

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“ELECTROOXIDACIÓN DE ETANOL EN MEDIO ALCALINO
SOBRE CATALIZADORES SOPORTADOS Au-Pd/C TIPO
NÚCLEO-ENVOLTURA”**

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

ELABORADO POR:

JOSÉ GABRIEL RUIZ MONTOYA

ASESOR:

LIC. JUAN CARLOS MORALES GOMERO

LIMA-PERÚ

2016

Dedicatoria

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se pudo realizar gracias a la ayuda incondicional de personas que paso a detallar:

Al Lic. Juan C. Morales Gomero (Jefe del grupo de investigación en Electrocatálisis y Sensores Electroquímicos) por su ayuda constante como asesor a lo largo de esta tesis. Al Dr. Adolfo La Rosa Toro (Director de la EPQ) por sus valiosas clases en el curso de Electroquímica y por facilitar las instalaciones del Laboratorio de Electroquímica Aplicada para realizar gran parte de este trabajo. Al Dr. Hugo Alarcón Cavero, por sus valiosas clases en el Curso de Química de Materiales y facilitador de algunos reactivos fundamentales para el inicio de este trabajo. A la Dra. Amanda C. García y Dra. Luiza M. da Silva Nunes (Posdoctorados en el IQSC/USP), por su apoyo en la realización de los espectros de FTIR *in-situ*.

También quiero expresar mi agradecimiento a mis inmejorables amigos de la Facultad de Ciencias, a los integrantes del grupo de Electrocatálisis y Sensores Electroquímicos y a Katheryn L. por su valioso apoyo.

Por último y el más importante agradecimiento es para mi familia, a mi hermano Marco a mi madre Lusila y a mi padre Nicolás.

Muchas Gracias.

RESUMEN

Las celdas de combustible de etanol directo (DEFCs por sus siglas en inglés) han mostrado ser una buena alternativa para reducir las emisiones de CO₂ en comparación a los actuales motores de combustión interna. Una de las partes que limitan la eficiencia de estos dispositivos son los materiales catalíticos para la oxidación de etanol. En este trabajo de investigación se prepararon los catalizadores soportados Au-Pd/C en una conformación metálica tipo núcleo-envoltura y se estudiaron las propiedades catalíticas de estos materiales hacia la oxidación de etanol en medio alcalino. A partir del estudio de distintas proporciones molares de Au:Pd se encontró que el catalizador 70:30 mostró mejores propiedades catalíticas tanto de potencial de inicio de oxidación (-470 mV), densidad de corriente obtenida (2.60 mA cm⁻²), estabilidad y mostró mayores evidencias de oxidación completa hacia CO₂. Finalmente, se monitoreo mediante FTIR *in-situ* los productos involucrados en la oxidación de etanol, proponiéndose un mecanismo a bajos y altos potenciales que muestran como paso determinante de la velocidad de reacción a la interacción de los iones OH⁻ y especies etóxido adsorbidas en la superficie metálica del catalizador.

ABSTRACT

Direct Ethanol fuel cells (DEFCs) have been shown to be a good alternative to reduce CO₂ emissions compared to current internal combustion engines. One of the parts that limit these devices are efficient catalytic materials for the oxidation of ethanol. In this research supported catalysts Au-Pd/C in a core-shell conformation were prepared and the catalytic properties of these materials for the oxidation of ethanol in alkaline medium were studied. From the study of different molar ratios of Au:Pd could be noted that catalysts 70:30 showed best catalytic properties regarding to onset potential (-470 mV), current density obtained (2.60 mA cm⁻²), greater stability and more evidence of complete oxidation to CO₂. Finally, monitoring by in-situ FTIR products involved in the oxidation of ethanol was performed, proposing mechanism at low and high potential showing that the interaction of OH⁻ ions and ethoxide species adsorbed on catalyst surface is the determining step reaction rate.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
Título	i
Página en blanco	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Resumen/ Abstract	v
Tabla de contenido	vi
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	ix
Símbolos y abreviaturas	x
Prólogo	xi
Objetivos	xii
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1.1. SITUACIÓN ACTUAL Y PROBLEMÁTICA	1
1.2. RECURSOS ENERGÉTICOS ALTERNATIVOS	2
1.3. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO	4
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTO TEÓRICO	8
2.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO	8
2.1.1. TERMODINÁMICA DE LAS DEFCs	8
2.1.2. OPERACIÓN DINÁMICA DE LA CELDA	9
2.1.3. CONTROL CINÉTICO Y ELECTROCATÁLISIS	12
2.1.3.1. Control por difusión	12
2.1.3.2. Control por adsorción	12
2.1.3.3. Control por transferencia de carga	13
2.2. ELECTROCATALIZADORES	14
2.2.1. PROMOTORES CATALÍTICOS	15
2.2.1.1. Efecto del Tercer Cuerpo	15
2.2.1.2. Mecanismo Bifuncional	15
2.2.1.3. Modificación de la Superficie	15
2.2.1.4. Desestabilización del inhibidor	15
2.2.2. COMPOSICIÓN DE UN ELECTROCATALIZADOR	16
2.2.3. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	16
2.2.3.1. Método de impregnación	17
2.2.3.2. Método coloidal	17
2.2.3.3. Método de microemulsión	17
2.2.4. CATALIZADORES CON ESTRUCTURA NÚCLEO-ENVOLTURA	18
2.2.4.1. Efecto del Paladio sobre un sustrato (Au)	19
2.3. ESTADO DE ARTE DE LOS CATALIZADORES ANÓDICOS	20
2.3.1. CATALIZADORES EN MEDIO A ALCALINO	20
2.3.1.1. Catalizadores basados en Pt, Pd	20
2.3.1.2. Catalizadores de Pd-Au tipo aleación y núcleo-envoltura	22
2.3.2. MECANISMOS PROPUESTOS PARA LA EOR	24
2.4. TÉCNICAS DE MONITOREO in-situ FTIR	24
CAPÍTULO 3: EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES Au-Pd/C PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE ETANOL EN MEDIO ALCALINO	28
3.1. INTRODUCCIÓN	28
3.2. SECCIÓN EXPERIMENTAL	29
3.2.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES Au-Pd/C	29

Tabla de Contenido

3.2.1.1. Reactivos	29
3.2.1.2. Procedimiento Experimental	30
3.2.2. CARACTERIZACIONES FÍSICOQUÍMICAS	32
3.2.2.1. Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis)	32
3.2.2.2. Difracción de Rayos X (XRD)	32
3.2.2.3. Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)	32
3.2.2.4. Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM)	33
3.2.3. CARACTERIZACIONES ELECTROQUÍMICAS	33
3.2.3.1. Voltamperometría Cíclica (CV)	34
3.2.3.2. Cronoamperometría (CA)	35
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	35
3.3.1. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS NANOCATALIZADORES	35
3.3.1.1. Espectroscopia de Absorción UV-Vis de las soluciones coloidales	35
3.3.1.2. Difracción de Rayos X (XRD)	37
3.3.1.3. Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)	39
3.3.1.4. Microscopias de Transmisión Electrónica (TEM)	40
3.3.2. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS CATALIZADORES	44
3.3.2.1. Estudios de voltamperometría cíclica en KOH IM	44
3.3.2.2. Determinación del área superficial electroactiva (ASE)	48
3.3.2.3. Electrooxidación de Etanol sobre los catalizadores Au-Pd/C en medio alcalino KOH IM	50
3.3.2.4. Curvas Tafel para el análisis cinético y mecanístico de la oxidación de etanol a bajos potenciales.	54
3.3.2.5. Cronoamperometría y estabilidad de los catalizadores	56
3.4. CONCLUSIONES	59
CAPÍTULO 4: MONITOREO <i>in situ</i> FTIR DE LA ELECTROOXIDACIÓN DE ETANOL	61
4.1. PARTE EXPERIMENTAL	61
4.1.1. DETALLE DEL MÉTODO <i>in-situ</i> FTIR	61
4.1.2. PREPARACIÓN DEL ELECTRODO PARA EL ESTUDIO <i>insitu</i> FTIR	62
4.2. RESULTADOS Y DISCUSIONES	63
4.2.1. ESTUDIO SNIFTIRS PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE ETANOL SOBRE LOS CATALIZADORES	63
4.2.2. SOBRE EL MECANISMO DE REACCIÓN	70
4.3. CONCLUSIONES	72
CAPÍTULO 5: RESUMEN DE CONCLUSIONES	73
5.1. RESUMEN DE CONCLUSIONES	73
5.2. TRABAJOS FUTUROS	75
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	76
ANEXOS	80
ANEXO A: CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS DE ESTE TRABAJO DE TESIS	80

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. Concentración de CO ₂ en el aire medido desde el observatorio de Mauna Loa, Hawaii desde marzo de 1958 hasta junio del 2016.	1
Figura 1.2. Diagrama de una celda de combustible de etanol directo en medio alcalino. <i>Tomado con modificación desde J. Huang et al.</i>	5
Figura 2.1. Representación esquemática de: a) barrido triangular de potencial de $V_2 \rightarrow V_1 \rightarrow V_2$ y b) la corriente resultante se representa como una función del potencial, mostrándose reacción redox $A/A^{\cdot-}$.	11
Figura 2.2. a) Esquema de un catalizador soportado. Nanopartículas de Au soportado en b) NTC y c) Silica.	16
Figura 2.3. Métodos de preparación de catalizadores soportados, método: 1) de impregnación, 2) coloidal, 3) de microemulsión. <i>Tomado con modificaciones de Chaojie Song et al.</i>	18
Figura 2.4. Representación esquemática de la estructura núcleo-envoltura.	19
Figura 2.5. Rutas de oxidación(pathway) del: a) metanol y b) etanol	26
Figura 2.6. Disposición de capa delgada para el estudio FTIR <i>in situ</i> . <i>Tomado con modificaciones de Iwasita et al. (2002)</i>	27
Figura 3.1. a) Fotografías de las soluciones coloidales Au-Pd, b) catalizador Au-Pd/C	31
Figura 3.2. a) Fotografía de la celda de medición electroquímica de 3 electrodos, b) Esquema del sistema de medición electroquímica	34
Figura 3.3. Espectros UV-Vis de los coloides. <i>Cada grafico presenta la longitud de onda del pico máximo de la resonancia de los plasmones superficiales.</i>	36
Figura 3.4. Difractogramas para los catalizadores Au-Pd/C: 50:50, 70:30, 90:10, 100:0. <i>Se adicionan los patrones XRD estándares JCPDS para el oro y paladio, 65-2870 y 87-0639, respectivamente.</i>	38
Figura 3.5. Espectros de EDX para los catalizadores Au-Pd/C	39
Figura 3.6. a) Imágenes TEM del catalizador Au-Pd 100:0 b) 90:10 c) 70:30 y d) 50:50. <i>Adjuntando su distribución de tamaños de partícula según las fotografías a 100nm, adjuntando las imágenes a 50nm y 20nm</i>	41-43
Figura 3.7. Comparación de los voltagramas en KOH 1M de los catalizadores Au-Pd/C	45
Figura 3.8. Esquema de conformaciones núcleo-envoltura para los catalizadores Au-Pd/C a) 100:0, b) 90:10, c) 70:30 y d) 50:50.	46
Figura 3.9. Comparación de los voltagramas en KOH 1M, mostrándose los	47
Figura 3.10. Picos de reducción de los óxidos de Pd y Au, los cuales fueron utilizados para el cálculo del ASE.	49
Figura 3.11. (---) Voltagrama cíclico de la electrooxidación de etanol sobre el catalizador Au-Pd 70:30, (---) voltagrama cíclico en KOH 1M	51
Figura 3.12. Voltagramas cíclicos en Etanol/KOH 1M sobre Au-Pd/C a $v=20$ mVs ⁻¹ : a) Barrido anódico (Ea: ---), b) Barrido anódico y catódico.	53
Figura 3.13. Curvas Tafel en Etanol/KOH 1M a la $v=5$ mVs ⁻¹ para los catalizadores Au-Pd/C	55

Lista de Figuras y Tablas

Figura 3.14. Cronoamperometría en Etanol/KOH 1.0 M a -0.2 V sobre catalizadores Au-Pd/C por 900s.	56
Figura 3.15. Voltagramas de los catalizadores Au-Pd/C, mostrándose los ciclos 5, 10, 15 y 20. (<i>Se muestra solo el barrido anódico</i>)	58
Figura 4.1. a) Celda espectro-química utilizada en la configuración “thin layer” y b) Espectrómetro modificado para la espectrometría FTIR <i>in situ</i> .	62
Figura 4.2. Esquema de a) preparación de la modificación del ET, b) implementación del ET en la celda espectro-química. (Stamenkovic et al., 2004)	63
Figura 4.3. Espectros SNIFTIRS de la oxidación de C ₂ H ₅ OH/KOH IM de los catalizadores Au-Pd/C a) 100:0, b) 90:10, c) 70:30 y d) 50:50	64
Figura 4.4. (a) Espectros FTIR tomados para cada catalizador a los potenciales de 0.85V y (b) 1.35V, (c) densidad de iones acetato Q _{ac} en función al potencial aplicado para cada catalizador, <i>las líneas punteadas en c) representan los espectros mostrados en (a) y (b).</i>	67
Figura 4.5. a) Espectros de los catalizadores al potencial de 1.55V vs RHE, (b) Espectros de IR de acetato de sodio y carbonato de sodio, <i>tomado con modificaciones de Zhi-You et al.</i>	69
Figura 4.6. Diagrama del mecanismo de electrooxidación de etanol sobre la superficie de oro, para su oxidación parcial hacia ion acetato.	71
Figura 4.7. Esquema del mecanismo de reacción de Langmuir-Hinshelwood (LH) y Eley-Rideal (ER). <i>Fuente de imagen desde www.if.tugraz.at.</i>	72

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1. Densidades energéticas en kWh por peso y volumen, <i>tomado con modificaciones desde Brazeau</i>	3
Tabla 2.1. Resumen de densidades de corriente de diferentes catalizadores.	24
Tabla 3.1. Compuestos utilizados y distribuidores.	29
Tabla 3.2. Cantidades de reactivos para la síntesis Au-Pd	30
Tabla 3.3. Composición atómica (%) de los metales Au y Pd en el catalizador soportado.	40
Tabla 3.4. Composición en peso (%wt) del soporte de carbón en los catalizadores	40
Tabla 3.5. Tamaño de cristalito calculado desde la ecuación de Scherrer, tamaño de partícula obtenido desde los análisis TEM, parámetro de celda y sus datos de desviación.	44
Tabla 3.6. Áreas electroactivas reales de los catalizadores Au-Pd/C	50
Tabla 3.7. Parámetros electroquímicos	53
Tabla 3.8. Datos de los cronoamperogramas para los catalizadores Au-Pd/C	57
Tabla 4.1. Bandas importantes IR asignadas de los espectros mostrados en la Fig. 1.	65
Tabla 4.2. Relación entre las alturas de las bandas a 1552 y 1415 cm ⁻¹	70

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

AAO	óxido de aluminio anodizado
ASE	área superficial electroactiva
Cat.	catalizador
DAEFC	celda de combustible de etanol directo alcalina
DEFC	celda de combustible de etanol directo
DFT	teoría del funcional de la densidad
EDX	espectrometría de dispersión de rayos X
ER	Eley-Rideal
fcc	cúbica centrada en las caras
FT	transformada de Fourier
IPCC	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático
IR	infrarrojo
JCPDS	Comité Conjunto de Estándares de difracción de polvo
LEED	difracción de electrones de baja-energía
LH	Langmuir-Hinshelwood
MCT	mercurio-cadmio-teluro
MMO	óxidos metálicos mixtos
MS	espectroscopía de masas
Na₃Ct	citrato trisódico
NB	nanobarra
NP	nanopartículas
NR	nanocilindro
NTC	nanotubos de carbono
PAAm	poliacrilamida
PBI	polibencimidazol
PEI	poliéterimida
PEM	membrana de intercambio protónico
PEO	óxido de polietileno
PVA	alcohol polivinílico
PVP	polivinilpirrolidona
QCM	microbalanza de cuarzo
REELS	espectroscopía de pérdida de energía de electrones de alta resolución
RHE	electrodo de hidrógeno reversible

RM	resonancia magnética
RPS	resonancia de plasmones superficiales
SNIFTIRS	espectros FTIR interfaciales normalizados substractivamente
TEM	microscopía de transmisión electrónica
UV	ultravioleta
Vis	visible
XPS	espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	difracción de rayos X

SÍMBOLOS

A	área
asym	asimétrico
def	deformación
E_a	potencial del pico de oxidación en el barrido anódico
E_c	potencial de pico de oxidación en el barrido catódico
F	constante de Faraday
i	corriente
i_p	corriente pico
j	densidad de corriente
j_a	densidad de corriente en el potencial anódico
j_c	densidad de corriente en el potencial catódico
n	número de moles
Ø	tamaño de partícula
Q_{ac}	densidad de iones acetato
str	elongamiento
sym	simétrico
β	coeficiente de simetría energética
ε	eficiencia
η	sobrepotencial
λ	longitud de onda
v	velocidad de reacción
φ	función trabajo
Ω	Ohms

PRÓLOGO

El capítulo 1 denominado *Introducción*, se detalla la problemática concerniente a esta tesis, enfocándonos en las emisiones de CO₂ como fuente principal del calentamiento global, dirigiendo nuestros esfuerzos hacia la búsqueda de nuevas tecnologías como las celdas de combustible de etanol directo y planteando la mejora de la eficiencia de estos dispositivos con investigaciones en materiales catalíticos anódicos que ayuden la oxidación del etanol en medio alcalino.

En el capítulo 2 denominado *Fundamento Teórico*, se realiza una revisión bibliográfica puntual con los fundamentos más importantes que permitan el mejor entendimiento de esta tesis, abarcando conceptos como celdas de combustible, termodinámica de las celdas de combustible, mecanismos de control cinético de reacciones electroquímicas, electrocatalizadores, métodos de preparación de catalizadores, promotores catalíticos, catalizadores núcleo-envoltura, revisión del estado de arte de los catalizadores anódicos, monitoreo de reacciones electroquímicas mediante FTIR *in-situ*, entre otros conceptos.

En el capítulo 3 denominado *Evaluación de los catalizadores Au-Pd/C para la electrooxidación de etanol en medio alcalino*, se encuentran los detalles de la síntesis de los catalizadores núcleo-envoltura Au-Pd/C, caracterización y la evaluación de las propiedades catalíticas hacia la oxidación de etanol, discutiendo los resultados y mostrando las conclusiones respectivas.

En el capítulo 4 denominado *Monitoreo in-situ FTIR de la electrooxidación de etanol*, se muestran espectros IR durante la electrooxidación del etanol sobre los catalizadores y se plantean mecanismos de reacción a potenciales bajos y altos. Se termina mencionando conclusiones respecto al estudio.

En el capítulo 5 denominado *Resumen de Conclusiones*, se interrelacionan las conclusiones más importantes encontradas en los capítulos 3 y 4. A la vez también se mencionan con un mejor panorama trabajos futuros a realizar. Finalmente, se muestran las referencias bibliográficas y el anexo que muestran las contribuciones científicas de esta tesis.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Realizar un estudio comparativo de la electrooxidación de etanol en medio alcalino sobre catalizadores Au-Pd/C tipo núcleo-envoltura en distintas proporciones metálicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar los catalizadores soportados Au-Pd/C, tipo núcleo-envoltura, en las proporciones nominales atómicas Au:Pd de 100:0, 90:10, 70:30 y 50:50 a partir del método de crecimiento desde semillas.
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante espectrometría UV-Visible, difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), microscopía de transmisión electrónica (TEM) y voltamperometría cíclica en medio alcalino.
- Evaluar la actividad y estabilidad catalítica de los catalizadores Au-Pd/C en la electrooxidación de etanol en medio alcalino.
- Realizar el monitoreo *in-situ* FTIR de los productos de la electrooxidación de etanol en medio alcalino, sobre los catalizadores Au-Pd/C.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1. SITUACIÓN ACTUAL Y PROBLEMÁTICA

Según el quinto informe de evaluación del cambio climático publicado por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), *“el calentamiento en el sistema climático es inequívoco, y desde la década de 1950 muchos de los cambios observados no han tenido precedentes en los últimos decenios a milenios. La atmósfera y el océano se han calentado, los volúmenes de nieve y hielo han disminuido y el nivel del mar se ha elevado”*. [1]

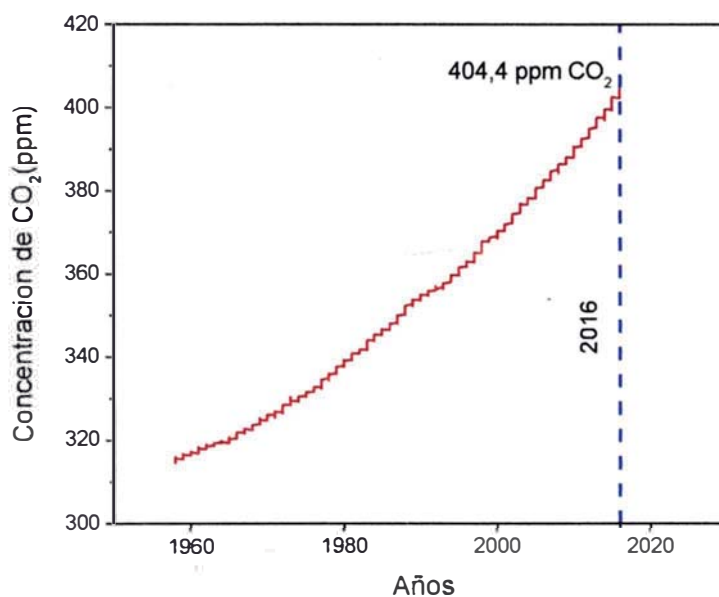


Figura 1.1. Concentración de CO₂ en el aire medido desde el observatorio de Mauna Loa, Hawaii desde marzo de 1958 hasta junio del 2016 [2]

El calentamiento global está en gran parte relacionado a las emisiones de gases de efecto invernadero, las cuales han aumentado desde la era preindustrial, como resultado del crecimiento económico y demográfico. Las emisiones globales de CO₂ procedentes de la combustión de combustibles fósiles y de la producción de cemento (principales fuentes) han continuado creciendo a una velocidad de $2,0 \pm 0,1$ ppm/año durante 2002-2011, como se muestra en la figura 1.1.

Capítulo 1: Introducción

Existen muchas predicciones que se han planteado con respecto al incremento de la temperatura global respecto a la concentración de CO₂ en el aire. Así, se puede mencionar que ya se han emitido 2/3 de la cantidad de CO₂ necesaria para un incremento de la temperatura de 2°C y el 1/3 restante se alcanzará en los futuros 30 años si es que la velocidad de emisiones de CO₂ se mantiene al $2,0 \pm 0.1$ ppm/año[3, 4]. Un incremento de la temperatura de esa magnitud agravará algunos problemas que actualmente ya se están presentando tales como, sequías e incendios en parques forestales, tormentas más intensas, olas de calor excesivo, propagación de enfermedades, derretimiento de glaciares, deshielo temprano, aumento del nivel de mar, trastornos irreversibles en ecosistemas, entre otros[1].

Las emisiones de CO₂ debido a las actividades realizadas por el hombre, muestran que, del total de emisiones en el 2013 el 42 % es debido al sector de electricidad-calor, el 23 % al transporte, 19 % a la industria, 6 % residencial, 3 % servicios y 7 % a otras actividades como agricultura y pesca principalmente. Es decir 2/3 de la producción total de CO₂ están relacionados a los sectores de electricidad-calor y transporte. Siendo la combustión de combustibles fósiles tales como, carbón, gas, gasolina y diésel las principales fuentes de CO₂ [5].

Actualmente existen muchas fuentes alternas para la producción de energía, las cuales pueden disminuir la emisión de CO₂ y otros gases del efecto invernadero, tales como fuentes de energía solar, eólicas, hidroeléctricas, energía nuclear, entre otros. Sin embargo, estas fuentes presentan muchos inconvenientes. Por ejemplo, para el caso de la energía eólica y solar actualmente aún se obtienen bajas potencias de salida y se deben de construir grandes infraestructuras para lograr potencias óptimas, las hidroeléctricas necesitan ubicaciones estratégicas y su impacto en el ecosistema es considerable, y la energía nuclear tiene sus problemas relacionados a la controversia del control de los desechos radioactivos[6, 7].

1.2. RECURSOS ENERGÉTICOS ALTERNATIVOS

Para brindar una solución a las desventajas de los sistemas de energía alternativa mostrados en la sección anterior, las celdas de combustible (pilas de combustible) como

sistemas alternativos de generación energética móvil, pueden generar potencias de salida altas, pocas limitaciones de infraestructura y un impacto drásticamente bajo al medio ambiente[8]. En las últimas décadas las investigaciones están siendo enfocadas al desarrollo de celdas de combustible con el uso de hidrógeno, metanol y etanol. En la actualidad, la mayoría de los vehículos son impulsados por motores de combustión interna los cuales presentan eficiencias de funcionamiento menores al 25 % [9], debido a que sus procesos están limitados por restricciones térmicas. En contraste a esto, las celdas de combustible presentan procesos electroquímicos para la conversión energética, es decir el ingreso de un combustible es sometido a una oxidación para poder captar sus electrones, esto logra que las eficiencias de operación de estos sistemas sean más elevadas, alrededor de 40 – 60%.

Tabla 1.1. Densidades energéticas en kWh por peso y volumen, *tomado con modificaciones desde Brazeau[10]*

Combustible	Densidad Energética por masa (kWh/kg)	Densidad Energética por volumen (kWh/L)
Gasolina	12.3	9.3
Diésel	12.7	10.6
Hidrogeno	33.3	1.23*
Metanol	6.09	4.89
Etanol	8.01	6.31

*Densidad energética para el hidrogeno a 700 bar

En la tabla 1.1 se muestra la densidad energética de algunos combustibles en discusión, se puede calcular que con la eficiencia del 20 %, los motores de combustión interna solo pueden llegar a una potencia de 2.5 kWh/kg, para una eficiencia del 40% las celdas de combustible pueden ofrecer potencias de 13.3, 2.4 y 3.2 kWh/kg con hidrogeno, metanol y etanol, respectivamente. Entonces al comparar los sistemas de combustión interna alimentados por gasolina o diésel y las celdas de combustible alimentados de hidrógeno, metanol y etanol, estos últimos pueden llegar a ser una fuente alternativa factible para lograr la disminución del uso de combustibles fósiles.

De los tres combustibles planteados para su uso en celdas de combustible, el hidrógeno muestra la mayor densidad energética (33.3 kWh/Kg), sin embargo, uno de sus

Capítulo 1: Introducción

principales inconvenientes es su almacenamiento, si bien tiene una densidad energética másica alta (33.3 kWh/kg), su densidad energética volumétrica es muy baja de solo 1.23 kWh/L a la presión de 700 bar (el cual es considerado como la máxima presión para el uso seguro en los cilindros de almacenamiento), en este sentido, muchas investigaciones se están desarrollando nuevas rutas de almacenamiento de H₂ enfocados en disminuir los precios de licuefacción y aumentar la densidad energética volumétrica del hidrógeno. En contraposición de estos problemas, el metanol presenta una elevada densidad energética de 4.89 kWh/L, además, siendo el metanol el alcohol de menor masa molar, conteniendo un solo carbono presenta una cinética de oxidación rápida sobre catalizadores de Pt o Pt/Ru[11]. Sin embargo, problemas de elevada toxicidad y un acondicionamiento seguro para la industria limitan su uso. Cabe mencionar que tanto el hidrógeno como el metanol generalmente son obtenidos en gran parte del refinado de combustibles fósiles, por lo tanto, estrictamente hablando el uso de estos combustibles no implica una nueva ruta energética.

Una opción muy atractiva para la solución de estos problemas es el etanol, ya que es menos tóxico que el metanol, presenta una elevada densidad energética de 6.31 kWh/kg y tiene una producción a gran escala a partir de la fermentación de la biomasa con alto contenido de azúcar. Sin embargo, debido a que la oxidación completa del etanol genera 2 moles de CO₂ por cada mol consumida, se puede pensar que el uso de este combustible no implica un descenso de la emisión de CO₂, pero se debe entender que la biomasa utilizada para producir etanol por su fermentación, consume una cantidad igual o mayor de CO₂ en los procesos de fotosíntesis[12].

En conclusión, una tecnología basada en etanol se viene desarrollando desde las últimas décadas[13] con alentadores resultados para la generación de una fuente alternativa de energía con emisiones bajas de CO₂. A continuación, pasamos a detallar su funcionamiento y el enfoque de este trabajo para lograr mejorar los rendimientos de funcionamiento.

1.3. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO

Las celdas de combustible de etanol directo (DEFCs por sus siglas en inglés), presentan un funcionamiento similar a las celdas de combustible de intercambio protónico de hidrógeno (PEM) los cuales ya son una alternativa energética en el sector industrial y

automovilístico[14]. En las DEFCs el combustible es el etanol, el cual se oxida en la capa catalítica anódica para la generación de electrones.

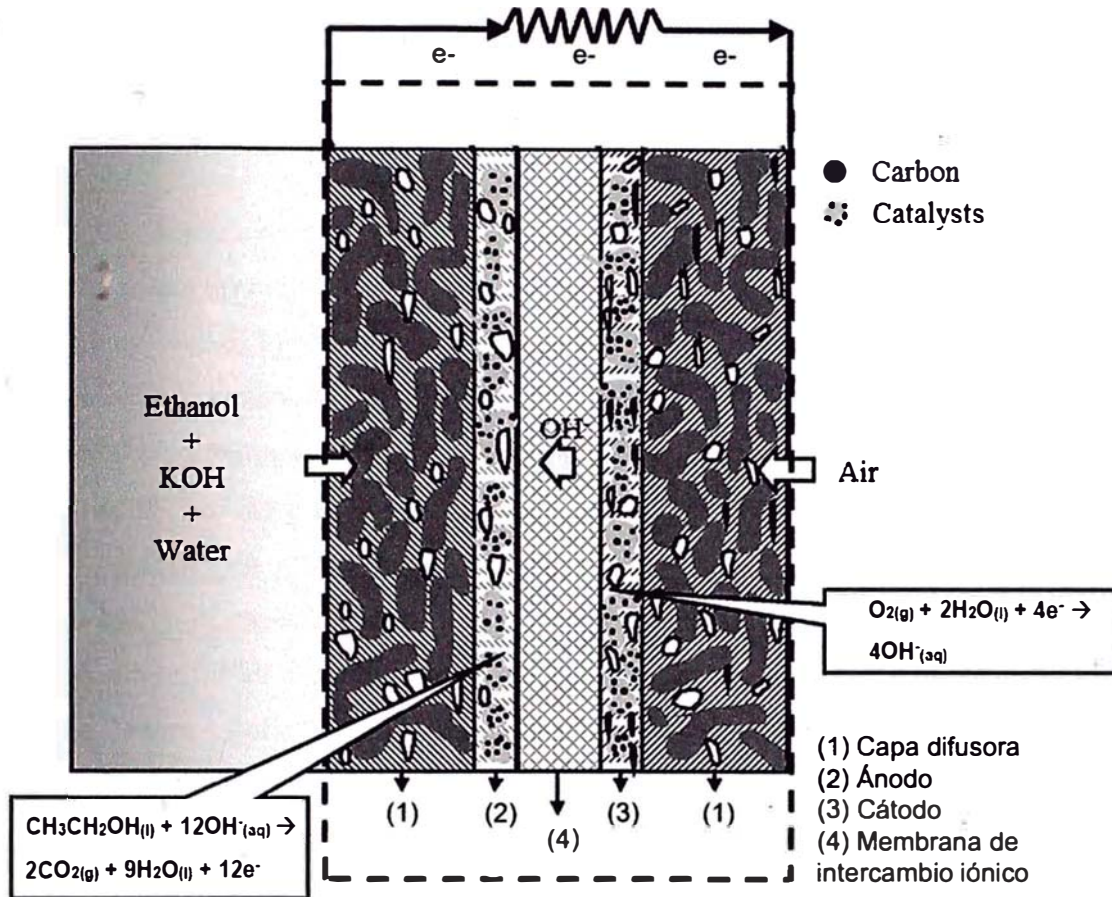
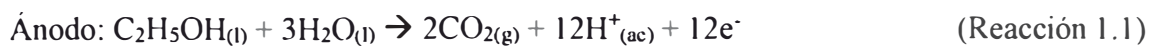


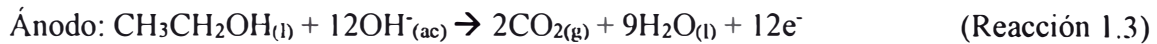
Figura 1.2. Diagrama de una celda de combustible de etanol directo en medio alcalino.
Tomado con modificaciones desde J. Huang et al.[15]

Su funcionamiento en medio ácido implica la oxidación de etanol con agua y los productos de reacción son protones que viajan a través de una membrana de intercambio protónico (ej. Nafión®) para participar en la reducción de oxígeno en el cátodo (ver reacciones 1.1 y 1.2).



Capítulo 1: Introducción

Para la reacción en medio alcalino el etanol se oxida con la ayuda de iones OH^- y genera agua, los iones OH^- generados en la reducción de oxígeno viajan del cátodo al ánodo, esto se resumen en las reacciones 1.3 y 1.4.



Como se muestra en la figura 1.2, la celda de combustible en medio alcalino presenta muchas partes las cuales son de mucho interés para las recientes investigaciones en esta tecnología. Una de las partes más importantes de la celda de combustible es la membrana de intercambio iónico (4 en la fig. 1.2), la cual es responsable del intercambio de los iones H^+ y OH^- para los medios ácido y básico, respectivamente. Existe una gran variedad de membranas de intercambio iónico[16], una de las más comunes y utilizadas comercialmente en medio ácido es la de Nafión® (tetrafluoretileno sulfonado), para medio básico se puede nombrar a las membranas poliméricas solvatadas de PEO (óxido de polietileno), PVA (alcohol polivinílico), Quitosano, PBI(polibencimidazol), también a las redes poliméricas interpenetrantes como PVA/PEI (poliéter imida), PVA/PAAm(poliacrilamida) entre otros, las cuales están siendo actualmente desarrolladas para mejorar el rendimiento en función a su capacidad de inhibir la carbonatación, mejorar la conductividad iónica y mejorar las propiedades de estabilidad mecánica [16].

Otra parte importante son las capas catalíticas (2 y 3 en la fig. 1.2) en las cuales se realizan las reacciones de oxidación y reducción, interesándonos el aumento de la diferencia del potencial de las semirreacciones redox, y al aumento de la corriente obtenida en la oxidación del combustible. A la vez, la reducción de oxígeno en el cátodo se han desarrollado catalizadores de metales nobles (Pt, Ru, otros) aleados con metales más baratos y abundantes como el Co, Ni, Fe, Ag, entre otros[17].

Un problema que aún se mantiene en este dispositivo es la oxidación parcial del etanol sobre la capa catalítica anódica afectando directamente la eficiencia de las DEFCs. La actividad catalítica de la oxidación de etanol es un tema en constante investigación, buscando nuevos catalizadores que puedan lograr la oxidación completa de etanol hacia

Capítulo 1: Introducción

CO₂ y a la vez que tengan buenas propiedades de estabilidad tanto mecánica como resistencia al envenenamiento.

En condiciones ácidas las celdas de combustible de etanol directo utilizan una membrana de intercambio protónico (ej. Nafión®), en tales condiciones usualmente se requiere catalizadores en base a platino, los cuales son costosos y escasos, por tanto, el precio de fabricación de los materiales catalíticos en las celdas de combustible de etanol en medio ácido es alto. Otro problema relacionado con los catalizadores en medio ácido es la lenta cinética de oxidación del etanol, y problemas relacionados por la desactivación catalítica, causada por el envenenamiento por CO [18]. En contraste, la cinética de electrooxidación del etanol es más rápida en medio alcalino que en ácido, requiriéndose catalizadores menos nobles y baratos. Por ejemplo, Changwei Xu et al. [19], compararon la electrooxidación del etanol y metanol usando catalizadores soportados de Pd y Pt, y encontró por medio de estudios de voltamperometría cíclica que el inicio de oxidación se da a potenciales mucho menores para el caso del Pd en relación al Pt, y también la densidad de corriente de oxidación es también mayor para el Pd que para el Pt.

Sin embargo, actualmente el contenido de Pd en la mayoría de casos se mantiene muy elevado para aplicaciones comerciales, por tanto, el esfuerzo de muchas investigaciones es desarrollar catalizadores más activos y más baratos para la EOR. En base a todo esto, este trabajo consiste en reducir la cantidad de Pd, utilizando una aleación con un metal electrocatalítico abundante y relativamente barato como es el caso del oro, preparándolos en una conformación tipo núcleo-envoltura Au-Pd/C, debido a que en esta conformación se observan efectos tales como: i) efecto de tensión (*strain effect*), ii) efecto ligando (*ligand effect*) y iii) efecto ensamble (*ensemble effect*).

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO

Como se mencionó anteriormente las DEFCs consisten en dos electrodos llamados ánodo y cátodo los cuales están separados por una membrana de intercambio iónico (electrolito). En la celda operando en medio alcalino, el ánodo realiza la oxidación del etanol y el cátodo la reducción de oxígeno. En el compartimento anódico el etanol se oxida para producir dióxido de carbono, agua y liberar electrones, para esta oxidación es necesario los iones OH^- los cuales se generan en el cátodo y son transportados hacia el ánodo a través de la membrana de intercambio iónico (ver reacciones 1.3 y 1.4). En el cátodo se realiza la reducción del oxígeno utilizando agua y los electrones generados en el ánodo. Los iones hidróxido son transportados al ánodo a través de la membrana y los electrones fluyen a través del circuito externo al cátodo (Figura 1.2). Tanto el ánodo como el cátodo contienen un catalizador para acelerar los procesos electroquímicos. En el caso de las DEFCs, en contraste con las PEMFC $\text{H}_2\text{-O}_2$, las mayores pérdidas de sobrepotencial se atribuyen a las bajas velocidades de la reacción de electro-oxidación de etanol en el compartimento anódico.

2.1.1. TERMODINÁMICA DE LAS DEFCs

Los sistemas de generación de energía como los motores a combustión están limitados por el ciclo de Carnot, y su eficiencia viene dado por:

$$\varepsilon = \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

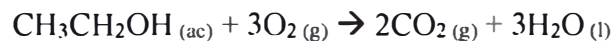
Donde, T_H es la temperatura del foco caliente y T_L la temperatura del foco frío.

Un gran porcentaje de esta energía es perdida en forma de calor. Las celdas de combustible en cambio debido a que convierten directamente la energía química en energía eléctrica, su eficiencia depende de la relación:

$$\varepsilon = \frac{\Delta G_{(r)}}{\Delta H_{(r)}}$$

Dónde: $\Delta G_{(r)}$ es la energía libre de Gibbs y $\Delta H_{(r)}$ es el cambio de entalpia de la reacción (r).

Ahora considerando la reacción de oxidación de etanol desarrollaremos sus parámetros termodinámicos. La reacción completa es:



De los valores termodinámicos reportados por P. W. Atkins[20], obtenemos que $\Delta G_{(r)} = -1325.33 \text{ kJmol}^{-1}$ y $\Delta H_{(r)} = -1366.82 \text{ kJmol}^{-1}$ para condiciones estándar de 1 atm para $\text{CO}_{2(g)}$ y 298.15 K. Para estas condiciones se tiene una eficiencia teórica del $\eta = 96.9\%$. Se tiene entonces que la generación de energía en una celda de combustible alimentada con etanol es un proceso que puede alcanzar eficiencias altas bajo condiciones de reversibilidad, y suponiendo una oxidación completa del alcohol. A partir de este análisis, se puede concluir que, desde el punto de vista termodinámico, el etanol es una alternativa atractiva como combustible, ya que posee una buena densidad energética (8.01 kWh/kg) cercana incluso a las exhibidas por la gasolina (12.8 kWh/kg).

2.1.2. OPERACIÓN DINÁMICA DE LA CELDA[21]

Al encontramos en un estado de operación, el voltaje de celda $E(j)$ disminuye significativamente con respecto a su valor en el equilibrio, debiéndose esto a algunos factores como:

- Sobrepotenciales de transferencia de carga η_a y η_c en ambos electrodos, debido a bajas velocidades de reacción de los procesos electroquímicos (η se define como la diferencia entre el potencial del electrodo de trabajo E_i y el potencial en el equilibrio E_i^o)
- Caída óhmica $R_e j$ en el electrolito y resistencia interfacial R_c .
- Limitaciones de la transferencia másica de reactivos y productos.

El voltaje de celda se puede expresar como:

$$E(|j|) = E_2(|j|) - E_1(|j|)$$

$$E(|j|) = E_2^0 + \eta_c - (E_1^0 + \eta_a) - R_e|j|$$

$$E(|j|) = E_{eq}^0 - (|\eta_c| + |\eta_a| + R_e|j|)$$

Los sobrepotenciales $\eta_a > 0$ para una reacción anódica y $\eta_c < 0$ para una reacción catódica tienen en cuenta: tanto la cinética lenta de las reacciones electroquímicas (polarización de activación) como la velocidad límite de la transferencia de masa (polarización de concentración).

Otro punto a tener en cuenta en la eficiencia de operación, es la oxidación del etanol. Si la reacción de oxidación no es total, la eficiencia global se reducirá proporcionalmente a la eficiencia Faradaica ($\epsilon_F = \frac{n_{exp}}{n_{th}}$, donde n_{exp} corresponde al número de electrones efectivamente observados para la reacción global, y n_{th} el número teórico de electrones correspondiente a la oxidación completa del etanol a dióxido de carbono). Por tanto, si la oxidación de etanol se desarrolla hasta la etapa de producción de ácido acético, la cual involucra 4 electrones (en vez de los 12 de la oxidación completa), la eficiencia se reduciría en un tercio.

Para lograr el aumento de la eficiencia energética global se puede trabajar en la dirección de la disminución de los sobrepotenciales anódicos, que han mostrado ser los más significativos. La disminución de $|\eta_a|$ se encuentra directamente relacionada con la velocidad de la reacción de electro-oxidación del etanol; y requiere de una profunda comprensión de los mecanismos de reacción, y de las constantes cinéticas. Una manera directa de aumentar la velocidad de reacción es la utilización de electrocatalizadores activos, que modifiquen el mecanismo de reacción, promoviendo la oxidación total de etanol ($12e^-$).

De hecho, la intensidad de corriente I es proporcional a la velocidad de reacción mediante la ecuación $I = nFv$. Para reacciones heterogéneas v es proporcional al área superficial A de la interface, de tal manera que la cinética de las reacciones electroquímicas se encuentra mejor definida por la velocidad intrínseca $v_i = \frac{v}{A}$ y la densidad de corriente $j =$

$\frac{j}{A} = nFv_i$. Introduciendo el comportamiento exponencial de la constante de velocidad con la energía de activación electroquímica:

$$\Delta G^+ = \Delta G_0^+ - \alpha nFE$$

La energía de activación comprende entonces 2 términos, el primero ΔG_0^+ que es la energía de activación química, y el segundo αnFE , la parte eléctrica de la energía de activación. Este último término es una fracción α ($0 \leq \alpha \leq 1$) de la energía eléctrica total que proviene del potencial de electrodo aplicado. Se obtiene entonces para una reacción electroquímica de primer orden.

$$j = nFv_i = nFk(T, e)C_i$$

$$j = nFv_i C_i e^{-\frac{\Delta G_0^+}{RT}} e^{-\frac{\alpha nFE}{RT}} = j_0 e^{-\frac{\alpha nFE}{RT}}$$

Esta última ecuación contiene 2 términos de activación esenciales en electrocatalisis: una función exponencial del potencial de electrodo E, y una función exponencial de la energía de activación química ΔG_0^+ . Modificando la naturaleza y la estructura del material del electrodo, se puede disminuir ΔG_0^+ , aumentando así j_0 , como resultado de las propiedades catalíticas del electrodo. Esto lleva a un aumento en la velocidad de reacción j .

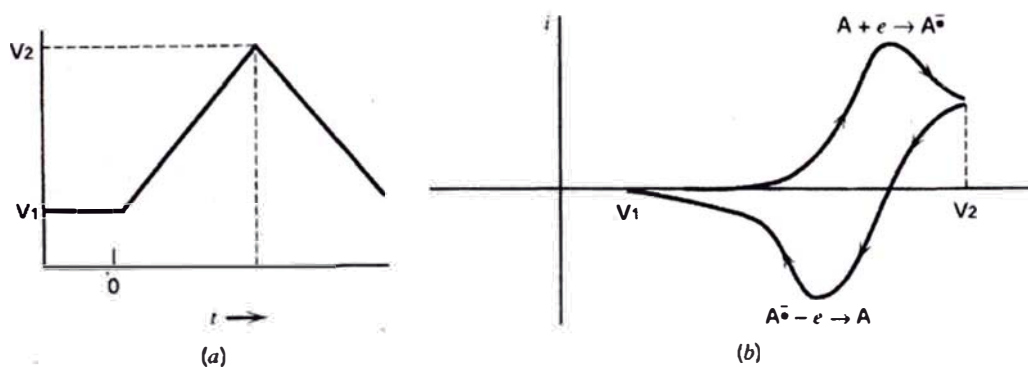


Figura 2.1. Representación esquemática de: a) barrido triangular de potencial de $V_2 \rightarrow V_1 \rightarrow V_2$ y b) la corriente resultante se representa como una función del potencial, mostrándose reacción redox A/A^+ [22].

Por lo tanto, para evaluar la capacidad electrocatalítica de un material hacia una reacción electroquímica es necesario determinar el potencial del electrodo, es decir el potencial en

donde la reacción de interés inicia (*onset*) y el aumento de la *densidad de corriente j*. Para evaluar estos parámetros se realizarán experimentos de voltamperometría cíclica (VC), la cual se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial, como lo muestra la figura 2.1.

2.1.3. CONTROL CINÉTICO Y ELECTROCATÁLISIS[21, 22]

Analizado la termodinámica de una reacción electroquímica, esta tiene asociado tres posibles mecanismos que controlan la cinética de la reacción: *transferencia de carga, difusión y adsorción*.

2.1.3.1. Control por difusión

Para una reacción irreversible controlada por la difusión, y considerando difusión plana semi-infinita, la corriente se puede expresar por:

$$\frac{i}{nFA} = D_R \left[\frac{\partial C_R(0,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k^0 C_R(0,t) \exp\left[\frac{n_a F}{RT} (1 - \beta) \eta \right] \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Utilizando el teorema de convolución se obtiene:

$$\frac{i}{nFA} = C_R^* D_R^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\beta n_a F}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} \chi(\eta, T) \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

Dónde: $\chi(\eta, T)$ es una función del sobrepotencial y la temperatura, cuya solución se ha encontrado numéricamente, y v es la velocidad de barrido del potencial. La Ecuación 2.12 establece que, si el control es por difusión, en cualquier punto de la onda la corriente varía con $v^{1/2}$

De lo anterior se puede deducir que para la corriente de pico (i_p) la pendiente de una gráfica de $\ln(i_p)$ vs. $\ln(v)$ debe ser igual a 0.5 si el proceso está controlado por la difusión.

2.1.3.2. Control por adsorción

Para el caso en el que R adsorbido es oxidado en una reacción totalmente irreversible, la expresión cinética está dada por:

$$\frac{i}{nFA} = \Gamma_R^* k^0 \exp \left\{ \frac{n_a F}{RT(1-\beta)\eta} + \frac{k^0 RT}{(1-\beta)n_a F v} \left[\frac{n_a F}{RT(1-\beta)\eta} \right] \right\} \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

Donde: Γ_R^* es la cantidad de R adsorbida sobre el electrodo por unidad de área en $t=0$.

La corriente de pico (i_p) para el proceso controlado por la adsorción es proporcional a v y a Γ_R^* .

$$\frac{i}{nFA} = \frac{(1-\beta)n_a F v \Gamma_R^*}{2.718RT} \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

Por lo que se puede deducir que la pendiente de una gráfica de $\ln(i_p)$ vs. $\ln(v)$ debe ser igual a 1 si el proceso está controlado por la adsorción.

2.1.3.3. Control por transferencia de carga

Una reacción electroquímica controlada por transferencia de carga, puede ser modelada de acuerdo a la ecuación de Butler-Volmer, la cual tiene la siguiente forma:

$$j = j_o \{ \exp[(1-\beta)f\eta] - \exp[-\beta f\eta] \} \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

Donde: j_o es la densidad de corriente de intercambio en el equilibrio (corriente neta es cero), β es el coeficiente de simetría de la barrera energética, η es el sobrepotencial y $f = F/RT$.

La ecuación de Butler-Volmer se puede aproximar para sobrepotenciales altos y bajos llamados aproximaciones de campo alto y bajo, respectivamente[23]. Para sobrepotenciales $|\eta| > 100mV$ se observan para las corrientes anódicas y catódicas líneas rectas. Esto sucede cuando la corriente llega a ser idéntica a la corriente parcial respectiva. Para esta condición la corriente total puede aproximarse a la corriente parcial (los términos de la ecuación 2.5).

$$j \approx j_+ = j_o \exp[(1-\beta)f\eta] \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

para $\eta \ll 0$

$$j \approx j_- = -j_o \exp[\beta f\eta] \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

para $\eta \gg 0$

Esto es lo que se llama la aproximación de campo alto de la ecuación de Butler-Volmer. La relación lineal entre $\log |j|$ y η , o en general el potencial de electrodo, E, es a menudo indicativo del sobrepotencial de transferencia de carga. Tomando los logaritmos de las ecuaciones 2.6 y 2.7, y despejando η , obtenemos:

$$\eta = \frac{1}{(1-\beta)nF} \ln j_0 - \frac{1}{(1-\beta)nF} \ln j \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

y

$$\eta = \frac{1}{\beta nF} \ln j_0 - \frac{1}{\beta nF} \ln |j| \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

Estas dos ecuaciones pueden generalizarse en la siguiente ecuación:

$$\eta = a + b \log |j| \quad (\text{Ecuación 2.10})$$

A partir de la ecuación 2.10, podemos dar una aproximación del comportamiento cinético de la reacción de oxidación de etanol en este trabajo. Muchos estudios muestran la dependencia de la pendiente Tafel(b) y el mecanismo de reacción o pasos determinantes de las reacciones electroquímicas, ya que estas están relacionadas con β el cual depende de las características del electrocatalizador[23]. Más adelante se verá experimentalmente lo dicho anteriormente.

2.2. ELECTROCATALIZADORES

Un electrocatalizador es un catalizador que participa en una reacción electroquímica modificando e incrementando la velocidad de las reacciones químicas, sin ser consumido en este proceso. Estos pueden ser homogéneos es decir el electrocatalizador está en la misma fase que los reactivos (ej. complejo o una enzima), o pueden ser heterogéneos es decir el electrocatalizador está en una fase distinta que los reactivos (ej. nanoestructuras, aleaciones, mezclas físicas sólidas, etc.), en este trabajo nos centramos en el estudio de electrocatalizadores heterogéneos [24].

2.2.1. PROMOTORES CATALÍTICOS

Las funciones principales de los promotores catalíticos son disminuir la inhibición y aumentar la velocidad de la reacción. Los mecanismos a través de los cuales actúan, son discutidos por Lipkowski y Ross[25], y se describen a continuación.

2.2.1.1. Efecto del Tercer Cuerpo

Se debe a la obstaculización de la formación de grandes ensambles de átomos de sustrato debido a la presencia de un tercer cuerpo. A través del efecto del tercer cuerpo, es posible promover la ruta de reacción que requiera menos sitios de adsorción en una reacción paralela; por tanto, la selectividad dependerá de la cobertura de este cuerpo.

2.2.1.2. Mecanismo Bifuncional

Son aquellos catalizadores donde sus diferentes componentes cumplen papeles separados y diferenciados en el desarrollo de la reacción. Por ejemplo, la adición de Ru a los catalizadores de Pt aumenta la promoción de oxígeno lo que produce nuevos caminos de reacción en la oxidación de metanol[26].

2.2.1.3. Modificación de la Superficie

La adición de un promotor puede alterar la naturaleza electrónica del electrodo, obteniéndose modificaciones del nivel de Fermi, por ende, un cambio en la función trabajo[23]. Al cambiar el campo eléctrico de la superficie, se pueden afectar las interacciones reactivo-sustrato, y esto se podría manifestar en un cambio en la quimisorción de la molécula participante.

2.2.1.4. Desestabilización del inhibidor

Este efecto ocurre sobre superficies modificadas con átomos que interactúan con el inhibidor de tal manera que éste no se forma (por ejemplo, el CO no envenena al Pt), o se desorbe o reacciona antes que ocurra una acumulación sustancial. Los mecanismos del tercer cuerpo y de desestabilización del inhibidor difieren en que este último resulta de interacciones químicas o electrónicas repulsivas, mientras que el primero es puramente físico.

2.2.2. COMPOSICIÓN DE UN ELECTROCATALIZADOR

Un electrocatalizador usado generalmente en celdas de combustible se les denomina *catalizadores soportados* (de aquí en adelante el término catalizador y electrocatalizador serán utilizados indistintamente salvo que se indique lo contrario), los cuales consisten de cristalitas de metal dispersos sobre la superficie interna de los poros del soporte[24], esto nos permite tener muchas ventajas como: menor costo debido a una menor uso de fase activa, mejor actividad debido a una mayor superficie, selectividad y regenerabilidad del catalizador.

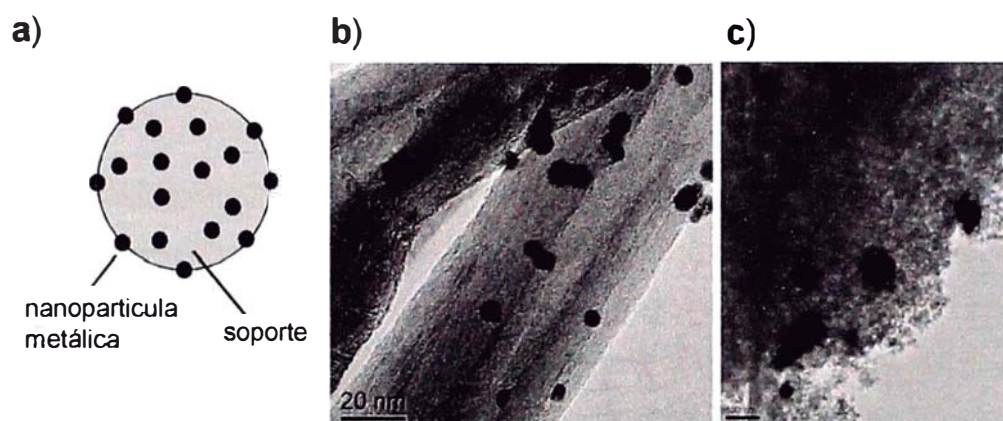


Figura 2.2. a) Esquema de un catalizador soportado. Nanopartículas de Au soportado en b) NTC[27] y c) Sílica[28]

Generalmente se utilizan metales del grupo de transición de la tabla periódica y como material de soporte al carbón (activado, nanotubos de carbono de pared simple o múltiple, nanoesferas, grafeno, óxido de grafeno, etc.), tamices moleculares, óxidos metálicos y óxidos inorgánicos como alúmina y sílica, en la figura 2.2 se muestran el esquema e imágenes TEM de algunos catalizadores soportados.

2.2.3. METODOS DE PREPARACION DE CATALIZADORES[29]

Catalizadores de alto performance se desarrollan en base a algunos criterios comunes tales como: (i) homogénea distribución de los tamaños de partículas metálicas, (ii) composición uniforme de todas las nanopartículas, (iii) Aleación completa, si hablamos de partículas bimetalicas y (iv) Alta dispersión sobre el soporte (generalmente carbono). De acuerdo a estos criterios, los métodos de más desarrollados actualmente son:

Capítulo 2: Fundamento Teórico

1. Método de impregnación
2. Método coloidal
3. Método de microemulsión

2.2.3.1. Método de impregnación

Es el método más ampliamente usado debido su simple preparación química[30]. Este método incluye un paso de impregnación seguido por una reducción, durante el paso de impregnación los precursores metálicos son mezclados con el soporte de alta área superficial (ej. Negro de carbón) en solución acuosa hasta formar una mezcla homogénea. Finalmente, el paso de reducción se realiza con un reductor en fase acuosa por la adición de reductores tales como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaBH_4 , $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$, N_2H_4 o ácido fórmico, también se puede realizar la reducción en fase gas con la adición de hidrógeno a elevadas temperaturas[29].

2.2.3.2. Método coloidal

Este método consiste de los siguientes pasos de reacción: i) preparación de los coloides metálicos, ii) deposición de los coloides sobre el soporte de carbón y iii) reducción química de la mezcla. Se debe añadir que algunos agentes estabilizantes son necesarios debido que este método presenta la dificultad del control de la aglomeración de las nanopartículas metálicas[30].

2.2.3.3. Método de microemulsión

Es un método nuevo desarrollado hace un poco más de una década que consiste en la formación de las nanopartículas metálicas a través de una reacción de microemulsión agua en aceite (*water-in-oil*) seguido por una reducción. La microemulsión es una gota a nanoescala que contiene el precursor metálico, las gotas están cubiertas con moléculas de surfactante que están dispersadas uniformemente en una fase orgánica. La reducción se lleva a cabo adicionando un agente reductor en el sistema o mezclando este sistema con otro sistema de microemulsión que contenga un agente reductor. Como resultado la reducción está controlada por el tamaño de la microemulsión, la cual puede ser fácilmente controlada, produciendo tamaños coloidales homogéneos, debido a que las moléculas de surfactante pueden actuar como agentes estabilizantes o agentes protectores. Algunas de las desventajas de este método es el uso de surfactantes costosos y los numerosos pasos

para la separación y el lavado, por consecuencia este método puede no ser adecuado para una producción a gran escala[29].

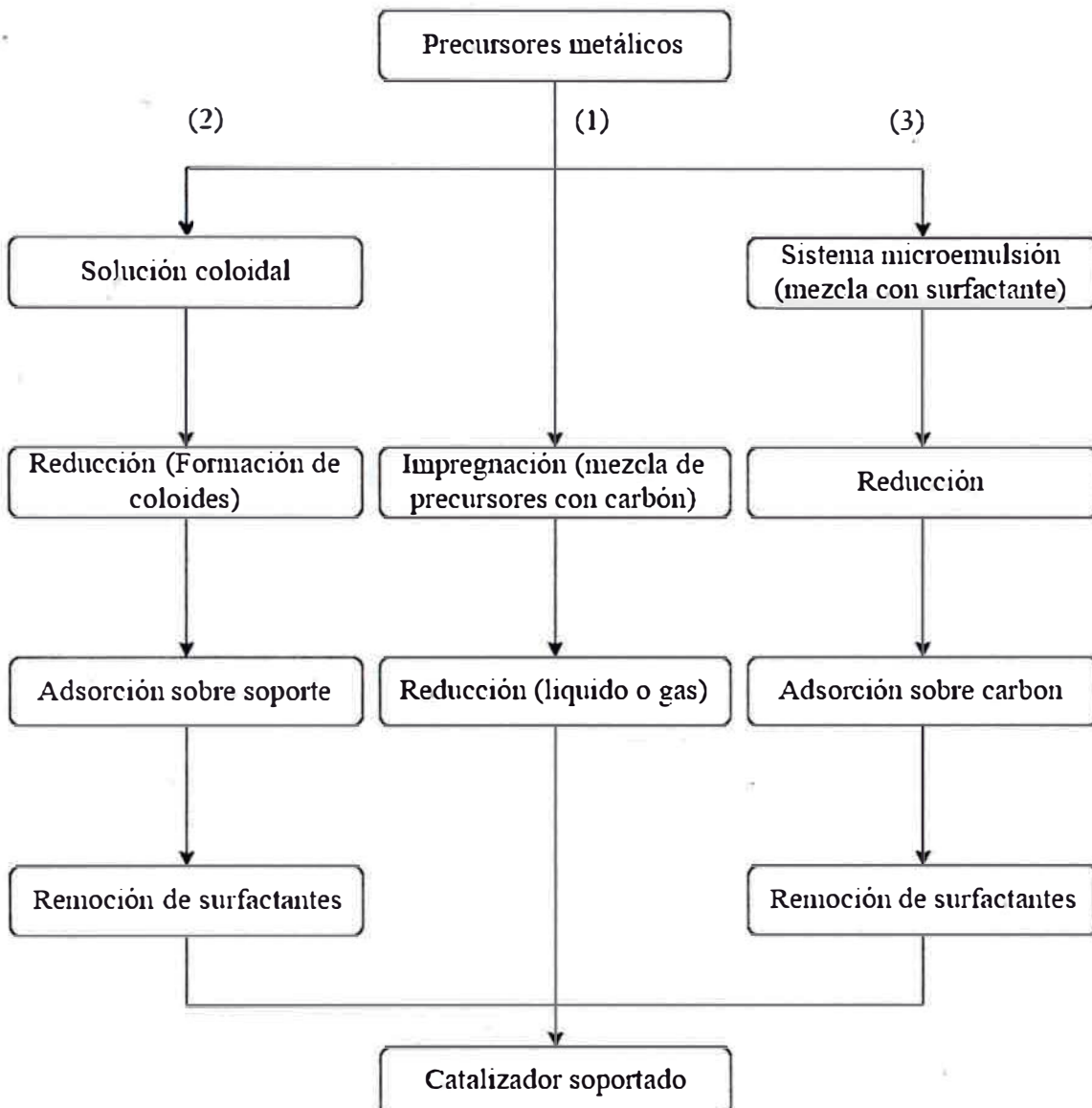


Figura 2.3. Métodos de preparación de catalizadores soportados, método: 1) de impregnación, 2) coloidal, 3) de microemulsión. Tomado con modificaciones de Chaojie Song et al.[29]

2.2.4. CATALIZADORES CON ESTRUCTURA NUCLEO-ENVOLTURA

Los catalizadores núcleo-envoltura (*core-shell*) presentan un metal (A) sobre el cual se reduce otro metal (B). Los métodos de crecimiento en semilla (*seeding growth methods*), son los más utilizados para sintetizar nanopartículas con estructura núcleo-envoltura, ver figura 2.4. En éstos métodos se utilizan pequeñas nanopartículas como “semillas”, que

impulsan el crecimiento de nanopartículas más grandes con el tamaño deseado en presencia de una sal metálica y un agente reductor. Además, este tipo de métodos presentan la ventaja de eliminar la nucleación, facilitando el crecimiento de las partículas[31-33]. El método de reducción del paladio sobre semillas de nanopartículas de oro, es un método coloidal en la cual primero se forma el coloide Au-Pd tipo núcleo envoltura, los cuales se adsorben físicamente en la superficie del carbón Vulcan para formar el catalizador Au-Pd/C (también se denotan como Au@Pd).

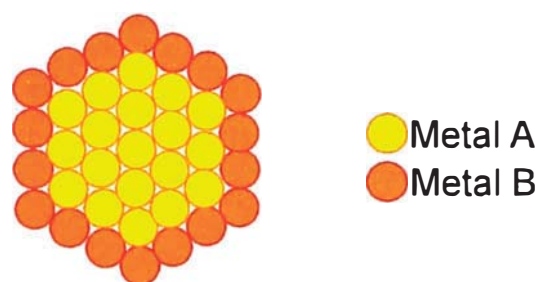


Figura 2.4. Representación esquemática de la estructura núcleo-envoltura.

2.2.4.1. Efecto del Paladio sobre un sustrato (Au)

La modificación de la actividad catalítica del Pd bajo la influencia de un sustrato, en este trabajo el oro, es ampliamente discutida en la literatura y explicada por los siguientes efectos: i) efecto de tensión (*strain effect*), ii) efecto ligando (*ligand effect*) y iii) efecto ensamble (*ensemble effect*).

El efecto de tensión, tiene que ver con la morfología de las capas de Pd, las cuales están sometidas a elongaciones o compresiones los cuales dependen de la constante de red del sustrato, esto fue observado en hasta 5 monocapas de Pd sobre Au (111)[34]. A partir de la tercera monocapa de Pd, la rugosidad de la superficie debido a la acumulación de defectos morfológicos, hacen que la superficie se “relaje” disminuyendo el “efecto de tensión”. Este efecto resulta de la alteración de la densidad de estados en la banda “d” del paladio, afectando así sus propiedades de adsorción[35, 36].

El efecto ligando es una modificación electrónica de la superficie, para el paladio está asociado a los cambios en la banda “d” debido a la interacción electrónica con el oro

(substrato). Este comportamiento es a menudo descrito usando el modelo de la banda “d” central desarrollado por Nørskov et al.[35, 36]

El efecto ensamble es la formación de una variedad de sitios de adsorción con una gran variedad de energías de adsorción. Así, Liu y Nørskov analizan la contribución del efecto ligando y ensamble y concluyen que este último tiene una mayor contribución sobre las energías de adsorción del CO, O y N sobre Pd-Au.[35]

2.3. ESTADO DE ARTE DE LOS CATALIZADORES ANÓDICOS

Como se dijo anteriormente, la catálisis anódica es uno de los factores más importantes que aún limita el rendimiento de las celdas de combustible de etanol directo debido a problemas relacionados a la desactivación por envenenamiento, factores mecánicos y principalmente a la reacción incompleta de oxidación de etanol hacia acetaldehído, ácido acético(acetato), entre otros. Anteriormente, los estudios en celdas de combustible estaban enfocados a condiciones ácidas utilizando membranas de intercambio protónico (ej. Nafión®) como electrolito-sólido, en tales condiciones usualmente se requiere catalizadores en base a platino los cuales son muy costosos, escasos, lenta cinética de oxidación y son propensos a la desactivación catalítica, causada por el envenenamiento por CO[18]. Por estas razones la comunidad científica ha enfocado sus investigaciones al desarrollo de catalizadores libres de platino o en aleaciones con bajo contenido de estos.

2.3.1. CATALIZADORES EN MEDIO A ALCALINO

2.3.1.1. Catalizadores basados en Pt, Pd

Los catalizadores en base a platino son muy activos en medio ácido y levemente en medio alcalino. Así, estudios realizados por Liang Ma[37], Changwei Xu[19], compararon la electrooxidación del etanol en catalizadores de Pd y Pt encontrando menores potenciales de inicio de oxidación (*onset*) y mayores densidades de corriente para el Pd. También, estudios de oxidación de varios alcoholes[38] muestran mejores actividades del Pd para la oxidación de isopropanol, etanol y n-propanol, y mejores actividades del Pt para la oxidación de metanol, glicerol y etilenglicol todos en medio alcalino. Recientes estudios[39, 40] utilizando aleaciones Pt-Pd han demostrado tener un efecto sinérgico

hacia la reacción de oxidación de etanol (EOR), mostrando que los catalizadores soportados en nanotubos de carbón (NTC) y grafeno dopado con nitrógeno (NGN) presentan una mejor actividad frente a los catalizadores comerciales Pd/C, Pt/C. Por lo tanto, se puede notar que el uso de platino como catalizador principal en la EOR puede ser disminuido o sustituido en medio alcalino.

En el caso de catalizadores basados en paladio muchas investigaciones se han estado haciendo desde la última década. Modificaciones estructurales tanto en relación a nanopartículas metálicas como al soporte catalítico han sido de interés. Distintos tipos de conformación tales como nano-barras(NB), nano-partículas (NP) y nano-cilindros(NR) han sido comparadas hacia la EOR y se encontró la siguiente tendencia de actividad NB>NP>NR, esto según DFT(*density-functional theory*) debido a la mayor presencia de planos Pd(100) activos que incrementan la adsorción disociativa del etanol[41, 42]. Con relación al soporte catalítico, el soporte más común es el negro de carbón (Carbón Vulcan) con un área superficial muy grande y bajo costo. Sin embargo muchos estudios modificando el soporte brindan mejor actividades catalíticas, así, estudios realizados por Xu *et al.*[19] muestran la síntesis de partículas de Pt y Pd en microesferas de carbono(CMS) y en negro de carbón, las CMS mostraron diámetros de partícula de 1 a 2 μ m, los cuales favorecen al incremento del área superficial activa, siendo este más del doble que el encontrado en el negro de carbón, esto genera mejoras catalíticas en torno a la densidad de corriente y onset para la EOR. Trabajos de Dennis H. *et al.*[43] muestran nanopartículas de Pd soportadas en nanotubos de carbón(CNTs) funcionalizado con nitrógeno(N-CNT) y oxígeno(O-CNT), los soportes N-CNT mostraron significativamente mejor actividad que el O-CNT, esto debido a la fuerte interacción del paladio con el soporte, mostrando una densidad de corriente obtenida de 517 mA mg⁻¹ comparado con 421 mA mg⁻¹ sobre O-CNT.

También las aleaciones de Pd han sido muy estudiadas. Trabajos con Pd-Au/C (80:20) y Pd-Sn/C (70:30) muestran la factibilidad para reemplazar al Pt/C comercial a altos valores de pH. Aunque mostrando al Pt/C con mayor cinética a la oxidación, el catalizador Pd₄Au/C (\varnothing 8.4nm) muestra altas densidades de corriente y mayor tolerancia al envenenamiento[44]. Aleaciones de Pd-Bi también fueron estudiadas por O. Neto *et al.*[45] preparando relaciones atómicas de 50:50, 90:10, 95:5 (Pd:Bi), observando que el

catalizador Pd-Bi 95:5 muestra la mejor actividad catalítica hacia EOR, relacionando su alta actividad a la remoción de intermediarios adsorbidos por las especies de OH_{ads} . Diferentes estudios[46, 47] muestran también que la adición de Ni a Pd mejora las propiedades catalíticas para la EOR, siendo esta característica atribuida a que el Ni puede promocionar la formación de especies NiOOH , las cuales pueden contribuir con un medio en donde se facilite la oxidación las especies orgánicas adsorbidas sobre el Pd, reduciendo así su envenenamiento. Además, Wenzhen Li *et al.*[47] sintetizaron partículas Pd-Ni/C de diámetros promedio de 2.4 a 3.2 nm, mostrando que el catalizador Pd_4Ni_5 presenta un *onset* de 180 mV más negativo que el catalizador Pd/C y una densidad de corriente de intercambio de 33 veces más alta que en Pd/C comercial. A la vez, también aleaciones en base a Pd-Ru/C, Pd-Ag/C, Pd-Cu/Grafeno, han podido ser sintetizadas dando una mejor actividad hacia la EOR[48-50]. También se debe resaltar que aleaciones de Pd con óxidos metálicos fueron muy estudiados por la hipótesis de que la conversión de especies causantes de envenenamiento como CO pueden ser oxidadas hacia CO_2 , debido a que los óxidos tienen suficiente afinidad electrónica para poder romper el enlace C-C y poder obtener la oxidación completa del etanol. Algunos óxidos estudiados fueron: Pd-SnO y PdSnInO [51], CeO_2 , NiO, Co_3O_4 y Mn_3O_4 [52].

En resumen, los catalizadores basados en Pd muestran buenas actividades catalíticas en medio alcalino que pueden remplazar el uso de Pt como catalizador principal en celdas de combustible. Se pudo notar con los trabajos anteriores la versatilidad del paladio para la síntesis de aleaciones que muestren buena actividad hacia el EOR, pudiendo también variar el soporte nano-carbonoso del tipo: microesferas, tubos, hilos, grafeno, grafeno dopado entre otros.

2.3.1.2. Catalizadores de Pd-Au tipo aleación y núcleo-envoltura

La mayor parte de los metales nobles como el oro son fuertemente inertes y resistentes a la oxidación. El carácter inerte del oro se explica en términos del grado de llenado de los estados anti-entlazantes en la adsorción y el grado de solapamiento orbital con el adsorbato[53], es por esto que el oro se considera comúnmente como un catalizador muy pobre. Sin embargo, en los últimos años muchas investigaciones referentes a la actividad

catalítica del oro en medio alcalino para la oxidación de etanol[54], glicerol[55] y etilenglicol[56] han sido estudiadas.

Algunos estudios se realizaron incorporando Au a nanopartículas Pd, en aleaciones, mezclas físicas y conformaciones núcleo-envoltura, ya que ambos metales en medio alcalino muestran elevada actividad hacia EOR. Así, estudios previos de Zhu y *et al.*[57] mostraron que catalizadores de Au recubiertos de nanopartículas de Pd y soportados en carbón Vulcan (Au@Pd/C), con relaciones molar de Pd: Au en incremento de 1:6 a 1:1 muestran un aumento en su actividad hacia EOR, mientras al aumentar a 2:1 su actividad decrece levemente, logrando con esto disminuir grandemente la cantidad de Pd en los catalizadores, mostrando la existencia de un efecto sinérgico entre Au y Pd. Los mismos efectos sinérgicos se muestran en los estudios realizados por Cheng y colaboradores[58], en donde catalizadores del tipo nano-cables sintetizados por electrodeposición de Au sobre óxido de aluminio anodizado (AAO), Au recubierto con Pd, muestran que el catalizador AuPd_{15s}(deposición de 15s) es mucho más activo que el Pd comercial con un *onset* de 123 mV más negativo y 4.4 veces más densidad de corriente en la EOR. También estudios realizados por Xu y *et al.*[27] con tres tipos de catalizadores Au modificados con Pd: aleación(a), mezcla física(m) y núcleo-envoltura(c) en la relación de Pd:Au de 3:1, mostraron una similar actividad hacia la EOR para los catalizadores c-Pd₃Au/CNT y m-Pd₃Au/CNT, pero mejores para los catalizadores a- Pd₃Au/CNT con 1.8 veces más densidad de corriente que Pd/C.

En resumen, catalizadores Au-Pd en distintas conformaciones estructurales muestran en mayor o menor grado actividad catalítica hacia la oxidación de etanol en medio alcalino, esto posiblemente debido a la diferente adsorción disociativa del etanol[59] sobre el Au y el Pd, el cual se genera a potenciales elevados para el Au en comparación al Pd o Pt. Esto puede servir para la acumulación de especies oxidadas en la superficie del Pd-Au, las cuales pueden contribuir a la oxidación de especies adsorbidas tipo CO, y al posible rompimiento del enlace C-C en la molécula del etanol para su oxidación completa.

Finalmente, en la tabla 2.1 se muestra un resumen de lo comentado anteriormente y se puede notar claramente que en las aleaciones con contenido de paladio mayores al 50% (Pd-Pt/CNT 50:50, Pd-Au/C 80:20, Pd-Sn/C 70:30, Pd-Bi/C 85:5 y Pd-Au/CNT 75:25)

llegan a mostrar propiedades electrocatalíticas sobresalientes. En este trabajo proponemos catalizadores con un contenido de paladio menor al 50% que muestren mejores puntos de inicio de oxidación (onset) y densidad de corriente en la oxidación de etanol en medio alcalino (EtOH 1M + KOH 1M).

Tabla 2.1. Resumen de densidades de corriente de diferentes catalizadores.

Catalizador	Tamaño de NPs (nm)	j por área (mA cm ⁻²)	j por masa (mA mg ⁻¹)	Electrolito(M)		Ref.
				EtOH	NaOH	
Pt/C E-TEK	-	-	650*	1.0	1.0	[37]
Pd/C E-TEK	-	-	1300*			
Pt/CMs	8.3	12	-	1.0	1.0	[19]
Pd/CMs	7.6	65	-			
Pt(disco)/C	-	7.4	-	1.0	1.0	[38]
Pd(disco)/C	-	5.1	-			
Pd-Pt/CNTs(50:50)	3.4	-	1100*	0.5	0.5	[39]
Pd/CNT's	-	-	600*			
Pd/C E-TEK	6	3.4*	-	1.0	1.0	[41]
Pd(Nanocilindro)/C	5 × 5-80	3.8*	-			
Pd/NCNTs	2.7	-	517	1.0	1.0	[43]
Pd/OCNTs	2.7	-	421			
Pd-Au/C (80:20)	6.8	20*	-	1.0	0.25	[44]
Pd-Sn/C (70:30)	8.4	19.5*	-			
Pd/C	3.5	-	25*	1.0	1.0	[45]
Pd-Bi/C (95:5)	4.5	-	50*			
Au-Pd/C (20:80)	4.0	-	800	1.0	1.0	[57]
Pd/C	4.2	-	150			
Pd-Au/CNT (75:25)	2.5	55	-	1.0	1.0	[27]
Pd/C	4.7	46	-			

* valores tomados de los gráficos de cada artículo

2.3.2. MECANISMOS PROPUESTOS PARA LA ELECTROXIDACIÓN DE ETANOL

Muy pocos estudios están abocados a la determinación del mecanismo de oxidación del etanol en medio alcalino, a pesar de esto, estudios realizados por Tremiliosi-Filho y colaboradores [60] muestran una oxidación parcial de etanol sobre Au, hacia la formación de ácido acético y acetaldehído. Ellos plantean un mecanismo basado en la interacción de especies adsorbidas en la superficie del oro, tales como el etóxido CH₃CH₂O-Au e hidróxidos OH-Au. La reacción entre estas especies adsorbidas es nucleofílica en la cual el hidróxido activado (Au-OH) reacciona con en C₁ del etóxido y luego a potenciales elevados existe la pérdida de un protón para la formación del ácido acético, la cual en

Capítulo 2: Fundamento Teórico

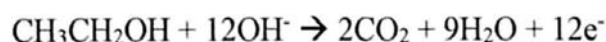
medio alcalino está en su forma estable de ion acetato. A la vez también existe otro camino de reacción hacia la formación de acetaldehído, pasando solo por procesos de desprotonación e hidratación.

En general éste mecanismo de reacción está muy aceptado pudiendo ser utilizado para el entendimiento de la oxidación de etanol en otros metales tales como Pd, como lo muestran los estudios de Liang *et al.* [61], evidenciando al paso limitante de la reacción a la reacción nucleofílica de las especies adsorbidas, el etóxido y los iones hidroxilo.

Muchos estudios están referidos al mecanismo de oxidación de etanol sobre catalizadores basados en Pd/C[44, 61-63], pero el estudio del mecanismo de reacción sobre catalizadores Au-Pd/C aún no está estudiado a profundidad, ya que se plantean posibles productos de reacción[44, 64] pero aún no existe un estudio de los caminos de reacción para bajos y altos potenciales. Cabe recalcar que para la preparación de materiales catalíticos que puedan romper el enlace C₂ del etanol se debe tener un sólido entendimiento del mecanismo de reacción. En este trabajo se hicieron pruebas de monitoreo in-situ FTIR para catalizadores Au-Pd tipo núcleo envoltura en distinta relación molar, lográndose describir el mecanismo de oxidación para los potenciales de inicio y avanzados de reacción (*Capítulo 4*).

2.4. TÉCNICAS DE MONITOREO *in-situ* FTIR

Como se vio anteriormente, uno de los principales inconvenientes para el desarrollo de las celdas de combustible de etanol directo, es la síntesis de electrocatalizadores baratos que sean capaces de romper el enlace C-C en la molécula de etanol, para así obtener mayor potencia eléctrica debido a que la molécula del etanol produce 12 electrones en su oxidación completa, como se muestra en la reacción:



Las reacciones de oxidación de alcoholes sobre electrocatalizadores presentan diversos caminos de reacción (pathways), los cuales aumentan al aumentar la longitud e isomería de la molécula alcohólica.

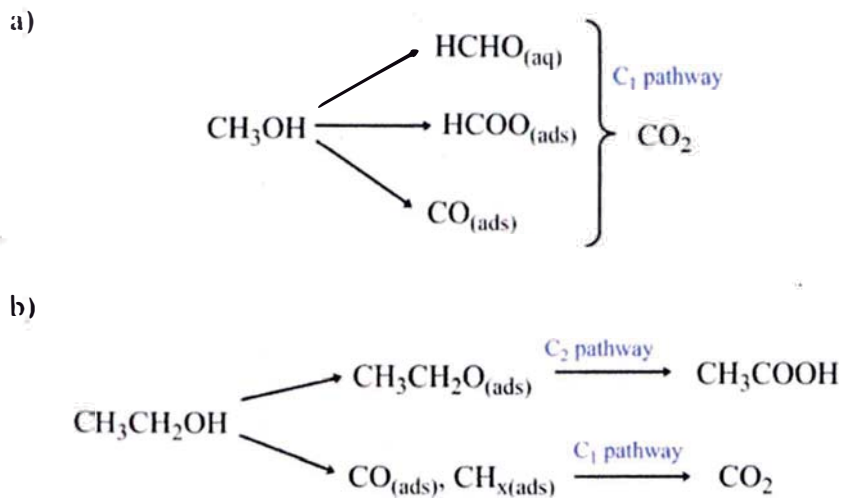


Figura 2.5. Rutas de oxidación(*pathway*) del: a) metanol y b) etanol[65]

Por ejemplo, en la figura 2.5.a se puede notar que el metanol presenta solo la ruta de oxidación C_1 debido a que solo tiene un carbono, pero según el tipo de catalizador y el medio de oxidación este puede presentar varios intermediarios de reacción. En contraste, el etanol (2.5.b) muestra dos caminos de reacción C_2 y C_1 , de los cuales, un camino con productos intermediarios que contienen dos carbonos, y otro camino con intermediarios de un carbono. Por lo tanto, tendremos más intermediarios de reacción y productos según el alcohol oxidado, pH del medio y catalizador utilizado.

Algunas técnicas de monitoreo que involucran el acoplamiento de técnicas no electroquímicas nos ayudan a caracterizar los productos de la electrooxidación. Estas técnicas son usualmente clasificadas como *in situ* o *ex situ*. Las técnicas *ex situ* son aquellas en las cuales el electrodo es removido de la celda electroquímica y es analizado. En cambio, las técnicas *in situ* involucran la examinación de la superficie del electrodo mientras éste se encuentre en la celda electroquímica bajo un control de potencial aplicado y durante el paso de corriente. Algunas de las técnicas *in situ* utilizadas en mediciones electroquímicas son: espectroscopía ultravioleta y visible(UV-Vis), espectroscopía infrarroja(IR), espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X(XPS), espectroscopía de electrón Auger(AES), difracción de electrones de baja-energía(LEED), espectroscopía de pérdida de energía de electrones de alta resolución(REELS), espectroscopía de masas(MS), métodos de resonancia magnética(RM), microbalanza de cristal de cuarzo(QCM), entre otras técnicas[22].

La espectroscopía *in-situ* IR para interfaces electroquímicas ofrece datos sobre las interacciones vibracionales de iones o moléculas neutras adsorbidas sobre los electrodos, las cuales están sometidas a la influencia de un campo eléctrico en un arreglo de doble capa eléctrica, por ende, también se puede estudiar el efecto que tiene el campo eléctrico en la frecuencia e intensidad de las vibraciones moleculares[66]. Un aspecto importante de este método es la disposición de capa delgada (1-10 μm) entre el paso de luz del electrolito al electrodo(fig. 2.6) a fin de minimizar las intensas absorciones del solvente, esta configuración fue sugerida por primera vez por Bewick *et al.*[67].

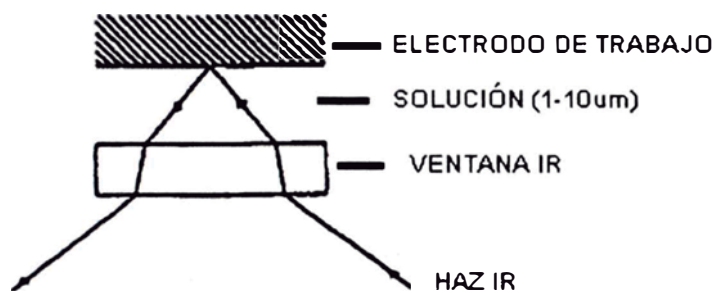


Figura 2.6. Disposición de capa delgada para el estudio FTIR *in situ*. Tomado con modificaciones de Iwasita *et al.* (2002)[68]

En la espectroscopía FTIR *in situ*, se monitorea una reacción electroquímica a través de espectros IR tomados en intervalos específicos de potencial que es aplicado al sistema en estudio. Por tanto, este sistema consta de una celda electroquímica acoplada a un espectrofotómetro IR. Los detalles de funcionamiento y parámetros de operación del sistema se detallarán en el capítulo 4.

Muchos estudios previos muestran la factibilidad para analizar la oxidación de alcoholes por el método de FTIR *in situ* de los cuales podemos citar a Tremiliosi-Filho *et al.*[60] que proponen un mecanismo aceptado sobre la oxidación de etanol sobre oro hacia productos tales como ácido acético (acetato en medio alcalino), acetaldehído y dióxido de carbono, a la vez Zhou *et al.*[62] estudia la adsorción y oxidación del etanol sobre Pd policristalino, mostrando una selectividad elevada hacia la formación de ion acetato en medio alcalino. En este trabajo mediante uso de la espectroscopía FTIR *in situ*, se pudo determinar los productos de reacción en la electrooxidación de etanol en medio alcalino y plantear un posible camino de reacción para bajos y altos potenciales.

CAPÍTULO 3:

EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES Au-Pd/C PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE ETANOL EN MEDIO ALCALINO

3.1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades catalíticas en nanopartículas están muy influenciadas de su composición y su morfología, tal como se vio en el capítulo 1. Se puede encontrar muchos estudios que refuerzan la concepción que aun cuando las nanopartículas de metales puros exhiben remarcables propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas, estas son notablemente mejoradas cuando nanopartículas bimetálicas son sintetizadas en distintas estructuras nanométricas tales como: esferas, barras, cables, poliedros, núcleo-envoltura y otras[27, 41, 69].

Los catalizadores núcleo-envoltura se han estudiado ampliamente, desde su capacidad en la mejora de la selectividad de reacciones orgánicas hasta su capacidad en la electrooxidación de hidrocarburos o alcoholes de bajos peso molecular[70-72]. Muchas de las propiedades involucradas en estas reacciones, están íntimamente relacionadas al impedimento que realiza la envoltura para proteger el núcleo de reacciones de envenenamiento. Así entonces, el método de síntesis de los catalizadores núcleo-envoltura es de vital importancia, pudiéndose encontrar en la literatura diferentes métodos de síntesis tales como: desplazamiento galvanostático[73], mesofases formadas por surfactantes[74], coordinación aniónica con ligandos intermediarios[75] , método de crecimiento desde semillas (seed growth method en inglés)[70, 76] , entre otros. En este trabajo utilizamos el método de crecimiento desde semillas, debido a que es un procedimiento sencillo y rápido que promueve nanopartículas bimetálicas con una dispersión homogénea, proporcionando una factible metodología para su aplicación industrial.

A partir del método de crecimiento desde semillas, se sintetizaron nanocatalizadores Au-Pd/C en tres diferentes relaciones de Au-Pd 100:0, 90:10, 70:30 y 50:50. Para su caracterización morfológica y composicional se llevó a cabo técnicas fisicoquímicas como: espectroscopía UV-Vis de las soluciones coloidales, difracción de rayos X (XRD),

Capítulo 3: Evaluación de los catalizadores Au-Pd/C para la electrooxidación de etanol en medio alcalino

espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), microscopía de transmisión electrónica (TEM) y voltamperometría cíclica en KOH 1.0 M para caracterizar la superficie del electrodo modificado. Para las pruebas electroquímicas se realizaron voltamperometrías cíclicas en EtOH 1.0 M + KOH 1.0 M, para el estudio cinético se realizaron voltamperometrías a velocidades cuasi-estáticas de 5mVs^{-1} y por último cronoamperogramas para el estudio de la estabilidad amperométrica a potencial constante.

3.2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.2.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES Au-Pd/C

3.2.1.1. Reactivos

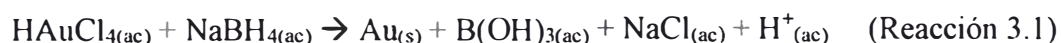
Los reactivos químicos utilizados para la síntesis de los catalizadores se resumen en la tabla 3.1. Además, la disolución 1.0mM de H_2PdCl_4 precursora de las nanopartículas de paladio, fue preparada disolviendo PdCl_2 , en una solución diluida de HCl y dejando ebullición. Cabe indicar que todas las disoluciones se prepararon con agua ultrapura Milli-Q (Millipore).

Tabla 3.1. Compuestos utilizados y proveedores.

Compuesto	Proveedor
$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich Corp.
NaBH_4	Sigma-Aldrich Corp.
$\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck
PdCl_2	Sigma-Aldrich Corp.
HCl	Merck
H_2PdCl_4 1.0 mM	Sigma-Aldrich Corp.
KOH 1.0 M	Merck
Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Merck
Nitrógeno alta pureza	Linde
Solución de resina Nafion perfluorado	Sigma-Aldrich Corp.
Carbón Vulcan XC-72	Cabot Corp.

3.2.1.2. Procedimiento Experimental

Para la síntesis de los catalizadores Au-Pd del tipo núcleo-envoltura se siguió el método de crecimiento desde semillas, sintetizándose primero los núcleos de oro mediante la reducción del precursor de oro, Au(III), con NaBH₄ como agente reductor [77, 78]. Para esto se preparó una solución 2.5×10⁻⁴ M de HAuCl₄·3H₂O, a la cual se agregó NaBH₄ 5×10⁻² M en exceso, en presencia de 2.5×10⁻⁴ M de citrato trisódico (Na₃Ct) como agente estabilizante. Una reacción propuesta [79] para la formación de las nanopartículas de oro a través de este método, se muestra en la reacción 3.1.



Inmediatamente a la adición, la solución se tornó de color rojo oscuro intenso, la cual se mantuvo en agitación por 30 minutos para lograr la estabilización, homogenización de los núcleos de oro y a la vez la descomposición del NaBH₄ (ver los productos en la reacción 3.1), luego de tal tiempo la solución coloidal se tornó de un color rojo brillante. Se debe tener en cuenta que los coloides se mantienen estables a 5°C hasta por tres meses [57].

Tabla 3.2. Cantidades de reactivos para la síntesis Au-Pd

Coloide Au-Pd	Nanopartículas de Au (mL)	1.0mM de H ₂ PdCl ₄ (mL)	Agua (mL)	10mM Acido Ascórbico (mL)	Volumen total (mL)
100:0	50	0	20	0	70
90:10	50	1.25	18.13	0.625	70
70:30	50	6.25	10.63	3.125	70
50:50	50	12.5	1.25	6.250	70

Para la síntesis del recubrimiento de Au con Pd, se redujo el paladio en presencia de las nanopartículas de oro mediante un reductor más débil que el NaBH₄, el ácido ascórbico [70], el cual se agrega en un exceso molar de 5 veces el cual ayuda a la reducción suya e y completa. Se prepararon tres distintas relaciones molares Au-Pd 100:0, 90:10, 70:30 y 50:50 iniciándose con una suspensión coloidal de Au a la cual se le agregó H₂PdCl₄ 1.0×10⁻⁴ M, y se completó con agua hasta un volumen de 70 mL, luego se agregó

Capítulo 3: Evaluación de los catalizadores Au-Pd/C para la electrooxidación de etanol en medio alcalino

ácido ascórbico lentamente por goteo para reducir el Pd(II), el proceso de reducción se realizó a una temperatura entre 5 a 10°C, y se mantuvo en agitación por 15 minutos. En la tabla 3.2 se detallan las cantidades nominales agregadas para cada solución coloidal preparada. Es importante añadir que los colores de los coloides se tornaron de marrón oscuro para el mayor contenido de paladio y rojo claro para el menor contenido de paladio como lo mostramos en la figura 3.1 a.

Para preparar el catalizador soportado, las soluciones coloidales fueron depositadas en carbón Vulcan XC-72 previamente purgado con nitrógeno, se utilizó un porcentaje de metal (ambos Au y/o Pd) en carbón Vulcan del 10 % en peso, el cual se verifica luego con las pruebas de composición centesimal de EDX. Para lograr una dispersión homogénea y una eficiente adsorción de las partículas en el soporte, los coloides se adicionaron gota a gota una dispersión de carbón en agua/etanol 1:1 en volumen, y se dejaron agitando durante 24 horas para su adsorción completa sobre la superficie del carbón, luego de esto se filtraron al vacío y se realizaron lavados repetitivos con etanol y agua ultrapura. Finalmente se dejaron en un horno de calentamiento a 80°C por 12 horas (Figura 3.1 b).

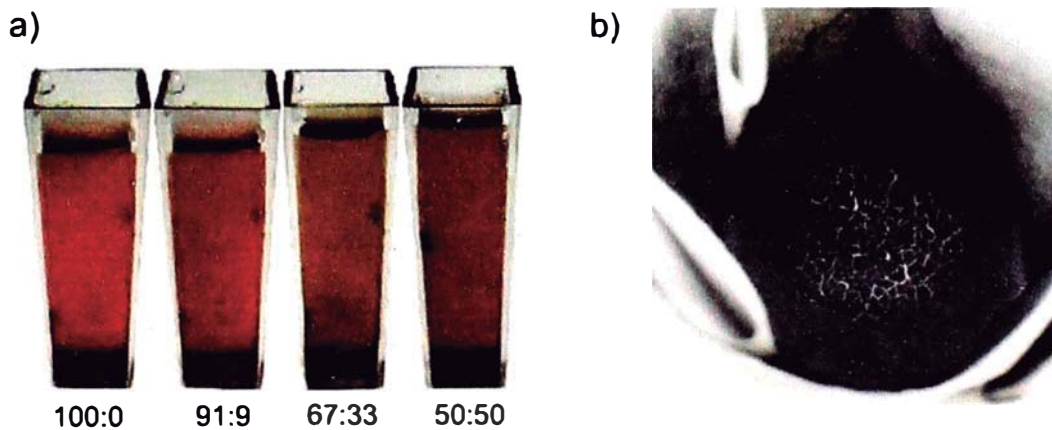


Figura 3.1. a) Fotografías de las soluciones coloidales Au-Pd, b) catalizador Au-Pd/C

3.2.2. CARACTERIZACIONES FISICOQUÍMICAS

3.2.2.1. Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis)

Las soluciones coloidales de Au-Pd, fueron caracterizadas por espectroscopía UV-Visible, usando un espectrofotómetro UV visible de doble haz (UV-1800/Shimadzu) con celdas de cuarzo. Los rangos de longitud de onda (λ) adquiridos en cada espectro fueron de 300nm a 700nm, donde se observó el efecto de la variación (desplazamiento e intensidad) del pico de resonancia de los plasmones superficiales por efecto del Pd depositado sobre partículas coloidales de Au.

3.2.2.2. Difracción de Rayos X (XRD)

Los patrones de difracción para los catalizadores Au-Pd/C fueron obtenidos usando una fuente Cu K α operando a 40KeV a una velocidad de barrido de 1.00°min⁻¹. Además, a partir de los planos de difracción (220) de cada catalizador se pudo estimar su tamaño promedio de cristal, a partir de la ecuación de Scherrer[80].

$$D = k\lambda/B\cos \theta \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Dónde:

D : Tamaño medio de cristalito en angstrom (Å)

k : Coeficiente, tomado aquí como 0.9

λ : Longitud de onda de los rayos X utilizados (1,5406 Å)

B : Anchura total a la mitad del máximo del pico de difracción, dado en radianes

θ : Ángulo en la posición del pico máximo, dado en grados

3.2.2.3. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

El estudio composicional cuantitativo (Au, Pd y C) de los catalizadores fue determinado por análisis EDX, usando un microscopio de barrido electrónico LEO, 440 SEM-EDX (Leica –Zeiss, DSM-960) con un microanalizador (Link Analytical QX2000) y un detector Si-Li utilizando un rayo de electrones de 20KeV.

3.2.2.4. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

Los análisis TEM fueron realizados con un microscopio TEM FEO Tecnai G220 con un potencial de aceleración de 200 kV. Para la preparación de la muestra se dispersó 1mg de catalizador en 5mL de isopropanol a través de ultrasonificación. Luego esta dispersión de catalizador fue depositada sobre una rejilla de cobre cubierta de tela de carbón y secada con aire. Así también, para el estudio estadístico del tamaño de las nanopartículas se usó el software Pebbles[81], contándose un estimado de por lo menos 200 partículas por catalizador, tomando áreas distintas en las microscopias.

3.2.3. CARACTERIZACIONES ELECTROQUÍMICAS

Todas las caracterizaciones electroquímicas fueron realizadas usando un Potenciostato/Galvanostato, Autolab PGSTAT30. El sistema electroquímico cuenta con un arreglo de 3 electrodos, y una entrada de gases inertes, como se muestra en la Figura 3.2. Los tres electrodos consistían en un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 0.25 cm², un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio denotado por, Hg/HgO/KOH (1M) o MMO, y un alambre de platino como contra electrodo. La celda electroquímica fue una celda de Pírex® de 3 cm diámetro y 5 cm altura, con una tapa de teflón con posiciones para los electrodos ya mencionados. A la vez, todos los experimentos fueron realizados bajo atmósfera inerte (nitrógeno de alta pureza), desoxigenando a la solución por 10 minutos y luego dejando flujo constante de nitrógeno en la superficie del líquido en el transcurso de la medida electroquímica.

Para todas las pruebas electroquímicas se modificó el electrodo de trabajo, a través del depósito de los catalizadores en forma de una tinta catalítica. La tinta catalítica es una mezcla con proporciones de 5 mg de catalizador, 1 mL de agua ultrapura (18 MΩ cm) y 20 μL de resina de Nafión al 5 %. Antes de cada depósito se realizó una limpieza del electrodo de carbón vítreo, que consistió en pulir el electrodo con alúmina (Ø 0.05 y 0.03 μm), luego se realizó lavados por ultrasonido con HNO₃ (50 % v/v) y alcohol etílico (50 % v/v) y por último se secó aplicándole nitrógeno.

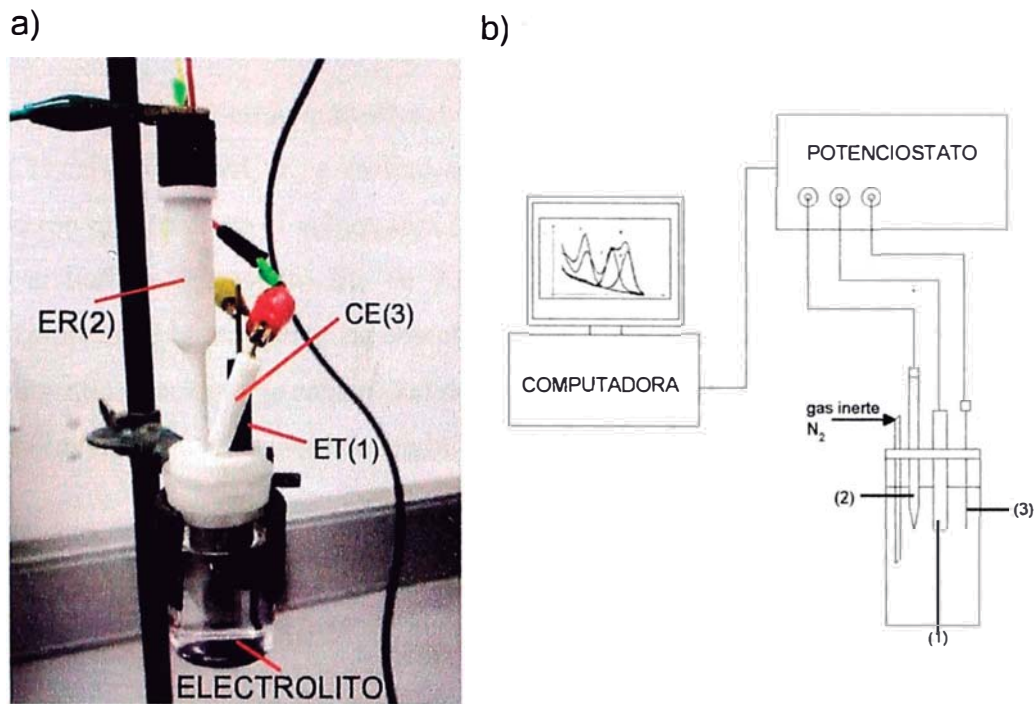


Figura 3.2. a) Fotografía de la celda de medición electroquímica de 3 electrodos, b) Esquema del sistema de medición electroquímica

3.2.3.1. Voltamperometría Cíclica (CV)

Los voltagramas cíclicos fueron realizados en una solución de KOH 1 M, en el rango de potencial de -0.95 a 0.5 V vs Hg/HgO a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Este voltograma se realizó para caracterizar los sitios metálicos de los catalizadores, evidenciándose las zonas de adsorción/desorción de H₂, las zonas de adsorción de grupos OH⁻, y las zonas de oxidación/reducción de sitios metálicos. La zona de reducción de los óxidos metálicos nos sirvió para calcular el área superficial electroactiva (ASE), con el cual fueron normalizados todos los gráficos. También se realizó la voltamperometría cíclica en KOH 1 M y Etanol 1 M, en el mismo rango de potencial y velocidad de barrido, para observar la capacidad electrooxidativa de etanol por parte del catalizador. Por último, se realizaron voltagramas cíclicos en el mismo rango de potencial, pero a velocidad de barrido de 5 mV/s (cuasi-estático) el cual nos relaciona la cinética de electrooxidación del catalizador en un gráfico Log(i) vs Potencial, llamado recta Tafel.

3.2.3.2. Cronoamperometría (CA)

Las medidas de cronoamperometría fueron realizadas en una solución de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{KOH}$ 1M, y se realizó en el potencial en el cual la altura del pico de oxidación registrado en el voltograma ciclico es la mitad, es decir aproximadamente -0.2 V, y el tiempo de registro fue de 900 s. Estos estudios muestran la estabilidad del catalizador para la oxidación de etanol el transcurso del tiempo. También se realizaron estudios que relacionan la estabilidad de los catalizadores en función a la variación en los picos obtenidos en cada ciclo de medida en el voltograma de oxidación.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.3.1. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS NANOCATALIZADORES

Espectroscopía de Absorción UV-Visible, Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Energía Dispersiva y Microscopía de Transmisión Electrónica fueron realizados y discutidos en ésta sección para entender la morfología de los catalizadores, su forma, tamaño, cristalinidad y la composición de las partículas metálicas en el soporte, debido a que estas características están fuertemente relacionadas a todos los fenómenos electroquímicos, difusionales y mecánicos de los electrocatalizadores.

3.3.1.1. Espectroscopía de Absorción UV-Vis de las soluciones coloidales

La formación del recubrimiento de paladio sobre el oro depende fuertemente del agente reductor y las condiciones de preparación, en este estudio el ácido ascórbico fue usado como agente reductor debido a que este es un agente reductor débil (reductor orgánico) a comparación del borohidruro de sodio (reductor inorgánico). Algunas condiciones de trabajo como controlar la velocidad de goteo del reductor, las bajas temperaturas y bajas concentraciones de paladio, inducen a la formación de partículas coloidales núcleo-envoltura Au-Pd[70]. La reducción de Pd^{+2} sobre las nanopartículas de oro ocurre debido a la adsorción de radicales reductores sobre las nanopartículas de oro y también por la polarización catódica, formando un arreglo de doble capa eléctrica. Es decir, la reducción del Pd^{+2} será producida por los radicales reductores absorbidos o por la carga acumulada sobre la superficie de oro[82, 83].

En la figura 3.3. se muestra el espectro de absorción para los coloides Au-Pd. Se puede observar que cuando la cantidad de paladio se incrementa, el pico máximo de absorción de la resonancia de plasmones superficiales (RPS) decrece y hay un corrimiento hacia longitudes de onda menores (hacia el azul). Así, se observa que para las nanopartículas de oro la longitud de onda de RPS es de 519 nm y cuando se reduce paladio en la superficie del oro la longitud de onda de RPS es de 509.2 nm (Au-Pd 50:50), esto es una evidencia de que la reducción del paladio se produce en la superficie del oro, y no como semillas o núcleos aislados.

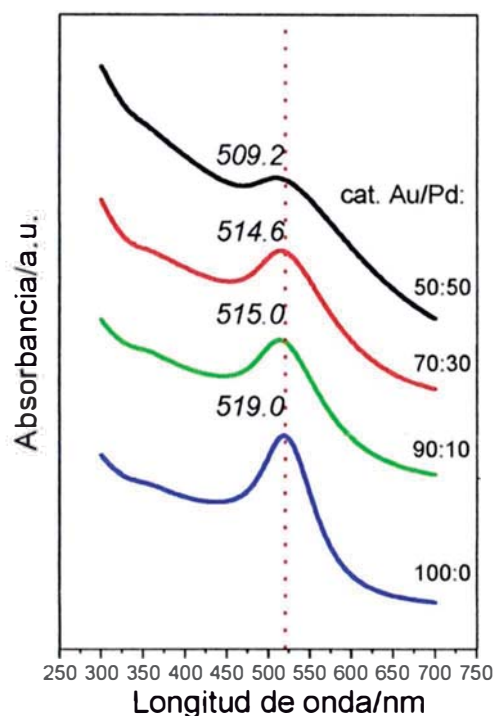


Figura 3.3. Espectros UV-Vis de los coloides. *Cada grafico presenta la longitud de onda del pico máximo de la resonancia de los plasmones superficiales.*

Este comportamiento del desplazamiento de la RPS, puede ser explicado de acuerdo al incremento de la densidad electrónica en la superficie del oro, influenciando el desplazamiento del pico de RPS hacia longitudes de onda menores[83, 84]. Además, también se debe de tener en cuenta que el contacto de estos dos metales genera una diferencia del potencial químico en ambos, es decir ambos tienen sus electrones en niveles de Fermi distintos, originándose un flujo de electrones desde el paladio hacia el oro, debido que las funciones trabajo(ϕ) del Au y Pd es de 5.32 y 5.00 eV respectivamente, el cual representa la energía necesaria para remover un electrón del nivel de Fermi del metal

en una emisión termoeléctrica o fotoeléctrica[85] incrementando con esto la densidad electrónica de la superficie del oro. La función trabajo desempeña un papel importante en (electro)catálisis, puesto que determina que tan fácilmente un electrón puede dejar el metal para activar las moléculas reactivas[23].

3.3.1.2. Difracción de Rayos X (XRD)

En la figura 3.4, se muestra los difractogramas para los catalizadores Au-Pd/C, y nos genera información concerniente a la estructura cristalina de los materiales estudiados. Las posiciones de los picos observados son relacionadas con la distancia interplanar de acuerdo a la ecuación de Braggs:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Dónde: n es un número natural que usualmente es 1, d es el espacio entre los planos cristalinos en Å, λ es la longitud de onda correspondiente a los rayos X usados, usualmente se trabaja con una fuente de $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1.54 Å, y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X sobre la superficie del cristal para un n en particular.

En la figura 3.4, el pico mostrado cercano a 25° es atribuido al plano hexagonal del grafito (002) presente en el soporte de carbón[86]. El catalizador Au-Pd 100:0 mostró picos a 2θ de 38.1° , 44.5° , 64.7° , 77.5° y 81.8° atribuidos a los planos de difracción de (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente (JCPDS 65–2870) los cuales son característicos de una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del oro[87], así también el pico a 81.9° en el catalizador Au-Pd/C (50:50) es relacionado a la alta dispersidad del Pd en interacción con la superficie de Au[88].

Se debe de notar que todos los catalizadores Au-Pd/C muestran similares picos de difracción a los del cat. 100:0, esto es evidencia de la ausencia de partículas de paladio aisladas. Similares comportamientos en los planos de difracción para catalizadores núcleo-envoltura Au-Pd/C lo evidenciaron Zhou et al.[89], Zhu et al.[57] y Xu et al.[27]. En contraposición a esto, se puede notar que trabajos realizados con catalizadores

bimetálicos Au-Pd sintetizados como aleación o mezcla física muestran desplazamientos o solapamientos de los picos de difracción según la relación molar entre metales[69, 90], esto debido a la presencia de núcleos aislados de paladio, es decir se puede notar los planos de difracción del paladio fcc (JCPDS 87-0639, se adjunta en la figura 3.4) en una síntesis que genere núcleos de paladio y oro aislados. Por lo tanto, por este comportamiento de los planos de difracción se puede concluir que el paladio es preferiblemente reducido como un recubrimiento muy delgado (hablamos de decenas de monocapas) sobre las nanopartículas de oro.

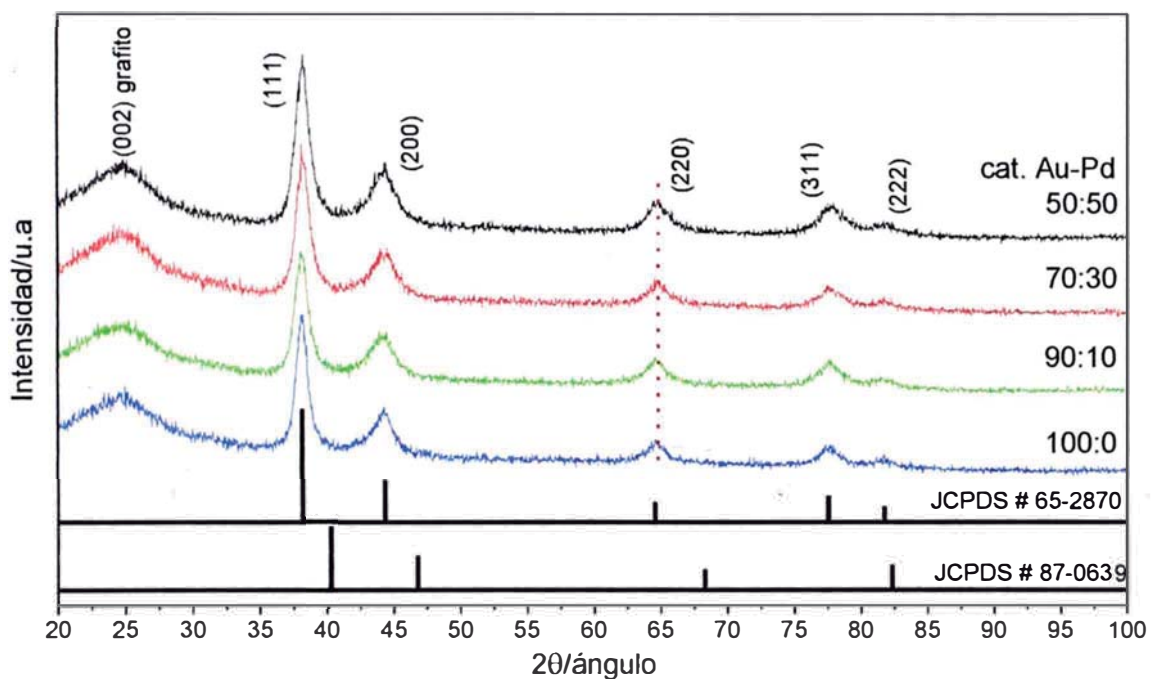


Figura 3.4. Difractogramas para los catalizadores Au-Pd/C: 50:50, 70:30, 90:10, 100:0. Se adicionan los patrones XRD estándares JCPDS para el oro y paladio, 65-2870 y 87-0639, respectivamente.

A partir de la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.1), se pudo estimar el tamaño de cristalito y el parámetro de celda, para esto se utilizaron los planos (220) de difracción. Los resultados de esta estimación se muestran en la Tabla 2.4, que se ubica en la sección de microscopía de transmisión electrónica (sec. 3.3.1.4) ya que allí se comparan con los tamaños promedio de partícula obtenidos por TEM.

3.3.1.3. Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

En la figura 3.5 se muestra los espectros EDX para los catalizadores Au-Pd/C, en donde se pueden notar las cuentas de los rayos X característicos emitidos en las transiciones $K\alpha$ de 0.277 keV, M de 2.120 keV y $L\alpha$ de 2.838 keV de para el C, Au y Pd, respectivamente. Se debe notar que la transición del Au $L\alpha$ de 9.712 keV, no es cuantificada para el análisis elemental.

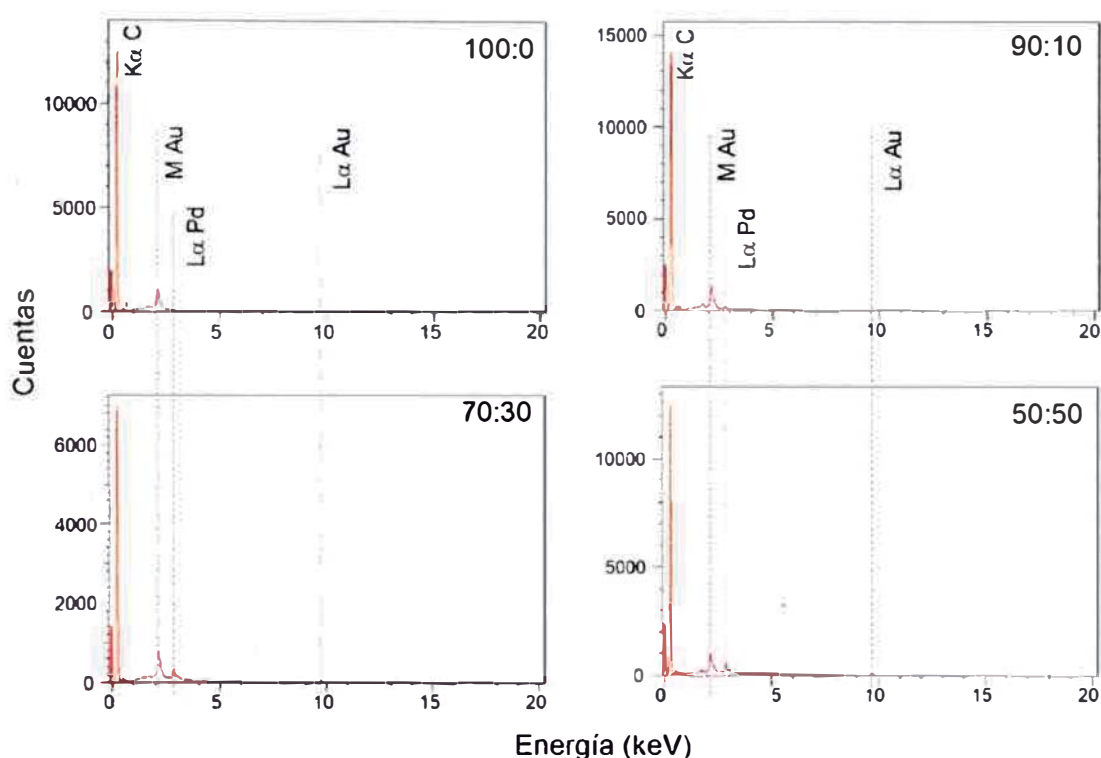


Figura 3.5. Espectros de EDX para los catalizadores Au-Pd/C

Mediante el análisis de cuentas de los rayos X característicos se puede obtener el análisis composicional de los catalizadores sintetizados. Los datos se muestran en la tabla 3.3 en donde se realizaron tres muestreos en el bulk del catalizador, denotándose cada uno de los resultados como zona 1, 2 y 3. Se pudieron evidenciar solo pequeñas discrepancias al compararse con las cantidades relativas de precursores metálicos usados en la síntesis. Así, a partir del análisis EDX se puede escribir los catalizadores con su porcentaje atómico real de Au-Pd 100:0, 88.4:11.6, 64.3:35.7 y 56.3:43.7

A la vez, se puede observar en la tabla 3.4 que para los catalizadores Au-Pd 100:0, 90:10, 70:30 y 50:50 los porcentajes de carbono son de 91.51, 90.49, 87.32 y 89.62 %, respectivamente, notándose evidentemente que el contenido de carbono en todo los

Capítulo 3: Evaluación de los catalizadores Au-Pd/C para la electrooxidación de etanol en medio alcalino

catalizadores es cercano 90 %, el cual implica un contenido del 10 % de metal, lo cual es congruente con la relación nominal que se planteó en la síntesis.

Tabla 3.3. Composición atómica (%) de los metales Au y Pd en el catalizador soportado.

Cat. Au-Pd	Zona 1		Zona 2		Zona 3		Promedio	
	Au	Pd	Au	Pd	Au	Pd	Au	Pd
100:0	100.0	0.0	100.0	0.0	100.0	0.0	100.0	0.0
90:10	89.2	10.8	88.1	11.9	87.8	12.2	88.4	11.6
70:30	64.5	35.5	63.9	36.1	64.5	35.5	64.3	35.7
50:50	56.6	43.4	57.8	42.2	54.7	45.3	56.3	43.7

Tabla 3.4. Composición en peso (% wt) del soporte de carbón en los catalizadores

Cat. Au-Pd	Carbón (% Elemento)			
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Promedio
100:0	91.49	91.00	92.04	91.51
90:10	90.71	90.34	90.41	90.49
70:30	89.33	85.90	86.72	87.32
50:50	88.39	89.83	90.63	89.62

3.3.1.4. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

En la figura 3.6 se muestran las microscopías TEM, se puede notar que las nanopartículas metálicas en el catalizador exhiben una forma esférica bien definida, sin significativa aglomeración. También se adjuntan en las figuras los diagramas de distribución de tamaño de partícula, donde se muestra el promedio de tamaño de distribución (mean), la mediana (median), la desviación estándar (st. dev.) y el número de partículas medidas. El conteo de las partículas se hizo a partir de un área definida desde las microscopías con una muestra promedio de 150 partículas.

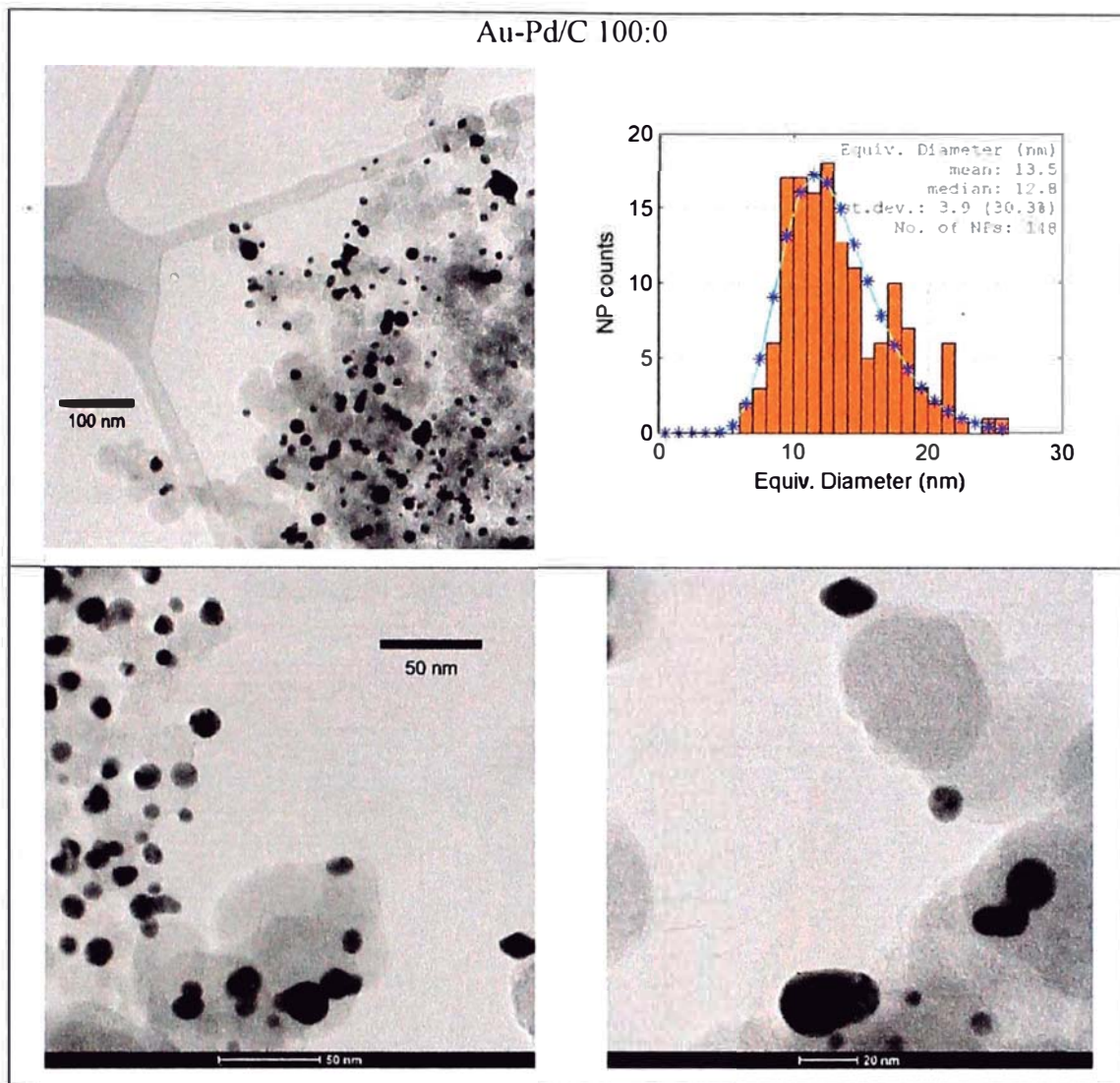
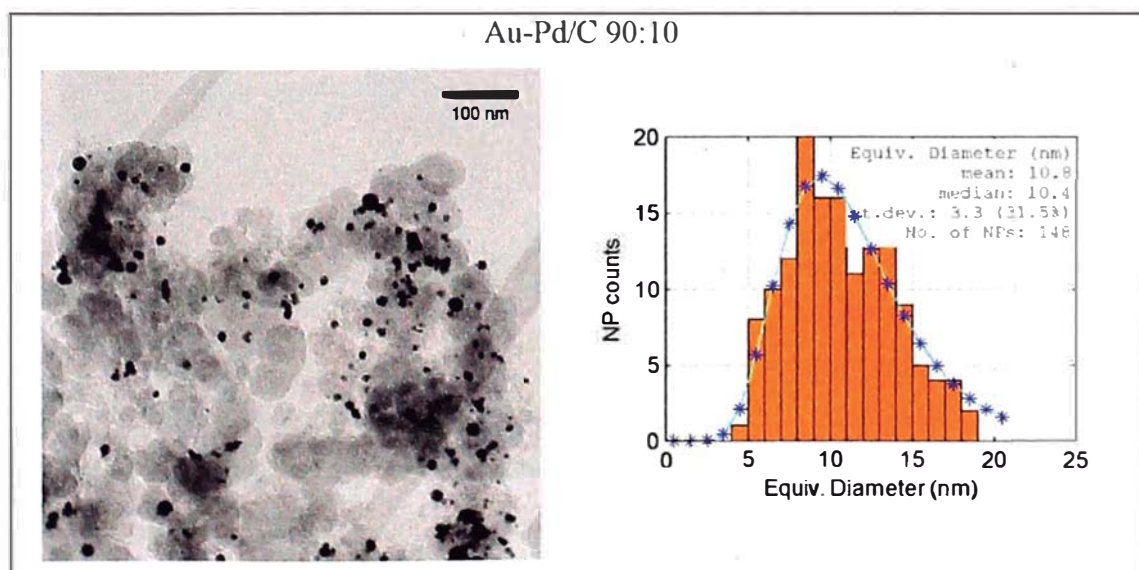


Figura 3.6. a) Imágenes TEM del catalizador Au-Pd 100:0 con su distribución de tamaños de partícula según las fotografías a 100nm, adjuntando las imágenes a 50nm y 20nm



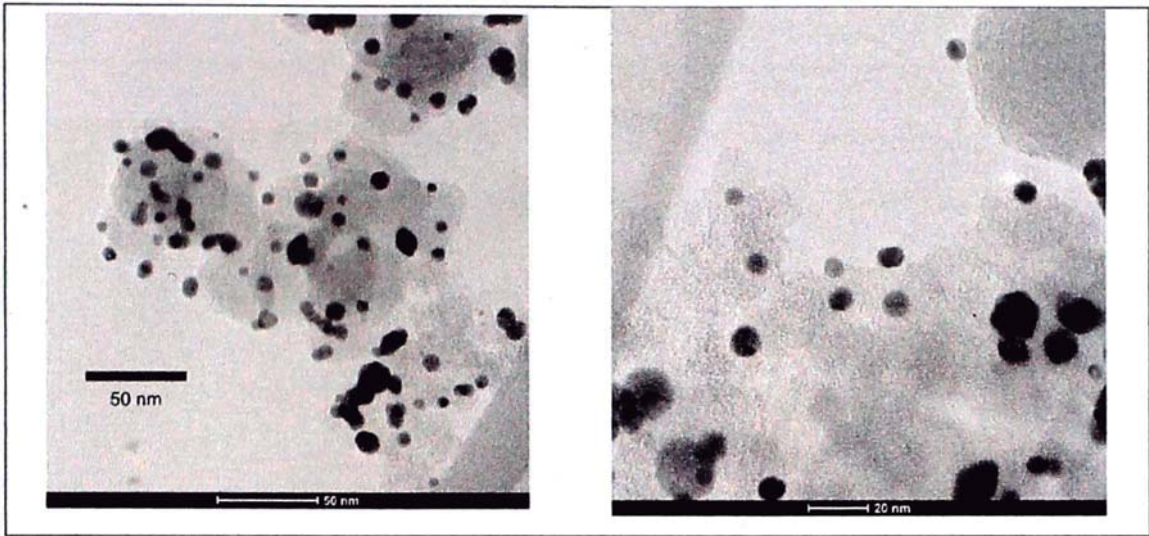


Figura 3.6. b) Imágenes TEM del catalizador Au-Pd 90:10 con su distribución de tamaños de partícula según las fotografías a 100nm.

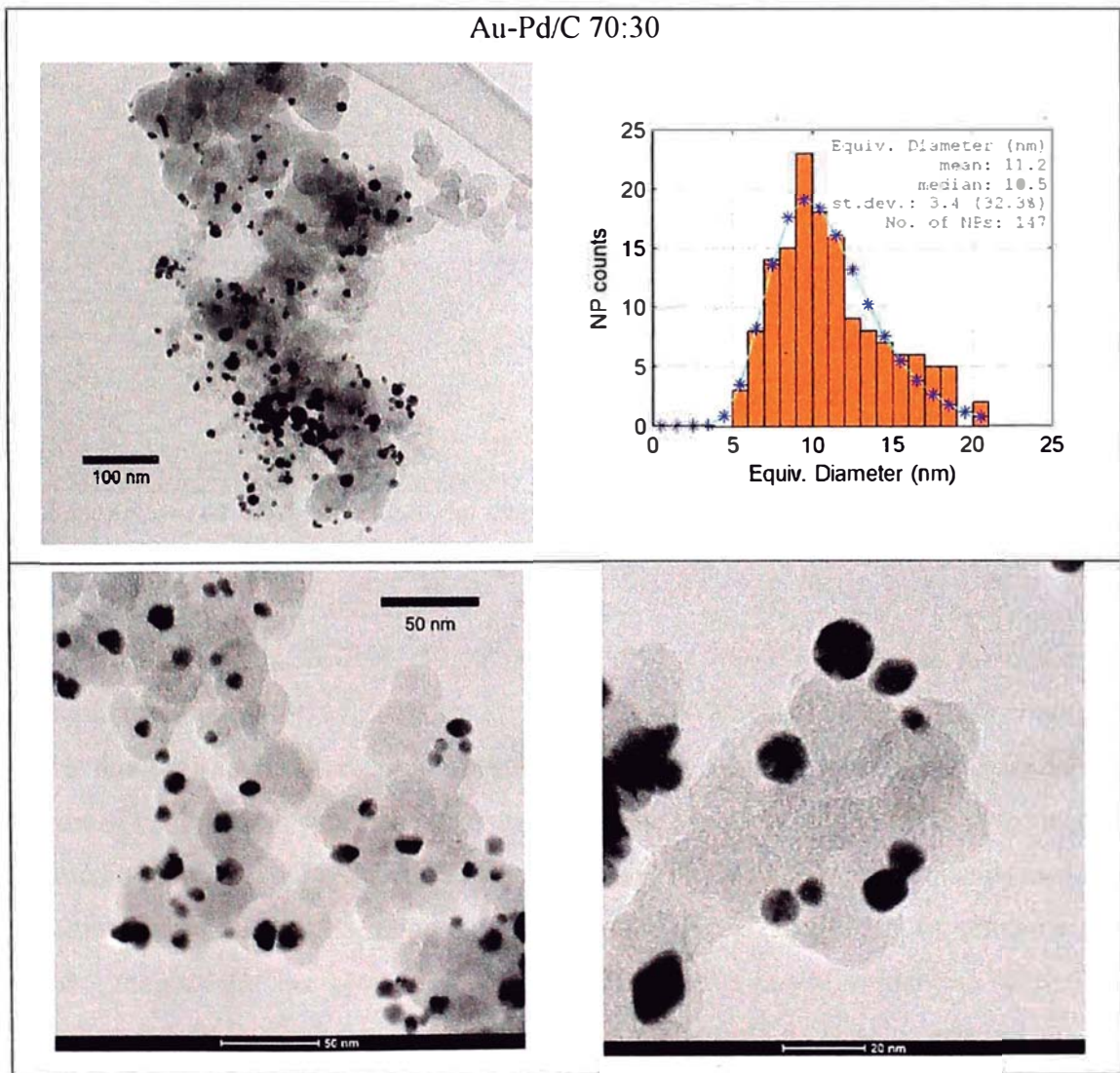


Figura 3.6. c) Imágenes TEM del catalizador Au-Pd 70:30 con su distribución de tamaños de partícula según las fotografías a 100nm.

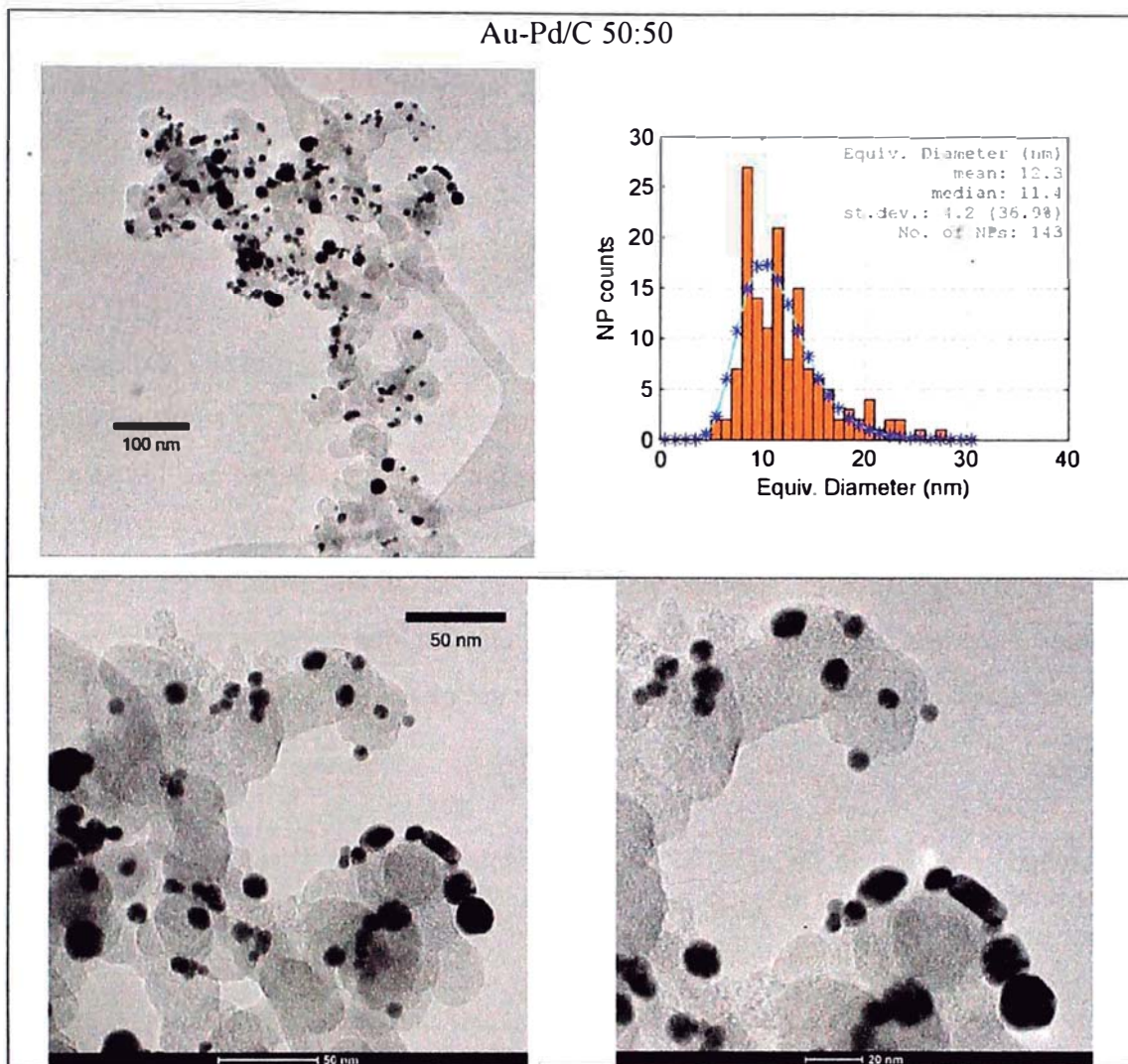


Figura 3.6. d) Imágenes TEM del catalizador Au-Pd 50:50 con su distribución de tamaños de partícula según las fotografías a 100nm.

Para los catalizadores Au-Pd/C 50:50, 70:30, 90:10 y 100:0, los tamaños promedio de partícula fueron de 12.3, 11.2, 10.8 y 13.5 nm, respectivamente. De estos datos podemos inferir que para los catalizadores bimetalicos a medida que se aumenta la cantidad de paladio el tamaño de la partícula aumenta, esto es de esperarse debido a que la reducción de paladio se da en la superficie de las nanopartículas de oro en una conformación núcleo-envoltura. Además, se puede notar que las partículas de oro (Au-Pd 100:0), presentan un tamaño mayor que las otras partículas Au-Pd/C, esto puede evidenciar la mayor estabilización de la carga superficial, la cual es responsable de la aglomeración, en las partículas bimetalicas debido al paladio reducido. Una solución a este problema sería el uso de polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante de nanopartículas, pero

debido a que el PVP interfiere de manera negativa en la capacidad catalítica[91] y la limpieza común de los catalizadores luego de la síntesis es deficiente no se utilizó en este experimento. También se puede visualizar que la desviación estándar del tamaño de las partículas de los cat. 50:50, 70:30, 90:10 y 100:0 es de 4.2, 3.4, 3.3 y 3.9, mostrando que los catalizadores con bajo contenido de paladio son más homogéneos y esto conlleva a un mejor comportamiento catalítico.

En la tabla 3.5 se muestra la comparación entre los tamaños cristalinos de las partículas usando los datos de XRD y las microscopías TEM. Se puede notar que los valores más cercanos entre el tamaño de partícula por XRD y TEM se muestra para el catalizador Au-Pd/C 90:10. A partir de la diferencia de valores entre XRD y TEM se puede concluir que el tamaño de la partícula es tan pequeño para contener más de un cristal, y por consecuencia no se podría hablar de límites de grano en los catalizadores, con excepción a las zonas aglomeradas en los catalizadores de mayor tamaño como los son Au-Pd/C 100:0 y 50:50.

Tabla 3.5. Tamaño de cristalito calculado desde la ecuación de Scherrer, tamaño de partícula obtenido desde los análisis TEM, parámetro de celda y sus datos de desviación.

Catalizador Au-Pd/C	Tamaño de cristalito(nm)*	Tamaño de partícula(nm)**	Parámetro de celda(Å)	Desviación Estándar (nm)
100:0	8.7	13.5	4.089	3.9
90:10	8.2	10.8	4.074	3.3
70:30	8.5	11.2	4.066	3.4
50:50	8.2	12.3	4.066	4.2

*Calculado usando la ecuación de Scherrer y el FWHM para el plano (220)

**Calculado a partir de las microscopías TEM

3.3.2. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS CATALIZADORES

3.3.2.1. Estudios de voltamperometría cíclica en KOH 1 M

La voltamperometría cíclica es usada para estudiar los distintos fenómenos electroquímicos que suceden entre el electrolito y la superficie del electrodo modificado, que es de interés para el estudio del catalizador en estudio. Esta técnica nos muestra

Capítulo 3: Evaluación de los catalizadores Au-Pd/C para la electrooxidación de etanol en medio alcalino

distintos picos faradaicos para cada proceso de oxidación o reducción, en función al potencial barrido por el potenciostato. Esta técnica guarda relación con la morfología y composición del catalizador, así, dependiendo de los picos mostrados podemos evidenciar la estructura del catalizador: aleación, mezcla física, núcleo-envoltura, entre otros. También los picos adquieren un carácter particular debido a la energía que adquieren los diferentes tipos de planos cristalinos para los sitios metálicos, observándose desplazamientos, elongaciones y dobletes[22].

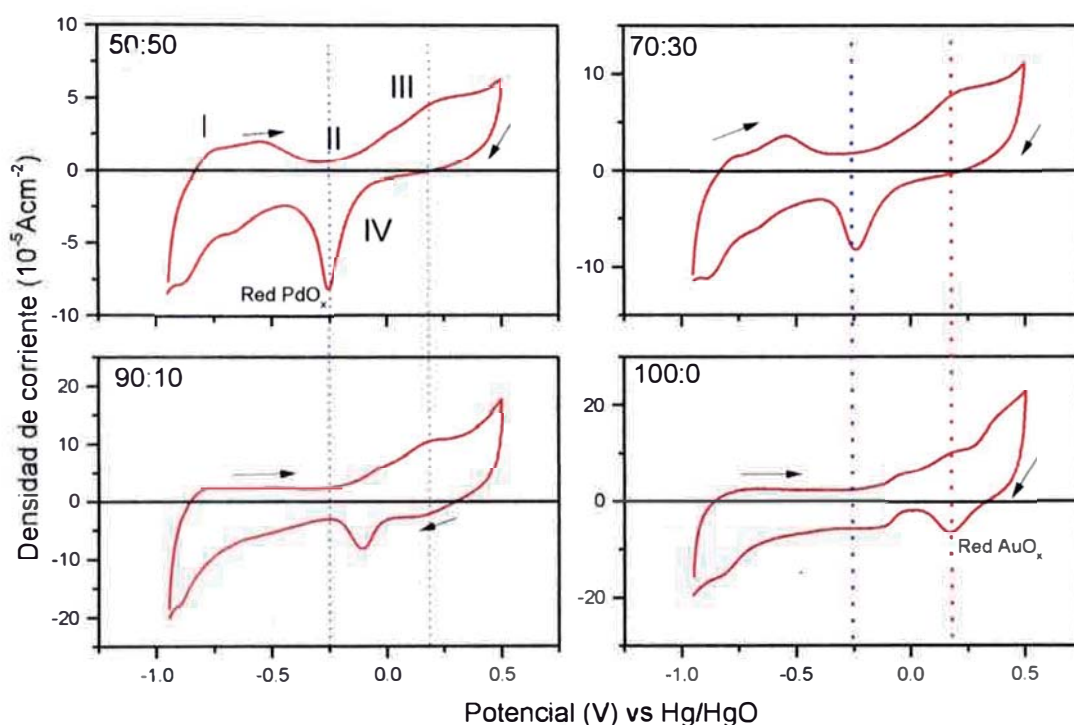
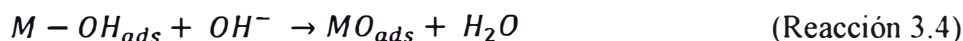


Figura 3.7. Comparación de los voltagramas en KOH 1 M de los catalizadores Au-Pd/C

En la figura 3.7 se muestra los voltagramas cíclicos de los catalizadores Au-Pd/C en KOH 1 M. Los voltagramas asociados a nanopartículas de paladio muestran picos a potenciales negativos de -1.0 a -0.8V vs Hg/HgO (desde ahora todos los potenciales mostrados serán versus el electrodo de referencia de Hg/HgO si es que no se especifique lo contrario) estos son debidos a que estas nanopartículas de paladio, platino, rutenio, entre otros presentan la habilidad de absorber y/o adsorber hidrógeno en su superficie[19, 61, 92], la zona I en la figura 3.7, en contraposición se puede observar que el oro (cat. 100:0) no sigue este comportamiento debido a su falta de afinidad por el hidrógeno[93]. Los picos en la zona II a potenciales de -0.3 a -0.2V, pueden ser atribuidos a la adsorción de las especies hidróxido, OH⁻, en la superficie tanto del paladio y oro. Los picos en la zona III a

potenciales de -0.1 a 0.5V corresponden a la conversión de los grupos oxigenados adsorbidos a óxidos de elevada valencia (PdO_x o AuO_x), para el caso del paladio y oro (M) mostrándose un camino de reacción mostrado en las ecuaciones 1,2,3[61]:



Debido a que el pico III depende de factores como el tiempo y el potencial, se puede observar que cuando se va aumentando el potencial el pico tiende a crecer en una manera exponencial ya que a potenciales más positivos hay una liberación de oxígeno adsorbido en el sitio metálico, dejando libre un sitio activo donde se puede adsorber y liberar oxígeno nuevamente, haciendo más rápida la reacción electroquímica, debido a que estos cambios pueden implicar transformaciones cristalinas del Pd y Au[94], solo se realizó el voltagrama hasta 0.5 V.

Para evaluar la conformación núcleo-envoltura de los catalizadores, los picos catódicos alrededor de -0.3 a 0,2 V son importantes debido a que en esta zona(IV) se puede observar la reducción de los óxidos metálicos superficiales, por tanto, la conformación estructural de su superficie podrá ser evaluada por el análisis de estos picos. Para nanopartículas puras de oro se puede observar que se presenta un pico catódico alrededor de 0.18V, atribuido a la reducción de óxidos de oro[95]. Para nanopartículas de paladio el pico de reducción de sus óxidos se encuentra entre -0.25 a -0.2V[96].

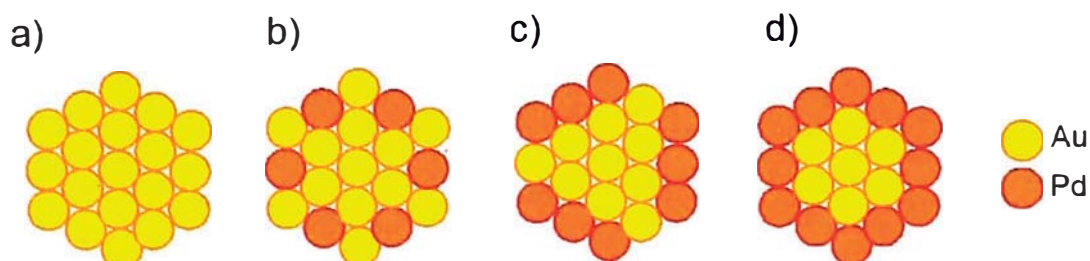


Figura 3.8. Esquema de conformaciones núcleo-envoltura para los catalizadores Au-Pd/C a) 100:0, b) 90:10, c) 70:30 y d) 50:50.

Capítulo 3: Evaluación de los catalizadores Au-Pd/C para la electrooxidación de etanol en medio alcalino

Los catalizadores Au-Pd/C 50:50 y 70:30 solo presentan picos a -0.26 y -0.24V, siendo éstos característicos de partículas de paladio, demostrando así que las nanopartículas de oro están completamente recubiertas de paladio. A la vez el catalizador Au-Pd/C 90:10 presenta dos picos a -0.11V y 0.15V los cuales están atribuidos a la reducción de los óxidos de paladio y de oro respectivamente, evidenciando el recubrimiento parcial de las nanopartículas de oro con paladio. Todo esto se puede esquematizar en la figura 3.8, en donde se puede observar claramente el efecto de la composición en la superficie de la partícula. Con todas estas observaciones podemos concluir que las partículas en el catalizador tienen una conformación núcleo-envoltura en donde el catalizador con menor cantidad de paladio 90:10 presenta un recubrimiento parcial en contraposición a los que presentan más contenido de paladio 70:30 y 50:50 tienen un recubrimiento completo.

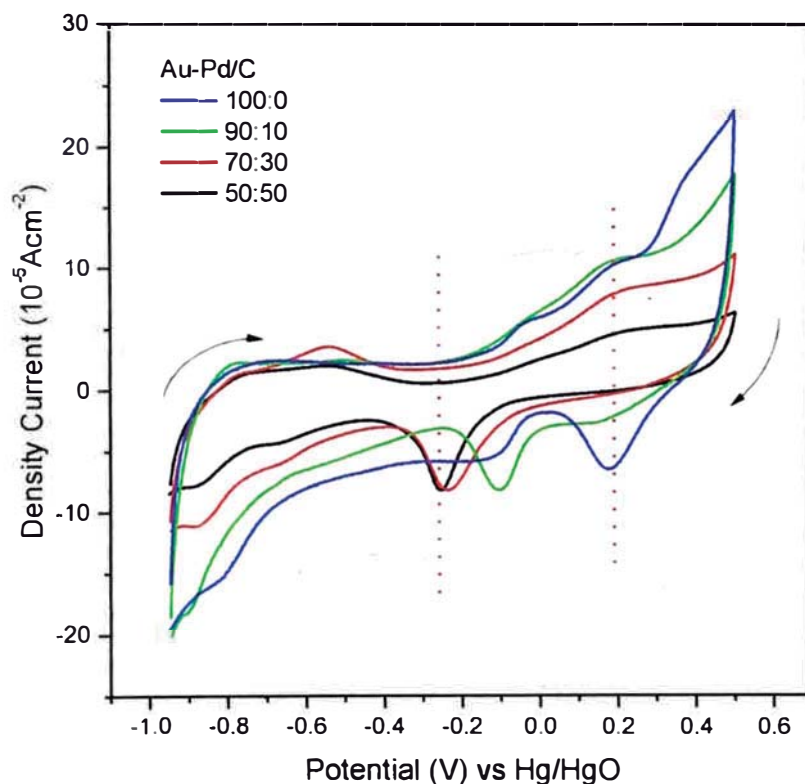


Figura 3.9. Comparación de los voltagramas en KOH 1 M, las líneas punteadas muestran los picos de reducción de óxidos metálicos.

En la figura 3.9 podemos notar que el catalizador Au-Pd/C 90:10 presenta el pico de reducción de los óxidos de paladio a -0.11V, siendo este 0.1V más positivo que el pico de reducción de los óxidos en el catalizador Au-Pd/C 50:50, esto debido a que al estar el paladio en poca cantidad se deposita en unas cuantas monocapas sobre el oro, dejando

sitios no recubiertos en la superficie, haciendo más notable el efecto de las nanopartículas de oro sobre los procesos faradaicos.

Con ayuda de los picos de reducción de los óxidos metálicos se puede calcular el área superficial electroactiva (ASE) de los catalizadores, ya que en la literatura se encuentran valores de carga por unidad de área, Coulomb/cm², los cuales relacionan la carga involucrada en la reducción de óxidos metálicos con el área superficial de los sitios activos metálicos. El ASE nos permitirá normalizar la corriente y así poder comparar los resultados obtenidos en las pruebas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Se debe tener en cuenta que las figuras 3.7 y 3.9 son normalizados por este método.

3.3.2.2. Determinación del área superficial electroactiva (ASE)

Se denomina área superficial electroactiva (ASE) al área que está representada por los sitios metálicos activos de un catalizador, es decir, las partículas o compósitos metálicos en la mayoría de los casos. Con el uso del ASE se pueden comparar la actividad de distintos electrocatalizadores en función a el área de las superficies activas y así normalizarlos, las unidades de esta normalización son $\langle A \text{ cm}^{-2} \rangle$. Otro método para normalizar los resultados es tomando en cuenta la masa depositada en el electrodo, las unidades de esta normalización son en cambio $\langle A \text{ g}^{-1} \rangle$, esta último método permite la observación del material catalítico como un todo y no como sitios activos individuales. La elección de la normalización por el uso del ASE en este trabajo, es debido a que nos interesó estudiar la capacidad catalítica en función a la estructura y conformación de las partículas bimetálicas y no los efectos que podría tener el soporte en la catálisis.

Cabe resaltar que hay otros métodos para encontrar el área electroactiva ($A \text{ cm}^{-2}$) de un catalizador, algunos relacionan la carga involucrada en procesos electroquímicos específicos tales como: i) los picos de desorción de H₂, en catalizadores Pt, Pd, entre otros, ii) los picos de oxidación de CO adsorbido sobre la superficie de Pt, Pd, entre otros (esta técnica es llamada CO stripping), iii) los picos asociados a la reducción de los óxidos metálicos (zona IV en la figura 3.7). Esta última técnica es utilizada en este trabajo para calcular el área electroactiva de cada catalizador, evaluándose la carga involucrada en la reducción de los óxidos metálicos de Au, Pd o ambos. En la figura 3.10 podemos notar

Capítulo 3: Evaluación de los catalizadores Au-Pd/C para la electrooxidación de etanol en medio alcalino

las zonas involucradas en los procesos de reducción de los óxidos metálicos, y a partir de estas zonas podemos encontrar el ASE a partir de las ecuaciones 3.3 y 3.4. Debe notarse que las áreas de la figura 3.10 son de las zonas faradaica es decir corresponden ya al numerador de la ecuación 3.3.

$$Q = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I_{Red\ MOx} - \int_{E_1}^{E_2} I_C}{v} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

$$ASE = \frac{Q}{\varnothing_m} \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

Donde Q es la carga calculada desde el CV en μC , $I_{Red\ Ox}$ es la corriente correspondiente a la reducción de los óxidos metálicos de Pd o Au en mA, I_C es la corriente generada por la capacitancia de la doble capa eléctrica en mA, E es el potencial, v es la velocidad de barrido en mV s^{-1} y \varnothing_m es la carga requerida para reducir una superficie de 1 cm^2 del óxido metálico, para el Au y Pd el \varnothing_m es de $326\ \mu\text{C cm}^{-2}$ y $405\ \mu\text{C cm}^{-2}$, respectivamente.

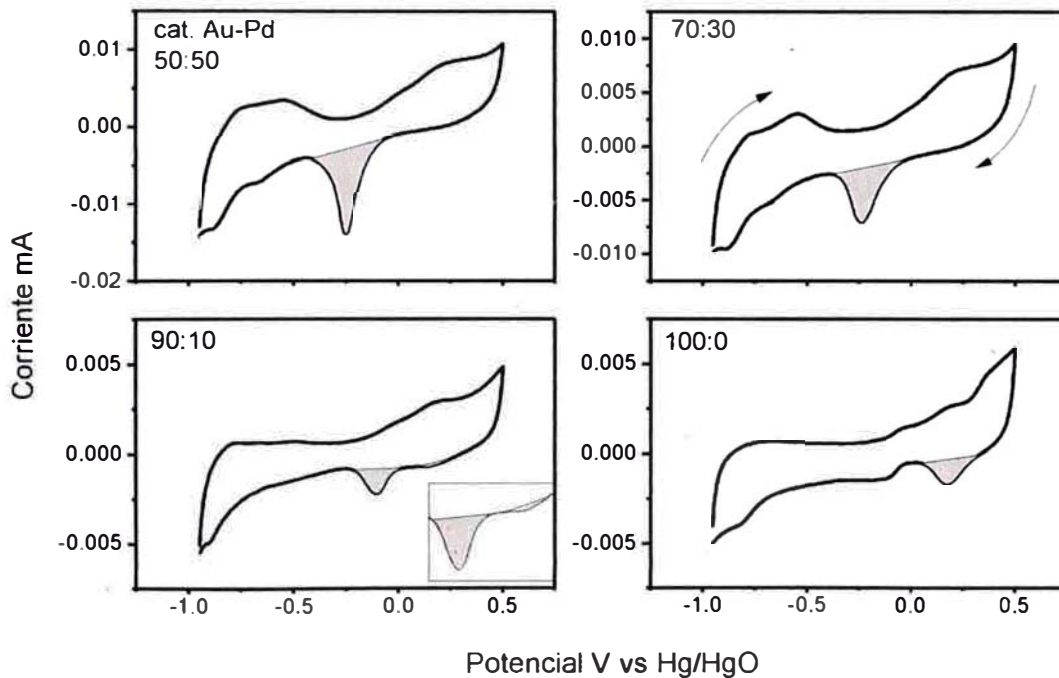


Figura 3.10. Picos de reducción de los óxidos de Pd y Au, los cuales fueron utilizados para el cálculo del ASE.

Capítulo 3: Evaluación de los catalizadores Au-Pd/C para la electrooxidación de etanol en medio alcalino

En la figura 3.10 se puede notar que los rangos de potencial (E_1 a E_2 los cuales se refieren a la zona de reducción de los óxidos metálicos) para cada catalizador son $[-0.43$ a $-0.6V]$, $[-0.36$ a $-0.02V]$, $[-0.23$ a $0.02V]$ y $[0.08$ a $0.26V]$ y $[0.04$ a $0.32V]$ para Au-Pd/C 50:50, 70:30, 90:10 y 100:0, respectivamente, nótese que para el caso del cat. 90:10, se muestran dos rangos debido a que presenta picos de oro y de paladio. Todas las gráficas electroquímicas se normalizaron con el ASE, es decir la corriente se dividió entre el área total para obtener el gráfico normalizado, $A\text{ cm}^{-2}$.

Tabla 3.6. Áreas electroactivas reales de los catalizadores Au-Pd/C

Catalizador Au-Pd/C	Q de reducción de PdOx (μC)	Q de reducción de AuOx (μC)	Área de Pd (cm^2)	Área de Au (cm^2)	ASE (cm^2)
50:50	51.00	-	0.13	-	0.13
70:30	33.58	-	0.08	-	0.08
90:10	15.42	2.91	0.04	0.01	0.05
100:0	-	13.52	-	0.04	0.04

3.3.2.3. Electrooxidación de etanol sobre los catalizadores Au-Pd/C en medio alcalino KOH 1 M

El comportamiento de la electrooxidación de etanol en medio alcalino o ácido muestran zonas características para catalizadores metálicos de Pd, Pt, Ru, Au, Ni, entre otros. A continuación, se detallará el comportamiento de la oxidación de etanol en un voltograma cíclico, como el que se muestra en la figura 3.11. A bajos potenciales en el barrido anódico se observa zonas no faradaicas las cuales a medida que aumenta el potencial de -0.6 a $-0.4V$ hay un aumento de corriente (inicio de reacciones farádicas) relacionado a la adsorción de OH^- (Reacción 3.2) y etóxido en la superficie metálica del catalizador[61], a los potenciales de -0.4 a $-0.3V$ observamos un incremento exponencial de la corriente debido a la rápida oxidación de etanol a especies tales como ácido acético, iones acetato, monóxido de carbono, entre otros (ver capítulo 4), a potenciales mayores a $-0.3V$ podemos observar un descenso brusco de corriente debido a la formación de óxidos metálicos[97, 98], PdO_2 y AuO_x en el caso del paladio y oro, respectivamente, los cuales bloquean los sitios activos metálicos disminuyendo la oxidación de etanol, esto se puede verificar en la figura 3.11 ya que el pico máximo de oxidación coincide con el pico de

Capítulo 3: Evaluación de los catalizadores Au-Pd/C para la electrooxidación de etanol en medio alcalino

reducción de los óxidos de Pd. Cabe notar que a partir de este punto un aumento de potencial traerá consigo la generación de oxígeno debido al proceso de oxidación, H_2O/O_2 . Para el barrido a potenciales negativos o barrido catódico, se puede observar que a potenciales menores se vuelve a incrementar la corriente debido a que al potencial de $-0.2V$ se produce la reducción de los óxidos metálicos logrando así nuevamente la activación de sitios metálicos permitiendo volver a oxidar al etanol a tales potenciales. Finalmente, al acercarnos a potenciales más negativos la corriente disminuye ya que el sitio metálico ya no presenta el potencial suficiente para continuar la oxidación de etanol. Cabe resaltar que al trabajar con $1 M$ de etanol, que es una concentración alta, podemos discriminar los efectos asociados a limitaciones de difusión de etanol hacia el bulk del catalizador, un aspecto importante en el transporte de masa asociado a la oxidación de etanol[61].

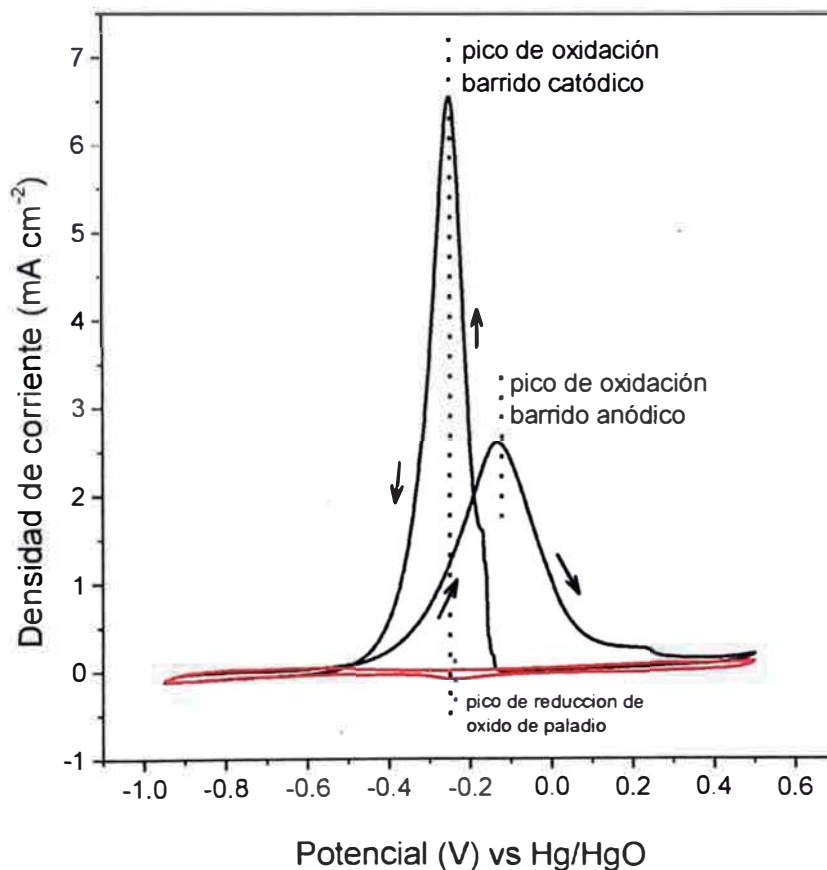


Figura 3.11. Voltamograma cíclico de la electrooxidación de etanol sobre el catalizador Au-Pd 70:30 (—), voltamograma cíclico en KOH 1 M (—)

Capítulo 3: Evaluación de los catalizadores Au-Pd/C para la electrooxidación de etanol en medio alcalino

En la Figura 3.12, se muestra la parte anódica de los voltogramas cíclicos de los ciclos estables (10mo ciclo) ya que nos interesa determinar los parámetros catalíticos tales como potencial de inicio de oxidación y densidad de corriente. Para comparar la actividad intrínseca de los catalizadores el potencial de inicio de oxidación o *onset* es usado como indicador[19], pero debido a las dificultades de su determinación (más aun cuando existe una diferencia considerable en las corrientes para los catalizadores) utilizaremos para su determinación el pico de oxidación de etanol en el barrido anódico, E_a (los cuales se detallan en la tabla 3.7), ya que a menor potencial del pico densidad de corriente máxima menor será su potencial de inicio de oxidación y viceversa, debido a la misma dificultad muchos estudios utilizaron similar metodología ([40] y referencias dentro de este artículo).

De acuerdo a los voltogramas mostrados en la figura 3.12(a), se nota que el cat. Au-Pd 50:50 muestra un valor de E_a de -0.15V, teniendo una diferencia con el cat. Au-Pd 70:30 de tan solo 20 mV y de 30 mV con el cat. 90:10, en cambio la diferencia con el cat. 100:0 es de 420 mV. Estos valores indican la posición del potencial de inicio de oxidación como se dijo anteriormente, y se pueden resumir de la siguiente manera de acuerdo al mayor potencial de inicio de oxidación de etanol (*onset*):

$$\text{Cat. Au-Pd } 70:30 \leq 50:50 \leq 90:10 \ll 100:0$$

Es decir, los catalizadores Au-Pd 70:30, 50:50 y 90:10 muestran un potencial de inicio de oxidación que difieren en un máximo de 30 mV, esto es importante ya que se puede concluir que para un contenido mucho menor de paladio (40 % menos del cat. 90:10 con respecto al cat. 50:50) la diferencia en el *onset* solo es de 30 mV, el cual no es significativo en la operación de una celda de combustible.

Otro parámetro catalítico importante es la densidad de corriente obtenida por catalizador en la oxidación de etanol, así podemos notar que las densidades de corriente obtenidas en la oxidación fueron de 11.98, 6.42, 2.60 y 1.02 mA cm⁻² para los cat. Au-Pd 100:0, 90:10, 70:30 y 50:50.

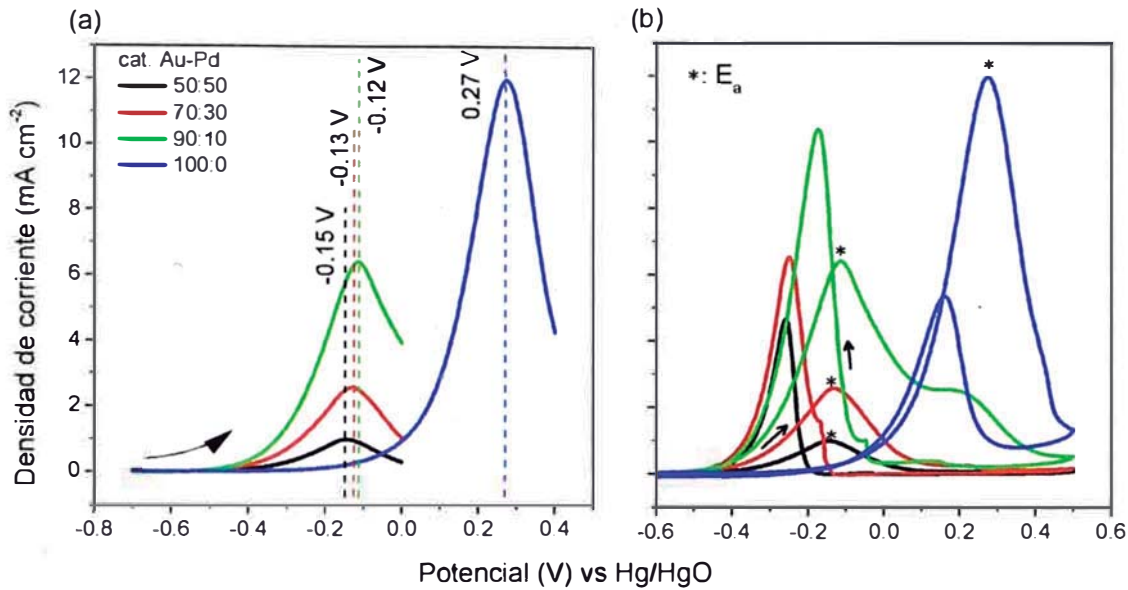


Figura 3.12. Voltagramas cíclicos en Etanol/KOH 1 M sobre Au-Pd/C a $v=20 \text{ mV s}^{-1}$: **a)** Barrido anódico (E_a : ---), **b)** Barrido anódico y catódico.

En la figura 3.12(b), podemos observar el comportamiento de los catalizadores en el voltagrama cíclico completo y podemos observar conductas similares para el barrido anódico en los cat. Au-Pd 50:50, 70:30, sin embargo, el catalizador 90:10 muestra dos picos a -0.12 V y 0.2 V que son relacionados a la oxidación de etanol en la superficie de paladio (pico a -0.12V) y de oro (pico a 0.2V), ya que como se dijo anteriormente el cat. 90:10 presenta una estructura núcleo-envoltura parcialmente recubierta, por tanto el etanol tendrá dos sitios de oxidación, el de oro y de paladio.

Tabla 3.7. Parámetros electroquímicos

Catalizador Au-Pd/C	E_a (V)	E_c (V)	j_a (mA cm ⁻²)	j_c (mA cm ⁻²)	j_c/j_a
50:50	-0.15	-0.25	1.02	4.67	4.58
70:30	-0.13	-0.23	2.60	6.54	2.52
90:10	-0.12	-0.16	6.42	10.41	1.62
100:0	+0.27	+0.15	11.98	5.38	0.45

E_a : Potencial del pico de oxidación en el barrido anódico.

E_c : Potencial de pico de oxidación en el barrido catódico.

j_a : densidad de corriente en el potencial anódico.

j_c : densidad de corriente en el potencial catódico

Capítulo 3: Evaluación de los catalizadores Au-Pd/C para la electrooxidación de etanol en medio alcalino

A partir de los picos de oxidación de etanol en los barridos anódicos y catódico, identificados aquí como j_a y j_c , se puede explicar parcialmente el envenenamiento de los catalizadores por los productos de la reacción de oxidación de etanol. En el barrido anódico el etanol se oxida y las especies carbonosas tales como: etóxido, acetatos, ácido acético, dióxido y monóxido de carbono, entre otras son adsorbidas en la superficie de los electrocatalizadores. En el barrido catódico, las moléculas adsorbidas en el electrocatalizador hacen que la concentración de especies a oxidar sea mayor [27]. por tanto, la relación entre los picos de corriente obtenidos, j_c/j_a es importante para evaluar la resistencia al envenenamiento de los catalizadores, así para un valor j_c/j_a menor los catalizadores muestran una mejor resistencia al envenenamiento [28].

De la tabla 3.7 podemos notar que el cat. 100:0 es el que presenta mayor resistencia a la oxidación ($j_c/j_a=0.45$) seguido por el cat. 90:10 ($j_c/j_a=1.62$). Se concluye entonces que de los catalizadores Au-Pd/C el más resistente al envenenamiento por compuestos carbonosos es el cat. 90:10.

3.3.2.4. Curvas Tafel para el análisis cinético y mecanístico de la oxidación de etanol a bajos potenciales.

Las curvas de polarización para un estado cuasi-estático se muestran en la figura 3.13, estas curvas se graficaron a partir de los voltogramas cíclicos a velocidades de barrido lentas de 5 mV s^{-1} , para el estudio óptimo de la cinética de reacción en las zonas de inicio de oxidación (*onset*). Observando las curvas podemos notar que el orden de actividad catalítica a bajos potenciales es el siguiente:

$$\text{Cat. Au-Pd } 100:0 < 90:10 < 70:30 \approx 50:50$$

Además, se observa que las curvas describen la ecuación tipo Tafel con pendientes de 143, 132, 133 mV dec^{-1} en el rango de potencial de [-400 a -250 mV] para los catalizadores 90:10, 70:30 y 50:50, respectivamente, y de 135 mV dec^{-1} en el rango [-250 a -100 mV] para el cat. 100:0. Las pendientes de Tafel son muy similares, indicando que todos los catalizadores Au-Pd/C presentan el mismo paso determinante en la velocidad

de reacción, el cual podría ser vinculado a la reacción entre los compuestos adsorbidos en la superficie del catalizador, tales como etóxido y OH⁻ [61].

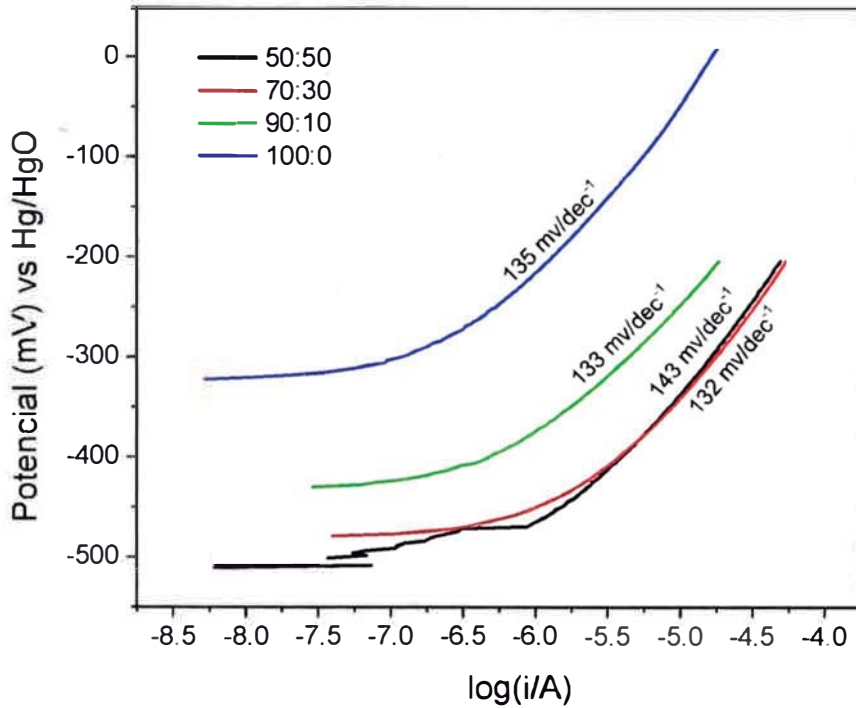
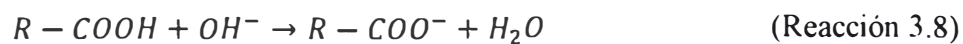
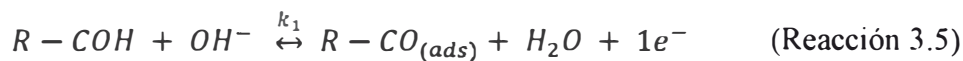


Figura 3.13. Curvas Tafel en Etanol/KOH 1M a la $v=5 \text{ mVs}^{-1}$ para los catalizadores Au-Pd/C

Trabajos anteriores de Tripkovich y colaboradores [99] mostraron que las reacciones involucradas en los potenciales en los cuales las curvas de polarización tienen una dependencia tipo Tafel para etanol, presentan las reacciones entre las moléculas adsorbidas OH⁻ y etóxido los cuales son el paso determinante de la reacción. En nuestro caso el comportamiento de los catalizadores Au-Pd/C muestra un comportamiento similar, y la evidencia de que la oxidación de etanol requiere la adsorción de iones etóxido en la superficie de paladio, nos puede llevar a sugerir las siguientes reacciones, para el potencial en el cual las curvas siguen el comportamiento de la ecuación Tafel, es decir a potenciales bajos:



La reacción 3.7 es el paso determinante de la reacción, y debido a que todos los catalizadores muestran la misma pendiente Tafel se puede inferir que la oxidación de etanol sobre todos los catalizadores tiene el mismo paso determinante de reacción, es decir la reacción 3.7. Nótese que solo interviene el etanol desprotonado (etóxido) y los grupos OH^- ambos adsorbidos.

3.3.2.5. Cronoamperometría y estabilidad de los catalizadores

La cronoamperometría es una técnica electroquímica que se utiliza para obtener información sobre el comportamiento de un catalizador bajo la aplicación de un potencial constante, registrándose la corriente faradaica obtenida en función al tiempo de análisis.

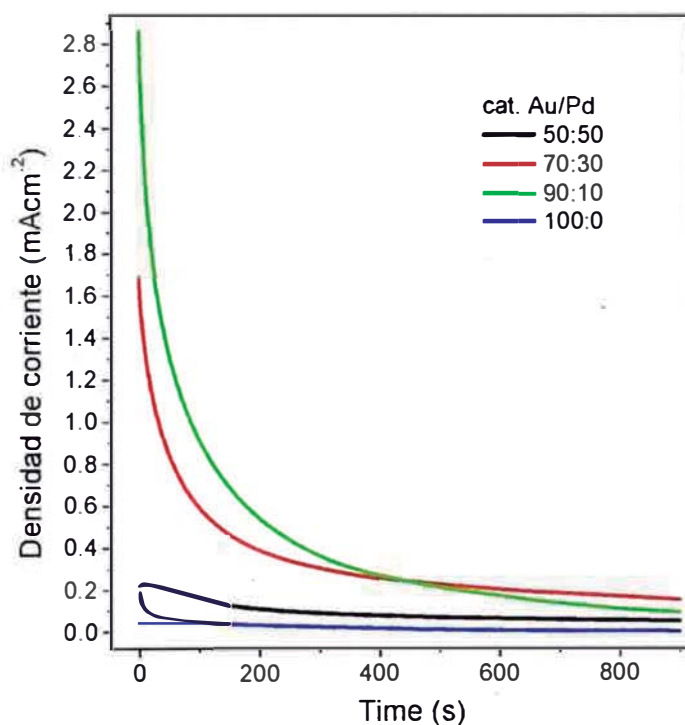


Figura 3.14. Cronoamperometría en Etanol/KOH 1.0 M a -0.2 V sobre catalizadores Au-Pd/C por 900s.

En nuestro caso la información obtenida por este método muestra que una densidad de corriente más alta para un catalizador significa que las moléculas unidas a la superficie se oxidan y se sustituyen a un ritmo más rápido que en las que presentan una densidad de corriente inferior. Además, la derivada de la curva de densidad de corriente frente al tiempo (dj/dt) es un buen indicador de la estabilidad del catalizador, así, un valor más

negativo podría indicar que el catalizador es inestable en las condiciones de operación o que puede quedar cubierto por intermediarios carbonosos fuertemente adsorbidos reduciendo la cantidad de sitios de reacción disponibles (envenenamiento).

Los cronoamperogramas de los catalizadores Au-Pd/C se muestran en la figura 3.14 en los cuales podemos notar que al potencial de -0.2V el cat. Au-Pd 50:50 muestra una densidad de corriente baja de $49.7 \mu\text{A cm}^{-2}$ en comparación a los catalizadores 70:30 y 90:10 de 150.1 y $78.6 \mu\text{A cm}^{-2}$ (a los 900s). A la vez podemos observar también que a partir de 400s los catalizadores se estabilizan manteniendo casi constante su densidad de corriente.

Tabla 3.8. Datos de los cronoamperogramas para los catalizadores Au-Pd/C

Catalizadores Au-Pd/C	dj/dt ($\text{mAcm}^{-2}\text{h}^{-1}$)	j_{900s} (μAcm^{-2})
100:0	-0.1	0.667
90:10	-1.27	78.6
70:30	-0.72	150.1
50:50	-0.18	49.7

En la tabla 3.8 se resumen los valores de las pendientes de la corriente en función del tiempo (dj/dt), este valor nos indica la estabilidad del catalizador hacia el seguimiento de la reacción de oxidación, estos valores no coinciden con los resultados inferidos de la relación j_c/j_a , ya que los valores de j_c/j_a son obtenidas de métodos potenciodinámicos. El catalizador Au-Pd/C 90:10 presenta una pendiente de cronoamperograma de -1.27 siendo el valor más negativo hacia la desactivación de la corriente generada, en cambio el valor j_c/j_a para este catalizador es de 1.62 siendo uno de los valores más bajos hacia el envenenamiento del catalizador. Por lo tanto, se puede asociar la falta de estabilidad faradáica de los catalizadores Au-Pd/C 90:10 al grado de envenenamiento debido a la mayor concentración de moléculas carbonosas por tiempo, y también a la falta de estabilidad mecánica debido a la existen de segregaciones y desprendimientos en la conformación núcleo-envoltura (ver discusión de la figura 3.15), intensificados por el recubrimiento parcial de los catalizadores 90:10 como se vio anteriormente.

En la figura 3.15 podemos notar los barridos anódicos para los ciclos 5, 10, 15 y 20, a partir de estos gráficos podemos observar la desactivación o activación del catalizador conforme se aplica los barridos de potencial. Así, para los catalizadores 50:50 y 70:30 el pico de oxidación aumenta es decir conforme se incrementan los ciclos de potencial, la superficie del catalizador se activa incrementando los sitios activos de su superficie. En contraste, para el catalizador 90:10 observamos un comportamiento peculiar, como dijimos antes este catalizador presenta dos picos de oxidación de etanol, uno en la superficie del paladio y otro en la superficie del oro (debido a su recubrimiento parcial), al aumentar los ciclos en los voltagramas podemos notar que la corriente de oxidación en la superficie del paladio (-0.2V) disminuye y la corriente de oxidación en la superficie del oro (0.2V) aumenta, esto se puede relacionar a la modificación superficial del catalizador ya que conforme aumentan los ciclos se puede observar segregaciones de nanopartículas de paladio de la superficie del oro haciendo que el catalizador presente mayor superficie de oro activa para la oxidación[100].

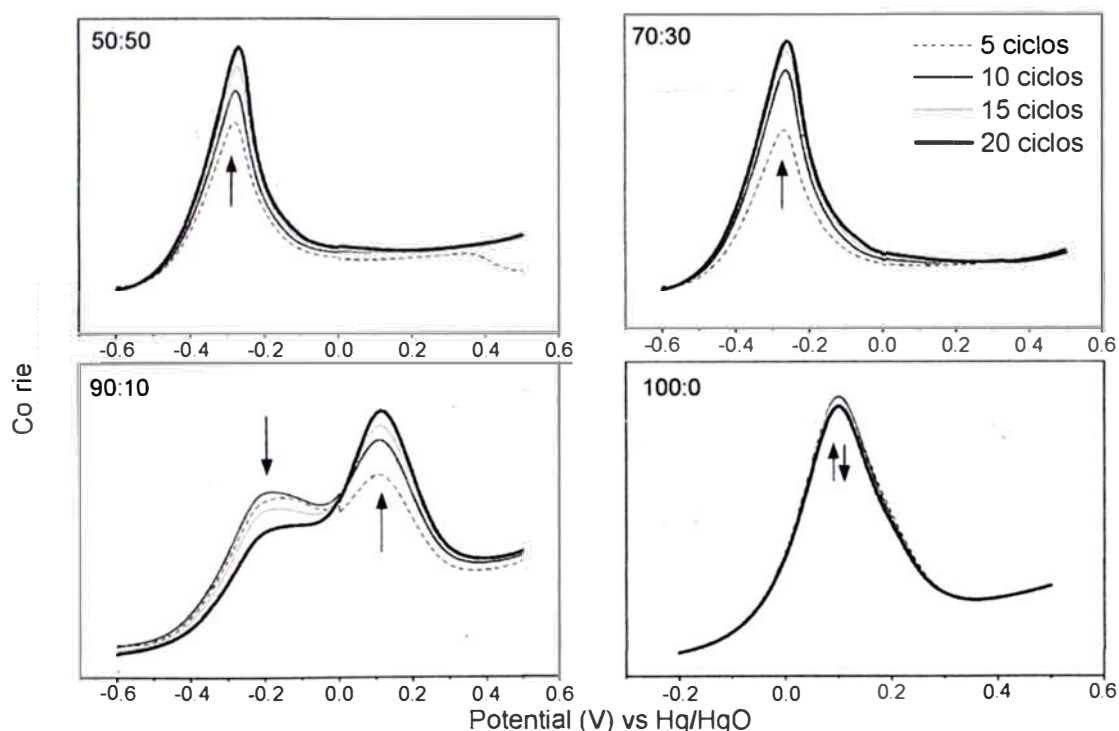


Figura 3.15. Voltagramas de los catalizadores Au-Pd/C, mostrándose los ciclos 5, 10, 15 y 20. (Se muestra solo el barrido anódico)

Así, mediante los resultados del valor de la relación j_c/j_a , los cronoamperogramas y los análisis de estabilidad según el número de ciclos en los voltagramas, podemos concluir

que los catalizadores con mayor contenido de oro presentan mayor estabilidad al envenenamiento por parte de los productos carbonosos de la oxidación de etanol, pero existe una fuerte conducta de desactivación para el catalizador 90:10, debido a su desestabilidad estructural relacionado a su recubrimiento parcial de paladio sobre el oro.

3.4. CONCLUSIONES

- En este trabajo fueron sintetizados los catalizadores Au-Pd/C en las proporciones nominales 100:0, 90:10, 70:30 y 50:50 mediante el método de crecimiento desde semillas. Obteniéndose por TEM los tamaños de partícula de 13.5, 10.8, 11.2 y 12.3nm para los catalizadores 100:0, 90:10, 70:30 y 50:50, respectivamente.
- A partir de UV-Vis se pudo evidenciar la reducción de paladio sobre el oro debido al desplazamiento de la longitud de onda de la resonancia de los plasmones superficiales, a la vez mediante los planos de difracción de rayos X se notó la ausencia de picos asociados al paladio solo, concluyendo así, la ausencia de núcleos aislados de paladio, confirmándose la reducción de paladio sobre las nanopartículas de oro. Esto además fue confirmado por los voltogramas cíclicos ya que se pudo notar que catalizadores 50:50 y 70:30 no presentaban picos asociados con la reducción de oro, esto debido a que no había sitios de oro expuestos en las partículas, lo cual si se notaban en el catalizador 90:10.
- A partir de los voltogramas cíclicos se pudo notar que los catalizadores 50:50 mostraron el menor onset, sin embargo, las diferencias de potencial del cat. 50:50 con los catalizadores 60:30 y 90:10, son de 20mV y 30mV, siendo estas diferencias poco significativas para efecto catalíticos. Además, se nota que la densidad de corriente sigue el siguiente orden creciente: cat. 50:50<70:30<<90:10<100:0. Mostrando que las mejores propiedades catalíticas las tienen los cat. 70:30 y 90:10.
- Mediante el análisis de las pendientes Tafel (Tafel plots), todos los catalizadores presentaron pendientes similares de 130mV/dec⁻¹, lo que muestra que todos los

catalizadores tienen el mismo paso determinante de reacción (reacción entre etóxido e hidróxido adsorbidos) a potenciales bajos.

- Mediante las relaciones de corriente pico catódica y anódica, j_c/j_a , se puede notar la resistencia al envenenamiento, que sigue el siguiente orden creciente: cat. 50:50 < 70:30 < 90:10 < 100:0. A la vez mediante los análisis de cronoamperometría y estabilidad por cantidad de ciclos voltamográficos podemos observar que la estabilidad sigue el orden inverso al planteado por la relación j_c/j_a . Esto concluye que los catalizadores con mayor contenido de oro son más resistentes al envenenamiento por moléculas carbonosas, pero al disminuir la cantidad de paladio estos se vuelven menos estables produciéndose segregaciones o desprendimientos de Pd en las partículas Au-Pd/C.

CAPÍTULO 4: MONITOREO *in situ* FTIR DE LA ELECTROOXIDACIÓN DE ETANOL

4.1. PARTE EXPERIMENTAL

4.1.1. DETALLE DEL MÉTODO *in-situ* FTIR

La espectroscopía *in situ* FTIR, fue llevada a cabo en un espectrómetro Nexus 870 (Nicolet), equipado con un detector de tipo MCT, Mercurio-Cadmio-Teluro, enfriado con nitrógeno líquido (Figura 4.1b). Los comportamientos fueron purgados usando aire libre de CO₂ y H₂O a una presión de 60psi. El potencial del electrodo fue controlado con el potenciostato Solartron 1285, usando el software “Core”. La celda electroquímica fue especialmente diseñada para este método (figura 4.1a[101]) en la cual una ventana IR transparente de CaF₂ es adaptada al fondo de la celda, para obtener una delgada capa de solvente, denominándose configuración de capa delgada de aproximadamente 1-10µm.

En esta celda se usaron como electrodos: i) el electrodo de hidrógeno reversible (RHE), como electrodo de referencia, preparándose antes de cada medida con KOH 1 M y colándose en un capilar de Luggin sumergido a la solución, ii) como contraelectrodo un alambre circular de Pt platinizado que envolvía al electrodo de trabajo y iii) como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de carbón vítreo de 5mm de radio y 1.54 cm² de área geometría, en cual se depositó el material catalítico como se explicará en la sección 4.1.2. A la vez la celda fue llenada con el electrolito 1.0 M C₂H₅OH/KOH, el compartimiento de la celda fue cerrada y se burbujeo nitrógeno para eliminar el O₂ y CO₂ en la celda. Finalmente, el electrodo de trabajo fue presionado con la ventana IR con un embolo de presión, y se inició la colección de los espectros FTIR.

Los espectros FTIR fueron tomados en la región de 1000 and 2500 cm⁻¹ y en el rango de 0.05V a 1.5V vs RHE a 2.0mV s⁻¹. Un espectro promedio fue grabado para cada 0.1 V de barrido, y el espectro a 0.05 V fue tomado como blanco (ninguna señal faradaica), además la resolución fue de 4cm⁻¹. El espectro de reflectancia fue calculado como la relación de $R-R_0/R_0$ donde R representa un espectro a un potencial de muestra y R₀ presenta el espectro de blanco (0.05 V vs RHE). Esta forma de normalizar los espectros es

usualmente conocida como Espectros FTIR Interfaciales Normalizados Substractivamente (Subtractively normalized interfacial Fourier transform infrared spectra, SNIFTIRS). A la vez cabe resaltar que tomando como blanco el espectro IR a este potencial, las bandas positivas y las bandas negativas representan consumo y producción de sustancias al potencial de muestra (R), respectivamente.

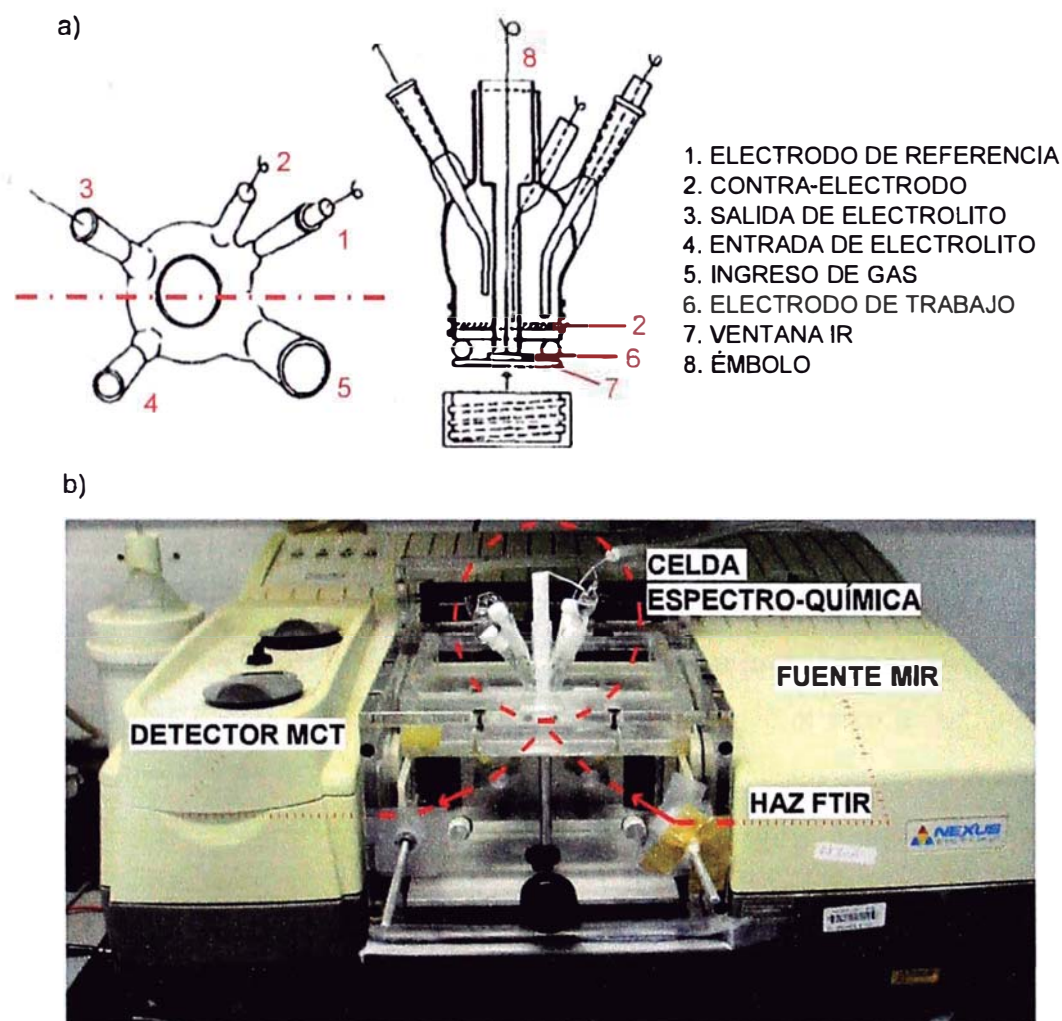


Figura 4.1. a) Celda espectro-química utilizada en la configuración “thin layer”[101] y b) Espectrómetro modificado para la espectrometría FTIR *in situ*.

4.1.2. PREPARACIÓN DEL ELECTRODO PARA EL ESTUDIO *in situ* FTIR

Un método efectivo para depositar nanocatalizadores metálicos sobre sustratos para la modificación del electrodo de trabajo, ha sido desarrollado por Stamenkovic et al.[102]. Ello prepararon una capa ultra delgada de catalizador de Pt/C sobre superficies de Au o

carbón vítreo pulidos por un tratamiento térmico posterior, el mismo procedimiento se realizó para la modificación del electrodo de carbón vítreo (electrodo de trabajo).

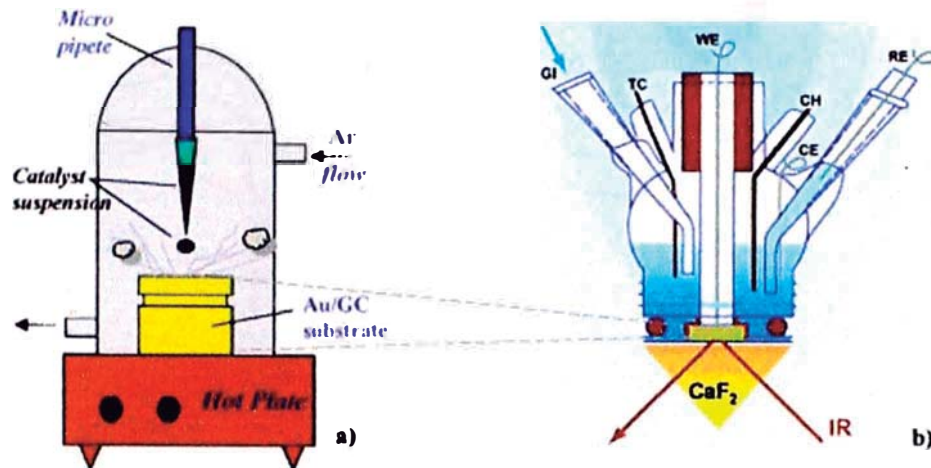


Figura 4.2. Esquema de a) preparación de la modificación del ET, b) implementación del ET en la celda espectro-química. (Stamenkovic et al., 2004[102])

Una representación esquemática de la preparación del film catalítico se muestra en la figura 4.2, la deposición consiste en tres pasos: i) calentamiento del substrato, Au o GC cerca de 130 °C, 60 °C respectivamente en un ambiente inerte de N₂, ii) deposición de una suspensión diluida (1.0 mg de catalizador, 1 mL de alcohol isopropilico y 20 μL de Nafión) y iii) remover el electrodo del plato caliente y enfriar la muestra en nitrógeno por aproximadamente 2 min. La rápida evaporación que ocurre en el paso ii) es un factor importante en la óptima deposición del catalizador para el estudio espectroscópico IR. Los valores óptimos fueron los rangos de temperatura de 60 a 130 °C y una concentración de 1-2 mg de catalizador/mL.

4.2. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.2.1. ESTUDIO SNIFTIRS PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE ETANOL SOBRE LOS CATALIZADORES

En la figura 4.3 se muestra los espectros FTIR para la oxidación de etanol sobre los catalizadores Au-Pd/C en el rango de potencial de 0.05 a 1.5 V vs. RHE (desde ahora todos los potenciales mencionados serán versus a RHE, mientras no se especifique) capturando un espectro promedio a intervalos de 0.1V a una velocidad de barrido de potencial de 2.0 mV s⁻¹.

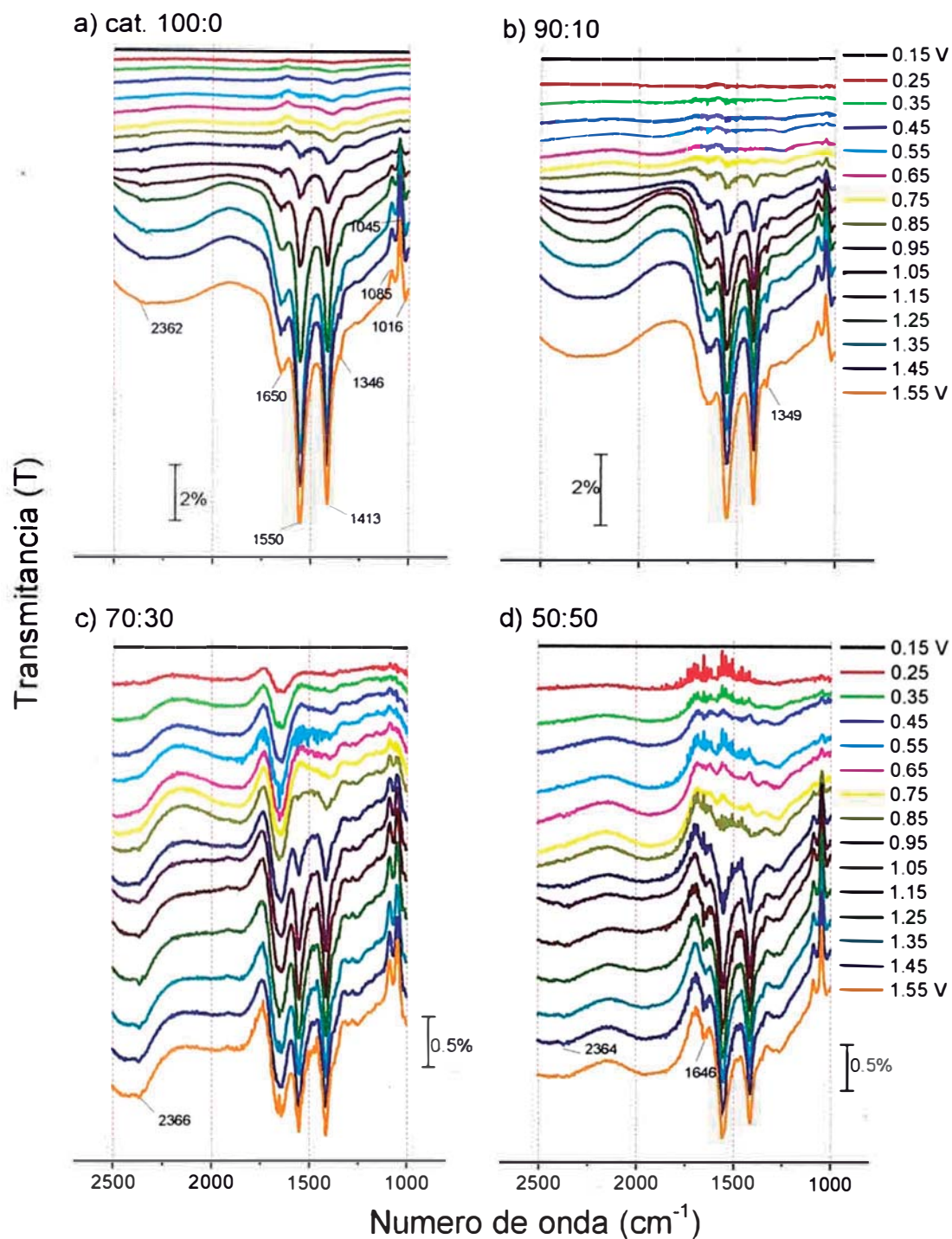
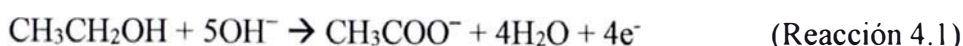


Figura 4.3. Espectros SNIFTIRS de la oxidación de C₂H₅OH/KOH 1 M de los catalizadores Au-Pd/C a) 100:0, b) 90:10, c) 70:30 y d) 50:50

En los espectros de la Figura 4.3 se puede notar algunas bandas comunes, las cuales pasamos a detallar a continuación: dos bandas positivas (hacia arriba) a 1085 y 1045 cm⁻¹ las cuales pueden ser asociadas al estiramiento C-O de la molécula de etanol [62, 103], las bandas son positivas debido a la elección del potencial de referencia de 0.05 V, lo que

implica el consumo de etanol. Cuatro bandas negativas (generación de productos de reacción) a 1551, 1415, 1348 y 1018 cm^{-1} las cuales pueden ser atribuidas al ion acetato (CH_3COO^-) los cuales se pueden evidenciar por la comparación del espectro del CH_3COONa mostrado en la figura 4.5b[60, 62]. Además, para altos potenciales podemos notar en algunos espectros algunas bandas de muy poca intensidad a aproximadamente 2300 cm^{-1} asociado a la molécula de CO_2 [101, 103, 104].



Cabe resaltar que el consumo de los iones OH^- de la solución debido a la oxidación de etanol permite visualizar mejor las bandas de CO_2 , debido a que se la reacción 4.3 se reduce. En la reacción de electrooxidación de etanol podemos plantear reacciones globales como las mostradas en las reacciones 4.1, 4.2 y 4.3, éstas representan el consumo de iones hidróxido para la oxidación parcial de etanol (reacción 4.1) la cual sólo nos produce 4 electrones por molécula, la oxidación total del etanol produce la máxima cantidad de electrones por molécula de 12 (reacción 4.2) y la reacción sucesiva CO_2 hacia CO_3^{2-} (reacción 4.3). Más adelante se analizará la contribución de cada reacción en la electrooxidación de etanol en medio alcalino en función a cada catalizador Au-Pd/C.

Tabla 4.1. Bandas importantes IR asignadas de los espectros mostrados en la Fig. 1

Numero de onda (cm^{-1})	Especies	Grupos Funcionales	Vibraciones	Intensidad	Ref.
2342	CO_2	OCO	O-C-O asym str.	débil	[66]
1830	CO_{ad}	CO	C-O str.	muy débil	[62, 105]
1650	Hidroxilo	OH	O-H deformación	media	[106]
1550	Ion acetato	COO	O-C-O asym	fuerte	[62, 106]
1415	Ion acetato	COO	O-C-O sym	fuerte	
1390	Carbonato	CO	C-O str.	débil	[62, 107]
1351	Metil	CH	C-H deformación	débil	[66]

1348	Ion acetato	COO	COO def.	débil	[62, 107]
1084	Etanol	COH	C-O str.	media	[107]
1045	Etanol	COH	C-O str.	débil	
1018	Ion acetato	COO	COO def.	débil	[62, 107]

Los espectros FTIR que se muestran en la figura 4.3, presentan muchas bandas las cuales en su mayoría representan vibraciones de los grupos funcionales COO, CO y OH. En la tabla 4.1 presentamos las distintas vibraciones con los grupos funcionales implicados y su contribución en función a la intensidad de los picos.

Las bandas características del ion acetato[62, 106, 108] son a 1550 y 1415 cm^{-1} las cuales son las banda principales en todos los espectros de la fig. 4.3. A la vez diferentes estudios cromatográficos[104] y de curvas de polarización (Tafel plots)[109] sugieren la producción de iones acetato en la electrooxidación de etanol en catalizadores de oro. De manera similar a estos estudios en la figura 4.3 se puede observar el incremento de los picos asociados a los iones acetato, lo cual lo demuestra la presencia de los iones acetato como producto de la oxidación de etanol en todos los catalizadores estudiados.

Para cuantificar las bandas de producción de los iones acetato en función al catalizador podemos utilizar el valor de absorptividad integrada[110], el cual es definido de la siguiente manera:

$$\psi = \int \epsilon_{\lambda} d\lambda \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

En donde λ es el número de onda y ϵ_{λ} es la absorptividad medida con el espectrómetro con ilimitada resolución ($<1\text{cm}^{-1}$) integrada en toda la banda. Es decir, la absorptividad integrada nos sirve para relacionar la absorbancia de los espectros IR en la Ley de Lamber Beer. Weaver *et. al.*[111] determinaron el valor de la absorptividad molar integrada ($\psi=1.7 \times 10^4 \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) asociado al estiramiento de la banda asimétrica de los iones acetato a 1550 cm^{-1} .

$$Q_{ac} = A_i / \epsilon_{eff} \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

Lográndose obtener con esto la densidad de iones acetato en esta configuración de capa delgada, $Q_{ac} < \text{mol cm}^{-2} >$, la cual es la relación entre el área asociada a la banda a $1550 \text{ cm}^{-1} (A_i)$ entre el coeficiente de absortividad molar integrada, como lo muestra la ecuación 4.2.

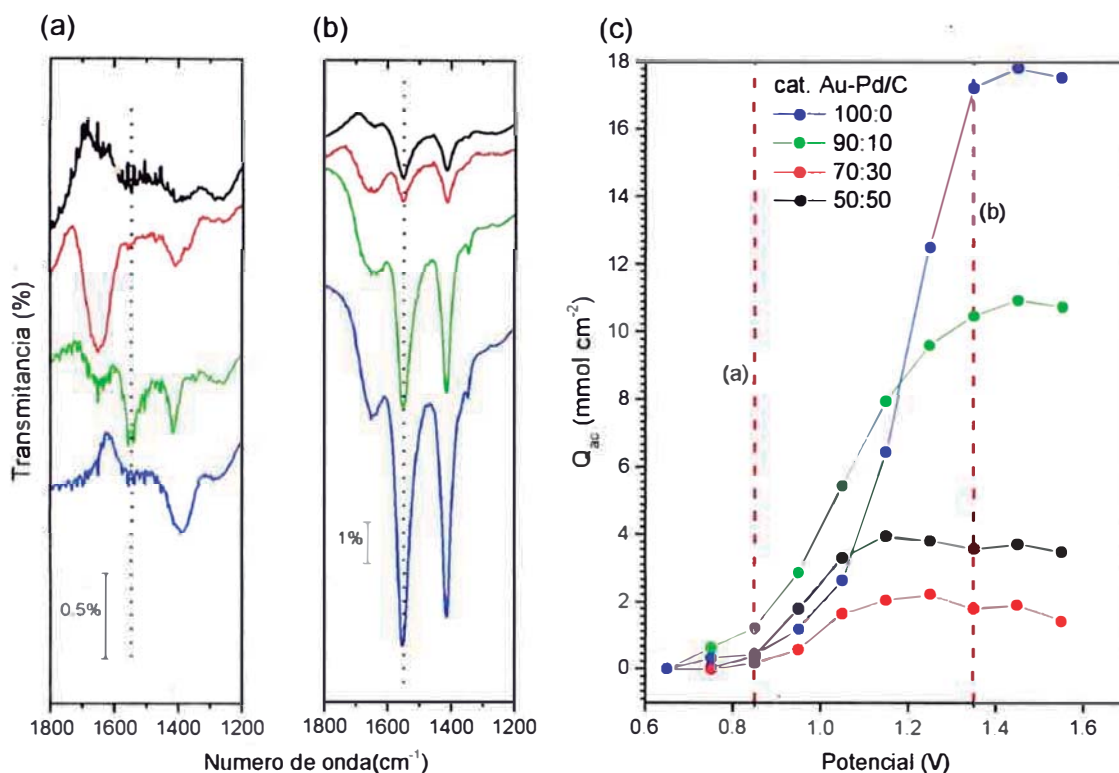


Figura 4.4. (a) Espectros FTIR tomados para cada catalizador a los potenciales de 0.85V y (b) 1.35V, (c) densidad de iones acetato Q_{ac} en función al potencial aplicado para cada catalizador, las líneas punteadas en (c) representan los potenciales a los cuales fueron tomados los espectros (a) y (b).

En la figura 4.4, observamos el comportamiento de Q_{ac} en función al potencial para cada catalizador, podemos notar que para potenciales bajos de 0.75 a 1.05 V los catalizador Au-Pd/C siguen un comportamiento lineal, a potenciales mayores a 1.2 o más (según el catalizador) la magnitud de Q_{ac} disminuye, mostrando un comportamiento similar a las curvas de oxidación anódica mostrados en los voltagramas de oxidación de etanol mostrados en el capítulo 2 (figura 3.12) y que explica esta disminución de corriente debido a la formación de la superficie oxidada de AuO_2 y/o PdO_2 [61, 74], esta similitud en los comportamientos sugiere que la contribución de corriente en la oxidación de etanol es principalmente hacia la producción de acetato. Para reforzar esto se añade que en el cat. Au-Pd 100:0 el inicio de formación del ion acetato se da a mayores potenciales (desde

0.95V), similar con el comportamiento en las pruebas de voltamperometría cíclica en el cual el inicio de oxidación se daba a potenciales altos (figura 3.12).

Hasta ahora solo hemos centrado nuestro estudio en la reacción parcial de oxidación (reacción 4.1) debido a que es una reacción muy selectiva hacia el ion acetato. Sin embargo, el aumento en la eficiencia de las celdas de combustible de etanol directo (DEFCs) implica dirigir la síntesis de catalizadores que logren la oxidación completa del etanol hacia CO₂, rompiéndose el enlace C-C del etanol para obtener 12 electrones por molécula (reacción 4.2). Para evaluar la oxidación completa del etanol sobre los catalizadores Au-Pd/C en este estudio, debemos centrar nuestra atención al pico de absorción del CO₂ (2360 cm⁻¹) el cual aparece en los espectros (figura 4.3) solo a potenciales elevados. Además, se debe notar que como los espectros están tomados en un medio muy alcalino (KOH 1 M) el CO₂ producido se convertirá rápidamente en carbonato, CO₃²⁻ (reacción 4.3), con una banda IR en el rango de 1390 cm⁻¹. Por lo tanto, el análisis de los picos asociados a CO₂ y CO₃²⁻ es muy importante para obtener información sobre la completa oxidación del etanol.



Debido a que la banda asociada al ion carbonato CO₃²⁻ (1390 cm⁻¹) está muy próxima a la elongación simétrica del ion acetato CH₃COO⁻ (1411 cm⁻¹) estos se pueden solapar y variar el grosor y la altura de esta banda. En la figura 4.5a se muestra los espectros IR al potencial máximo de 1.55V, éste valor elevado de potencial nos puede asegurar la oxidación de CO₂ a CO₃²⁻ o su presencia aun como CO₂, a la vez, se muestra en la figura 4.5b los espectros IR para el CH₃COONa y Na₂CO₃ en la conformación de solución ultra delgada. Podemos observar en la figura 4.5b que en los espectros del ion acetato el pico a 1415cm⁻¹ presenta una intensidad menor que a la banda a 1551cm⁻¹, este comportamiento es común para iones acetato [62]. Pero debido a que podemos tener la producción de iones carbonato que provienen de la reacción de CO₂ en un medio muy alcalino, el pico CO₃²⁻ a 1390 cm⁻¹ solapa con la banda a 1415 cm⁻¹ de COO (ν_{asym}) haciendo esta banda presente una mayor intensidad que la banda a 1550 cm⁻¹, diferente al espectro de iones acetato aislados donde la banda a 1550 era de mayor intensidad que la de 1415cm⁻¹. A partir de esta observación podemos asociar la relación de alturas entre

los picos de absorción del ion acetato (1415 y 1551 cm^{-1}) con la intensidad de iones carbonato CO_3^{2-} generados[62].

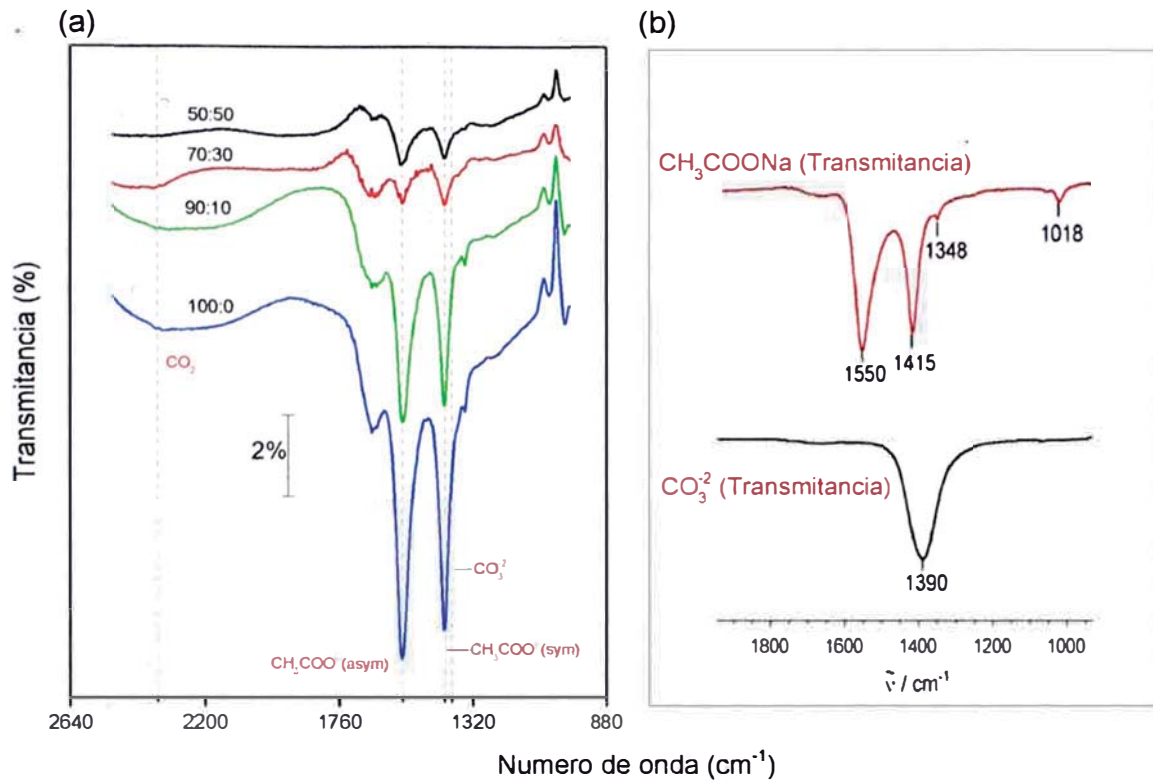


Figura 4.5. (a) Espectros de los catalizadores al potencial de 1.55V vs RHE, (b) Espectros de IR de acetato de sodio y carbonato de sodio, tomado con modificaciones de Zhi-You et al. [62].

Analizando las relaciones de intensidades (alturas) de los picos de elongación asimétrica (1550 cm^{-1}) y simétricos (1415 cm^{-1}) de COO^- , $h_{\text{asym}}/h_{\text{sym}}$, podemos relacionar el aporte cualitativo del catalizador hacia la oxidación de etanol a CO_3^{2-} y por consiguiente a CO_2 . Por tanto, un valor menor de $h_{\text{asym}}/h_{\text{sym}}$ implica un mayor aporte de iones carbonato, estos valores se muestran en la tabla 4.2. Entonces a partir de esta observación se concluye que el orden de los catalizadores que logran un rompimiento del enlace C-C del etanol es el siguiente: Au-Pd (70:30) > (90:10) > (100:0) > (50:50).

Tabla 4.2. Relación entre las alturas de las bandas a 1552 y 1415 cm^{-1}

cat. Au-Pd/C	h_{asym} a 1552 cm^{-1}	h_{sym} a 1415 cm^{-1}	$h_{\text{asym}}/h_{\text{sym}}$
100:0	6.04	5.18	1.17
90:10	3.71	3.37	1.10
70:30	0.66	0.79	0.83
50:50	1.05	0.68	1.55

h_{asym} : Altura del pico de elongación asimétrico del CH_3COO^- a 1552 cm^{-1}

h_{sym} : Altura del pico de elongación simétrico del CH_3COO^- a 1415 cm^{-1}

Cabe añadir que la formación de CO_2 puede ser formado desde la oxidación de CO_{ads} el cual puede ser generado a muy bajos potenciales debido a la adsorción disociativa del etanol sobre la superficie de paladio u oro. Estudios anteriores muestran pequeñas bandas en el rango de 1800 a 2000 cm^{-1} las cuales fueron atribuidos a monóxido de carbono adsorbido en la superficie del catalizador. Bandas de CO_{ads} identificadas por Markonovic y *et al.*[112] a 1986 y 1919 cm^{-1} a potenciales de 0.1V sobre superficies de oro, muestran una coordinación de puente y multi-coordinado, respectivamente, otros estudios realizados sobre superficies de paladio muestran estos picos alrededor de 1834 cm^{-1} [62]. Con esto se desea aclarar que las especies CO_2 y CO_3^{2-} producidas a elevados potenciales podrían ser generadas a partir de intermediarios de reacción de CO_{ads} .

4.2.2. SOBRE EL MECANISMO DE REACCIÓN

A partir de las observaciones realizadas anteriormente ahora podemos proponer y explicar un posible mecanismo de la electrooxidación de etanol en medio alcalino. Investigaciones realizadas por Tremiliosi-Filho, C. Lamy y colaboradores[104], muestran que la oxidación de etanol inicia cuando la formación de óxidos en la superficie del oro aparece, esto es congruente con otros estudios realizados por Tateishi, N. y colaboradores[113]. Esto se puede asociar a que el etóxido (producto de desprotonación del etanol, ver figura 4.6 paso i.) adsorbido en la superficie metálica reacciona con los grupos hidróxido OH que están adsorbidos sobre la superficie de éste, en la figura 4.6 mostramos un diagrama del posible mecanismo de reacción de la oxidación del etanol hacia la formación del ion acetato.

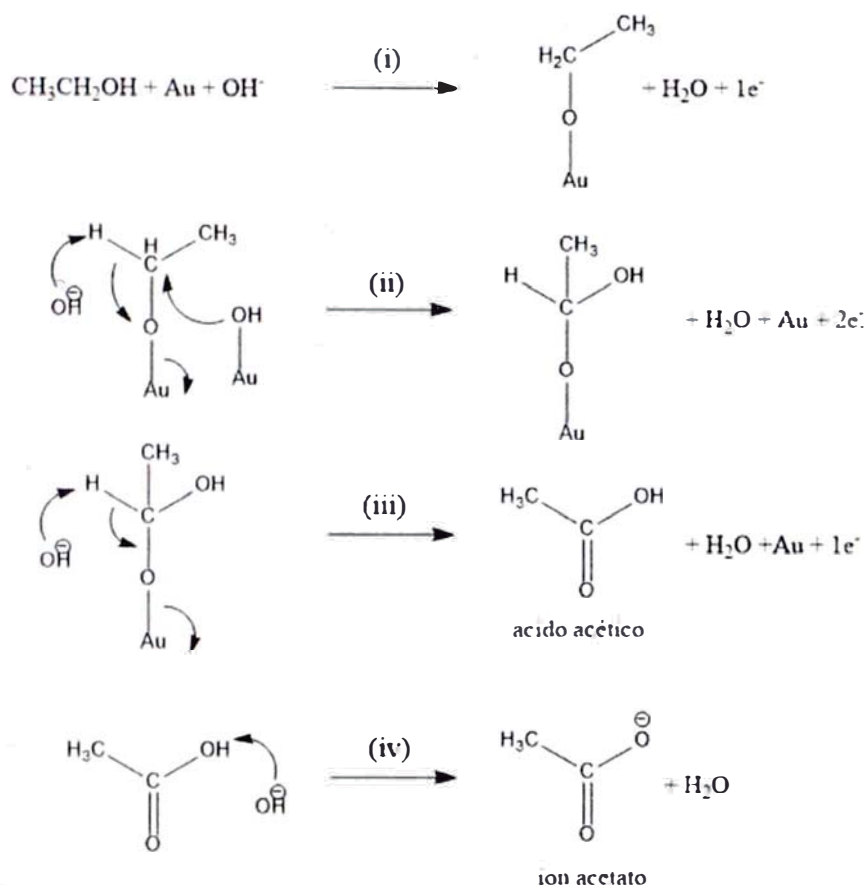


Figura 4.6. Diagrama del mecanismo de electrooxidación de etanol sobre la superficie de oro, para su oxidación parcial hacia ion acetato.

De todos los pasos mostrados en la figura 4.6, el paso ii es el limitante de reacción ya que implica una reacción nucleofílica de los hidróxidos adsorbidos en la superficie del oro con el grupo etóxido también adsorbido en la superficie.

Experimentalmente notamos que la concentración de los iones acetato disminuye a elevados potenciales, es decir la velocidad de reacción hacia este producto disminuye y esto es debido al aumento en la formación de hidróxidos adsorbidos en la superficie metálica en relación al etanol adsorbido en este. Este proceso lo podemos clasificar con un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood (fig. 4.7) el cual implica la disminución en la velocidad de reacción cuando la concentración de uno de los reactivos aumenta en relación al otro, que es lo que se evidencia en la reacción de oxidación de etanol a potenciales altos (mayores a 0.8 V).

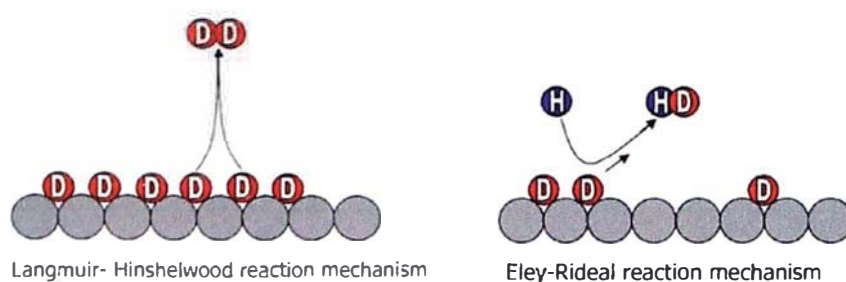


Figura 4.7. Esquema del mecanismo de reacción de Langmuir-Hinshelwood (LH) y Eley-Rideal (ER). Fuente de imagen desde www.if.tugraz.at/114/

Otros estudios enfocados a bajos potenciales[108] muestran que potenciales menores a 0.6V, se puede asociar la reacción entre OH-M y Etóxido-M a un mecanismo de reacción tipo Eley-Rideal (Figura 4.7), en el cual los iones OH^- cerca de la superficie (no adsorbidos) reaccionan con grupos etóxido adsorbidos aumentando la velocidad de reacción de formación de iones acetato, esto se puede verificar ya que los valores de Q_{ac} a bajos e intermedios potenciales aumentan constantemente, lo cual es característico de un mecanismo ER. De todo lo mencionado anteriormente se puede concluir que la reacción entre etóxido e hidroxilo adsorbido a bajos potenciales siguen un mecanismo tipo Eley-Rideal y a elevados potenciales se muestra un mecanismo Langmuir-Hinshelwood.

4.3. CONCLUSIONES

- Mediante la absorptividad integrada del pico de elongación simetría 1550 cm^{-1} para el acetato se pudo calcular la concentración de iones acetato formados en función al potencial aplicado, obteniéndose un perfil que fue similar con los observados en las voltamperometrías cíclicas de oxidación (capítulo 3), concluyéndose que la corriente obtenida en la oxidación de etanol es principalmente producida por la ruta de generación de iones acetato.
- A partir del pico solapado a 1390 cm^{-1} se pudo establecer el orden cualitativo de conversión de etanol a CO_2 (oxidación completa) siendo el siguiente: cat. 50:50 < 100:0 < 90:10 < 70:30.
- Se pudo proponer los mecanismos para la reacción de las especies adsorbidas OH^- y etóxido, el cual implica el mecanismo Eley-Rideal para bajos potenciales y Langmuir-Hinshelwood para potenciales más positivos.

CAPÍTULO 5:

RESUMEN DE CONCLUSIONES

5.1 RESUMEN DE CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo fue sintetizar los catalizadores núcleo-envoltura Au-Pd/C en distintas proporciones molares y realizar un estudio comparativo de la actividad catalítica de los catalizadores para la oxidación de etanol en medio alcalino. Caracterizaciones tanto físicas y químicas fueron realizadas para cumplir este objetivo. Así mismo se realizó el estudio utilizando el área superficial electroactiva de los catalizadores lo cual nos permitió centrarnos en el estudio de la conformación metálica del catalizador. Finalmente se pudo observar los productos de reacción por un seguimiento *in-situ* mediante espectros IR, los cuales sirvieron para: encontrar el producto mayoritario de reacción, el catalizador que conlleva a la oxidación completa de etanol y proponer los mecanismos de reacción a bajos y altos potenciales de la reacción en estudio. A continuación, se enumeran las conclusiones de este trabajo:

Se sintetizó los catalizadores Au-Pd/C en la proporción molar de 100:0, 90:10, 70:30 y 50:50, observando los tamaños de partícula mediante TEM de 13.5, 10.8, 11.2 y 12.3nm, respectivamente. A la vez mediante los espectros EDX los valores reales de composición molar fueron de Au-Pd/C 100:0, 88.4:11.6, 64.3:35.7 y 56.3:43.7. La conformación tipo núcleo-envoltura de los catalizadores se pudo verificar mediante 3 técnicas: espectrometría UV Vis, difracción de rayos X y voltamperometría cíclica en KOH 1 M, mostrándose en esta última técnica la generación de partículas núcleo-envoltura completamente recubiertas para el caso de los catalizadores 70:30 y 50:50, y parcialmente recubiertas para el catalizador 90:10.

La actividad catalítica se demostró según el potencial de inicio de oxidación, la densidad de corriente obtenida y su estabilidad en el proceso faradaico. Se obtuvo que los catalizadores 50:50, 70:30 y 90:10 presentan una variación menor a 30 mV las cuales son diferencias poco significativas para efectos catalíticos, pero las diferencias en cuanto a la densidad de corriente obtenidas fueron las siguientes: 50:50<70:30<<90:10, concluyendo que el catalizador 90:10 muestra mejores densidades de corriente obtenida. Al estudiar resistencia al envenenamiento según el valor j_c/j_a , se notó el siguiente orden: 50:50<70:30 0:10<100:0, pero los estudios de cronoamperometría mostraron una

tendencia contraria a estos resultados mostrando al catalizador 70:30 como el catalizador más estable. A la vez, los resultados de estabilidad según los números de ciclos de los voltogramas nos concluyen que, en el catalizador 90:10 debido a que presenta un recubrimiento parcial de paladio, éste puede sufrir una disminución en su estabilidad mecánica, debido a problemas de segregación y desprendimiento de partículas de Pd.

Mediante el análisis de los espectros en las pruebas FTIR *in-situ*, se puede atribuir al ion acetato como principal producto de reacción de la oxidación de etanol sobre los catalizadores Au-Pd/C, debido a que se observó perfiles similares de concentración de iones acetato y densidad de corriente generada, asociándose ésta corriente a la obtenida por la oxidación de etanol a acetato.

A partir del pico solapado a 1390cm^{-1} se pudo establecer el orden cualitativo de conversión de etanol a CO_2 (oxidación completa) siendo el siguiente: cat. 50:50 < 100:0 < 90:10 < 70:30. Por tanto, el catalizador 70:30 presenta la relación más óptima para la oxidación de etanol debido a según su potencial de inicio de oxidación, densidad de corriente obtenida y por tener una mayor contribución en la oxidación completa de etanol. Cabe resaltar, que este catalizador presenta un recubrimiento total pero con una menor cantidad de paladio.

La propuesta de un mecanismo de reacción implica la interacción entre las especies adsorbidas OH^- y etóxido, presentando a bajos potenciales un mecanismo tipo Eley-Rideal y a altos potenciales un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood. No existen diferencias significativas en el camino de reacción sobre los catalizadores sintetizados, como se plantea en los mecanismos presentados y se verifica esto mediante las similares pendientes Tafel obtenidas para todos los catalizadores de los estudios cuasi estáticos de voltamperometría cíclica a 5 mV s^{-1} .

Las diferencias en el potencial de inicio de reacción están relacionadas a las diferencias entre las energías de enlace de la superficie metálica Pd o Au y los adsorbatos (OH^- y etóxido) los cuales pueden variar debido a efectos de tensión (*strain effect*), efecto ligando (*ligand effect*) y efecto ensamble (*ensemble effect*), que involucran la alteración de la densidad de estados de la banda “d” en el paladio, modificando la adsorción de estas moléculas. Por tanto, un estudio más profundo debe tomar en cuenta estas contribuciones.

5.2. TRABAJOS FUTUROS

Estudiar los productos de reacción a mayor profundidad a partir de la espectrometría de masas diferencial electroquímico (DEMS por sus siglas en inglés). A la vez, debido a que el estudio catalítico en media celda electroquímica es incompleto para su aplicación en una celda de combustible, el próximo paso consiste en la evaluación de los catalizadores óptimos núcleo-envoltura en una celda de combustible de etanol directo en medio alcalino.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Allen, M.R., et al., *IPCC Fifth Assessment Synthesis Report-Climate Change 2014 Synthesis Report*. 2014.
2. NOAA, N.O.a.A.a. *Monthly mean atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory, Hawaii*. 2016 13 July 2016 [cited 2016 13 July 2016]; Available from: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/full.html>.
3. Friedlingstein, P., et al., *Persistent growth of CO2 emissions and implications for reaching climate targets*. *Nature Geoscience*, 2014. **7**(10): p. 709-715.
4. NASA/GISS. *Global Land-Ocean Temperature Index*. 2016 2015 [cited 2016 13 July 2016]; Anomaly with Base: 1951-1980]. Available from: <http://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>.
5. Agency, I.E., *CO2 Emissions From Fuel Combustion Highlights 2015*. 2015 ed. 2015. 111.
6. Ramakumar, R. and P. Chiradeja. *Distributed generation and renewable energy systems*. in *Energy Conversion Engineering Conference, 2002. IECEC'02. 2002 37th Intersociety*. 2004. IEEE.
7. Ahearne, J.F., *Radioactive waste: the size of the problem*. *Physics Today*, 1997. **50**: p. 24-29.
8. McLean, G., et al., *An assessment of alkaline fuel cell technology*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002. **27**(5): p. 507-526.
9. Ferreira, O.C., *Efficiency of Internal Combustion Engines*. 2006.
10. Brazeau, N., *Palladium-Based Catalysts for Ethanol Electrooxidation in Alkaline Media*. 2015, Université d'Ottawa/University of Ottawa.
11. Iwasita, T., et al., *Methanol oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution*. *Langmuir*, 2000. **16**(2): p. 522-529.
12. Demirbaş, A., *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*. *Energy conversion and management*, 2001. **42**(11): p. 1357-1378.
13. Kamarudin, M., et al., *Review: Direct ethanol fuel cells*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. **38**(22): p. 9438-9453.
14. Wu, J., et al., *A review of PEM fuel cell durability: degradation mechanisms and mitigation strategies*. *Journal of Power Sources*, 2008. **184**(1): p. 104-119.
15. Huang, J., H. Bahrami, and A. Faghri, *Analysis of a Permselective Membrane-Free Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell*. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2014. **11**(2): p. 021009.
16. Merle, G., M. Wessling, and K. Nijmeijer, *Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review*. *Journal of Membrane Science*, 2011. **377**(1): p. 1-35.
17. Bashyam, R. and P. Zelenay, *A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells*. *Nature*, 2006. **443**(7107): p. 63-66.
18. An, L. and T. Zhao, *Performance of an alkaline-acid direct ethanol fuel cell*. *international journal of hydrogen energy*, 2011. **36**(16): p. 9994-9999.
19. Xu, C., et al., *Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media*. *Electrochemistry Communications*, 2007. **9**(5): p. 997-1001.
20. Atkins, P.W., *Fisicoquímica*. Tercera ed. 1986: Addison-Wesley Iberoamericana.
21. Cantillo Cuello, N.M., *Estudio cinético de la oxidación de etanol en electrodos de platino-estaño-níquel*. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.
22. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*. 2000, John Wiley & Sons.
23. Alonso-Vante, N., *Electroquímica y electrocatálisis: Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*. 2003: E-libro. net.
24. Suárez, L.M.C., *Introducción a la catálisis heterogénea*. 2002, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería. p. 16.
25. Lipkowski, J. and P.N. Ross, *Electrocatalysis*. Vol. 3. 1998: John Wiley & Sons.
26. Hamnett, A., *Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell*. *Catalysis Today*, 1997. **38**(4): p. 445-457.
27. Xu, J., et al., *Synthesis and characterization of the Au-modified Pd cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells*. *international journal of hydrogen energy*, 2010. **35**(18): p. 9693-9700.
28. Wu, H., et al., *Mesoporous silica based gold catalysts: novel synthesis and application in catalytic oxidation of CO and volatile organic compounds (VOCs)*. *Catalysts*, 2013. **3**(4): p. 774-793.
29. Liu, H., et al., *A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 2006. **155**(2): p. 95-110.
30. Zanella, R., *Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño*. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 2012. **5**(1).
31. Li, J.-F., et al., *Surface-enhanced Raman spectroscopy using gold-core platinum-shell nanoparticle film electrodes: toward a versatile vibrational strategy for electrochemical interfaces*. *Langmuir*, 2006. **22**(25): p. 10372-10379.
32. Lu, L., et al., *Improved size control of large palladium nanoparticles by a seeding growth method*. *Journal of Materials Chemistry*, 2002. **12**(2): p. 156-158.

Referencias Bibliográficas

33. Jana, N.R., L. Gearheart, and C.J. Murphy, *Evidence for seed-mediated nucleation in the chemical reduction of gold salts to gold nanoparticles*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(7): p. 2313-2322.
34. Kibler, L., et al., *Initial stages of Pd deposition on Au (hkl) Part I: Pd on Au (111)*. Surface Science, 1999. **443**(1): p. 19-30.
35. Liu, P. and J.K. Nørskov, *Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001. **3**(17): p. 3814-3818.
36. Ruban, A., et al., *Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997. **115**(3): p. 421-429.
37. Ma, L., D. Chu, and R. Chen, *Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media*. international journal of hydrogen energy, 2012. **37**(15): p. 11185-11194.
38. Xie, S.-W., et al., *Comparison of alcohol electrooxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline medium*. Int. J. Electrochem. Sci, 2011. **6**: p. 882-888.
39. Yang, G., et al., *Ultrasonic-assisted synthesis of Pd-Pt/carbon nanotubes nanocomposites for enhanced electro-oxidation of ethanol and methanol in alkaline medium*. Ultrasonics sonochemistry, 2016. **28**: p. 192-198.
40. Wang, J., et al., *Comparative study to understand the intrinsic properties of Pt and Pd catalysts for methanol and ethanol oxidation in alkaline media*. Electrochimica Acta, 2015. **185**: p. 267-275.
41. Cerritos, R.C., et al., *Morphological effect of Pd catalyst on ethanol electro-oxidation reaction*. Materials, 2012. **5**(9): p. 1686-1697.
42. Wang, E., J. Xu, and T. Zhao, *Density functional theory studies of the structure sensitivity of ethanol oxidation on palladium surfaces*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(23): p. 10489-10497.
43. Hiltrop, D., et al., *Pd deposited on functionalized carbon nanotubes for the electrooxidation of ethanol in alkaline media*. Electrochemistry Communications, 2016. **63**: p. 30-33.
44. He, Q., et al., *Carbon-supported PdM (M= Au and Sn) nanocatalysts for the electrooxidation of ethanol in high pH media*. Journal of power sources, 2009. **187**(2): p. 298-304.
45. Neto, A.O., et al., *PdBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium*. international journal of hydrogen energy, 2011. **36**(17): p. 10522-10526.
46. Maiyalagan, T. and K. Scott, *Performance of carbon nanofiber supported Pd-Ni catalysts for electro-oxidation of ethanol in alkaline medium*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(16): p. 5246-5251.
47. Zhang, Z., et al., *Pd-Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(20): p. 12686-12697.
48. Mao, H., T. Huang, and A. Yu, *Surface noble metal modified PdM/C (M= Ru, Pt, Au) as anode catalysts for direct ethanol fuel cells*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **676**: p. 390-396.
49. Oliveira, M., et al., *Evaluation of the catalytic activity of Pd-Ag alloys on ethanol oxidation and oxygen reduction reactions in alkaline medium*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(15): p. 6092-6098.
50. Dong, Q., et al., *Pd/Cu bimetallic nanoparticles supported on graphene nanosheets: Facile synthesis and application as novel electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline media*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(27): p. 14669-14679.
51. Mann, J., N. Yao, and A.B. Bocarsly, *Characterization and analysis of new catalysts for a direct ethanol fuel cell*. Langmuir, 2006. **22**(25): p. 10432-10436.
52. Xu, C., et al., *Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(5): p. 2610-2618.
53. Hammer, B. and J. Nørskov, *Why gold is the noblest of all the metals*. Nature, 1995. **376**(6537): p. 238-240.
54. Lai, S.C., et al., *Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction*. Catalysis Today, 2010. **154**(1): p. 92-104.
55. Kwon, Y., K.J.P. Schouten, and M. Koper, *Mechanism of the catalytic oxidation of glycerol on polycrystalline gold and platinum electrodes*. ChemCatChem, 2011. **3**(7): p. 1176-1185.
56. Yan, S., et al., *Synthesis of Au/C catalyst with high electrooxidation activity*. Electrochimica Acta, 2013. **94**: p. 159-164.
57. Zhu, L., et al., *Preparation and characterization of carbon-supported sub-monolayer palladium decorated gold nanoparticles for the electro-oxidation of ethanol in alkaline media*. Journal of power sources, 2009. **187**(1): p. 80-84.
58. Cheng, F., et al., *Synergistic effect of Pd-Au bimetallic surfaces in Au-covered Pd nanowires studied for ethanol oxidation*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(7): p. 2295-2298.
59. Yougui, C., L. ZHUANG, and L. Juntao, *Non-Pt anode catalysts for alkaline direct alcohol fuel cells*. Chinese Journal of Catalysis, 2007. **28**(10): p. 870-874.
60. Tremiliosi-Filho, G., et al., *Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998. **444**(1): p. 31-39.
61. Liang, Z., et al., *Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(8): p. 2203-2208.
62. Zhou, Z.-Y., et al., *In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(27): p. 7995-7999.

Referencias Bibliográficas

63. Cai, J., Y. Huang, and Y. Guo, *Bi-modified Pd/C catalyst via irreversible adsorption and its catalytic activity for ethanol oxidation in alkaline medium*. *Electrochimica Acta*, 2013. **99**: p. 22-29.
64. Geraldes, A.N., et al., *Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation*. *Electrochimica Acta*, 2013. **111**: p. 455-465.
65. Nart, F., et al., *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications*, vol. 2. 2003, John Wiley and Sons Inc., Hoboken, NJ.
66. Iwasita, T. and F. Nart, *In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces*. *Progress in surface science*, 1997. **55**(4): p. 271-340.
67. Bewick, A., K. Kunitatsu, and B.S. Pons, *Infra red spectroscopy of the electrode-electrolyte interphase*. *Electrochimica Acta*, 1980. **25**(4): p. 465-468.
68. Iwasita, T., *The Electrocatalysis of Ethanol Oxidation*, in *3rd LAMNET Workshop*. 2002, Workshop Proceedings: Brazil. p. 76-83.
69. Feng, Y.-Y., et al., *Highly active PdAu alloy catalysts for ethanol electro-oxidation*. *Journal of Power Sources*, 2013. **232**: p. 99-105.
70. Hu, J.-W., et al., *Palladium-coated gold nanoparticles with a controlled shell thickness used as surface-enhanced Raman scattering substrate*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(3): p. 1105-1112.
71. Cheong, S., et al., *Au-Pd Core-Shell Nanoparticles as Alcohol Oxidation Catalysts: Effect of Shape and Composition*. *chemsuschem*, 2013. **6**(10): p. 1858-1862.
72. Khlebtsov, B.N., et al., *Au@ Ag core/shell cuboids and dumbbells: Optical properties and SERS response*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2015. **167**: p. 64-75.
73. Song, H.M., et al., *Hollow Au@ Pd and Au@ Pt core-shell nanoparticles as electrocatalysts for ethanol oxidation reactions*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(48): p. 25003-25010.
74. Ksar, F., et al., *Bimetallic palladium-gold nanostructures: application in ethanol oxidation*. *Chemistry of Materials*, 2009. **21**(15): p. 3677-3683.
75. Serpell, C.J., et al., *Core@ shell bimetallic nanoparticle synthesis via anion coordination*. *Nature chemistry*, 2011. **3**(6): p. 478-483.
76. Qian, L., Y. Sha, and X. Yang, *Simple and convenient preparation of Au-Pt core-shell nanoparticles on surface via a seed growth method*. *Thin Solid Films*, 2006. **515**(4): p. 1349-1353.
77. Jana, N.R., L. Gearheart, and C.J. Murphy, *Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001. **105**(19): p. 4065-4067.
78. Gole, A. and C.J. Murphy, *Seed-mediated synthesis of gold nanorods: role of the size and nature of the seed*. *Chemistry of Materials*, 2004. **16**(19): p. 3633-3640.
79. Muñoz, M.G.F., *Nanopartículas de Au y Pd: Síntesis funcionalización y aplicaciones catalíticas*, in *Química Inorgánica*. 2013, Universitat de Barcelona. p. 190.
80. West, A.R., *Solid state chemistry and its applications*, Wiley, Editor. 1984: New York. p. 742.
81. Mondini, S., et al., *PEBBLES and PEBBLEJUGGLER: software for accurate, unbiased, and fast measurement and analysis of nanoparticle morphology from transmission electron microscopy (TEM) micrographs*. *Nanoscale*, 2012. **4**(17): p. 5356-5372.
82. Kan, C., et al., *Ultrasonic synthesis and optical properties of Au/Pd bimetallic nanoparticles in ethylene glycol*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003. **36**(13): p. 1609.
83. Mulvaney, P., M. Giersig, and A. Henglein, *Surface chemistry of colloidal gold: deposition of lead and accompanying optical effects*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992. **96**(25): p. 10419-10424.
84. Cai, W., H. Hofmeister, and M. Dubiel, *Importance of lattice contraction in surface plasmon resonance shift for free and embedded silver particles*. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 2001. **13**(2): p. 245-253.
85. Dean, J.A., *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, Editor. 1999: New York. p. 4.80-4.81.
86. Zheng, H.T., et al., *Effect of support on the activity of Pd electrocatalyst for ethanol oxidation*. *Journal of Power Sources*, 2006. **163**(1): p. 371-375.
87. Lee, A.F., et al., *Structural and catalytic properties of novel Au/Pd bimetallic colloid particles: EXAFS, XRD, and acetylene coupling*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995. **99**(16): p. 6096-6102.
88. Chiajen Hsu, C.H., Yaowu Hao, Fuqiang Liu, *Au/Pd core-shell nanoparticles with varied hollow Au cores for enhanced formic acid oxidation*. *Nanoscale Research Letters*, 2013. **8**(113).
89. Zhou, W. and J.Y. Lee, *Highly active core-shell Au@ Pd catalyst for formic acid electrooxidation*. *Electrochemistry Communications*, 2007. **9**(7): p. 1725-1729.
90. Xu, C., et al., *Pd/C promoted by Au for 2-propanol electrooxidation in alkaline media*. *Electrochemistry Communications*, 2008. **10**(2): p. 246-249.
91. Gasparotto, L.H., J.F. Gomes, and G. Tremiliosi-Filho, *Electrochemical Characteristics of Poly (vinyl pyrrolidone)(PVP) and Poly (vinyl alcohol)(PVA) on Single-Crystal Pt Surfaces in Acidic Medium*. *ECS Transactions*, 2012. **43**(1): p. 259-266.
92. Modibedi, R.M., T. Masombuka, and M.K. Mathe, *Carbon supported Pd-Sn and Pd-Ru-Sn nanocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium*. *international journal of hydrogen energy*, 2011. **36**(8): p. 4664-4672.

Referencias Bibliográficas

93. Wang, Y., et al., *Electrocatalysis of gold nanoparticles/layered double hydroxides nanocomposites toward methanol electro-oxidation in alkaline medium*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(12): p. 4045-4049.
94. Bertin, E., et al., *Electrodeposited platinum thin films with preferential (100) orientation: Characterization and electrocatalytic properties for ammonia and formic acid oxidation*. *Journal of Power Sources*, 2013. **225**: p. 323-329.
95. Yongprapat, S., A. Therdthianwong, and S. Therdthianwong, *Au/C catalysts promoted with metal oxides for ethylene glycol electro-oxidation in alkaline solution*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013. **697**: p. 46-52.
96. Grdeń, M., et al., *Electrochemical behaviour of palladium electrode: oxidation, electrodisolution and ionic adsorption*. *Electrochimica Acta*, 2008. **53**(26): p. 7583-7598.
97. Bagchi, J. and S.K. Bhattacharya, *Electrocatalytic activity of binary palladium ruthenium anode catalyst on Ni-support for ethanol alkaline fuel cells*. *Transition Metal Chemistry*, 2007. **32**(1): p. 47-55.
98. Zhang, F., D. Zhou, and M. Zhou, *Ethanol electrooxidation on Pd/C nanoparticles in alkaline media*. *Journal of Energy Chemistry*, 2016. **25**(1): p. 71-76.
99. Tripković, A., K.D. Popović, and J. Lović, *The influence of the oxygen-containing species on the electro-oxidation of the C 1-C 4 alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solution*. *Electrochimica Acta*, 2001. **46**(20): p. 3163-3173.
100. Wang, D., et al., *Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts*. *Nature materials*, 2013. **12**(1): p. 81-87.
101. T. Iwasita, F.C.N., *In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces* *Progress in Surface Science*, 1997. **55**(4): p. 271-340.
102. Stamenkovic, V., et al., *Temperature-induced deposition method for anchoring metallic nanoparticles onto reflective substrates for in situ electrochemical infrared spectroscopy*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(46): p. 17915-17920.
103. Iwasita, T. and F. Nart, *In situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy: a tool to characterize the metal-electrolyte interface at a molecular level*. *Advances in electrochemical science and engineering*, 1995. **4**: p. 123.
104. Tremiliosi-Filho, G., et al., *Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998. **444**(1): p. 31-39.
105. Miyake, H., et al., *Formic acid electrooxidation on Pd in acidic solutions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008. **10**(25): p. 3662-3669.
106. Fang, X., et al., *An in situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution*. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(5): p. 1375-1378.
107. Socrates, G., *Infrared characteristic group frequencies, Tables and charts*. *Journal of the American Chemical Society*, 1995. **117**(5): p. 1671-1671.
108. De Lima, R. and H. Varela, *Catalytic oxidation of ethanol on gold electrode in alkaline media*. *Gold Bulletin*, 2008. **41**(1): p. 15-22.
109. Beltowska-Brzezinska, M., T. Łuczak, and R. Holze, *Electrocatalytic oxidation of mono- and polyhydric alcohols on gold and platinum*. *Journal of applied electrochemistry*, 1997. **27**(9): p. 999-1011.
110. Cataldo, F., et al., *Determination of the Integrated molar absorptivity and molar extinction coefficient of hydrogenated fullerenes*. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2013. **21**(5): p. 417-428.
111. Chang, S.C., Y. Ho, and M.J. Weaver, *Applications of real-time FTIR spectroscopy to the elucidation of complex electroorganic pathways: electrooxidation of ethylene glycol on gold, platinum, and nickel in alkaline solution*. *Journal of the American Chemical Society*, 1991. **113**(25): p. 9506-9513.
112. Blizanac, B.B., et al., *Surface electrochemistry of CO on reconstructed gold single crystal surfaces studied by infrared reflection absorption spectroscopy and rotating disk electrode*. *Journal of the American Chemical Society*, 2004. **126**(32): p. 10130-10141.
113. Tateishi, N., et al., *Electrocatalytic properties of ultrafine gold particles towards oxidation of acetaldehyde and ethanol*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1993. **352**(1-2): p. 243-252.
114. *Scheme of the reaction mechanism Langmuir-Hinshelwood (LH) and Eley-Rideal (ER)*. 2016 [cited 2016 August 2016]; Available from: <http://www.if.tugraz.at/Surface/Adsorption%20and%20Desorption%20Kinetics/AdsDesKin5.html>.

ANEXOS

ANEXO A: CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS DE ESTE TRABAJO DE TESIS

Participaciones en Congresos:

- José Ruiz M., Juan C. Morales G. & Violeta Chávarri M. (octubre del 2014). Preparación y evaluación de materiales electrocatalíticos para su uso en celdas de combustible. En M. Ceroni (Presidencia), 31° CLAQ-2014, XXVII CPQ. Congreso llevado a cabo en Lima, Perú.
- José Ruiz M., V. H. Chávarri, P. Ocón Esteban & Juan C. Morales G. (mayo del 2015). Study of the Supported Catalysts Core-Shell Type of Gold and Palladium. En P. Kohl (Presidencia), 227th ECS Meeting. Congreso llevado a cabo en Chicago, Illinois, USA.
- Juan C. Morales G., Stephen Rodríguez R., Piero Medina L. & José Ruiz M. (marzo 2016). Estudio comparativo de la electrooxidación de etanol en medio alcalino sobre nanopartículas de Au-Pd, Au-Pt y Pt-Pd soportadas en carbón Vulcan. En C. León (Presidencia), XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE). Congreso llevado a cabo en Cariari, Costa Rica.