111), 0.1964 nm (200), 0.1374 nm (220) y 0.1172 nm (311). El histograma de la Figura 72-d presenta una ancha distribución de tamaño de partícula que varió el diámetro de 2 a 15 nm, con un pico probabilístico en 6 nm, coincidiendo con el tamaño calculado por DRX (6 nm).

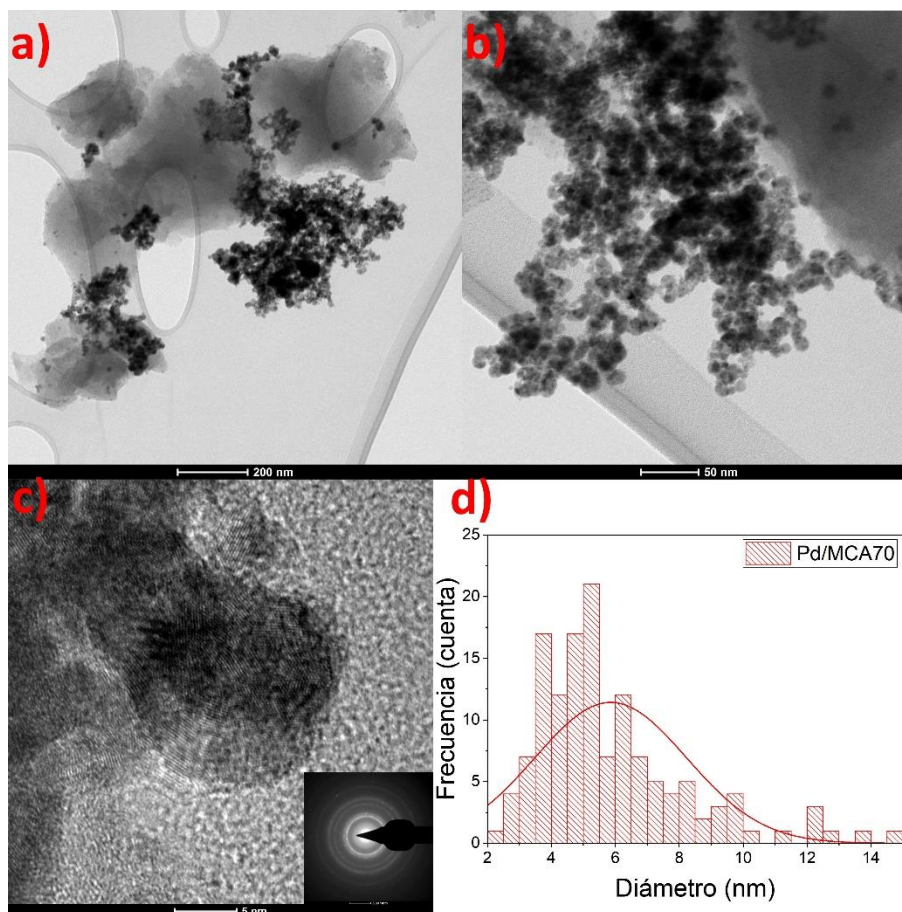


Figura 72. Imágenes de TEM (a y b), imagen de alta resolución y patrón SAED (c) e histograma de tamaño de partícula (d) de Pd/MCM70.

A partir de los análisis de TEM es posible afirmar que en los soportes dopados MCM los tamaños de partículas de Pd fueron menores (de 3 a 9 nm) en comparación a los observados para las nanopartículas soportadas en los carbonos MCA (de 6 a 13 nm) lo que puede ser un efecto directo del nivel de aglomeración para las muestras de catalizadores preparados con MCAs. Esas también presentaron estructuras de poros más grandes y colapsadas, lo que pudo favorecer la aglomeración de las partículas de Pd.

Todas las partículas presentan los planos cristalinos con poco desvío del valor referencial de 0.2236 nm para el plano (111), presentando un rango de desvío entre 0.88 y 2.69 % para los catalizadores Pd/MCMs y de 0.66 a 2.36 % para Pd/MCAs. El mayor desvío fue observado para la muestra no dopada, Pd/RF1-900, con una diferencia de 6.01 %. Esos resultados podrían relacionarse con la presencia de N, que sirve como sitio activo para la nucleación de las nanopartículas de Pd sobre el carbono. Sin embargo, por la falta de técnicas de caracterización, como el XPS, no

se puede afirmar si el tipo de N (piridínico, pirrólico o gráfico) favoreció el crecimiento y direccionamiento de un plano cristalino preferencial de Pd.

Tabla 10. Tamaño promedio de cristalito de Pd de acuerdo con la ecuación de Scherrer y analizadas por micrografías de TEM y contenido de Pd determinada por SEM-EDS.

Muestra	Tamaño de cristalito (nm) DRX	Tamaño de partícula (nm) TEM	% en masa de Pd
Pd/ RF1-900	7	8 ± 2.87	17.34 ± 1.29
Pd/ MCM10	5	4 ± 0.93	31.54 ± 1.40
Pd/ MCM30	5	--	17.68 ± 4.96
Pd/ MCM50	5	9 ± 2.34	26.04 ± 5.86
Pd/ MCM70	5	--	23.30 ± 6.41
Pd/ MCM90	6	3 ± 0.72	24.13 ± 4.82
Pd/MCA10	7	13 ± 5.66	29.37 ± 7.42
Pd/MCA30	6	--	37.97 ± 4.87
Pd/MCA50	3	6 ± 1.73	14.96 ± 1.49
Pd/MCA70	6	6 ± 2.38	30.83 ± 1.73

Observación: Pd/Vulcan presentó un valor de % en masa de Pd equivalente a 10.86 ± 3.28.

5.6.2 Caracterización electroquímica Pd/MCM

En la Figura 73 se compara la respuesta electroquímica de los catalizadores Pd/Vulcan; Pd/RF1-900 y de los Pd/MCM en HClO₄ 0.5 M en una región de 0 a 1.2 V relativo al RHE. Los CV's se obtuvieron para conocer el perfil del material, identificando los potenciales en los que se llevan a cabo la adsorción y desorción de las especies del medio, así como la transferencia de carga (oxidación y reducción). Además de la determinación del área electroquímicamente activa (ECSA). En los CV's se observan 3 regiones definidas las cuales son características de Pd metálico en medio ácido: en la primera entre 0 y 0.2 V, se encuentra la región de adsorción (en el sentido catódico o el sentido negativo de la gráfica) y desorción (en el sentido positivo de la gráfica) de hidrógeno que está presente como protones en el electrolito; la segunda, es la región de la doble capa entre 0.2-0.7 V, donde solo ocurren procesos capacitivos; y por último la región de óxidos entre 0.7 y 1.2 V, donde conforme el potencial aumenta, la superficie de las NPs Pd adsorben iones OH del medio (iniciando en 0.8 V) y la superficie empieza a oxidarse, posteriormente, cuando el potencial se invierte y decrece, los óxidos formados se reducen (iniciando en 0.85 V, con un pico máximo en 0.75 V) y la superficie vuelve a quedar libre. Todos los catalizadores presentaron respuesta similar, sin embargo, con excepción de Pd/MCM90, todos los catalizadores en los soportes modificados con N, presentan un perfil más ancho en la región de la doble capa relacionado con las diferencias

morfológicas y estructurales discutidas anteriormente. De la primera región, es posible calcular el área electroquímicamente activa (ECSA) de Pd, a través de la integral de la carga de adsorción de hidrógeno (Q_H) utilizando la siguiente ecuación [111]:

$$ECSA = Q_H / 0.21 \times L$$

donde 0.21 mCcm^{-2} es una constante relacionada con la densidad de carga de adsorción de la monocapa de hidrógeno y L es la cantidad de masa de Pd (mgcm^{-2}) depositada en la superficie del electrodo de trabajo. Todas las muestras de Pd soportadas por los carbonos mesoporosos presentaron ECSA superior al Pd soportado en carbono comercial Vulcan (ECSA = $2.17 \text{ m}^2/\text{g}$). Los mayores valores encontrados fueron $37 \text{ m}^2/\text{g}$ para el Pd/MCA50, $21 \text{ m}^2/\text{g}$ para el Pd/MCM70 y $19 \text{ m}^2/\text{g}$ para el Pd/MCM50. Los soportes de estas muestras presentaron elevado contenido de N (3.1, 3.3 y 3.0% respectivamente) pudiendo indicar un efecto de la presencia del agente dopante en el valor de ECSA. Los valores de ECSA promedio de las muestras quedaron alrededor de $17 \text{ m}^2/\text{g}$, donde el ECSA presentado para Pd soportado en MC sin dopaje (RF1-900) fue de $15 \text{ m}^2/\text{g}$. Los valores de ECSA para los catalizadores se muestran en la Tabla 11.

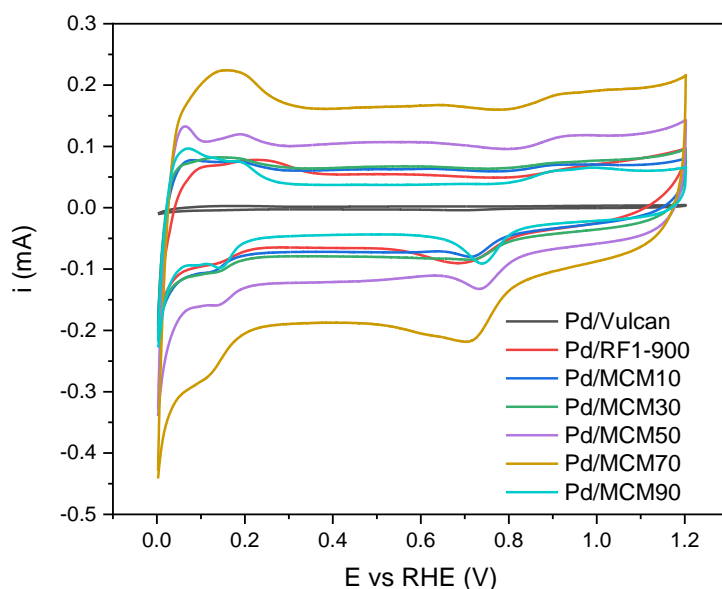


Figura 73. Voltamperogramas cíclicos de los catalizadores de Pd soportados en MCM a partir de resina modificada con melamina 0.5M de HClO_4 a 20 mV/s .

Las propiedades electroquímicas de todos los materiales con NPs Pd fueron evaluadas como catalizadores para la reacción de oxidación de ácido fórmico. La

Figura 74 presenta los voltamperogramas cíclicos del catalizador Pd/RF1-900 en 0.5 M de HCOOH + 0.5 M HClO₄ a 20 mVs⁻¹. Como comparativo, se incluye la respuesta del catalizador de Pd sobre el soporte comercial (Vulcan), sintetizado bajo las mismas condiciones. Para ambos catalizadores se observa la formación de dos picos de densidad de corriente (j) en ambos sentidos del barrido de potencial (pico I en el sentido anódico y pico II en el sentido catódico), alcanzando mayores valores de corriente para Pd/RF1-900, con densidad de corriente en el pico anódico igual a 89 mA_{gPd}⁻¹ en un potencial de 445 mV, mientras que el Pd/Vulcan presenta un pico de densidad igual a 29 mA_{gPd}⁻¹ en un potencial de 526 mV, evidenciando una mayor actividad catalítica en la oxidación del ácido fórmico para el catalizador con soporte de morfología mesoporosa.

De acuerdo con estudios previos sobre el mecanismo de oxidación de ácido fórmico sobre Pd, el primer pico de corriente se ha atribuido a la oxidación directa a CO₂, vía directa $\text{HCOOH} \rightarrow \text{HCOOH}_{\text{ad}} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, mientras que en el sentido inverso se relaciona con la formación de especies intermediarias de reacción $\text{HCOOH} \rightarrow \text{HCOOH}_{\text{ad}} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$. Es notorio que el Pd/Vulcan presenta una corriente de la misma intensidad en ambos sentidos del barrido de potencial. Para Pd/RF1-900 la corriente es intensa principalmente en la dirección anódica, indicando que el mecanismo ocurre predominantemente vía directa. El potencial de pico de reacción (a la corriente máxima), es otro parámetro importante cuando se trata de catalizadores más eficientes, Pd/RF1-900 mostró un desplazamiento para un potencial menor con una diferencia de 81 mV en comparación con Pd/Vulcan. Lo anterior indica que el Pd soportado sobre carbono mesoporoso favorece la electro-oxidación vía directa y una menor energía para la completa electro-oxidación del ácido fórmico en comparación con el carbono Vulcan.

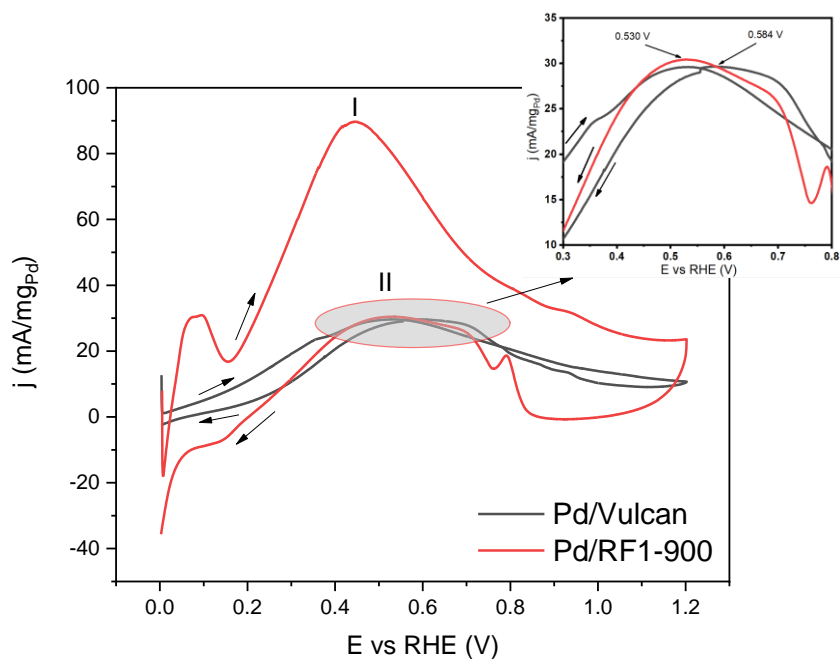


Figura 74. Voltamperometría cíclica en una reacción de electro-oxidación de ácido fórmico para el catalizador preparado del soporte catalítico comercial Pd/Vulcan y el sintetizado Pd/RF1-900, comparando el perfil catalítico y densidad de corriente normalizados con la cantidad de Pd.

La respuesta electrocatalítica respecto al valor de ECSA de los catalizadores soportados sobre carbono dopado y no dopado se muestra en la Figura 75-a. Para facilitar la comparación se presenta solo la respuesta en sentido anódico. Se pueden observar perfiles similares entre ellos. El soporte no dopado presentó el valor de corriente más alto relativo a su ECSA a un potencial de 446 mV. Para los catalizadores soportados en los MCMs resulta evidente que la corriente es menor, sin embargo, el potencial de pico se desplaza a valores menores alcanzando una diferencia de 65 mV, como se observó para Pd/MCM50 y Pd/MCM70. Esto último se asocia a una mejor interacción soporte-catalizador, favoreciendo la catálisis del ácido fórmico, lo que podría ser un efecto directo de la presencia de N en la estructura del carbono, ya que son las dos muestras con mayor contenido de N. Sin embargo, las corrientes más bajas en comparación con Pd/RF1-900 pueden ser debidas a limitaciones difusionales. Los valores de corriente en relación al ECSA se representan gráficamente en la Figura 75-b. Estudios previos reportan que los N tipo piridina y el grafitico en un proceso de reacción de reducción de oxígeno (ORR) contribuyen a un aumento en la densidad de corriente en la actividad electrocatalítica [112–114]. Las observaciones de estos resultados pudieran indicar la ausencia de esos tipos de N o que la deficiencia en generar elevadas densidades de corrientes está directamente asociadas a la morfología de los poros que dificulta la difusión de

estas especies en el interior del catalizador, como se mencionó anteriormente. También se observa que la presencia del heteroátomo N aumenta la pseudocapacitancia faradaica, lo cual ha sido reportado en otros estudios [53][60].

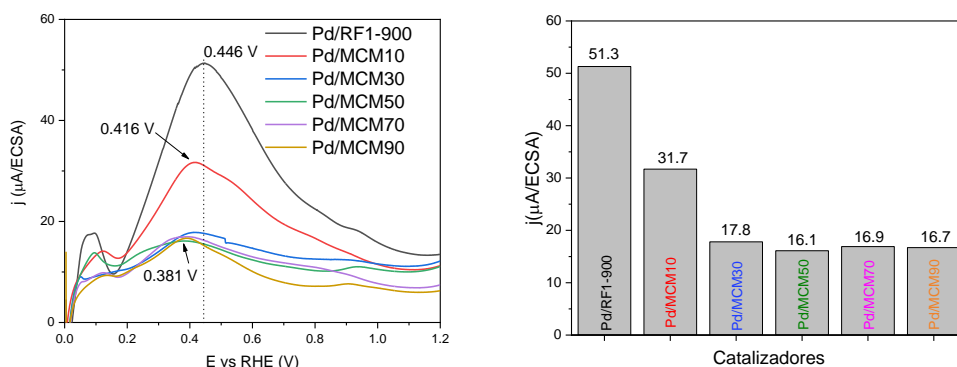


Figura 75. a) Voltamperogramas cíclicos (pico anódico) de los catalizadores de Pd soportados en MCM a partir de resina modificada con melamina 0.5M de HClO₄ a 20 mV/s; y b) densidad de corriente calculada.

Para una mejor apreciación, en la Figura 76 está presentada la respuesta de los catalizadores utilizando la densidad de corriente respecto al contenido de Pd. Para mantener la escala, la muestra Pd/RF1-900 tiene su eje Y proyectado al lado derecho. Aparte del Pd/RF1-900, los catalizadores Pd/MCM10 y el Pd/MCM70 también presentan mayor densidad de corriente que el Pd/Vulcan, llegando casi a los 35 mA mg_{Pd}⁻¹ para el Pd/MCM70. Todos los catalizadores presentaron desplazamiento para valores más bajos en el potencial de electro-oxidación, se destacando el Pd/MCM70 con un valor de 382 mV, seguido del Pd/MCM90 con 390 mV, sugiriendo que la presencia de N en la estructura del carbono puede reducir la energía de activación para la reacción del ácido fórmico.

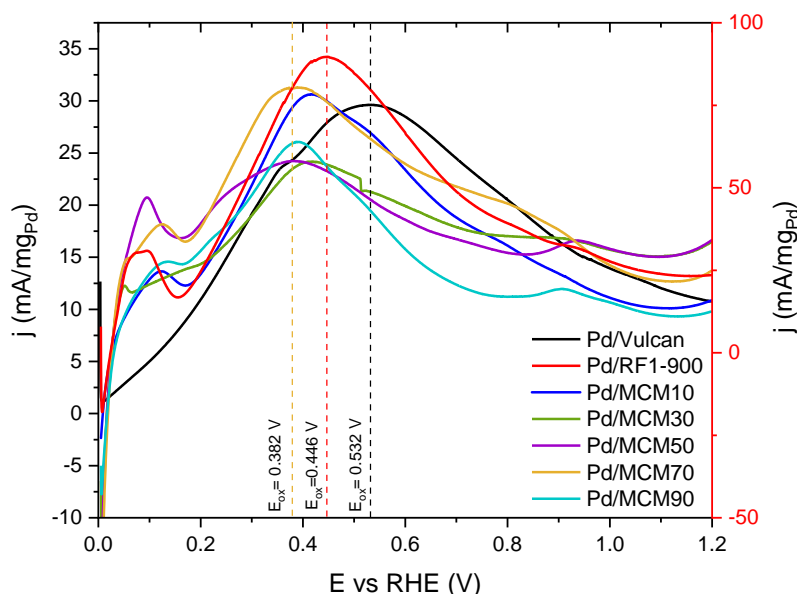


Figura 76. Voltamperogramas cíclicos (pico anódico) respecto a la cantidad catalizador soportados en Vulcan, RF1-900 y MCMs en la electro-oxidación de 0.5M de HClO₄ a 20 mV/s;

Además de una adecuada actividad catalítica en términos de corriente y potencial, los catalizadores también deben poseer estabilidad química y electroquímica en medio ácido, que corresponde al ambiente de operación de las DAFC. Los catalizadores se sometieron a 5000 ciclos de potencial en medio ácido en toda la ventana de potencial, donde también ocurre la oxidación del soporte de carbón y como consecuencia se da la pérdida de área electroactiva del catalizador de Pd, resultado de la aglomeración de las nanopartículas. En la Figura 77 se presenta el cambio en el área electroactiva durante la prueba de degradación acelerada (AST) en 0.5M de HClO₄. El catalizador soportado en el carbono de la resina base y el de menor contenido de melamina en la resina (Pd/RF1-900 y Pd/MCM10) presentaron menor porcentaje de pérdida en los primeros 2000 ciclos, lo que se traduce como mayor estabilidad. Los catalizadores Pd/MCM30 y Pd/MCM50 también presentaron pérdida apenas por encima de Pd/MCM10 con un máximo de 40% del valor de ECSA inicial. Los materiales que tenían más melamina en la resina de partida presentaron menor estabilidad, llegando hasta un 75% de pérdida.

Estos resultados indican que el alto contenido de melamina implica una menor estabilidad, posiblemente resultado de una mayor volatilización durante la etapa de pirólisis generando un colapso en la estructura porosa del material. Es importante

resaltar que el contenido final de N no está directamente asociado con el contenido inicial de N en la resina, explicando también los resultados del Pd/MCM90 que contiene el menor porcentaje de N, sin embargo, fue el que contenía más melamina, generando un material con mayor poro y menor área superficial, como se observa en los resultados descritos anteriormente.

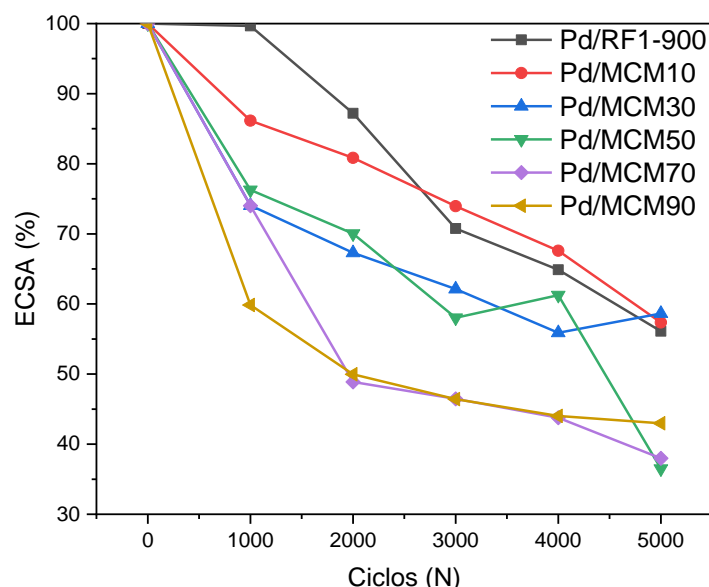


Figura 77. Valores de EDSA obtenidos de la prueba de AST de acuerdo con el número de ciclos.

5.6.3 Caracterización electroquímica Pd/MCA

Para los catalizadores preparados con carbonos obtenidos de las resinas RAFs, también fue posible observar el perfil del Pd metálico en medio ácido presentado en la Figura 78. Se observa también las tres regiones que fueron identificadas para los catalizadores soportados en los carbonos MCMs. En el sentido anódico se observa la reducción de óxidos en un potencial aproximadamente de 0.7 V y desorción de hidrógeno de 0.12 hasta 0 V, indicando la presencia de sitios activos para electrocatalisis. Se observa el perfil más definido para la muestra Pd/MCA30, seguida del Pd/MCA50, siendo también los catalizadores con menor pseudocapacitancia y por consecuencia menor región de doble-capa debido a una menor área superficial del soporte catalítico.

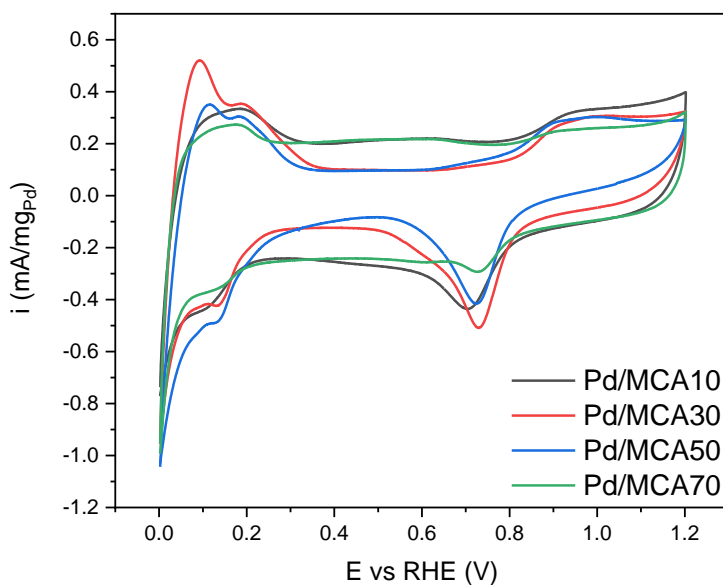


Figura 78. Voltamperograma cíclico de los catalizadores de la serie RAF presentando el perfil de Pd metálico en medio ácido (0.5M de HClO_4).

En los voltamperogramas cíclicos para la electrocatálisis del ácido fórmico con corriente en relación al ECSA (Figura 79) se observa que la generación de corriente de la electro-oxidación del ácido fórmico es mayor en el sentido catódico que el sentido anódico, como fue observado para los otros materiales mesoporosos.

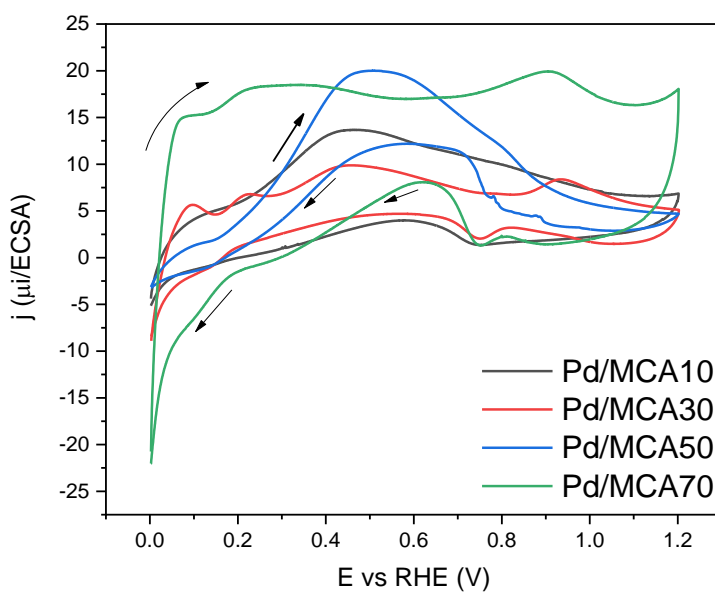


Figura 79. Perfil de electro-oxidación de ácido fórmico para los catalizadores Pd/MCA.

Con más detalle, en la Figura 79, se presenta el comparativo de los materiales en sentido anódico y se identifican el potencial de inicio de reacción (E_{onset}) y el potencial de pico de reacción (E_{pc}) para cada catalizador. El catalizador Pd/MCA30 presenta el E_{onset} más bajo, respecto a los demás catalizadores con un valor de 0.268 V. El Pd/MCA10 presenta un valor de 0.172 V, siguiendo el Pd/MCA50 con 0.139 V y el Pd/MCA70 el menor valor de E_{onset} igual a 0.133 V. Esos valores indican el inicio de la reacción de electro-oxidación y cuanto menor es el valor de potencial eléctrico, menor es la energía de activación.

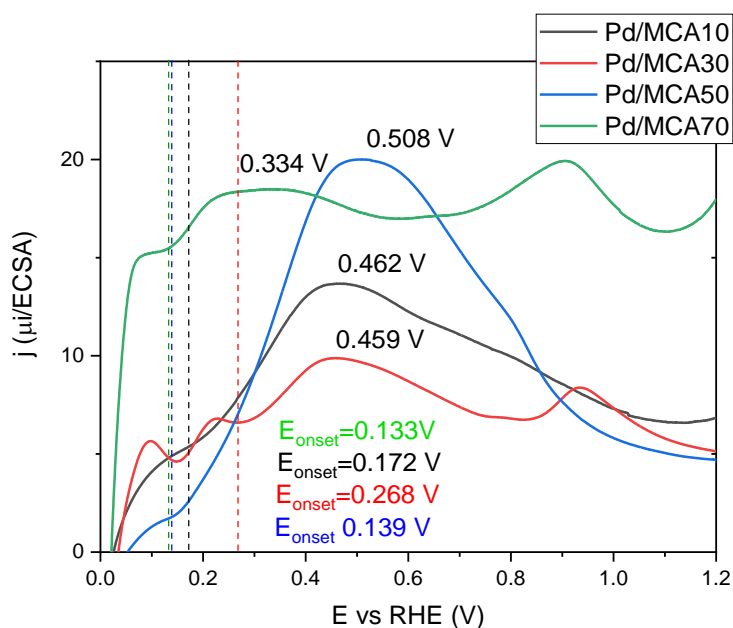


Figura 80. Voltamperograma en el paso de ida con detalle al potencial de inicio de reacción (E_{onset}) y los potenciales de pico.

Para efecto de comparación, en la Figura 81 está graficada la misma electrocatálisis respecto al contenido de Pd, donde es posible notar que la muestra Pd/MCA50 posee más actividad electrocatalítica, llegando a densidad de corriente casi de $90 \text{ mA}/\text{mg}_{\text{Pd}}^{-1}$, mientras que las demás muestras están alrededor de $10 \text{ mA}/\text{mg}_{\text{Pd}}^{-1}$.

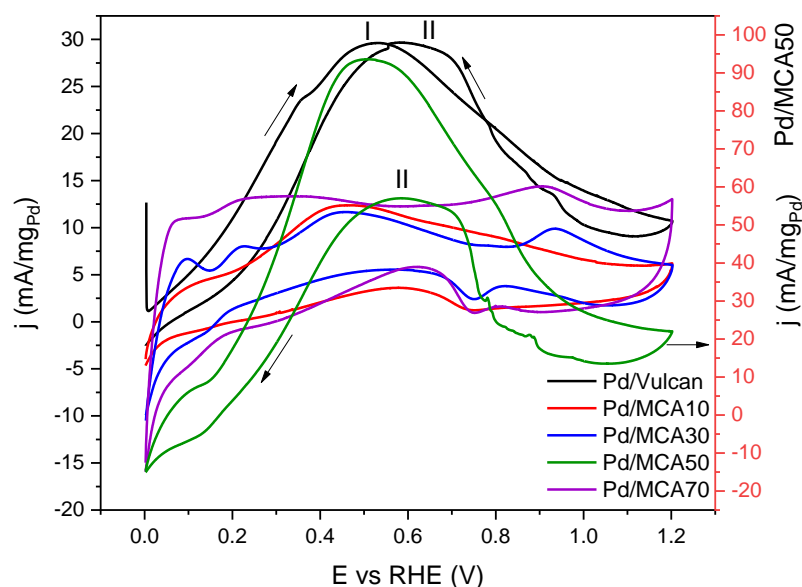


Figura 81. Voltamperograma cíclico completo de los catalizadores Pd/MCA con corriente relativo a el área geométrica.

La Figura 82 muestra el comportamiento en la prueba AST. La muestra Pd/MCA50 presentó mayor estabilidad presentando poca variabilidad en el valor de su área electroactiva con el incremento de ciclos. Los demás catalizadores presentaron comportamiento similar hasta el ciclo de 2000, con una pérdida de estabilidad de casi 50%. A los 5000 ciclos el catalizador Pd/MCA10 presento mayor porcentual en pérdida, seguido del Pd/MCA30, Pd/MCA70 y Pd/MCA50. En comparación con los soportes obtenidos a partir de la resina modificada con melamina, los obtenidos a partir de las resinas modificadas con amitrol fueron los que presentaron mayor cantidad porcentual de pérdida (60 contra 80%). Eso puede estar asociado a la estructura inicial de la resina donde la melamina proporciona mayor entrecruzamiento que el amitrol. Por otro lado, el amitrol puede sufrir mayor volatilidad que los centros moleculares de melamina en la resina, debido a la menor capacidad de entrecruzamiento y por la descomposición del anillo triazol, ocasionando mayor colapso de poros y dejando el carbono con mayor número de defectos microestructurales.

Los dos soportes con mayor contenido final de nitrógeno (3.1 y 3.8 % para MCA50 y MCA70, respectivamente) fueron los que presentaron menor pérdida de área electroactiva (ECSA) y los menores tamaños de poros (diámetros de 3 y 4 nm).

Además, el soporte con mayor diámetro de poro fue el MCA10, con un valor que supera los 15 nm.

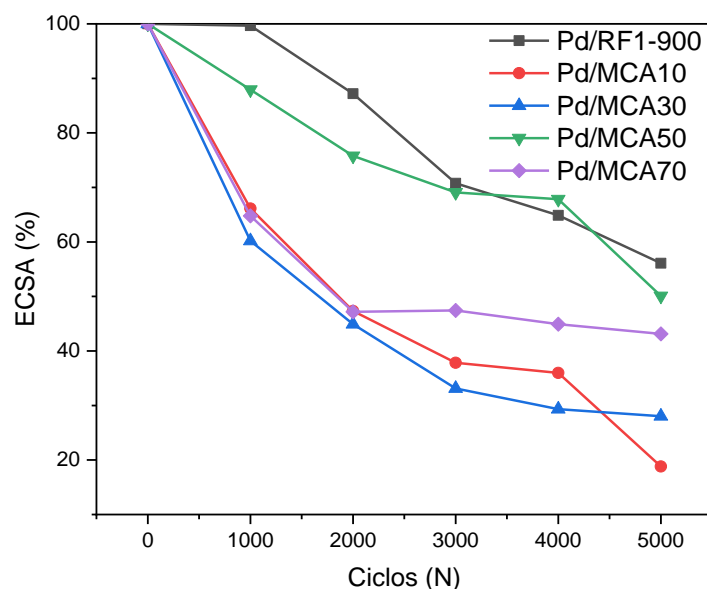


Figura 82. Pérdida porcentual de ECSA para las muestras Pd/RAFTs-900 en comparación con el catalizador sin dopaje Pd/RF1-900.

Tabla 11. Parámetros electroquímicos para catalizadores de Pd sobre soportes MC, MCM y MCA durante valores FAOR y ECSA antes y después del análisis AST.

<i>Muestra</i>	<i>ECSA₀</i> [m ² /g]	<i>E_{onset}</i> [mV]	<i>E^A_{ox}</i> [mV]	<i>j_{ox-A}</i> [mA/mg _{Pd}]	<i>j_{ox-B}</i> [mA/mg _{Pd}]	<i>j_A/j_B</i>	<i>ECSA₅₀₀₀</i> [m ² /g]
Pd/Vulcan	2.17	181	530	29.1	29.1	1.0	x
Pd/RF1-900	15.15	160	446	89.2	30.4	2.9	8.5
Pd/MCM10	15.24	173	416	30.6	4.8	6.3	8.7
Pd/MCM30	11.99	198	416	24.2	1.8	13.4	7.03
Pd/MCM50	19.56	169	380	24.0	-3.4	7.0	7.14
Pd/MCM70	21.48	170	383	31.1	9.0	3.4	8.16
Pd/MCM90	18.85	168	390	26.1	2.7	9.6	8.10
Pd/MCA10	13.29	172	462	12.3	3.6	3.4	2.5
Pd/MCA30	10.60	368	459	11.1	5.5	2.0	2.97
Pd/MCA50	37.52	139	508	93.4	57.2	1.6	18.79
Pd/MCA70	11.13	133	334	13.5	5.8	2.3	4.80

ECSA₀: área electroquímicamente activa inicial, E_{onset}: potencial de inicio de la reacción de oxidación del ácido fórmico, E^A_{ox}: potencial de oxidación anódica, j_{ox-A}: densidad de corriente en el E_{ox} en el sentido catódico, j_{ox-B}: densidad de corriente en el E_{ox} en el sentido anódico, j_A/j_B: relación de las densidades de corriente en los dos sentidos del voltamperograma, ECSA₅₀₀₀: área electroquímicamente activa al ciclo de número 5000.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

La interacción surfactante-monómero juega un papel fundamental para la formación de los mesoporos en la estructura de carbono obtenidos por pirólisis de las resinas. La relación molar RF ocasiona cambios en el nivel de defectos en la estructura gráfica (fase cristalina) y morfológica de los poros, como fue observado en las resinas RF1 y RF2. Un exceso de formaldehído proporciona un mayor grado de entrecruzamiento, perturbando el autoensamblaje y resultando en poros de menor tamaño y menos ordenados, como fue evidenciado para la muestra RF2-700 y RF2-900; siendo una relación 1:2 la mejor opción para la obtención de mesoporos con diámetro más grandes y homogéneos. Respecto al tratamiento térmico, la temperatura menor usada (700°C) permite la permanencia de grupos funcionales, aunque promueve una menor cantidad de contenido gráfico.

La modificación de la resina resorcinol-formaldehído con melamina y amitrol fue exitosa. La presencia del surfactante en la resina, demostró que el contenido de resorcinol promueve la formación homogénea de los poros en el carbono final, como consecuencia de la interacción entre el grupo éter del surfactante (F127) y los hidroxilos del resorcinol, vía puentes de hidrógeno. La sustitución del resorcinol por el monómero modificante (melamina o amitrol) ocasiona un disturbio en el proceso de autoensamblaje. Particularmente, la melamina promueve estructuras desordenadas a nivel textural, implicando poros lamelares y con diámetros poco definidos, y perjudicando la estabilidad del área electro-activa. Para el caso del amitrol, la estructura de poros del carbono final fue menos definida, observándose la presencia de microporos y macroporos, aunque esto tuvo menos impacto en la actividad electroquímica.

Los carbonos presentaron estructuras típicamente turbostrácticas, que contiene regiones predominantemente amorfas y la presencia de algunas regiones cristalinas. Se observó una relación directa entre el contenido de modificante y el grado de ordenamiento de la fase gráfica. Altas concentraciones de melamina o amitrol generaron estructuras gráficas más ordenadas, identificadas por el espaciamiento interplanar de las capas gráficas. Posiblemente debido a la planaridad molecular de la melamina y la conformación más compactada que los modificantes ocasionan en la trama entrecruzada de la resina.

En la actividad electrocatalítica, la presencia de N en el soporte catalítico indujo a una mayor pseudocapacitancia faradaica que el carbono no dopado, debido a que los heteroátomos de N son sitios activos y se vuelven puntos de acumulación de cargas.

En los análisis de las micrografías de TEM las nanopartículas de Pd presentaron morfología predominantemente esférica y más aglomeradas para los soportes con mayor contenido de nitrógeno. El tamaño promedio de las nanopartículas de Pd fue ligeramente más grande para los soportes MCAs (modificados con amitrol). Para la electro-catálisis del ácido fórmico, los catalizadores preparados con los soportes sintetizados, promovieron comportamientos y perfiles electroquímicos similares con una electro-oxidación mayor en el paso de ida comparado con el Pd/Vulcan, que presenta una corriente equivalente en ambos sentidos de barradura del potencial. De esta manera, los catalizadores sintetizados presentan menos intermediarios durante la electro-oxidación. Los catalizadores preparados con los soportes dopados con heteroátomos de N presentaron una disminución en el potencial de electro-oxidación, disminuyendo la energía necesaria para la reacción, como resultado de la influencia del nitrógeno en la catálisis. Además, la morfología de los mesoporos es fundamental para la eficiencia catalítica, donde poros cilíndricos y uniformes contribuyen a una mejor difusión de reactantes.

La estabilidad del área electroactiva no presentó una relación directa al contenido de N, en el soporte catalítico. Sin embargo, la morfología de poro juega un papel importante, como fue el caso para los soportes obtenidos de las resinas modificadas con melamina y amitrol, donde no hubo muy buen autoensamblaje. Los poros de tamaños grandes y deformes también resultan del colapso durante la volatilización de los modificadores, originando estructuras y defectos que desestabilizan al catalizador.

CAPÍTULO 7: REFERENCIAS

- [1] Sekhon B. Nanotechnology in agri-food production: an overview. *Nanotechnol Sci Appl* 2014;7:31. <https://doi.org/10.2147/NSA.S39406>.
- [2] da Rosa AV. *Fundamentals of Renewable Energy Processes*. 2nd ed. California, EUA: Elsevier; 2009. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374639-9.X0001-2>.
- [3] Xie H. Legal Regulation of Low-Carbon Economy. *IERI Procedia* 2014;8:170–5. <https://doi.org/10.1016/j.ieri.2014.09.028>.
- [4] Li W, Liu J, Zhao D. Mesoporous materials for energy conversion and storage devices. *Nat Rev Mater* 2016;1:16023. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.23>.
- [5] Samad S, Loh KS, Wong WY, Lee TK, Sunarso J, Chong ST, et al. Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:7823–54. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.154>.
- [6] Lin R-H, Xi X-N, Wang P-N, Wu B-D, Tian S-M. Review on hydrogen fuel cell condition monitoring and prediction methods. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.085>.
- [7] Barbir F. *PEM Fuel Cells - Theory and Practice*. California, EUA: 2005.
- [8] Dicks AL, Rand DAJ. *Fuel Cell Systems Explained*. 2nd ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2018. <https://doi.org/10.1002/9781118706992>.
- [9] Lucas L. Alphabet adds Toyota Mirai cars for fleet of FCEVs in Germany. *Fuel Cells Bull* 2017;2017:2. [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(17\)30402-9](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(17)30402-9).
- [10] Toyota Mirai fuel cell electric vehicle relies on Gore technology. *Membr Technol* 2016;2016:4. [https://doi.org/10.1016/S0958-2118\(16\)30055-6](https://doi.org/10.1016/S0958-2118(16)30055-6).
- [11] Vasquez L. *Fuel Cell Research Trends*. New York: Nova Science

Publisher; 2007.

- [12] Kamarudin SK, Achmad F, Daud WRW. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:6902–16. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.013>.
- [13] Gong L, Yang Z, Li K, Xing W, Liu C, Ge J. Recent development of methanol electrooxidation catalysts for direct methanol fuel cell. *J Energy Chem* 2018;27:1618–28. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.01.029>.
- [14] Goor M, Menkin S, Peled E. High power direct methanol fuel cell for mobility and portable applications. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:3138–43. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.019>.
- [15] Hoogers G. Fuel cell technology handbook. New York: CRC Press LLC; 2002.
- [16] Wojtysiak S, Solla-Gullón J, Dłuzewski P, Kudelski A. Synthesis of core-shell silver-platinum nanoparticles, improving shell integrity. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2014;441:178–83. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.09.008>.
- [17] Park KW, Choi JH, Lee SA, Pak C, Chang H, Sung YE. PtRuRhNi nanoparticle electrocatalyst for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cell. *J Catal* 2004;224:236–42. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.010>.
- [18] Morales-Acosta D, Ledesma-García J, Godinez LA, Rodríguez HG, Álvarez-Contreras L, Arriaga LG. Development of Pd and Pd–Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *J Power Sources* 2010;195:461–5. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2009.08.014>.
- [19] Morales-Acosta D, Morales-Acosta MD, Godinez LA, Álvarez-Contreras L, Duron-Torres SM, Ledesma-García J, et al. PdCo supported on multiwalled carbon nanotubes as an anode catalyst in a microfluidic formic acid fuel cell. *J Power Sources* 2011;196:9270–5.

<https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2011.07.064>.

- [20] Kearls. A. Daniel. Bipolar Plates And Plates for Fuel Cells And Methods For Making The Same. US 2003OO22052A1, 2001.
- [21] Chorkendorff I, Niemantsverdriet JW. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Weinheim, FRG: John Wiley & Son; 2006. <https://doi.org/10.1002/3527602658>.
- [22] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, New York: Wiley, 2001, 2nd ed. vol. 38. 2002. <https://doi.org/10.1023/A:1021637209564>.
- [23] Yuan X-Z, Song C, Wang H, Zhang J. Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. vol. 4. London: Springer London; 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-84882-846-9>.
- [24] David K. Gosser Jr. David K. Gosser Jr. - Cyclic Voltammetry_ Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms-Wiley-VCH (1993). New York, NY: VCH; 1993.
- [25] Kumsa DW, Bhadra N, Hudak EM, Kelley SC, Untereker DF, Mortimer JT. Electron transfer processes occurring on platinum neural stimulating electrodes: A tutorial on the $i(V_e)$ profile. J Neural Eng 2016;13:1–15. <https://doi.org/10.1088/1741-2560/13/5/052001>.
- [26] Duran S, Elmaalouf M, Odziomek M, Piquemal JY, Faustini M, Giraud M, et al. Electrochemical Active Surface Area Determination of Iridium-Based Mixed Oxides by Mercury Underpotential Deposition. ChemElectroChem 2021;8:3519–24. <https://doi.org/10.1002/celec.202100649>.
- [27] Rodriguez WJP. Desarrollo de electrocatalizadores y componentes para celdas de combustibles de consumo directo de alcohol. Instituto Politécnico Nacional, 2016.
- [28] Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. Appl Catal B Environ 2009;88:1–24. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.030>.

- [29] Furimsky E, Spivey JJ. Carbons and Carbon Supported Catalysts in Hydroprocessing. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2008.
- [30] Endo M, Iijima S, Dresselhaus M. Carbon Nanotubes. vol. 33. New York: Pergamon; 1996. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-10413-0>.
- [31] Fu X, Liu S, Zhu D, Xu Y, Yan X. A facile and novel route for the direct synthesis superparamagnetic ordered mesoporous carbon. Mater Lett 2019;234:269–71. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.116>.
- [32] Wang K, Zhang L. Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon and Its Electrochemical Performances. Int J Electrochem Sci, 2013;8:2892–7.
- [33] Yang H, Zhao D. Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy. J Mater Chem 2005. <https://doi.org/10.1039/b414402c>.
- [34] Cazares-Ávila E, Ruiz-Ruiz EJ, Hernández-Ramírez A, Rodríguez-Varela FJ, Morales-Acosta MD, Morales-Acosta D. Effect of OMC and MWNTC support on mass activity of PdCo catalyst for formic acid electro-oxidation. Int J Hydrogen Energy 2017;42:30349–58. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.08.156>.
- [35] Morales-Acosta D, Arriaga LG, Alvarez-Contreras L, Luna SF, Varela FJR. Evaluation of Pt40Pd60/MWCNT electrocatalyst as ethylene glycol-tolerant oxygen reduction cathodes. Electrochem Commun 2009;11:1414–7. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2009.05.019>.
- [36] Morales-Acosta D, Rodríguez-Varela FJ, Benavides R. Template-free synthesis of ordered mesoporous carbon: Application as support of highly active Pt nanoparticles for the oxidation of organic fuels. Int J Hydrogen Energy 2016;41:3387–98. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.114>.
- [37] Ciesla U, Schüth F. Ordered mesoporous materials. Micro Meso Mat 1999;27:131–49. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00249-2](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00249-2).
- [38] Chiola V, Ritsko JE, Clarence DV. USA Patent 3556725 - Process For Producing Low-Bulk Density Silica, 1971.

- [39] Schumacher K, Grün M, Unger K. Novel synthesis of spherical MCM-48. *Microporous Mesoporous Mater* 1999;27:201–6. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00254-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00254-6).
- [40] Schumacher K, Ravikovitch PI, Du Chesne A, Neimark A V, Unger KK. Characterization of MCM-48 Materials. *Langmuir* 2000;16:4648–54. <https://doi.org/10.1021/la991595i>.
- [41] Taguchi A, Schüth F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous Mesoporous Mater* 2005;77:1–45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.030>.
- [42] Walcarius A. Recent Trends on Electrochemical Sensors Based on Ordered Mesoporous Carbon. *Sensors* 2017;17:1863. <https://doi.org/10.3390/s17081863>.
- [43] Katiyar A, Yadav S, Smirniotis PG, Pinto NG. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *J Chromatogr A* 2006;1122:13–20. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.04.055>.
- [44] Dibandjo P, Chassagneux F, Bois L, Sigala C, Miele P. Comparison between SBA-15 silica and CMK-3 carbon nanocasting for mesoporous boron nitride synthesis 2005:1917–23. <https://doi.org/10.1039/b417891b>.
- [45] Xu J, Wang A, Zhang T. A two-step synthesis of ordered mesoporous resorcinol–formaldehyde polymer and carbon. *Carbon N Y* 2012;50:1807–16. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.028>.
- [46] Libbrecht W, Verberckmoes A, Thybaut JW, Van Der Voort P, De Clercq J. Soft templated mesoporous carbons: Tuning the porosity for the adsorption of large organic pollutants. *Carbon N Y* 2017;116:528–46. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.02.016>.
- [47] Zanto EJ, Al-Muhtaseb SA, Ritter JA. Sol-gel-derived carbon aerogels and xerogels: Design of experiments approach to materials synthesis. *Ind Eng Chem Res* 2002;41:3151–62. <https://doi.org/10.1021/ie020048g>.

- [48] Pekala RW. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J Mater Sci* 1989;24:3221–7. <https://doi.org/10.1007/BF01139044>.
- [49] Lin C, Ritter JA. Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels. *Carbon N Y* 2000;38:849–61. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00189-X).
- [50] Mulik S, Sotiriou-Leventis C. Resorcinol–Formaldehyde Aerogels. *Aerogels Handb.*, New York, NY: Springer New York; 2011, p. 215–34. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8_11.
- [51] Zhang R, Li W, Liang X, Wu G, Lü Y, Zhan L, et al. Effect of hydrophobic group in polymer matrix on porosity of organic and carbon aerogels from sol–gel polymerization of phenolic resole and methylolated melamine. *Microporous Mesoporous Mater* 2003;62:17–27. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00386-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00386-X).
- [52] Al-Muhtaseb SA, Ritter JA. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv Mater* 2003;15:101–14. <https://doi.org/10.1002/adma.200390020>.
- [53] Hu Y, Liu H, Ke Q, Wang J. Effects of nitrogen doping on supercapacitor performance of a mesoporous carbon electrode produced by a hydrothermal soft-templating process. *J Mater Chem A* 2014;2:11753–8. <https://doi.org/10.1039/c4ta01269k>.
- [54] Lu C, Huang YH, Hong JS, Wu YJ, Li J, Cheng JP. The effects of melamine on the formation of carbon xerogel derived from resorcinol and formaldehyde and its performance for supercapacitor. *J Colloid Interface Sci* 2018;524:209–18. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.006>.
- [55] Ania CO, Khomenko V, Raymundo-Piñero E, Parra JB, Béguin F. The Large Electrochemical Capacitance of Microporous Doped Carbon Obtained by Using a Zeolite Template. *Adv Funct Mater* 2007;17:1828–36. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600961>.
- [56] Mabena LF, Sinha Ray S, Mhlanga SD, Coville NJ. Nitrogen-doped carbon

- nanotubes as a metal catalyst support. *Appl Nanosci* 2011;1:67–77. <https://doi.org/10.1007/S13204-011-0013-4/FIGURES/9>.
- [57] Chen S, Wang L, Wu Q, Li X, Zhao Y, Lai H, et al. Advanced non-precious electrocatalyst of the mixed valence CoO_x nanocrystals supported on N-doped carbon nanocages for oxygen reduction. *Sci China Chem* 2015;58:180–6. <https://doi.org/10.1007/s11426-014-5279-4>.
- [58] Yang Z, Yao Z, Li G, Fang G, Nie H, Liu Z, et al. Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction 2011. <https://doi.org/10.1021/nn203393d>.
- [59] Yang D-S, Bhattacharjya D, Inamdar S, Park J, Yu J-S. Phosphorus-Doped Ordered Mesoporous Carbons with Different Lengths as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *J Am Chem Soc* 2012;134. <https://doi.org/10.1021/ja306376s>.
- [60] Song X, Chen Q, Shen E, Liu H. N-Doped 3D hierarchical carbon from resorcinol-formaldehyde-melamine resin for high-performance supercapacitors. *New J Chem* 2020;44:8638–49. <https://doi.org/10.1039/c9nj06415j>.
- [61] Zhai C, Li S, Wang J, Liu Y. Nitrogen-doped porous carbon sphere supported Pt nanoparticles for methanol and ethanol electro-oxidation in alkaline media. *RSC Adv* 2018;8:36353–9. <https://doi.org/10.1039/C8RA07848C>.
- [62] Yu J, Guo M, Muhammad F, Wang A, Yu G, Ma H, et al. Simple fabrication of an ordered nitrogen-doped mesoporous carbon with resorcinol–melamine–formaldehyde resin. *Microporous Mesoporous Mater* 2014;190:117–27. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.009>.
- [63] Liang ZJ, Hong ZB, Xie MY, Gu D. Recent progress on mesoporous carbon materials used in electrochemical catalysis. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater* 2022;37:152–79. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(22\)60575-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(22)60575-4).
- [64] Veselá P, Slovák V. N-doped carbon xerogels prepared by ammonia

- assisted pyrolysis: Surface characterisation, thermal properties and adsorption ability for heavy metal ions. *J Anal Appl Pyrolysis* 2014;109:266–71. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.002>.
- [65] Coros M, Varodi C, Pogacean F, Gal E, Pruneanu SM. Nitrogen-doped graphene: The influence of doping level on the charge-transfer resistance and apparent heterogeneous electron transfer rate. *Sensors (Switzerland)* 2020;20. <https://doi.org/10.3390/s20071815>.
- [66] Lu S, Huang X, Tang M, Peng Y, Wang S, Makwarimba CP. Synthesis of N-doped hierarchical porous carbon with excellent toluene adsorption properties and its activation mechanism. *Environ Pollut* 2021;284:117113. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117113>.
- [67] Cheng R, Guan Y, Luo Y, Zhang C, Xia Y, Wei S, et al. Guanine-assisted N-doped ordered mesoporous carbons as efficient capacity decaying suppression materials for lithium–sulfur batteries. *J Mater Sci Technol* 2022;101:155–64. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.06.016>.
- [68] Gorgulho HF, Gonçalves F, Pereira MFR, Figueiredo JL. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels. *Carbon N Y* 2009;47:2032–9. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.050>.
- [69] Muehlemann SE, Huber L, Zhao S, Matam SK, Koebel MM. Facile synthesis of resorcinol-melamine-formaldehyde based carbon xerogel. *Mater Today Proc* 2018;5:13776–84. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.018>.
- [70] Sanchez-Padilla NM, Benavides R, Gallardo C, Fernandez S, De-Casas E, Morales-Acosta D. Influence of doping level on the electrocatalytic properties for oxygen reduction reaction of N-doped reduced graphene oxide. *Int J Hydrogen Energy* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.023>.
- [71] Lebègue E, Baranton S, Coutanceau C. Polyol synthesis of nanosized Pt/C electrocatalysts assisted by pulse microwave activation. *J Power Sources* 2011;196:920–7. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2010.08.107>.

- [72] Gonz Alez-Quijano D, Pech-Rodríguez WJ, Gonz Alez-Quijano JA, Escalante-García JI, Vargas-Guti Errez G, Alonso-Lemus I, et al. Electrocatalysts for ethanol and ethylene glycol oxidation reactions. Part II: Effects of the polyol synthesis conditions on the characteristics and catalytic activity of PteRu/C anodes. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:17291–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.154>.
- [73] Bundli S, Dhak P, Jensen M, Gunnaes AE, Nguyen PD, Fjellvåg H, et al. Controlled alloying of Pt-Rh nanoparticles by the polyol approach. *J Alloys Compd* 2019;779:879–85. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.301>.
- [74] He X, Zhang Y, Zhu C, Huang H, Hu H, Liu Y, et al. Mesoporous carbon nanoparticles: a super catalyst support for fuel cells. *New J Chem* 2015;39:8667–72. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01430A>.
- [75] Wei Z, Pan R, Hou Y, Yang Y, Liu Y. Graphene-supported Pd catalyst for highly selective hydrogenation of resorcinol to 1, 3-cyclohexanedione through giant π -conjugate interactions OPEN. *Nat Publ Gr* 2015. <https://doi.org/10.1038/srep15664>.
- [76] Tsai JC, Lo YL, Lin CY, Sheu HM, Lin JC. Feasibility of rapid quantitation of stratum corneum lipid content by Fourier transform infrared spectrometry. *Spectroscopy* 2004;18:423–31. <https://doi.org/10.1155/2004/401015>.
- [77] Liu J, Xuan D, Chai J, Guo D, Huang Y, Liu S, et al. Synthesis and Thermal Properties of Resorcinol-Furfural Thermosetting Resin. *ACS Omega* 2020;5:10011–20. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C00365/ASSET/IMAGES/LARGE/A00C00365_0007.JPEG.
- [78] Shao Y, Chen H, Li Y, Xie S, Li B. Sintered metal fibers@carbon molecular sieve membrane (SMFs@CMSM) composites for the adsorptive removal of low concentration isopropanol. *RSC Adv* 2017;7:37604–11. <https://doi.org/10.1039/C7RA04984F>.
- [79] Lin C, Ritter JA. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels.

- Carbon N Y 1997;35:1271–8. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00069-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00069-9).
- [80] Purse M, Holmes B, Sacchi M, Howlin B. Simulating the complete pyrolysis and charring process of phenol–formaldehyde resins using reactive molecular dynamics. *J Mater Sci* 2022;57:7600–20. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07145-4>.
- [81] Sun YH, Bai FT, Lü XS, Li Q, Liu YM, Guo MY, et al. A Novel Energy-Efficient Pyrolysis Process: Self-pyrolysis of Oil Shale Triggered by Topochemical Heat in a Horizontal Fixed Bed. *Sci Rep* 2015;5:1–8. <https://doi.org/10.1038/srep08290>.
- [82] Țucureanu V, Matei A, Avram AM. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Crit Rev Anal Chem* 2016;46:502–20. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>.
- [83] Popova AN. Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction. *Coke Chem* 2017;60:361–5. <https://doi.org/10.3103/S1068364X17090058>.
- [84] Mera G, Navrotsky A, Sen S, Kleebe HJ, Riedel R. Polymer-derived SiCN and SiOC ceramics-structure and energetics at the nanoscale. *J Mater Chem A* 2013;1:3826–36. <https://doi.org/10.1039/c2ta00727d>.
- [85] Prithi JA, Vedarajan R, Ranga Rao G, Rajalakshmi N. Functionalization of carbons for Pt electrocatalyst in PEMFC. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:17871–85. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.186>.
- [86] Schuepfer DB, Badaczewski F, Guerra-Castro JM, Hofmann DM, Heiliger C, Smarsly B, et al. Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy. *Carbon N Y* 2020;161:359–72. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.094>.
- [87] Sierra U, Mercado A, Cuara E, Barriga-Castro ED, Cortés A, Gallardo-Vega C, et al. Coke-derived few layer graphene-like materials by mild planetary milling exfoliation. *Fuel* 2020;262:116455. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116455>.

- [88] Maghsoumi A, Brambilla L, Castiglioni C, Müllen K, Tommasini M. Overtone and combination features of G and D peaks in resonance Raman spectroscopy of the C₇₈H₂₆ polycyclic aromatic hydrocarbon. *J Raman Spectrosc* 2015;46:757–64. <https://doi.org/10.1002/jrs.4717>.
- [89] Saikia D, Wang T-H, Chou C-J, Fang J, Tsai L-D, Kao H-M. A comparative study of ordered mesoporous carbons with different pore structures as anode materials for lithium-ion batteries. *RSC Adv* 2015;5:42922–30. <https://doi.org/10.1039/C5RA05168A>.
- [90] Li JG, Tsai CY, Kuo SW. Fabrication and characterization of inorganic silver and palladium nanostructures within hexagonal cylindrical channels of mesoporous carbon. *Polymers (Basel)* 2014;6:1794–809. <https://doi.org/10.3390/polym6061794>.
- [91] Wang C, Zhao X, Wang X, Tian Y. Nanoengineering of N-doped Mesoporous Carbon Nanoparticles with Adjustable Internal Cavities via Emulsion-Induced Assembly. *Materials (Basel)* 2022;15:2591. <https://doi.org/10.3390/ma15072591>.
- [92] Liu Y, Xu H, Yu H, Yang H, Chen T. Synthesis of lignin-derived nitrogen-doped carbon as a novel catalyst for 4-NP reduction evaluation. *Sci Rep* 2020;10:20075. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76039-9>.
- [93] Lee AY, Yang K, Anh ND, Park C, Lee SM, Lee TG, et al. Raman study of D* band in graphene oxide and its correlation with reduction. *Appl Surf Sci* 2021;536:147990. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147990>.
- [94] Ma X, Yuan H, Hu M. A simple method for synthesis of ordered mesoporous carbon. *Diam Relat Mater* 2019;98:107480. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107480>.
- [95] Beams R, Gustavo Cançado L, Novotny L. Raman characterization of defects and dopants in graphene. *J Phys Condens Matter* 2015;27:083002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/8/083002>.
- [96] Rosenburg F, Ionescu E, Nicoloso N, Riedel R. High-Temperature Raman Spectroscopy of Nano-Crystalline Carbon in Silicon Oxycarbide. *Mater*

- 2018, Vol 11, Page 93 2018;11:93. <https://doi.org/10.3390/MA11010093>.
- [97] Sopronyi M, Sima F, Vaultot C, Delmotte L, Bahouka A, Ghimbeu CM. Direct synthesis of graphitic mesoporous carbon from green phenolic resins exposed to subsequent UV and IR laser irradiations. *Sci Rep* 2016;6:1–13. <https://doi.org/10.1038/srep39617>.
- [98] Wang R, Sang S, Zhu D, Liu S, Yu K. Pore characteristics and controlling factors of the Lower Cambrian Hetang Formation shale in Northeast Jiangxi, China. *Energy Explor Exploit* 2018;36:43–65. <https://doi.org/10.1177/0144598717723814>.
- [99] Principe IA, Fletcher AJ. Parametric study of factors affecting melamine-resorcinol-formaldehyde xerogels properties. *Mater Today Chem* 2018;7:5–14. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2017.11.002>.
- [100] Luz AP, Renda CG, Lucas AA, Bertholdo R, Aneziris CG, Pandolfelli VC. Graphitization of phenolic resins for carbon-based refractories. *Ceram Int* 2017;43:8171–82. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.143>.
- [101] Fina F, Callear SK, Carins GM, Irvine JTS. Structural investigation of graphitic carbon nitride via XRD and neutron diffraction. *Chem Mater* 2015;27:2612–8. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00411>.
- [102] Alberto Villa, Dimitratos N. Metal-free Functionalized Carbons in Catalysis, 2018, p. P007-P015. <https://doi.org/10.1039/9781788010580-FP007>.
- [103] Wan L, Deng C, Zhao ZY, Chen H, Wang YZ. Flame retardation of natural rubber: Strategy and recent progress. *Polymers (Basel)* 2020;12. <https://doi.org/10.3390/polym12020429>.
- [104] Kakunuri M, Vennamalla S, Sharma CS. Synthesis of Carbon Xerogel Nanoparticles by Inverse Emulsion Polymerization of Resorcinol-Formaldehyde and Their Use as Anode Materials for Lithium-ion Battery. *J Name* n.d. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>.
- [105] Ma X, Yuan H, Hu M. A simple method for synthesis of ordered mesoporous carbon. *Diam Relat Mater* 2019;98:107480.

<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107480>.

- [106] Hu C, Dai L. Doping of Carbon Materials for Metal-Free Electrocatalysis. *Adv Mater* 2019;31. <https://doi.org/10.1002/adma.201804672>.
- [107] Wang W, Liu P, Zhang M, Hu J, Xing F. The Pore Structure of Phosphoaluminate Cement. *Open J Compos Mater* 2012;02:104–12. <https://doi.org/10.4236/ojcm.2012.23012>.
- [108] Chang J, Sun X, Feng L, Xing W, Qin X, Shao G. Effect of nitrogen-doped acetylene carbon black supported Pd nanocatalyst on formic acid electrooxidation. *J Power Sources* 2013;239:94–102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.066>.
- [109] GAI HY, WANG XK, HUANG MH. Catalytic Activity Analysis of Uniform Palladium Nanoparticles Anchored on Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Spheres for Oxygen Reduction Reaction. *Chinese J Anal Chem* 2021;49:e21096–103. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(21\)60104-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(21)60104-4).
- [110] Navaladian S, Viswanathan B, Varadarajan TK, Viswanath RP. A rapid synthesis of oriented palladium nanoparticles by UV irradiation. *Nanoscale Res Lett* 2009;4:181–6. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9223-4>.
- [111] Douk AS, Farsadrooh M, Damanigol F, Moghaddam AA, Saravani H, Noroozifar M. Porous three-dimensional network of Pd–Cu aerogel toward formic acid oxidation. *RSC Adv* 2018;8:23539–45. <https://doi.org/10.1039/C8RA03718C>.
- [112] Inagaki M, Toyoda M, Soneda Y, Morishita T. Nitrogen-doped carbon materials. *Carbon N Y* 2018;132:104–40. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.024>.
- [113] Lilloja J, Kibena-Pöldsepp E, Sarapuu A, Käärik M, Kozlova J, Paiste P, et al. Transition metal and nitrogen-doped mesoporous carbons as cathode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells. *Appl Catal B Environ* 2022;306:121113. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121113>.
- [114] Li OL, Chiba S, Wada Y, Panomsuwan G, Ishizaki T. Synthesis of graphitic-

N and amino-N in nitrogen-doped carbon via a solution plasma process and exploration of their synergic effect for advanced oxygen reduction reaction. *J Mater Chem A* 2017;5:2073–82. <https://doi.org/10.1039/c6ta08962c>.