



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Estudio cinético de las oxidaciones electroquímicas
de CO y metanol sobre catalizadores de Pd-Ni
soportados sobre diferentes materiales carbonosos

Autor

Miguel Ríos Ráfales

Directores

Juan Carlos Calderón Gómez
María Jesús Lázaro Elorri

Ponente

María Eugenia Marqués López

Escuela Politécnica Superior de Huesca
2015

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría dar las gracias a María Eugenia Marqués López, la profesora sin la cual no hubiese encontrado esta oportunidad, gracias por tu interés y por no quedarte sentada en tu silla sin más cuando un alumno te pide un trabajo de fin de grado. Eres una gran profesora y una persona estupenda, no pierdas las ganas ni el interés por la enseñanza, porque los alumnos necesitan a docentes con tus ganas y conocimientos.

También debo agradecer todo el trabajo a Juan Carlos Calderón Gómez, gracias por estar encima, guiarme y motivarme en todo momento. Comenzaste siendo mi tutor y has acabado siendo un amigo. Gracias por enseñarme, ha sido todo un placer poder ser tu alumno. Vayas a donde vayas te deseo la mejor de las suertes, porque te la mereces, superando todos los obstáculos con una ración doble de trabajo y una sonrisa en la cara, así animas el día a cualquiera.

Gracias María Jesús Lázaro Elorri por concederme esta oportunidad, aun sabiendo que mi formación era un tanto escasa en los temas que se investigan en el Instituto de Carboquímica, confiaste en mí y me permitiste entrar en el mundo de la investigación, ha sido un honor poder trabajar para el grupo de Conversión de combustibles.

Por último dar las gracias a toda esa gente que ha hecho de mi estancia en el ICB algo digno de recordar.

A los compañeros del laboratorio 3: Dani, Sara, Ana, Alessandro, Chus... que habéis amenizado, y no sabéis cuanto, mi tiempo en el laboratorio mientras se realizaban las pruebas.

A todos los comensales del comedor de los becarios, que tanto me habéis hecho reír durante las comidas, y me habéis hecho sentir tan cómodo, como si llevase allí toda la vida, gracias Alberto, Saúl, Tiago, Anabel, Ana Luisa, María, Laura y José Luis.

*“A veces sentimos que lo que hacemos es tan solo una gota en el mar,
pero el mar sería menos si le faltara una gota.”*

Madre Teresa de Calcuta.

Resumen

Este trabajo de investigación se enmarca dentro de la búsqueda actual de nuevos métodos de producción de energía asequibles y respetuosos con la naturaleza, teniendo como objetivo sintetizar y estudiar catalizadores que pueden contribuir a la implementación de las celdas de combustibles.

Así pues, se prepararon catalizadores de paladio-níquel soportados sobre negros de carbón y nanofibras de carbono (funcionalizados), con una carga metálica cercana al 25% de peso y con proporciones atómicas Pd-Ni aproximadas al 1:1 y 1:2.

Los materiales obtenidos se caracterizaron físicoquímica, morfológica y electroquímicamente (voltamperometría cíclica y cronoamperometría), destacando los siguientes resultados: 1) Los difractogramas de rayos X y análisis TEM realizados indican un bajo grado de aleación entre Pd y Ni con tamaños de cristalita entre 2 y 5 nm. 2) Los estudios de la reacción de electro-oxidación del CO sobre estos catalizadores sugiere una tolerancia al envenenamiento por CO comparable con la observada para otros catalizadores. 3) Los catalizadores de Pd:Ni 1:2 eran más reactivos que sus homólogos 1:1, en la oxidación de metanol, lo cual sugiere que las especies oxidadas de níquel promueven la oxidación de este combustible. 4) Los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono proporcionaron las mayores densidades de corriente, sugiriendo un papel clave de este material en la actividad de los materiales sintetizados.

De acuerdo con los resultados obtenidos, es posible sugerir la sustitución de catalizadores de platino por catalizadores de paladio-níquel, para llevar a cabo la oxidación de metanol en medio alcalino.

Palabras clave: Catalizadores de Pd-Ni; medio alcalino; oxidación de CO; oxidación de metanol; celdas de combustible de metanol directo (DMFC); energías renovables.

Abstract

This research is part of the search for new methods of production of affordable energy and respectful with nature, aiming to synthesize and study catalysts that can contribute to the implementation of fuel cells.

Thus, the palladium nickel catalysts supported on carbon black and carbon nanofibers (functionalized) were prepared with a metal load around 25% weight and atomic proportions Pd-Ni approximate 1: 1 and 1: 2.

The materials obtained are characterized physicochemical, morphological and electrochemical (cyclic voltammetry and chronoamperometry), highlighting the following results: 1) The X-ray diffraction patterns and TEM analyzes indicate a low degree of bonding between Pd and Ni crystallite sizes between 2 and 5nm. 2) Studies of reaction electro-oxidation of CO on these catalysts suggests a tolerance to CO poisoning comparable with that observed for other catalysts. 3) Pd catalysts: Ni 1: 2 were more reactive than their counterparts 1: 1, methanol oxidation, suggesting that the oxidized nickel species promote oxidation of the fuel. 4) catalysts supported on carbon nanofibers provided the higher current densities, suggesting a key role of this material in the activity of the synthesized materials.

According to the results, it may be suggested replacing platinum catalysts by palladium-nickel catalysts, to carry out the oxidation of methanol in alkaline medium.

Keywords: Pd-Ni catalysts; alkaline medium; CO oxidation; methanol oxidation; direct methanol fuel cells (DMFC); renewable energy.

Índice

1) Introducción. Justificación y objetivos	1
1.1) <i>Problemática energética y producción limpia de energía</i>	1
1.2) <i>Objetivos</i>	4
1.2.1) <i>Objetivo general</i>	4
1.2.2) <i>Objetivos específicos</i>	4
2) Antecedentes	7
2.1) <i>Celdas de combustible</i>	7
2.2) <i>Celdas de combustible de electrolito polimérico</i>	9
2.3) <i>Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)</i>	11
2.4) <i>Catalizadores anódicos para celdas de combustible de metanol directo</i>	15
2.5) <i>Soportes carbonosos</i>	18
2.6) <i>Caracterización de los catalizadores</i>	19
2.6.1) <i>Caracterización fisicoquímica y morfológica</i>	19
2.6.2) <i>Caracterización electroquímica</i>	21
3) Procedimiento experimental	27
3.1) <i>Elaboración de los soportes carbonosos</i>	27
3.2) <i>Elaboración de catalizadores</i>	29
3.3) <i>Caracterización fisicoquímica y morfológica de los catalizadores</i>	30
3.4) <i>Caracterización electroquímica de los catalizadores</i>	30
4) Resultados y discusión	33
4.1) <i>Caracterización fisicoquímica y morfológica</i>	33
4.2) <i>Caracterización electroquímica</i>	41
4.2.1) <i>Oxidación de monóxido de carbono</i>	44
4.2.2) <i>Oxidación de metanol</i>	56
4.2.2.1) <i>Voltamperometrías cíclicas</i>	56
4.2.2.2) <i>Cronoamperometrías</i>	61
5) Conclusiones	69
6) Bibliografía	73

1) Introducción. Justificación y objetivos

1.1) Problemática energética y producción limpia de energía

Es indudable la existencia de una problemática energética a nivel mundial. La energía constituye el escalón más básico de la economía actual así como de la sociedad, debido a que el trabajo, ocio, bienestar económico, físico y social, tienen una fuerte dependencia de este sector. Éste parece asegurado y sin embargo, dista mucho de estarlo, ya que, como se aprecia en la figura 1, la demanda energética continúa aumentando en los últimos años [1]. Este aumento del consumo de energía se atribuye al incremento de la población mundial, de aproximadamente un cuarto de millón diario, y el incremento del nivel de desarrollo de los países, ya que es una tendencia general que cuanto más desarrollado se encuentra un país, mayor es su consumo de energía [2]. Es por lo tanto inevitable pensar en que debemos encontrar formas eficientes de producir energía suficiente con la que abastecer a las poblaciones del mundo para que puedan desarrollarse y llevar a cabo las actividades necesarias para su subsistencia y crecimiento [3].

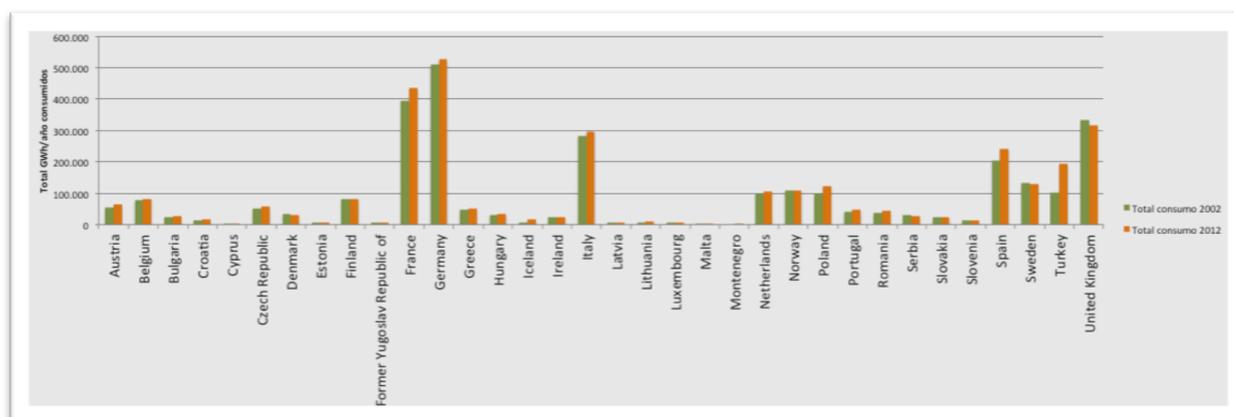


Figura 1: Consumo energético en las dos últimas décadas de los países de la UE. [4]

En la actualidad la mayor parte de la energía consumida por el planeta procede de los combustibles fósiles, en gran parte por la capacidad de estos de producir energía en cualquier lugar y en el instante que se considera oportuno, al contrario de otras fuentes como la energía solar y eólica, que son estacionales, o la nuclear, la cual es costosa de iniciar y/o detener, en función de las necesidades energéticas de la población [5]. Sin embargo, frente a estas claras ventajas de los combustibles fósiles, surgen dos problemas de gravedad considerable. Por un lado, la combustión de los mismos produce la emisión a la atmósfera de millones de toneladas de CO₂, CO, NO_x y SO_x, entre otros compuestos [6]. Las emisiones de CO₂ están aumentando año tras

año, como podemos observar en la figura 2. Sin embargo, este crecimiento no es uniforme ni general para todas las regiones, de hecho, por ejemplo, en los países de la OCDE (*Organisation for Economic Co-operation and Development*) se observa un ligero descenso de dichas emisiones en los últimos años. Es sabido que estos compuestos químicos son considerados contaminantes atmosféricos cuando se encuentran en concentraciones anormalmente elevadas y que llevan asociados problemas medioambientales (calentamiento global, lluvia ácida, reducción de la calidad del aire, etc.) y de salud (aparición de problemas respiratorios, irritación ocular y dérmica, etc.) [7].

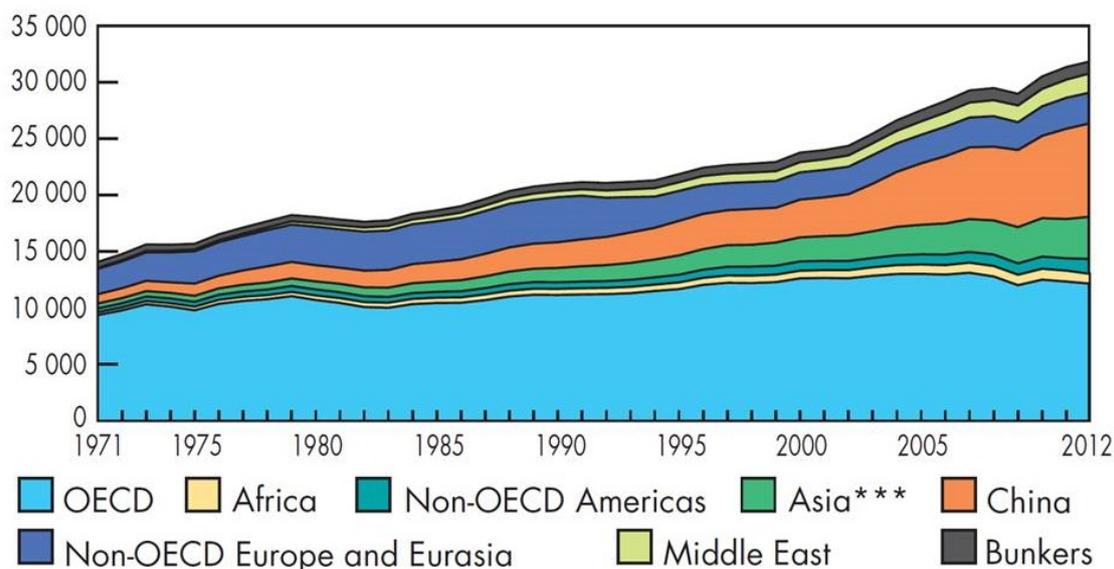


Figura 2: Evolución de las emisiones globales de CO₂ por regiones (Mt de CO₂) (1971-2012) [1].

Por otro lado, los combustibles fósiles no constituyen un recurso renovable, y como tal tienen una vida limitada, especialmente si se considera el uso excesivo al cual están sometidos, haciendo que en la actualidad se prevea la escasez de los mismos en un futuro cercano, pese al desarrollo de nuevas tecnologías que nos permiten extraer estos recursos de lugares donde su extracción es rentable. Un ejemplo de estas tecnologías es el “fracking”, el cual, aunque nos permite acceder a unos recursos de difícil acceso, también puede generar ciertos impactos medioambientales como el uso excesivo de agua, la contaminación de aguas subterráneas, la alteración estructural del terreno y la alteración química del mismo, haciendo que los suelos pierdan fertilidad [8]. Otro punto de gran importancia es la falta de concienciación de la población, industrias y gobiernos, en cuanto a la energía consumida que es malgastada y que podría ahorrarse, con lo que se disminuiría el

consumo final de energía. De esta manera, descendería la producción energética, así como la contaminación del medioambiente [9].

Frente al uso de los combustibles fósiles, ha surgido un nuevo grupo de formas de producción de energía renovables y limpias. En la actualidad, las principales fuentes renovables de energía son la hidráulica, solar térmica, solar fotovoltaica, eólica, geotérmica y biomasa. Todas se están aplicando en sectores como el industrial, doméstico y público [10]. Sin embargo, todas estas formas de producción de energía tienen ciertos inconvenientes, ya que al depender de elementos que no podemos controlar, como el sol o el aire, el flujo de producción de energía no es continuo, otras requieren de unas enormes instalaciones para su puesta en marcha, y en general, ninguna de estas se puede transportar con relativa facilidad, por lo que su potencial y aplicación hoy en día se encuentran limitados. Para intentar solventar estos inconvenientes y poder explotar al máximo estas formas de producción energética, se han desarrollado en los últimos años algunas alternativas de almacenamiento y utilización de esta energía, disminuyendo las pérdidas de la misma, así como el tamaño y número de dispositivos necesarios para tal fin.

Uno de los mayores logros relacionados con la gestión de esta energía ha sido el descubrimiento del hidrógeno como vector energético. En este caso, la energía sobrante producida por las fuentes renovables podría ser utilizada para sintetizar hidrógeno como combustible. Este hidrógeno puede producirse a partir de distintas fuentes, como la electrólisis del agua, el reformado de hidrocarburos y la descomposición de hidruros [11]. El aprovechamiento de la energía del hidrógeno se obtiene a partir de su combustión y en particular, de su oxidación por medio de las celdas de combustible. Sin duda, esta tecnología es muy prometedora, y se están realizando grandes avances para su aplicación general. No obstante en la actualidad, su uso está muy reducido, en primer lugar debido al elevado costo de sus componentes, y en segundo lugar, como consecuencia de la escasa investigación que se realiza para aumentar la eficiencia energética de esta tecnología.

En los últimos años se han desarrollado distintos tipos de celdas de combustible, entre las que cabe destacar las conocidas como “celdas de combustible de metanol directo” (DMFC), las cuales emplean como combustible metanol en lugar de hidrógeno. El trabajo llevado a cabo, se enmarca dentro de este campo, centrado en aumentar la velocidad de la reacción de electro-oxidación del metanol, para así disminuir los sobrepotenciales anódicos, los cuales, han mostrado ser significativos en la eficiencia global de las celdas [12]. Una manera directa de aumentar la velocidad de reacción es la utilización de electrocatalizadores activos para modificar el mecanismo

de reacción, promoviendo la oxidación total del alcohol. Estos catalizadores, están normalmente basados en Pt, lo que encarece enormemente el precio de esta tecnología. En este proyecto se trabaja en el desarrollo de nuevos materiales catalíticos alternativos a dicho metal que sean más asequibles, así como, en el estudio de su comportamiento en la reacción de electro-oxidación de metanol, con el fin último de ver si su rendimiento es comparable a los que se usan actualmente en las pilas de combustible de metanol directo.

1.2) Objetivos

1.2.1) Objetivo general

Estudiar la cinética de las reacciones de oxidación de monóxido de carbono y metanol sobre catalizadores anódicos de Pd-Ni soportados sobre diferentes materiales carbonosos.

1.2.2) Objetivos específicos

Realizar una revisión bibliográfica sobre la evolución y el estado actual de las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) y de los catalizadores de Pd-Ni soportados sobre materiales carbonosos como ánodos, así como su impacto en el medio ambiente.

Sintetizar catalizadores de Pd-Ni soportados sobre negros de carbón y nanofibras de carbono, con una carga metálica cercana al 25% y con proporciones atómicas Pd-Ni aproximadas al 1:1 y 1:2.

Funcionalizar los soportes carbonosos con grupos oxigenados y/o nitrogenados, y estudiar el efecto que provoca sobre la electro-oxidación del metanol y sobre la tolerancia del catalizador hacia el monóxido de carbono.

Caracterizar físicoquímica y morfológicamente los catalizadores sintetizados por energía dispersiva de rayos X (EDX), difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Caracterizar electroquímicamente los catalizadores de Pd-Ni por medio de las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

Determinar las energías de activación para las reacciones de oxidación de monóxido de carbono y metanol en medio alcalino sobre los catalizadores sintetizados.

Evaluar el efecto del soporte carbonoso y de las proporciones atómicas Pd-Ni utilizadas, en la actividad catalítica de los materiales sintetizados, así como la cinética de las reacciones estudiadas: oxidación de monóxido de carbono y de metanol.

2) Antecedentes

2.1) Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo generador de energía eléctrica que se alimenta continuamente con un combustible. En consecuencia, la salida de potencia eléctrica se mantiene mientras se suministre combustible. En las celdas de combustible, el hidrógeno se convierte en energía eléctrica. Esto se lleva a cabo mediante las reacciones electroquímicas de oxidación del hidrógeno y reducción del oxígeno [13]. Además, presentan la ventaja de que la producción de energía eléctrica se hace de manera limpia, silenciosa y eficiente, lo que ha generado un creciente interés para ser utilizadas en aplicaciones móviles (automóviles, autobuses y en general, medios de transporte), aplicaciones estacionarias (autoabastecimiento eléctrico de casas e iluminación de calles) y equipos portátiles electrónicos (telefonía móvil, ordenadores, reproductores de sonido). Con esta tecnología, se abre así la posibilidad de reemplazar las baterías convencionales, que tienen como desventajas algunos problemas de baja capacidad de carga y tiempos cortos de funcionamiento.

La clasificación de los distintos tipos de celdas de combustible, se puede realizar considerando el tipo de electrolito que emplea cada una de ellas:

➤ **Celdas de combustible con membrana de intercambio de protones (PEMFC):** Estos dispositivos utilizan como electrolito una membrana de polímero sólido que permite el paso de los protones generados a partir de la oxidación del hidrógeno. Su temperatura de trabajo suele estar entre 60 y 80 °C. Dentro de sus ventajas podemos encontrar su alta densidad de potencia y su larga vida útil. Es la tecnología que más se usa en aplicaciones de transporte, en particular, en vehículos ligeros.

➤ **Celdas de combustible de metanol directo (DMFC):** Son una subcategoría de las celdas tipo PEMFC, con la principal diferencia de que esta funciona con metanol como combustible, en vez de con hidrógeno. Este tipo de celda, es utilizada para aplicaciones portátiles y de microelectrónica como herramientas eléctricas, ordenadores portátiles, teléfonos móviles y tablets [14, 15].

➤ **Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC):** Utilizan un electrolito compuesto por óxidos sólidos. Operan entre 650 °C y 1000 °C. Los productos formados durante su funcionamiento son vapor de agua, CO₂ y electricidad [16]. Estas celdas no requieren de metales nobles para los catalizadores electródicos y pueden llevar a cabo un reformado interno del hidrógeno. Este tipo de celdas pueden utilizarse para la alimentación eléctrica de edificios y apartamentos.

➤ **Celdas de combustible alcalinas (AFC):** En estos dispositivos, se utiliza una disolución alcalina como electrolito. Este tipo de celda de combustible es uno de los primeros diseños de celdas, considerando que se venían usando desde 1960 en los programas espaciales de los Estados Unidos [16]. Su costo es muy alto y requiere como combustible hidrógeno y oxígeno puros comprimidos, lo cual ha dificultado su implementación comercial. Trabaja a temperaturas entre 100 y 200 °C.

➤ **Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC):** Funcionan con ácido fosfórico como electrolito y se puede aplicar en pequeños sistemas de potencia móviles o estacionarios. El rango de temperaturas a las que trabaja es de 150 a 250 °C, por lo que no es recomendable su uso en automóviles. Requiere de un reformador externo y soporta hasta 1.5% de concentración de monóxido de carbono en el cátodo [16].

➤ **Celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC):** Este tipo de celdas usa carbonatos fundidos como electrolito. Es la más adecuada para grandes sistemas de potencia. Actúa a temperaturas aproximadas a 650 °C. Tanto su construcción como su operación son más económicas que las mencionadas anteriormente, ya que usa níquel como catalizador e hidrocarburos como combustible [16].

A continuación, en la tabla 1, se resumen todas las propiedades comentadas anteriormente.

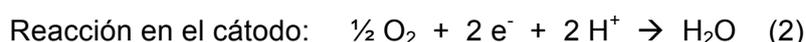
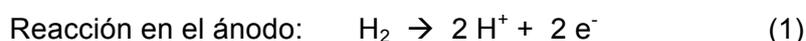
Tabla 1: Tipos de celdas de combustible y características [17].

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	DMFC
Electrolito	Membrana de polímero sólido	Solución alcalina	Ácido fosfórico	Carbonatos fundidos	Óxido sólido	Membrana de polímero sólido
Temperatura trabajo (°C)*	60-80	100-120	200-250	600-700	800-1000	50-120
Combustible	Hidrógeno.	Hidrógeno.	Hidrógeno. Gas natural.	Gas natural.	Gas natural.	Metanol.
Ventajas	Baja temperatura. Arranque rápido. Baja corrosión y mantenimiento.	Mayor eficiencia. Reacción catódica más rápida.	Acepta H ₂ con 1% de CO.	Reformado interno. Cogeneración.	Reformado interno. Cogeneración.	No necesita reformador de combustible.
Aplicaciones	Transportes. Portátiles. Residencial.	Espaciales.	Generación eléctrica distribuida. Automoción.	Generación eléctrica.	Generación eléctrica.	Portátiles.

*Los rangos de temperatura de trabajo pueden variar ligeramente según la fuente consultada.

2.2) Celdas de combustible de electrolito polimérico

Como se ha dicho anteriormente, las llamadas PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) poseen como principal característica la utilización de una membrana polimérica como electrolito. El material que se usa en la actualidad para estas membranas es el Nafion[®], el cual está conformado por unas cadenas de politetrafluoroetileno (PTFE), a las cuales se encuentran añadidos grupos de ácido sulfónico (HSO₃). Considerando que las cadenas de PTFE son altamente hidrofóbicas, la adición de los grupos sulfónicos les confiere afinidad con el agua, facilitando el flujo de iones a través de ella [18]. En este tipo de celdas de combustible tienen lugar dos reacciones de forma simultánea, una reacción de oxidación en el ánodo (ecuación 1), y una reacción de reducción en el cátodo (ecuación 2) [18]. Si se suman ambas reacciones se obtiene la reacción global del proceso (ecuación 3):



Considerando que el rango de trabajo de estas celdas de combustible es bajo, se requiere el uso de catalizadores con alta actividad para aumentar la velocidad de la reacción. Los metales nobles como el platino son los que mejor cumplen esta función, debido a que poseen orbitales *d* libres capaces de aceptar electrones y favorecer su

transferencia. En estas reacciones, el primer paso consiste en la adsorción de las moléculas de hidrógeno sobre el catalizador anódico, las cuales se rompen y forman enlaces H-Pt. A continuación, cada átomo de hidrógeno deja libre un electrón, el cual viaja a través de un circuito externo hasta el cátodo, dando lugar a una corriente eléctrica [18]. Simultáneamente, los protones generados a partir de la oxidación del hidrógeno viajan a través de la membrana polimérica, llegando hasta el cátodo donde reaccionan con el oxígeno y con los electrones procedentes del circuito eléctrico, dando lugar a la formación de agua [18].

En la figura 3 se puede ver un esquema de una celda de combustible de electrolito polimérico tipo. Distinguiéndose las siguientes partes: a) electrodos, b) membrana de intercambio iónico, c) capas difusoras de gas y d) placas bipolares.

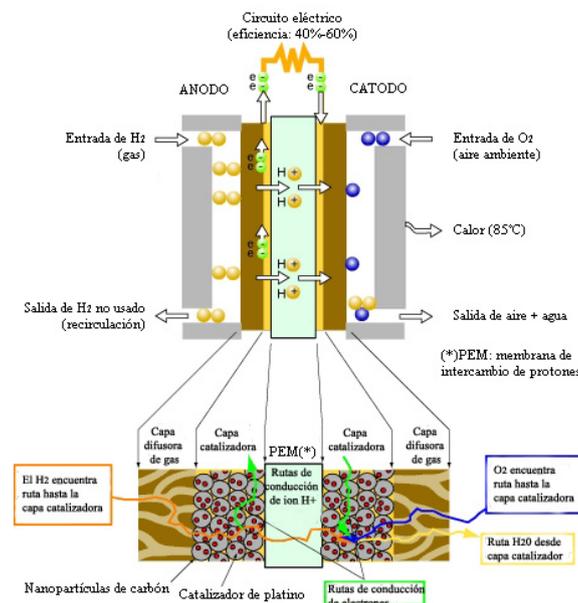


Figura 3: Esquema del funcionamiento de una celda de combustible de electrolito polimérico [19].

- a) *Electrodos*: sobre ellos suceden las reacciones electroquímicas. El combustible es oxidado en el ánodo y el oxígeno es reducido en el cátodo. Normalmente, estos electrodos están constituidos por unas nanopartículas catalíticas soportadas sobre un material carbonoso.
- b) *Membrana de intercambio iónico*: su función es permitir el paso de protones desde el ánodo hasta el cátodo. La unión entre la membrana y los electrodos se conoce como MEA (*Membrane Electrode Assembly*).
- c) *Capas difusoras de gas*: son las responsables de la distribución de los reactantes hacia la superficie del componente catalítico. Están conformadas

por un soporte carbonoso de elevada área superficial, alta porosidad y alta conductividad eléctrica [20].

- d) *Placas bipolares*: poseen canales de flujo que aseguran la distribución del combustible y del comburente a través de la capa de difusión. Pueden tener configuración de serpentín, líneas paralelas o interdigitadas y generalmente están hechas a base de grafito [20].

Las pilas de combustible tienen varias ventajas, dentro de las cuales podemos enumerar: su alta eficiencia, su funcionamiento prácticamente silencioso, la ausencia de partes móviles y la baja emisión de residuos contaminantes [18]. Además, si el hidrógeno se produce a partir de fuentes de energía renovables, la energía eléctrica producida puede ser 100% sostenible, por lo que podríamos usar la energía sobrante producida por estas fuentes (y que actualmente se pierde) para llevar a cabo la electrólisis del agua generando así O_2 y H_2 puros [18].

2.3) Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)

Una subcategoría de las PEMFC son las celdas de combustible de metanol directo (DMFC: *Direct Methanol Fuel Cells*). En estas celdas (figura 4), el metanol es la sustancia que cumple el papel de combustible. La utilización de metanol como combustible tiene algunas ventajas en comparación a la utilización de hidrógeno, por ejemplo, su almacenamiento es mucho más sencillo, ya que no se requieren altas presiones y/o bajas temperaturas. Además, el metanol al ser un líquido a temperatura ambiente, permite que su uso pueda aprovechar las infraestructuras actuales (realizando unas mínimas modificaciones) con las que se realiza el suministro de combustibles fósiles como la gasolina, lo que repercute enormemente en la reducción de materiales y recursos naturales necesarios para su implantación [21]. La alta densidad de energía contenida en el metanol (por lo que el volumen necesario para su almacenamiento es mucho menor), la rápida puesta en marcha y la alta humidificación de la membrana si el metanol se suministra en una disolución de baja concentración, son las principales ventajas de las DMFC [22]. Otros tipos de pilas de combustible como las de carbonato fundido (MCFC) o las de óxido sólido (SOFC) tienen un rango de temperatura de trabajo que comienza a partir de los 550 °C, con lo cual no es posible su puesta en funcionamiento de manera rápida; además, mantener la temperatura a 550 °C representa un alto costo. Las DMFC sin embargo, tienen un rango de temperatura que va desde los 20 °C hasta los 100 °C [23].

Las DMFC, además de trabajar a una temperatura menor (con lo que el desgaste de los materiales es menor), al usar un electrolito polimérico evitan la corrosión de sus componentes, con lo que se alarga la vida útil de los mismos, lo que supone un ahorro y mejora de la eficiencia en el uso de los recursos necesarios. Este detalle entra dentro del campo de la regla de las tres R, la reducción del uso de materiales [23].

Aunque estas celdas están limitadas en términos de la potencia que pueden producir, sus prestaciones pueden prolongarse por un largo periodo de tiempo, convirtiéndolas en dispositivos ideales para la generación de energía en aparatos electrónicos tales como teléfonos móviles, cámaras digitales y ordenadores portátiles.

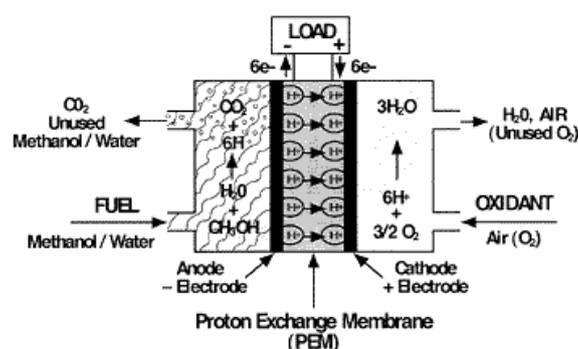
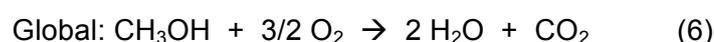
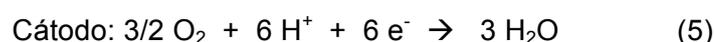
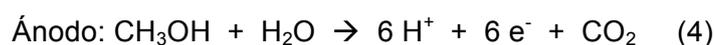


Figura 4: Esquema de una celda de combustible de metanol directo (DMFC) [24].

En estas celdas de combustible, el metanol se oxida en el ánodo, formando dióxido de carbono, protones y electrones libres (ecuación 4). Al igual que en las celdas de combustible de hidrógeno, los electrones libres viajan desde el ánodo hasta el cátodo por el circuito externo, mientras que los protones atraviesan la membrana. En el cátodo, los electrones libres y los protones reaccionan con el oxígeno formando agua (ecuación 5) [19]. Teniendo esto en cuenta, las reacciones químicas que tienen lugar en una celda de combustible de metanol directo, incluida la reacción global (6) son:



De las reacciones que tienen lugar en los electrodos de las DMFC, se puede deducir que este tipo de energía podría presentar dudas para ser considerada como de las llamadas *limpias*, puesto que el combustible que se utiliza es metanol y no hidrógeno puro como se comentaba anteriormente, y por lo tanto la reacción origina como producto CO₂. Sin embargo, son otras las cualidades que permiten clasificar este tipo de energía dentro del grupo de las renovables, algunas de estas características, son:

- La producción de metanol, se puede llevar a partir del uso de combustibles fósiles. Sin embargo, su obtención también se puede originar a partir de biomasa, basuras domiciliarias, residuos industriales (como el licor negro de las plantas de celulosa, a partir de residuos agrícolas y forestales, e incluso, puede sintetizarse a partir de la reducción química del CO₂ proveniente de fuentes de combustión fijas o directamente de la atmósfera, lo cual es una interesante posibilidad para disminuir el *efecto invernadero* a la vez que se produce energía. [25]

- Si se utilizasen las DMFCs para alimentar un coche, las emisiones de CO₂ que se producirían al recorrer 1000 km con este serían de 160 kg, en cambio si este mismo coche fuese alimentado mediante un motor de combustión interna de gasolina, para recorrer esos mismos 1000 km, las emisiones de CO₂ que se producirían serían 250 kg, de lo cual se puede deducir que si bien las emisiones de este tipo de energía no son cero, sí que son notablemente inferiores a las emisiones producidas a partir de los combustibles fósiles [26]. Además, si la fuente de producción de metanol es la biomasa en vez de los recursos fósiles, la emisión de CO₂ global a la atmósfera sería neutra, puesto que la emisión de éste sería igual a la captura del mismo durante el crecimiento de las plantas.

- Las DMFC son una tecnología que todavía está en desarrollo, y son pocos los prototipos que se han llevado a cabo. Esto significa que el rendimiento de este tipo de energía puede ser aumentado, lo que repercutiría enormemente sobre las emisiones de CO₂ por kW h⁻¹ de energía producida.

- Los productos que tienen lugar a partir de la reacción que se produce en la DMFC, son estrictamente agua y CO₂ esto hace que apenas sea costosa la separación y captura del CO₂ para su posterior utilización en el sector industrial o almacenamiento, evitando así que este problemático gas acabe en la atmósfera y haciendo de este tipo de energía, energía de cero emisiones

contaminantes. En contraposición, la miscelánea de compuestos presentes en los gases de combustión originados con la quema de combustibles hace que la tecnología para la captura de CO₂ en estos casos sea extremadamente cara, puesto que previamente se debe concentrar y purificar el CO₂ [27].

Todas estas características, por sí solas pueden parecer poco relevantes, sin embargo, en su conjunto hacen de las DMFC una energía limpia y renovable, y con su investigación y posterior aplicación se abre un claro camino hacia las llamadas formas “verdes” de producción energética, algo indispensable si queremos cuidar y proteger el medio ambiente que nos rodea y en el que vivimos.

No obstante pese a todas las ventajas frente a otras formas de producir energía o frente a otros tipos de celdas de combustible, las DMFC presentan algunos inconvenientes que limitan su buen desempeño:

- El *crossover* o paso del metanol a través de la membrana polimérica, que al llegar al cátodo se oxida, lo que genera una disminución en el potencial de celda [28, 29]. Es posible solucionar este problema desarrollando membranas menos permeables que el Nafion[®], para disminuir el paso del metanol hasta el cátodo [30, 31]; también se ha intentado modificar las membranas existentes para aumentar la temperatura de trabajo [30]. Pese a los intentos por producir nuevas y mejores membranas, la membrana de Nafion[®] sigue siendo la más utilizada como electrolito.

- El envenenamiento del catalizador anódico con monóxido de carbono y otras especies colaterales formadas en la reacción de oxidación del metanol, las cuales se adsorben fuertemente sobre el platino [28, 32, 33]. Esta adsorción genera una reducción en el área activa del catalizador, disminuyendo la eficiencia de la celda. Una manera de solucionar el envenenamiento del catalizador es la formación de aleaciones entre el platino y algunos metales de transición para favorecer la oxidación del CO, como por ejemplo, el rutenio, el cual es capaz de facilitar la oxidación del CO a CO₂ ya que genera hidróxidos en su superficie a potenciales más negativos que el platino. Estos hidróxidos participan activamente en la oxidación del CO [32, 33].

- La cinética lenta de la reacción de reducción de oxígeno [34], para el cual se ha sugerido la utilización de catalizadores bimetálicos de Pt con otros metales, como Ni, Cr, Fe y Co [35, 36, 37]. También se han conseguido mejoras mediante la utilización de macrociclos como porfirinas o ftalocianinas

con centros metálicos activos a la reducción del oxígeno, al mismo tiempo que son inactivos frente a la oxidación del metanol. Sin embargo, estos macrociclos presentan como inconveniente su degradación durante el proceso de ensamble de la celda por procedimientos de presión en caliente [38].

- Las pérdidas por activación del catalizador para iniciar la reacción [39]. Dado que un factor limitante de la densidad de potencia disponible de una celda de combustible, es la velocidad a la que las reacciones pueden tener lugar, y por lo tanto, la densidad de corriente generada, es indispensable que la puesta en marcha de una celda se haga con la mayor velocidad de reacción posible tanto del combustible como del comburente en los electrodos.

- Otro problema importante lo constituyen las pérdidas por resistencia eléctrica, que son el resultado de la sumatoria de todas las resistencias de los diferentes componentes de la celda de combustible [39]. La solución pasa por la implementación de materiales con altas conductividades eléctricas en los componentes de la celda de combustible.

- Por otra parte, el elevado coste de los catalizadores puede obstaculizar la implementación de las DMFC [22], dado que el componente catalítico más utilizado es el platino, un metal escaso y caro. Por lo tanto, es importante desarrollar catalizadores sin platino o con un bajo contenido de este metal, capaces de generar altas prestaciones y corrientes eléctricas, para aumentar la eficiencia y disminuir el costo de este tipo de celdas.

2.4) Catalizadores anódicos para celdas de combustible de metanol directo

Como se acaba de mencionar, se ha venido utilizando platino como electrocatalizador para llevar a cabo las reacciones de oxidación y reducción en celdas de combustible de metanol directo. Este metal muestra una elevada sensibilidad al envenenamiento con monóxido de carbono, lo cual genera la ocupación de sitios activos en los cuales el metanol podría adsorberse y oxidarse [40]. Otro gran inconveniente es el alto precio de este metal y su baja abundancia. Es por esto que en los últimos años se ha reducido su uso, pasando de unos 4 mg Pt cm⁻² a 0,5 mg Pt cm⁻² [41]. En la etapa inicial del desarrollo de estos electrocatalizadores, se emplearon nanopartículas con el fin de incrementar la superficie activa del catalizador reduciendo la cantidad de platino empleada [41]. Posteriormente se hicieron ensayos con otros metales o aleaciones alternativas al platino, que fuesen menos sensibles al envenenamiento con monóxido de carbono y rentables económicamente [42, 43].

Los primeros estudios en este sentido, fueron realizados en la década de los sesenta utilizando aleaciones bimetálicas de Pt con Pd, Au, Ag y Rh [44]. Dichos materiales mostraron mayor actividad catalítica y tolerancia a la presencia de CO, un hecho que fue explicado a partir de un efecto electrónico inducido por el metal aleado con el platino [45]. A partir de este momento comenzaron a realizarse numerosas investigaciones con el objetivo de reducir el costo del catalizador, explorando el comportamiento de algunos metales de transición y reduciendo la cantidad de platino. La inclusión de metales de transición en los catalizadores anódicos pretende formar especies oxigenadas a potenciales menos positivos o modificar el estado electrónico del Pt con el fin de favorecer la oxidación del CO a CO₂. Se ha observado que las mejores aleaciones son las de Pt con rutenio, estaño y molibdeno. En particular, la aleación de Pt-Ru ha proporcionado los mejores resultados en términos de mayor tolerancia al envenenamiento con CO y altas densidades de corriente de oxidación del metanol [35, 41]. Sin embargo, aunque el uso de aleaciones basadas en platino es un gran avance y disminuyen en gran parte los problemas principales de este metal como catalizador, el empleo de platino sigue suponiendo un elevado costo económico a la hora de desarrollar esta tecnología. En la última década, las investigaciones se han centrado en el desarrollo de nuevos catalizadores con contenido bajo o nulo de platino [45]. Algunos estudios demuestran que el paladio es una buena alternativa como electrocatalizador para la oxidación del metanol en medio alcalino, además de presentar un comportamiento similar al platino cuando se trabaja aplicando potenciales estacionarios [46, 47]. Por otra parte, el paladio posee una abundancia mayor que el platino [48, 49]. La principal diferencia entre el paladio y el platino es su capacidad para absorber hidrógeno, la cual puede realizarse tanto en fase gas como líquida [50].

Por otro lado, se ha publicado que la aleación del paladio con otros metales de transición [51, 52, 53, 54] mejora la reactividad hacia la oxidación de metanol en medio alcalino. Así por ejemplo, Zhang *et al.* [55] obtuvieron nanopartículas de paladio bien dispersas en la superficie de nanotubos de óxido de vanadio, los cuales mostraron excelente actividad catalítica además de una gran estabilidad en condiciones alcalinas. Wang *et al.* [56] prepararon distintos catalizadores de paladio y plata sobre un soporte carbonoso, con diferentes proporciones atómicas entre los dos metales. El catalizador con una relación de 1:1 mostró la mejor actividad en cuanto a la oxidación del metanol en medio alcalino al presentar un menor potencial de inicio de oxidación del metanol [57]. En otros estudios se pudo encontrar que la oxidación de monóxido

de carbono sobre catalizadores de Pd-Pb requiere bajos valores de potencial, facilitando su desorción de la superficie de los catalizadores [58].

Shen *et al.* [59] mostraron que la presencia de óxidos de níquel en un catalizador de paladio soportado sobre carbono mejoraba considerablemente la actividad electrofítica del electrodo en medio alcalino, especialmente si la relación de peso de Pd:NiO era de 4:1 [60]. De hecho, en los últimos años los catalizadores bimetalicos de paladio y níquel soportados sobre materiales carbonosos han supuesto un interés creciente, ya que pueden prepararse materiales con diferentes composiciones, mediante la reducción simultánea de las sales precursoras de estos metales [54, 61, 62, 63]. Algunos autores han demostrado que la adición de Ni a catalizadores de Pd soportados promueve la oxidación electroquímica de alcoholes en medio alcalino [22, 64, 65]. El incremento en la eficiencia de este material se atribuye a la formación de iones OH^- adsorbidos sobre la superficie de los óxidos de níquel, que participan en la oxidación del CO [22]. Por esto, se debe destacar la influencia de la composición de la aleación en la actividad electrocatalítica hacia la oxidación tanto de CO como de metanol. Un estudio de Lim *et al.* basado en cálculos DFT, reveló que la composición de las aleaciones Pd-Ni afecta a la energía de adsorción de CO y oxígeno, obteniendo los mejores resultados con las relaciones atómicas de Pd:Ni 1:1 [66]. Más tarde, otros autores verificaron estos resultados haciendo uso de avanzadas técnicas como la difracción de rayos X de alta energía acoplada con análisis de FDP atómico (HE-XRD / PDF) lo que demuestra que la unión sinérgica entre átomos de Pd y Ni afecta a la adsorción de CO y de oxígeno por medio de la modificación de las características estructurales y la composición química de la superficie [67]. Considerando los resultados publicados en estos estudios, es posible sugerir la utilización de aleaciones de Pd-Ni como ánodos en celdas de combustible de metanol directo.

En cuanto al impacto ambiental de esta tecnología, como todavía está en fase de investigación y las ocasiones en las que es aplicada son tan escasas, no se ha llevado a cabo un estudio medioambiental en profundidad de las repercusiones que tendría el uso de esta nueva forma de producir energía. Sí podemos aventurarnos a decir que podríamos reaprovechar productos de la industria que actualmente se desechan y que su uso contribuiría a la disminución de emisiones de gases de efecto invernadero. Como se ha nombrado anteriormente, si los automóviles funcionasen con DMFCs, las emisiones de CO_2 producidas por estos se reducirían en torno a un 36% [26]. Y a medida que avance la investigación en este sector, esta cifra aumentará.

2.5) Soportes carbonosos

En cuanto a los soportes carbonosos, hay que tener en cuenta que la actividad de un catalizador se incrementa a medida que su área superficial crece, de manera que el tamaño de las nanopartículas catalíticas sintetizadas debe ser el menor posible. No obstante, debe tenerse en cuenta que si el tamaño de las nanopartículas es muy pequeño, la actividad puede disminuir debido a una pérdida de cristalinidad en las mismas [68, 69, 70, 71]. Ésta es la razón por la cual los catalizadores se preparan soportando los metales sobre materiales carbonosos, obteniendo nanopartículas dispersas sobre estos soportes con baja carga metálica pero manteniendo un área activa elevada. Además de la alta porosidad que debe tener dicho soporte, es importante que tenga una conductividad eléctrica alta que favorezca el flujo de electrones. La porosidad debe estar representada principalmente por mesoporos, con diámetros entre 20 y 40 nm, para favorecer la difusión de las especies electroquímicamente activas hacia la superficie del catalizador. Además, debe destacarse que los grupos superficiales presentes en el soporte incrementan la actividad catalítica de los materiales al participar en los procesos de transferencia electrónica generados durante las reacciones electroquímicas [72]. Por estas razones, se han destinado muchos esfuerzos al desarrollo de soportes carbonosos con propiedades morfológicas adecuadas que incrementen la actividad de los catalizadores [73].

Uno de los soportes carbonosos más utilizados es el negro de carbón [35], el cual se produce a partir de la pirólisis de gas natural o de aceites provenientes del cracking del petróleo [74]. Estos carbones no presentan una estructura bien definida y el tamaño de partícula no es monodisperso, a pesar de poseer altas áreas superficiales (entre 100 y 300 m² g⁻¹). Una consecuencia de esto es la riqueza en microporos, con diámetros menores a 1 nm, los cuales dificultan el acceso de cualquier especie a través de los mismos. Además, la interconexión de estos microporos es bastante pobre [75]. Es por esto que en los últimos años, se han desarrollado nuevos soportes sintéticos con mejores propiedades morfológicas. Estos materiales novedosos son las nanofibras de carbono [76, 77], los nanotubos de carbono [78, 79], las microesferas de carbono [61, 80], las esferas duras de carbono [81], los aerogeles y xerogeles de carbono [82, 83] y los carbones mesoporosos ordenados [84, 85].

Las nanofibras de carbono (CNF) han generado un gran interés gracias a que su estructura puede favorecer el desempeño de los catalizadores en las celdas tipo PEMFC [86, 87]. Las CNF se obtienen por medio de la descomposición de gases ricos

en átomos de carbono sobre metales como níquel, cobre y aluminio [88] y se forman por apilamiento lineal de láminas de grafito en torno a un determinado ángulo con su eje central [89]. Dependiendo de este ángulo, se clasifican como *platelet*, *ribbon*, *herringbone*, *tubular* o *fishbone* [89, 90]. Cada tipo de estructura es capaz de afectar la actividad catalítica [90], siendo la estructura tipo *platelet* la más reactiva en la oxidación electroquímica del metanol, mientras que el apilamiento tipo *herringbone* es la menos activa. En este contexto, se ha encontrado que la actividad hacia la oxidación del metanol es mejor cuando las nanopartículas catalíticas están soportadas sobre nanofibras tipo *platelet* y *ribbon*, mostrando comportamientos comparables a los obtenidos con catalizadores con mayor cantidad de metal, soportados sobre carbón Vulcan [86], además de ser menos sensibles al envenenamiento por CO. Los autores de estas investigaciones sugieren como posible explicación a este comportamiento, el favorecimiento de ciertas orientaciones cristalográficas de las nanopartículas catalíticas, que son menos susceptibles a la adsorción de este intermedio.

2.6) Caracterización de los catalizadores

En este apartado se describen los fundamentos de las distintas técnicas que se han utilizado para la caracterización de los catalizadores sintetizados.

2.6.1) Caracterización fisicoquímica y morfológica

Algunas de las propiedades que contribuyen a la obtención de catalizadores con altas prestaciones son: carga metálica y composición atómica de los metales presentes en el catalizador, grado de aleación, tamaño y dispersión de las nanopartículas sobre el soporte carbonoso y distribución de planos cristalográficos [91]. Por tal razón, es importante contar con algunas técnicas de caracterización superficial que permitan verificar estas propiedades. A continuación se describen los aspectos más importantes de las técnicas que se han utilizado durante el desarrollo del presente trabajo para caracterizar morfológicamente los materiales sintetizados.

➤ Energía dispersiva de rayos X (EDX):

Esta técnica se fundamenta en el análisis de los rayos X emitidos por la materia, como respuesta al ser bombardeada con partículas cargadas. Dicho bombardeo genera la expulsión de un electrón de capa interna, el cual deja un sitio libre en su órbita que será ocupado por un electrón de capa más exterior. La

reubicación de este electrón genera una radiación que es detectada por el equipo y que es característica para cada elemento, dado que se altera su estructura atómica.

➤ Difracción de rayos X (XRD):

Los rayos X son ondas electromagnéticas con una longitud de onda del mismo orden de magnitud que la separación de los átomos de un cristal, por lo que pueden usarse en el estudio y análisis de estructuras cristalinas. Esta técnica se basa en irradiar la muestra con haces de rayos X monocromáticos, de forma que el material dispersa dichos haces según las distintas distancias interatómicas presentes. De esta forma se pueden identificar las fases presentes, así como el grado de cristalinidad [92]. La ecuación de Debye-Scherrer (ecuación 7) se utiliza para cuantificar el tamaño medio de los cristales (d) presentes en la muestra, con relación a la mitad de altura (B) de los picos correspondientes a las reflexiones de los planos cristalinos presentes en el difractograma:

$$d = \frac{0,9\lambda_{\text{Kat}}}{B_{2\theta} \cos\theta_{\text{max}}} \quad (7)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación empleada y θ es la posición angular del máximo de la línea de difracción. A partir de esta ecuación se puede concluir que los picos de difracción muy estrechos corresponderán a partículas grandes y cristalinas, mientras que los picos ensanchados se asocian a la presencia de partículas heterogéneas y no cristalinas.

➤ Microscopía de transmisión electrónica (TEM):

Esta técnica permite la observación de objetos con un tamaño del orden del ångström (10^{-10} m). El principio de este microscopio es la utilización de un flujo de electrones acelerados por medio de una diferencia de potencial para irradiar la muestra. Este haz de electrones choca elásticamente e inelásticamente con los electrones internos del material, cediendo parte de su energía. En consecuencia, los electrones dispersados son condensados y enfocados por medio de campos electromagnéticos. Al ser muy pequeña la longitud de onda del flujo de electrones, es posible recogerlos en una pantalla fluorescente o una cámara digital, para después ser ampliada varias veces. La utilización de esta técnica permite caracterizar la morfología de las

superficies, haciendo posible la determinación de formas y distribución de las nanopartículas [92].

2.6.2) Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de los catalizadores sintetizados se ha realizado para evaluar la reactividad de estos frente al CO y metanol, así como para obtener información sobre el mecanismo de reacción involucrado en la oxidación electroquímica de dichos compuestos. El comportamiento de estas dos sustancias es importante dado que por un lado, el CO se comporta como veneno catalítico de estos catalizadores, y por otro lado, el metanol es el combustible utilizado en las celdas de combustible de metanol directo. Las técnicas electroquímicas utilizadas se describen a continuación.

➤ Voltamperometría cíclica:

Consiste en la aplicación de un barrido cíclico de potencial al electrodo de trabajo, el cual varía con el tiempo, con el fin de registrar la respuesta de la corriente eléctrica que circula por el sistema. Si el barrido se inicia hacia potenciales positivos, la variación del potencial (E) con el tiempo ($0 < t < \tau$), viene dado por la ecuación 8:

$$E = E_i + vt \quad (8)$$

Y para el barrido de retorno ($t > \tau$), tendríamos que:

$$E = E_i + v\tau - vt \quad (9)$$

siendo E_i el potencial inicial, v la velocidad de barrido de potencial definida como $v = dE/dt$, t el tiempo transcurrido, y τ el tiempo de inversión del potencial. Gráficamente podría ser representado como se muestra en la figura 5.

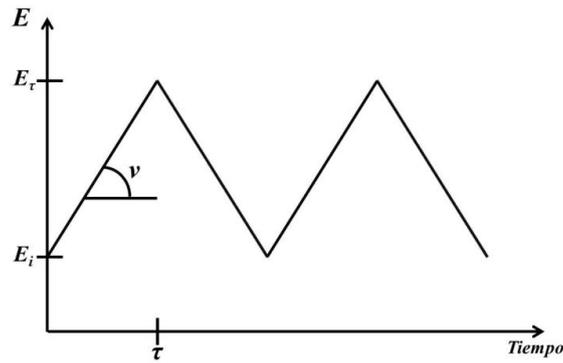


Figura 5: Variación del potencial (E) en función del tiempo (t) en la voltamperometría cíclica [90].

Es posible realizar el barrido de potencial a diferentes velocidades y en diferentes intervalos de potencial. La elección de estos parámetros se hace de acuerdo con la respuesta cinética que se quiere ver en el sistema electroquímico. Así, si se aumenta la velocidad de barrido, la influencia de los procesos de transporte de materia, que condicionan la respuesta estacionaria del sistema, se hace menor, cobrando valor los procesos de transferencia de carga. Ésta es la razón por la cual este método es útil para estudiar los procesos de oxidación, reducción, adsorción y desorción que ocurren en la interfase. Cuando la excitación involucra un barrido de ida y otro de vuelta, el perfil potencial-tiempo que se obtiene es triangular, por lo que la respuesta gráfica recibe el nombre de voltamperograma cíclico.

La reactividad del catalizador frente al CO adsorbido puede ser evaluada por medio de la voltamperometría cíclica (*stripping* de CO), dado que el potencial de inicio y de pico de oxidación del monóxido de carbono adsorbido representa una estimación de la tolerancia del catalizador frente a este veneno catalítico. Además, a partir de la realización de los *stripping* de CO a diferentes temperaturas, se puede determinar la energía de activación de la oxidación electroquímica del CO sobre los diferentes catalizadores [93]. Dicha energía de activación (E_{act}) puede obtenerse a partir de la ecuación de Nernst dependiente de la temperatura, tal y como se muestra en la ecuación 10 [94]:

$$E_p - E^o = \frac{RT}{F} \ln \frac{j_p A_{-1} a_{H^+}}{Q_p A_1 A_2 \theta_{CO} \theta_{H_2O,p}} + E_{act} \quad (10)$$

donde E_p , j_p y Q_p son los potenciales de pico, densidad de corriente de pico y carga no corregida, respectivamente, del pico de oxidación del CO; E_0 es el potencial estándar para la oxidación del CO adsorbido, a_{H^+} es la actividad de los protones, A_1 , A_2 and A_{-1} son factores pre-exponenciales, y θ_{CO} y θ_{H_2O} son los cubrimientos de CO y H₂O, respectivamente, en el potencial de pico del CO. Todos estos potenciales están referidos al potencial del electrodo estándar de hidrógeno a 25 °C. La obtención de E_{act} se realiza a partir de la representación gráfica del potencial de los picos de oxidación del CO a las diferentes temperaturas estudiadas vs. la densidad de corriente. La ordenada en el origen representa el valor de E_{act} [93].

Por otro lado, también es posible determinar el cubrimiento superficial del catalizador con especies electroactivas de Ni²⁺/Ni³⁺, las cuales, como se ha publicado en la bibliografía, juegan un papel importante en el proceso de oxidación del metanol [22, 95]. Para esto, se han realizado barridos de potencial a diferentes velocidades (entre 10 y 100 mV s⁻¹), de donde se obtendrán los valores de densidad de corriente para la formación/reducción del par redox. Se puede observar que existe una tendencia lineal entre los valores de pico de densidad de corriente y la velocidad de barrido. Teniendo esto en cuenta, el cubrimiento superficial (Γ^*) de las especies redox en los catalizadores, puede determinarse a partir de la ecuación 11 [22, 95]:

$$I_p = \left(\frac{n^2 F^2}{4RT}\right) \vartheta A \Gamma^* \quad (11)$$

dónde I_p es la corriente de pico en amperes, n es el número de moles, F es la constante de Faraday en culombios mol⁻¹, ϑ es constante de celda en cm⁻¹, R es la constante universal de los gases ideales en atm L mol⁻¹ K⁻¹, T es la temperatura en grados kelvin, A es el área de superficie del electrodo en cm² y Γ^* es el cubrimiento superficial de las especies Ni³⁺/Ni²⁺ en mol cm⁻².

➤ Cronoamperometría:

En esta técnica se estudia la variación de la corriente en función del tiempo debido a la aplicación de un salto de potencial sobre el sistema, permitiendo determinar parámetros cinéticos como la energía de activación cuando éstas se registran a diferentes temperaturas. Normalmente, el experimento comienza con la

aplicación de un potencial inicial en el cual no ocurre reacción faradaica, para pasar posteriormente a otro potencial donde la corriente que circula corresponde al comportamiento difusional de una determinada especie electroactiva. Dicho comportamiento viene descrito por la ecuación 12, conocida como ecuación de Cottrell [96]:

$$i_d(t) = \frac{nFD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (12)$$

donde $i_d(t)$ es la corriente limitada por difusión de la especie electroactiva hacia el electrodo a un tiempo t , n es el número de electrones transferidos, D_0 es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, y C_0^* es la concentración de esta especie en el seno de la solución. La aplicación del salto de potencial hace que la concentración en la superficie de la especie activa disminuya, pero con la renovación de dicha especie procedente del seno de la disolución, se obtiene un régimen difusional que mantiene constante la corriente en función del tiempo y la distancia al electrodo (figura 6).

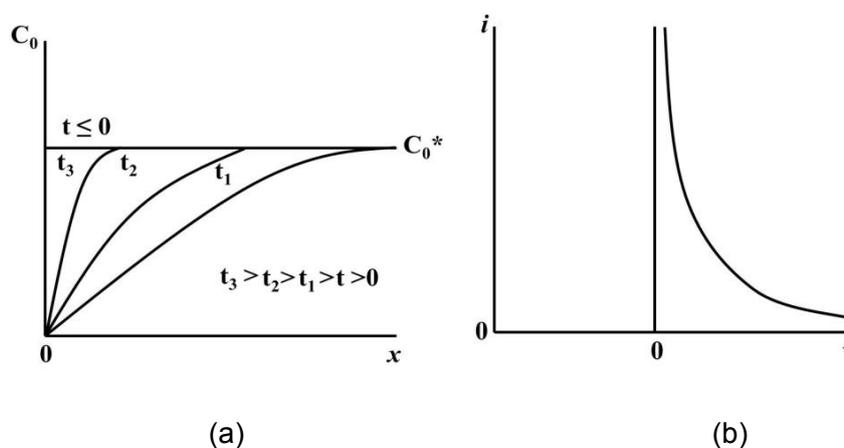


Figura 6: (a) Perfiles de concentración de la especie oxidada (C_0) para diferentes tiempos durante un mismo experimento; (b) variación de la corriente (i) en función del tiempo (t) [90].

A partir de las densidades de corriente estacionarias alcanzadas en las curvas cronoamperométricas, a diferentes potenciales y temperaturas, es posible determinar la energía de activación aparente (E_{ap}) [97] de la reacción de oxidación del metanol mediante un tratamiento adecuado de la ecuación de Arrhenius (ecuación 13):

$$k = A e^{-\frac{E_{act}}{RT}} \quad (13)$$

donde k es la constante de velocidad de la reacción en cuestión y A es un factor pre-exponencial que viene afectado por la frecuencia de las colisiones y la fracción de las especies reactantes que posee una orientación adecuada para llevar a cabo dicha colisión. Dado que la constante de velocidad (k) es inversamente proporcional al área del electrodo (S), y directamente proporcional a la corriente (i) generada en una reacción electrónica [96], se cumple el caso de la ecuación 14:

$$v = kC_R = \frac{i_a}{nFS} \quad (14)$$

En la ecuación 14, se muestra que es posible expresar la corriente (i_a) como [95]:

$$i_a = A_{ap} e^{-\frac{E_{ap}}{RT}} \quad (15)$$

donde A_{ap} es la constante de proporcionalidad que toma en cuenta factores tales como la frecuencia de colisión y la orientación entre las partículas reaccionantes. Aplicando logaritmos neperianos a la ecuación 15 se obtiene la ecuación 16:

$$\ln i_a = \ln A_{ap} - \frac{E_{ap}}{RT} \quad (16)$$

Representando el logaritmo neperiano de la corriente frente a la inversa de la temperatura ($1/T$) [97, 98, 99, 100, 101] se obtiene una recta cuya pendiente es igual a $-E_{ap}/R$, de donde es posible calcular la E_{ap} para esta reacción y obtener así información relacionada con la actividad del catalizador para la electro-oxidación de metanol.

3) Procedimiento experimental

3.1) Elaboración de los soportes carbonosos

➤ *Negros de carbono modificados con oxígeno y nitrógeno*

En este caso, el soporte carbonoso comercial que se utilizó como base para obtener negros de carbón modificados con oxígeno y nitrógeno, fue el negro de carbón Vulcan XC72-R de la casa comercial Cabot[®], el cual se ha denominado con el nombre CB. Con el fin de obtener el negro de carbono con grupos oxigenados superficiales (denominado como CBO), el carbón Vulcan XC-72R fue sometido a un tratamiento químico con ácido nítrico concentrado, siguiendo el procedimiento publicado por Calvillo *et al.* [102]. Se añadieron 25 mL de HNO₃ al 65% al soporte carbonoso, para después calentar la mezcla a reflujo durante 2 h. A continuación, se filtró, se lavó con agua ultrapura hasta alcanzar un pH de 7,0 y se secó a 60 °C durante 24 h.

Para realizar la modificación de los negros de carbón con nitrógeno (material denominado como CBN), una porción del material CBO se mezcló con etilendiamina en una relación 6:10 a temperatura ambiente durante 24 h [102]. A continuación, el material CBN se lavó a pH 7,0 y se secó a 110 °C durante 24 h.

➤ *Nanofibras de carbono modificadas con oxígeno y nitrógeno*

Las nanofibras de carbono se sintetizaron mediante la descomposición térmica catalítica del metano, sobre un catalizador de Ni:Cu:Al, con una composición en peso de 78:6:16 [103]. Este catalizador fue preparado a partir de la co-precipitación de los nitratos precursores de estos metales, para después ser activados en presencia de un flujo de hidrógeno (20 mL min⁻¹) a 550 °C durante 3 h, reduciendo así los óxidos de níquel y de cobre formados. Estos óxidos son calcinados a 450 °C, antes de realizar la descomposición térmica del metano sobre los mismos. Para esto, se hizo pasar a través del catalizador una corriente del gas a 700 °C durante 10 h, tiempo en el cual el metano reacciona con el catalizador descomponiéndose en forma de H₂ y carbono; este último se deposita sobre el catalizador en forma de nanofibras, las cuales son recogidas y denominadas con la nomenclatura CNF.

La modificación con oxígeno y nitrógeno de estas nanofibras se ha realizado siguiendo el mismo procedimiento experimental descrito para la elaboración de los materiales CBO y CBN (sección 3.1). Las nuevas nanofibras obtenidas se han denominado como CNFO (para las nanofibras modificadas con oxígeno) y CNFN (para

las nanofibras modificadas con nitrógeno). Las tablas 2 a 5 muestran las propiedades químicas y texturales de los soportes carbonosos utilizados en este trabajo:

Tabla 2. Composición química de los negros de carbón Vulcan tratados químicamente.

Muestra	% C	% H	% N	% S
CB	98,50	0,16	0,14	0,57
CBO	89,61	0,45	0,55	0,38
CBN	90,24	0,50	1,94	0,39

Tabla 3. Propiedades texturales de los negros de carbón Vulcan.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	Tamaño medio de poro (nm)
CB	214,6	0,412	0,044	0,343	9,64
CBO	144,9	0,446	0,022	0,389	14,77
CBN	137,5	0,414	0,016	0,384	14,54

Tabla 4. Composición química de las nanofibras de carbono.

Muestra	% C	% H	% N
CNF	92,98	0,11	0,03
CNFO	97,42	0,10	0,13
CNFN	97,39	0,15	0,38

Tabla 5. Propiedades texturales de las nanofibras de carbono.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	Tamaño medio de poro (nm)
CNF	72,1	0,241	-	0,239	11,56
CNFO	72,7	0,260	-	0,256	11,89
CNFN	72,5	0,280	-	0,275	12,63

Se puede ver como en el caso de los negros de carbón modificados con nitrógeno, se incrementa la cantidad de este elemento en su composición total, aunque en el caso de las nanofibras de carbono este incremento no es tan evidente. El tratamiento químico de los negros de carbono ha inducido un incremento en el volumen de mesoporos, aunque hay una disminución en el área superficial. En el caso de las nanofibras de carbono, el incremento en el área superficial, una vez realizado el tratamiento con ácido nítrico es mínimo, aunque hay que destacar el aumento en el volumen de mesoporos una vez realizados los tratamientos químicos.

3.2) *Elaboración de catalizadores*

La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo siguiendo el método de reducción con borohidruro de sodio [104]. El primer paso consistió en la dispersión de los soportes carbonosos en agua ultrapura, primero en presencia de ultrasonidos por una hora y después mediante agitación magnética durante 12 horas. Posteriormente, se prepararon disoluciones de las sales metálicas precursoras, de concentración 1,51 M en paladio para los catalizadores con proporción atómica Pd:Ni 1:1, y 1,11 M para los catalizadores 1:2 (Na_2PdCl_4 98% y NiCl_2 99,9%, Aldrich), con el fin de obtener cargas metálicas cercanas al 25%. Una vez preparadas las disoluciones, se añadieron lentamente a las dispersiones de los soportes carbonosos, en presencia de ultrasonidos. Se ajustó el pH a 5,0 mediante una solución de NaOH concentrado (98%, Panreac) y se mantuvo 20 minutos en ultrasonidos. Pasadas 12 horas en presencia de agitación magnética, se añadió a la mezcla de reacción el agente reductor, que en nuestro caso fue una disolución 26,4 mM de borohidruro de sodio (99%, Aldrich) en NaOH concentrado [104]. Esta solución se añadió gota a gota y en presencia de ultrasonidos, a 20 °C. Finalmente, se filtró la mezcla de reacción, se lavó con agua ultrapura y se secó durante 12 h en una estufa a 60 °C [105].

La nomenclatura de los catalizadores sintetizados depende del soporte de carbono empleado y la relación atómica de Pd:Ni, por lo que los materiales fueron denominados como:

- Catalizadores soportados sobre negros de carbón: Pd-Ni/CB 1:1, Pd-Ni/CB 1:2, Pd-Ni/CBO 1:1, Pd-Ni/CBO 1:2, Pd-Ni/CBN 1:1 y Pd-Ni/CBN 1:2.
- Catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono: Pd-Ni/CNF 1:1, Pd-Ni/CNF 1:2, Pd-Ni/CNFO 1:1, Pd-Ni/CNFO 1:2, Pd-Ni/CNFN 1:1 y Pd-Ni/CNFN 1:2.

3.3) Caracterización físicoquímica y morfológica de los catalizadores

El contenido de carga metálica y las relaciones atómicas de Pd-Ni de los catalizadores sintetizados fueron determinados mediante un análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX), utilizando un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3400 N acoplado a un analizador de Röntec XFlash, operando a 15 keV, con un detector de Si y una ventana de Be.

Los difractogramas de rayos X de los materiales se obtuvieron utilizando un difractómetro Bruker AXS D8 con una configuración de avance θ - θ y usando radiación Cu-K α generada a 40 kV y 40 mA. Se recogieron diferentes barridos de la muestra a de 1° min^{-1} , para valores 2θ entre 20 y 100° . La ecuación de Debye-Scherrer (ecuación 7) se utilizó para calcular el tamaño de cristalita de los catalizadores, usando las dimensiones del pico (220) localizado hacia $2\theta = 70^\circ$ [106].

Además, se han obtenido imágenes de los catalizadores por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Este análisis se realizó utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEOL 200 kV-2000 FXII, depositando una alícuota de una suspensión de los catalizadores en etanol, la cual fue puesta sobre una rejilla de carbono. Se empleó una cámara MultiScan CCD (Gatan 694) para obtener las imágenes, que fueron tratadas con el software ImageJ[®] [104].

3.4) Caracterización electroquímica de los catalizadores

Todas las mediciones potenciostáticas para la caracterización electroquímica se llevaron a cabo usando un equipo modular AUTOLAB NS 85630 conectado a una celda electroquímica de tres electrodos. Como contraelectrodo, se utilizó una barra de carbón vítreo, mientras que como electrodo de referencia se utilizó un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) colocado dentro de un capilar de Luggin. Todos los potenciales presentados en el texto hacen referencia a este electrodo. Las figuras 7 y 8 muestran unas imágenes del equipo empleado para realizar las mediciones electroquímicas de oxidación de metanol y monóxido de carbono.



Figura 7. Equipo utilizado para realizar las mediciones electroquímicas de oxidación de metanol y CO.
 a) Sistema de termostatación; b) Celda electroquímica; c) Potenciostato y ordenador.

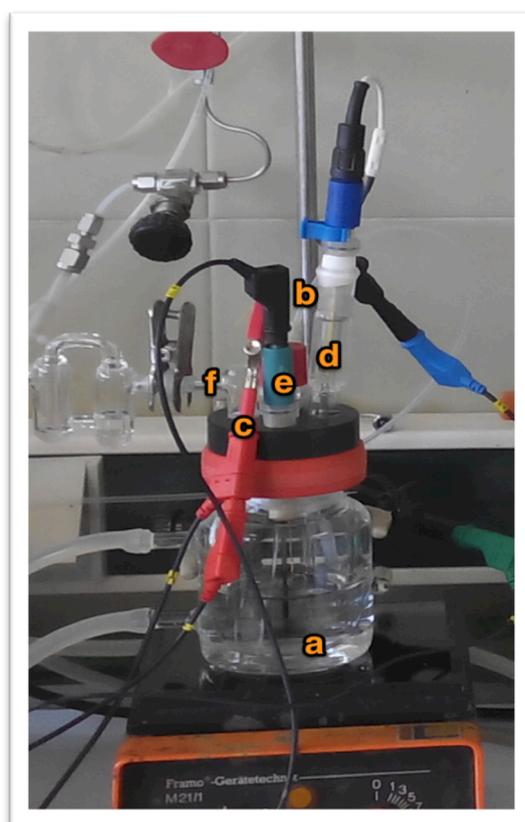


Figura 8: Celda electroquímica de 3 electrodos. a) Celda con electrolito; b) Entrada de gases; c) Electrodo de trabajo; d) Electrodo de referencia; e) Contraelectrodo; f) Salida de gases.

Como electrodo de trabajo se utilizó un disco de carbón vítreo modificado con los diferentes catalizadores preparados. Para realizar esta modificación, se preparó una tinta del catalizador, compuesta de 2,0 mg del mismo, 15 μL de Nafion[®] (disolución al 5 % en alcoholes de bajo peso molecular, Aldrich) y 500 μL de agua

ultrapura. Esta dispersión se agita en presencia de ultrasonidos durante 40 minutos. Posteriormente, una alícuota de 60 μL se deposita sobre el electrodo de carbón vítreo y se seca a 50 $^{\circ}\text{C}$.

Todas las disoluciones del electrolito soporte (KOH 0,1 M, 99,99%, Aldrich), se prepararon con agua ultrapura de alta resistividad ($0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$). Para evaluar la actividad de los catalizadores frente a la oxidación electroquímica del monóxido de carbono, se burbujeó este gas (99,999%, Air Liquide) en la celda electroquímica durante 10 minutos a 0,2 V vs. RHE, formando así una monocapa de CO en el catalizador depositado. Después se burbujeó argón (99,999%, Air Liquide) durante 20 minutos con el fin de eliminar el CO disuelto en el electrolito soporte. A continuación, se realizaron cinco barridos de potencial entre 0,2 y 1,0 V vs RHE, con el fin de remover la monocapa de CO adsorbida sobre el catalizador. Para evaluar la actividad catalítica de los materiales frente a la oxidación electroquímica del metanol, se utilizaron disoluciones 1,0 M de metanol en el electrolito soporte.

4) Resultados y discusión

En este capítulo se describen los resultados obtenidos a partir de las diferentes investigaciones realizadas con el objetivo de determinar el comportamiento de los catalizadores de Pd-Ni sintetizados, en términos de sus propiedades físicoquímicas y morfológicas, así como el efecto de la proporción atómica entre los dos metales y el efecto del soporte carbonoso en la actividad catalítica en las reacciones de oxidación electroquímica de CO y metanol. Los resultados se han dividido en dos secciones: la primera de ellas presenta los resultados obtenidos a partir de la caracterización físicoquímica y morfológica, y la segunda hace referencia a los resultados obtenidos para la caracterización electroquímica.

4.1) Caracterización físicoquímica y morfológica

En este apartado se presentan y analizan los resultados obtenidos para las relaciones atómicas, cargas metálicas, tamaño de cristalitas y dispersión de las nanopartículas sobre el soporte carbonoso. En la tabla 6, se observa que las cargas metálicas y proporciones atómicas son cercanas a lo planificado en los procedimientos de síntesis (25% en peso y Pd:Ni de 1:1 y 1:2, respectivamente) para los catalizadores soportados sobre el negro de carbón Vulcan, con lo que podemos concluir que el método de síntesis es adecuado para preparar estos materiales.

Tabla 6: Caracterización físicoquímica de los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan.

Catalizadores	Proporción atómica Pd:Ni / %	Carga metálica / % en peso	Tamaño de partículas o cristalitas (nm)		Área metálica superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
			XRD	TEM	
Pd-Ni/CB 1:1	56:44	27	2,3	3,2±1,0	234
Pd-Ni/CB 1:2	28:72	24	2,3	2,7±0,9	256
Pd-Ni/CBO 1:1	45:55	20	2,4	2,4±0,8	232
Pd-Ni/CBO 1:2	29:71	27	1,9	2,4±0,6	309
Pd-Ni/CBN 1:1	48:52	21	1,7	2,2±0,6	325
Pd-Ni/CBN 1:2	27:73	22	1,9	2,1±0,6	310

En cuanto al tamaño de partículas y cristalitas, se observa que la funcionalización del soporte con grupos oxigenados o nitrogenados induce una reducción en el valor de estos parámetros, siendo este efecto más evidente en el caso de la funcionalización con nitrógeno. El área metálica superficial (SA), expresada en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, representa el área total de las nanopartículas soportadas sobre el carbón y ha sido determinada utilizando la ecuación 17:

$$SA = \frac{6 \times 10^3}{\rho d} \quad (17)$$

donde d es el tamaño de cristalita promedio (nm) y ρ es la densidad de la aleación (g cm^{-3}). Para calcular ρ , se ha considerado que:

$$\rho_{Pd-Ni} = \rho_{Pd}X_{Pd} + \rho_{Ni}X_{Ni} \quad (18)$$

siendo las densidades del paladio y el níquel $\rho_{Pd} = 12.0 \text{ g cm}^{-3}$ y $\rho_{Ni} = 8.9 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente, mientras que X_{Pd} y X_{Ni} son los porcentajes en peso de Pd y Ni, respectivamente. Los valores de área metálica superficial han sido coherentes con los valores de tamaño de cristalita promedio, observándose altos valores para aquellos materiales con menor tamaño de cristalita.

En la figura 9 se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan. Estos mostraron los picos característicos de la estructura cúbica centrada en las caras del Pd, localizados en los valores de 2θ de 40° , 47° , 68° y 82° y que corresponden a las reflexiones de los planos (111), (200), (220) y (311) [107]. Además, se ha observado un pico a 25° , que corresponde a la reflexión de los planos basales (002) del grafito presente en el soporte carbonoso [108, 109]. No se observó ningún incremento en los valores de 2θ , lo cual sugiere que no se ha favorecido la formación de una aleación entre Pd y Ni. Este resultado coincide con lo publicado por diferentes autores, cuando los catalizadores se reducen con borohidruro de sodio a baja temperatura [64, 110, 111], como es el caso de este trabajo. Otro hecho observado es el ensanchamiento de los picos causado por la presencia de Ni en el catalizador. Jin *et al.* observó este comportamiento en el análisis

de los patrones de rayos X de catalizadores de Pd₃Ni /C, PdNi/C y PdNi₃/C [108]. Li *et al.* explicó este ensanchamiento a partir de la disminución en los tamaños de cristalita [107].

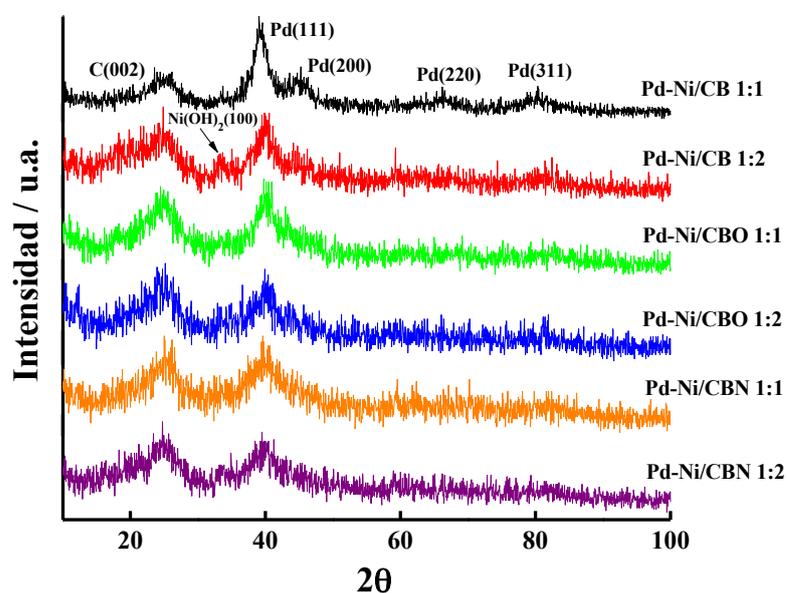


Figura 9: Difractogramas de rayos X de los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan. (u.a.: unidades arbitrarias).

En los catalizadores soportados sobre negros de carbón, los tamaños de cristalita se calcularon a partir de la fórmula de Debye-Scherrer (ver sección 2.6.1, ecuación 7), usando las dimensiones del pico (220), encontrando valores entre 1,7 y 2,4 nm. Los catalizadores soportados sobre materiales de carbono funcionalizados con nitrógeno mostraron los tamaños de cristalita más bajos, sugiriendo que el nitrógeno presente en este soporte promueve la formación de cristalitas con diámetros pequeños [82]. Adicionalmente, se observó otro pico a 33,5°, especialmente evidente en los materiales CB 1:2 y CBN 1:2, el cual ha sido atribuido a las reflexiones de las facetas cristalinas (100) del Ni(OH)₂ [112, 113, 114].

La tabla 7 muestra los resultados de la caracterización físicoquímica de los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono, donde se puede verificar que con este método de síntesis es posible preparar catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono con los valores nominales cercanos a lo esperado. Sin embargo, debido a la pobre definición de los picos en los difractogramas de rayos X (figura 10), no ha sido posible determinar los tamaños de cristalita ni las áreas metálicas superficiales. Con respecto al tamaño de partícula, podemos observar que

en general, estos catalizadores presentan tamaños de partícula más grandes que los determinados para los materiales soportados sobre Vulcan.

Tabla 7: Caracterización físicoquímica de los catalizadores soportados sobre NFC.

Catalizadores	Proporción atómica Pd:Ni / %	Carga metálica % en peso	Tamaño de partículas (nm) TEM
Pd-Ni/CNF 1:1	47:53	28	4,8±1,9
Pd-Ni/CNF 1:2	33:67	24	4,1±1,2
Pd-Ni/CNFO 1:1	52:58	23	3,4±1,0
Pd-Ni/CNFO 1:2	35:65	27	3,8±1,2
Pd-Ni/CNFN 1:1	50:50	19	4,1±1,5
Pd-Ni/CNFN 1:2	37:63	18	3,4±1,1

La figura 10 muestra los patrones de difracción de rayos X para los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono. Hay que destacar el incremento en la intensidad del pico correspondiente a los planos gráficos, situado a 25°, el cual se puede explicar a partir de la mayor cantidad de estos planos que constituyen la estructura de las nanofibras de carbono [108, 109].

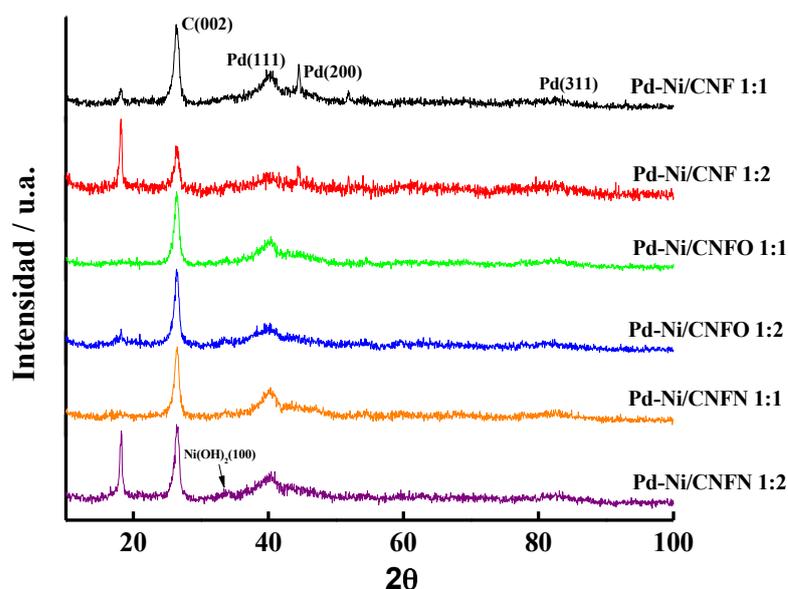


Figura 10: Difractogramas de rayos X de los catalizadores soportados sobre NFC.

En este caso, se observa un mayor ensanchamiento de los picos del Pd, indicando baja cristalinidad para estos materiales. Como ya se explicó anteriormente,

esto no permitió determinar el tamaño de cristalita para estos materiales. Así pues, la determinación del diámetro de partícula para los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono se hizo mediante el análisis de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM), como se explica más adelante.

En las figuras 11 y 12 aparecen las imágenes TEM para los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan, así como los histogramas de distribución de tamaños de partícula. Las imágenes muestran una buena dispersión de las nanopartículas sobre los soportes, aunque también se pueden ver algunos aglomerados de las mismas. La funcionalización del soporte carbonoso con grupos oxigenados o nitrogenados superficiales indujo la formación de menores tamaños de partícula, de manera que en los catalizadores CB, los tamaños de nanopartícula se encuentran entre 1,5 y 4,5 nm, mientras que en los catalizadores CBO el intervalo de tamaños disminuye a valores entre 1,5 y 4 nm. En los catalizadores funcionalizados con grupos nitrogenados (CBN) se observa la mayor disminución del tamaño de partícula, con valores entre 1 y 3,5 nm. Esta variación en el tamaño de las nanopartículas del catalizador verifica el efecto de los grupos funcionales superficiales [79, 82] asociado posiblemente a una impregnación más uniforme de los precursores metálicos sobre los soportes carbonosos funcionalizados durante el procedimiento de síntesis [82].

La proporción atómica entre los metales presentes en el catalizador también ha afectado el tamaño de las nanopartículas del catalizador. Así, los catalizadores con relaciones de Pd-Ni 1:2 muestran menores diámetros, particularmente en el caso del soporte carbonoso Vulcan al que no se le realizó ningún tratamiento de funcionalización. En los casos de los soportes con grupos superficiales oxigenados o nitrogenados, este efecto es menos importante, ya que no se observó una gran variación en el diámetro y en la dispersión de las nanopartículas.

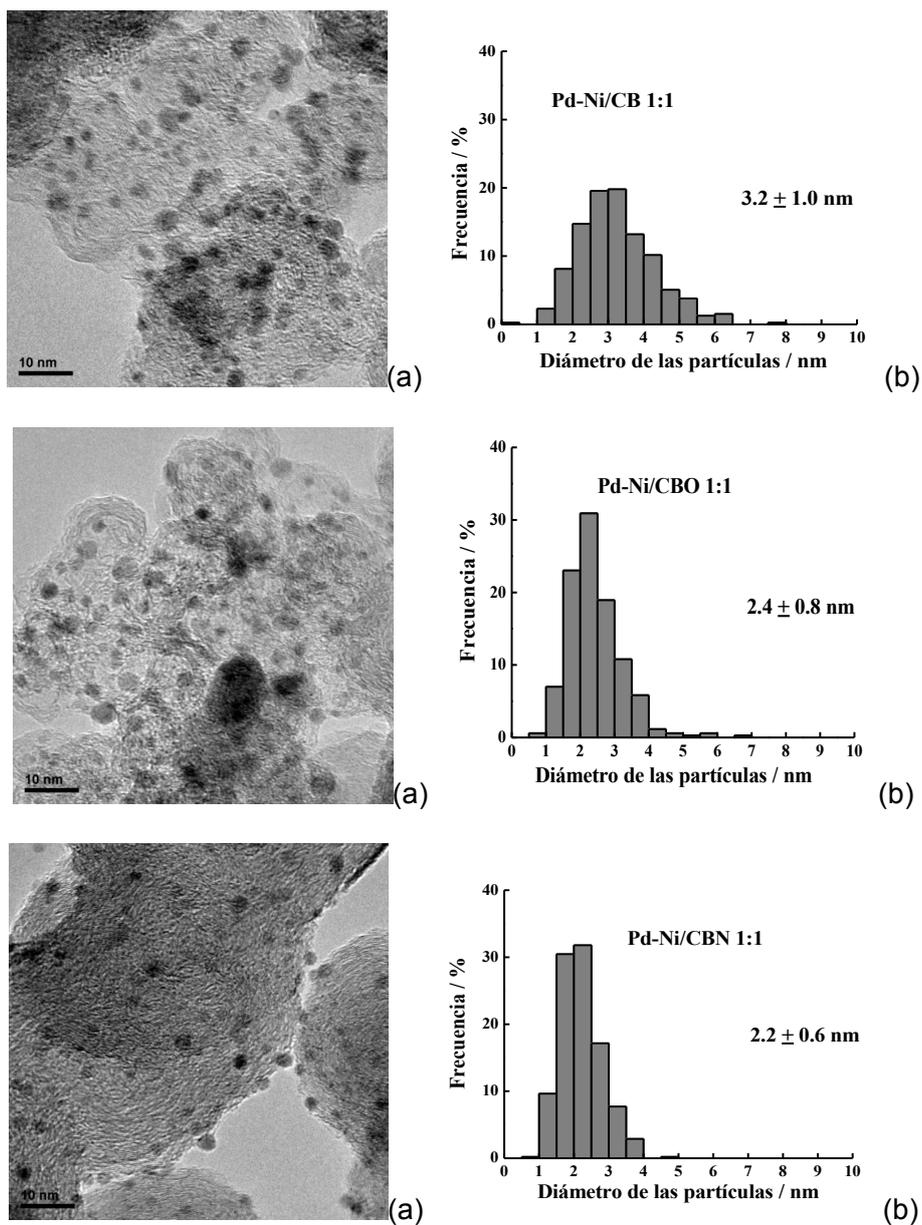


Figura 11: a) Imágenes TEM de los catalizadores soportados sobre Vulcan con proporciones Pd:Ni 1:1.
 b) Histogramas de distribución de tamaño de partícula.

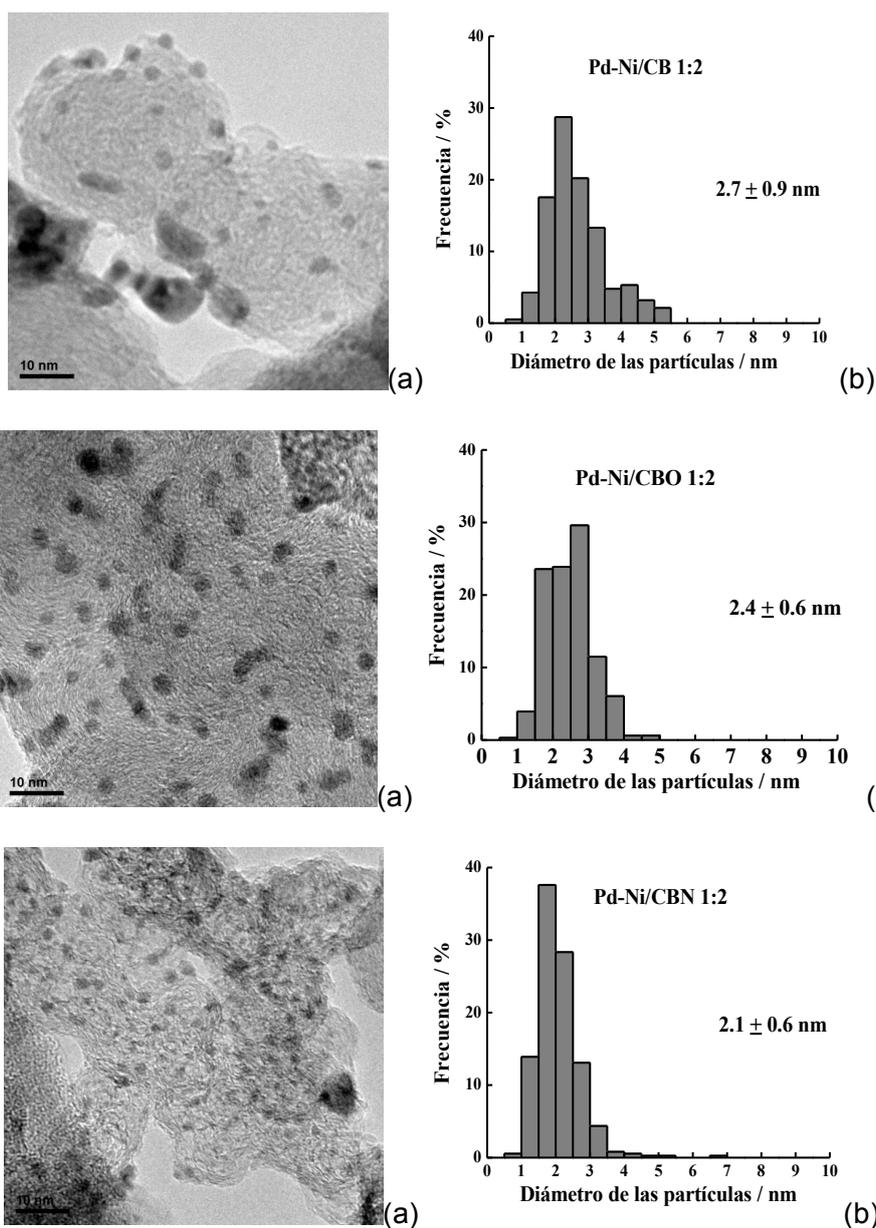


Figura 12: a) Imágenes TEM de los catalizadores soportados sobre Vulcan con proporciones Pd:Ni 1:2.
b) Histogramas de distribución de tamaño de partícula.

Las figuras 13 y 14 muestran las imágenes TEM de los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono, así como los histogramas generados tras realizar la medición del tamaño de las nanopartículas metálicas presentes en estos. Estos materiales mostraron tamaños de partícula mayores que los observados en los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan (tabla 6), aunque hubo una disminución en la formación de aglomerados. A pesar de la obtención de mayores tamaños de partícula, el uso de nanofibras de carbono posiblemente favoreció la uniformidad en la

impregnación de los precursores metálicos durante el procedimiento de síntesis, inhibiendo la formación de aglomerados de nanopartículas metálicas.

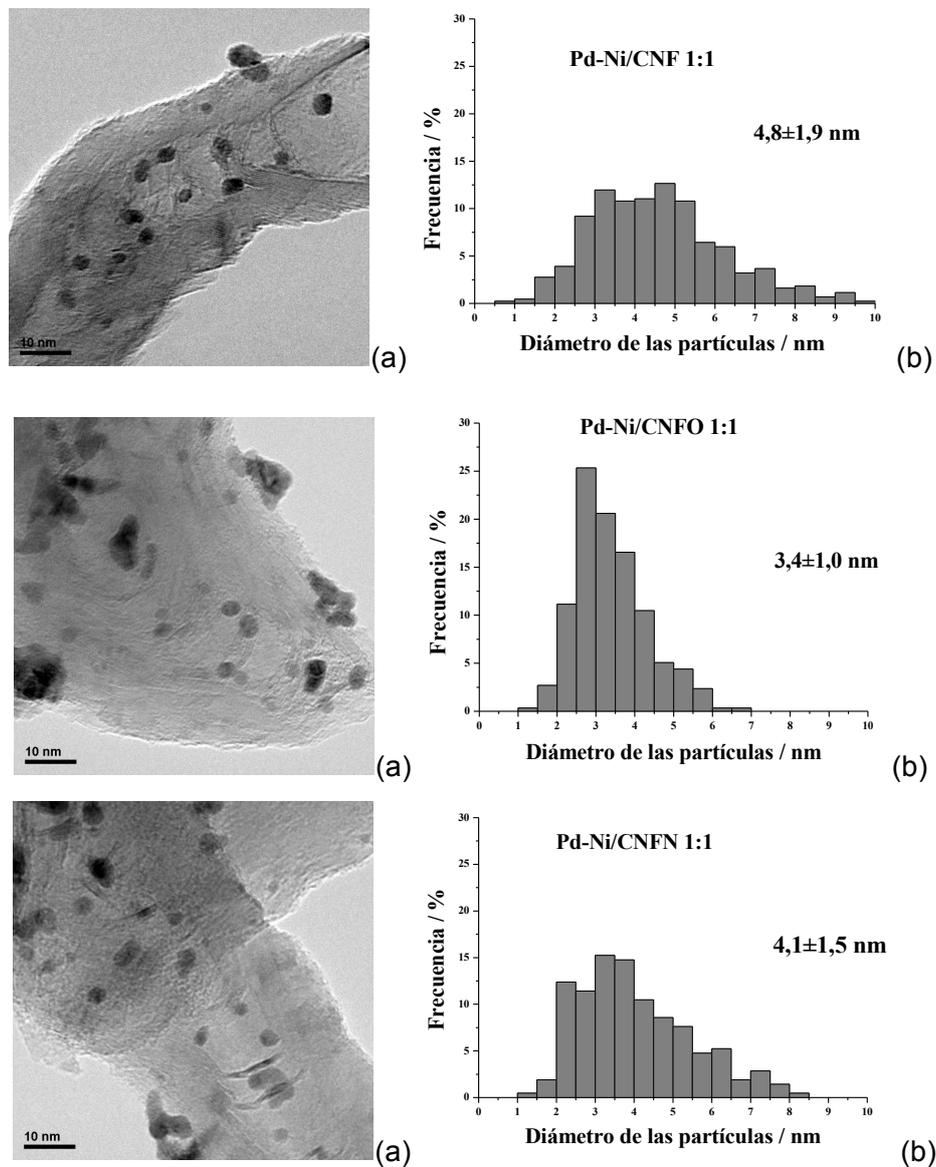


Figura 13: a) Imágenes TEM de los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono con proporciones Pd:Ni 1:1. b) Histogramas de distribución de tamaño de partícula.

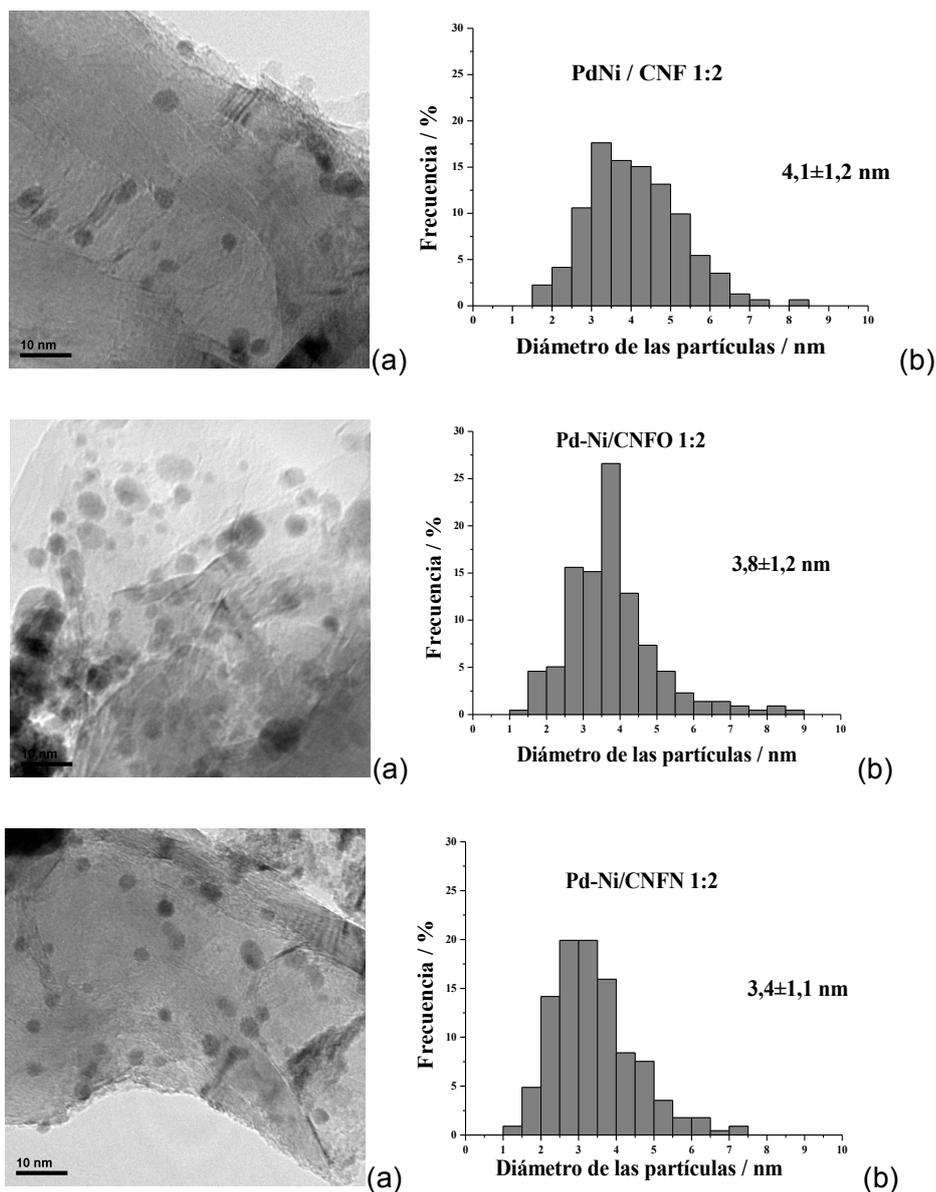


Figura 14: a) Imágenes TEM de los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono con proporciones Pd:Ni 1:2. b) Histogramas de distribución de tamaño de partícula.

4.2) Caracterización electroquímica

En este apartado se presentan los resultados observados a partir de la caracterización electroquímica de los catalizadores, en términos de su actividad en el electrolito soporte y frente a las reacciones de oxidación electroquímica de monóxido de carbono y metanol en medio alcalino, con el fin de determinar, por un lado, la tolerancia de los catalizadores sintetizados frente al CO como veneno catalítico, y las eficiencias obtenidas al oxidar el metanol. Para esta caracterización se utilizó como electrolito soporte una disolución acuosa de KOH 0,1 M. Las corrientes generadas durante los diferentes procesos capacitivos y faradaicos han sido normalizadas por el

área electroactiva de los catalizadores, la cual se ha calculado a partir de la integración del pico de reducción de la monocapa de óxidos de paladio formados durante el barrido de ida, el cual se puede distinguir entre 0,6 V - 0,7 V vs. RHE (figura 15). Para esto, se ha considerado que la reducción de dicha monocapa genera una carga eléctrica de $405 \mu\text{C cm}^{-2}$ [115, 116].

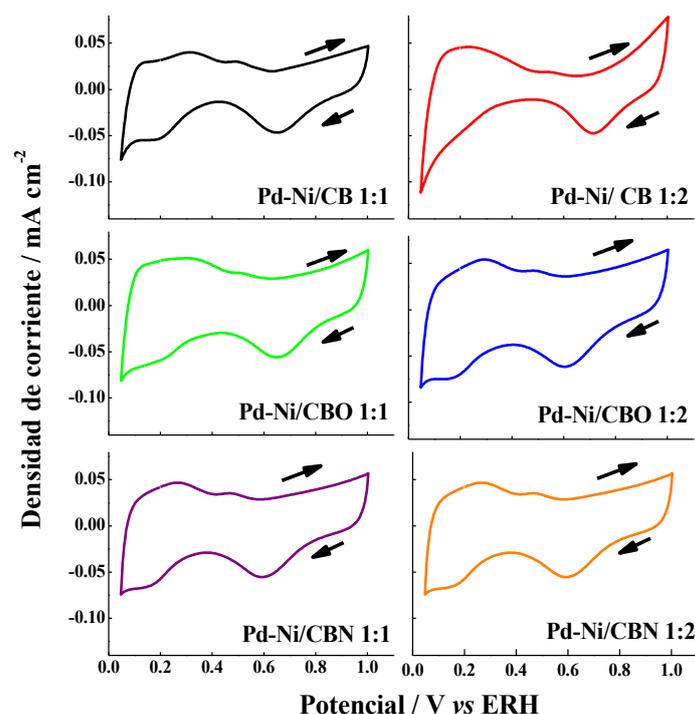


Figura 15: Voltamogramas cíclicos de los catalizadores soportados sobre carbones Vulcan a 25 °C. Electrolito soporte: KOH 0,1 M. Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1} .

La figura 15 muestra los voltamogramas obtenidos a 25 °C de los catalizadores soportados sobre negros de carbón en el electrolito soporte. En general, en todos los catalizadores se observó un incremento en las densidades de corriente capacitivas, localizadas entre 0,3 y 0,5 V después del tratamiento químico de los soportes carbonosos, probablemente por la aparición de nuevos grupos superficiales, ya sean oxigenados o nitrogenados, que promueven la adsorción de los iones presentes en el electrolito soporte, aumentando así las corrientes asociadas a la formación de la doble capa eléctrica (estructura que comprende la región de interfase entre dos fases, su presencia provoca un efecto de acumulación de carga o capacidad, superpuesta a una actividad faradaica).

También se pueden apreciar las señales características para el proceso de adsorción-absorción/desorción de hidrógeno sobre el paladio, las cuales se localizan entre 0,050 y 0,420 V vs. RHE. En la región de potenciales se observa un pico en torno a 0,200 V, el cual corresponde a la adsorción de hidrógeno, mientras que el proceso de absorción genera un pico hacia 0,050 V. Este último pico no presentó altas densidades de corriente, a diferencia de lo encontrado por Du *et al.* [63], quien publicó un comportamiento opuesto para aleaciones electrodepositadas de Pd-Ni 1:2; debe señalarse que en este caso, se hizo una electrodeposición de Pd sobre Ni, que promovió la inserción del Ni en la red cristalina del Pd. Considerando los resultados obtenidos a partir del estudio de los patrones de difracción de rayos-X, se puede deducir que el procedimiento experimental utilizado no favoreció la formación de una aleación entre Pd y Ni, por lo que la formación de las partículas de Ni se ha dado a nivel superficial de las partículas de Pd, lo cual podría causar la inhibición del proceso de absorción del hidrógeno sobre el catalizador.

En el barrido anódico de esta región se presentan los picos de desorción del hidrógeno, localizados entre 0,135 y 0,300 V. La región de potenciales positivos corresponde a la oxidación/reducción del paladio y empieza con un aumento en las densidades de corriente las cuales disminuyen durante el barrido hacia potenciales negativos, generando densidades de corriente catódicas. Se destaca el pico que aparece hacia 0,6 mV - 0,7 mV, que se atribuye a la reducción de la monocapa de óxido de paladio formada durante el barrido de ida [117].

En el caso de los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono (figura 16), se encontraron las mismas señales observadas para los catalizadores soportados sobre carbones Vulcan, además del mencionado incremento en las densidades de corriente capacitivas, una vez que el soporte carbonoso ha sido modificado químicamente con grupos oxigenados o nitrogenados. No obstante, en estos materiales se ha observado una mayor definición de los picos asociados a la adsorción-absorción/desorción de hidrógeno sobre el Pd, los cuales se localizan a 0.125 V vs. RHE. Posiblemente, en estos materiales se favorecen los procesos de transferencia electrónica, dada la riqueza en planos grafiticos de las nanofibras de carbono que contribuyen a la alta conductividad de las mismas. Además, se puede sugerir que la formación de óxidos de paladio es mayor en comparación a lo observado para los catalizadores soportados sobre Vulcan, teniendo en cuenta las altas densidades de corriente detectadas para la reducción de los mismos, durante el barrido de vuelta, y que están representadas en el pico localizado a 0,6 - 0,7 V [117].

Es posible que en estos materiales, haya más átomos de Pd expuestos en la superficie, dado el alto contenido de mesoporos de las nanofibras, lo que induce a una mayor formación de óxidos de este metal durante el barrido anódico.

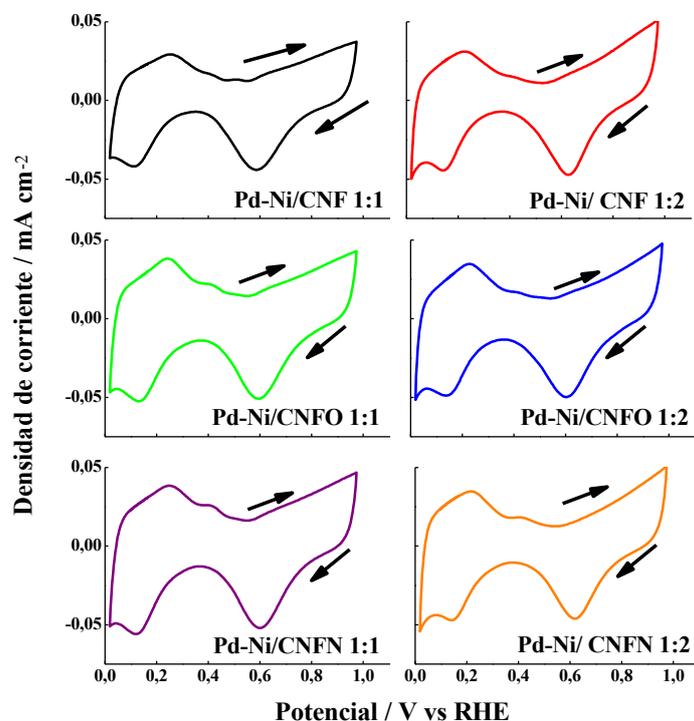


Figura 16: Voltamogramas cíclicos de los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono a 25 °C. Electrolito soporte: KOH 0,1 M. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹.

El uso de las nanofibras como soporte parece afectar a las densidades de corriente de la doble capa, ya que en este caso son menores. Esto significa que las nanofibras de carbono, favorecen los procesos químicos faradaicos, es decir, aquellos que involucran procesos redox, confirmando así que las nanofibras de carbono favorecen la transferencia electrónica durante estas reacciones y por consiguiente, la actividad de los catalizadores.

4.2.1) Oxidación de monóxido de carbono

En la figura 17 se presentan los voltamogramas cíclicos obtenidos para la oxidación electroquímica de CO sobre los catalizadores soportados sobre Vulcan. En primer lugar, se debe destacar la formación de un doblete en el pico de oxidación del CO, atribuido a la existencia de zonas heterogéneas en la superficie de los catalizadores, en términos de la composición superficial de óxidos de Pd y Ni. Estas diferencias en composición afectan la interacción entre el adsorbato y la superficie del

catalizador, modificando los perfiles de oxidación y por lo tanto, la tolerancia de estos materiales al envenenamiento por CO. Este mismo comportamiento se ha observado para el caso de aleaciones de Pt-Ru soportadas sobre nanofibras de carbono [118]. Otra explicación para este comportamiento puede ser la presencia de diferentes estructuras cristalinas en las nanopartículas superficiales, las cuales influyen en la energía de adsorción del CO [119].

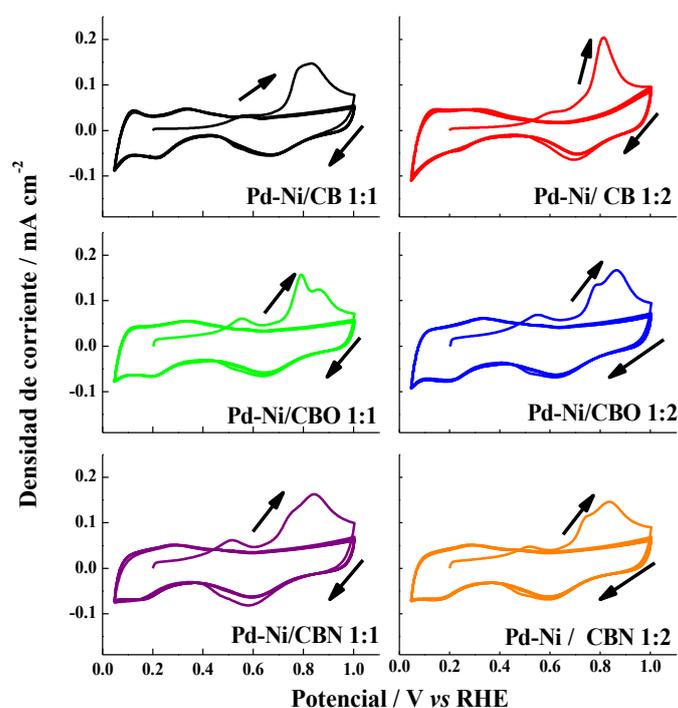


Figura 17: Voltamogramas cíclicos para la oxidación de CO a 25 °C en los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan. Electrolito soporte: KOH 0,1 M. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹. Potencial de adsorción: 0.2 V vs. RHE.

Por otra parte, en todos los catalizadores se ha observado un pre-pico entre los potenciales 0,4 a 0,65 V vs. RHE, lo cual indica que una parte del CO se ha adsorbido sobre superficies con menor energía, requiriéndose un menor potencial para llevar a cabo su oxidación [120]. Los experimentos realizados a esta temperatura nos muestran que para eliminar completamente la monocapa de CO_{ads}, fueron necesarios cinco barridos de potencial. Los potenciales de pico de oxidación del CO se encontraron entre 0,8 y 0,9 V, unos valores similares a los documentados en la bibliografía para la oxidación de este adsorbato sobre catalizadores de Pt soportados sobre carbón E-TEK [118]. Por lo tanto, es posible afirmar que esta aleación, soportada sobre carbonos Vulcan, tiene una tolerancia al envenenamiento por CO comparable con la observada para los catalizadores comerciales de Pt.

Al realizar la oxidación electroquímica del CO sobre los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono (figura 18), también se han observado los dobletes en el pico de oxidación del CO, además del pre-pico localizado hacia 0,4 - 0,65 V. No obstante, la definición de este pre-pico es más evidente cuando las nanofibras han sido tratadas químicamente, en comparación al comportamiento observado para los carbones Vulcan modificados. Posiblemente, hay una mayor cantidad de CO adsorbido con menor energía sobre estos materiales. En este caso, también fueron necesarios cinco ciclos para oxidar totalmente la monocapa de CO_{ads}. Al igual que en los catalizadores soportados sobre negros de carbón, los potenciales de pico de oxidación se encontraron alrededor de 0,8 - 0,9 V, sugiriendo un efecto poco significativo del soporte carbonoso en la oxidación de este adsorbato sobre las aleaciones de Pd-Ni.

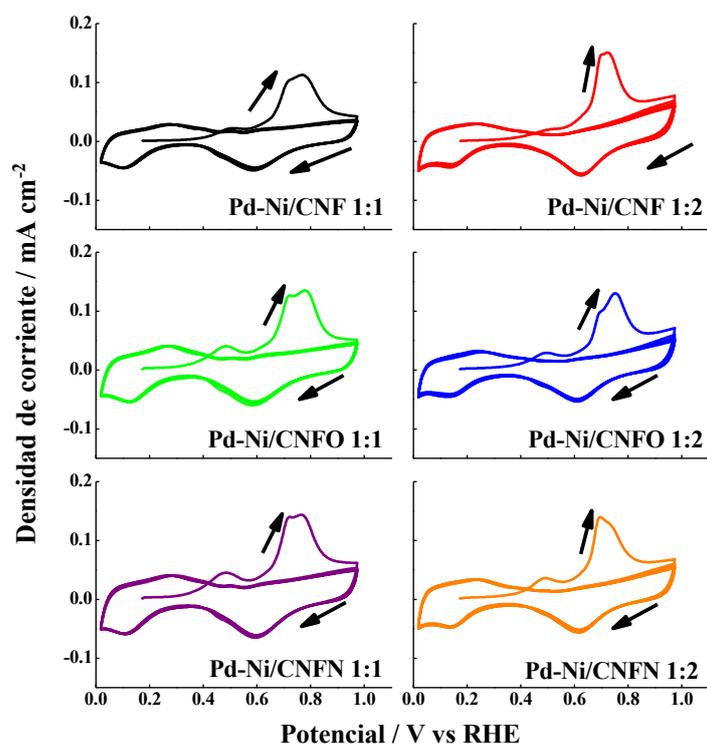


Figura 18: Voltamogramas cíclicos para la oxidación del CO a 25 °C sobre los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono. Electrolito soporte: KOH 0,1 M. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹. Potencial de adsorción: 0.2 V vs. RHE.

La oxidación del CO sobre los catalizadores sintetizados de Pd-Ni se ha estudiado a diferentes temperaturas, comprendidas entre 20 y 70 °C. La figura 19 muestra los voltamogramas cíclicos para los catalizadores soportados sobre Vulcan,

donde se puede ver que no existe gran diferencia entre los potenciales de pico de oxidación del CO observados entre 20 y 30 °C. Solamente a partir de 40 °C se nota una disminución en los valores del potencial de pico a medida que se incrementa la temperatura. A partir de 50 °C, estas diferencias ya no son tan evidentes, por lo que podemos concluir que la actividad de los catalizadores frente a este adsorbato no aumenta significativamente con el incremento en la temperatura. Entre todos los catalizadores sintetizados, solamente el material Pd-Ni/CBO 1:1 mostró una clara dependencia entre la temperatura y la oxidación del CO, pudiéndose verificar un valor de potencial para cada temperatura aplicada. Además, hay que destacar la manera en que cambian los dobletes a medida que se incrementa la temperatura, siendo éste un indicativo de las modificaciones superficiales a las que se ve sometido el catalizador y que posiblemente están asociadas a una mayor formación de óxidos e hidróxidos de los dos metales.

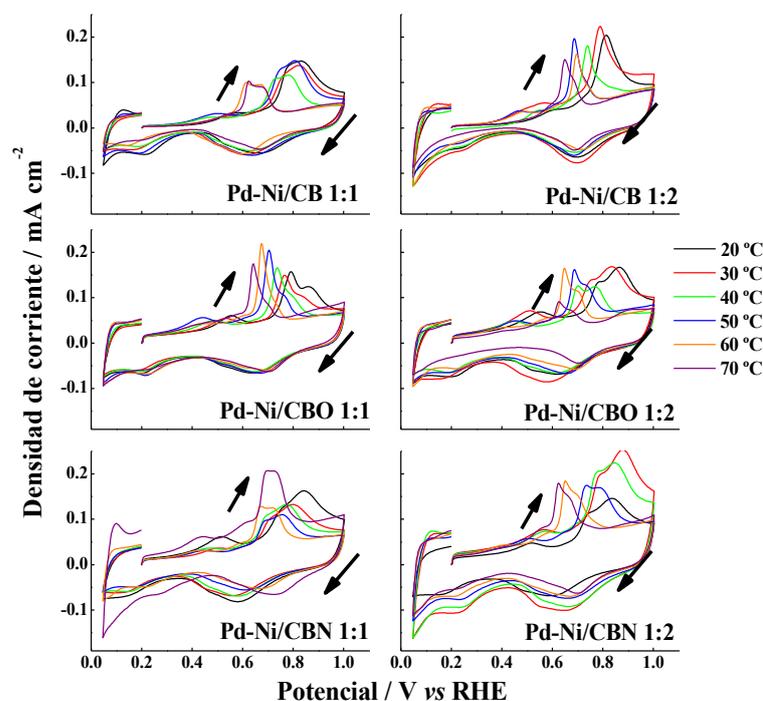


Figura 19: Voltamogramas cíclicos para la oxidación del CO a diferentes temperaturas sobre los catalizadores soportados sobre negros de carbón. Electrolito soporte: KOH 0,1 M. Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1} . Potencial de adsorción: 0.2 V vs RHE.

La figura 20 muestra las variaciones en la oxidación electroquímica del CO con la temperatura, para los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono. A diferencia de lo observado para los catalizadores soportados sobre negros de carbón, se observó un incremento bastante significativo en las densidades de corriente, una

vez que se ha definido el pico de oxidación de CO, particularmente en las temperaturas más altas. Este hecho fue más notorio en los materiales Pd-Ni/CNF 1:2, Pd-Ni/CNFN 1:1 y Pd-Ni/CNFN 1:2, a 60 y 70 °C. La explicación de este fenómeno sigue siendo la modificación superficial del catalizador con el aumento de la temperatura (a partir de 60 °C), incrementando la heterogeneidad y la cantidad de óxidos de los metales, de manera que ahora existirán zonas en las cuales la adsorción de CO es muy fuerte y se requieren altos potenciales para eliminar la monocapa completamente. En algunos casos, como el catalizador Pd-Ni/CNF 1:2, se requieren potenciales más positivos para eliminar totalmente el CO_{ads} , lo que traería como consecuencia la disolución de los metales. De este resultado, podemos deducir que los catalizadores de Pd-Ni soportados sobre nanofibras de carbono se envenenarían menos si se trabaja entre 20 y 50 °C. En efecto, aquellos catalizadores con una composición 1:1 no parecen ser afectados de manera tan drástica como los materiales con composición 1:2, lo cual permite deducir que el níquel superficial sufre las mayores modificaciones al incrementarse la temperatura.

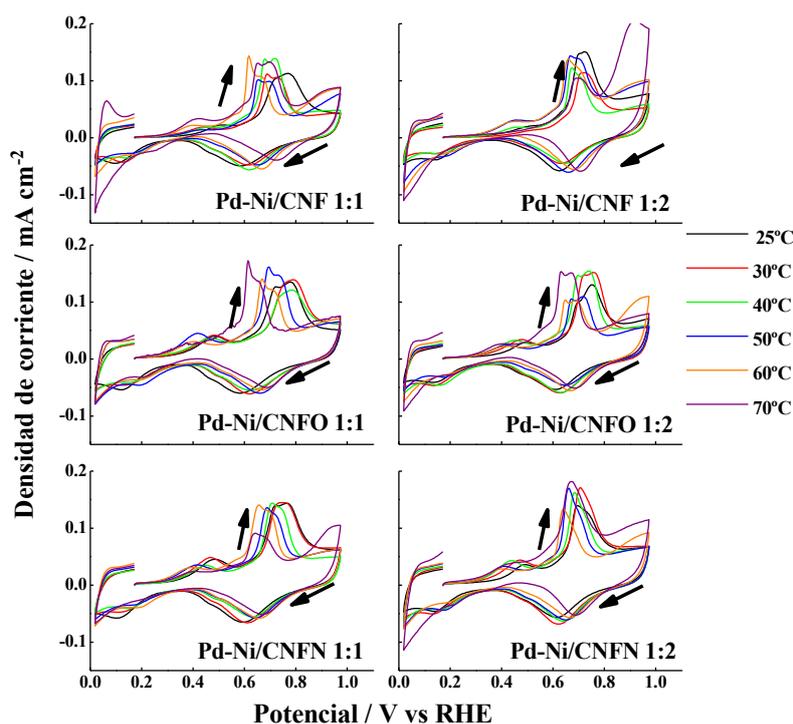


Figura 20: Voltamogramas cíclicos para la oxidación del CO a diferentes temperaturas para los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono. Electrolito soporte: KOH 0,1 M. Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1} . Potencial de adsorción: 0.2 V vs RHE.

Finalmente, se debe destacar que a medida que aumenta la temperatura de trabajo, se favorece la absorción del hidrógeno, posiblemente por una mayor

exposición superficial del Pd, un fenómeno favorecido por los cambios descritos anteriormente.

Las dependencias lineales entre los potenciales de pico de oxidación de CO y la temperatura se presentan en la figura 21, para los catalizadores soportados sobre Vulcan. La ordenada en el origen representa la energía de activación (E_{act}), que se ha calculado mediante la ecuación de Nernst (ver sección 2.6.2, ecuación 10) para la oxidación del CO [121], cuyos valores están recogidos en la tabla 8.

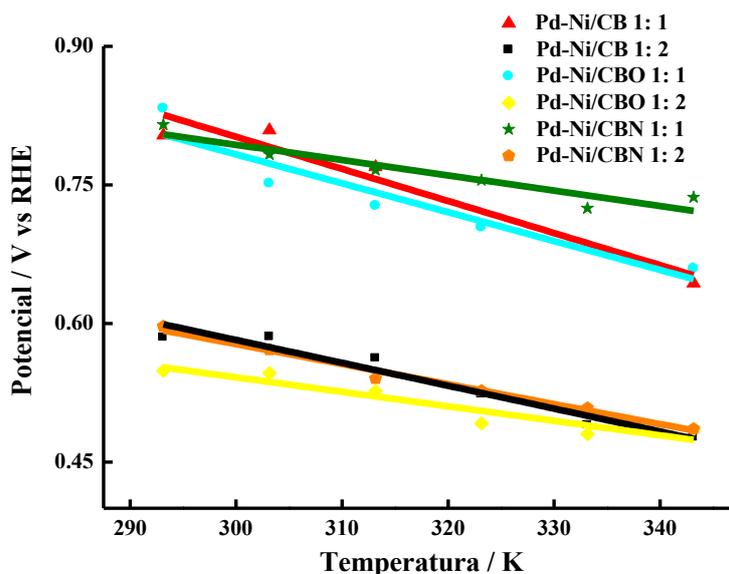


Figura 21: Dependencia lineal entre los potenciales de pico de oxidación de CO y la temperatura para los catalizadores soportados sobre Vulcan.

Los catalizadores soportados sobre Vulcan con proporciones atómicas 1:2 mostraron las menores E_{act} , por lo que se puede decir que son más tolerantes al envenenamiento con CO que los materiales con proporciones 1:1. Este efecto puede ser explicado por la presencia del níquel, el cual favorece la formación de hidróxidos superficiales que catalizan la oxidación de este adsorbato. En este sentido, el catalizador Pd-Ni/CBN 1:2 presentó la menor E_{act} , con un valor de 97 kJ mol^{-1} . Es posible que la presencia de grupos nitrogenados promueva la oxidación del CO, por medio de un favorecimiento de los procesos de transferencia electrónica, teniendo en cuenta la presencia de pares electrónicos libres en el nitrógeno.

Tabla 8: Valores de energías de activación para la oxidación del CO sobre los catalizadores soportados sobre negros de carbón.

Catalizador	Energías de activación (kJ mol ⁻¹)
Pd-Ni/CB 1:1	178
Pd-Ni/CB 1:2	118
Pd-Ni/CBO 1:1	166
Pd-Ni/CBO 1:2	127
Pd-Ni/CBN 1:1	124
Pd-Ni/CBN 1:2	97

La figura 22 muestra estas mismas dependencias para los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono. Igual que en el caso de los catalizadores soportados sobre Vulcan, se puede apreciar que los catalizadores con proporciones Pd:Ni cercanas a 1:2 muestran las menores energías de activación, atribuyéndose nuevamente este efecto a la mayor formación de hidróxidos adsorbidos que participan en la oxidación del CO.

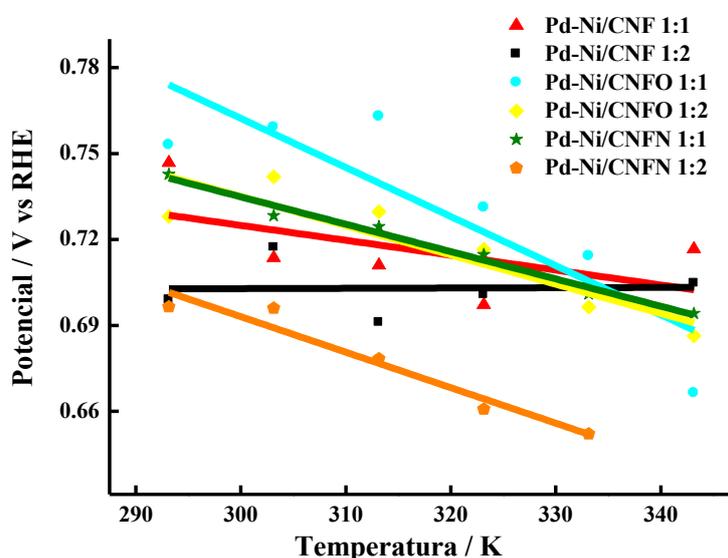


Figura 22: Dependencia lineal entre los potenciales de pico de oxidación de CO y la temperatura para los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono.

En general, las E_{act} de la reacción de oxidación de CO sobre estos materiales (tabla 9) han sido menores a las observadas para los catalizadores soportados sobre negros de carbón, con lo cual podemos afirmar que este soporte favorece la oxidación

de CO, debido posiblemente a un favorecimiento de la transferencia electrónica por la mayor conductividad de las nanofibras. Sin embargo, esta E_{act} está referida a la porción de la monocapa de CO que se oxida en la región de los potenciales de pico con los cuales se ha hecho el cálculo, y no considera el CO que se oxida a potenciales mayores que los utilizados. Se debe recordar que en estos catalizadores, se observó un incremento en las corrientes anódicas correspondiente a valores de potencial superiores al potencial de pico de oxidación del CO. La aparición de este incremento se explicó a partir de la oxidación de una parte del CO adsorbido con una mayor energía, requiriendo mayores potenciales y varios barridos para su total oxidación. Por lo tanto, las energías de activación calculadas están referidas solamente al CO eliminado en los potenciales de pico de oxidación y no tiene en cuenta el CO fuertemente adsorbido.

En este sentido, hay que decir que el catalizador que presentó la menor E_{act} fue el soportado sobre la nanofibra sin ningún tratamiento químico y con proporción atómica 1:2 (Pd-Ni/CNF 1:2). De hecho, parece que el tratamiento de estos soportes induce un incremento en la energía de activación para esta reacción, pues los dos catalizadores soportados sobre las nanofibras sin tratamiento fueron los que presentaron las menores energías de activación, en comparación a los materiales soportados sobre CNFO y CNFN. Las magnitudes de los valores de E_{act} para los catalizadores sintetizados son comparables a los publicados para catalizadores de Pt-Ru, con valores entre 100 y 132 kJ mol⁻¹ [92], lo cual indica que nuestros catalizadores poseen una tolerancia al CO comparable a la de algunos catalizadores de uso común como ánodos en celdas de combustible.

Tabla 9: Valores de energías de activación para la oxidación del CO sobre los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono.

Catalizador	Energías de activación (kJ mol ⁻¹)
Pd-Ni/CNF 1:1	85
Pd-Ni/CNF 1:2	68
Pd-Ni/CNFO 1:1	123
Pd-Ni/CNFO 1:2	101
Pd-Ni/CNFN 1:1	99
Pd-Ni/CNFN 1:2	103

En este estudio también se ha determinado el cubrimiento superficial de los catalizadores con especies electroactivas de níquel, con el fin de encontrar una correlación entre este parámetro y la actividad de los materiales sintetizados. En estos experimentos se realizaron voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido comprendidas entre 10 y 100 mV s^{-1} . Los voltamogramas obtenidos para los materiales soportados sobre los carbones Vulcan, con proporciones atómicas Pd:Ni de 1:1 y 1:2, se muestran en las figuras 23 y 24, respectivamente. A medida que se incrementa la velocidad de barrido, se incrementan las densidades de corriente y el valor del potencial de pico correspondiente a la oxidación del Ni^{2+} para formar Ni^{3+} , con valores cercanos a 1,5 V vs. RHE. En el barrido de vuelta, la reducción del Ni^{3+} a Ni^{2+} genera un pico cuyo potencial disminuye a medida que aumenta la velocidad de barrido, y cuyos valores van de 0,9 a 1,2 V. La explicación a estas variaciones en los potenciales de óxido/reducción del níquel reside en que al tener una velocidad de barrido más alta, el intervalo de tiempo en el que se lleva a cabo el proceso redox es menor, por lo que se requieren potenciales más positivos en el caso de la oxidación y más negativos en el caso de la reducción.

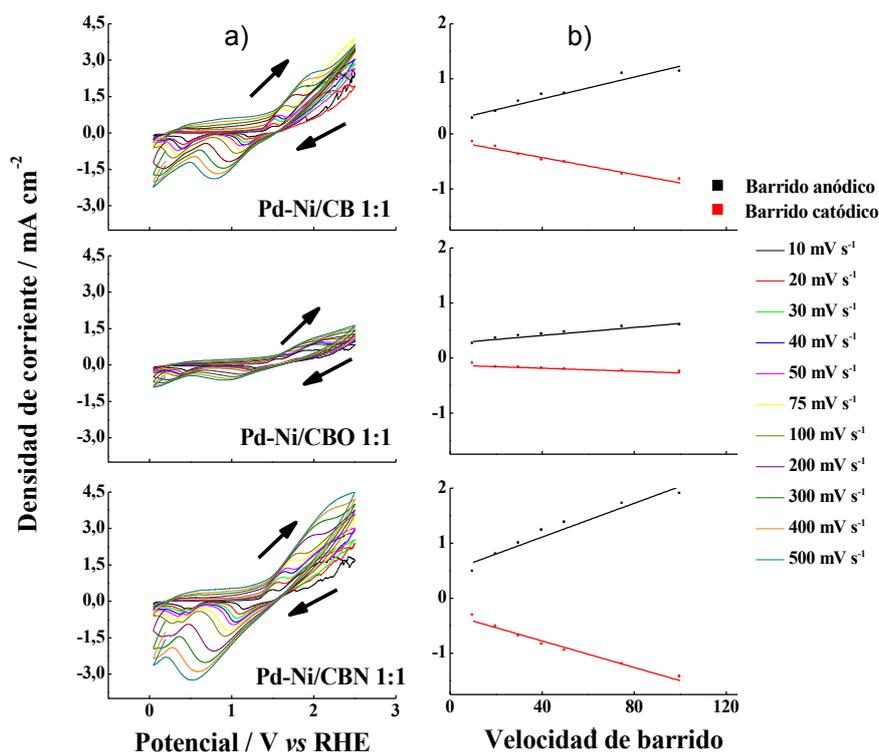


Figura 23: a) Voltamogramas cíclicos de la de la oxidación/reducción de óxidos de níquel. b) Dependencia lineal entre los valores pico de densidad de corriente y la velocidad de barrido. Electrolito soporte: KOH 0,1 M.

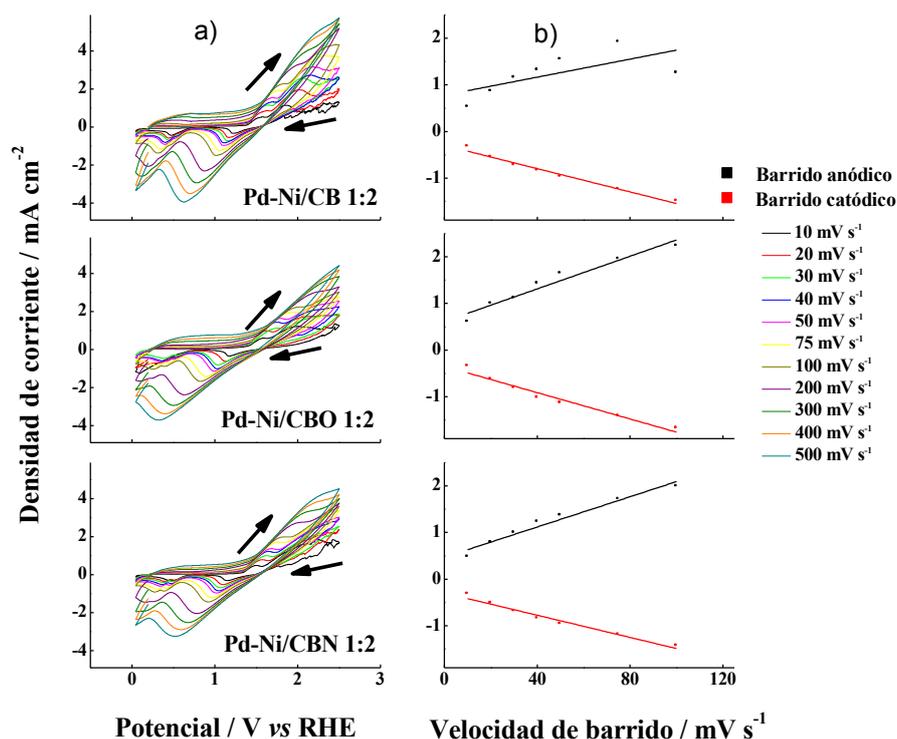


Figura 24: a) Voltamogramas cíclicos de la de la oxidación/reducción de óxidos de níquel. b) Dependencia lineal entre los valores pico de densidad de corriente y la velocidad de exploración. Electrolito soporte: KOH 0,1 M.

En la parte derecha de las figuras 23 y 24 aparece la dependencia lineal entre los valores de densidad de corriente de pico y la velocidad de barrido, tanto para la oxidación del Ni^{2+} (tendencia en negro), como para la reducción del Ni^{3+} (tendencia en rojo). En el caso de los materiales con relaciones atómicas de Pd:Ni 1:1, el catalizador soportado sobre negro de carbón sin ningún tratamiento químico muestra las densidades de corriente más altas en comparación con los catalizadores soportados sobre CBO y CBN, lo que sugiere que la presencia de los grupos funcionales superficiales no incrementa las densidades de corriente de oxidación/reducción del Ni superficial y sus especies redox. La figura 24 también muestra que el aumento del contenido de Ni en los catalizadores con proporción atómica Pd:Ni 1:2 aumenta las densidades de corriente.

A partir de las tendencias lineales de las representaciones de densidad de corriente de pico vs. velocidad de barrido, y utilizando la pendiente de las rectas, podemos calcular los cubrimientos superficiales (Γ^*) de las especies de Ni, por medio de la ecuación 11, mostrada en la sección 2.6.2 [22, 95]. El promedio de los valores obtenidos tanto para los picos anódicos como para los catódicos nos permiten calcular el Γ^* . Estos valores se presentan en la tabla 10. La magnitud de los valores son

coherentes con los publicados por Amin *et al.* para catalizadores de Ni/C y Pd-Ni/C con contenidos metálicos cerca del 30% [22, 65]. En nuestro caso, los materiales con una proporción atómica de 1:2 exhibieron cubrimientos más altos que los observados para los catalizadores con relación 1:1, debido a su mayor contenido de Ni.

Tabla 10: Cubrimiento superficial con especies de níquel para los catalizadores soportados sobre negros de carbón.

Catalizador	Superficie de cubrimiento (Γ^*) de las especies redox ($\times 10^{-6}$ mol cm^{-2})
Pd-Ni/CB 1:1	5,81
Pd-Ni/CB 1:2	21,10
Pd-Ni/CBO 1:1	3,74
Pd-Ni/CBO 1:2	14,79
Pd-Ni/CBN 1:1	2,02
Pd-Ni/CBN 1:2	12,02

El cubrimiento superficial para los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono se determinó con el mismo procedimiento y los resultados aparecen en las figuras 25 y 26. En el caso de los materiales con relaciones atómicas de Pd:Ni 1:1, el catalizador Pd-Ni/CNFN 1:1 muestra las más altas densidades de corriente, mientras que el catalizador Pd-Ni/CNF 1:1 muestra las densidades de corriente más bajas, lo cual indica que en el caso de este soporte carbonoso, la presencia de grupos superficiales nitrogenados afecta la cantidad de Ni superficial y sus especies redox. Al igual que en el caso de los catalizadores soportados sobre negros de carbono, el aumento del contenido de Ni en los catalizadores, en la proporción atómica 1:2, incrementa las densidades de corriente de pico, como se muestra en la figura 26. En esta ocasión, el efecto causado por la funcionalización superficial del soporte es menos evidente que en los materiales 1:1, considerando que es el catalizador soportado sobre las nanofibras de carbono sin tratar el que muestra una mayor densidad de corriente de los picos de oxidación/reducción.

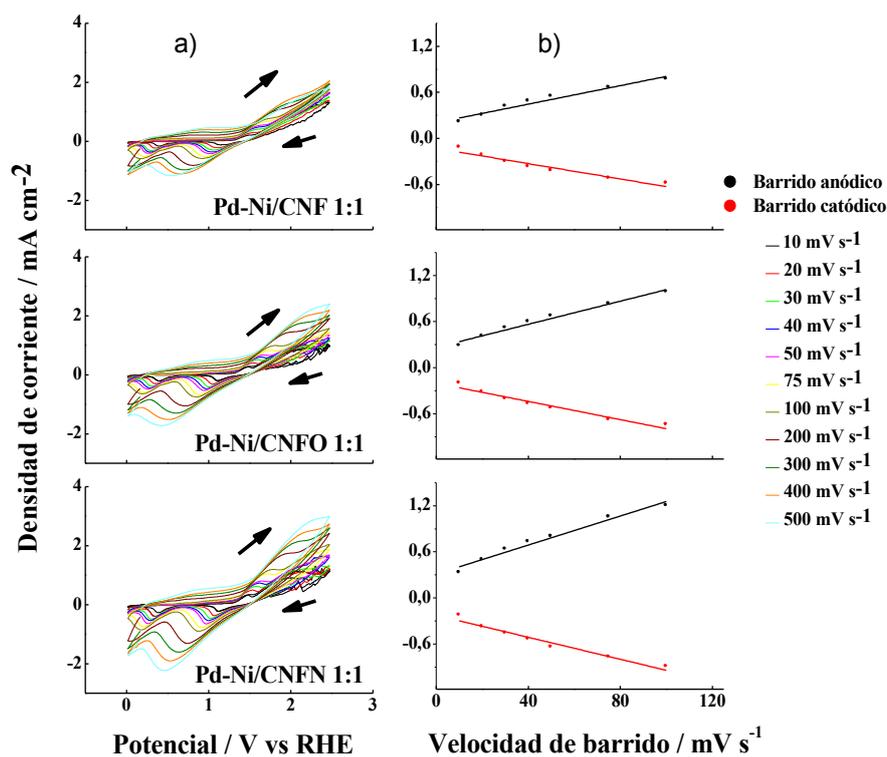


Figura 25: a) Voltamogramas cíclicos de la de la oxidación/reducción de óxidos de níquel. b) Dependencia lineal entre los valores pico de densidad de corriente y la velocidad de exploración. Electrolyte soporte: KOH 0,1 M.

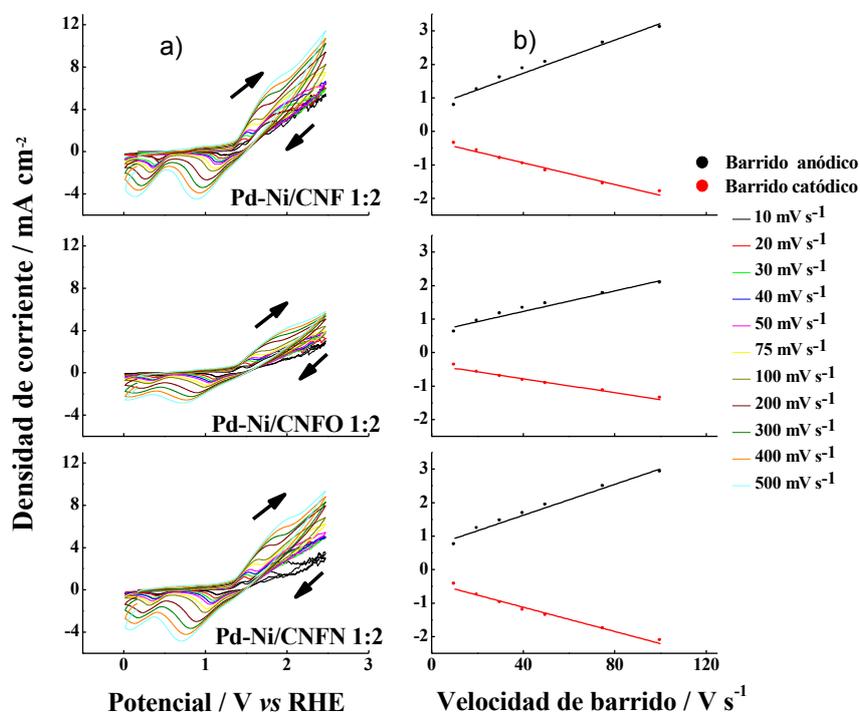


Figura 26: a) Voltamogramas cíclicos de la oxidación/reducción de óxidos de níquel. b) Dependencia lineal entre los valores pico de densidad de corriente y la velocidad de exploración. Electrolyte soporte: KOH 0,1 M.

Los valores de cubrimiento superficial (Γ^*) para estos materiales se muestran en la tabla 11, siendo también coherentes con los publicados por Amin *et al.* [22, 65]. Como era de esperar, los materiales con una proporción atómica de 1:2 presentaron valores de Γ^* más altos que los observados para los catalizadores con relación 1:1, debido a su mayor contenido de Ni, siendo el catalizador Pd-Ni/CNF 1:2 el que presentó el mayor valor ($94,59 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2}$). Además, en este caso, los tratamientos químicos del soporte incrementan el valor de este parámetro cuando la proporción atómica es de 1:1. En general, se ha encontrado que hay mayores valores de cubrimiento superficial para el caso de los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono, en comparación con los materiales soportados sobre negros de carbón, posiblemente por una mayor exposición de las nanopartículas soportadas sobre las nanofibras, teniendo en cuenta que éstas son más ricas en mesoporos que los negros de carbón.

Tabla 11: Cubrimiento superficial con especies de níquel para los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono.

Catalizador	Superficie de cubrimiento de las especies redox ($\times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2}$)
Pd-Ni/CNF 1:1	4,93
Pd-Ni/CNF 1:2	94,59
Pd-Ni/CNFO 1:1	7,20
Pd-Ni/CNFO 1:2	39,64
Pd-Ni/CNFN 1:1	10,80
Pd-Ni/CNFN 1:2	49,34

4.2.2) Oxidación de metanol

4.2.2.1) Voltamperometrías cíclicas

Los catalizadores sintetizados se emplearon para evaluar su actividad frente a la oxidación electroquímica del metanol, en disolución del electrolito soporte con concentración 1,0 M. Los voltamogramas cíclicos para esta reacción a 25 °C aparecen en la figura 27, donde se puede ver que los materiales con proporciones atómicas Pd:Ni de 1:2 generan las mayores densidades de corriente máximas en comparación con los catalizadores 1:1, revelando el papel desempeñado por el Ni y sus especies

oxidadas en la oxidación de metanol. Probablemente, el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y NiOOH , cuya formación se ve favorecida en medios alcalinos, están presentes en la superficie del catalizador y promueven la oxidación de metanol [122, 123]. Por otra parte, los catalizadores con relaciones atómicas cercanas a 1:2, muestran una histéresis durante el barrido hacia potenciales más negativos, lo que se atribuye a la oxidación de algunos productos colaterales adsorbidos sobre la superficie de los catalizadores, tales como el formaldehído, formiato de metilo y ácido fórmico [64, 124, 125]. Además, los grupos superficiales de oxígeno y nitrógeno no benefician esta reacción, ya que los catalizadores soportados sobre los carbones sin funcionalizar generan las mayores densidades de corriente. En el caso de los catalizadores soportados sobre CBO y CBN, se aprecia un aumento de la densidad de corriente en los catalizadores con proporciones 1:2, debido al incremento en la cantidad de Ni. Este hecho muestra que la alta actividad de los materiales sintetizados depende más de la formación de óxidos e hidróxidos de Ni, que de los tratamientos químicos del soporte carbonoso, realizados con el fin de crear grupos funcionales de la superficie, a pesar de que el análisis TEM muestre un efecto del tratamiento químico en los tamaños y la dispersión de las partículas. Aunque algunos estudios han publicado efectos beneficiosos de estos grupos funcionales superficiales en la actividad catalítica de estos materiales [72, 85], este efecto no se ha encontrado en el presente trabajo.

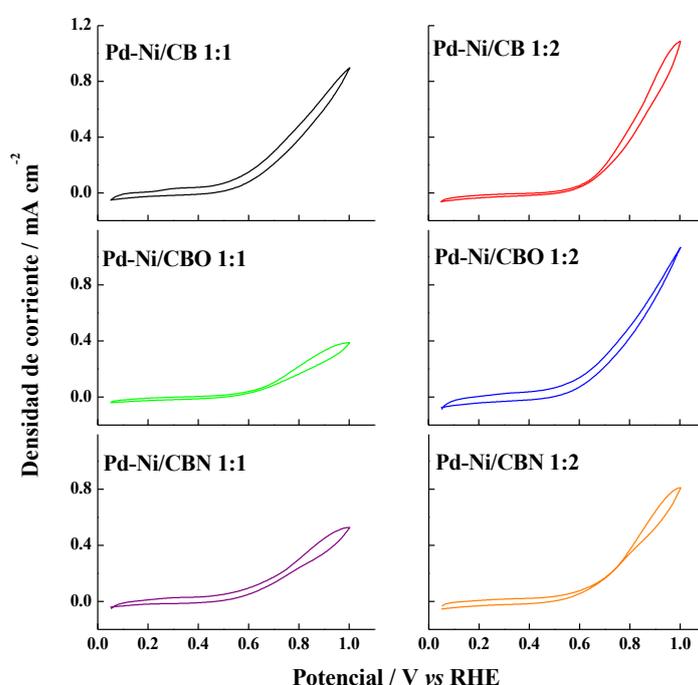


Figura 27: Voltamogramas cíclicos para la oxidación de metanol a 25 °C sobre los catalizadores soportados sobre negros de carbón. Concentración de metanol: 1,0 M. Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1} .

Cuando esta reacción se lleva a cabo sobre los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono (figura 28), se puede observar que el contenido de níquel afecta las densidades de corriente máximas para la oxidación de metanol, ya que al igual que en el caso anterior, los catalizadores con proporciones 1:2 presentan mayores valores de densidad de corriente máxima, un hecho que se explica nuevamente a partir de la formación de óxidos e hidróxidos de níquel, los cuales promueven la oxidación del metanol [122, 123]. Además, existe una mayor diferencia en términos de las magnitudes de las densidades de corriente máximas, entre las proporciones 1:1 y 1:2, siendo estas últimas mayores que las observadas para los catalizadores soportados sobre los negros de carbón Vulcan, lo cual indica que la utilización de este soporte carbonoso potencia el efecto causado por las especies oxidadas de Ni. De hecho, el fenómeno de histéresis es más notorio en estos catalizadores que en los soportados sobre Vulcan [64, 124, 125].

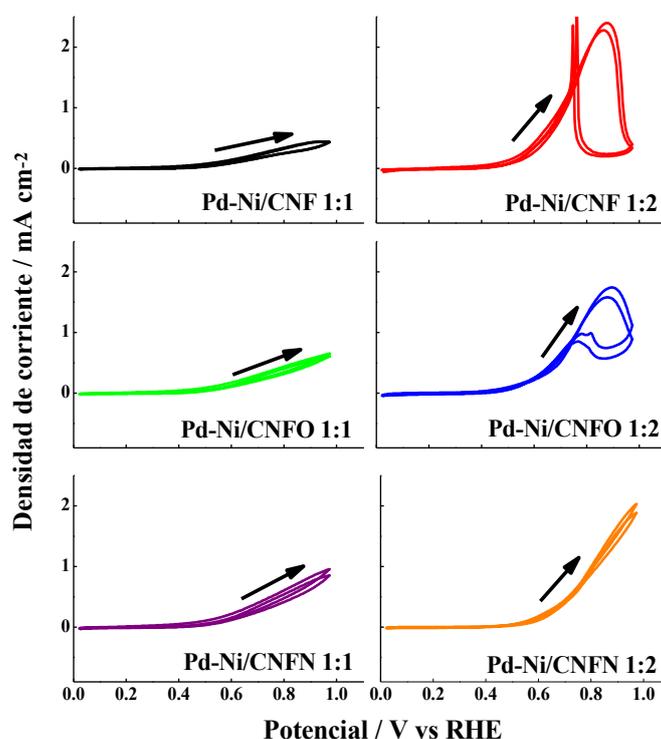


Figura 28: Voltamogramas cíclicos para la oxidación de metanol a 25 °C sobre los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono. Concentración de metanol: 1,0 M. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹.

A diferencia de los materiales soportados sobre negros de carbón Vulcan, los catalizadores con proporciones 1:1, soportados sobre nanofibras con grupos superficiales, presentan altas densidades de corriente [72, 85]. Se debe resaltar que en la proporción 1:2, se encontró que la presencia de los grupos funcionales

superficiales no favorece la obtención de altas densidades de corriente, dado que el catalizador con el soporte sin funcionalizar (Pd-Ni/CNF 1:2) fue el que presentó las mayores densidades de corriente de oxidación del metanol.

Si comparamos los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan con los soportados sobre nanofibras de carbono, vemos que en general las densidades de corriente son mayores en el caso de las nanofibras, especialmente en las relaciones atómicas 1:2. Es posible que al haber una mayor cantidad de mesoporos en las nanofibras, la difusión del metanol hacia las nanopartículas catalíticas se favorezca, adsorbiéndose más fácilmente que en el caso de los catalizadores soportados sobre Vulcan.

En la figura 29, se muestran los voltamogramas cíclicos de la oxidación electroquímica de metanol a diferentes temperaturas (desde 20 °C hasta 70 °C) sobre los catalizadores de Pd:Ni soportados sobre negros de carbón Vulcan.

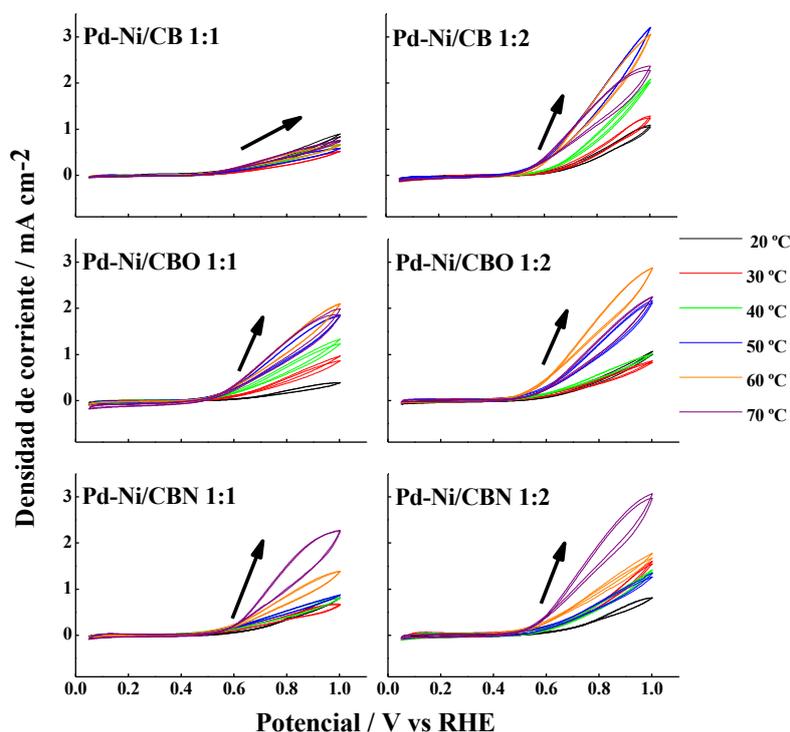


Figura 29: Voltamogramas cíclicos para la oxidación de metanol a diferentes temperaturas, sobre los catalizadores soportados sobre negros de carbón. Concentración de metanol: 1,0 M. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹.

Nuevamente se destaca que la adición de níquel favorece la reacción, teniendo en cuenta los altos valores de densidad de corriente obtenidos con los catalizadores 1:2, en comparación con los materiales 1:1 [122, 123]. El aumento de la temperatura indujo un incremento en las densidades de corriente, de acuerdo con lo predicho por la Ley de Arrhenius. Sin embargo, la formación de óxidos metálicos a 70 °C genera una caída en las densidades de corriente, particularmente en los catalizadores CB y CBO. Es posible que estos óxidos pasiven la superficie activa e inhiban la reacción de oxidación del metanol, teniendo en cuenta que estos óxidos poseen una baja conductividad. No obstante, hay que decir que la funcionalización del soporte con grupos nitrogenados mantiene la actividad de los catalizadores a altas temperaturas.

En la figura 30 se muestran los voltamogramas cíclicos para la oxidación del metanol a diferentes temperaturas sobre catalizadores de Pd:Ni soportados sobre nanofibras de carbono.

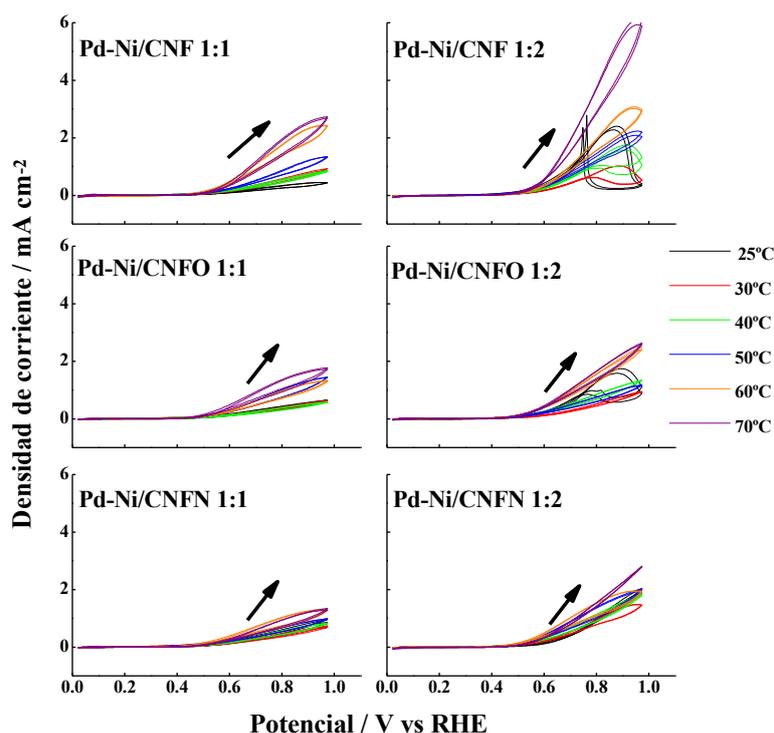


Figura 30: Voltamogramas cíclicos para la oxidación de metanol a diferentes temperaturas, sobre los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono. Concentración de metanol: 1,0 M. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹.

Los materiales con proporciones atómicas Pd:Ni cercanas a 1:2 producen mayores densidades de corriente que las correspondientes a los catalizadores 1:1,

siguiendo el mismo patrón de comportamiento descrito para los catalizadores soportados sobre Vulcan. También se repite la histéresis durante el barrido de regreso, especialmente en los catalizadores CNF 1:2 y CNFO 1:2, lo que significa que al utilizar estos catalizadores se generan productos colaterales que no se forman con los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan. Con estos materiales, no se observan caídas significativas de la densidad de corriente producida con la oxidación del metanol a 70 °C, lo que significa que la formación de la capa de óxidos metálicos es menor, o bien, puede ser un efecto causado por la alta conductividad de las nanofibras de carbono.

4.2.2.2) Cronoamperometrías

Para caracterizar la oxidación electroquímica del metanol, también se han realizado cronoamperometrías aplicando potenciales típicos de operación de una celda de combustible, como 550 y 600 mV vs. RHE.

En la figura 31 se presentan las curvas *i-t* realizadas a 550 mV con los catalizadores soportados sobre negros de carbón a diferentes temperaturas, en las cuales se puede apreciar que a medida que se incrementa la temperatura, también aumentan los valores de las densidades de corriente estacionaria. La presencia de grupos superficiales en el soporte aumenta estos valores, especialmente en el caso de los catalizadores con una relación atómica de Pd:Ni cercana a 1:2, lo que nos permite afirmar que la funcionalización de los negros de carbón posiblemente favorece la transferencia electrónica.

En la figura 32 se presentan las cronoamperometrías realizadas a 600 mV para estos mismos materiales, en las cuales se puede ver un incremento en las densidades de corriente debido a la aplicación de un potencial mayor. Nuevamente, las densidades de corriente son altas para el caso de los catalizadores con proporciones atómicas de Pd:Ni cercanas a 1:2. La funcionalización del soporte con grupos oxigenados superficiales ha promovido la obtención de las mayores densidades de corriente, particularmente en el caso de las proporciones 1:2.

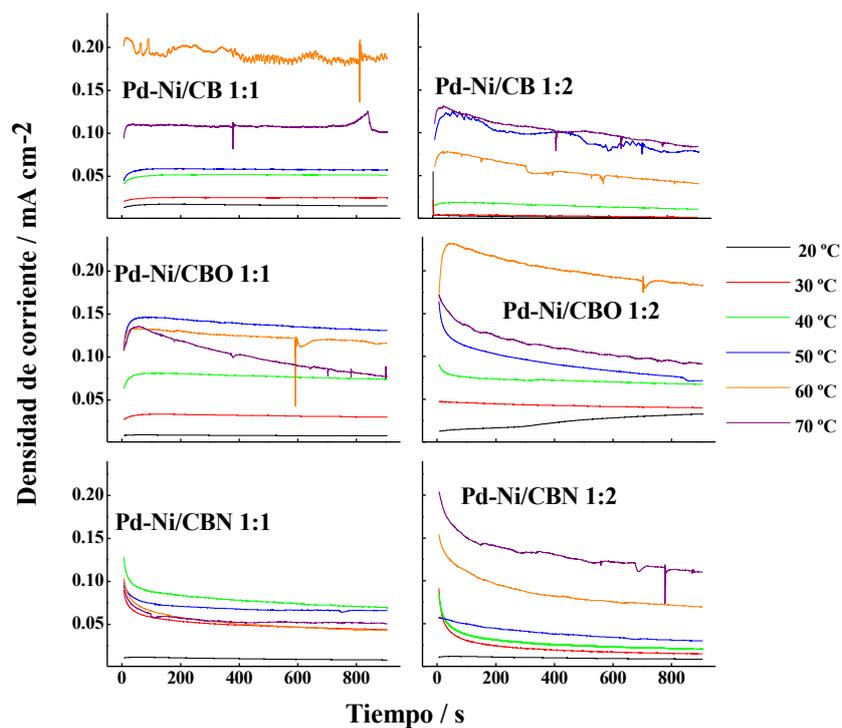


Figura 31: Curvas $i-t$ para la oxidación de metanol a 550 mV, en el rango de temperaturas de trabajo, para los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan. Concentración de metanol: 1,0 M. Potencial aplicado: 550 mV.

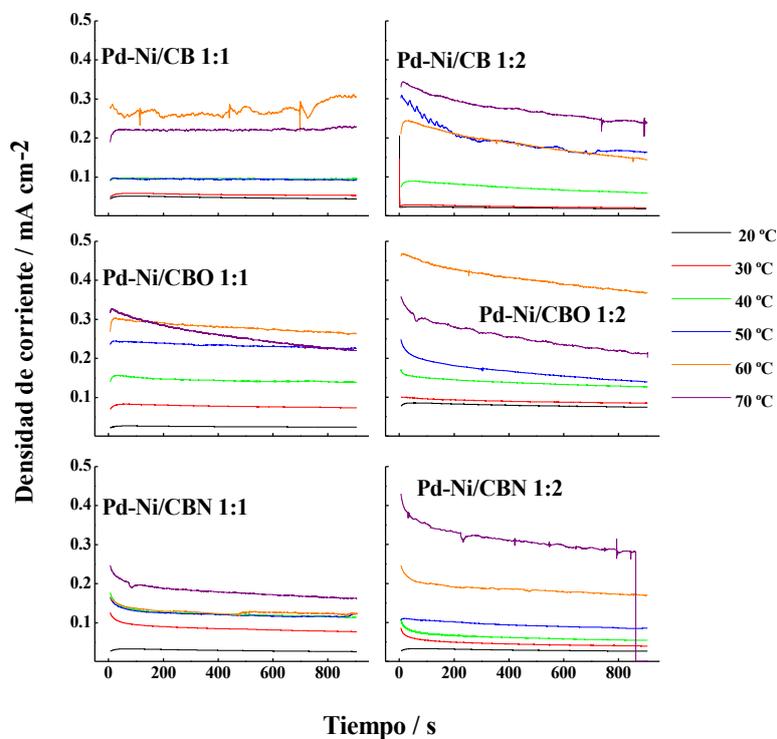


Figura 32: Curvas $i-t$ para la oxidación de metanol a 550 mV, en el rango de temperaturas de trabajo, para los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan. Concentración de metanol: 1,0 M. Potencial aplicado: 550 mV.

En la figura 33 se presentan las curvas de Arrhenius de los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan, tanto a 550 mV como a 600 mV, las cuales se han construido a partir de los valores del logaritmo neperiano de las densidades de corriente estacionarias vs. el inverso de la temperatura.

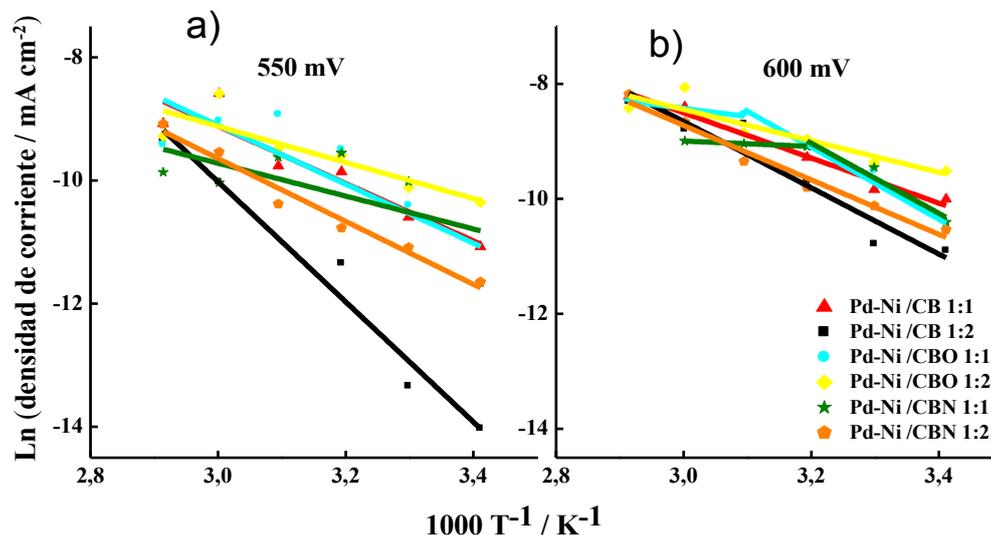


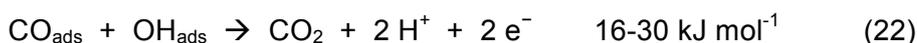
Figura 33: Curvas de Arrhenius de los catalizadores soportados sobre negros de carbón Vulcan para los potenciales de 550 mV (a) y 600 mV (b).

En la figura 33a, correspondiente al potencial de 550 mV, observamos tendencias lineales de donde se puede calcular el valor de la energía de activación aparente (E_{ap}) para la oxidación del metanol, de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.6.2 (ecuaciones 13 a 16). Estos valores se recogen en la tabla 12.

Tabla 12: Energías de activación aparentes (E_{ap}) para la oxidación de metanol sobre los catalizadores soportados sobre negros de carbón.

Catalizador	Energía de activación a 550 mV (kJ mol ⁻¹)	Energía de activación a 600 mV (kJ mol ⁻¹)
Pd-Ni/CB 1:1	38,7	32,6
Pd-Ni/CB 1:2	39,4	47,9
Pd-Ni/CBO 1:1	39,7	52,1/11,8
Pd-Ni/CBO 1:2	24,4	22,7
Pd-Ni/CBN 1:1	22,1	50,7/3,9
Pd-Ni/CBN 1:2	42,4	39,4

Las reacciones asociadas al mecanismo de reacción involucradas siguen el mecanismo bifuncional [12], descrito por las reacciones siguientes (ecuaciones 19 a 22) [92]:



Como se puede observar en las ecuaciones 19 a 22, el mecanismo simplificado de oxidación del metanol consta de 4 etapas: la primera de ellas (ecuación 19) es la adsorción de la molécula de metanol en la superficie activa del catalizador, como resultado de la descompensación de carga que sufren los átomos superficiales de las nanopartículas del catalizador. La segunda etapa (ecuación 20), consiste en la desprotonación de la molécula de metanol por la actuación del Pd presente en el catalizador, con lo que se origina una molécula de CO que se adsorbe al Pd. En la tercera etapa (ecuación 3) tiene lugar la disociación del agua, originando un ion hidroxilo adsorbido a la partícula de Ni del catalizador. En la cuarta etapa de la reacción, el ion hidroxilo interacciona con la molécula de CO, produciendo de esta forma agua y CO₂ el cual abandona la superficie activa del catalizador y la deja libre para que una nueva molécula de metanol inicie de nuevo esta reacción. Cada una de estas etapas, requiere de una cierta cantidad de energía para que se pueda iniciar.

Teniendo en cuenta el mecanismo de la reacción de oxidación del metanol, descrito en las ecuaciones 19 a 22 [92] y los valores de E_{ap} , se puede afirmar que la etapa determinante de la velocidad de reacción (edv), en los catalizadores Pd-Ni/CB 1:1, Pd-Ni/CB 1:2, Pd-Ni/CBO 1:1 y Pd-Ni/CBN 1:2, corresponde al proceso de desprotonación del metanol (ecuación 20). En el caso de los materiales Pd-Ni/CBO 1:2 y Pd-Ni/CBN 1:1, en donde se han obtenido valores más bajos (20 a 25 kJ mol⁻¹), la edv es la difusión del CO hacia los hidróxidos adsorbidos (ecuación 22) [126, 127, 128].

Si el potencial aplicado es de 600 mV (figura 33b), se puede apreciar una doble tendencia o pendiente en los catalizadores Pd-Ni/CBO 1:1 y Pd-Ni/CBN 1:1, que corresponden a dos E_{ap} (tabla 12), las cuales dependen de la temperatura. Esto quiere decir que a partir de 40 ó 50 °C, se produce un cambio en la edv , que pasa de ser la

desprotonación del metanol, a bajas temperaturas, para luego ser la difusión del CO a altas temperaturas. Los materiales que presentaron este cambio de tendencia fueron Pd-Ni/CBO 1:1 y Pd-Ni/CBN 1:1. Este mismo comportamiento con dos pendientes en la curva de Arrhenius ya ha sido descrito en la bibliografía para la oxidación del metanol con otros catalizadores soportados sobre materiales carbonosos [129].

En cuanto a los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono, las curvas $i-t$ obtenidas a 550 mV (figura 34) muestran que la presencia de grupos superficiales en el soporte aumenta los valores de densidad de corriente de oxidación del metanol. Estos valores son similares en las dos proporciones atómicas, con lo cual es posible sugerir una reducción del contenido en Pd de los catalizadores hasta una proporción atómica de Pd:Ni de 1:2, dado que se van a obtener en todos los casos, densidades de corriente similares. No obstante, los catalizadores sintetizados sobre nanofibras de carbono han generado menores densidades de corriente que los soportados sobre negros de carbón Vulcan.

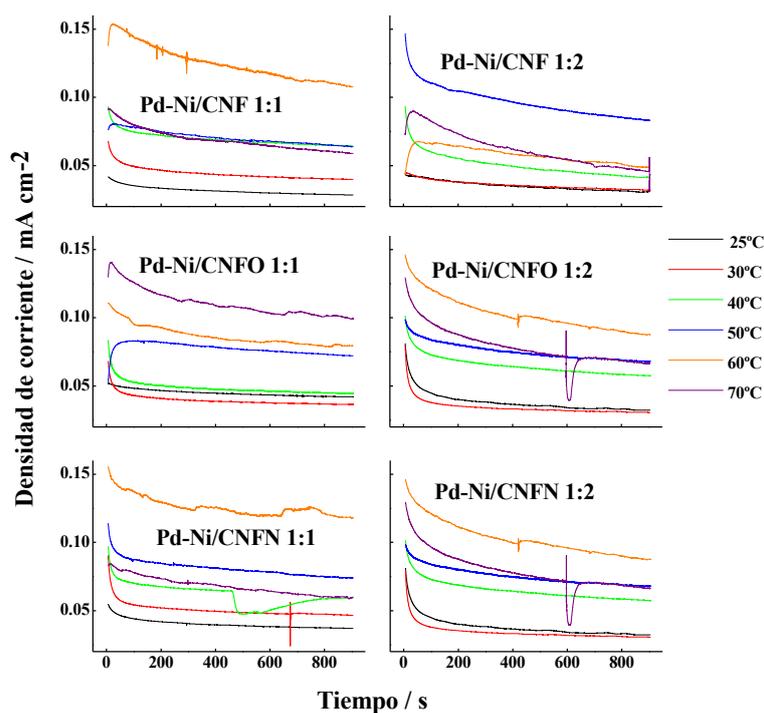


Figura 34: Curvas $i-t$ para la oxidación de metanol a 550 mV, en el rango de temperaturas de trabajo, para los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono. Concentración de metanol: 1,0 M. Potencial aplicado: 550 mV.

Al aplicar un potencial de 600 mV (figura 35), podemos apreciar que en general los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono, dan valores más pequeños de densidad de corriente que los catalizadores soportados sobre Vulcan. En cuanto a

la funcionalización del soporte, solo se aprecia un leve incremento en las corrientes estacionarias en el caso del catalizador soportado sobre las nanofibras modificadas con nitrógeno, especialmente en el catalizador Pd-Ni/CNFN 1:2, donde se encuentran los valores de densidad de corriente más elevados.

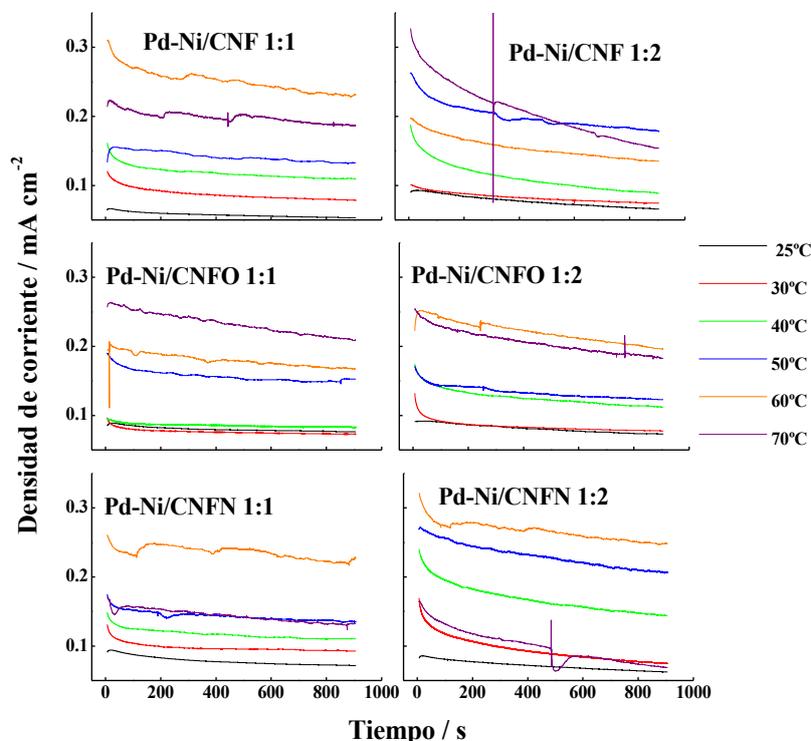


Figura 35: Curvas $i-t$ para la oxidación de metanol a 600 mV, en el rango de temperaturas de trabajo, para los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono. Concentración de metanol: 1,0 M. Potencial aplicado: 600 mV.

La figura 36 muestra las curvas de Arrhenius de los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono, tanto a 550 mV como a 600 mV.

No se han observado dobles pendientes, lo cual indica que solo existe una etapa determinante de velocidad de reacción, correspondiente al proceso de difusión del CO hacia los hidróxidos adsorbidos, considerando los valores de E_{ap} presentados en la tabla 13, y lo publicado por diferentes autores [126, 127, 128].

Estos valores corresponden a 30 kJ mol^{-1} y son coherentes con las encontradas en la bibliografía para esta reacción [129, 130].

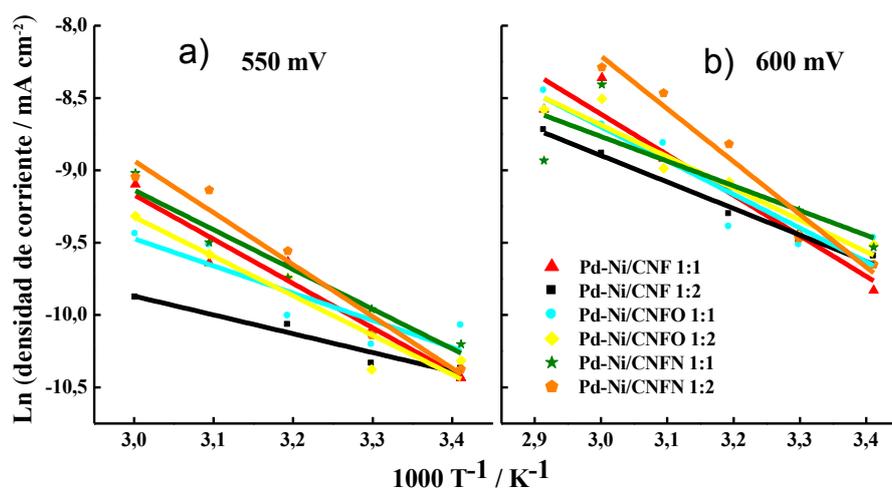


Figura 36: Curvas de Arrhenius de los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono para los potenciales de a) 550 mV y b) 600 mV. Concentración disolución de metanol 1,0 M. Potenciales de barrido: - 465 mV s⁻¹ y - 415 mV s⁻¹, respectivamente.

Tabla 13: Energías de activación para la oxidación de metanol en los catalizadores sintetizados sobre nanofibras de carbono.

Catalizador	Energía de activación a 550 mV (kJ mol ⁻¹)	Energía de activación a 600 mV (kJ mol ⁻¹)
Pd-Ni/CNF 1:1	25,5	23,3
Pd-Ni/CNF 1:2	10,8	15,2
Pd-Ni/CNFO 1:1	15,6	19,4
Pd-Ni/CNFO 1:2	22,6	18,2
Pd-Ni/CNFN 1:1	22,8	14,2
Pd-Ni/CNFN 1:2	29,8	30,3

En general, se observa que los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono, presentan unas energías de activación menores a las de sus homólogos soportados sobre carbón Vulcan, lo que significa que la reacción de oxidación de metanol requiere menos energía para llevarse a cabo. Si nos centramos en la relación atómica de Pd:Ni, podemos decir que la proporción atómica 1:2 es la que genera las mayores actividades frente a la oxidación electroquímica del metanol.

5) Conclusiones

En las tres últimas décadas, la investigación en celdas de combustible ha ido aumentando. No obstante, puesto que es una tecnología relativamente nueva y cuya aplicación se encuentra muy delimitada en la actualidad (sector espacial, experimental y prototipos), no existen muchos informes ni investigaciones que expliquen su posible impacto en el medio ambiente, en la economía y en la sociedad. Por lo que es necesario profundizar de manera concreta, en los beneficios medioambientales que proporcionaría la implantación general de celdas de combustible como fuente energética.

En el marco de un proyecto de investigación dedicado al desarrollo de mejoras de las celdas de combustible, en este Trabajo Fin de Grado, se han sintetizado catalizadores de Pd-Ni soportados sobre negros de carbón Vulcan y nanofibras carbono, con cargas metálicas cercanas al 25% y proporciones atómicas Pd:Ni de 1:1 y 1:2. Estos materiales se han preparado por reducción con borohidruro de sodio.

Estos catalizadores se han caracterizado físicoquímica y morfológicamente por energía dispersiva de rayos X (EDX), difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). De este estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Los patrones de difracción de rayos X mostraron un bajo grado de aleación entre Pd y Ni, lo cual sugiere que las nanopartículas catalíticas están compuestas principalmente de paladio, rodeadas o cubiertas de nanopartículas de níquel. Por esta técnica también se pudo detectar la presencia de óxidos de níquel superficiales. Se encontró que los tamaños de cristalita de los catalizadores soportados sobre negros de carbón disminuyen a medida que se incrementa el contenido de níquel. En general, los catalizadores sintetizados presentaron baja cristalinidad, un efecto generado por la adición de níquel. La funcionalización del negro de carbón Vulcan con grupos superficiales oxigenados y nitrogenados disminuyó los tamaños de cristalita y de partícula. En el caso de los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono, no se encontró un efecto significativo de la funcionalización de las nanofibras en la morfología de estos materiales, aunque se debe destacar que en general, las nanofibras de carbono promovieron una mayor dispersión de las nanopartículas sobre las mismas, sin formar muchos aglomerados.

Además, los catalizadores sintetizados, se han caracterizado electroquímicamente por medio de las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. A partir de estas medidas se han podido determinar las energías

de activación para las reacciones de oxidación de CO y metanol sobre los catalizadores en estudio, de manera que se ha podido estudiar la cinética de dichas reacciones. Esto ha permitido la evaluación del efecto del soporte carbonoso y de las proporciones atómicas Pd-Ni empleadas, sobre la actividad catalítica de los catalizadores, en las reacciones mencionadas, así como la tolerancia de los mismos al envenenamiento por CO. De este estudio se pueden destacar los siguientes aspectos:

El tratamiento químico de los soportes induce un incremento en las densidades de corriente capacitivas. En el caso de los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono, se encontró una mayor formación de óxidos de paladio, probablemente por un incremento en la transferencia electrónica debido a la mayor conductividad de este soporte carbonoso.

La oxidación electroquímica de monocapas de CO mostró dobles picos que sugirieron una alta heterogeneidad en las superficies de los catalizadores, en términos de la composición de Pd, Ni y sus óxidos. Este resultado indica que debido a esta heterogeneidad superficial de los catalizadores, una parte de la monocapa de CO se oxida a potenciales bajos y otra parte a potenciales altos. La tolerancia al envenenamiento con CO de los catalizadores preparados en este trabajo es comparable a la de los catalizadores comerciales de Pt. Al llevar a cabo esta reacción a diferentes temperaturas, se pudo determinar su energía de activación, encontrando que los catalizadores con proporciones atómicas de Pd:Ni cercanas a 1:2, presentan los menores valores, en comparación con los catalizadores 1:1, sugiriendo que el alto contenido de níquel en los catalizadores favorece la oxidación de este adsorbato.

El aumento en la proporción de Ni en los catalizadores produce un aumento de la densidad de corriente de la reacción de oxidación/reducción del níquel superficial. Los valores de cubrimiento superficial de especies de níquel coincidieron con los valores de densidades de corriente de oxidación del metanol, de manera que aquellos catalizadores con mayores cubrimientos, fueron los que desarrollaron las mayores densidades de corriente de oxidación para el combustible estudiado. Este efecto fue explicado a partir del incremento en la actividad catalítica de los materiales, inducido por el alto contenido de níquel, y por consiguiente, de sus óxidos e hidróxidos que promueven la oxidación del metanol.

Los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono presentaron las menores caídas en las densidades de corriente estacionarias para la oxidación del metanol, al mismo tiempo que mostraron las menores energías de activación para esta reacción. Esto sugiere que las nanofibras de carbono son adecuadas para llevar a

cabo la oxidación del metanol en potenciales típicos de operación de una celda de combustible de metanol directo, ya que al comparar los resultados obtenidos sobre este material con los observados para los catalizadores soportados sobre negro de carbón, se obtienen mayores densidades de corriente estacionarias con menores caídas de las mismas.

Finalmente, es posible sugerir que el reemplazo del platino en ánodos para celdas de combustible, por aleaciones de paladio-níquel, puede ser una buena alternativa para disminuir los costos de producción de estos catalizadores, y favorecer de esta manera, la implementación de las celdas de combustible como forma de producción de electricidad eficiente y amigable con el medio ambiente. No obstante todavía se requiere una intensa investigación y desarrollo de esta tecnología, así como de su impacto en el medio ambiente.

6) Bibliografía

[1] Fuente: International Energy Agency. Key World Energy Statistics, 2014. URL: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2014.pdf> (22/01/2015).

[2] J. Blazquez, J. M. Martín-Moreno. Tendencias globales del consumo de energía y sus implicaciones sobre las emisiones de gases de efecto invernadero. *Ambienta* [en línea]. 86. 2009. URL: <http://www.revistaambienta.es/WebAmbienta/marm/Dinamicas/secciones/articulos/Consumoenergia.htm> (10/06/2015).

[3] Á. Matesanz Parellada. Eficiencia energética. Biblioteca CF+S “Ciudades para un futuro más sostenible”. Madrid, 2008. URL: <http://habitat.aq.upm.es/temas/a-eficiencia-energetica.html> (22/01/2015).

[4] Fuente: Elaboración propia basada en datos de consumo de energía en la industria, transporte y otros sectores, obtenidos de la página oficial de la comisión europea: Eurostat. URL: <http://ec.europa.eu/eurostat/data/database> (22/01/2015).

[5] J. M. González Santaló. La generación eléctrica a partir de combustibles fósiles. Instituto de Investigaciones Eléctricas. Boletín IIE. 33-4. 2009. pp. 143-151.

[6] Estudio “Eficiencia Energética de la Península Ibérica 2007”, realizado por Enerclub / Everis. Madrid, 2007.

[7] C. Orozco Barrenetxea, A. Pérez Serrano, M. N. González Delgado, F. J. Rodríguez Vidal, J. M. Alfayate Blanco. Contaminación Ambiental. Una visión desde la Química. Ed. Paraninfo. S.A., Madrid, 2011.

[8] J. Walton, A. Woocay. Environmental issues related to enhanced production of natural gas by hydraulic fracturing. *Journal of Green Build.* 8. 2013. pp. 62-71.

[9] Greenpeace México. Guía de ahorro de energía. Marzo, 2007. URL: <http://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/report/2007/10/gu-a-de-ahorro-de-energ-a.pdf> (24/01/2015).

[10] O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Matschoss, S. Kadner, T. Zwickel, P. Eickemeier, G. Hansen, S. Schlömer, C. Von Stechow. Fuentes de energías renovables y mitigación del cambio climático, resumen para responsables de políticas y resumen técnico. IPCC. 2011.

[11] J. Santamarta. Las energías renovables son el futuro. *World Watch.* 22. 2004. pp. 34-40.

[12] N. M. C. Cuello. Estudio cinético de la oxidación de etanol en electrodos de platino-estaño-niquel. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia. 2012.

[13] S. Srinivasan, B. B. Davé, K. A. Murugesamoorthi, A. Parthasarathy, A. J. Appleby. Overview of fuel cell technology, en Fuel cell systems, (Eds.: L. J. M. J. Blomen, M. N. Mugerwa). Plenum Press, Nueva York, 1993, pp. 37-72.

[14] M. Hogarth. Prospects of the direct methanol fuel cell, en Fuel cell technology handbook, (Ed.: G. Hoogers). CRC Press, Florida, 2003. Cap. 7.

[15] J. Larminie, A. Dicks. Direct methanol fuel cells, en Fuel cell systems explained, 2ª ed. John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, 2003. pp. 141-161.

[16] S. Landeros Ayala, P. Matabuenas Cascajares, O. Solorza Feria. Tecnología del hidrógeno. Ciencia y Desarrollo [en línea]. 32(194). 2006. URL: <http://www.cyd.conacyt.gob.mx/194/Articulos/Tecnologiadelhidrogeno/Tiposdeceldas03.html> (09/06/2015).

[17] Fuente: Elaboración propia basada en: Centro Nacional del Hidrógeno. Pilas de combustible/Tipos. URL: <http://divulgah2.es/aprende-sobre/pilas-de-combustible/tipos/> (09/06/2015).

[18] B. Cook. Introduction to fuel cells and hydrogen technology. Engineering Science and Education Journal. 11. 2002. pp. 205-216.

[19] Fuente: C. H. Gómez Cisneros. Celdas de hidrógeno. Energía e impacto ambiental. Facultad de Ingeniería, UNAM. 2010. URL: <https://energiaunam.wordpress.com/2010/03/12/celdas-de-hidrogeno/> (09/06/2015).

[20] U. Cano Castillo, L. Rejón García, M. Ojeda Hernández. Infraestructura de uso de hidrógeno y materiales para celdas de combustible: Clave para su pronto uso. Boletín IIE. 24. 2000, pp. 162-168.

[21] J. Canales-Vázquez, J. C. Ruiz-Morales. Fuel Cells, en Materials for sustainable energy applications. Conversion, storage, transmission and consumption, (Eds.: X. Moya, D. Muñoz-Rojas). Pan Stanford, 2016, en prensa.

[22] R. S. Amin, R. M. Abdel Hameed, K. M. El-Khatib. Microwave heated synthesis of carbon supported Pd, Ni and Pd–Ni nanoparticles for methanol oxidation in KOH solution. Applied Catalysis B: Environmental. 148-149. 2014. pp. 557-567.

[23] R. I. Merino. Nuevos materiales para SOFC's. CSIC, ICMA. Zaragoza, 2008. URL: <http://fmc.unizar.es/people/rmerino/papers/divsofc.pdf> (20/07/2015).

[24] Fuente: J. Dufour. Energía y sostenibilidad de Madrid. Estudio de durabilidad en pilas de metanol directo (DMFCs). 2011. URL: <http://www.madrimasd.org/blogs/energiasalternativas/2011/04/11/131163> (21/08/2015).

[25] T. Kausel. El metanol: Un combustible sintético con alto potencial para la nueva región de los ríos y el país. Instituto de Economía. Facultad de Ciencias Económicas y Administrativas, Centro de Estudios Ambientales (CEAM). Valdivia, 2007. URL: <http://intranet.uach.cl/dw/canales/repositorio/archivos/1487.pdf> (20/07/2015)

[26] P. Asensio. Hidrógeno y pila de combustible. Monográfico de la colección Energías renovables para todos. Haya comunicación. Madrid, 2007. URL: <http://www.fenercom.com/pdf/publicaciones/cuadernos-energias-renovables-para-todos-hidrogeno-y-pila-de-combustible.pdf> (21/08/2015).

[27] Captura y almacenamiento de CO₂. Airliquide. URL: www.es.airliquide.com/es/sus-necesidades-son-de/captura-y-almacenamiento-de-co2.html#.VWCsfUv_9EQ (24/05/15).

[28] P. Costamagna, S. Srinivasan. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000. Part I. Fundamental scientific aspects. *Journal of Power Sources*. 102. 2001. pp. 242-252.

[29] W. Li, W. Zhou, H. Li, Z. Zhou, B. Zhou, G. Sun, Q. Xin. Nano-structured Pt-Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*. 49. 2004. pp. 1045-1055.

[30] A. S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci. DMFCs: From fundamental aspects to technology development. *Fuel Cells*. 1. 2001. pp. 133-161.

[31] A. Heinzl, V. M. Barragán. A review of the state of the art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 84. 1999. pp. 70-74.

[32] H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross Jr. H₂ and CO electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating disk electrode studies of the pure gases including temperature effects. *Journal of Physical Chemistry*. 99. 1995. pp. 8290-8301.

[33] M. Watanabe, S. Motoo. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 60. 1975. pp. 267-273.

[34] S. Mukerjee, S. Srinivasan, en Handbook of fuel cells - Fundamentals, technology and applications, (Eds.: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm). John Wiley, Chichester, 2003, vol. 2, pp. 502-519.

[35] E. Antolini. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: A review. Materials Chemistry and Physics. 78. 2003. pp. 563-573.

[36] S. Mukerjee, S. Srinivasan, Manuel. P. Soriaga, J. McBreen. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction: An *in situ* XANES and EXAFS investigation. Journal of the Electrochemical Society. 142. 1995. pp. 1409-1422.

[37] A. K. Shukla, M. Neergat, P. Bera, V. Jayaram, M. S. Hegde. An XPS study on binary and ternary alloys of transition metals with platinumized carbon and its bearing upon oxygen electroreduction in direct methanol fuel cells. Journal of Electroanalytical Chemistry. 504. 2001. pp. 111-119.

[38] A. Hamnett. Mechanism of methanol electro-oxidation, en Interfacial electrochemistry: Theory, experiment and applications, (Ed.: A. Wieckowski). Marcel Dekker, Inc, Nueva York, 1999, pp. 843-883.

[39] M. M. Mench, Advanced modeling in fuel cell systems: A review of modelling approaches, en Hydrogen and fuel cells, 1^a ed. (Ed.: D. Stolten). Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2010. pp. 89-118.

[40] B. Wang. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. Journal of Power Sources. 152. 2005. pp. 1-15.

[41] J. A. Asensio, J. Peña, D. Pérez-Coll, J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero-Lopez, P. Nuñez, B. Ballesteros, J. Canales-Vazquez, S. Borrós, P. Gómez-Romero. Pilas de combustible de membrana molimérica. Afinidad. 68. 2011. pp. 246-258.

[42] Fuel Cell Handbook, 7^a ed. EG&G Technical Services, Inc. (para US Department of Energy, Office of Fossil Energy), 2004. pp. 3/1-3/22.

[43] A. Brouzgou, S. Q. Song, P. Tsiakaras. Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects. Applied Catalysis B: Environmental. 127. 2012. pp. 371-388.

[44] B. D. Cullity. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing company, Reading, Massachusetts 1956.

[45] B. Ruiz Camacho. Síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores de Pt/semiconductor/C para la reacción de reducción de oxígeno. Escuela superior de Ingeniería química e industrias extractivas. México 2011.

[46] C. Xu, L. Cheng, P. Shen, Y. Liu. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. *Electrochemistry Communications*. 9. 2007. pp. 997-1001.

[47] J. Prabhuram, R. Manoharan, H. N. Vasan. Effects of incorporation of Cu and Ag in Pd on electrochemical oxidation of methanol in alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 28. 1998. pp. 935-941.

[48] C. Xu, P. K. Shen, Y. Liu. Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/ C catalysts promoted with oxide. *Journal of Power Sources*. 164. 2007. pp. 527-531.

[49] O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota. New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium. *Electrochemistry communications*. 6. 2004. pp. 105-109.

[50] F. A. Lewis. *The Palladium-hydrogen system*. Academic Press, Londres, NuevaYork, 1967.

[51] Z. Liu, X. Zhang, L. Hong. Physical and electrochemical characterizations of nanostructured Pd/C and PdNi/C catalysts for methanol oxidation. *Electrochemical Communications*. 11. 2009. pp. 925-928.

[52] Y. Zhao, X. Yang, J. Tian, F. Wang, L. Zhan. Methanol electrooxidation on Ni-Pd core-shell nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35. 2010 pp. 3249-3257.

[53] Z. Qi, H. Geng, X. Wang, C. Zhao, H. Ji, C. Zhang, J. Xu, Z. Zhang. Novel nanocrystalline PdNi alloy catalyst for methanol and ethanol electro-oxidation in alkaline media. *Journal of Power Sources*. 196. 2011. pp. 5823-5828.

[54] K. Kumar, P. Haridoss, S. Seshadri. Synthesis and characterization of electrodeposited Ni–Pd alloy electrodes for methanol oxidation. *Surface and Coatings Technology*. 202. 2008. pp. 1764-1770.

[55] K. Zhang, D. Guo, X. Liu, J. Li, H. Li, Z. Su. Vanadium oxide nanotubes as the support of Pd catalysts for methanol oxidation in alkaline solution. *Journal of Power Sources*. 162. 2006. pp. 1077-1081.

[56] Y. Wang, Z. Sheng, H. Yang, S. Jiang, C. Li. Electrocatalysis of carbon black or activated carbon nanotubes-supported Pd-Ag towards methanol oxidation in

alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35. 2010. pp. 10087-10093.

[57] S. Nguyen, H. Law, H. Nguyen, N. Kristian, S. Wang, S. Chan. Enhancement effect of Ag for Pd/C towards the ethanol electrooxidation in alkaline media. *Environmental Applied Catalyst B*. 91. 2009. pp. 507-515.

[58] Y. Wang, T. S. Nguyen, X. Liu, X. Wang. Novel palladium-lead (Pd-Pb/C) bimetallic catalysts for electrooxidation of ethanol in alkaline media. *Journal Power Sources*. 195. 2010. pp. 2619-2622.

[59] P. K. Shen, C. Xu, R. Zeng, Y. Liu. Electro-oxidation of methanol on NiO promoted Pt/C and Pd/C catalysts. *Electrochemical Solid-State Letters*. 9. 2006 pp. A39-A42.

[60] R. N. Singh, A. Singh, Anindita. Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT and Ni, Part II: Methanol electrooxidation in 1 M KOH. *International Journey of. Hydrogen Energy*. 34. 2009. pp. 2052-2057.

[61] S. Y. Shen, T. S. Zhao, J. B. Xu, Y. S. Li. Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. *Journal Power Sources*. 195. 2010. pp. 1001-1006.

[62] Z. Liu, X. Zhang, L. Hong. Physical and electrochemical characterizations of nanostructured Pd/C and PdNi/C catalysts for methanol oxidation. *Electrochemical Communications*. 11. 2009. pp. 925-928.

[63] C. Du, M. Chen, W. Wang, Ge. Yin, P. Shi. Electrodeposited PdNi₂ alloy with novelly enhanced catalytic activity for electrooxidation of formic acid. *Electrochemical Communications*. 12. 2010. pp. 843-846.

[64] Z. Zhang, L. Xin, K. Sun, W. Li. Pd-Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*. 36. 2011. pp. 12686-12697.

[65] R. S. Amin, R. M. Abdel Hameed, K. M. El-Khatib, M. Elsayed Youssef. Electrocatalytic activity of nanostructured Ni and Pd-Ni on Vulcan XC-72R carbon black for methanol oxidation in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39. 2014. pp. 2026-2041.

[66] F. C. H. Lim, J. Zhang, H. M. Jin, M. B. Sullivan, P. Wu. A density functional theory study of CO oxidation on Pd-Ni alloy with sandwich structure. *Applied Catalysis A: General*. 451. 2013. pp. 79-85.

[67] S. Shan, V. Petkov, L. Yang, J. Luo, P. Joseph, D. Mayzel, B. Prasai, L.

Wang, M. Engelhard, C.-J. Zhong. Atomic-structural synergy for catalytic CO oxidation over palladium-nickel nanoalloys. *Journal of the American Chemical Society*. 136. 2014. pp. 7140-7151.

[68] M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart. The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 261. 1989. pp. 375-387.

[69] K. Kinoshita. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*. 137. 1990. pp. 845-848.

[70] K. Yahikozawa, Y. Fujii, Y. Matsuda, K. Nishimura, Y. Takasu. Electrocatalytic properties of ultrafine platinum particles for oxidation of methanol and formic acid in aqueous solutions. *Electrochimica Acta*. 36. 1991. pp. 973-978.

[71] A. Kabbabi, F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand. Particle size effect for oxygen reduction and methanol oxidation on Pt/C inside a proton exchange membrane. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 373. 1994. pp. 251-254

[72] A. Al-Enizi, M. Ghanem, A. El-Zatahry, S. Al-Deyab. Nickel oxide/nitrogen doped carbon nanofibers catalyst for methanol oxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 137. 2014. pp. 774-780.

[73] A. Adhikari, S. Radhakrishnan, R. Patil. Influence of dopant ions on properties of conducting polypyrrole and its electrocatalytic activity towards methanol oxidation. *Synthetic Metals*. 159. 2009. pp.1682-1688.

[74] O. Wöhler, F. von Sturm, E. Wege, H. von Kienle, M. Voll, P. Kleinschmit. *En Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Ed.: W. Gerhartz). CHC, Weinheim, 1986, Vol. A5, pp. 95-163.

[75] E. Antolini. Carbon supports for low temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 88. 2009. pp. 1-24.

[76] J. Zheng, L. He, F. Chen, A. Wang, M. Xue, J. Feng. A facile general strategy for synthesis of palladium based bimetallic alloyed nanodendrites with enhanced electrocatalytic performance for methanol and ethylene glycol oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*. 2. 2014. pp. 12899-12906.

[77] Z. Qi, H. Geng, X. Wang, C. Zhao, H. Ji, C. Zhang, J. Xu, Z. Zhang. Novel crystalline PdNi alloy catalysts for methanol and ethanol electrooxidation in alkaline media, *Journal of Power Sources*. 196. 2011. pp. 5823-5828.

[78] M. Xu. Electrocatalytic performance of Pd-Ni nanowire arrays electrode for methanol electrooxidation in alkaline media, *Rare Metals*. 33. 2014. pp. 65-69.

[79] T. Ramulifho, K. I. Ozoemena, R. M. Modibedi, C. J. Jafta, M. K. Mathe. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol at palladium bimetallic nanocatalysts (PdSn and PdNi) supported on sulfonate functionalised multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 692. 2013. pp. 26-30.

[80] H. Van Dam, H. Van Bekkum. Preparation of platinum on activated carbon. *Journal of Catalysis*. 131. 1991. pp. 335-349.

[81] P. Gallezot, D. Richard, G. Bergeret. Low nuclearity platinum clusters supported on graphite. *ACS Symposium Series*. 437. 1990. pp. 150-159.

[82] L. S. Ott, R. G. Finke. Transition metal nanocluster stabilization for catalysis: A critical review of ranking methods and putative stabilizers. *Coordination Chemistry Reviews*. 251. 2007. pp. 1075-1100.

[83] R. Bresciani, S. Marzorati, A. Lascialfari, B. Sacchi, N. Santo, M. Longhi. Effects of catalyst aging on the growth morphology and oxygen reduction activity of nitrogen-doped carbon nanotubes. *Electrochemical Communications*. 51. 2015. pp. 27-32.

[84] J. Chen, X. Cui, W. Zheng. The role of trace Fe in Fe-N-doped amorphous carbon with excellent electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction, *Catalysis Communications*. 60. 2015. pp. 37-41.

[85] F. Meng, L. Li, Z. Wu, H. Zhong, J. Li, J. Yan. Facile preparation of N-doped carbon nanofiber aerogels from bacterial cellulose as an efficient oxygen reduction reaction electrocatalyst, *Chinese Journal of Catalysis*. 35. 2014. pp. 877-883.

[86] C. A. Bessel, K. Laubernds, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *The Journal of Physical Chemistry*. Vol 105. 2001. pp. 1115-1118.

[87] E. S. Steigerwalt, G. A. Deluga, D. E. Cliffler, C.M . Lukehart. A Pt-Ru/graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst. *The Journal of Physical Chemistry*. 105. 2001. pp. 8097-8101

[88] N. M. Rodriguez, A. Chambers, R. T. K. Baker. Catalytic engineering of carbon nanostructures. *Langmuir*. 11. 1995. pp. 3862-3866.

[89] Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, N. V. Shikina, A. S. Lisitsyn, L. B.

Okhlopkova, Ch. N. Barnakov, M. Sakashita, T. Iijima, K. Tadokoro. Development of active catalysts for low Pt loading cathodes or PEMFC by surface tailoring of nanocarbon materials. *Catalysis Today*. 102-103. 2005. pp. 58-66.

[90] M. Tsuji, M. Kubokawa, R. Yano, N. Miyamae, T. Tsuji, M.-S. Jun, S. Hong, S. Lim, S.-H. Yoon, I. Mochida. Fast preparation of PtRu catalysts supported on carbon nanofibers by the microwave-polyol method and their application to fuel cells. *Langmuir*. 23. 2007. pp. 387-390.

[91] Z. Liu, Z. Tian, S. Jiang. Synthesis and characterization of nafion-stabilized Pt nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*. 52. 2006. pp. 1213-1220.

[92] J. C. Calderón. Catalizadores para celdas de metanol directo. Tesis doctoral. Universidad de La Laguna. 2013.

[93] A. Rincón, M. C. Pérez, A. Cuesta, C. Gutiérrez. Dependence on the CO admission potential of the activation energy of the electrooxidation of adsorbed CO on Pt. *Electrochemical Communications*. 7. 2005. pp. 1027-1032.

[94] E. Herrero, J. M. Feliu, S. Blais, Z. Radovic-Hrapovic, G. Jerkiewicz. Temperature dependence of CO chemisorption and its oxidative desorption on the Pt(111) electrode. *Langmuir*. 16. 2000. pp. 4779-4783.

[95] A. Bard, L. Faulkner. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Nueva York, 2001.

[96] A. Bard, L. Faulkner. *Electrochemical methods*. J. Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1980.

[97] J. L. Cohen, D. J. Volpe, H. D. Abruña. Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 9. 2007. pp. 49-77.

[98] D. M. Drazic, V. Drazic. Nature of the rest potential of platinum electrodes in alkaline alcohol solutions. *Electrochimica Acta*. Vol11. 1966. pp. 1235-1241.

[99] D. Chu, S. Gilman. Methanol electrooxidation on unsupported Pt-Ru alloys at different temperatures. *Journal of Electrochemical Society*. 143. 1996. pp. 1685-1690.

[100] G. Tremiliosi-Filho, H. Kim, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, B. Grzybowska, P. Kulesza. Reactivity and activation parameters in methanol oxidation on platinum single crystal electrodes 'decorated' by ruthenium adlayers. *Journal of*

Electroanalytical Chemistry. 467. 1999. pp. 143-156.

[101] T. Madden, E. Stuve. Mechanisms of elevated temperature methanol electrooxidation and poisoning on Pt/C-Nafion catalyst layers. *Journal of Electrochemical Society*. 150. 2003. pp. 571-577.

[102] L. Calvillo, M. J. Lázaro, I. Suelves, Y. Echegoyen, E. G. Bordejé, R. Moliner. Study of the surface chemistry of modified carbon nanofibers by oxidation treatments in liquid phase. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 9. 2009. pp. 4164-4169.

[103] R. Moliner, I. Suelves, M. J. Lázaro, O. Moreno. Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: Influence of textural properties and surface chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*. 30. 2005. pp. 293-300.

[104] M. Ríos, J. C. Calderón, M. J. Nieto-Monge, J. I. Pardo, R. Moliner, M. J. Lázaro. A kinetic study about the CO and methanol electrochemical oxidation on Pd-Ni catalysts supported on different carbon materials. V Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, HYCELTECH. España, 05-08 2015.

[105] J. S. Dominguez. Celdas de combustible (I). *Anales de la mecánica y la electricidad*. LXXIX(II). 2002. pp. 14-18..

[106] H. A. Gasteiger, P. N. Ross Jr., E. J. Cairns. LEIS and AES on sputtered and annealed polycrystalline Pt-Ru bulk alloys. *Surface Science*. 293. 1993. pp. 67-80.

[107] R. Li, Z. Wei, T. Huang, A. Yu. Ultrasonic-assisted synthesis of Pd-Ni alloy catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid electrooxidation. *Electrochimica. Acta*. 56. 2011. pp. 6860-6865.

[108] W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Z. Zhou, G. Sun, Q. Xin. Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry B*. 107. 2003. pp. 6292-6299.

[109] K. Jeng, C. Chien, N. Hsu, S. Yen, S. Chiou, S. Lin, W.M. Huang. Performance of direct methanol fuel cell using carbon nanotube-supported Pt-Ru anode catalyst with controlled composition. *Journal of Power Sources*. 160. 2006. pp. 97-104.

[110] C. Jin, X. Sun, Z. Chen, R. Dong, Electrocatalytic activity of PdNi/C catalysts for allyl alcohol oxidation in alkaline solution. *Materials Chemistry and Physics*. 135. 2012. pp. 433-437.

[111] W. Li, Z. Chen, L. Xu, Y. Yan. A solution phase synthesis method to highly active Pt-Co/C electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*. 195. 2010. pp. 2534-2540.

[112] J. Chen, X. Cui, W. Zheng. The role of trace Fe in Fe-N-doped amorphous carbon with excellent electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction. *Catalysis Communications*. 60. 2015. pp. 37-41.

[113] L. Xiao, J. Lu, P. Liu, L. Zhuang, J. Yan, Y. Hu, B. Mao, C. Lin. Proton diffusion determination and dual structure model for nickel hydroxide based on potential step measurements on single spherical beads. *The Journal of Physical Chemistry*. 109. 2005. pp. 3860-3867.

[114] C. Wang, G. Gau, S. Gau, C. Tang, J. Bi. Preparation and characterization of nanosized nickel oxide. *Catalysis Letters*. 101. 2005. pp. 241-247.

[115] R. Pattabiraman. Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 153. 1997. pp. 9-20.

[116] D. Morales-Acosta, J. Ledesma-Garcia, L. A. Godinez, H. G. Rodríguez, L. Álvarez-Contreras, L. G. Arriaga. Development of Pd and Pd-Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *Journal of Power Sources*. 195. 2010. pp. 461-465.

[117] T. Chierchie, C. Mayer, W. J. Lorenz. Structural changes of surface oxide layers on palladium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 135. 1982. pp. 211-220.

[118] J. C. Calderón, G. García, L. Calvillo, J. L. Rodríguez, M. J. Lázaro, E. Pastor. Electrochemical oxidation of CO and methanol on Pt-Ru catalysts supported on carbon nanofibers: The influence of synthesis method. *Applied Catalysis B: Environmental*. 165. 2015. pp. 676-686.

[119] R. Gisbert, G. García, M. T. M. Koper. Oxidation of carbon monoxide on poly- oriented and single-crystalline platinum electrodes over a wide range of pH. *Electrochimica Acta*. 56. 2011. pp. 2443-2449.

[120] D. Papageorgopoulos, M. Keijzer, J. Veldhuis, F. de Bruijn. CO tolerance of Pd-rich platinum palladium carbon-supported electrocatalysts: Proton exchange membrane fuel cell applications. *Journal of the Electrochemical Society*. 149. 2002. pp. 1400-1404.

[121] E. Herrero, J. M. Feliu, S. Blais, Z. Radovic-Hrapovic, G. Jerkiewicz. Temperature dependence of CO chemisorption and its oxidative desorption on the Pt(111) electrode. *Langmuir*. 16. 2000. pp. 4779-4783.

[122] M. Abdel Rahim, B. Hanaa, R. Hassan, A. Hamid. A systematic study on the effect of OH^- and Ni^{2+} ions on the electro-catalytic oxidation of methanol at Ni-S-1 electrode. *Journal of Power Sources*. 154. 2006. pp. 59-65.

[123] I. Danaee, M. Jafarian, F. Forouzandeh, F. Gobal, M.G. Mahjani. Electrochemical impedance studies of methanol oxidation on GC/Ni and GC/NiCu electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34. 2009. pp. 859-869.

[124] F. Hu, Z. Wang, Y. Li, C. Li, X. Zhang, P. Shen. Improved performance of Pd electrocatalyst supported on ultrahigh surface area hollow carbon spheres for direct alcohol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 177. 2008. pp. 61-66.

[125] Y. Qin, H. Yang, X. Zhang, P. Li, X. Zhou, L. Niu, W. Yuan. Electrophoretic deposition of network-like carbon nanofibers as a palladium catalyst support for ethanol oxidation in alkaline media, *Carbon*. 48. 2010. pp. 3323-3329.

[126] M. Croci, C. Félix, G. Vandoni, W. Harbich, R. Monot. Measurement of macroscopic diffusion of CO on Pt(111) by thermal helium scattering. *Surface Science Letters*. 290. 1993. pp. 667-672.

[127] B. Poelsema, L. K. Verheij, G. Comsa. He-scattering investigation of CO migration on Pt(111). *Physical Review Letters*. 49. 1982. pp. 1731-1735.

[128] J. E. Reutt-Robey, D. J. Doren, Y. J. Chabal, S. B. Christman. CO diffusion on Pt(111) with time resolved infrared pulsed molecular beam methods: Critical tests and analysis. *The Journal of Chemical Physics*. 93. 1990. pp. 9113-9129.

[129] O. Guillén-Villafuerte, G. García, E. Guil-López, E. Nieto, J. L. Rodríguez, J. L. G. Fierro, E. Pastor. Carbon monoxide and methanol oxidations on Pt/X@MoO₃/C (X = Mo₂C, MoO₂, Mo⁰) electrodes at different temperatures. *Journal of Power Sources*. 231. 2013. pp. 163-172.

[130] A. V. Tripković, S. Štrbac, K. Dj. Popović. Effect of temperature on the methanol oxidation at supported Pt and PtRu catalysts in alkaline solution. *Electrochemistry Communications*. 5. 2003. pp. 484-490.