



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Azcapotzalco

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE
NANOESTRUCTURAS BASE PALADIO SOPORTADAS EN ÓXIDO DE GRAFENO,
PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO.**

IDÓNEA COMUNICACIÓN DE RESULTADOS

QUE PRESENTA

I.M. VÍCTOR ALBERTO MEDINA ROJANO

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

DIRECTORES:

DRA. MARÍA GUADALUPE MONTES DE OCA YEMHA

DR. MARIO ALBERTO ROMERO ROMO

**ÁREA INGENIERÍA DE MATERIALES, DEPARTAMENTO DE MATERIALES.
UAM-A.**

CIUDAD DE MÉXICO 2020



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Azcapotzalco

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE
NANOESTRUCTURAS BASE PALADIO SOPORTADAS EN ÓXIDO DE GRAFENO,
PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO.**

MEMORIA

**PRESENTADA EN LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA UNIDAD
AZCAPOTZALCO, PARA OPTAR AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS E
INGENIERÍA DE MATERIALES, POR I.M. VÍCTOR ALBERTO MEDINA ROJANO**

CIUDAD DE MÉXICO 2020

Dedicatoria

A Dios.

A mi familia.

A los profesores de la universidad.

A todo el personal que trabajo en la realización del trabajo.

A la gente que se cruzó en el camino.

Al esfuerzo y dedicación para continuar con mi vida académica.

Agradecimientos

Al cabo de finalizar un capítulo más de mi vida solo me queda voltear a la siguiente página y descubrir que nuevamente se encuentra en blanco.

En pocas líneas intentare de expresar mi mayor gratitud a aquellas personas que durante este periodo se hayan tomado el tiempo y la paciencia de apoyarme directa e indirectamente, durante todo este proceso de fabricación del grado de Maestro en Ciencias e Ingeniería de Materiales.

En primera instancia, un sincero agradecimiento a mi familia que me apoyado en cada decisión que hemos tomado.

A los directores de proyecto: Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha y Dr. Mario Alberto Romero Romo por su contribución al asesorar y revisar el trabajo durante la investigación.

A la Dra. Eva Chinarro Martín, por cobijarnos dentro de su grupo de investigación durante la estancia de investigación en el ICV-CSIC.

Al Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé por fomentar los conceptos de la electroquímica en nuestra formación profesional.

A los compañeros de Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM) por los momentos de recreación científica.

Al CONACyT por la beca otorgada para realizar los estudios de posgrado.

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad-Azcapotzalco por su programa de posgrado (Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales).

Al Área Ingeniería de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad-Azcapotzalco.

Al Instituto de Cerámica y Vidrio, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICV-CSIC), por la estancia de investigación efectuada en sus instalaciones.

I don't need easy.

I just need possible.

...

Courage doesn't mean you don't get afraid.

Courage means you don't let fear stop you.

...

B. H.

Índice

RESUMEN	18
ABSTRACT	19
CAPÍTULO I	20
INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN	20
1.1 INTRODUCCIÓN	20
1.2 JUSTIFICACIÓN	21
CAPÍTULO II	22
ESTADO DEL ARTE	22
2.1 PRINCIPIO Y FUNCIONAMIENTO DE LAS CSC	22
2.2 CLASIFICACIÓN DE LAS CSC	23
2.2.1 CC DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO	25
2.3 EFICIENCIA DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE	26
2.4 CELDAS DE LÍQUIDO DIRECTO	28
2.4.1 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FÓRMICO	29
2.4.1.1 MECANISMO DE OXIDACIÓN DEL ÁCIDO FÓRMICO	29
2.4.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO	32

2.4.2.1 CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO	33
2.5 ELECTROCATÁLISIS Y NANOMATERIALES	35
2.5.1 ELECTROCATALIZADORES EN LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE.....	36
2.5.2 FUNCIONAMIENTO DE LOS ELECTROCATALIZADORES.....	36
2.5.3 ELECTROCATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE ELECTROOXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO (REAF)	36
2.6 ELECTROCATALIZADORES BASE PALADIO.....	37
2.7 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES.....	38
2.7.1 SÍNTESIS DE IMPREGNACIÓN	41
2.7.2 SÍNTESIS DE COMBUSTIÓN.....	42
2.8 VARIABLES QUE INTERVIENEN EN LA SÍNTESIS	42
2.9 EFECTO DEL TAMAÑO, MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA CRISTALINA EN OXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO.....	43
CAPÍTULO III	44
GENERALIDADES DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN	44
3.1 HIPÓTESIS.....	44
3.2 OBJETIVO GENERAL	44
3.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	44
CAPÍTULO IV	45
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	45

4.1 SÍNTESIS DE NANOMATERIALES	45
4.1.1 MÉTODO DE IMPREGNACIÓN.....	45
4.1.2 MÉTODO DE COMBUSTIÓN	48
4.2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....	50
4.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	50
4.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	51
4.2.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍAS DISPERSAS DE RAYOS X (EDX)....	51
4.3 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS NANOMATERIALES	51
4.3.1 PROTOCOLO ELECTROQUÍMICO BÁSICO	51
4.3.2 PREPARACIÓN DE LAS TINTAS ELECTROQUÍMICAS	52
4.3.3 MODIFICACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO.....	53
4.4 ELECTROOXIDACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO	53
4.5 REACCIÓN DE ELECTROOXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO.....	53
4.6 REACCIÓN DE ELECTROOXIDACIÓN DE METANOL	54
CAPÍTULO V	55
ELECTROCATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE ELECTROOXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO.....	55
5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	55
5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSA DE RAYOS X (EDX).....	57

5.3 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS NANOMATERIALES EN MEDIO ÁCIDO	61
5.4 RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DE PALADIO	61
5.5 OXIDACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO	64
5.6 REACCIÓN DE ELECTRO-OXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO.....	66
5.7 CONCLUSIONES	79
CAPÍTULO VI.....	80
ELECTROCATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE ELECTROOXIDACIÓN DE METANOL	80
6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	80
6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSA DE RAYOS X (EDX).....	81
6.3 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS NANOMATERIALES EN MEDIO BÁSICO	87
6.3.1 ACTIVACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES.....	87
6.3.2 REACCIÓN DE ELECTROOXIDACIÓN DE METANOL.....	88
6.4 CONCLUSIONES	92
CONCLUSIONES.....	93
PERSPECTIVAS A FUTURO	94
BIBLIOGRAFÍA	95
ANEXO.....	100

Lista de Símbolos y abreviaturas

Platino (Pt).
Paladio (Pd).
Cobre (Cu).
Cobalto (Co).
Rodio (Rh).
Hidrógeno (H₂).
Monóxido de carbono (CO).
Nanopartículas (NPs).
Pd ETEK (Nanopartículas de Pd comercial).
Pd Aldrich (Nanopartículas de Pd comercial).
Velocidad de barrido (v , velocidad de barrido).
Celda de Combustible (CC).
Celdas de Combustible (CsC).
Ensamble membrana electrodo (MEA).
Hydrogen Evolution Reaction (HER).
CsC de alcohol directo (DAFCs, Direct Alcohol Fuel Cells).
CsC de membrana de intercambio protónico (PEMFCs, Polymeric Exchange Membrane Fuel Cells).
CsC alcalinas (AFCs, Alkaline Fuel Cells).
CsC de ácido fosfórico (PAFCs, Phosphoric Acid Fuel Cells).
CsC de carbonatos fundidos (MCFCs, Molten-Carbonate Fuel Cells).
CsC de óxido sólido (SOFCs, Solid Oxide Fuel Cells).
CsC de ácido fórmico (DFAFCs, Direct Formic Acid Fuel Cells).
CsC de metanol directo (DMFCs, Direct Methanol Fuel Cells).
CsC de etanol directo (DEFCs, Direct Ethanol Fuel Cells).
Voltamperometría cíclica (VC).
Cronoamperometría (CA).
Difracción de Rayos X (XRD, X-Ray Diffraction).
Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM, Transmission Electron Microscopy).
Reacción electrooxidación de ácido fórmico (REAF).
Densidad de corriente en estado estacionario (j_{ss})
Dióxido de carbono (CO₂).
Grupos hidroxilos (OH_{ads}).
Ácido fórmico (HCOOH).
Ácido perclórico (HClO₄).
Hidróxido de potasio (KOH).

Metanol (CH_3OH)
Electrodo de trabajo (ET).
Electrodo de referencia (ER).
Contra electrodo (CE).

Índice de figuras

Figura.

1. Esquema de una Celda de Combustible Simple.
2. Mecanismo dual de la vía indirecta.
3. Diagrama energético de reacción de los catalizadores.
4. Representación de los métodos para preparar NPs metálicas.
5. Precursores metálicos en disolución a) Pd, b) Co, c) Cu y d) Rh.
6. Aplicación los precursores metálicos al GO, dentro del baño de ultrasonido.
7. Fotografía de la dispersión de los precursores metálicos y el óxido de grafeno en disolución haciendo uso del baño de ultrasonido.
8. Medición de pH empleando NaOH.
9. Agitación de los precursores metálicos y GO en disolución.
10. Borohidruro de sodio para reducir los precursores metálicos.
11. Lavado y filtrado de los electrocatalizadores obtenidos durante la síntesis.
12. Electrocatalizadores Pd-M obtenidos por el método de impregnación.
13. Reactor empleado para contener la mezcla de los reactivos.
14. Reactor para la síntesis de combustión con los reactivos precursores de los electrocatalizadores y urea.
15. Reactor para la síntesis de combustión con los productos en enfriamiento.
16. Tamiz, tamizado y electrocatalizador.
17. Electrocatalizadores obtenidos por el método de combustión.
18. Arreglo experimental de la celda electroquímica de tres electrodos con burbujeador de nitrógeno.
19. a) XRD de las nanoestructuras sintetizadas por el método de impregnación y cartas cristalográficas de los metales presentes, b) acercamiento del pico de mayor intensidad y cartas cristalográficas de los metales presentes.
20. Tamaño de cristalito de las nanoestructuras sintetizadas por el método de impregnación.
21. Nanoestructuras de Pd/GO, obtenidas por el método de impregnación.
22. Nanoestructuras de PdCu/GO, obtenidas por el método de impregnación.
23. Nanoestructuras de PdCo/GO, obtenidas por el método de impregnación.

24. Nanoestructuras de PdRh/GO, obtenidas por el método de impregnación.
25. Análisis elemental de los electrocatalizadores empleando EDX, obtenidas por el método de impregnación.
26. Voltamperometría cíclica (VC) de las nanoestructuras en una disolución 0.1 M de HClO₄, a una velocidad de barrido (v) 50 mVs⁻¹.
27. VC para la oxidación de CO para Pd y Pd-M soportados en óxido de grafeno en 0.1 M de HClO₄ a 20 mVs⁻¹.
28. VC de la electrooxidación de ácido fórmico en 0.1 M de HClO₄ + 1.0 M de HCOOH, a 20 mVs⁻¹.
29. a) Familia de transitorios potenciosáticos de densidad de corriente a 0.2 V, en 0.1 M de HClO₄ +1.0 M de HCOOH. b) Densidades de corriente a 1800 s para los diferentes electrocatalizadores.
30. a) Familia de transitorios potenciosáticos de densidad de corriente a 0.4 V, a las mismas condiciones que la Figura 29. b) Densidades de corriente a 1800 s para los diferentes electrocatalizadores.
31. a) Familia de transitorios potenciosáticos de densidad de corriente a 0.6 V, a las mismas condiciones que la Figura 29. b) Densidades de corriente a 1800 s para los diferentes electrocatalizadores.
32. Voltamperometría cíclica (VC) de las nanoestructuras en una disolución 0.1 M de HClO₄, a una velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹.
33. VC para la oxidación de CO para Pd y Pd-M soportados en óxido de grafeno en 0.1 M de HClO₄ a 20 mVs⁻¹.
34. VC de la electrooxidación de ácido fórmico en 0.1 M de HClO₄ + 1.0 M de HCOOH, a 20 mVs⁻¹.
35. a) Familia de transitorios potenciosáticos de densidad de corriente a 0.2 V, en 0.1 M de HClO₄ +1.0 M de HCOOH. b) Densidades de corriente a 1800 s para los diferentes electrocatalizadores.
36. a) Familia de transitorios potenciosáticos de densidad de corriente a 0.4 V, en 0.1 M de HClO₄ +1.0 M de HCOOH. b) Densidades de corriente a 1800 s para los diferentes electrocatalizadores.
37. XRD de las nanoestructuras Pd, PdCu, PdCo y PdCuCo.
38. Nanoestructuras de Pd, obtenidas por el método de combustión.
39. Nanoestructuras de Cu, obtenidas por el método de combustión.
40. Nanoestructuras de Co, obtenidas por el método de combustión.
41. Nanoestructuras de PdCu, obtenidas por el método de combustión.
42. Nanoestructuras de PdCo, obtenidas por el método de combustión.
43. Nanoestructuras de PdCuCo, obtenidas por el método de combustión.
44. Análisis elemental de los electrocatalizadores empleando EDX, obtenidas por el método de combustión.

45. Voltamperometrías cíclicas de las nanoestructuras sintetizadas por el método de combustión. En una disolución 1.0 M de KOH, a 20 mVs^{-1} .
46. VC de la electrooxidación de metanol en 1.0 M de KOH + 2.0 M CH_3OH , a 20 mVs^{-1} .
47. Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente a un potencial de -0.12 V , a 1.0 M KOH + 2.0 M CH_3OH durante 1800 segundos.
48. Densidades de corriente en estado estacionario a 1800 s para los diferentes electrocatalizadores, a los potenciales de -0.12 , -0.14 y -0.16 V .

Índice de tablas

Tabla.

1. Comparación de tecnologías en celdas de combustible.
2. Eficiencia eléctrica.
3. Algunos combustibles para las DAFC.
4. Comparación general entre celdas de combustible acida y alcalina.
5. Comparación de la actividad catalítica usando la densidad de corriente anódica en estado estacionario para la REAF en diferentes electrodos modificados por electrocatalizadores base paladio.
6. Precursores de los electrocatalizadores metálicos marca Sigma-Aldrich para la síntesis por combustión.
7. Área electroactiva de los electrocatalizadores obtenida con la VC de la oxidación de CO
8. Densidad de corriente en estado estacionario (Acm^{-2}) para la REAF a 1800 segundos para los potenciales de 0.2, 0.4 y 0.6 V de los distintos electrocatalizadores Pd y Pd-M.
9. Densidad de corriente en estado estacionario (Acm^{-2}) para la REAF a 1800 segundos para los potenciales de 0.2 y 0.4 V de los distintos electrocatalizadores Pd y Pd-M.
10. Comparativo de la densidad de corriente en estado estacionario (Acm^{-2}) para la REAF a 1800 segundos para los potenciales de 0.2, 0.4 y 0.6 V de los distintos electrocatalizadores.
11. Actividad másica ($A g^{-1}$) para la REM después de 1800 segundos a los potenciales de -0.12, -0.14 y -0.16 V de los distintos electrocatalizadores Pd y Pd-M.

Resumen

En el presente trabajo de investigación, se evaluó la actividad electrocatalítica de nanoestructuras base paladio soportadas en óxido de grafeno (GO), para la reacción de electrooxidación del ácido fórmico (REAF) y metanol (REM), las cuales tiene aplicación en las celdas de combustible (CsC). Las CsC son una opción de generación de energía limpia, eficiente, confiable y de alta eficiencia (40-70%) en comparación con el motor de combustión interna.

Actualmente, estos dispositivos electroquímicos tienen presencia en sinnúmero de países, los esfuerzos de infraestructura e investigaciones están enfocados a la obtención de los electrocatalizadores presentes en el dispositivo de ensamblaje de la mono celda ya que se busca garantizar, los tiempos largos de vida útil y bajo costo. La innovación de nuevos compuestos sintetizados a nivel nanométrico con aplicaciones en la generación de energía como una fuente alternativa a los combustibles de origen fósil representa un progreso notable en la tecnología de las CsC.

En esta investigación, los nanomateriales fueron sintetizados por el método de impregnación y combustión, empleando Pd y un metal de transición, 10% Pd y 10% M, donde M representa el metal utilizado (Co, Cu o Rh). En una constitución del 20% de los metales y 80% GO como material de soporte.

Con el control de los precursores de los metales, el agente reductor y los parámetros de la síntesis se logró evaluar la actividad electrocatalítica para la REAF, a través de la densidad de corriente en estado estacionario. Las nanoestructuras de PdCu/GO y PdCo/GO con una proporción de 1:1 sintetizadas con el método de combustión presentaron la mayor actividad electrocatalítica para la REAF y REM en relación con los demás electrocatalizadores sintetizados y el electrocatalizador comercial.

Abstract

This research evaluated the electrocatalytic activity of palladium-based nanostructures supported on graphene oxide, GO, for the formic acid (FAER) and methanol electro-oxidation reactions (MER), both of which are relevant to applications in fuel cells (FCs). The latter is a sustainable alternative for, clean energy generation, efficient, dependable at usually greater efficiencies (40-70%) compared with internal combustion fossil fuel burning engines.

Presently, such electrochemical devices have gained significant attention almost worldwide as can be gathered from numerous research reports and papers, which indicate that considerable financing and infrastructure have been dedicated, although large fractions of them are devoted to development and testing of the electrocatalysts that are the core of the electrochemical devices serving widespread energy-consuming clientele. Naturally, the FCs will need to warrant prolonged service times at the lowest cost possible. Innovation in this field of science and engineering addresses the synthesis of nanometric materials capable of impelling the electrochemical reactions that sustain the fundamental redox reactions on which this technology rests.

This investigation focused on the nanomaterial synthesis through the impregnation and combustion methods, using Pd and another transition metal, as in 10% Pd and 10% M, where the capital letter refers to the metal used (Co, Cu or Rh). The proportions used to form the electrocatalysts were 20% alloyed nanoparticles, and 80% GO as support material.

Controlling the amounts of metals precursor and reducing agent aided in the electrocatalytic activity evaluation of FAER and MER, through the steady-state current density. PdCu/GO, and PdCo/GO nanostructures in 1:1 ratio that were synthesized with combustion method exhibited the largest electrocatalytic activity for FAER and MER respect to the other synthesized electrocatalysts and commercial electrocatalyst.

Capítulo I

Introducción y Justificación

1.1 Introducción

La incorporación de la Nanociencia y Nanotecnología en el crecimiento de un país es la oportunidad de desarrollo económico, político y social en relación con los demás países que han adoptado la tendencia a apoyar el ámbito científico y tecnológico haciendo uso de estas técnicas en su vida cotidiana, ya que estos principales enfoques mejoran las vías de desarrollo.

Actualmente, los desarrollos más importantes en el sector energético han sido dirigidos a las tecnologías de celdas de combustible (CsC), considerado un medio sustentable para la producción de energía limpia.

Técnicamente, las CsC son dispositivos electroquímicos que, en presencia de un electrocatalizador, convierten directamente y de manera continua, la energía química de un combustible en energía eléctrica mediante un proceso que aprovecha la entalpía libre interna del combustible a temperatura de operación. Las CsC presentan un rendimiento elevado, con eficiencias que oscilan entre 60-70 % en promedio. La conversión electroquímica asegura un elevado rendimiento en el proceso de transformación energética.

Las CsC actualmente son una opción de energía limpia, sin ruido, confiable y de alta eficiencia. Estos dispositivos electroquímicos tienen una mayor repercusión en países desarrollados y las investigaciones son enfocadas a la obtención de los electrocatalizadores eficientes, con tiempos de vida largos y de bajo costo. Dentro de este contexto, las nanoestructuras metálicas juegan un papel importante, porque presentan una actividad electrocatalítica alta para la electrooxidación de moléculas orgánicas y la oxidación de hidrógeno, las cuales son procesos clave en la tecnología de CC. La innovación de compuestos nuevos sintetizados a nivel nanométrico con aplicaciones en la generación de energía como una fuente alterna a los combustibles fósiles representa un progreso notable en la tecnología actual y un ámbito de responsabilidad social a nivel mundial.

1.2 Justificación

Las CsC que trabajan con hidrógeno presentan desventajas como: la generación, almacenamiento y distribución del hidrógeno; principalmente, cuando se considera su aplicación en medios de transporte, como vehículos. Actualmente, el incremento en el nivel de vida de la población ha generado un aumento persistente de la demanda energética, bajo este contexto el uso de las energías limpias aparece como una opción de alta calidad que contribuye a mitigar las emisiones de gases efecto invernadero y las graves consecuencias del cambio climático provenientes del uso de energéticos fósiles.

Las CsC de ácido fórmico directo (DFAFCs) son reconocidas ampliamente como dispositivos atractivos para la obtención de energía eléctrica directamente de la combustión de un producto químico y parecen ser capaces de ser utilizados en una amplia gama de aplicaciones. Un reto en el desarrollo de la tecnología de las DFAFCs es la necesidad de preparar electrocatalizadores con propiedades atractivas para ser comercializadas.

Uno de los electrocatalizadores más conocido para la oxidación de moléculas orgánicas a bajas temperaturas es el Pt, sin embargo, su costo y la tendencia de ser envenenado rápidamente en su superficie por especies fuertemente adsorbidas, como el monóxido de carbono trae como consecuencia la búsqueda de un electrocatalizador con bajos contenidos de Pt o con otro metal como el Pd.

Además, los electrocatalizadores a base de Pd presentan mayor actividad electrocatalítica que los materiales de Pt para la REAF, lo cual hace al Pd, una opción y sobresaliente en esta aplicación. Considerando costos del electrocatalizador y disminución de la carga de Pd, se piensa en metales como Co y Cu. Para la generación de electrocatalizadores completamente diferentes a los ya existentes, se propone Rh. El presente trabajo permitió evaluar electrocatalizadores base Pd soportados en óxido de grafeno para ser empleados en DFAFCs como una forma de generación de energía renovable, limpia y eficiente.

Capítulo II

Estado del Arte

2.1 Principio y funcionamiento de las CsC

La primera celda de combustible (CC) fue construida en 1839 por Sir William Grove, un juez y científico galés que demostró que la combinación de hidrógeno y oxígeno generaba electricidad además de agua y calor. El verdadero interés en una CC como un generador práctico se manifestó hacia los comienzos de los años sesenta de nuestro siglo, cuando el programa espacial de los Estados Unidos seleccionó para sus fines a la CC para proporcionar electricidad y agua a las naves espaciales Gemini y Apollo. Hoy en día, la aplicación espacial ya no es la única de tipo práctico, puesto que las CsC están atravesando por un gran momento, al haber alcanzado una etapa tecnológica que les permite estar en posición de competir cada día más con las tecnologías convencionales de generación eléctrica, ofreciendo enormes ventajas sobre ellas¹. Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que está conformado de un arreglo de dos electrodos (un ánodo y un cátodo), orientados en dirección a un pequeño ensamblaje de un electrocatalizador adherido a una membrana de intercambio protónico o de iones hidroxilo: dicho arreglo es conocido como ensamble membrana electrodo (MEA), un circuito eléctrico externo, y todo el arreglo en presencia de un electrolito. La función principal de este dispositivo es la conversión de una reacción química en energía eléctrica. El electrocatalizador aumenta la velocidad de esta reacción sin alterarse e intervenir en los productos de reacción².

Particularmente esto se efectúa en cada elemento que lo constituye; en el caso del ánodo, se produce la reacción de oxidación del combustible suministrado, la cual libera electrones que viajan por un circuito externo y los iones resultantes de la oxidación (protones) se mueven a través del electrolito para llegar al cátodo, lugar en el que se produce la reacción de reducción del comburente (oxígeno). Por otra parte, el oxígeno se reduce, de manera que gana los electrones obtenidos en el ánodo y se combina con los cationes correspondientes para formar como producto resultante vapor de agua³⁻⁵, la Figura 1, muestra una celda de combustible de membrana de intercambio

protónico, donde ocurren las reacciones de oxidación y reducción en los electrodos.

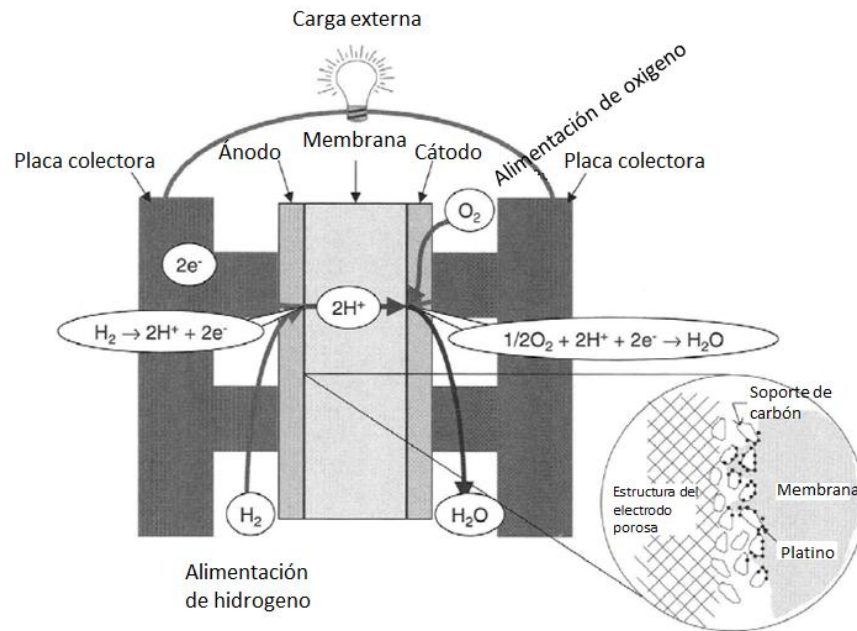


Figura 1. Esquema de una Celda de Combustible de Intercambio Protónico⁶.

2.2 Clasificación de las CsC

Las CsC son en realidad una familia de tecnologías que usan diferentes electrolitos y que operan a diferentes temperaturas. Por ello se habla de CsC de alta temperatura, las cuales operan a temperaturas mayores a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y las de baja temperatura, cuya operación llega sólo hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$. Una diferencia derivada de la temperatura de operación es el empleo de diferentes materiales, principalmente electrolitos, porque a temperaturas elevadas debe utilizarse electrolitos no acuosos. La clasificación de alta y baja temperatura es quizá la más adecuada, debido a las aplicaciones de las CsC. En general, las CsC de alta temperatura tienen como objetivo principal la generación de energía eléctrica para una potencia mayor a 1 MW, mientras que las CsC de baja temperatura se están diseñando para salidas menores a 1 MW. La razón principal por la que las CsC de alta temperatura están diseñadas para aplicaciones de generación de alta potencia es su mayor eficiencia, comparada con las de baja temperatura. Ello se debe parcialmente a que las reacciones de oxidación y de reducción no requieren de materiales electrocatalizadores, porque ocurren con mayor facilidad. Los electrocatalizadores son necesarios

cuando las reacciones ocurren a baja temperatura y generalmente son materiales costosos basados en metales nobles como el platino.

El Departamento de Energía, Eficiencia Energética y Energía Renovable de los E.U. (*U.S. Office of Energy Efficiency and Renewable Energy*) clasifica los distintos tipos de CsC enunciados a continuación:

- ♠ CsC de membrana de intercambio protónico (PEMFCs).
- ♠ CsC de alcohol directo (DAFCs).
- ♠ CsC alcalina (AFCs).
- ♠ CsC de ácido fosfórico (PAFCs).
- ♠ CsC de carbonato fundido (MCFCs).
- ♠ CsC de óxido sólido (SOFCs).

CsC de ácido fosfórico. Este tipo es el más desarrollado comercialmente se genera la electricidad utilizando gas natural como combustible y genera una eficiencia de 40 % y cerca del 85 % si el vapor que produce se emplea en cogeneración. Hace uso de un electrólito corrosivo como el ácido fosfórico y potencialmente peligroso de manejar por lo que tiende a restar la preferencia sobre este tipo de CC por parte de los usuarios.

CsC de carbonatos fundidos. Utilizan sales fundidas como electrólito y prometen altas eficiencias combustible y electricidad, así como la habilidad para consumir combustibles base carbón, incluyendo CO y biocombustibles. Esta CC opera a temperaturas del orden de 650 °C y permite la reformación del combustible (extracción del hidrógeno contenido en hidrocarburos) dentro de la propia celda, además de que no necesita electrocatalizadores de metales nobles.

CsC de óxido sólido. Altamente prometedora por sus bajos costos de fabricación y su capacidad de operar a costos competitivos (principalmente en unidades pequeñas). Este tipo de CC no utiliza electrólitos corrosivos sino electrólitos en estado sólido, principalmente un cerámico, en algunos casos zirconia estabilizada de itria, permitiendo que la temperatura de operación alcance 1000 °C. Las eficiencias de generación de potencia pueden alcanzar 60 % sin cogeneración, al tiempo que la cinética de reacción en estas CsC es rápida y no requiere reposición de CO₂ en el cátodo.

En la Tabla 1, se comparan algunas CsC con sus principales propiedades, donde se están aplicando, sus ventajas y desventajas.

Tabla 1. Comparación de tecnologías en celdas de combustible^{6, 7}.

Tipo de celda de combustible	Electrolito	Tamaño típico de pila	Combustible	Aplicación	Ventajas	Desventajas
Membrana de intercambio polimérico (PEM)	Polímero sólido (Nafion)	<1- 100 kW	H ₂	Carga de respaldo, carga portátil, generación distribuida, transportación, vehículos especiales	Electrolito sólido, baja temperatura, inicio rápido	Catalizadores caros, sensible a impurezas de combustible, calor residual
Alcalina (AFC)	Hidróxido de potasio en solución acuosa	10 - 100 kW	H ₂ , (Tolera CO ₂)	Militar, espacial	Reacción catódica rápida, componentes de bajo coste	Sensible a CO ₂ en combustible y aire, manejo de electrolito
Acido Fosfórico (PAFC)	Acido fosfórico	400 kW, 100 kW módulo	H ₂ , (Tolera CO ₂)	Generación distribuida	Alta temperatura, tolerancia de impureza en el combustible	Catalizador de Pt, largo tiempo de arranque, baja corriente y potencia
Carbonato fundido (MCFC)	Solución de carbonato de litio, sodio y/o potasio	300 kW - 3 MW, 300 kW módulo	H ₂ , CO, CH ₄ , (Tolera CO ₂)	Unidad eléctrica, generación distribuida	Alta eficiencia, flexibilidad de combustible, uso de distintos catalizadores, adecuado para CHP	Corrosión a alta temperatura y descomposición de componentes celulares, largo tiempo de arranque, baja densidad de potencia
Oxido Sólido (SOFC)	Zirconia estabilizada con Itria	1 kW - 2 MW	H ₂ , CO, CH ₄ , (Tolera CO ₂)	Carga de respaldo, unidad eléctrica, generación distribuida	Alta eficiencia, flexibilidad de combustible, uso de distintos catalizadores, adecuado para CHP y CHHP	Alta temperatura, largo tiempo de arranque y límites

2.2.1 CC de membrana de intercambio protónico

Estas CsC utilizan como electrolito una membrana polimérica conductora de protones. Dicha membrana se encuentra entre dos electrodos porosos impregnados en el lado de la membrana con un electrocatalizador (usualmente Pt) y un material hidrofóbico del otro lado. Operan a temperaturas relativamente bajas (80 °C), tienen una densidad de potencia alta, pueden variar sus condiciones de salida rápidamente para satisfacer cambios en la demanda de potencia y son adecuadas para aplicaciones donde se requiere una demanda inicial alta. El único líquido que maneja las PEMFCs es agua, por lo que los efectos por corrosión son mínimos. La presente tecnología permite fabricarlas en un modo compacto, tal que una CC generen varios mA de corriente por centímetro cuadrado, esto es, densidades de corriente superiores a los otros tipos de CsC. Desarrollos recientes evitan que el combustible tenga que ser presurizado para aumentar la eficiencia del sistema y que el manejo del agua sea controlado para evitar la “inundación” de los electrodos porosos empleados manteniendo, al mismo tiempo, la necesaria humedad en la membrana para que ésta pueda conducir iónicamente las cargas positivas provenientes del ánodo. Presiones actuales de operación se encuentran alrededor de valores de 30 psi en potencias de hasta 290 kW. Sin embargo,

colectores adecuados de corriente y estructuras soporte pueden llevar a las PEMFCs a presiones de operación hasta de 3000 psi, lo cual incrementa principalmente el potencial de la CC y la densidad de corriente. En general, el desempeño de las PEMFCs es variado, porque éste depende de la presión, temperatura y calidad de los gases, entre otros parámetros. El desempeño actual de las PEMFCs está representado por resultados del Laboratorio Nacional de Los Álamos, Estados Unidos, en donde se han mostrado valores de 0.78 V por celda a corrientes de 200 mA cm^{-2} , presiones de 3 atm de H_2 y 5 atm de aire, usando cargas de Pt de 0.4 mg cm^{-2} . Este tipo de PEMFC produce calor útil que no se utiliza en generación, pero que se aprovecha en sistemas de calefacción y agua caliente, por ejemplo, para aplicaciones residenciales y de oficina⁵⁻⁷.

2.3 Eficiencia de una celda de combustible

Las CsC operan a diferentes temperaturas, en particular las CsC de alta temperatura operan arriba de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y de baja temperatura su límite es $200 \text{ }^\circ\text{C}$. El principal objetivo de las CsC de alta temperatura es la generación de energía eléctrica para una alta potencia, mayor de 1 MW. Mientras que las CsC de baja temperatura son diseñadas para salidas menores de 1 MW. En comparación las CsC de alta temperatura presentan mayor eficiencia que las de baja temperatura.

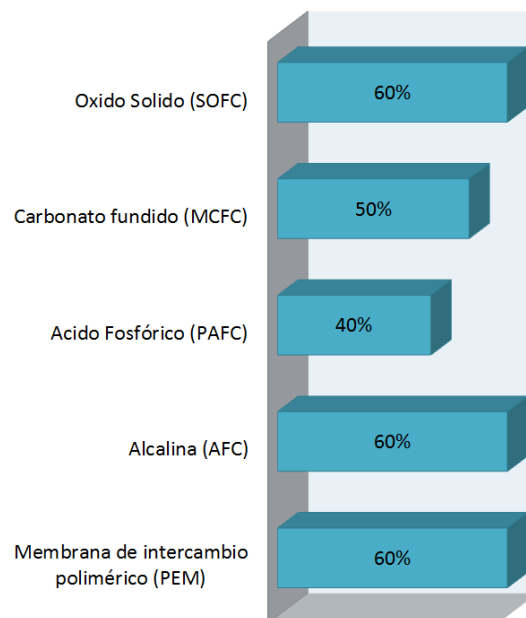
Los beneficios de la tecnología de CsC en aplicación, alcanzan eficiencias entre 40 a 80 %, con la particularidad de tener un arreglo modular y compacto sus intervalos van desde 1 W hasta 600 MW.

En la Tabla 2, se observa la relación que existe entre la temperatura de trabajo, intervalo de operación y la eficiencia alcanzada en operación de los distintos tipos de CsC. Las eficiencias alcanzadas por los distintos tipos de CsC están relacionadas principalmente al diseño de la celda, los electrodos usados, portador de carga, electrolito, combustible empleado como fuente oxidante y reductora.

Tabla 2. Eficiencia eléctrica de las CsC con diferentes electrolitos, portadores de carga, temperaturas de operación y potenciales de la CC^{6, 7}.

Tipo de celda de combustible	Electrolito	Portador de carga	Temperatura de operación	Tamaño típico de pila	Eficiencia
Membrana de intercambio polimérico (PEM)	Polímero solido (Nafion)	H ⁺	50 - 100°C	<1- 100 kW	60% Transportación, 35% Estacionaria
Alcalina (AFC)	Hidróxido de potasio en solución acuosa	OH ⁺	90 - 100°C	10 - 100 kW	60%
Acido Fosfórico (PAFC)	Acido fosfórico	H ⁺	150 - 200°C	400 kW, 100 kW módulo	40%
Carbonato fundido (MCFC)	Solución de carbonato de litio, sodio y/o potasio	CO ₃ ²⁻	600 - 700°C	300 kW - 3 MW, 300 kW módulo	45 - 50%
Oxido Solido (SOFC)	Zirconia estabilizada con Itria	O ²⁻	700 - 1000°C	1 kW - 2 MW	60%

Eficiencia Eléctrica (Sistema)



2.4 Celdas de líquido directo

Dentro del ascenso y desarrollo de las DAFCs, se ha hecho uso de combustibles en forma líquida y vapor. Las PEM han trabajado con electrolitos líquidos para distintas aplicaciones en las CsC. Los líquidos empleados van desde Etanol, Metanol, Ácido fórmico, 2-Propanol, Hidracina, Dimetiléter, Etilenglicol, por mencionar algunos, los cuales se oxidan en el compartimiento del ánodo.

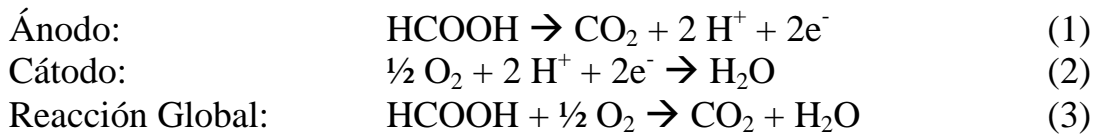
Sin embargo, los principales obstáculos han frenado el desarrollo y las aplicaciones para las DAFCs, van desde el cruce del alcohol desde el ánodo al cátodo que limita el rendimiento de la celda debido al potencial mixto causado por la oxidación del combustible en el cátodo, la actividad relativamente baja y los mecanismos de reacción complejos en la gran mayoría de los alcoholes empleados⁸⁻¹¹. En la Tabla 3, se muestran las reacciones que ocurren el ánodo y cátodo de diferentes CsC. También, se colocan los valores de energía libre de Gibbs y la diferencia de potencial estándar.

Tabla 3. Algunos combustibles para las DAFC⁹.

Combustible	Reacciones	$-\Delta G^0$ (kJmol ⁻¹)	Potencial estándar, E ⁰
Hidrogeno	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	0	0.000 V
	$2H^+ + 2e^- + (1/2)O_2 \rightarrow H_2O_{(l)}$		1.229 V
	$H_2 + (1/2)O_2 \rightarrow H_2O$	237.1	1.229 V
Metanol	$CH_3OH_{(l)} + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	9.3	0.016 V
	$6H^+ + 6e^- + (3/2)O_2 \rightarrow 3H_2O_{(l)}$		1.229 V
	$CH_3OH_{(l)} + (3/2)O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(l)}$	702	1.213 V
Etanol	$C_2H_5OH_{(l)} + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$	97.3	0.084 V
	$12H^+ + 12e^- + 3O_2 \rightarrow 6H_2O_{(l)}$		1.229 V
	$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O_{(l)}$	1325	1.145 V
Acido Fórmico	$HCOOH_{(l)} \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	-33	-0.171 V
	$2H^+ + 2e^- + (1/2)O_2 \rightarrow H_2O_{(l)}$		1.229 V
	$HCOOH_{(l)} + (1/2)O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O_{(l)}$	270	1.400 V
2 Propanol	$C_3H_7OH_{(l)} + 5H_2O \rightarrow 3CO_2 + 18H^+ + 18e^-$	186.3	0.107 V
	$18H^+ + 18e^- + (9/2)O_2 \rightarrow 9H_2O_{(l)}$		1.229 V
	$C_3H_7OH_{(l)} + (9/2)O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O_{(l)}$	1948	1.122 V
Hidracina	$N_2H_4_{(l)} \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4e^-$	-149.2	-0.386 V
	$4H^+ + 4e^- + O_2 \rightarrow 2H_2O_{(l)}$		1.229 V
	$N_2H_4_{(l)} + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O_{(l)}$	623.4	1.615 V
Dimetiléter	$(CH_3)_2O_{(g)} + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$	35.4	0.031 V
	$12H^+ + 12e^- + 3O_2 \rightarrow 6H_2O_{(l)}$		1.229 V
	$(CH_3)_2O_{(g)} + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O_{(l)}$	1387.2	1.198 V
Etilenglicol	$C_2H_6O_2_{(l)} + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 10H^+ + 10e^-$	8.78	0.009 V
	$10H^+ + 10e^- + 5/2O_2 \rightarrow 5H_2O_{(l)}$		1.229 V
	$C_2H_6O_2_{(l)} + 5/2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O_{(l)}$	1176.7	1.220 V

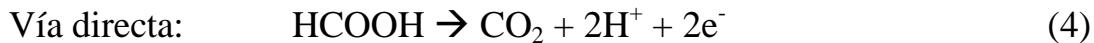
2.4.1 Celda de combustible de ácido fórmico

El ácido fórmico es un combustible líquido a temperatura ambiente considerado como electrolito fuerte, presenta una toxicidad reducida. La REAF es de gran interés para su estudio ya que presenta la ventaja de efectuarse con una cinética de reacción rápida y la disminución del cruzamiento de combustible a través de la MEA. En las reacciones 1 y 2 se presentan la oxidación y reducción que ocurren en la DFAFCs, teniendo como reacción global (ver la reacción 3), ácido fórmico y oxígeno forman dióxido de carbono y vapor de agua.



2.4.1.1 Mecanismo de oxidación del ácido fórmico

Las DFAFCs reaccionan con platino principalmente como catalizador. Se considera un mecanismo de reacción de dos vías, una vía directa (deshidrogenación, reacción 4) y otra indirecta (deshidratación, reacción 5). En la deshidrogenación no se produce monóxido de carbono (CO) como producto de reacción intermedia. La reacción de deshidrogenación produce directamente dióxido de carbono (CO₂).



Una de las desventajas que tiene el Pt como catalizador, es el envenenamiento por CO ya que este se adsorbe en la superficie de los catalizadores bloqueando los sitios catalíticos activos (deshidratación).

Vía indirecta:

La vía indirecta presenta un mecanismo dual hasta la presencia de CO₂, como se muestra en la reacción (5).

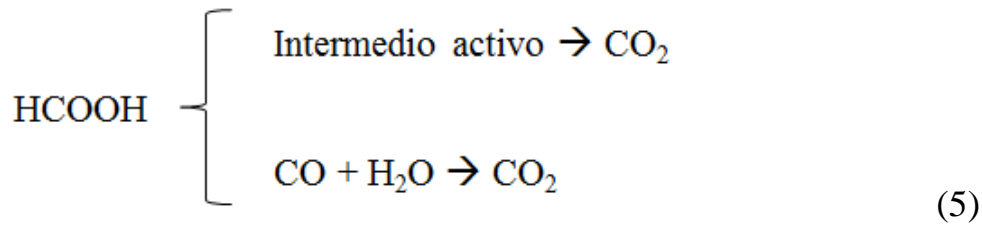


Figura 2. Mecanismo dual de la vía indirecta.

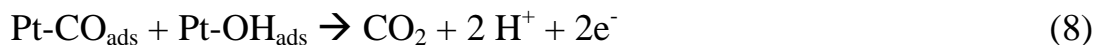
El mecanismo de reacción de monóxido de carbono y agua para formar dióxido de carbono ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2$) inicia con la reacción del ácido fórmico en la superficie de platino ($\text{HCOOH} + \text{Pt}^\circ$), como se muestra en la reacción (6), donde el producto formado es monóxido de carbono adsorbido en platino y vapor de agua, en esta reacción se envenena el electrocatalizador de Pt.



Para oxidar el CO_{ads} es necesario tener presentes las especies de grupos hidroxilos OH_{ads} a partir de moléculas de agua, como se muestra en la reacción (7), donde los electrocatalizadores de platino reaccionan con agua para tener sobre la superficie de platino iones hidroxilo adsorbidos, protones y electrones.



Una vez formadas las especies OH_{ads} reaccionan con las especies CO_{ads} , se completa la oxidación hasta obtener el CO_2 (reacción 8), donde la superficie de platino con monóxido de carbono e iones hidroxilo forman el producto con protones y electrones.



La ruta del intermediario activo, algunos autores han propuesto la presencia de especies como: formiatos (HCOO_{ads}). Como se muestra en la reacción 9.



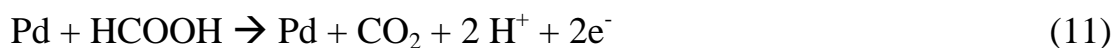
Una vez adsorbidos procede la formación del CO_2 , como se observa en la reacción 10.



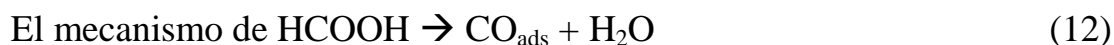
Este problema se puede erradicar al sustituir el catalizador de Pt por Pd^{12, 13}.

Para el caso de utilizar Pd como electrocatalizador los mecanismos de la REAF avanzan principalmente por la vía directa^{14, 15}, como se muestra en las reacciones 11-15.

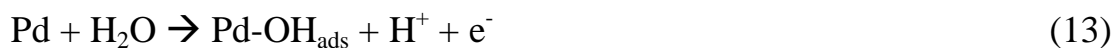
La vía directa es la Deshidrogenación, que se muestra en la reacción 11. Pd reacciona con ácido fórmico para formar dióxido de carbono, protones y electrones, cuando la reacción ocurre en medio ácido como electrolito soporte.



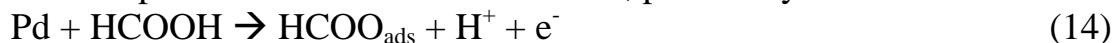
La vía indirecta es Rehidratación, donde existe la formación de monóxido de carbono adsorbido y vapor de agua, como existe la formación de intermediario de reacción se conoce como vía indirecta, como se muestra en la reacción (12).



Da inicio con la reacción de Pd con HCOOH para formar superficies de paladio con iones hidroxilos adsorbidos, protones y electrones. Para poder oxidar el CO_{ads} es necesaria la presencia de las especies de OH_{ads}, los cuales proviene de las moléculas de agua, ver la reacción (13).



Existe la formación de formiatos (HCOO_{ads}) previas a la formación de CO₂, como se muestra en la reacción (14), paladio cataliza la oxidación de ácido fórmico para forma formiatos adsorbidos, protones y electrones.



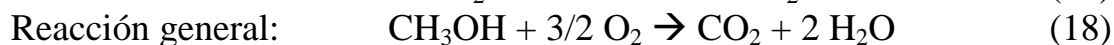
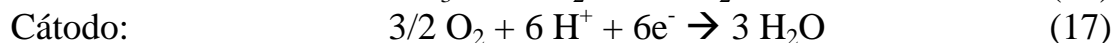
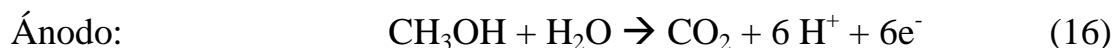
Finalizando hasta obtener el CO₂ como se describe a continuación: los electrocatalizadores de Pd presentan la adsorción de formiatos e interactúan con las superficies de Pd que contienen hidroxilos adsorbidos se forman dos átomos de Pd, dióxido de carbono y vapor de agua, ver la reacción (15).



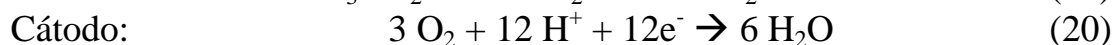
2.4.2 Celdas de combustible de alcohol directo

Los combustibles de alcohol directo actualmente han presentado un despegue considerable en relación con los problemas de almacenamiento y distribución del hidrógeno, cuando se considera la aplicación en celdas de combustible en medios de transporte. Las DAFCs, tienen como principio básico la oxidación del alcohol en el ánodo introducido en la CC en forma de líquido. Si bien el electrolito empleado puede ser una disolución ácida o alcalina, los desarrollos más actuales han optado por la implementación de electrolitos poliméricos sólidos. Las reacciones producidas en este tipo de tecnologías de CsC se presentan a continuación:

Celdas de combustible de metanol directo (DMFC), la oxidación del metanol se presenta en la reacción (16), para formar dióxido de carbono, protones y electrones. Los protones atraviesan la membrana de intercambio protónico para reaccionar en la reducción de oxígeno y formar vapor de agua, ver reacción (17). La reacción global es metanol reacciona con oxígeno para formar dióxido de carbono y vapor de agua, reacción (18).

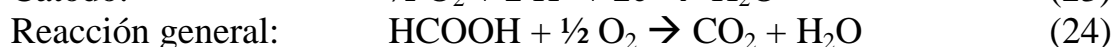
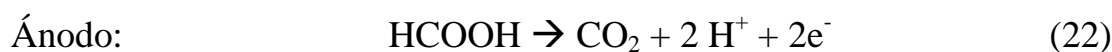


Celdas de combustible de etanol directo (DEFC), al igual que la DMFC la oxidación del alcohol forma dióxido de carbono, protones y electrones (reacción 19), los últimos viajan por un circuito exterior y los protones reaccionan con el oxígeno para formar vapor de agua, reacción (20). La reacción global es etanol reacciona con oxígeno para producir dióxido de carbono y agua, reacción (21).



Celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC). La forma de realizar las reacciones redox en este tipo de CC es parecida a la DMFC y DEFC, la diferencia es que el ácido fórmico produce menos moléculas de CO₂, protones y electrones, ver la reacción (22). La reacción de reducción de oxígeno ocurre con los electrones que viajaron por el circuito exterior y los protones que se generaron en la reacción (22) para forma vapor de agua,

reacción (23). La reacción global es ácido fórmico reacciona con oxígeno para producir CO₂ y vapor de agua, reacción (24).



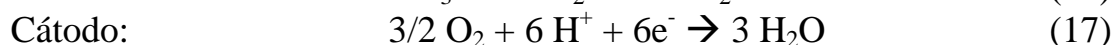
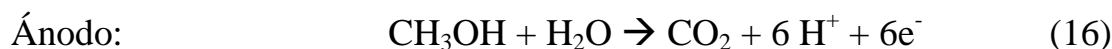
Las tecnologías que usan estos tipos de combustible tienen una serie de problemas asociados, al entrecruzamiento del alcohol a través de la membrana, el cual produce un potencial mixto de cruce en el cátodo. Además del envenenamiento del catalizador, por la adsorción de los intermediarios en su superficie dependiendo de la naturaleza del catalizador empleado, la cinética de reacción lenta de reducción de oxígeno y oxidación del alcohol por la formación de intermediarios adsorbidos, entre ellos el monóxido de carbono y algunos intermediarios de reacción complejos son inconvenientes que se presentan en las CsC, que impiden su uso y comercialización. En la Tabla 4, se muestran dos tipos de CsC (ácida y alcalina) con electrolitos empleados en las CsC, las ventajas y desventajas de emplear los dos tipos de CsC.

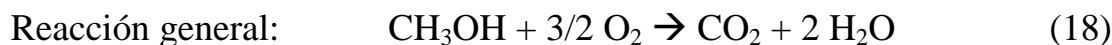
Tabla 4. Comparación general entre celdas de combustible ácida y alcalina¹⁹.

Tipo de CCs	Tipo de electrolito	Ventajas	Desventajas
Ácida	Membrana de intercambio protónico	Alta densidad de potencia Inicio rápido Menos sensible a la contaminación Mayor conductividad iónica	Mayor cruce de combustible Catalizador noble de alto coste necesario
Alcalina	Hidróxido de potasio	Capas de usar catalizadores no nobles de bajo coste	Formación de carbonatos
	Membrana de intercambio iónico	Cruce de combustible mas bajo Reacción de reducción de oxígeno a realizar mejor en condiciones alcalinas	Mas sensible a los contaminantes (Envenenamiento por CO ₂) Baja conductividad iónica

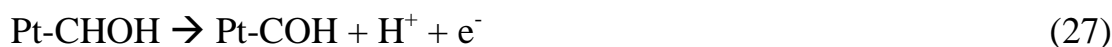
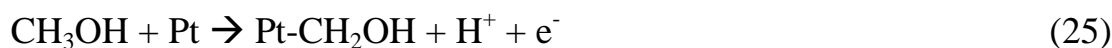
2.4.2.1 Celda de combustible de metanol directo

La electrooxidación del metanol es relativamente fácil en comparación con algunos otros alcoholes. Estudios actuales proponen los mecanismos de reacción del metanol en presencia de Pt como catalizador durante la oxidación, en condiciones de un electrolito alcalino. En las reacciones 16-18, se muestran la oxidación y reducción en cada uno de los electrodos.





Una molécula de CH_3OH libera 6 protones (H^+) que posteriormente se oxidan para formar CO_2 . Los electrones (e^-) liberados se transfieren a la superficie del catalizador y eventualmente se descargan. Durante la reacción química se generan intermediarios adsorbidos, entre ellos el CO saturando los sitios activos del catalizador disminuyendo el rendimiento de la oxidación. En las reacciones 25 a 28, se ilustra el proceso de interacción del Pt con el metanol y como se forma las especies adsorbidas, protones y electrones.



Claramente la conversión del CO_{ads} químicamente, para generar CO_2 es un movimiento importante durante la reacción, como se muestra en la reacción (28).

Para oxidar el CO_{ads} es necesario tener presentes las especies de OH_{ads} a partir de moléculas de agua, ver la reacción (29).



Finalmente una vez formadas las especies OH_{ads} reaccionan con las especies CO_{ads} , se completa la oxidación para obtener el CO_2 que limpia la superficie del catalizador y de esta manera entrar nuevamente a un ciclo de catálisis, como se muestra en la reacción (30)^{8, 20-22}.



2.5 Electrocatálisis y nanomateriales

Hablar de catálisis e involucrar a los nanomateriales ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) es considerar mecanismos de reacción más eficientes para transformar reactivos a productos durante una reacción electroquímica en menor tiempo, involucrando su naturaleza y su arreglo electrónico. Los nanomateriales están inmersos en el mundo de la catálisis y al presentar alguna modificación o funcionalización se les consideran como catalizadores, estos últimos mencionados al estar presentes en alguna reacción electroquímica se denominan electrocatalizadores. En la Figura 3, se muestra un diagrama de la cinética de la reacción donde se ilustran los cambios de energía de potencial en función del tiempo de reacción en presencia y ausencia de un catalizador.

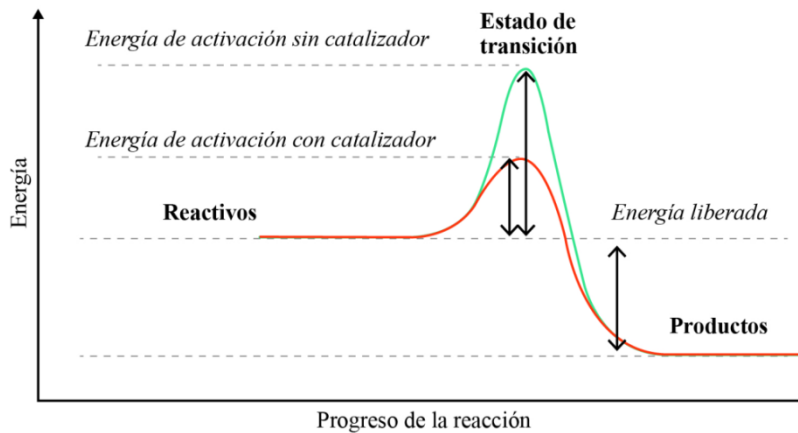


Figura 3. Diagrama energético de reacción de los catalizadores⁷.

Actualmente existen un sin número de publicaciones acerca de la síntesis y caracterización de nanomateriales novedosos los cuales enriquecen al conocimiento humano en distintas disciplinas científicas y tecnológicas de distintas sociedades. Principalmente en las tecnologías de DAFCs y, en casos particulares DFAFCs y DMFCs.

Los requisitos necesarios que deben presentar los electrocatalizadores para ser considerados como candidatos, es contar con actividad catalítica, selectividad, estabilidad, área superficial, sitios activos, baja carga metálica, resistencia mecánica y porosidad. La investigación en las CsC ha progresado, se han desarrollado distintos métodos químicos y físicos para preparar electrocatalizadores.

2.5.1 Electrocatalizadores en las celdas de combustible

Por mencionar alguna clasificación de los electrocatalizadores algunos autores los categorizan por su naturaleza²³.

Electrocatalizadores de Pt y base Pt incorporando algún metal de transición, para mejorar su rendimiento catalítico y reducir su coste. Electrocatalizadores de Pd y base Pd por sus propiedades intrínsecas similares a las propiedades del Pt, su bajo coste en comparación, y presentar mejor tolerancia al envenenamiento por CO (mecanismo bifuncional y/o efecto ligando).

Electrocatalizadores de metales no nobles, para reducir aún más los costes, libres de Pt y Pd. Por ejemplo, óxidos de metales de transición, sulfuros y nitruros metálicos.

Electrocatalizadores libres de metales y dopados con heteroátomos de materiales de carbono.

2.5.2 Funcionamiento de los electrocatalizadores

El electrocatalizador contribuye con un papel importante en la fabricación de MEA ya que su finalidad es proporcionar actividades intrínsecas altas durante la reacción de electrooxidación del combustible en el ánodo, si este es de hidrógeno o alcohol, y durante la reducción electroquímica del oxígeno en el cátodo también debe considerar proporcionar una conductividad eléctrica elevada, tener un buen contacto físico y eléctrico con el ionómero. Facilitar el acceso al inicio de los reactivos y a la salida con los productos, presentar una buena estabilidad durante los procesos de trabajo y de esta manera garantizar que la CC trabaje a su máxima capacidad referida a valores cercanos del potencial termodinámico de ambas reacciones electroquímicas.

2.5.3 Electrocatalizadores para la reacción de electrooxidación de ácido fórmico (REAF)

Pd se ha empleado como electrocatalizador para la REAF, por su naturaleza electrónica y estructural, adicionalmente permite inhibir sobre su superficie la adsorción de especies CO_{ads} . La REAF depende del tamaño de partícula

presente en el electrocatalizador, así como de la orientación de los planos cristalográficos, por ejemplo, el plano (100) presenta principalmente un mecanismo de oxidación por la vía directa (deshidrogenación)²⁴.

A medida que el tamaño de partícula es menor el área superficial es más grande por lo tanto existe una mayor presencia de sitios activos que oxidan con mayor facilidad al combustible. Al cabo de algunos ciclos catalíticos durante la REAF, se desfavorece y disminuye el número inicial de sitios activos durante la reacción, implicando que disminuya la densidad de corriente debido a la superficie afectada por la presencia de especies de CO_{ads} ^{25, 26}.

En la Tabla 5, se muestra un comparativo de los valores obtenidos de densidad de corriente anódica en estado estacionario para la REAF de trabajos recientes de algunos electrocatalizadores base paladio y de este trabajo.

Tabla 5. Comparación de la actividad electrocatalítica usando la densidad de corriente anódica en estado estacionario para la REAF en diferentes electrodos modificados por electrocatalizadores base paladio.

Electrocatalizador	Método de síntesis	Electrolito	Densidad de corriente mA/cm ²	Año	Referencia
Pd-M, (Cu, Co, CuCo)	Combustión	0.5 M HClO ₄ + 0.5 M HCOOH	3.26, 3.88	Este	Trabajo
Pd-M, (Cu, Co, Rh)	Impregnación	0.5 M HClO ₄ + 0.5 M HCOOH	0.18, 0.11	Este	Trabajo
PdAu/C	Químico	0.5 M H ₂ SO ₄ + 1.0 M HCOOH	...	2010	18
PdAu CNF	Sonoquímica	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.5 M HCOOH	0.25	2012	47
Pd WO ₃ Nn varillas	Electrodeposición	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.5 M HCOOH	0.35	2013	15
PdAu, PdAg, PdCu, PdCo, Pd	Deposición de vapor	0.5 M H ₂ SO ₄ + 1.0 M HCOOH	0.45	2014	42
Pd Nn Cadenas, Pd NPs	Químico	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.5 M HCOOH	1.80	2014	44
PdSn, PdSnAg, PdSnNi, PdSnCo	Químico	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.5 M HCOOH	2.59	2014	38
Pd-Cu aleaciones	Hidrotermal	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.5 M HCOOH	1.56	2016	43
PdCuCo	Químico	0.1 M HClO ₄ + 0.5 M HCOOH	9.06	2018	30
Pd/MOS/MWCNTs	Impregnación	1.0 M H ₂ SO ₄ + 2.0 M HCOOH	0.72	2018	25
PdRu, PdPt, PdCu, PdAu, PdAg, Pd	Coloidal	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.5 M HCOOH	3.20	2019	39

2.6 Electrocatalizadores base paladio

Los electrocatalizadores base Pd están sintetizados por distintos métodos, los cuales permiten modificar sus formas y propiedades según las características necesarias a la aplicación misma con una buena actividad y estabilidad a un bajo coste²⁶⁻²⁸.

Sarma y colaboradores han estudiado el comportamiento de algunos electrocatalizadores base Pd con el tamaño de nanopartículas del tipo aleación (solución sólida) y compuestos intermetálicos (compuestos estequiométricos con una composición y estructura cristalina bien definida) para la oxidación de etanol, metanol y ácido fórmico. Considerando aspectos teóricos, y experimentales dentro de la síntesis y de los mecanismos de oxidación referentes a estas moléculas. Para garantizar la formación de la estructura cristalina ordenada y desordenada según sea el caso, principalmente se estiman cuatro efectos de orden; efecto de ordenado, de ligando, de conjunto y de deformación²⁹.

Para garantizar la presencia de Pd y los otros metales presentes en la aleación algunos investigadores complementan con más de una técnica de caracterización que va desde XRD, las microscopias SEM, TEM, y dentro de estas un análisis elemental o un mapeo composicional y los estudios electroquímicos correspondientes³⁰.

2.7 Métodos de preparación de los electrocatalizadores

Los electrocatalizadores utilizados en las CsC dependen, obviamente, del tipo de CC y de la función del mismo. En las CsC de baja temperatura se utilizan catalizadores dispersos, en los cuales pequeñas partículas del catalizador son fijadas en un soporte adecuado, también formado por partículas pequeñas los soportes más utilizados son de naturaleza carbonosa. En las CsC de ácido fosfórico y de electrolito polimérico sólido, el catalizador usual es el Pt disperso en polvo de grafito. Las CsC alcalinas pueden usar materiales menos nobles. El tamaño de las NPs es importante ya que se ha observado que la actividad catalítica depende de este parámetro.

Un catalizador para las CsC debe cumplir una serie de requisitos, como son poseer una alta actividad intrínseca tanto para la oxidación electroquímica del combustible en el lado del ánodo como para la reducción de O₂ en el cátodo: una durabilidad y, conductividad eléctrica alta, así como ser económico de fabricar y reproducible en la preparación.

En electrocátalisis, el rendimiento elevado de los electrodos es el resultado de alguna combinación de reactividad de la superficie, la conductividad iónica, la separación de electrones y el transporte de masa superficial de las moléculas,

que es proporcionada por el diseño arquitectónico de los dos electrodos en la CC, es decir, la disposición del material en el espacio durante el ensamble membrana electrodo.

La preparación de electrocatalizadores metálicos soportados es uno de los aspectos más importantes en la tecnología de los procesos químicos en las CsC. Estos metales están dispersos sobre soportes de alta área superficial para maximizar la superficie accesible del componente activo, dado que la velocidad de la reacción química es generalmente proporcional a la cantidad de sitios activos superficiales durante la reacción electroquímica. En los últimos años se ha publicado un número considerable de trabajos relacionados con los procesos que tienen lugar durante esta etapa y el efecto de variables tales como el soporte, la sal metálica utilizada como precursor y la técnica de deposición y reducción. Existen diferentes métodos de preparación de electrocatalizadores, se clasifican en métodos físicos y químicos. La Figura 4 muestra los métodos físicos y químicos de sintetizar. Dentro de los métodos químicos se encuentra el uso de los precursores de las sales de los metales y el uso de un agente reductor.

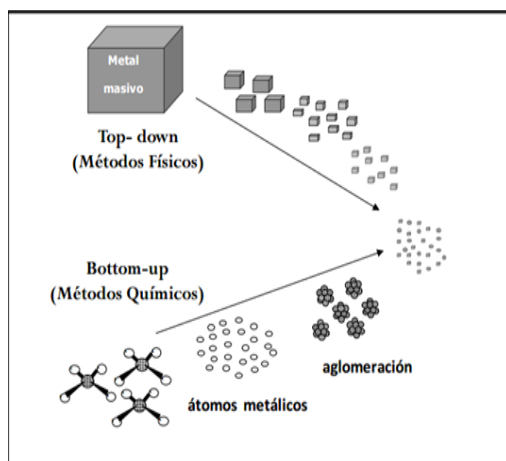


Figura 4. Representación de los métodos para preparar NPs metálicas²⁰.

Método *Top-Down*

- ◆ Molienda de alta energía
- ◆ Molienda mecano-química
- ◆ Condensación fase vapor
- ◆ Electro-explosión
- ◆ Ablación laser
- ◆ Sputtering

Método *Bottom-Up*

- ◆ Cristalización
- ◆ Sol-gel
- ◆ Deposición química de vapor
- ◆ Auto ensamblaje

Algunos catalizadores hacen uso de algunos soportes de naturaleza carbonosa, los cuales son materiales de poca actividad de reacción, que cuentan con una amplia superficie específica y en ocasiones presentan porosidad. El objetivo principal de dichos materiales es el aumentar la superficie activa, y mejorar la estabilidad del electrocatalizador, mejorando la transferencia de calor durante las reacciones electroquímicas y brindar mejores propiedades mecánicas.

El grafeno es un material bidimensional de gran interés cuenta con una mono capa de átomos de carbono fuertemente cohesionados mediante enlaces de hibridación sp^2 con una estructura semejante a la de un panel de abejas configuración atómica de red plana hexagonal, es empleado como soporte de algunos electrocatalizadores, ya que cuenta con una área de superficie específica teórica de $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, alta movilidad intrínseca $200000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$, cuenta con un módulo de Young de $\sim 1.0 \text{ TPa}$ y buena conductividad térmica de $\sim 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, una transmitancia óptica del $\sim 97.7\%$, y por su alta conductividad eléctrica de $96 \text{ a } 108 \text{ } \Omega \text{ m}^{-1}$, es empleado para esta aplicación. El grafeno puede ser extraído del grafito por simple exfoliación mecánica³¹.

La síntesis por el método físico denominado método de la cinta Scotch o exfoliación micromecánica descubierto por los físicos Andréi Konstantínovich Gueim y Konstantín Serguéievich Novosiólov, consistió en obtener grafeno al deshojar un grafito con cinta adhesiva, obteniendo capas de espesor pequeño los hizo acreedores al premio Nobel de Física en el año 2010³².

Dentro de los métodos de arriba hacia abajo (*up and down*), el grafeno es obtenido por la exfoliación de materiales de carbono, normalmente grafito por procesos mecánicos se obtienen las láminas de grafeno. Con el método de abajo hacia arriba (*bottom and up*), el grafeno es obtenido a partir de átomos de carbono durante la descomposición de hidrocarburos a elevadas temperaturas, entre las técnicas más sobresalientes destaca la deposición química en fase vapor y el crecimiento epitaxial sobre sustratos.

El óxido de grafeno es la forma oxidada del grafeno (GO), sintetizado principalmente por la oxidación y exfoliación del grafito, comparte la misma estructura que el grafeno una red plana hexagonal, pero incluyendo grupos funcionales de oxígeno intercalados entre monocapa. Tanto las propiedades como las aplicaciones del óxido de grafeno dependen principalmente del grado de oxidación. En comparación con el grafeno el óxido de grafeno es hidrofílico se dispersa fácilmente en agua y otros solventes orgánicos para dar origen a coloides acuosos estables. Al igual que el grafeno, presenta un área superficial grande. Se emplea en composites ya que puede ser mezclado fácilmente con polímeros y otros materiales. Se deposita fácilmente en casi cualquier sustrato. Presenta fluorescencia y propiedades aislantes. El GO puede ser reducido para generar grafeno de menor costo y alto en volumen. Sus aplicaciones son múltiples: en dispositivos ópticos, sensores biomédicos, en generación y almacenamiento de energía, recubrimientos para prevenir la corrosión, celdas solares y suministro de medicamentos^{33, 34}.

Existen diferentes métodos de preparación de óxido de grafeno los principales son:

- ♣ Método de Brodie³⁵
- ♣ Método de Staudenmaier³⁶
- ♣ Método de Hummers³⁷

El GO suele ser sintetizado en dos etapas, la primera etapa es obtener óxido de grafito a partir de la oxidación de grafito con algunos agentes químicos en un medio ácido, posterior a esto la segunda etapa consta de dispersar y exfoliar.

2.7.1 Síntesis de impregnación

Este es el método más empleado comúnmente para la preparación de catalizadores. Básicamente, consiste en la impregnación de los poros del soporte con el precursor del catalizador (sales metálicas). Posteriormente, el precursor es reducido químicamente (con hidracina, borohidruro, ácido fórmico, etilenglicol, metanol o hidrógeno) o electroquímicamente a NPs metálicas. La morfología del soporte carbonoso y su distribución de tamaños de poro juegan un papel importante en la introducción del precursor y en proporcionar un espacio confinado en el que tenga lugar el crecimiento de las NPs metálicas^{38, 39}. Una variación de este método es la impregnación incipiente. Aquí, el volumen de la solución de metal que impregna es

equivalente al volumen de poro del carbón. Este método tiene la ventaja de que el metal está sólo depositado en el interior de la estructura porosa del material carbonoso.

2.7.2 Síntesis de combustión

Este método consiste en la obtención de materiales de tamaños nanométricos con el mínimo aporte energético sin aplicar elevadas temperaturas. La técnica es conocida como SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis). Está basada en las reacciones químicas que se producen al mezclar un reactivo con otro ya sea sólido-sólido o sólido-gas. Los mecanismos que rigen la generación de la nueva fase en la gran mayoría de los casos sólido-sólido, es la difusión y para el caso de sólido-gas, la relación de superficies (quimisorción)^{40, 41}.

2.8 Variables que intervienen en la síntesis

Está comprobado que la estructura cristalina y morfología de los electrocatalizadores depende principalmente de las variables de síntesis como son: la composición química de los precursores, concentración química, agentes reductores, temperatura, presión y el método de síntesis.

Se sabe que el tamaño, de la gran mayoría de nanoestructuras y nanopartículas afectan las propiedades catalíticas y electrónicas. Algunas síntesis en específico son usadas ya que en estas se suelen regular la presión, la temperatura y el tiempo de la formación de las especies a estudiar generando tamaños pequeños y arreglos geométricos continuos. Se garantizan en algunos casos las propiedades con el uso de metales de transición que contribuyen al mejoramiento de la morfología y estructura cristalina^{42, 43}.

Ocasionalmente, se suele emplear el uso de semillas como precursoras de nucleación, esto se utiliza para garantizar un crecimiento uniforme y una morfología controlada, esto se logra mediante con la interacción de los planos cristalinos de ambas estructuras que han tenido en contacto entre ellas durante la síntesis^{44, 45}.

2.9 Efecto del tamaño, morfología y estructura cristalina en oxidación de ácido fórmico

Algunas propiedades pueden variar con las dimensiones de las partículas a nano escala van desde la mecánica, física, química, óptica, electrónica y magnética. En algunos casos pueden presentarse más de un cambio en las propiedades de una misma partícula (por ejemplo, óptica y eléctrica). De modo que las partículas pueden ser diseñadas en específico a partir de una gama de funcionalidades para aplicaciones en concreto. Estas propiedades pueden ser utilizadas intencionalmente para afectar directamente a las propiedades de cualquier sistema o reacción en el que se incorporan^{46, 47}.

Capítulo III

Generalidades del Proyecto de Investigación

3.1 Hipótesis

La actividad electrocatalítica de nanoestructuras Pd-M soportadas en óxido de grafeno para la electrooxidación de ácido fórmico aumenta con la presencia del segundo metal y del soporte carbonoso, óxido de grafeno en el electrocatalizador.

3.2 Objetivo general

Determinar la actividad electrocatalítica de las nanoestructuras de Pd-M soportadas en óxido de grafeno para la electrooxidación de ácido fórmico usando técnicas electroquímicas.

3.2.1 Objetivos específicos

- ♣ Sintetizar las nanoestructuras de Pd-M soportadas en óxido de grafeno por método químico, conocido como impregnación.
- ♣ Caracterizar las nanoestructuras por medio de Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energías Dispersivas de Rayos X (EDX).
- ♣ Determinar la actividad electrocatalítica de las nanoestructuras Pd-M soportadas en óxido de grafeno en la REAF, mediante técnicas electroquímicas (voltamperometría cíclica y cronoamperometría), a través un parámetro electroquímico, densidad de corriente anódica en estado estacionario (j_{ss}).

Capítulo IV

Metodología Experimental

4.1 Síntesis de Nanomateriales

4.1.1 Método de impregnación

La preparación de las nanoestructuras base Pd-M soportadas en GO, fue empleando el método de impregnación. Se enlistan los pasos del método de impregnación:

La fracción másica del Pd y el metal fue 10% Pd y 10% M representa el metal de transición Co, Cu y Rh, que constituyen 20% del electrocatalizador y 80% es GO. En la Figura 5, se muestran las fotografías de las disoluciones de Pd y los precursores de los metales (Co, Cu y Rh).

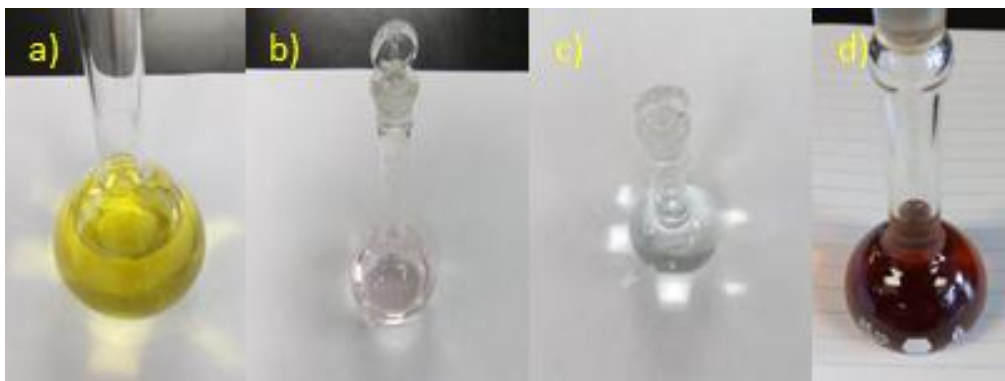


Figura 5. Precursores metálicos en disolución a) Pd, b) Co, c) Cu y d) Rh.

Se emplearon 80 mg de GO como soporte mezclados en 80 ml de agua desionizada, a tal mezcla se le añadieron los precursores de los metales de transición (25 mM de cloruros de cobalto, cobre y rodio) en una disolución acuosa de ácido tetracloropaládico (H_2PdCl_4), a razón de 1 ml cada 3 min, el total de cada precursor fue de 25 ml. Todo este procedimiento fue dentro del baño de ultrasonido, como se muestra en la Figura 6.

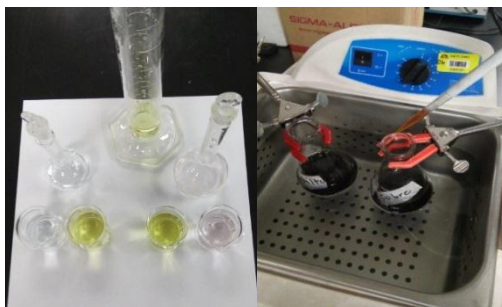


Figura 6. Aplicación de los precursores metálicos al GO, dentro del baño de ultrasonido.

Los precursores metálicos y el óxido de grafeno fueron mantenidos en el baño de ultrasonido por 60 minutos. La Figura 7 muestra el montaje experimental para la síntesis por impregnación, donde se empleó el baño de ultrasonido para lograr la dispersión de los precursores metálicos en el GO.



Figura 7. Dispersión de los precursores metálicos y el óxido de grafeno en disolución haciendo uso del baño de ultrasonido.

Después, se añadió 0.5 M hidróxido de sodio (NaOH) para alcanzar un valor de pH 5. En la Figura 8, se muestra el pH-metro para medir el valor de pH requerido.



Figura 8. Medición de pH empleando NaOH.

Después de alcanzar dicho pH, se dejó en agitación toda una noche, como se muestra en la Figura 9.

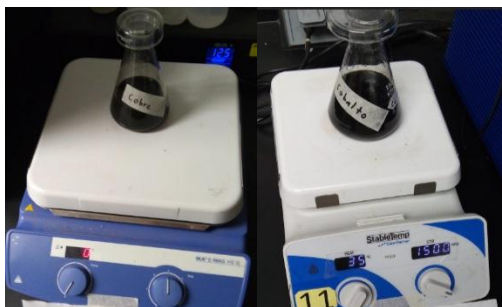


Figura 9. Agitación de los precursores metálicos y GO en disolución.

Segunda etapa: se añadió 0.025 M borohidruro de sodio (NaBH_4) a la mezcla para reducir al Pd (II) y los otros cationes precursores de los metales (Co, Cu o Rh). En la Figura 10, se observa el montaje experimental, para lograr la reducción de los cationes, donde la temperatura de 4.0 °C, juega un papel importante en el control del tamaño y morfología de las nanopartículas.



Figura 10. Baño de ultrasonido con las disoluciones de los precursores metálicos a 4 °C, para adicionar borohidruro de sodio.

Las muestras fueron lavadas hasta alcanzar un pH de 7 y filtradas, ver la Figura 11.



Figura 11. Lavado y filtrado de los electrocatalizadores obtenidos durante la síntesis.

Posteriormente, fueron secadas a 60 °C durante 12 horas. Finalmente, se obtienen los polvos de los electrocatalizadores, como se muestra en la Figura 12.

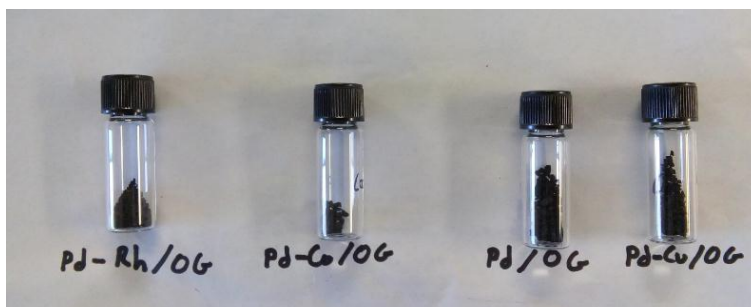


Figura 12. Electrocatalizadores Pd-M obtenidos por el método de impregnación.

4.1.2 Método de combustión

Los electrocatalizadores mono-, bi- y tri-metálicos base Pd fueron sintetizados mediante el método de combustión: Pd, Co, Cu, PdCo, PdCu y PdCuCo. Este método consiste en la obtención de materiales de tamaños nanométricos con el mínimo aporte energético sin aplicar elevadas temperaturas. La técnica es conocida como SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis). Está basada en las reacciones químicas que se producen al mezclar un reactivo con otro ya sea sólido-sólido o sólido-gas. Los mecanismos que rigen la generación de la nueva fase en la gran mayoría de los casos sólido-sólido, es la difusión y para el caso de sólido-gas, la relación de superficies (quimisorción). En la Tabla 6, se enlistan los reactivos empleados para la síntesis de combustión:

Tabla 6. Precursores de los electrocatalizadores metálicos marca Sigma-Aldrich para la síntesis por combustión.

Electrocatalizador	Elementos			Combustible
	1	2	3	
Pd	Nitrato de Paladio: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			Urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
Co	Nitrato de Cobalto: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			Urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
Cu	Nitrato de Cobre: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$			Urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
PdCo	Nitrato de Paladio: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de Cobalto: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
PdCu	Nitrato de Paladio: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de Cobre: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$		Urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
PdCuCo	Nitrato de Paladio: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de Cobre: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de Cobalto: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Se realizó la mezcla homogénea de los reactivos en una relación molar 1:1 y 1:1:1 para los electrocatalizador, como se mostró en la Tabla 5. Los precursores de la reacción fueron colocados en un reactor de síntesis, ver la Figura 13.



Figura 13. Reactor empleado para contener la mezcla de los reactivos.

Las temperaturas de trabajo fueron 100, 150 y 300 °C para realizar la reacción de combustión, mediante el uso de una malla térmica calefactora, como se muestra en la Figura 14.



Figura 14. Reactor para la síntesis de combustión con los reactivos precursores de los electrocatalizadores y urea.

Durante la síntesis de combustión se genera una flama. Después de realizar la síntesis, se deja enfriar el reactor con los productos resultantes de la combustión, ver la Figura 15.

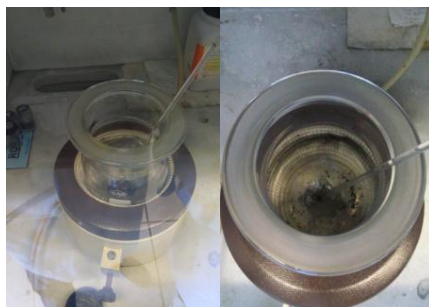


Figura 15. Reactor para la síntesis de combustión con los productos en enfriamiento.

A los productos finales (electrocatalizadores), se les realizó un tamizado (malla de 100 μm), como se muestra en la Figura 16.



Figura 16. Tamiz, tamizado y electrocatalizador.

Una vez obtenidos los electrocatalizadores, se caracterizaron por XRD y SEM.

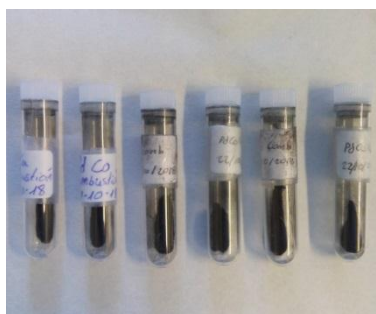


Figura 17. Electrocatalizadores obtenidos por el método de combustión.

4.2 Métodos de caracterización

4.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los espectros de difracción de rayos X fueron medidos en un equipo Bruker AXS Advance D8, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV y 40 mA). El intervalo de 2θ de trabajo fue desde 20 a 100° con una resolución de 0.01°.

Las muestras se colocaron en polvo sobre los porta-muestras para ser analizadas.

4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El equipo para caracterizar fue SEM Hitachi S-3400 N. Los electrocatalizadores fueron colocados sobre cinta de carbón soportada en una rejilla de acero inoxidable a temperatura ambiente para ser analizados.

4.2.2.1 Espectroscopía de energías dispersas de rayos X (EDX)

La distribución y composición se obtuvo a partir de SEM-EDX Hitachi S-3400 N con analizador EDX.

Los polvos fueron colocados en porta-muestras circulares sobre cinta de carbono, posterior se caracterizó la superficie de las muestras con la finalidad de obtener el análisis elemental y el mapeo para conocer la distribución de los elementos presentes.

4.3 Evaluación electroquímica de los nanomateriales

4.3.1 Protocolo electroquímico básico

♣ Medio ácido & alcalino

La caracterización de las nanoestructuras base Pd-M se realizó en el montaje de la celda electroquímica con un arreglo tradicional de tres electrodos. El electrodo de trabajo (electrocatalizador a estudiar depositado como capa fina de tinta sobre carbón vítreo), el electrodo de referencia plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) en una disolución 3.0 M de cloruro de potasio (KCl) y el contra electrodo de Pt en forma de alambre.

En la Figura 18, se muestra la celda electroquímica de tres electrodos.

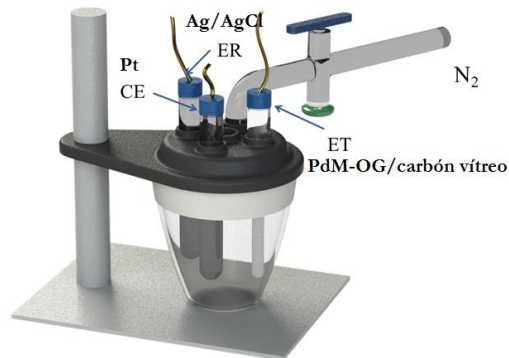


Figura 18. Arreglo experimental de la celda electroquímica de tres electrodos con burbujeador de nitrógeno.

4.3.2 Preparación de las tintas electroquímicas

♣ Tintas para la electrooxidación de HCOOH en medio ácido

La tinta se preparó con 20 mg de los distintos electrocatalizadores de Pd-M/GO sintetizados previamente, posteriormente fueron mezclados con 15 μ l de nafion sobre un vial y colocó en el baño de ultrasonido durante 5 minutos. Después, se agregaron 500 μ l de agua desionizada por 30 minutos en el baño de ultrasonido, con este procedimiento se obtuvo la tinta, se almacenó en el refrigerador. El electrodo de trabajo empleado fue carbón vítreo, es un material de utilidad en electroquímica debido a sus propiedades conductoras y su estabilidad frente a ácidos y bases en un amplio intervalo de potencial.

♣ Tintas para la electrooxidación de CH₃OH en medio alcalino

La tinta se preparó con 20 mg de electrocatalizador metálico y un material soporte (carbón Vulcan XC72R), en una proporción 20% Metal y 80% soporte. Para obtener 20 mg del electrocatalizador se colocó 16 mg de metal y 4 mg de soporte carbón Vulcan XC72R. Posteriormente, se añadieron 20 μ l de Nafion y se colocó en el baño de ultrasonido durante 15 minutos. Al cabo del tiempo transcurrido se añadió una alícuota de 250 μ l de isopropanol y 250 μ l de agua desionizada por 30 minutos en el baño de ultrasonido. Con este procedimiento se obtuvieron las distintas tintas de los electrocatalizadores sintetizados por el método de combustión.

4.3.3 Modificación del electrodo de trabajo

Una vez obtenida la tinta, se adicionaron 20 μl sobre la superficie del electrodo (carbón vítreo), previamente colocada 20 minutos en el baño de ultrasonido en cada ocasión que se empleó. Después, se secó en el horno a 60 $^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos, para lograr que la tinta sea adherida sobre el carbón vítreo.

4.4 Electrooxidación de monóxido de carbono

El electrolito soporte utilizado fue 0.1 M ácido perclórico (HClO_4) y 1.0 M de ácido fórmico (HCOOH), para el estudio de la REAF sobre las nanoestructuras base Pd-M. Las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) se emplearon en este trabajo para obtener los potenciales de oxidación y la densidad de corriente anódico en estado estacionario (j_{ss}). El área electroactiva fue calculada mediante la adsorción/electrooxidación de CO para los electrocatalizadores base Pd-M. El CO (99.97 % CO, Infra) se burbujea en la disolución de 0.1 M de HClO_4 , durante 15 minutos, con ET en la disolución manteniendo un potencial de -0.17 V, con la finalidad de adsorber el CO. Después, nitrógeno de alta pureza (99.97% N_2 , Infra), se burbujeó en la disolución durante 30 minutos, el potencial en el ET se mantuvo siempre en -0.17 V, para no oxidar el CO de la superficie de los electrocatalizadores base Pd-M.

4.5 Reacción de electrooxidación de ácido fórmico

Para analizar la REAF, se emplearon las técnicas de VC y CA en una disolución 1.0 M de ácido fórmico (HCOOH) en un intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V con una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} . Los transitorios fueron analizados en la misma disolución de las VC a dos potenciales de 0.2, 0.4 y 0.6 V, durante 1800 segundos. Cada muestra se evaluó electroquímicamente al menos cinco veces para buscar la reproducibilidad de los resultados.

4.6 Reacción de electrooxidación de metanol

El electrolito soporte utilizado fue 1.0 M de hidróxido de potasio KOH. Las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) se emplearon en este trabajo para obtener los potenciales de oxidación y la densidad de corriente anódico en estado estacionario (j_{ss}).

Para analizar la REM, se emplearon las técnicas de VC y CA en una disolución 2.0 M de CH_3OH en un intervalo de potencial de -0.6 a 0.4 V con una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} . Los transitorios fueron analizados en la misma disolución de las VC a los potenciales de -0.12, -0.14 y -0.16 V, durante 1800 segundos. Cada muestra se evaluó electroquímicamente al menos cinco veces para buscar la reproducibilidad de los resultados.

Capítulo V

Electrocatalizadores para la reacción de electrooxidación de ácido fórmico

5.1 Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 19a muestra el espectro de difracción de rayos X de las nanoestructuras sintetizadas por el método de impregnación, con proporción molar de 1:1 y en la figura 19b un acercamiento al intervalo de 33 a 57° .

Las líneas verdes indican los patrones de difracción de Pd [JCPDS 00-046-1043], los picos que se observan en $2\theta = 40.1^\circ$, 46.7° y 68.1° correspondientes a los planos de difracción (111), (200) y (220) asociados a la fase cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), lo cual indica la naturaleza policristalina de las nanoestructuras.

Las líneas rojas indican los patrones de difracción de Rh [JCPDS 00-005-0685], los picos que se observan en $2\theta = 41.1^\circ$, 47.8° y 69.9° correspondientes a los planos de difracción (111), (200) y (220). Sin embargo, la intensidad de la difracción observada a 39.8° , sugiere que una parte de las nanoestructuras presentan una fase rica de la aleación de PdRh en el plano (111).

Las líneas anaranjadas indican los patrones de difracción de Cu [JCPDS 00-004-0836], los picos que se observan en $2\theta = 43.3^\circ$, 50.4° y 74.1° correspondientes a los planos de difracción (111), (200) y (220). Sin embargo, la intensidad de la difracción observada a 41.6° y 46.5° , sugiere que las nanoestructuras aleadas de PdCu [JCPDS 00-048-1551 y JCPDS 00-007-0138], presentan una estructura cristalina centrada en las caras en los planos (111) y (200).

Las líneas azules indican los patrones de difracción de Co [JCPDS 00-015-0806], los picos que se observan en $2\theta = 44.2^\circ$, 51.5° y 75.9° correspondientes a los planos de difracción (111), (200) y (220). Sin embargo, la intensidad de la difracción observada a 41.0° y 47.9° , sugiere que hay presencia de

nanoestructuras de la aleación PdCo [JCPDS 00-050-1437], con una estructura cúbica centrada en las caras en los planos (111) y (207).

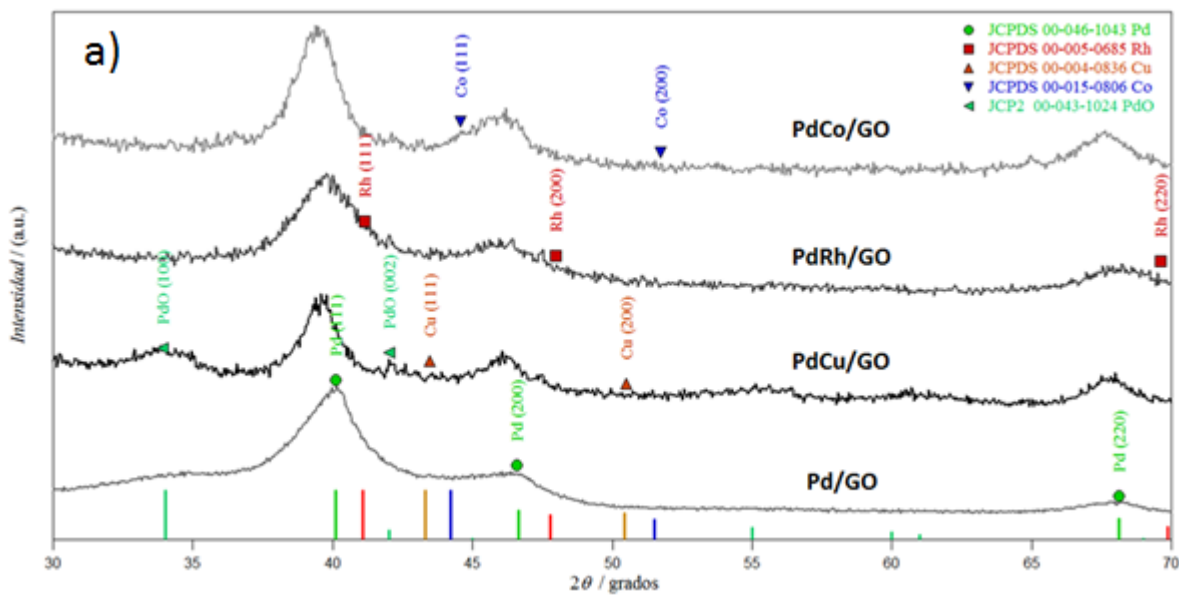


Figura 19. a) XRD de las nanoestructuras sintetizadas por el método de impregnación y cartas cristalográficas de los metales presentes.

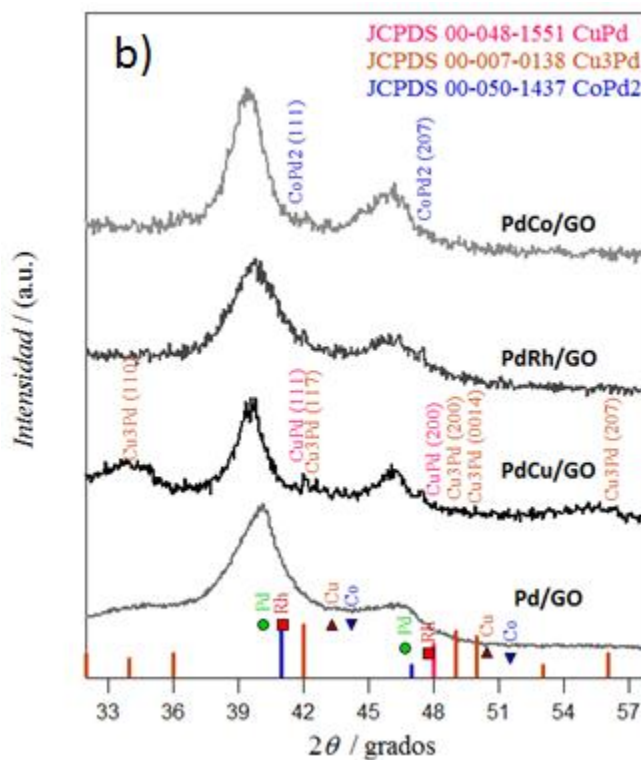


Figura 19. b) XRD de las nanoestructuras sintetizadas con acercamiento del pico de mayor intensidad y cartas cristalográficas de los metales presentes.

Posteriormente a la obtención del pico de mayor intensidad se evaluó una estimación del tamaño de cristalito de las nanoestructuras sintetizadas implementando la ecuación de Scherrer^{48, 49}.

$$\text{Ecuación de Scherrer: } D_p = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (31)$$

D_p = Tamaño de cristalito

K = Valor adimensional de 0.9

λ = Longitud de onda de los rayos x 1.5418 Å

β = Ancho del pico a media altura

θ = Angulo Bragg

En la Figura 20, se observa el ajuste empleado para la obtención del tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer, pico de mayor intensidad de la Figura 19 b).

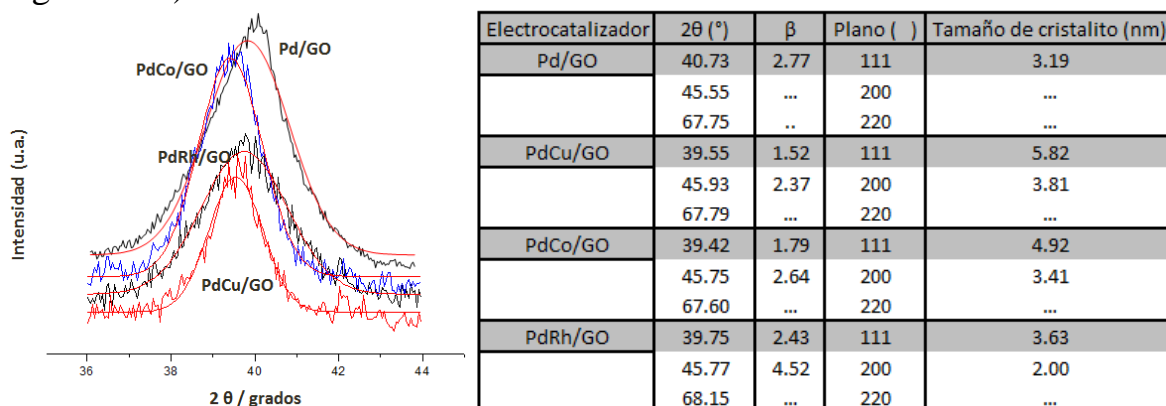


Figura 20. Tamaño de cristalito de las nanoestructuras sintetizadas por el método de impregnación obtenido con la ecuación de Scherrer^{48, 49}.

5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDX)

Las imágenes de SEM que se muestran en las Figuras 21 a 24 ilustran las diversas nanoestructuras Pd-Metal, obtenidas y soportadas en óxido de grafeno por el método de impregnación. El tamaño y forma puede ser modificado mediante la variación del contenido de los precursores metálicos durante la síntesis.

En la Figura 21, se observa la distribución de las nanoestructuras de Pd soportadas en el óxido de grafeno, apreciando agregados. La relación en peso del soporte y las nanoestructuras metálicas es de 80 mg de soporte, y 20 mg de metal.

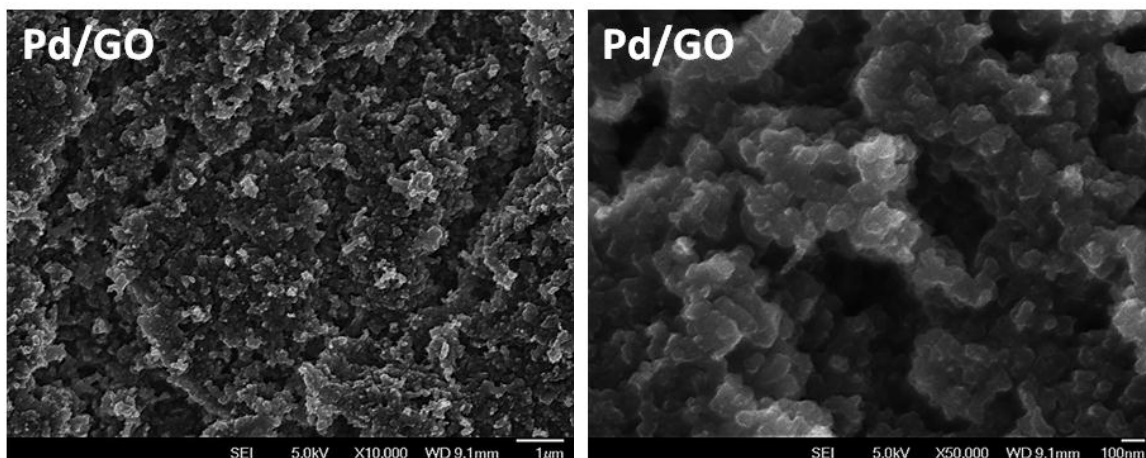


Figura 21. Nanoestructuras de Pd/GO, obtenidas por el método de impregnación.

La Figura 22 muestra las nanoestructuras de PdCu, donde se observa la dispersión de esta aleación sobre el óxido de grafeno, con agregados de morfologías irregulares de diferente tamaño brillantes.

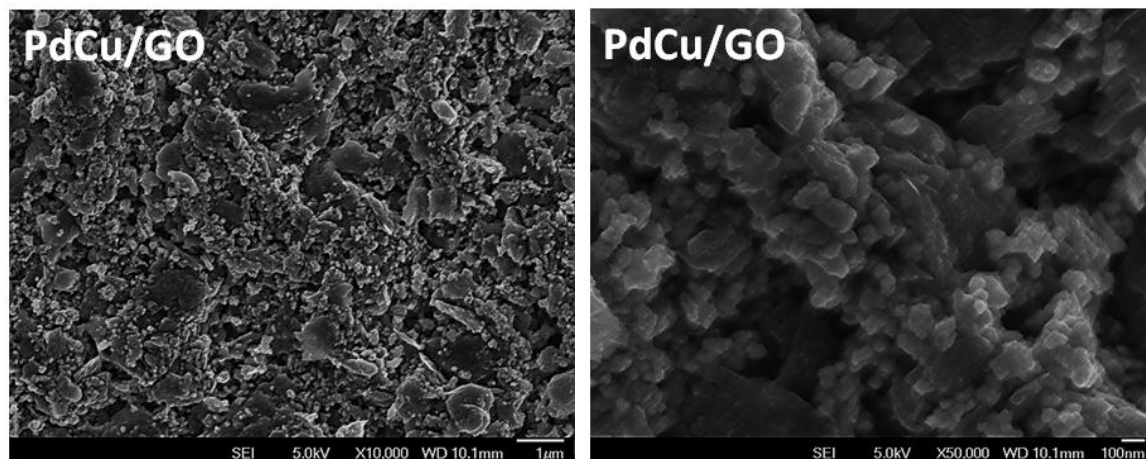


Figura 22. Nanoestructuras de PdCu/GO, obtenidas por el método de impregnación.

La Figura 23 muestra las nanoestructuras de PdCo soportadas en óxido de grafeno, donde se observa la dispersión de la muestra, las partes más brillantes que decoran al óxido de grafeno muestran la presencia de PdCo en forma de racimos aglomerados.

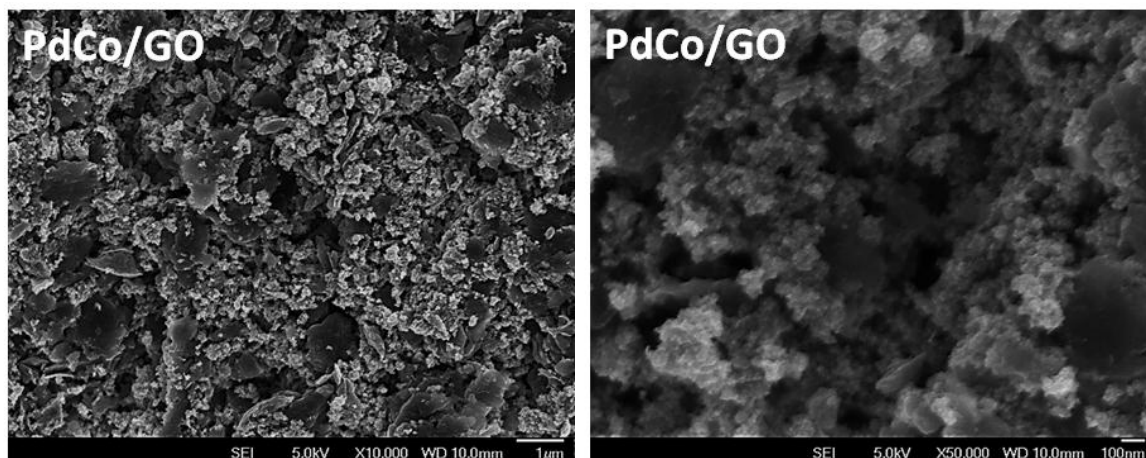


Figura 23. Nanoestructuras de PdCo/GO, obtenidas por el método de impregnación.

La Figura 24 muestra las nanoestructuras de PdRh, donde se observa la dispersión de esta aleación y como esta se acopla sobre el óxido de grafeno decorándolo en forma de aglomerados a lo largo de su superficie.

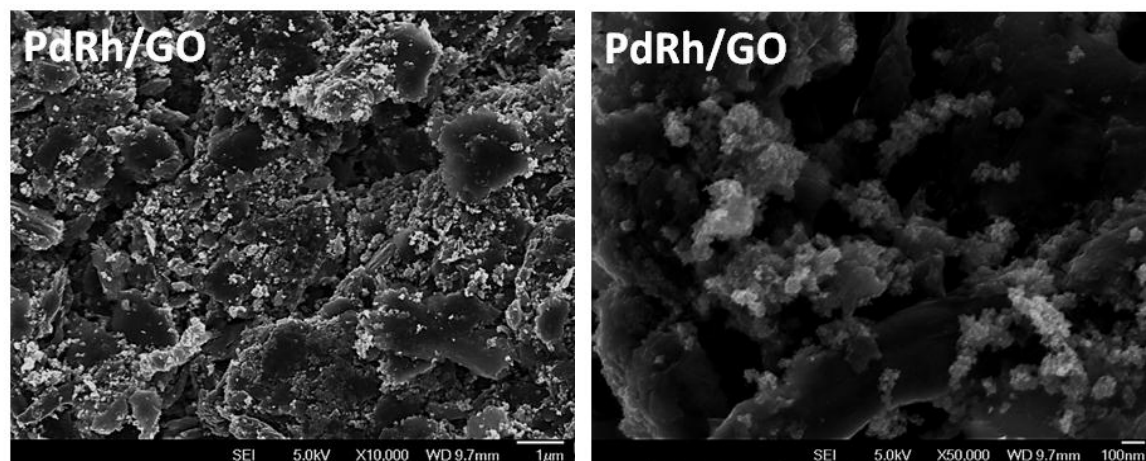
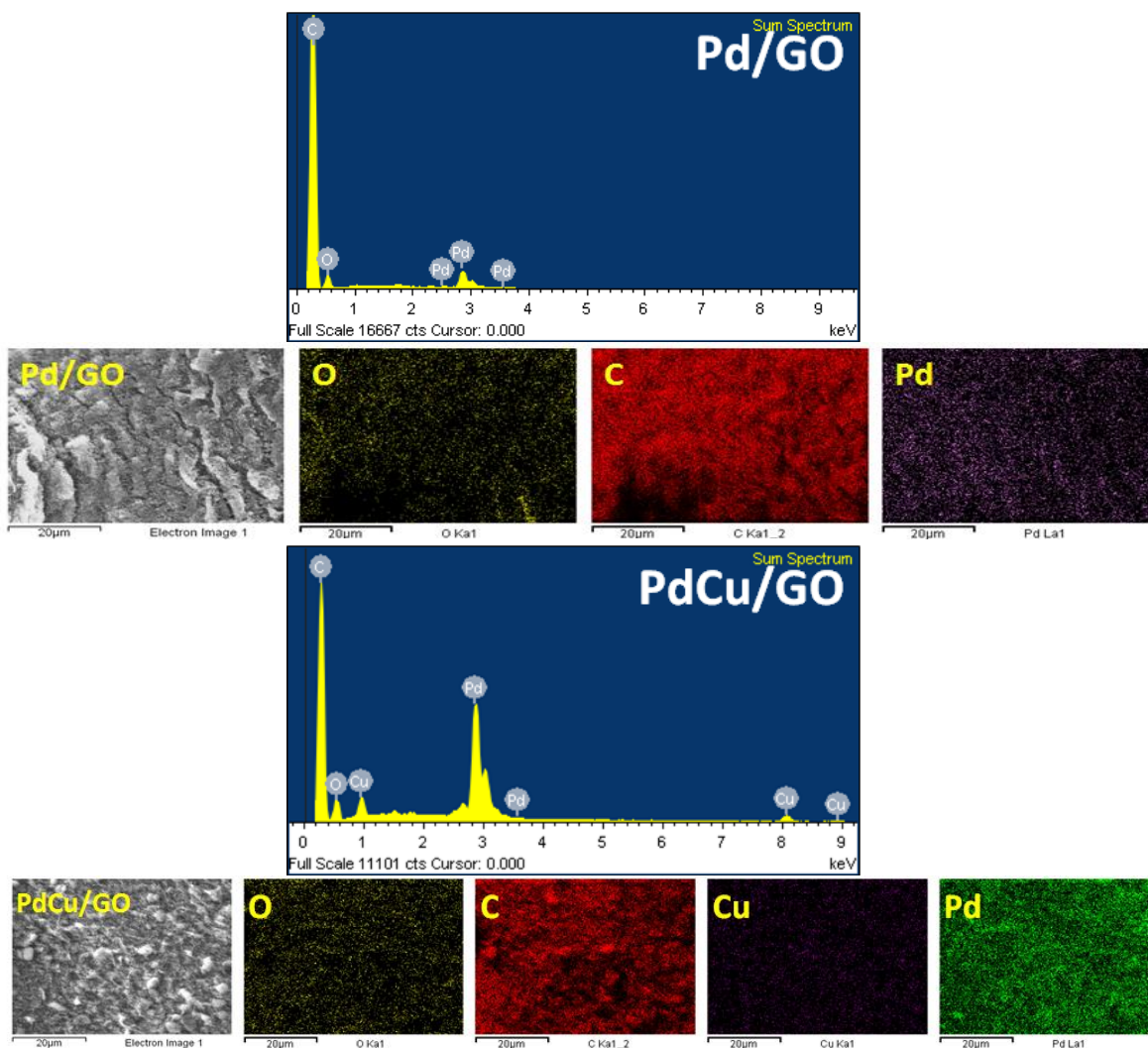


Figura 24. Nanoestructuras de PdRh/GO, obtenidas por el método de impregnación.

La Figura 25 muestra los distintos patrones de energía dispersiva de los diferentes electrocatalizadores obtenidos por el método de impregnación, en los cuales se observa la señal de las proporciones de cada elemento que contiene cada arreglo.

Para garantizar la presencia y observar la distribución de estos elementos base Pd, se efectuó un análisis de mapeo composicional a cada una de las muestras analizadas como se observa en la Figura 25.



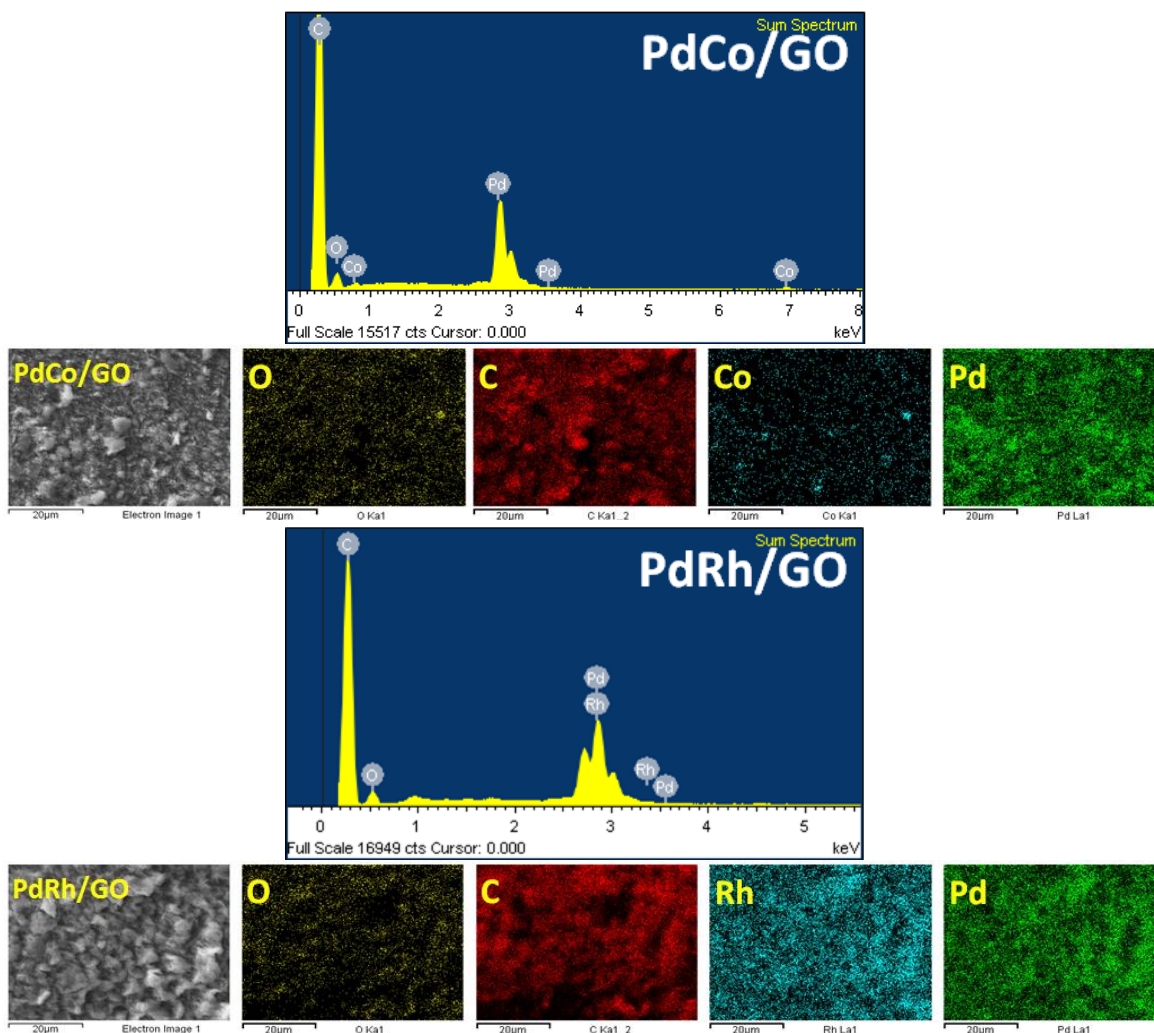


Figura 25. Análisis elemental de los electrocatalizadores empleando EDX, obtenidas por el método de impregnación.

5.3 Evaluación electroquímica de los nanomateriales en medio ácido

5.4 Respuesta electroquímica de Paladio

En la Figura 26, se observa las VCs de las nanoestructuras sintetizadas por el método de impregnación en una disolución 0.1 M de HClO_4 , a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . Para todos los voltamperogramas, se inició en un potencial de circuito abierto hacia el sentido anódico a 1.0 V y se invierte el sentido hasta -0.2 V . La notación empleada fue: Pd/C-C es el electrocatalizador comercial de Pd marca sigma-aldrich, Pd/C-S es Pd

sintetizado por el método de impregnación y soportado en carbón Vulcan XC72R.

Para los casos de PdRh/GO (las tintas fueron preparadas con H₂O y metanol dichas tintas fueron preparadas por separado y lograr la dispersión del electrocatalizador, por la polaridad que presenta el metanol. Inicialmente, sólo se preparó con agua como con los demás electrocatalizadores sin lograr respuesta característica del Pd, no se logró una dispersión, fue que se tomó la decisión de cambiar la polaridad del disolvente al agregar metanol. La nomenclatura empleada para distinguir las fue la siguiente PdRh/GO_{H₂O} y PdRh/GO_{OH}).

La respuesta electroquímica observada en la Figura 26, es evidencia de la presencia de Pd en todos los electrocatalizadores. Todas las VCs se encuentran en densidad de corriente porque fueron normalizadas con el Área Electroactiva (AEA) obtenida de la oxidación de CO, como se explicará en el siguiente apartado.

Dentro de esta respuesta electroquímica, se observan picos anódicos entre 0.6 y 1.0 V (asociados a la formación del óxido de Pd) y desde 0.1 a -0.2 V a la desorción de hidrógeno. Las respuestas catódicas son debidas a la reducción del óxido de Pd entre 0.3 y 0.6 V, y reducción de protones para tener hidrógeno adsorbido y absorbido desde 0.1 a -0.2 V.

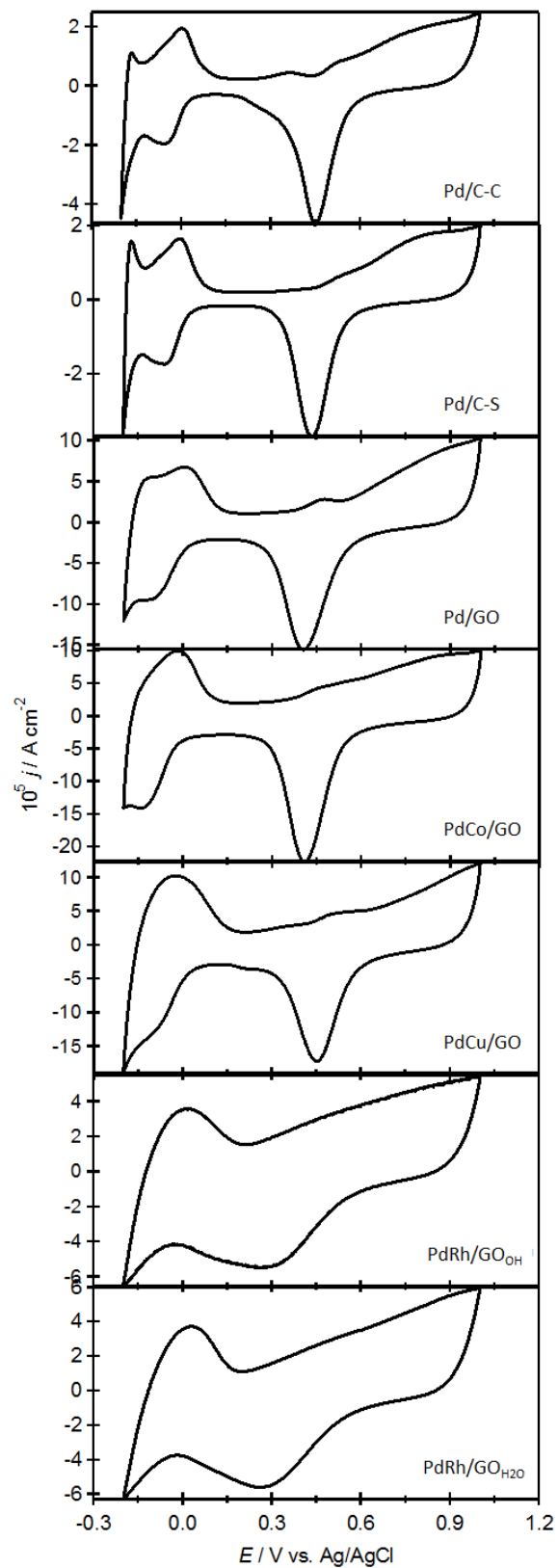


Figura 26. Voltamperometría cíclica (VC) de las nanoestructuras en una disolución 0.1 M de HClO_4 , a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} .

La reducción del óxido de Pd para el electrocatalizador de PdRh se observa a 0.3 V, potenciales más negativos en comparación de los otros electrocatalizadores de la Figura 26. La región de sorción y desorción de hidrógeno se ve diferente en los electrocatalizadores de PdRh/ GO_{OH} y PdRh/ $\text{GO}_{\text{H}_2\text{O}}$, presenta una forma no comparable con Pd/C-C y Pd/C-S. La presencia de Rh en el electrocatalizador se demuestra con los potenciales en donde se observaron las respuestas electroquímicas de la superficie de Pd. El cambio de la respuesta electroquímica en los VCs es asociado a factores energéticos entre Rh y Pd, así como cambios en la red cristalina del Pd por la influencia del Rh, lo cual no se demuestra en este trabajo con las caracterizaciones. En caso de buscar la respuesta a la influencia de Rh sobre Pd es necesario hacer otro tipo de caracterización, por ejemplo, XPS y patrones de difracción de área selecta, por mencionar algunos métodos.

5.5 Oxidación de monóxido de carbono

El AEA fue calculada mediante la adsorción/oxidación de CO para los distintos electrocatalizadores base Pd-M. En la Figura 27, se muestra los voltamperogramas cíclicos de la oxidación de CO, que se empiezan en -0.2 V en sentido anódico hasta 1.0 V, se invierte el sentido a -0.2 V. Donde la diferencia entre el primer ciclo (línea punteada roja) y el segundo ciclo (línea sólida negra) es el pico de oxidación de CO, que se observa entre 0.58 y 0.98 V para la mayoría de los electrocatalizadores, excepto para PdRh/ GO_{OH} y PdRh/ $\text{GO}_{\text{H}_2\text{O}}$ que presentan el pico de oxidación de CO a 0.58 y 0.60 V, respectivamente. Consecuentemente, PdRh/ GO_{OH} y PdRh/ $\text{GO}_{\text{H}_2\text{O}}$ emplean menos energía para oxidar al CO. También, PdCu y PdCo inicia la oxidación de CO desde 0.58 a 0.9 V.

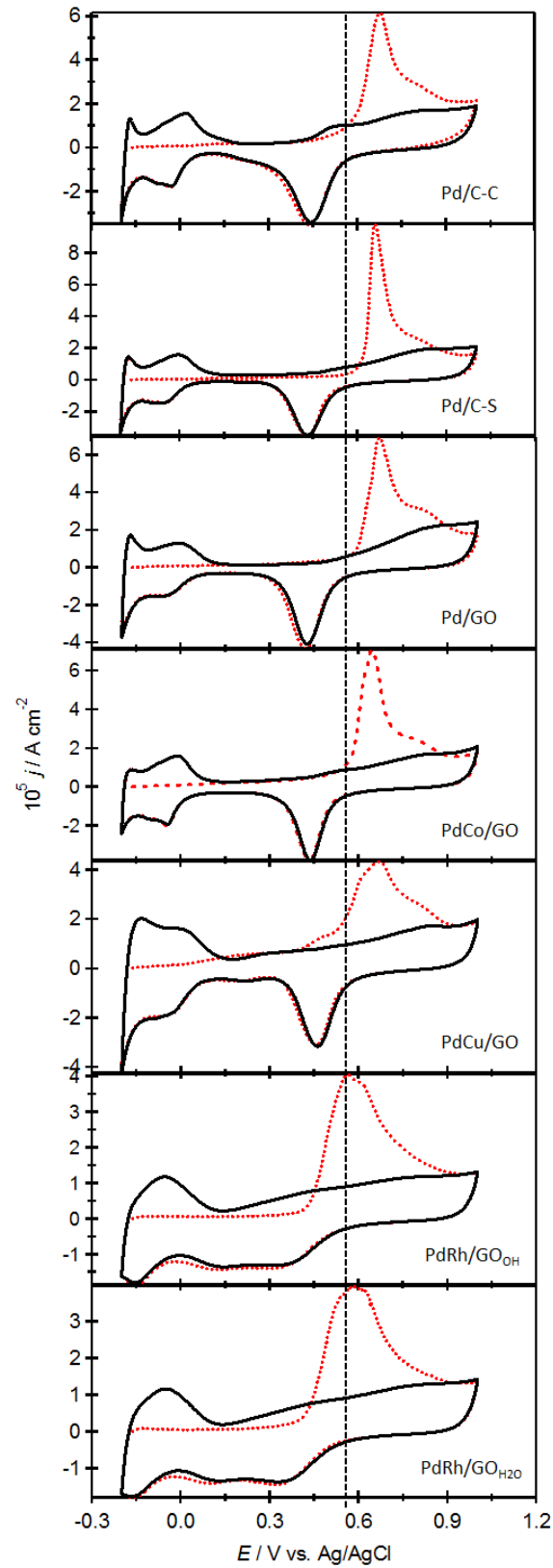


Figura 27. VC para la oxidación de CO para Pd y Pd-M soportados en óxido de grafeno en 0.1 M de HClO_4 a 20 mVs^{-1} .

La oxidación de CO es acompañada por la formación del óxido de Pd, dicha acción explica la disponibilidad de sitios activos en los electrocatalizadores como sitios para adsorber CO o especies de oxígeno sobre la superficie de Pd y Pd-M. La cobertura de CO es diferente para los electrocatalizadores Pd y Pd-M. Adicionalmente, la respuesta electroquímica de la oxidación de CO es comparable con la respuesta de Pd policristalino reportado para superficies extendidas.

El AEA fue calculada mediante la oxidación de CO en los electrocatalizadores de Pd y Pd-M, restando los dos primeros ciclos (C1-C2), los cuales muestran el pico de oxidación del CO, se integró para obtener la carga de la oxidación de una monocapa de CO, realizando una división con la densidad de carga de una monocapa de CO para Pd policristalino reportada en la literatura (315 C cm^{-2})^{13,22} se observan los resultados obtenidos en la Tabla 7 de las AEA de los distintos electrocatalizadores.

Tabla 7. Área electroactiva (AEA) de los electrocatalizadores obtenida con la VC de la oxidación de CO

Electrocatalizador	AEA cm^2
PdCu/GO	5.11
Pd/GO	4.42
Pd/C-C	10.49
Pd/C-S	2.06
PdCo/GO	13.94
PdRh/GO H ₂ O	19.80
PdRh/GO OH	79.46

5.6 Reacción de electro-oxidación de ácido fórmico

Para analizar la REAF, se emplearon las técnicas de VC y CA en una disolución 0.1 M de HClO₄ + 1.0 M de HCOOH en el intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

La Figura 28 muestra los voltamperogramas de REAF de los distintos electrocatalizadores, el barrido de potencial se inició en el potencial de circuito abierto, en la dirección en sentido anódico hasta llegar al potencial de

1.0 V, después se invirtió el sentido del barrido en dirección catódico hasta alcanzar el potencial de -0.2 V. Durante este recorrido a 0.3 V se observa como el Pd y los distintos electrocatalizadores de Pd-M van oxidando el ácido fórmico durante su recorrido. Al paralelo que se efectúa la REAF, se va generando óxido de Pd que disminuye la capacidad de seguir oxidando el ácido fórmico. Al invertirse el sentido del barrido, cuando la superficie de Pd se regenera a través de la reducción del óxido de Pd, el ácido fórmico empieza nuevamente a oxidarse y las densidades de corriente anódica crecen abruptamente, hasta alcanzar un pico, observando entre 0.6 a 0.3 V. El incremento presente de las densidades de corriente es asociado con la desorción de las especies que contienen oxígeno y la regeneración de la superficie de Pd a través de la reducción del óxido de Pd.

La reducción del óxido de Pd activa la REAF, como ya se ha reportado para superficies de Pd policristalino^{13, 22, 24}. Una propiedad que es notoria en los voltamperogramas es las diferentes densidades de corriente en el barrido de ida y de regreso, lo cual sugiere la formación de intermediarios que envenenen la superficie de los electrodos. La menor actividad catalítica es observada para Pd comercial en los potenciales 0.4 y 0.6 V. En el caso de PdRh/GO a 0.2 V su señal fue menor en relación a los demás electrocatalizadores y para el potencial de 0.6 V su respuesta fue nula.

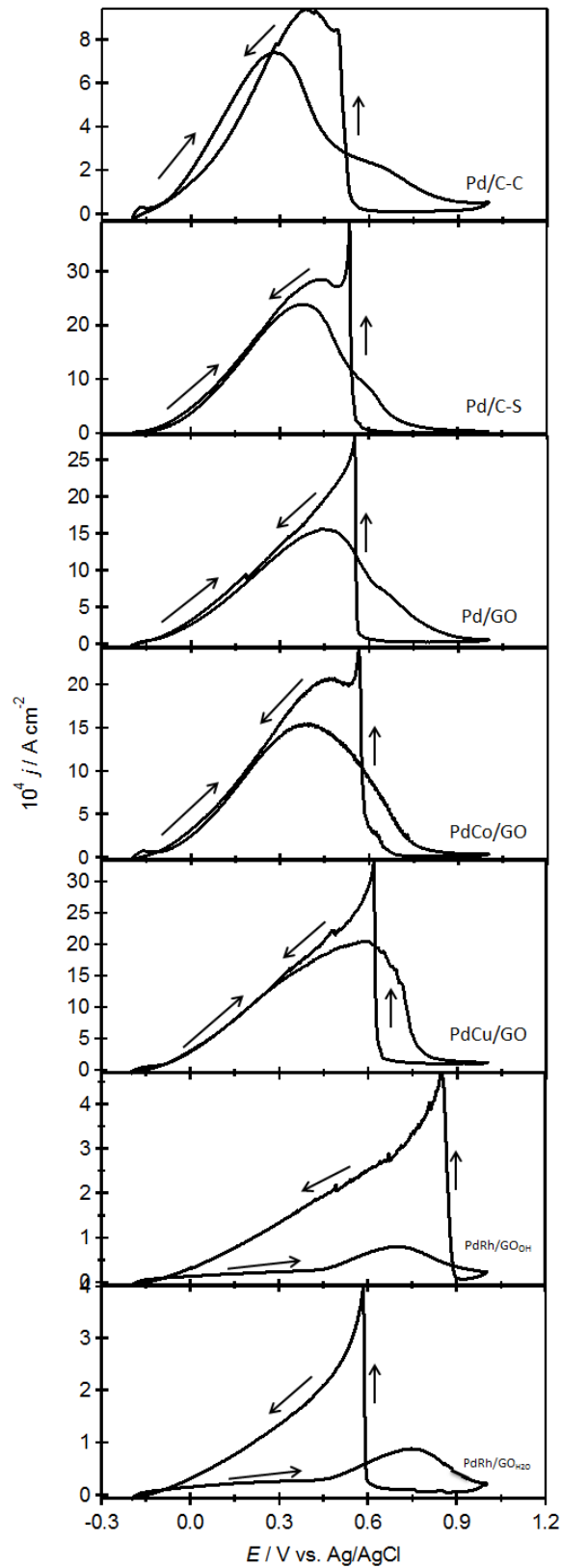


Figura 28. VC de la electrooxidación de ácido fórmico en 0.1 M de HClO_4 + 1.0 M de HCOOH , a 20 mVs^{-1} .

Posterior a las VC, se realizaron los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente, mismos que fueron analizados en la misma disolución de las VC a los potenciales de 0.2, 0.4 y 0.6 V, durante 1800 segundos. Cada muestra fue evaluada electroquímicamente por al menos cinco veces para buscar la reproducibilidad de los resultados.

En las Figuras 29-31, se comparan las respuestas electroquímicas de las nanoestructuras de Pd y Pd-M evaluadas en REAF a los potenciales constantes de 0.2, 0.4 y 0.6 V, respectivamente.

En los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente, las densidades de corrientes disminuyen acercándose a cero dentro de los primeros segundos del experimento. Los transitorios muestran que la densidad de corriente para Pd y Pd-M llega a un estado estacionario.

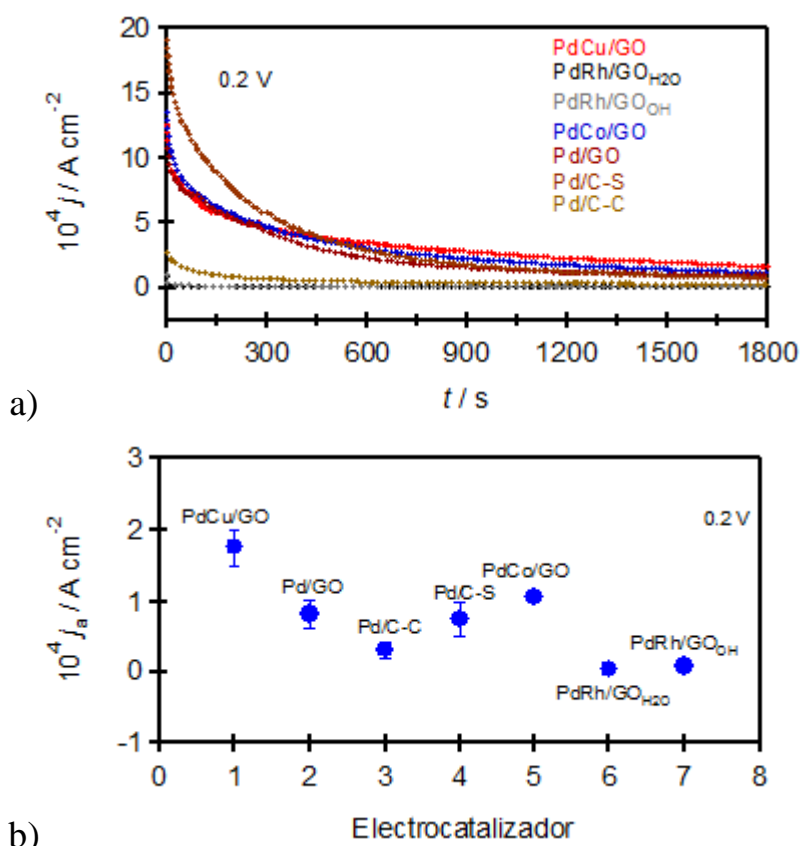


Figura 29. a) Familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente a 0.2 V, en 0.1 M de HClO₄ + 1.0 M de HCOOH. b) Densidades de corriente a 1800 s para los diferentes electrocatalizadores y cinco electrodos de trabajo para cada muestra.

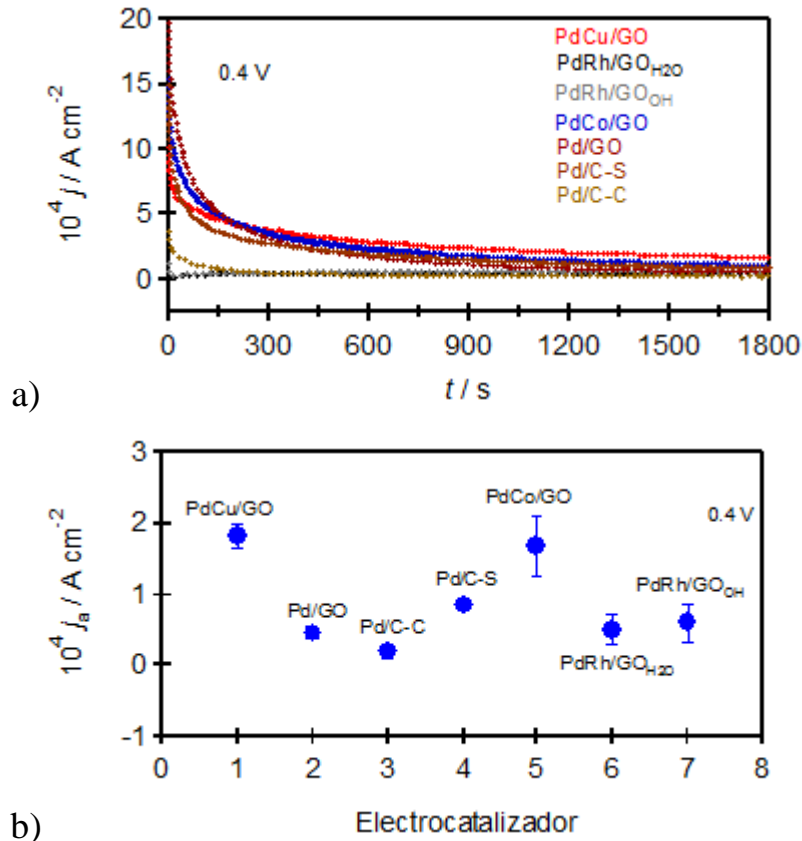
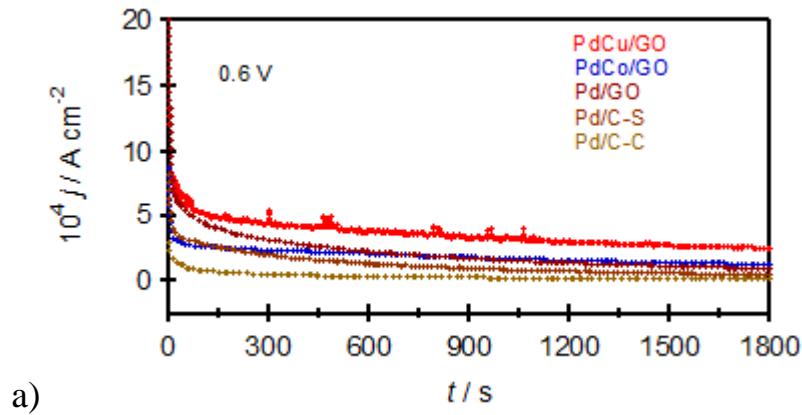
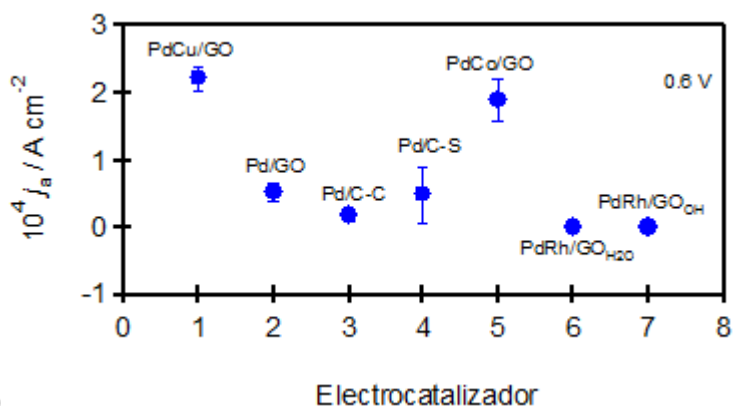


Figura 30. a) Familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente a 0.4 V, a las mismas condiciones que la Figura 29. b) Densidades de corriente a 1800 s para los diferentes electrocatalizadores.





b)

Figura 31. a) Familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente a 0.6 V, a las mismas condiciones que la Figura 29. b) Densidades de corriente a 1800 s para los diferentes electrocatalizadores.

Las diferentes densidades de corriente en estado estacionario obtenidas en este trabajo son asociadas con la influencia del segundo metal que acompaña al Pd. La actividad catalítica es modificada, lo cual es controlado efectivamente por la cantidad de precursor de Pd desde la síntesis de impregnación y la presencia del soporte carbonoso.

En la Tabla 8, se resumen las densidades de corriente en estado estacionario en Acm^{-2} para los potenciales: 0.2, 0.4 y 0.6 V de los electrocatalizadores de Pd y Pd-M obtenidas por el método de impregnación.

Tabla 8. Densidad de corriente en estado estacionario (Acm^{-2}) para la REAF a 1800 segundos a los potenciales de 0.2, 0.4 y 0.6 V de los distintos electrocatalizadores se analizó para al menos 5 electrodos de trabajo por cada muestra.

Electrocatalizador	j_{ss}/mAcm^{-2}		
	0.2 V	0.4 V	0.6 V
PdCu/GO	0.18 ± 0.01	0.18 ± 0.02	0.22 ± 0.02
Pd/GO	0.08 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.01
Pd/C-C	0.03 ± 0.00	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01
Pd/C-S	0.08 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.05 ± 0.04
PdCo/GO	0.11 ± 0.00	0.17 ± 0.04	0.19 ± 0.03
PdRh/GO _{H2O}	0.00 ± 0.00	0.05 ± 0.02	0.00 ± 0.00
PdRh/GO _{OH}	0.01 ± 0.00	0.06 ± 0.03	0.00 ± 0.00

En la Figura 32, se observan las VCs de las nanoestructuras sintetizadas por el método de combustión en una disolución a 0.1 M de HClO_4 , con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . La VC da inicio en un potencial de circuito abierto en sentido anódico a 1.0 V y se invierte el barrido hasta alcanzar un potencial de -0.2 V en dirección catódica. Todas las VCs se encuentran en densidad de corriente ya normalizadas con el AEA obtenida de la oxidación de CO. Dentro de esta respuesta electroquímica, se observan picos anódicos entre 0.6 y 1.0 V asociados a la formación del óxido de Pd y desde 0.1 a -0.2 V a la desorción de hidrógeno. Las respuestas catódicas observadas entre 0.3 y 0.6 V son debidas a la reducción del óxido de Pd, y de 0.1 a -0.2 V a la reducción de protones para tener hidrógeno adsorbido y absorbido.

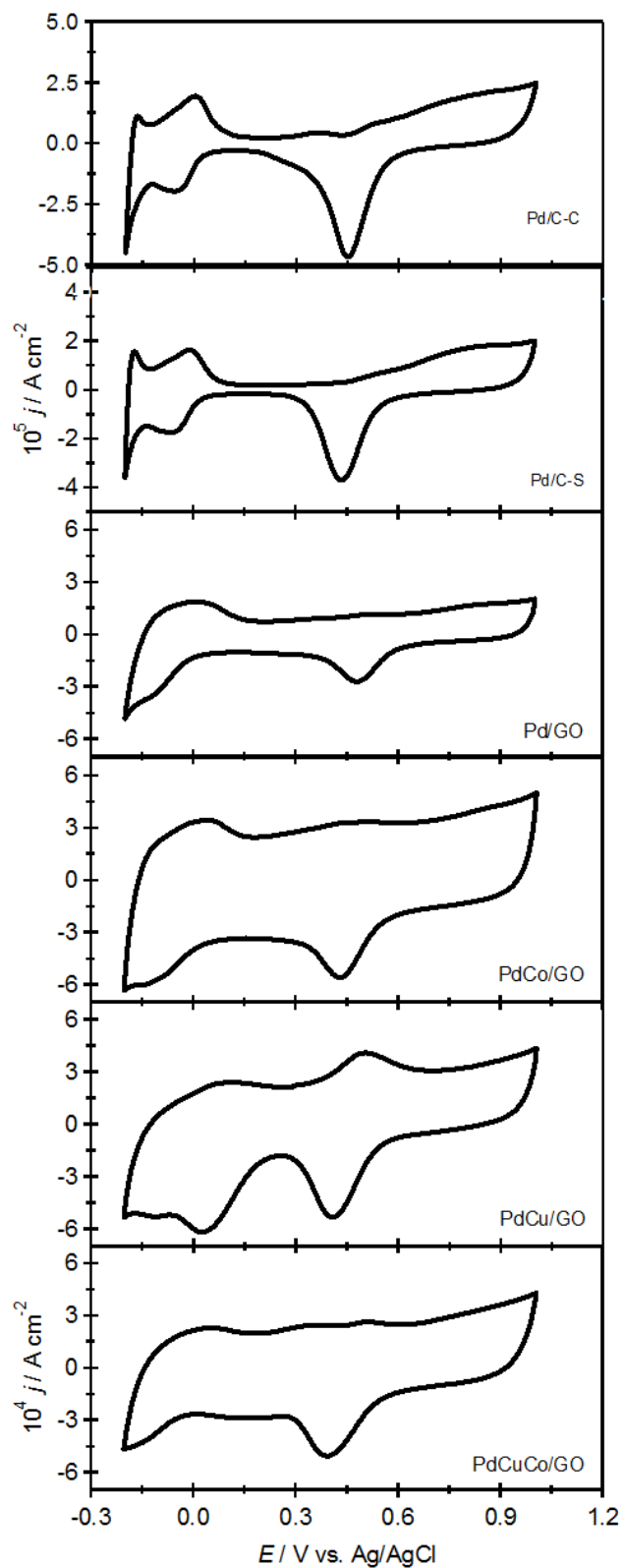


Figura 32. Voltamperometría cíclica (VC) de las nanoestructuras Pd y Pd-M soportados en óxido grafeno en una disolución 0.1 M de HClO_4 , a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} .

En la Figura 33, se muestra los voltamperogramas correspondientes a la oxidación de CO, con la finalidad de conocer la AEA. La diferencia entre el primer ciclo (línea punteada roja) y el segundo ciclo (línea sólida negra) es el pico de oxidación de CO originado al adsorber CO durante un tiempo de 900 s a un potencial constante de -0.166 V, que se observa entre 0.55 y 0.95 V para todos los electrocatalizadores.

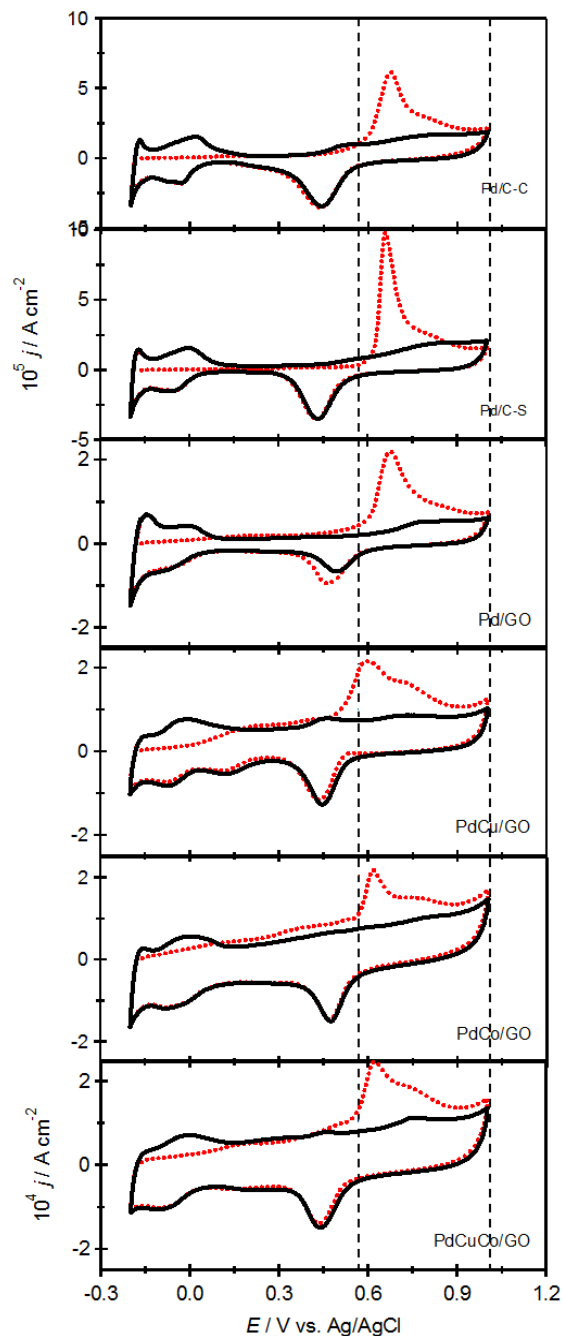


Figura 33. VC para la oxidación de CO para Pd y Pd-M soportados en óxido de grafeno en 0.1 M de HClO_4 a 20 mVs^{-1} .

Los picos de oxidación de CO son diferentes en forma y posición para los electrocatalizadores. Pd/GO, PdCu/GO, PdCo/GO y PdCuCo/GO presentan el pico de oxidación de CO en 0.64, 0.60, 0.62 y 0.62 V, respectivamente. Los valores del potencial de oxidación de CO son semejantes, implicando que PdCo/GO es el electrocatalizador que menor energía necesita para la oxidación de CO.

Posterior al análisis de la AEA se llevó a cabo el estudio de la REAF, mediante las técnicas de VC y CA en una disolución 0.1 M de HClO_4 + 1.0 M de HCOOH en el intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

La Figura 34 muestra los voltamperogramas de REAF de los distintos electrocatalizadores, el barrido se inició en el potencial de circuito abierto, en sentido anódico hasta alcanzar un potencial de 1.0 V, posterior a esto se invirtió el sentido del barrido en dirección catódica hasta llegar al potencial de -0.2 V. Durante este recorrido, al intervalo de 0.3 a 0.8 V se observa como el Pd y los distintos Pd-M van oxidando el ácido fórmico, al paralelo que se efectúa la reacción, se va haciendo notoria la presencia de óxido de Pd sobre la superficie del ET, esto disminuye la capacidad del electrocatalizador de seguir oxidando al verse involucrado la existencia de especies adsorbidas. Al invertirse el sentido del barrido por razón de que se disminuye el potencial aplicado en dirección catódica, la superficie de Pd previamente oxidada se regenera a través de la reducción del óxido de Pd, la superficie limpia comienza reiteradamente a oxidar, esto se logra gracias al reordenamiento de los átomos de Pd dentro de la estructura policristalina permitiendo el contacto nuevamente de los sitios activos con el ácido fórmico. Se presenta un incremento en la densidad de corriente anódica en el intervalo 0.4 a 0.6 V, alcanzando un incremento máximo asociado con la desorción de las especies adsorbidas, algunos autores lo denominan mecanismo de vía directa.

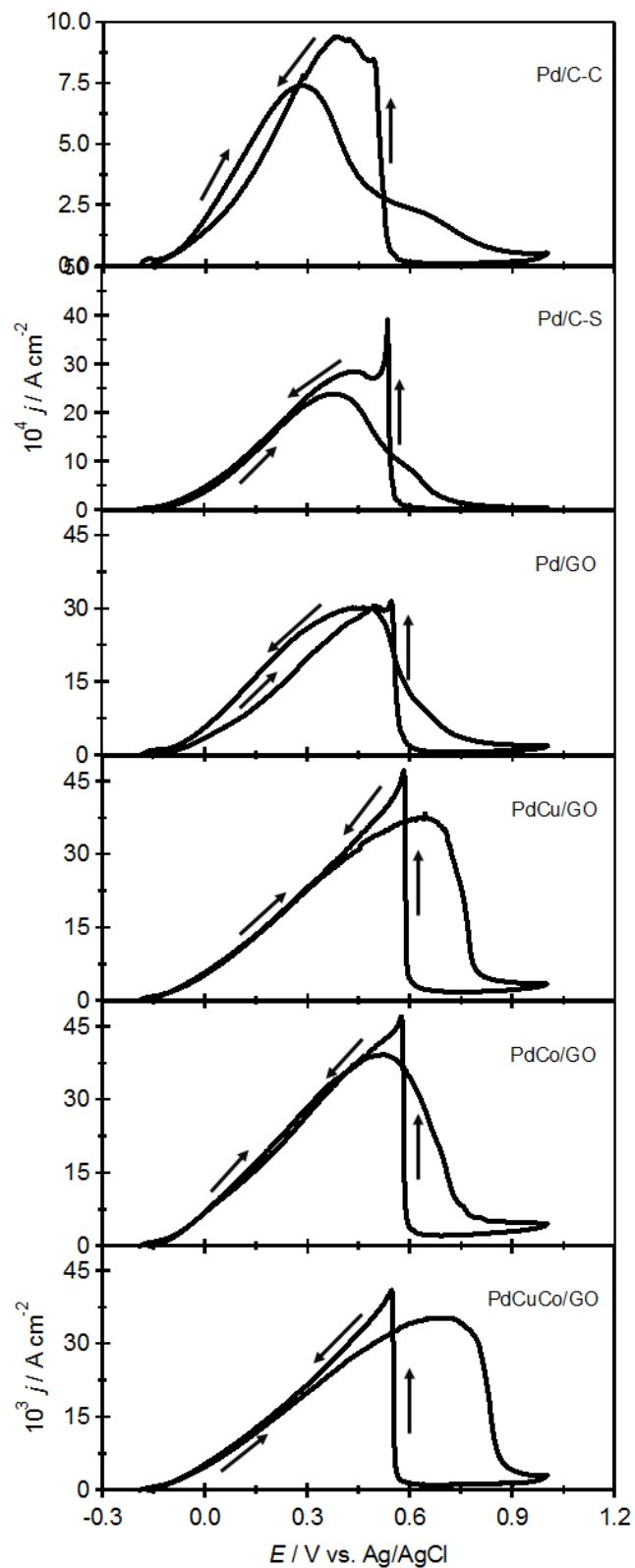


Figura 34. VC de la electrooxidación de ácido fórmico en 0.1 M de $HClO_4$ + 1.0 M de $HCOOH$, a 20 mVs^{-1} .

Posterior al estudio REAF, se realizaron los transitorios potencioestáticos a los potenciales de 0.2 y 0.4 V, durante 1800 segundos. En las Figuras 35 y 36, se muestran y comparan la respuesta electroquímica obtenida de las nanoestructuras de Pd y Pd-M evaluadas en dichos potenciales, la finalidad de este estudio es conocer las densidades de corriente en estado estacionario.

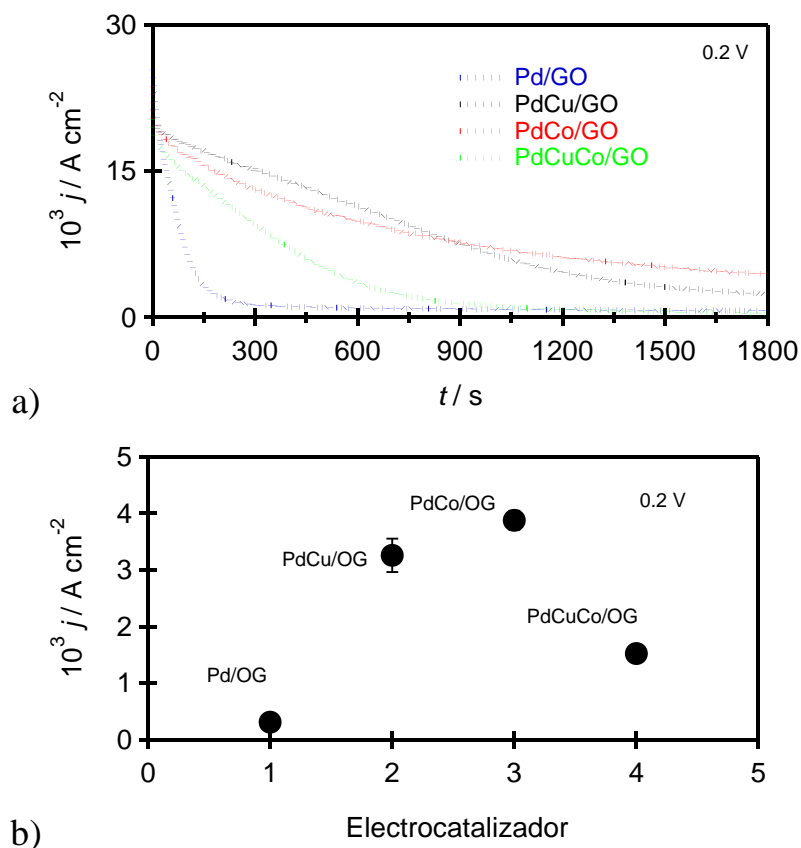
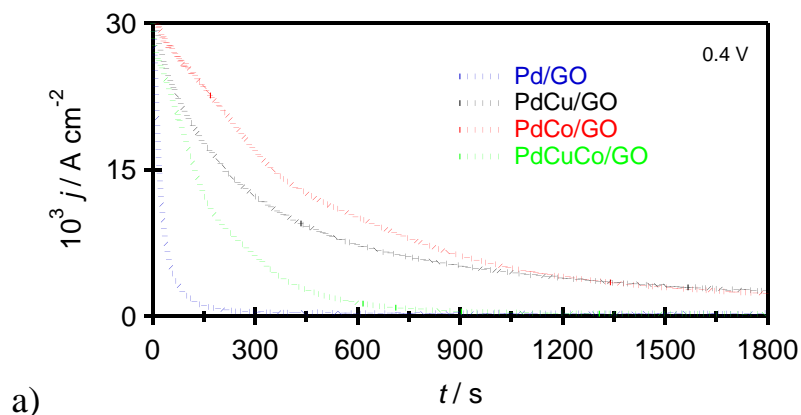
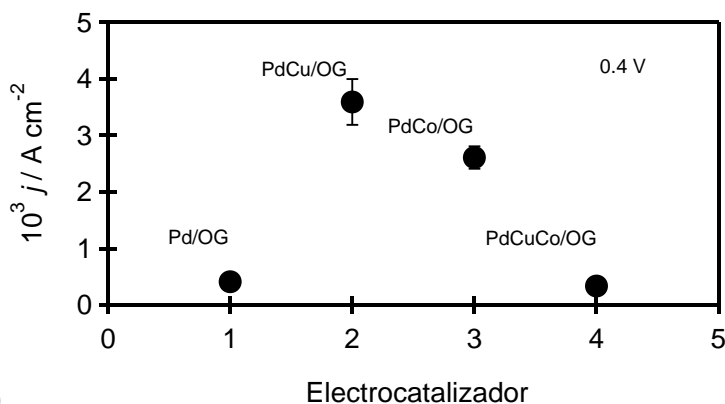


Figura 35. a) Familia de transitorios potencioestáticos de densidad de corriente a 0.2 V, en 0.1 M de HClO_4 + 1.0 M de HCOOH . b) Densidades de corriente a 1800 s para los diferentes electrocatalizadores.



a)



b)

Figura 36. a) Familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente a 0.4 V, en 0.1 M de HClO_4 + 1.0 M de HCOOH . b) Densidades de corriente a 1800 s para los diferentes electrocatalizadores.

En la Tabla 9, se observa el resumen los valores obtenidos de la densidad de corriente anódica en estado estacionario para los distintos electrocatalizadores sintetizados por el método de combustión evaluados en la REAF.

Tabla 9. Densidad de corriente en estado estacionario (Acm^{-2}) para la REAF a 1800 segundos para los potenciales de 0.2 y 0.4 V de los distintos electrocatalizadores Pd y Pd-M.

Electrocatalizador	j_{ss}/mAcm^{-2}			Combustión
	0.2 V	0.4 V	0.6 V	
Pd/GO	0.31 ± 0.03	0.41 ± 0.04	...	
PdCu/GO	3.26 ± 0.30	3.59 ± 0.41	...	
PdCo/GO	3.88 ± 0.17	2.61 ± 0.20	...	
PdCuCo/GO	1.52 ± 0.02	0.34 ± 0.03	...	

En la Tabla 10, se resumen los valores de la densidad de corriente anódica en estado estacionario para los electrocatalizadores sintetizados por impregnación y combustión. La mayor densidad de corriente en estado estacionario fue para los electrocatalizadores PdCo/GO y PdCu/GO para 0.2 y 0.4 V, respectivamente. Con el resultado anterior se demuestra mayor actividad electrocatalítica que el monometal sintetizado por el mismo método y el electrocatalizador comercial.

Tabla 10. Comparativo de la densidad de corriente en estado estacionario (mAcm^{-2}) para la REAF a 1800 segundos para los potenciales de 0.2, 0.4 y 0.6 V de los distintos electrocatalizadores.

Electrocatalizador	j_{ss}/mAcm^{-2}		
	0.2 V	0.4 V	0.6 V
PdCu/GO	0.18 ± 0.01	0.18 ± 0.02	0.22 ± 0.02
Pd/GO	0.08 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.01
Pd/C-C	0.03 ± 0.00	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01
Pd/C-S	0.08 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.05 ± 0.04
PdCo/GO	0.11 ± 0.00	0.17 ± 0.04	0.19 ± 0.03
PdRh/GO _{H₂O}	0.00 ± 0.00	0.05 ± 0.02	0.00 ± 0.00
PdRh/GO _{OH}	0.01 ± 0.00	0.06 ± 0.03	0.00 ± 0.00
Pd/GO	0.31 ± 0.03	0.41 ± 0.04	...
PdCu/GO	3.26 ± 0.30	3.59 ± 0.41	...
PdCo/GO	3.88 ± 0.17	2.61 ± 0.20	...
PdCuCo/GO	1.52 ± 0.02	0.34 ± 0.03	...

5.7 Conclusiones

La actividad electrocatalítica de Pd y Pd-M soportadas sobre óxido de grafeno fue evaluada mediante técnicas electroquímicas, como: VC y CA. Se determinó el área electroactiva a partir de la adsorción/oxidación de CO, donde se observaron diferentes formas y posiciones en los picos de oxidación de CO. El electrocatalizador de PdCu/GO por el método de impregnación presentó la densidad de corriente en estado estacionario más alta, 0.17 (a 0.2 V), 0.18 (a 0.4 V) y 0.22 (a 0.6 V) mAcm^{-2} , superando al Pd comercial (Sigma-Aldrich) y Pd/GO sintetizado por el mismo método de impregnación del bimetálico. PdCu/GO funciona como un electrocatalizador para la REAF, implicando 50% de Pd menos en comparación al electrocatalizador monometálico, Pd/GO.

Para el caso del método de combustión los electrocatalizadores con mayor respuesta fueron PdCo/GO con 3.88 (a 0.2 V) y 2.61 (a 0.4 V) mAcm^{-2} , PdCu/GO con 3.26 (a 0.2 V) y 3.59 (a 0.4 V) mAcm^{-2} , PdCo/GO y PdCu/GO presentaron las densidades de corriente en estado estacionario más altas y dependiente del potencial aplicado, superando al Pd comercial (ETEK y Sigma-Aldrich) y Pd/GO sintetizado por el mismo método de combustión.

Capítulo VI

Electrocatalizadores para la reacción de electrooxidación de metanol

6.1 Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 37 muestra los espectros de difracción de rayos X de las nanoestructuras obtenidas mediante el método de combustión, con una proporción molar de 1:1 y 1:1:1. Para los distintos casos de Pd, PdCu, PdCo y PdCuCo. Los electrocatalizadores aleados con Co se trataron térmicamente a 400 °C por un periodo de 4 horas en una atmósfera inerte rica en hidrógeno/nitrógeno (Ar/N₂) para reducir la presencia de óxidos de Co producidos durante la combustión.

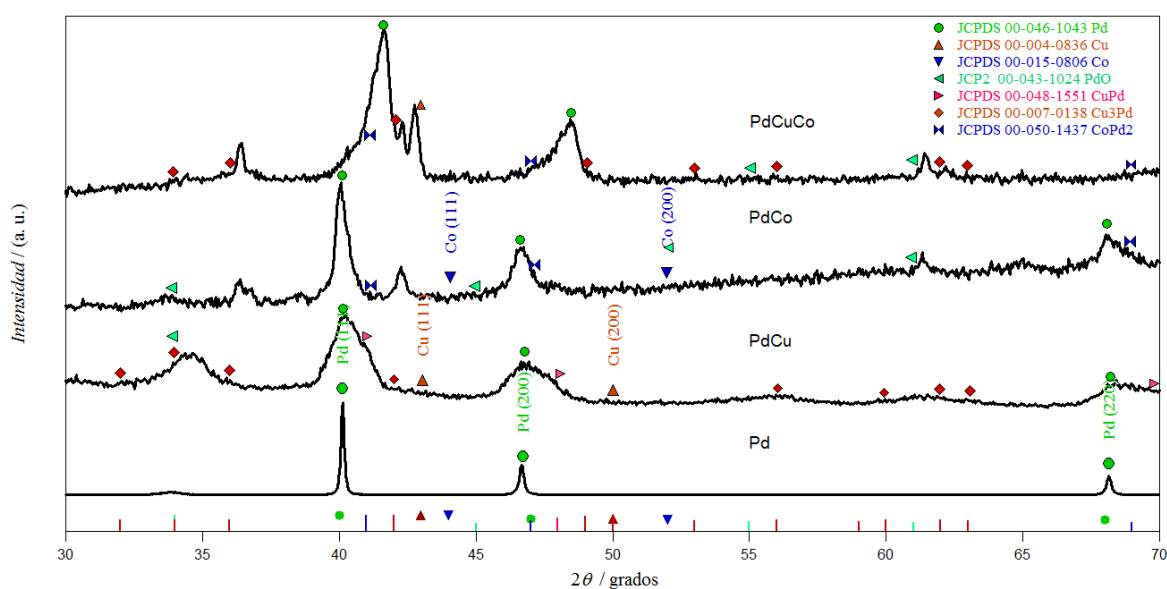


Figura 37. XRD de las nanoestructuras Pd, PdCu, PdCo y PdCuCo. Los números de las cartas cristalográficas son indicados en la Figura.

Las líneas verdes indican los patrones de difracción de Pd, los picos que se observan en $2\theta = 40.1^\circ$, 46.7° y 68.1° correspondientes a los planos de difracción (111), (200) y (220) asociados a la fase cristalina FCC, lo cual indica la naturaleza policristalina de las nanoestructuras.

Las líneas anaranjadas indican los patrones de difracción de Cu, los picos que se observan en $2\theta = 43.3^\circ$, 50.4° y 74.1° correspondientes a los planos de difracción (111), (200) y (220). Sin embargo, la intensidad de la difracción observada a 41.6° y 46.5° , sugiere que las nanoestructuras aleadas de PdCu presentan una estructura cristalina centrada en las caras en los planos (111) y (200) líneas de color azul claro.

Las líneas azules indican los patrones de difracción de Co, los picos que se observan en $2\theta = 44.2^\circ$, 51.5° y 75.9° correspondientes a los planos de difracción (111), (200) y (220). Sin embargo, la intensidad de la difracción observada a 41.0° y 47.9° , sugiere que hay presencia de nanoestructuras de la aleación PdCo con una estructura cúbica centrada en las caras en los planos (111) y (200) líneas de color morado.

6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDX)

La relación molar empleada para el método de combustión fue 1:1 y 1:1:1 para las distintas nanoestructuras metálicas. En la Figura 38, se observan características particulares de porosidad y aglomerados de ramas redondeadas ricas en Pd.

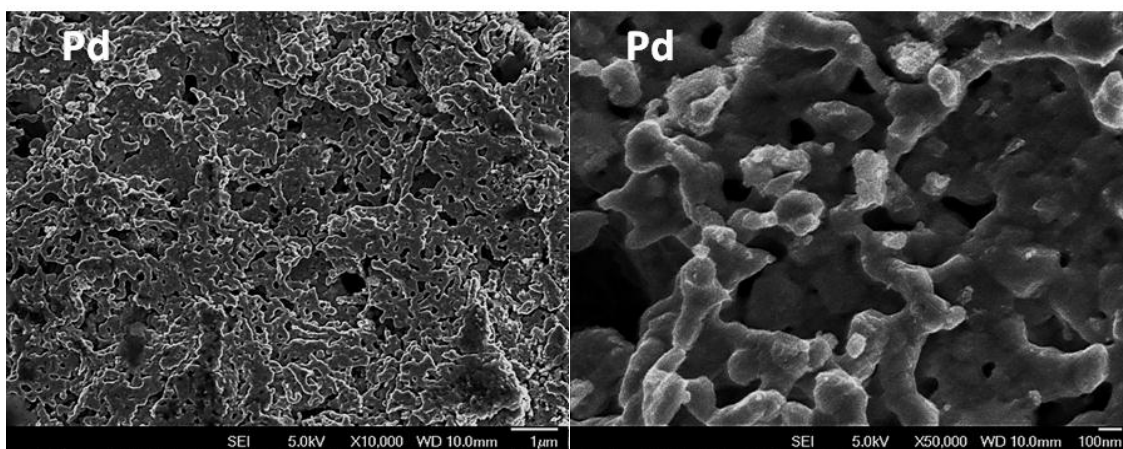


Figura 38. Nanoestructuras de Pd, obtenidas por el método de combustión.

La Figura 39, muestra la distribución de las nanoestructuras de Cu, donde aparecen poros con aglomerados de Cu de tamaños variados. En este caso, el método de síntesis reveló la formación de aglomerados redondeados cubiertos con partículas mucho más pequeñas, donde la porosidad es directa dando al conjunto una apariencia de esponja.

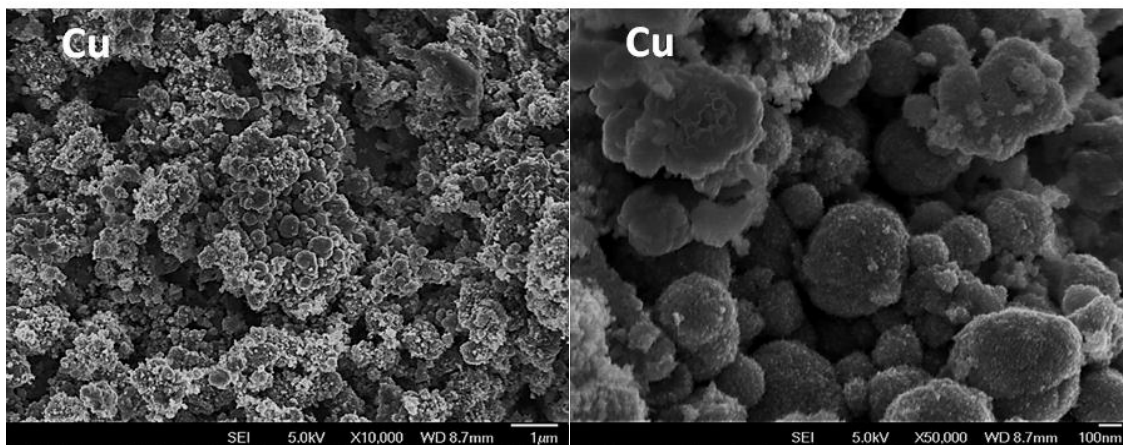


Figura 39. Nanoestructuras de Cu, obtenidas por el método de combustión.

En la Figura 40, se observa la distribución de nanoestructuras de Co y como éstas presenta una estructura de redes metálicas amplias, similares a corales, que difieren ligeramente de las de Pd observadas previamente. El método de síntesis determinó la formación de una morfología estructural donde la porosidad y la fase de metal sólido parecen iguales, estos cambios son el resultado de altas temperaturas y la evolución de gases durante la reacción.

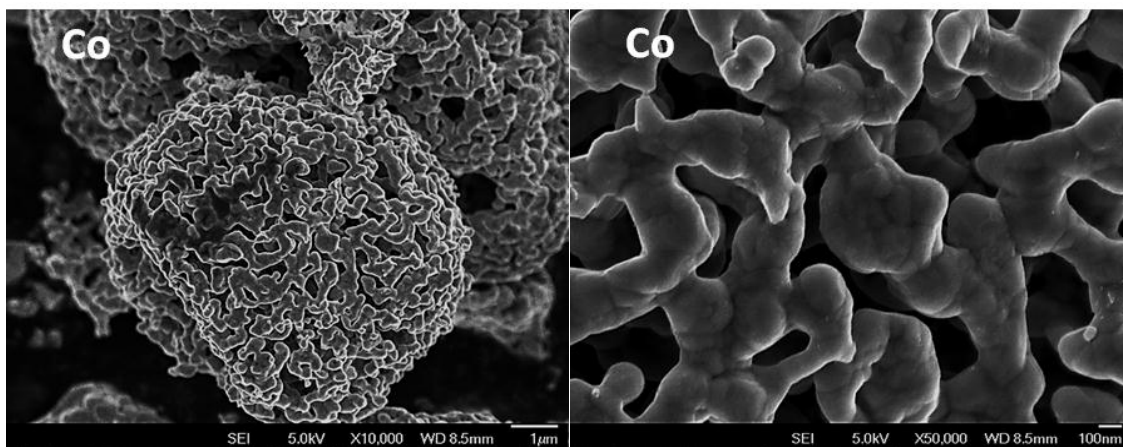


Figura 40. Nanoestructuras de Co, obtenidas por el método de combustión.

La Figura 41, exhibe las nanoestructuras de PdCu, donde se observa la morfología típica de combustión de poros intercalados con aglomerados que se compara con las Figuras 38 y 39 en términos de agrupación de metal en redes ramificadas. Además, algunos aglomerados pequeños aleatorios se revelan en una tonalidad más clara.

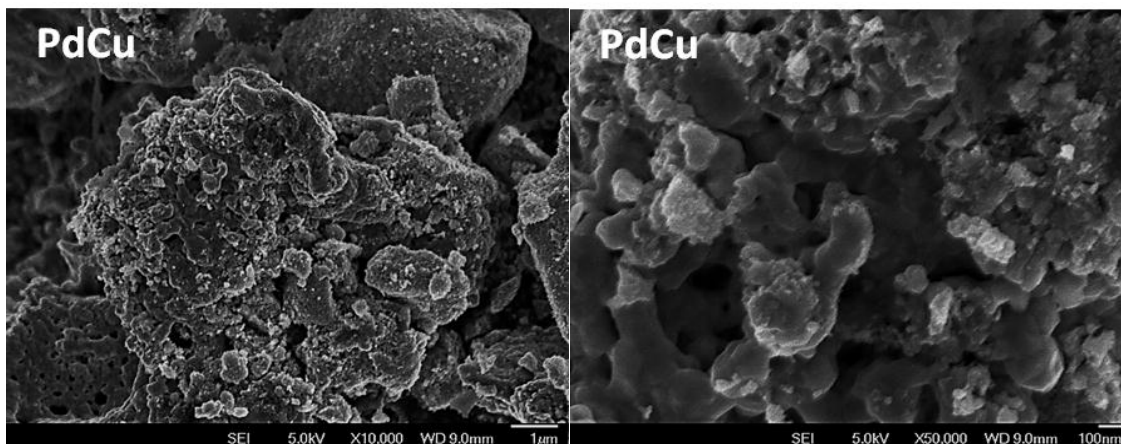


Figura 41. Nanoestructuras de PdCu, obtenidas por el método de combustión.

La Figura 42, muestra la presencia de nanoestructuras PdCo, que representan un número mayor de aglomerados que parecen haberse consolidado en mayor medida en comparación con los metales Pd, Cu y Co y la micrografía de PdCu. En general, la morfología es irregular con la decoración de partículas pequeñas en tonalidades claras.

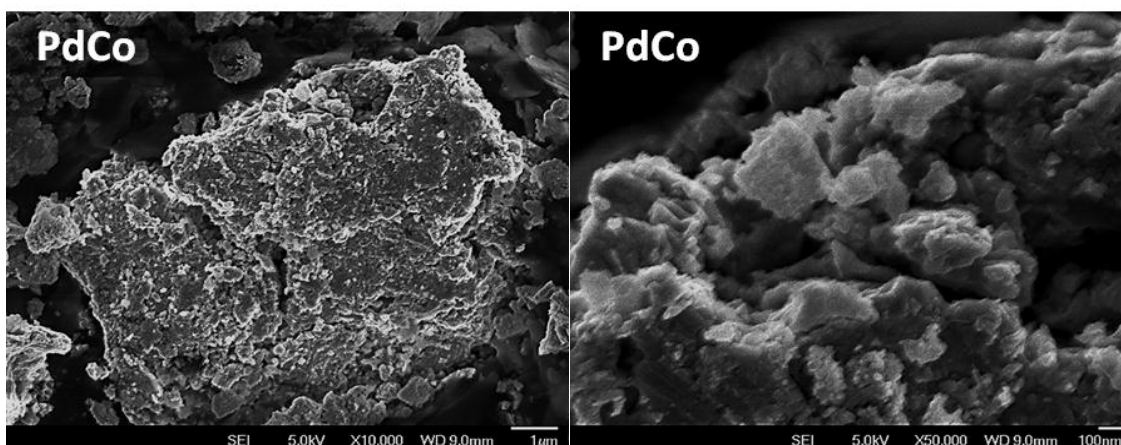


Figura 42. Nanoestructuras de PdCo, obtenidas por el método de combustión.

En la Figura 43, exhibe un arreglo ternario de PdCuCo, que presenta formaciones uniformes favorecidas por la temperatura adquirida durante la síntesis. Que proporcionó el origen a formaciones de tamaños regulares con una mejor distribución.

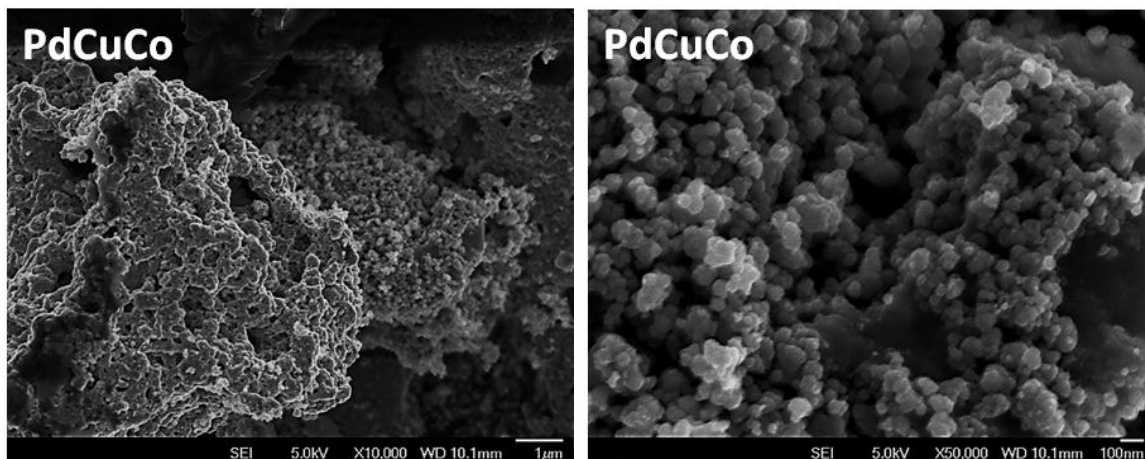
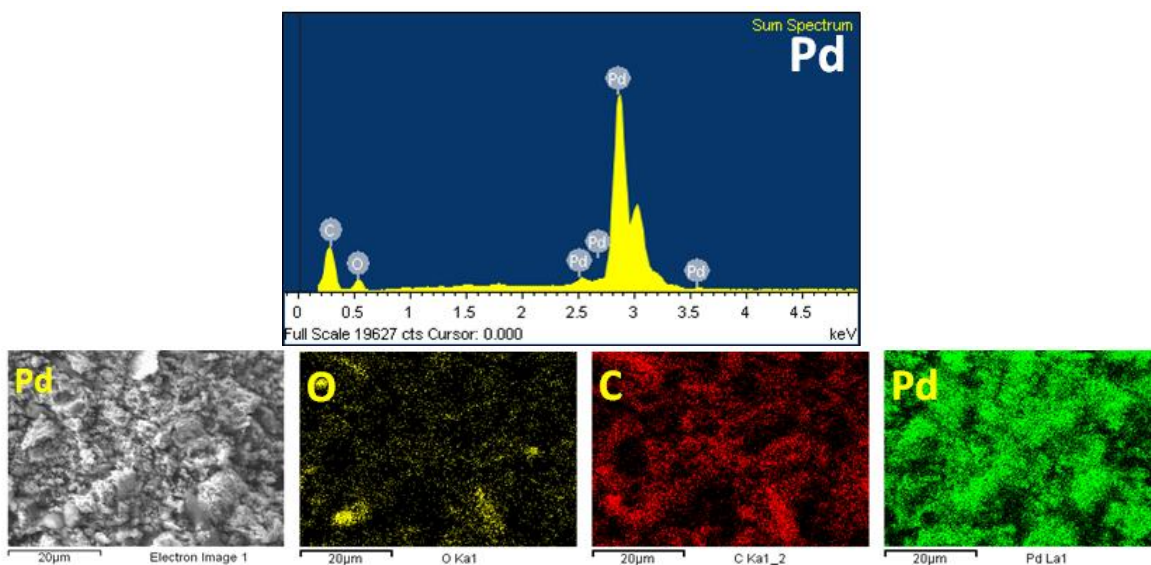
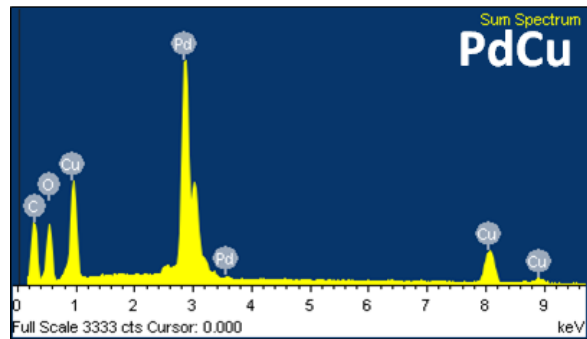
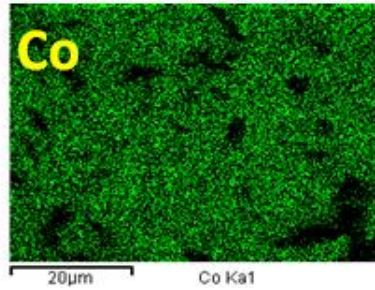
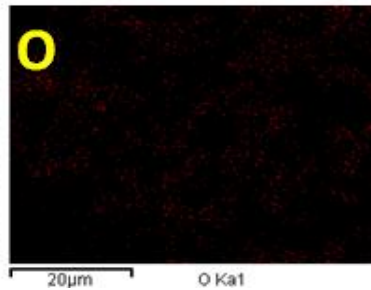
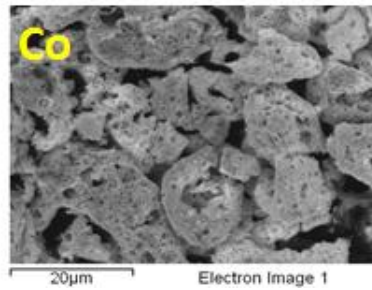
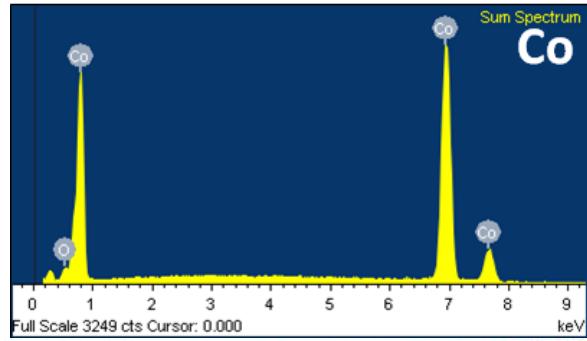
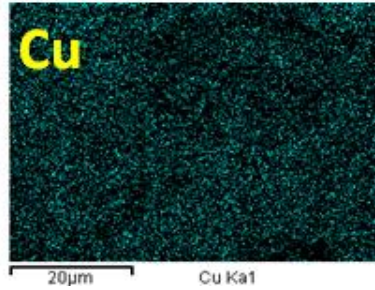
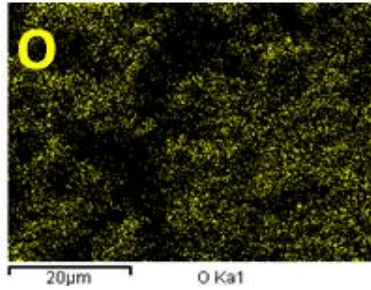
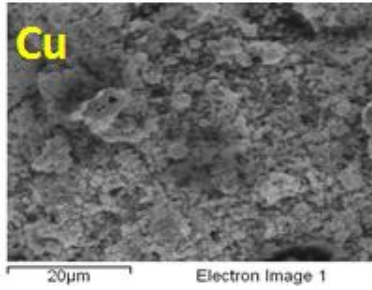
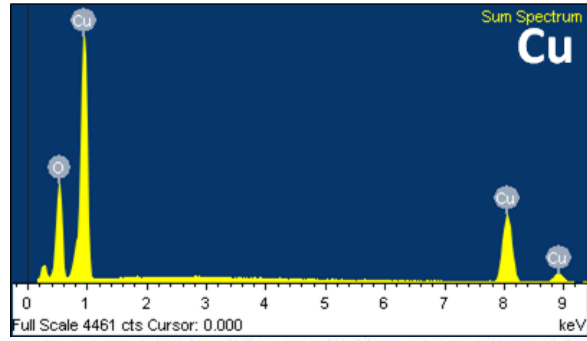


Figura 43. Nanoestructuras de PdCuCo, obtenidas por el método de combustión.

La Figura 44 muestra los distintos patrones de energía dispersiva de los diferentes electrocatalizadores obtenidos por el método de combustión, en los cuales se observa la señal de cada elemento que contiene cada arreglo. Para garantizar la presencia y observar la distribución de los elementos, se efectuó un análisis de mapeo composicional a cada una de las muestras analizadas como se observa de la Figura 44.





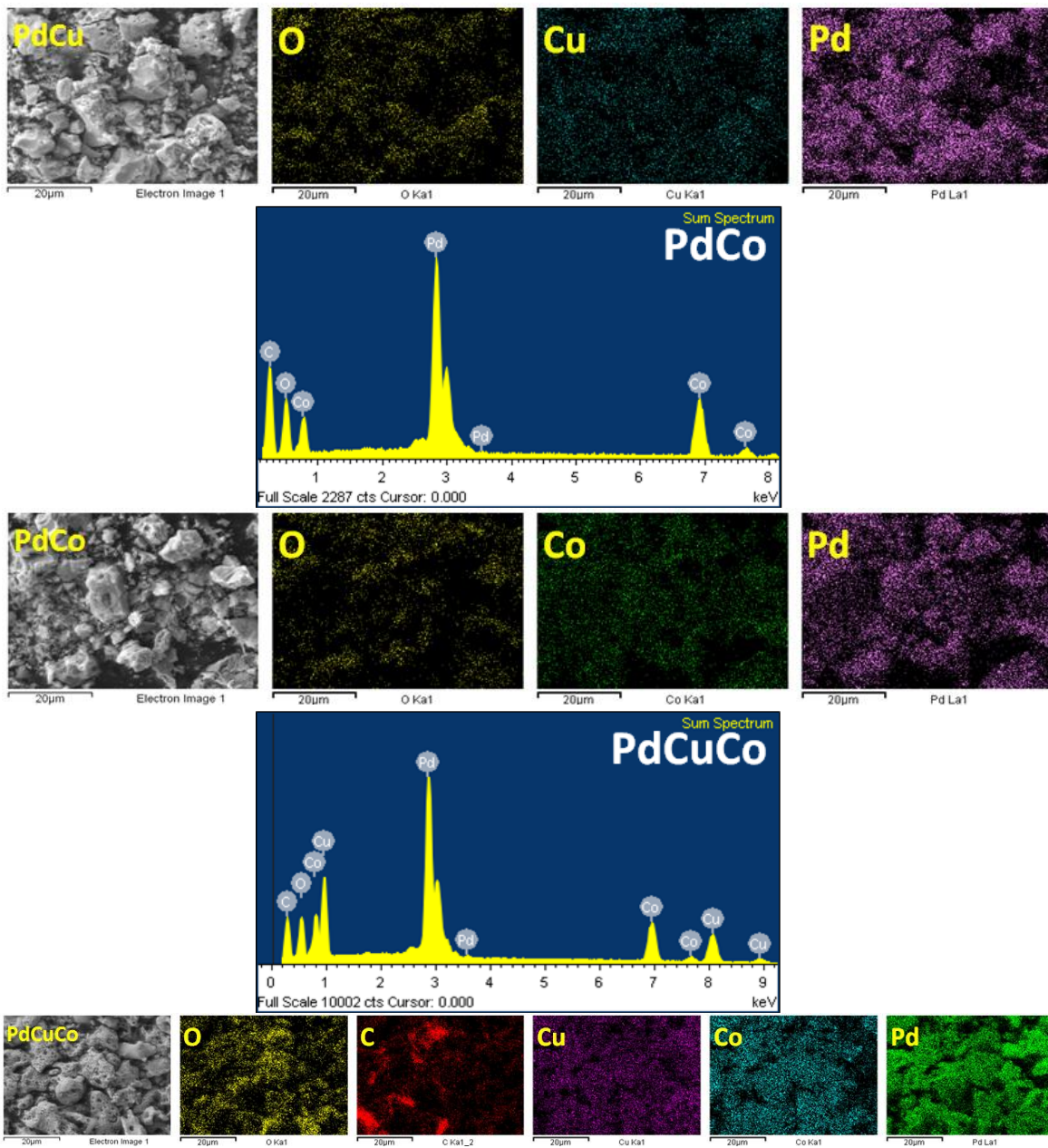


Figura 44. Análisis elemental de los electrocatalizadores empleando EDX, obtenidas por el método de combustión.

6.3 Evaluación electroquímica de los nanomateriales en medio básico

6.3.1 Activación de los electrocatalizadores

En la Figura 45, se observan (zona azul) en el sentido anódico para cada electrocatalizador presenta intensidades anódicas asociadas a la formación del óxido de Pd, el cual presenta diferentes potenciales de inicio de la formación del óxido de Pd; para Pd, PdCo, PdCu y PdCuCo se muestra en 0, -0.15, -0.28 y -0.3 V. Se invierte el sentido del barrido de potencial, entre -0.28 a -0.45 V las respuestas observadas son debidas a la reducción del óxido de Pd formado previamente. En el caso de la reducción del óxido de Pd para PdCu se presenta entre -0.28 y -0.85 V, esta respuesta presenta picos que podrían asociarse a los óxidos de cobre, debido a la naturaleza bimetalica del electrocatalizador. Al transcurso del potencial de -0.6 a -1.2 V en la orientación catódica se hace presente sobre la superficie del electrodo la reacción de reducción de protones y desorción de hidrógeno adsorbido/absorbido (sorción) previamente. Para el electrocatalizador de PdCu, la región de sorción y desorción de hidrógeno se ve ligeramente en comparación a los otros electrocatalizadores.

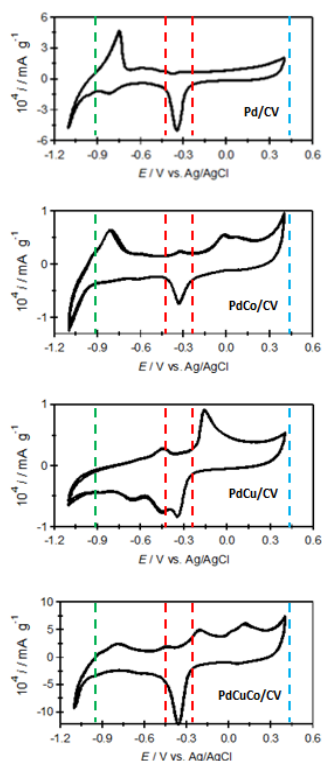


Figura 45. Voltamperometrías cíclicas de las nanoestructuras sintetizadas por el método de combustión. En una disolución 1.0 M de KOH, a 20 mVs^{-1} .

6.3.2 Reacción de electrooxidación de metanol

La Figura 46 muestra los voltamperogramas de REM de los distintos catalizadores, el barrido de potencial se inició en el potencial de circuito abierto, en la dirección en sentido anódico hasta llegar al potencial de 0.4 V, después se invirtió el sentido del barrido en dirección catódico hasta alcanzar el potencial de -0.4 V, durante este recorrido a -0.4 V se observa como el Pd y los distintos Pd-M van oxidando al metanol durante su recorrido, al paralelo que se efectúa la reacción que va generando el óxido de Pd saturando la superficie del electrodo que va disminuye la capacidad de seguir oxidando el metanol. Al invertirse el sentido del barrido, cuando la superficie de Pd se regenera a través de la reducción del óxido de Pd, el metanol empieza nuevamente a oxidarse y las densidades de corriente anódica crecen abruptamente, hasta alcanzar un pico máximo, observando entre 0.1 a -0.2 V sentido catódico. El incremento de la densidad de corriente es asociado con la desorción de las especies que contienen oxígeno y la regeneración de la superficie de Pd a través de la reducción del mismo.

La reducción del óxido de Pd reactiva un nuevo ciclo catalítico de la REM, como ya se ha reportado para superficies de Pd policristalino. Una propiedad que es notoria en los voltamperogramas son diferentes densidades de corriente en el barrido de ida y de regreso, lo cual sugiere la formación de intermediarios adsorbidos en los sitios activos de la superficie de los electrocatalizadores.

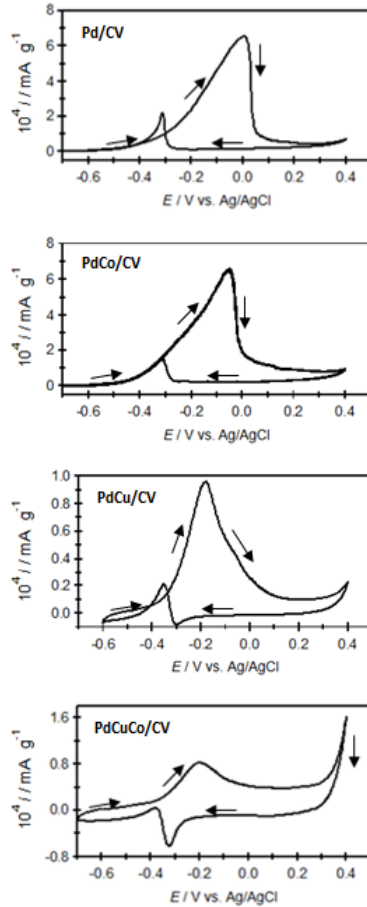


Figura 46. VC de la electrooxidación de metanol en 1.0 M de KOH + 2.0 M CH_3OH , a v 20 mVs^{-1} .

La Figura 47 compara la respuesta electroquímica de las nanoestructuras según su naturaleza durante la REM a un potencial constante de -0.12 V , siendo la misma gráfica a diferentes escalas para distinguir la densidad de corriente anódica para los electrocatalizadores que presentaron menor valor. Los transitorios decaen acercándose a una densidad de corriente cercana a cero. La estructura Pd-M previene la acumulación de intermediarios sobre los sitios, lo cual proporciona más sitios activos disponibles de Pd para la REM. La mayor densidad de corriente fue para PdCo con un valor de 0.078 mAcm^{-2} .

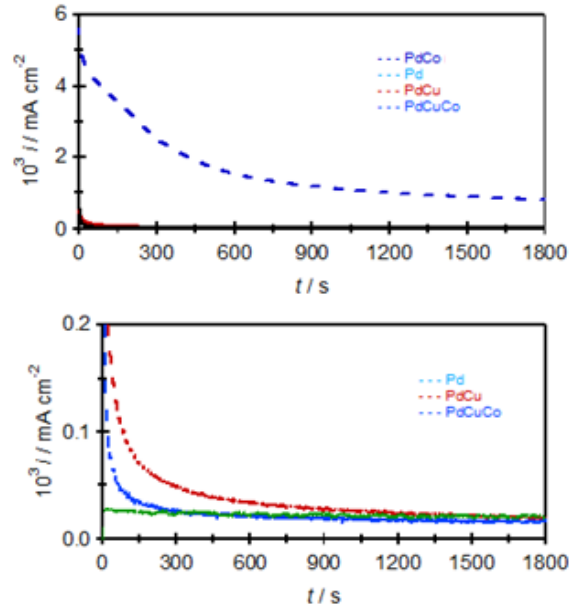
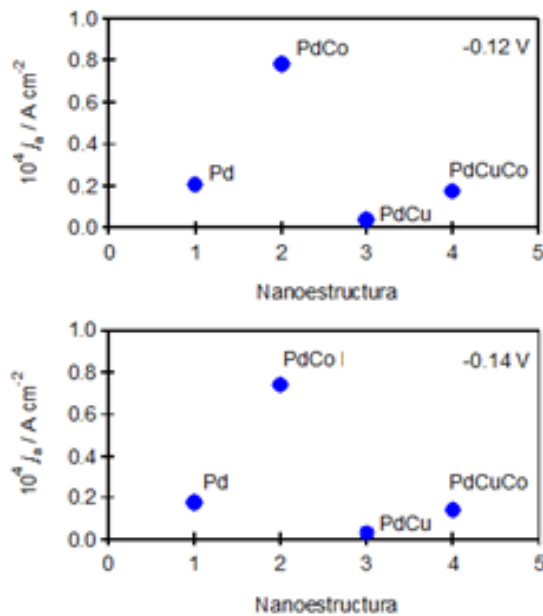


Figura 47. Transitorios potencioestáticos de actividad másica a un potencial de -0.12 V, a 1.0 M KOH + 2.0 M CH₃OH durante 1800 segundos.

En la Figuras 48, se comparan las densidades de corriente en estado estacionario de Pd y Pd-M para REM a los potenciales constantes de -0.12, -0.14 y -0.16 V, respectivamente. En los tres potenciales, el electrocatalizador que presentó mayor valor de actividad másica fue PdCo sometido al tratamiento térmico.



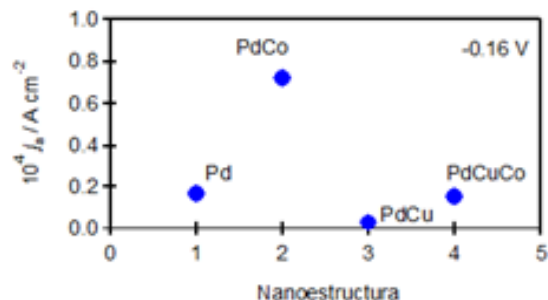


Figura 48. Actividad másica a 1800 s para los diferentes electrocatalizadores, a los potenciales de -0.12, -0.14 y -0.16 V.

En la Tabla 11, se resume las actividades másicas para los diferentes electrocatalizadores sintetizados por método de combustión. Las actividades másicas fueron obtenidas de las Figuras 47 y 48 para los potenciales de -0.12, -0.14 y -0.16 V. Se observa que la mayor actividad másica es para PdCo/CV en los tres potenciales de trabajo, inclusive supera a PdCuCo/CV, comportamiento electroquímico que no se esperaba por la influencia de los tres metales en el electrocatalizador.

Tabla 11. Actividad másica ($A g^{-1}$) para la REM después de 1800 segundos a los potenciales de -0.12, -0.14 y -0.16 V de los distintos electrocatalizadores Pd y Pd-M.

Muestra	10^5 / $A g^{-1}$		
	-0.12 V.	-0.14 V.	-0.16 V.
Pd/CV	2.08	1.76	1.66
PdCo/CV	7.81	7.41	7.22
PdCu/CV	0.40	0.30	0.30
PdCuCo/CV	1.74	1.41	1.50

6.4 Conclusiones

En este trabajo, se ha presentado la evaluación electrocatalítica de Pd y Pd-M soportados en carbón Vulcan XC72R. La actividad electrocatalítica observada en las voltamperometrías cíclicas para la REM mostró que PdCo/CV presentó la mayor actividad másica en comparación a los otros electrocatalizadores a base de Pd y Pd-M/CV.

Mediante la técnica de cronoamperometría se demostró que el electrocatalizador de PdCo/CV presenta el valor más alto de la actividad másica de 7.81×10^5 (a -0.12 V), 7.41×10^5 (a -0.14 V), 7.22×10^5 (a -0.16 V) $A g^{-1}$, siendo superior la actividad electrocatalítica en comparación con Pd. Lo anterior implica reducir al 50% el contenido de Pd por un metal como Co.

Conclusiones

Se sintetizaron electrocatalizadores de Pd-M, manteniendo el control de la composición de Pd, a través de la cantidad de precursores de las sales metálicas con ambos métodos empleados impregnación y combustión. La composición y estructura policristalina fueron obtenidos por diferentes técnicas de caracterización fisicoquímica, como: difracción de rayos X y microscopías electrónicas de barrido-espectroscopía de energías dispersivas de rayos X.

La actividad electrocatalítica de los electrocatalizadores Pd-M fue evaluada mediante técnicas electroquímicas, como: VC y CA. Se determinó el área electroactiva a partir de la adsorción/oxidación de CO, donde se observó la respuesta del Pd involucrado es dependiente del electrodo de trabajo, por eso es importante siempre considerar el área electroactiva para normalizar las corrientes de los resultados electroquímicos.

La REAF se efectuó al contacto con los distintos electrocatalizadores de Pd-M en el ET, la respuesta es dependiente de la composición de Pd, estructura cristalina y morfología, parámetros que se controlan con el método de síntesis empleado.

La densidad de corriente para la REAF más alta fue obtenida para PdCo/GO y PdCu/GO sintetizadas por el método de combustión para 0.2 y 0.4 V, respectivamente. Las propiedades electrocatalíticas del PdCu/GO y PdCo/GO se le atribuyen al Cu y Co aleados con Pd, además del tipo de método de síntesis.

Los electrocatalizadores sintetizados en este trabajo presentaron una mejor actividad electrocatalítica que los electrocatalizadores de Pd comercial (ETEK y Sigma Aldrich) para la REAF y REM. Lo anterior implica una disminución en la carga metálica de los electrocatalizadores, sustituida por un metal de transición como Co o Cu.

Perspectivas a futuro

El estudio de la actividad electrocatalítica de las nanoestructuras de Pd-M y en particular PdCu/GO y PdCo/GO que presentaron el mejor comportamiento, para la REAF fue investigada durante el transcurso en este proyecto, la cual presenta una opción novedosa y prometedora dentro de la síntesis de electrocatalizadores base Pd, apuntan a una nueva perspectiva en su diseño y costo dentro del uso en las CsC en comparación con los electrocatalizadores de naturaleza base Pt.

De acuerdo a lo anterior investigado las actividades futuras a realizar serían: Evaluar la actividad electrocatalítica de las nanoestructuras de Pd-M con cronoamperometría a tiempos más largos por ejemplo de 3600 segundos o inclusive horas, para obtener y estudiar el comportamiento del electrocatalizador. Realizar VCs con 100 ciclos para cuantificar la estabilidad de los electrocatalizadores. También, emplear los mismos electrocatalizadores Pd-M para la electrooxidación de etanol.

Probar los electrocatalizadores de Pd-M en una CC de líquido directo, usando ácido fórmico o metanol como combustible en el ánodo para estudiar su actividad electrocatalítica, selectividad y estabilidad en esta aplicación tecnológica. Con este estudio se determinaría las curvas de polarización en la CC.

Analizar las propiedades electrocatalíticas de las nanoestructuras Pd-M con diferentes soportes (por ejemplo nanotubos de carbono (NTC) o nanofibras de carbono (NFC) con y sin tratamiento ácido) para la oxidación de moléculas orgánicas, como: ácido fórmico, metanol y etanol.

Comparar la actividad electrocatalítica y selectividad de los electrocatalizadores de Pd-M con diferentes composiciones, para la reacción de electrooxidación de moléculas orgánicas (ácido fórmico, metanol y etanol).

Explorar la actividad electrocatalítica de estructuras bi- y trimetálicas (por ejemplo PdNi o PdCuNi) para los procesos electrocatalíticos en la generación y almacenamiento de energía, donde las reacciones de oxidación de moléculas orgánicas juegan un papel importante en las CsC.

Bibliografía

1. Fuel cell Handbook. Seventh Edition, EG&G Technical Services, Inc. U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy, (2004).
2. Nanostructured Bifunctional Redox Electrocatalysts. M. Kuang, G. Zheng, Nano small Micro, Review, 12 (2016) 5656-5675.
3. Estudio de la síntesis, caracterización y desempeño de nano catalizadores poliédricos Ni-Pt y su aplicación como cátodos en celdas de combustible poliméricas. J. L. Reyes Rodríguez. CINVESTAV, México, (2018).
4. Catalizadores para celdas de combustible de alcohol directo. V. C. Remartínez, Universidad de Zaragoza, España, (2012).
5. Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. U. Cano Castillo. México, (1999).
6. Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs. N. Hikosaka Behling, (2013).
7. Fuel Cell Technology Handbook, Gregor Hoogers, (2003).
8. Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells, E. Hao Yu, U. Krewer, K. Scott, Energies, Review, 3 (2010) 1499-1528.
9. Architecture for portable direct liquid fuel cells. W. Qian, D. P. Wilkinson, J. Shen, H. Wang, J. Zhang, J. Power Sources, 154 (2006) 202-213.
10. Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns. Umit B. Demirci, J. Power Sources, 169 (2007) 239-246.
11. Liquid fuel cells. Grigorii L. Soloveichik, Beilstein J. Nanotech, 5 (2014) 1399-1418.
12. Overview on Direct Formic Acid Fuel Cells (DFAFCs) as an Energy Sources. N. M. Aslam, M. S. Masdar, S. K. Kamarudim, W. R. W. Daud, Procedia APCBEE, 3 (2012) 33-39.
13. Oxidación de etanol y ácido fórmico en nano cristales de platino: Electrocatálisis y reactividad superficial. C. A. Busó Rogero, Instituto Universitario de Electroquímica, Universidad de Alicante, España, (2016).

14. Effect of OMC and MWNTC support on mass activity of Pd-Co catalyst for formic acid electro-oxidation. E. Cazares Ávila, E. J. Ruiz, A. Hernández Ramírez, F. J. Rodríguez Varela, M. D. Morales Acosta, D. Morales Acosta, *Int. J. Hydrog. Energy*, 12 (2017) 30349-30358.
15. Admixing palladium nanoparticles with tungsten oxide nanorods toward more efficient electrocatalytic oxidation of formic acid. I. A. Rutkowska, D. Marks, C. Perruchot, M. Jouini, P. J. Kulesza, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 439 (2013) 200-206.
16. Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation, H. Li, G. Sun, Q. Jiang, M. Zhu, S. Sun, Q. Xin, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 1410-1415.
17. A fast method to prepare Pd-Co nanostructures decorated on graphene as excellent electrocatalyst toward formic acid oxidation, A. S. Douk, H. Saravani, M. Noroozifar, *J. Alloys Compd.*, 739 (2018) 882-891.
18. High Active Carbon Supported PdAu Catalyst for Formic Acid Electrooxidation and Study of the Kinetics, Y. Liu, L. Wang, G. Wang, C. Deng, B. Wu, Y. Gao, *J. Phys. Chem.*, 114 (2010) 21417-21422.
19. Direct liquid fuel cells: A review, B. C. Ong, S. K. Kamarudin, S. Basri, *Science Direct*, 12 (2017) 10142-10157.
20. Synthesis of three-dimensional Au-graphene quantum dots @Pt core-shell dendritic nanoparticles for enhanced methanol electro-oxidation, J. Yang, C. Luo, S. He, J. Li, B. Meng, D. Zhang, Z. Xue, X. Zhou, X. Lu, *Nanotechnology*, 30 (2019) 495706.
21. Synthesis of Au@ nitrogen-doped carbon quantum dots @Pt core-shell structure nanoparticles for enhanced methanol electrooxidation, S. Sun, Y. Wang, L. Wang, T. Guo, X. Yuan, D. Zhang, Z. Xue, X. Zhou, X. Lu, *J. Alloys Compd.*, 793 (2019) 635-645.
22. Palladium-Based Catalysts as Electrodes for Direct Methanol Fuel Cells: A Last Ten Years Review, J. C. Calderon Gómez, R. Moliner, M. J. Lazaro, *Catalysts*, 6 (2016) 130.
23. Graphene-Supported Nanoelectrocatalysts for Fuel Cells: Synthesis, Properties, and Applications, M. Liu, R. Zhang, W. Chen, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 5117-5160.
24. Structural Effects of Electrochemical Oxidation of Formic Acid on Single Crystal Electrodes of Palladium, N. Hoshi, K. Kida, M.

- Nakamura, M. Nakada, K. Osada, *J. Phys. Chem*, 110 (2006) 12480-12484.
25. Synthesis and Electrocatalytical Application of Hybrid Pd/Metal Oxides/MWCNTs, Y. J. Chiou, G. H. Wu, H. M. Lin, A. Borodzinski, P. Kedzierzawski, L. Stobinski, *Hindawi Int. J. Electrochem*, (2018).
 26. Structure Sensitivity of Formic Acid Electrooxidation on Transition Metal Surfaces: A First-Principles Study, A. O. Elnabawy, J. A. Herron, J. Scaranto, M. Mavrikakis, *J. Electrochem. Soc*, 165 (2018) J3109-J3121.
 27. Twisted Palladium -copper nanochains toward efficient electrocatalytic oxidation of formic acid, L. Y. Zhang, Y. Gong, D. Wu, G. Wu, B. Xu, L. Bi, W. Yuan, Z. Cui, *J. Colloid Interface Sci*, 537 (2019) 366-374.
 28. Recent Advances on Controlled Synthesis and Engineering of Hollow Alloyed Nanotubes for Electrocatalysis, H. Hui, S. Hong Yu, *Adv. Mater*, 31 (2019) 1803503.
 29. Understanding small-molecule electro-oxidation on palladium based compounds - a feature on experimental and theoretical approaches, S. Ch. Sarma, S. C. Peter, *Dalton Trans*, 47 (2018) 7864.
 30. Dendritic defect-rich palladium-copper-cobalt nanoalloys as robust multifunctional non-platinum electrocatalysts for fuel cells, C. Li, Q. Yuan, B. Ni, T. He, S. Zhang, Y. long, L. Gu, X. Wang, *Nat. Commun*, 9 (2018) 3702.
 31. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Adv. Mater*, 22 (2010) 3906-3924.
 32. The rise of graphene, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater*, 6 (2007) 183-191.
 33. The chemistry of graphene oxide, D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev*, 39 (2010) 228-240.
 34. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications, D. Chen, H. Feng, J. Li, *Chem. Rev*, 112 (2012) 6027-6053.
 35. On the Atomic Weight of Graphite, B. C. Brodie, *J. Royal Soc*, 149 (1859) 249-259.


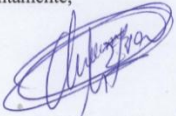

36. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, L. Staudenmaier, *Mitteilungen*, 31 (1898) 1481-1487.
37. Preparation of Graphitic Oxide, W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 6 (1958) 1339.
38. A comparative study of elemental additives (Ni, Co, and Ag) on electrocatalytic activity improvement of PdSn-based catalysts for ethanol and formic acid electro-oxidation, F. Zhu, M. Wang, Y. He, G. Ma, Z. Zhang, X. Wang, *Electrochim Acta*, 148 (2016) 291-301.
39. Improving the electrochemical oxidation of formic acid by tuning the electronic properties of Pd-based bimetallic nanoparticles, S. Hu, F. Che, B. Khorasani, M. Jeon, C. W. Yoon, J. S. McEwen, L. Scudiero, S. Ha, *Appl. Catal. B-Environ.*, 254 (2019) 685-692.
40. Self-propagating high-temperature synthesis, J. Subrahmanyam, M. Vijayakumar, *J. Mater. Sci.*, 27 (1992) 6249-6273.
41. The Chemistry of self-propagating high-temperature synthesis, A. G. Merzhanov, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 1779-1786.
42. Electronic effect of Pd-transition metal bimetallic surfaces toward formic acid electrochemical oxidation, S. Hu, L. Scudiero, S. Ha, *Electrochem. Commun.*, 38 (2014) 107-109.
43. Pd-Cu alloy with hierarchical network structure as enhanced electrocatalysts for formic acid oxidation, F. Yang, Y. Zhang, P. F. Liu, Y. Cui, X. R. Ge, Q. S. Jing, *Int. J. Hydrog. Energy*, 41 (2016) 6773-6780.
44. Facile synthesis of Pd nanochains with enhanced electrocatalytic performance for formic acid oxidation, J. N. Zheng, M. Zhang, F. F. Li, S. S. Li, A. J. Wang, J. J. Feng, *Electrochim Acta*, 130 (2014) 446-452.
45. Palladium nanocrystals supported on helical carbon nanofibers for highly efficient electro-oxidation of formic acid, methanol and ethanol in alkaline electrolytes, G. Hu, F. Nitze, H. R. Barzegar, T. Sharifi, A. Mikolajczuk, C. W. Tai, A. Borodzinshi, T. Wagberg, *J. Power Sources*, 209 (2012) 236-242.
46. Nanostructure control of materials, R. H. J. Hannink, A. J. Hill, Woodhead Publishing in Materials, (2006).

47. Carbon nanofiber supported bimetallic PdAu nanoparticles for formic acid electrooxidation, Y. H. Qin, Y. Jiang, D. F. Niu, X. S. Zhang, X. G. Zhou, L. Niu, W. K. Yuan, *J. Power Sources*, 215 (2012) 130-134.
48. Electrocatalytic Properties of Bimetallic Surfaces for the Oxygen Reduction Reaction, A. Ezeta Mejia, O. Solorza Feria, H. J. Dorantes Rosales, J. M. Hallen López, E. M. Arce Estrada, *Int. J. Electrochem. Sci*, 7 (2012) 8940-8957.
49. Nanostructured Catalysts Synthesized by High-Energy Mechanical Alloying for Formic Acid Electrochemical Oxidation, A. Ezeta Mejia, M. G. Montes de Oca Yemha, E. M. Arce Estrada, M. Romero Romo, M. Palomar Pardavé, *Electrocatalysis*, 8 (2017) 472-479.

Anexo

- ♣ Estancia de Investigación
- ♣ Participación en congresos
- ♣ Publicación ECS Transactions

Estancia de Investigación.

 <p>MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES</p>	 <p>CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO (ICV)</p>
En Madrid, 28 de Marzo de 2019	
A quien corresponda	
<p>Por la presente manifiesto que el alumno Víctor Alberto Medina Rojano (matrícula: 2173802805) de la Universidad Autónoma Metropolitana, plantel Azcapotzalco (UAM-A), ha realizado una estancia de seis meses, durante el 01 de Octubre 2018 al 31 de Marzo 2019, en el grupo de investigación de Materiales con Aplicaciones Electroquímicas (ELAMAT) del Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV-CSIC (España). Durante su estancia ha realizado parte de su tesis de investigación, financiada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT). El trabajo desempeñado consiste en: síntesis y caracterización de catalizadores basados en Pd para pilas de combustible de membrana de intercambio de anión hidróxido. Las actividades realizadas fueron las siguientes:</p>	
<ul style="list-style-type: none">- Búsqueda bibliográfica para diseñar las síntesis de los materiales- Síntesis de los catalizadores por el método de combustión- Tratamiento de los materiales sintetizados que así lo han necesitado para modificar su estructura y propiedades: tratamiento térmico en atmósfera reductora- Caracterización mediante difracción de rayos X de los materiales en cada uno de los pasos de síntesis y procesamiento, para estudiar las modificaciones- Una vez conseguidas las fases cristalinas buscadas ha realizado su caracterización mediante microscopía electrónica de barrido- Diseño de la tinta para obtener respuesta electroquímica para preparar los electrodos de trabajo.- Evaluación de su respuesta electroquímica, mediante voltametría cíclica (VC), cronoamperometría (CA) e impedancia compleja (IC), frente a la oxidación de ácido fórmico y metanol.- Preparación de tintas y de fabricación de electrodos que se utilizan en el grupo ELAMAT.- Elaboración de ensamblajes electrodos-membrana (MEA) de intercambio de anión hidróxido y su caracterización mediante curva de polarización.	
Atentamente,	VºBº
 Dra. Eva Chinarro Martín Científica Titular del ICV-CSIC	 Dr. Fausto Rubio Alonso Director del ICV-CSIC
martin@icv.csic.es	<small>KELSEN, S 28049 MADRID ESPAÑA TEL: 91 7355840 FAX: 91 7355843</small>

Coloquio de Investigación de egresados y alumnos de los posgrados de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería.

Electrooxidación de ácido fórmico empleando electrocatalizadores matriz de paladio.

Universidad Autónoma Metropolitana 
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Otorga la presente
Constancia

a: **Víctor Alberto Medina Rojano**

Por la presentación del cartel
Electrooxidación de ácido fórmico empleando electrocatalizadores matriz de paladio.
dentro del Coloquio de Investigación de egresados y alumnos de los posgrados de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería, realizado los días 25 y 26 de abril de 2018.

Ciudad de México, a 26 de abril de 2018.


Dra. Rosa María Luna Sánchez
Coordinadora de Posgrado en


Dr. Rafael López Bracho
Coordinador Divisional de


Dra. María de Lourdes Delgado Núñez
Directora de la

Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science
2018.

Electrocatalytic Activity of Palladium-Copper Nanostructures Supported on
Graphene Oxide for Formic Acid Oxidation.



24th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry 2019.

Electrocatalytic Activity of Palladium Metal Nanostructures Supported on Graphene Oxide for Formic Acid Oxidation.



24th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry

7-10 April 2019
Merida, Mexico

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

This is to certify that **Victor Alberto Medina-Rojano** participated with the Poster presentation entitled

Electrocatalytic Activity of Palladium-Metal Nanostructures Supported on Graphene Oxide for Formic Acid Oxidation

(Authors: V. A. Medina-Rojano, L. Juárez-Marmolejo, Maria Montes de Oca-Yemha, J. I. Aldana-Gonzalez, Mario Romero-Romo, Manuel Palomar-Pardavé, E. M. Arce-Estrada)

in the 24th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry held in Merida, Mexico from 7 to 10 April 2019.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'C. Frontana', is written over a faint circular stamp.

Professor Carlos Frontana
Co-Chair, Organizing Committee
24th Topical Meeting in Merida, Mexico

34° Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica 2019 12th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society.

Estudio electroquímico de electrocatalizadores bimetálicos base paladio soportados en carbón Vulcan XC72R para la electrooxidación de metanol en medio alcalino.



Electrochemical Study of Palladium-Based Bimetallic Electrocatalysts Supported on Carbon Vulcan XC72R for Methanol Electro-Oxidation in Alkaline Media.

V. A. Medina Rojano^a, E. Chinarro Martín^b, M. G. Montes de Oca^a, M. E. Arce Estrada^c,
M. Romero Romo^a, and M. Palomar Pardave^a.

^aDepartamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco
Ciudad de México 02200, México

^bInstituto de Cerámica y Vidrio, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid
28049, España

^cDepartamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales, Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México 07738, México

Palladium-based electrocatalysts supported on carbon Vulcan XC72R were synthesized by combustion to step up the methanol electro-oxidation reaction (MER) in alkaline media and physico-chemically characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) to establish composition, crystallite and particle sizes, respectively. The catalytic activity was evaluated by electrochemical techniques, namely, cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) using the well-known electrochemical parameter: steady state anodic current density (j_{ss}).

Introduction

The incorporation of nanoscience and nanotechnology into the techno-socio-economic development of nations has meant a wealth of possibilities to increase overall growth, mainly in the realms stated. When the development that resulted is compared with that of countries that have delayed in doing as much, there become available firmer bases for further growth to support scientific advancement coupled with technology-based diversified activities. However, there is presently an urgent need to satisfy energy demands through designing more sustainable production methods based on cleaner fuel cells-based technologies. Fuel cells, FCs, are electrochemical devices that give off mostly electric energy, although also some heat and water vapor, all of which result from redox reactions taking place at different electrodes, indeed akin to a voltaic cell (1).

The FCs rely on the presence of an electrocatalyst that converts continuously entrained chemical energy into electric energy through a process that benefits from the inherent free enthalpy of the fuel at the operation temperature. Further, the FCs display quite a higher efficiency, namely from 60 to 70%, compared to that of internal combustion engines that usually reach no more than that set by the Carnot cycle. Therefore, electrochemical conversion ensures an elevated energy transformation yield (2).

The FCs main constituents are: two electrodes (anode and cathode) and a proton exchange membrane. In the anode compartment the fuel enters into the oxidation reaction that releases the electrons that circulate through an external circuit, while the resulting

protons diffuse in the electrolyte and reach the cathode chamber where the oxygen is reduced. The oxygen wins the electrons from the anode and recombines with the corresponding protons to form water vapor. The following are some types of fuel cells (3):

- Phosphoric acid (PAFC).
- Molten carbonate (MCFC).
- Solid oxide (SOFC).
- Alkaline.
- Proton exchange membrane (PEMFC).
- Direct alcohol (DAFCs).

In 1839 William Robert Grove, a Welsh judge, inventor and physicist, created the first fuel cell, mixing hydrogen and oxygen in the electrolyte presence thus producing electricity and water; lamentably the invention did not produce enough electricity to command further interest (4).

There are acute needs, first to bring down the greenhouse gaseous emissions, i. e., carbon dioxide (CO₂), and second to establish nations growth and development away from oil-based economic policies. Recent research projects have endeavored to develop the low temperature-FCs, because they generate electric energy from the chemical energy of the reactants at temperatures lower than 100 °C, in most cases producing quite small quantities of contaminants emissions compared with other devices.

The FCs are presently an economic option for clean generation of energy, with added higher efficiency, noiselessness, apart from being a dependable technology. It happens that these electrochemical devices have been widely adopted in developed countries where ongoing research focus upon obtaining efficient electrocatalysts, having inherent long lives coupled with relatively low production costs. In this context, metal nanostructures play an important role, because display a significant electrocatalytic activity for electro-oxidation of organic molecules and hydrogen, which is a key process in the FCs technology. FCs go through materials synthesis at nanometric level, which are destined to applications in energy generation as an alternative to fossil fuels combustion, all of which is a notable progress of the present technology drive at worldwide level (5). Among the DAFCs, there are those that operate with methanol (DMFCs, Direct Methanol Fuel Cells) (5), ethanol (DEFCs, Direct Ethanol Fuel Cells) (6) and formic acid (DFAFCs, Direct Formic Acid Fuel Cells) (7, 8, 9).

Experimental Setup

Electrocatalyst synthesis by the combustion method. The mono-, bi- and tri-metal Pd based-electrocatalysts were synthesized by the combustion method, namely: Pd, Cu, Co, PdCu, PdCo and PdCuCo; this method aims at obtaining the materials required with nanometric sizes employing a minimal energy consumption. The technique is also known as SHS (Self-propagating High Temperature Synthesis), based in chemical reactions occurring when the reactants enter into solid-solid or solid-gas contact, where diffusion is the driving mechanism controlling formation of a new solid phase. Table 1, shows several metal precursor salts and fuels used to fabricate the electrocatalysts.

TABLE 1: Metal precursors from Sigma-Aldrich, used in the molar 1:1 and 1:1:1 ratio

Electrocatalysts	Reactants		Fuel
Pd	Palladium nitrate Pd(NO ₃) ₂ •2H ₂ O		Urea CO(NH ₂) ₂
Co	Cobalt nitrate Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O		Urea CO(NH ₂) ₂
Cu	Copper nitrate Cu(NO ₃) ₂ •2.5H ₂ O		Urea CO(NH ₂) ₂
PdCo	Palladium nitrate Pd(NO ₃) ₂ •2H ₂ O	Cobalt nitrate Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	Urea CO(NH ₂) ₂
PdCu	Palladium nitrate Pd(NO ₃) ₂ •2H ₂ O	Copper nitrate Cu(NO ₃) ₂ •2.5H ₂ O	Urea CO(NH ₂) ₂
PdCuCo	Palladium nitrate Pd(NO ₃) ₂ •2H ₂ O	Copper nitrate Cu(NO ₃) ₂ •2.5H ₂ O	Cobalt nitrate Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O Urea CO(NH ₂) ₂

XRD and SEM Characterizations.

XRD patterns were recorded using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer with a θ - θ configuration and Cu K α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm). Scans were carried out at $1.0^\circ \text{ min}^{-1}$ for 2θ values from 20° to 100° . SEM micrographs were obtained in a Hitachi TM-1000. Electrocatalysts were placed on carbon tape supported on a 1.0 cm diameter stainless steel sample holder at room temperature.

Electrocatalytic ink preparation. A suspension containing the carbonaceous support and the metal nanostructures that looked like an ink was prepared using 20 mg of metal and carbon Vulcan XC72R in 20% and 80% proportion, respectively. 20 mg electrocatalysts were prepared with 4 mg metal and 16 mg of the carbon Vulcan XC72R support. After, 20 μL Nafion were added and the resulting volume was ultrasonicated for 15 minutes. Subsequently, a 250 μL isopropanol aliquot was added together with 250 μL deionized water and ultrasonicated for 30 minutes. This procedure allowed obtaining the inks for the electrocatalysts synthesized.

Working electrode (WE) preparation. The glassy carbon working electrode (WE) was used after polishing and cleansing the surface during 20 minutes in the ultrasound bath each time required, then 20 μL of the ink prepared were dropped over the surface and subsequently it was oven dried at 50°C for 15 minutes to improve ink adherence.

Electrochemical procedure. The electrochemical characterization of the nanostructures supported was accomplished in a typical three electrode-cell where the reference was Ag/AgCl in 3.0 M KCl and a Pt wire as counter electrode, in the 1.0 M potassium hydroxide (KOH) supporting electrolyte using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) to obtain the oxidation potentials and the steady state anodic current density (j_{ss}). Every sample was evaluated thrice seeking results reproducibility, using an Autolab PGSTAT204 potentiostat-galvanostat, bubbling argon for 30 minutes prior each experiment.

Methanol electro-oxidation reaction, MER. CV and CA were used to study the MER, in a 2.0 M CH₃OH solution in the -0.6 to 0.4 V potential interval with $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ scanning rate. The resulting transients were analyzed in the same solution as the CVs at the -0.12, -0.14 and -0.16 V potential, during 1800 s.

Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD diffractograms of the nanostructures obtained through combustion, with molar ratios of 1:1 and 1:1:1 for Pd, PdCu, PdCo and PdCuCo electrocatalysts. The alloyed PdCo electrocatalyst was heat treated at 400 °C for a 4 h period under a H₂-rich/nitrogen (H₂/N₂) atmosphere to minimize the presence of Co-oxides produced during combustion.

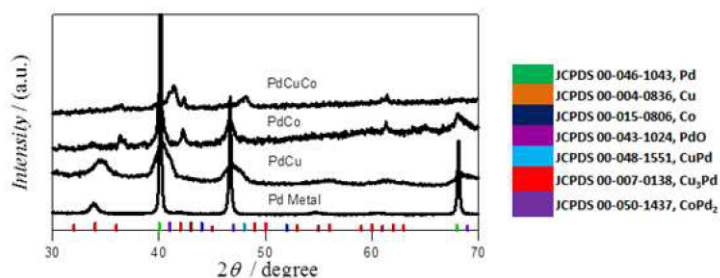


Figure 1. XRD diffractograms of the Pd-based electrocatalysts supported in carbon Vulcan XC72R and JCPDS cards of different metals and alloys.

Green lines refer to Pd diffraction patterns, showing the peaks at $2\theta = 40.1^\circ$, 46.7° and 68.1° corresponding to planes (111), (200) and (220) associated with the (FCC) phase, which points out at the polycrystalline nature of the nanostructures formed. The orange lines refer to the Cu diffraction patterns, showing the peaks at $2\theta = 43.3^\circ$, 50.4° and 74.1° corresponding to planes (111), (200) and (220). Although, the diffraction intensities observed at 41.6° and 46.5° , suggest the presence of PdCu alloyed nanostructures FCC type: the planes (111) and (200) in light blue lines that indicate the Co diffraction patterns, with peaks at $2\theta = 44.2^\circ$, 51.5° and 75.9° correspond to planes (111), (200) and (220). The diffraction intensities observed at 41.0° and 47.9° , suggest the presence of PdCo alloyed nanostructures FCC type as the planes (111) and (200) shown by the magenta lines. Figures 2-7, illustrate the diverse Pd, Cu, Co and Pd-M (Pd-base) nanostructures obtained by the combustion method, which promoted the resulting morphologies revealing significant porosity that would favor area requirements for electrochemical subsequent processing; then, the metal networks were obliged into adopting notable irregular ramifications throughout. The elevated temperatures reached during the combustion process in liquid phase are mainly responsible of such morphology types. Formation of metal clusters that bind together is a natural occurrence. Figure 2 shows the Pd micrograph that displays the features stated: porosity and agglomerates of the Pd-rich rounded branches. The image emphasizes their dimensional irregularity, although in the background there are some that have coalesced.

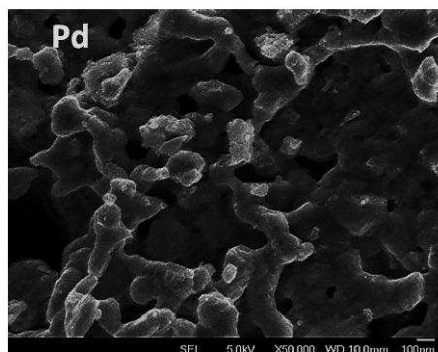


Figure 2. SEM image of the Pd nanostructures obtained through the combustion method revealing an irregular structuring of the resulting metal network.

Figure 3 shows the Cu nanoparticles micrograph where pores with varied-sizes and Cu agglomerates appear. In this case, the synthesis method revealed also formation of rounded agglomerates covered with other much smaller particles, where porosity is straightforward, giving the whole a sponge-like appearance.

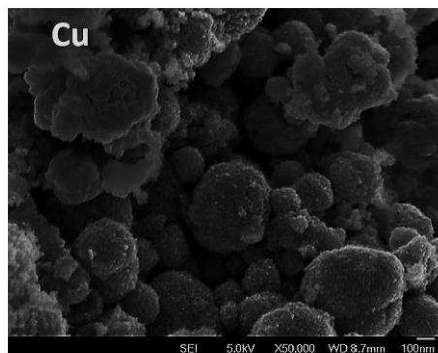


Figure 3. SEM image of Cu nanostructures obtained by combustion method, depicting rounded particles mostly covered by others much smaller.

The combustion synthesis of Co produced the nanostructures shown in Figure 4. It is plain that the coral-like broader metal networks differ slightly from those of Pd. Again, the synthesis method determined the formation of a structural morphology where porosity and the solid metal phase appear equality: the synthesis at high temperatures and gases evolution during the reaction are assumed to be responsible.

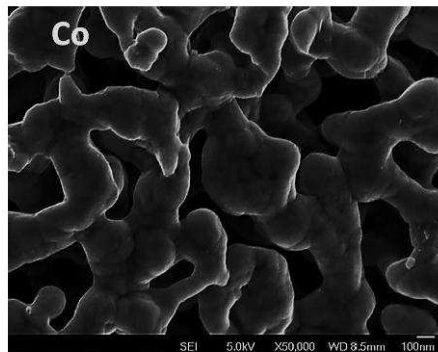


Figure 4. SEM images of Co nanostructures obtained by the combustion method: the metal network seems thicker as compared with that of Pd.

Figure 5 presents the SEM image of PdCu particles also displaying the typical combustion morphology, pores-interspersed in a powdery agglomeration, which can be compared with those of Figures 2 and 3 in terms of metal cluster on branched networks. Also, some small random agglomerates are revealed in lighter tone.

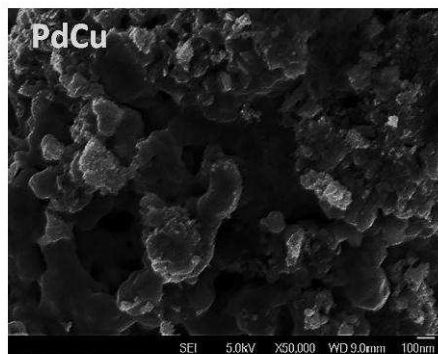


Figure 5. SEM images of PdCu nanostructures from a 1:1 molar ratio precursor obtained by combustion.

Figure 6, shows the PdCo micrograph depicting agglomerates that appear to have consolidated to a greater extent as compared with those of the Pd, Cu and Co metals and that of PdCu. Overall, the morphology is irregular with decorating particles together other larger pieces.

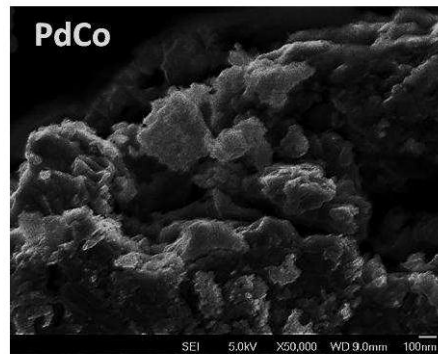


Figure 6. SEM images of PdCo nanostructures reduced from a 1:1 molar ratio precursor obtained by combustion. The product morphology seems dominated by a larger degree of consolidation.

Figure 7 shows the SEM image of PdCuCo that is indeed similar to those combined from the mono- or bimetal nanostructures produced by combustion. The crystals formed seemed much regular in size, giving rise to agglomerates with better distribution.

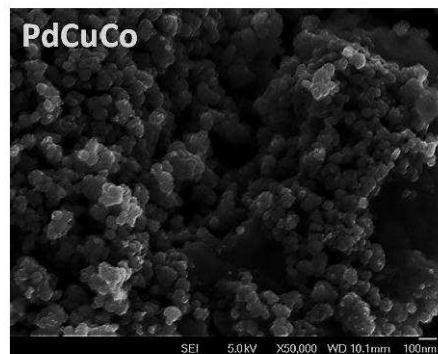


Figure 7. SEM image of PdCuCo nanostructures obtained from a 1:1:1 molar ratio precursor by combustion. The resulting structures seemed more homogeneously distributed.

Figure 8 shows several CVs of the synthesized nanostructures evaluated in the 1.0 M KOH, at 20 mVs^{-1} for the activation and methanol electro-oxidation stages, within the -0.6 to 0.4 V potential interval, starting at the OCP toward 0.4 V. For each electrocatalyst, during the anodic scan, the peaks corresponding to palladium oxide formation become apparent within the zone limited by the blue broken lines, at potential values dependent on the used metal nature, namely Pd 0 V, PdCo -0.15 V, PdCu -0.28 V and PdCuCo -0.3 V. Inverting the sweep direction between -0.28 a -0.45 V the responses are due to reduction of the oxides formed. In the Pd and PdCu case the oxides reduction occurred from -0.28 to -0.85 V with peaks that can be associated with copper oxides. Further, scanning through -0.6 to -1.2 V responses associated with proton reduction become

visible in all cases. The hydrogen adsorbed and absorbed during the cathodic scan will desorb at anodic potentials. For the PdCu such sorption and desorption hydrogen processes appear diminute.

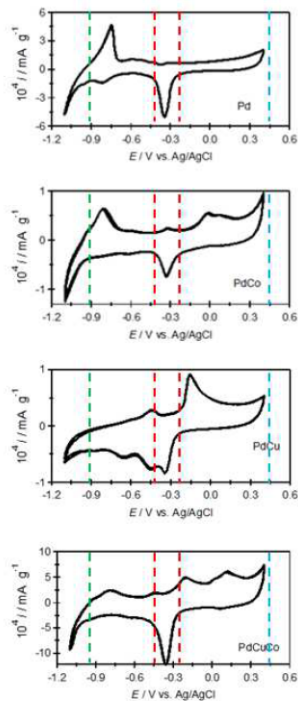


Figure 8. Cyclic voltammograms of the nanostructures synthesized by combustion, in the 1.0 M KOH solution, at $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$.

Figure 9 shows the Methanol Electro-oxidation Reaction, MER, for the electrocatalysts used: the potential scan started at the ocp in the anodic direction until reaching 0.4 V, after the sweep was inverted in the cathodic direction until -0.4 V. During the forward scan, the Pd-based electrocatalysts oxidize methanol. It can be said that in the absence of methanol as Pd-based oxides form, consequently when methanol is present then both processes MER and Pd-based oxides formation appear in parallel, which inhibits MER as shown in Figure 9. Inverting the potential scan, there is no further MER until Pd-based oxides reduction occurs; the resulting peak appears at more negative potentials, with smaller current density. The MER maxima took place at different potentials as depicted in Figure 9, namely: Pd at 0 V, PdCu -0.2 V, PdCo -0.05 V and PdCuCo -0.2 V. PdCu and PdCuCo effect the MER readily. The potential scan in the cathodic direction, the second MER peak appeared at: Pd -0.3 V, PdCu -0.35 V, PdCo -0.32 V and PdCuCo -0.38 V. The maximum current density at the anodic scan was attained by Pd and PdCo. The ratio of anodic current density maxima indicates intolerance toward REM, due to reaction intermediaries formation which poison the electrocatalysts surface.

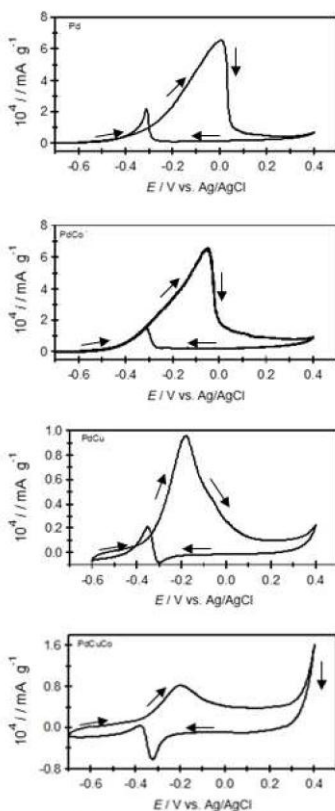


Figure 9. CVs obtained in 1.0 M KOH + 2.0 M CH₃OH solution, at $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$.

Figure 10 compares the electrochemical response of electrocatalysts during MER at a constant potential of -0.12 V ; note that the Figure on the right is a zoom of the region closest to the origin in the left Figure. The experimental current density transients decayed to near zero. The experimental current density transients usually begin at higher values, although all of them decrease abruptly due to the presence of reaction intermediaries affecting the electrocatalytic activity. The highest current density was achieved by PdCo, namely 0.078 mA g^{-1} .

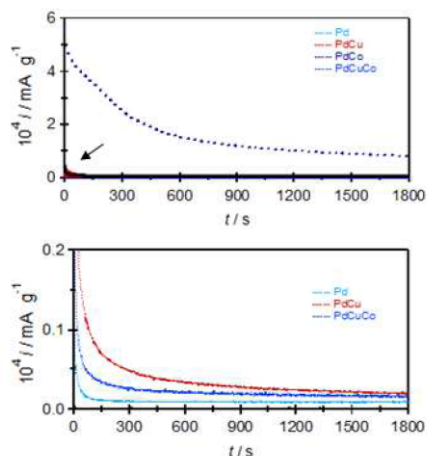


Figure 10. Potentiostatic current density transients at -0.12 V, the right Figure is a zoom of the left Figure, in 1.0 M KOH + 2.0 M CH_3OH during 1800 s.

The mass activities were obtained from the steady state currents of the potentiostatic current transients shown in Figure 10 referred to metal mass evaluated from the ink quantity added during preparation of the working electrode. This procedure was repeated at three different potentials as shown in Table 1. The largest mass activities obtained, regardless of the chronoamperometric applied potential were for the PdCo electrocatalysts, which implies a 50 % reduction of the Pd metal used.

TABLE 1. Mass activity (A g^{-1}) for MER after 1800 s at constant potentials -0.12 , -0.14 and -0.16 V for the various electrocatalysts Pd and Pd-M

E / V	-0.12	-0.14	-0.16
	$10^5 j_{ss} / \text{A g}^{-1}$		
Pd Metal	2.1	1.8	1.7
PdCo	7.8	7.4	7.2
PdCu	0.4	0.3	0.3
PdCuCo	1.7	1.4	1.5

The electrocatalytic activity can be modified if the Pd and Pd-M charges are changed, which is controlled effectively during the synthesis process.

Conclusions

The Pd and Pd-M electrocatalytic activity was evaluated from supported carbon Vulcan XC72R. The PdCo electrocatalyst that exhibited the greatest mass activity, 7.8×10^5 (-0.12 V), 7.4×10^5 (-0.14 V) and 7.2×10^5 (-0.16 V) $j_{ss} / \text{A g}^{-1}$, improving over the Pd, PdCu and PdCuCo. The catalytic properties of the nanostructures are competitive because of the smaller amount of Pd compared with the monometallic material.

Acknowledgements

VAMR thanks CONACyT for studentship given to pursue his postgraduate studies in M. Mats. Sci & Eng., at Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, and the Área Ingeniería de Materiales and Instituto de Cerámica y Vidrio, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICV-CSIC). MGYM, MEAE, MEPP and MARR thank the SNI for the distinction of their membership and the stipend received.

References

1. J. L. Reyes Rodríguez. *Estudio de la síntesis, caracterización y desempeño de nano catalizadores poliédricos Ni-Pt y su aplicación como cátodos en celdas de combustible poliméricas*, México (2018).
2. C. Remartínez, *Catalizadores para celdas de combustible de alcohol directo*, España (2012).
3. U. Cano Castillo. *Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica*, México (1999).
4. J. J. Domínguez. *Celdas de combustible*, México (2002).
5. C. Lo Vecchio, D. Sebastián, C. Alegre, A. Salvatore Aricò, V. Baglio. *J. Electroanal. Chem.*, **808**, 464 (2018).
6. J. Zhang, A. Feng, J. Bai, Z. Tan, W. Shao, Y. Yang, W. Hong and Z. Xiao. *Nanoscale Research Letters*, **12**, 521 (2017).
7. M. G. Montes de Oca, D. Plana, V. Celorrio, M. J. Lázaro and D. J. Fermín. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 692 (2012).
8. E. Cazares Avila, E. J. Ruiz Ruiz, A. Hernández Ramírez, F. J. Rodríguez Varela, M. D. Morales Acosta and D. Morales Acosta. *Inter. J. Hydrogen Energy*, **42**, 30349 (2017).
9. L. Dai and S. Zou. *J. Power Sources*, **196**, 9369 (2011).