



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD SALTILLO

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y
ENERGÍA**

**Síntesis y Evaluación de Electrocatalizadores Pd-M/C, Pd-M/MWCNT (M=
Fe₃O₄, Au y CeO₂) y Pd-Fe₃O₄/G para la Reacción de Oxidación de Ácido
Fórmico en Medio Ácido y Alcalino**

Tesis que presenta:

Q. Perla Cecilia Meléndez González

Para Obtener el Grado de:

Maestro en Ciencias

En

Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía

Directores de tesis:

Dr. Francisco Javier Rodríguez Varela,

Dra. Diana Morales Acosta.

Ramos Arizpe, Coahuila

Diciembre 2015

"No le temo al instante: lo venero, me apasiona, me deslumbra, me reta"

Ángeles Mastretta

Dedicatoria

Con infinito amor dedico esta tesis a mi familia.

Mis padres: Mary y Francisco.

Mis hermanos: Rolando, Paco y Toño.

Me han ayudado a ser todo lo que soy, a pesar de las adversidades me enseñaron a salir adelante, son lo más valioso de mi vida. ¡LOS AMO!

Al motivo de mi sonrisa mis sobrinos:

Danna, Job, Abraham, Emireth, Vicky, Beto y Yare.

Agradecimientos

A Dios por darme la fuerza durante todo este tiempo, por acomodar cada detalle y hacer de esto un plan perfecto.

Deseo agradecer sinceramente a mis directores de tesis al Dr. Javier Rodríguez Varela: Por compartir conmigo de sus conocimientos, sobre todo por su paciencia y dedicación. Muchas gracias por dejarme ser parte de este proyecto. La Dra. Diana Morales Acosta por su apoyo, paciencia, tiempo, asesorías, dedicación, amistad y optimismo.

De una manera especial a mis compañeros de laboratorio Team-Varela: Wilian Pech, por cada una de sus enseñanzas, tiempo, asesorías y amistad, a Nora Sánchez Padilla gracias por toda tu ayuda y apoyo infinito, a Anna y Adriana por todo el apoyo y los ánimos, a Jesús y a Juan Carlos. Gracias a todos por hacer de este trabajo aún más divertido.

A mis compañeros de generación por los ratos de estrés y desestrés: Charly, Deni, Mayra, Maria Luisa, Nelson, Yesi, Goyo y Luis, porque también fueron parte de esto.

A Eduardo Moreno Ramos de todo corazón muchas gracias por todo tu amor, apoyo infinito, y por estar en cada momento.

Agradezco a CINVESTAV Saltillo y personal por brindarme las facilidades para realizar este trabajo. A la UNT, en especial al Dr. Sundeep Mukherjee y su equipo.

Sin olvidar a mis amigos: Aramis, Nadia, y Gabriel, quiero agradecerles por su comprensión, apoyo, cariño, amor, por ser optimistas, por aguantarme tanto y sobre todo por creer siempre en mí. A David, que estuviste en cada paso que di en este proyecto, y sigues aquí.

Agradezco al CONACYT por el apoyo económico brindado esencial para el desarrollo de esta tesis.

Finalmente, a todas las personas que compartieron conmigo de sus conocimientos para concluir esta tesis. ¡Gracias totales!

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	I
ABSTRACT.....	II
INTRODUCCIÓN.....	III
JUSTIFICACIÓN.....	IV
OBJETIVOS.....	V
ANTECEDENTES.....	23
METODOLOGÍA.....	35
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
CONCLUSIONES.....	86
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	21
1.1 Breve descripción de celdas de combustible tipo PEMFC	21
1.2 Antecedentes de las celdas tipo PEMFC	22
1.3 Clasificación de las celdas de combustible	23
1.4 Descripción de las celdas DFAFC.....	24
1.4.1 Reacciones electroquímicas en celdas DFAFC	24
1.4.2 Mecanismo de la ROAF en medio ácido	25
1.4.3 Mecanismo de la ROAF en medio alcalino	26
1.5 Electrocatalizadores para la ROAF a base de Pd	27
1.6 Materiales carbonosos como soportes	29
1.6.1 Vulcan XC-72	29
1.6.2 Nanotubos de carbono de pared múltiple	30
1.6.3 Grafeno	30
1.7 Método impregnación-reducción	31
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA	33
2.1 Reactivos y equipo utilizado	33
2.2 Síntesis de electrocatalizadores soportados	33
2.3 Caracterización fisicoquímica	34
2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)	34
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	35
2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)	35
2.3.4 Análisis por espectroscopia Raman	35
2.4 Caracterización electroquímica	36
2.4.1 Montaje para pruebas electroquímicas.....	36
2.4.2 Preparación de tintas catalíticas y electrodos de trabajo	36
2.4.3 Voltamperometría cíclica	36
2.4.4 Evaluación de la actividad catalítica para la ROAF	38
2.4.5 CO-stripping.....	39
CAPÍTULO 3 EVALUACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES DE Pd SOPORTADOS EN VULCAN XC-72	40
3.1 Caracterización fisicoquímica	40
3.1.1 Difracción de rayos X	40
3.1.2 Composición química de los electrocatalizadores	43

3.1.3 Análisis por MET	44
3.2 Caracterización electroquímica en medio ácido.....	45
3.2.1 Evaluación de actividad catalítica para la ROAF	47
3.2.2 Pruebas de CO Stripping.....	53
3.3 Caracterización electroquímica en medio alcalino.....	54
3.3.1 Evaluación de la actividad catalítica para la ROAF	56
3.4 Conclusiones	62
CAPÍTULO 4 EVALUACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES SOPORTADOS EN MWCNT.....	63
4.1 Caracterización fisicoquímica.....	63
4.1.1 Difracción de rayos X.....	63
4.1.2 Composición química de los electrocatalizadores	64
4.1.3 Análisis por espectroscopía Raman	65
4.1.4 Análisis por MET	66
4.2 Caracterización electroquímica en medio ácido.....	67
4.2.1 Evaluación de actividad catalítica para la ROAF	69
4.3 Caracterización electroquímica en medio alcalino.....	71
4.3.1 Evaluación de la actividad catalítica para la ROAF	72
4.4 Conclusiones	74 Error! Bookmark not defined.
CAPÍTULO 5 EVALUACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES SOPORTADOS EN GRAFENO	75
5.1 Caracterización fisicoquímica.....	75
5.1.1 Difracción de rayos X.....	75
5.1.2 Composición química de los electrocatalizadores	76
5.1.3 Análisis por espectroscopia Raman	77
5.2 Caracterización electroquímica en medio ácido.....	78
5.2.1 Evaluación de actividad catalítica para la ROAF	79
5.3 Caracterización electroquímica en medio alcalino.....	80
5.3.1 Evaluación de actividad catalítica para la ROAF	81
5.4 Conclusiones	83
CONCLUSIONES GENERALES	84
BIBLIOGRAFÍA	86

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 3

Tabla 3.1 Tamaños de cristalita y composición química de los electrocatalizadores soportados en Vulcan.	43
Tabla 3.2 Valores de ECSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) los electrocatalizadores en medio ácido.	47
Tabla 3.3 Parámetros electroquímicos de la ROAF en Pd/C y el sistema Pd- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$	50
Tabla 3.4 Parámetros electroquímicos de la ROAF en el sistema Pd- CeO_2/C	51
Tabla 3.5 Parámetros electroquímicos de la ROAF en el sistema Pd-Au/C.	52
Tabla 3.6 Valores de ECSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) de los electrocatalizadores medio alcalino.	56
Tabla 3.7 Parámetros electroquímicos de la ROAF en Pd/C y el sistema Pd- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$	57
Tabla 3.8 Parámetros electroquímicos de la ROAF en el sistema Pd- CeO_2/C	60
Tabla 3.9 Parámetros electroquímicos de la ROAF en el sistema Pd-Au/C.	61

Capítulo 4

Tabla 4.1 Tamaño de cristalita y composición química de los electrocatalizadores soportados en MWCNT.	65
Tabla 4.2 Valores de ECSA de los electrocatalizadores soportados en MWCNT (medio ácido). ...	68
Tabla 4.3 Parámetros electroquímicos de la ROAF en los electrocatalizadores soportados en MWCNT (medio ácido).	70
Tabla 4.4 Valores de ECSA de los electrocatalizadores soportados en MWCNT (medio alcalino). 72	
Tabla 4.5 Parámetros electroquímicos de la ROAF de los electrocatalizadores soportados en MWCNT (medio alcalino).	73

Capítulo 5

Tabla 5.1 Tamaños de cristalita y composición química.	76
Tabla 5.2 Valores de ECSA de Pd- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$ y Pd/G en medio ácido.	79
Tabla 5.3 Parámetros electroquímicos de la ROAF en Pd/G y Pd- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$	80
Tabla 5.4 Valores de ECSA de Pd/G y Pd- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$ en medio alcalino.	81
Tabla 5.5 Parámetros electroquímicos de la ROAF en Pd/G y Pd- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}$	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1 Esquema de los componentes de celda de combustible PEMFC.....	21
Figura 1.2 Clasificación de celdas de combustible [21].....	24

Capítulo 2

Figura 2.1 Procedimiento experimental para la síntesis de electrocatalizadores Pd-M.	34
Figura 2.2 VC de Pd-Fe ₃ O ₄ /C, en el cual se indican las tres regiones características de este tipo de materiales. v : 20 mV s ⁻¹ . Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M. Atmósfera de N ₂	38

Capítulo 3

Figura 3.1 a) Patrones de difracción de Pd-Fe ₃ O ₄ /C (relación Pd:Fe ₃ O ₄ de 3:1, 2:1, 1:1) y Pd/C, b) ampliación del plano (220) de Pd.....	41
Figura 3.2 a) Patrones de difracción de Pd-CeO ₂ /C (relación Pd:CeO ₂ de 3:1, 2:1, 1:1) y Pd/C, b) ampliación del plano (220) de Pd.....	42
Figura 3.3 a) Patrones de difracción de Pd-Au/C (relación Pd:Au de 3:1, 2:1, 1:1) y Pd/C, b) ampliación del plano (220) de Pd.....	43
Figura 3.4 Imágenes MET a) Pd/C y b) Pd-Fe ₃ O ₄ /C (1:1).....	45
Figura 3.5 VCs de a) Pd/C, b) Sistema Pd-Fe ₃ O ₄ /C, c) Sistema Pd-CeO ₂ /C y d) Sistema Pd-Au/C. Los tres últimos con relaciones Pd:M 1:1, 2:1 y 3:1. v : 20 mV s ⁻¹ . Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M. Atmósfera de N ₂	46
Figura 3.6 VCs de la ROAF en Pd/C. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M conteniendo HCOOH (0.01, 0.1, 0.5 y 1) M. v : 20 mV s ⁻¹ . Atmósfera de N ₂	48
Figura 3.7 VCs de la ROAF del sistema Pd-Fe ₃ O ₄ /C (relación Pd:Fe ₃ O ₄ 1:1, 2:1, 3:1). Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH. a) 0.01, b) 0.1, c) 0.5 y d) 1 M. v : 20 mV s ⁻¹ . Atmósfera de N ₂	49
Figura 3.8 VCs de la ROAF del sistema Pd-CeO ₂ /C (relación Pd:CeO ₂ 1:1, 2:1, 3:1). Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH. a) 0.01, b) 0.1, c) 0.5 y d) 1 M. v : 20 mV s ⁻¹ . Atmósfera de N ₂	51
Figura 3.9 VCs del sistema Pd-Au/C para la ROAF (relación Pd:Au 1:1, 2:1, 3:1). Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH. a) 0.01, b) 0.1, c) 0.5 y d) 1 M. v : 20 mV s ⁻¹ . Atmósfera de N ₂	52
Figura 3.10 CO-stripping en los electrocatalizadores Pd/C y Pd-Fe ₃ O ₄ /C (1:1). Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M. v : 20 mV s ⁻¹ . Atmósfera de N ₂	54
Figura 3.11 VCs de a) Pd/C, b) sistema Pd-Fe ₃ O ₄ /C, c) sistema Pd-CeO ₂ /C y d) Pd-Au/C. Las relaciones atómicas Pd:M: 1:1, 2:1 y 3:1. v : 20 mV s ⁻¹ . Electrolito: KOH 1 M. Atmósfera de N ₂	55
Figura 3.12 VCs de la ROAF en Pd/C. Electrolito: KOH 1 M + (0.01, 0.1, 0.2 y 0.5) M HCOOH. v : 20 mV s ⁻¹ . Atmósfera de N ₂	57

Figura 3.13 VCs de la ROAF en Pd-Fe ₃ O ₄ /C (relación Pd:Fe ₃ O ₄ : 1:1, 2:1, 3:1). Electrolito: KOH 1 M en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH. a) 0.01, b) 0.1, c) 0.2 y d) 0.5 M. ν : 20 mV s ⁻¹ . Atmósfera de N ₂ .	58
Figura 3.14 VCs de la ROAF en Pd-CeO ₂ /C (relación Pd:CeO ₂ 1:1, 2:1, 3:1). Electrolito: KOH 1 M en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH. a) 0.01, b) 0.1, c) 0.2 y d) 0.5 M. ν : 20 mV s ⁻¹ . Atmósfera de N ₂ .	59
Figura 3.15 VCs de la ROAF en Pd-Au/C (relación Pd:Au 1:1, 2:1, 3:1). Electrolito: KOH 1 M en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH. a) 0.01, b) 0.1, c) 0.2 y d) 0.5 M. ν : 20 mV s ⁻¹ . Atmósfera de N ₂ .	61

Capítulo 4

Figura 4.1 a) Patrones de difracción de electrocatalizadores soportados en MWCNT, b) Picos de MWCNT de 10 a 35 ° θ , c) ampliación del plano (200) de Pd	64
Figura 4.2 Espectros Raman de MWCNT, Pd/MCNT y Pd-Fe ₃ O ₄ /MWCNT.	66
Figura 4.3 Imágenes MET a) Pd/MWCNT y b) Pd-Fe ₃ O ₄ /MWCNT.	67
Figura 4.4 VCs de los electrocatalizadores soportados en MWCNT. ν : 20 mV s ⁻¹ . Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M. Atmósfera de N ₂ .	68
Figura 4.5 VCs de los electrocatalizadores soportados en MWCNT (Pd/MWCNT, Pd-Fe ₃ O ₄ /MWCNT, Pd-CeO ₂ /MWCNT y Pd-Au/MWCNT para la ROAF. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH. a) 0.01, b) 0.1, c) 0.5 y d) 1 M. ν : 20 mV s ⁻¹ . Atmósfera N ₂ .	69
Figura 4.6 VCs de la ROAF en los electrocatalizadores soportados en MWCNT. ν : 20 mV s ⁻¹ . Electrolito: KOH 1 M. Atmósfera de N ₂ .	71
Figura 4.7 VCs de la ROAF en los electrocatalizadores soportados en MWCNT. En las diferentes concentraciones de HCOOH a) 0.01, b) 0.1, c) 0.2 y d) 0.5 M Electrolito: KOH 1 M. ν : 20 mV s ⁻¹ . Atmósfera de N ₂ .	72

Capítulo 5

Figura 5.1 a) Patrones de difracción de Pd-Fe ₃ O ₄ /G y Pd/G, b) ampliación del plano (220) de Pd.	76
Figura 5.2 VCs de la ROAF en Pd/G y Pd-Fe ₃ O ₄ /C. ν : 20 mV s ⁻¹ . Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M. Atmósfera de N ₂ .	78
Figura 5.3 VCs de Pd/G y Pd-Fe ₃ O ₄ /G para la ROAF en diferentes concentraciones de HCOOH a) 0.01, b) 0.1, c) 0.5 y d) 1 M. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M. ν : 20 mV s ⁻¹ . Atmósfera de N ₂ .	80
Figura 5.4 VCs de la ROAF en Pd/G y Pd-Fe ₃ O ₄ /C. ν : 20 mV s ⁻¹ . Electrolito: KOH 1 M. Atmósfera de N ₂ .	81
Figura 5.5 VCs de Pd/G y Pd-Fe ₃ O ₄ /G para la ROAF en diferentes concentraciones de HCOOH a) 0.01, b) 0.1, c) 0.2 y d) 0.5 M. Electrolito: KOH 1 M. ν : 20 mV s ⁻¹ . Atmósfera de N ₂ .	82

ABREVIATURAS

CNT	Nanotubos de carbono (Carbon Nanotubes)
DFAFC	Celdas de combustible de consumo directo de ácido fórmico (Direct Formic Acid Fuel Cells)
DMFC	Celdas de combustible de consumo directo de metanol (Direct Methanol Fuel Cells)
DRX	Difracción de rayos X
EDE	Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X
H_{ads/des}	Región de adsorción/desorción de hidrógeno
HCOOH	Ácido fórmico
j_b	Densidad de corriente en el barrido catódico
j_r	Densidad de corriente en el barrido anódico
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple (Multi-Walled Carbon Nanotubes)
OCV	Voltaje de circuito abierto (Open Circuit Voltage)
PEMFC	Celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells)
ROAF	Reacción de oxidación de ácido fórmico
ECSA	Área específica electroquímicamente activa
SHE	Electrodo estándar de hidrógeno (Standar Hydrogen Electrode)
SOFC	Celdas de combustible de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell)
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared simple (Simple-Walled Carbon Nanotubes)
VC	Voltamperometría cíclica
Y	Velocidad de barrido
RRO	Reacción de reducción de oxígeno

RESUMEN

En esta tesis se estudió la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF) utilizando como ánodos electrocatalizadores bimetálicos basados en Pd, del tipo 20 % e.p. Pd-M (catalizador)/80 % e.p. (material soporte), donde M = Fe₃O₄, CeO₂ y Au. Los electrocatalizadores fueron soportados en Vulcan XC-72 (C), nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y grafeno (G). La relación atómica Pd:M de los electrocatalizadores soportados en Vulcan se varió en 1:1, 2:1, 3:1. En el caso de los electrocatalizadores soportados en MWCNT, se sintetizaron materiales Pd-M únicamente con una relación atómica Pd:M de 1:1. Cuando G fue utilizado como soporte, únicamente se sintetizó Pd-Fe₃O₄ (relación atómica 1:1). Los electrocatalizadores fueron obtenidos por el método de impregnación-reducción, empleando NaBH₄ como agente reductor. Para efectos de comparación de la actividad catalítica se sintetizaron los electrocatalizadores Pd/C, Pd/MWCNT y Pd/G.

Las propiedades fisicoquímicas de los materiales (cristalinidad, tamaño de cristalita, morfología y dispersión) se analizaron mediante las técnicas de difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Con este método de síntesis se obtuvieron nanopartículas con tamaño de cristalita de 3 a 6 nm. El análisis químico por EDE arrojó resultados que confirmaron relaciones atómicas similares a las esperadas nominalmente.

La actividad catalítica de los electrocatalizadores para la ROAF se evaluó empleando diferentes concentraciones del combustible (0.01, 0.1, 0.5 y 1 M) en medio ácido (H₂SO₄ 0.5 M) y (0.01, 0.1, 0.2 y 0.5 M) en medio alcalino (KOH 1M).

El electrocatalizador soportado en C que mostró mayor actividad catalítica para la ROAF, en medio ácido, fue Pd-Fe₃O₄/C (1:1) seguido de Pd-Au/C (3:1), Pd-CeO₂/C (3:1) y Pd/C. En medio alcalino, el electrocatalizador más activo fue Pd-Au/C (1:1), seguido de Pd-Fe₃O₄/C (1:1), Pd-CeO₂/C (3:1) y Pd/C.

En cuanto a los electrocatalizadores soportados en MWCNT el que presentó una mayor actividad catalítica en medio ácido fue Pd-Au/MWCNT siendo dos veces más grandes las

densidades de corriente obtenidas en relación a Pd-Fe₃O₄/MWCNT. Sin embargo, este último mostró picos máximos de corriente másica a potenciales más negativos que el material conteniendo Au. El orden de actividad catalítica en medio ácido con este soporte fue: Pd-Au/MWCNT > Pd-Fe₃O₄/MWCNT > Pd-CeO₂/MWCNT > Pd/MWCNT. En medio alcalino el electrocatalizador que mostro una alta densidad de corriente a la mayor concentración (0.5 M) fue Pd-Au/MWCNT.

Por último en el caso de los electrocatalizadores soportados en G, el material Pd/G mostró actividad catalítica para la ROAF en medio ácido, mientras que Pd-Fe₃O₄/G es inactivo en dicho electrolito. Por el contrario en medio alcalino Pd-Fe₃O₄/G entregó mayores densidades de corriente másica que Pd/G al ir aumentando las concentraciones de ácido fórmico.

ABSTRACT

In this thesis the Formic Acid Oxidation Reaction (FAOR) was studied by developing Pd-based bimetallic anode electrocatalysts having a 20 wt. % Pd-M (catalyst)/80 wt. % (support) configuration, where $M = \text{Fe}_3\text{O}_4$, CeO_2 and Au. The electrocatalysts were supported on Vulcan XC-72 (C), multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) and graphene (G). Vulcan-supported electrocatalysts were synthesized with Pd:M ratios of 1:1, 2:1, and 3:1. In the case of the electrocatalysts supported on nanotubes, only Pd-M/MWCNT anodes having 1:1 ratios were synthesized. When graphene was the support, only Pd- Fe_3O_4 /G with 1:1 Pd:M ratio was obtained. The electrocatalysts were synthesized by the impregnation-reduction method, using NaBH_4 as reducing agent. For comparison purposes, monometallic Pd/C, Pd/MWCNT and Pd/G were synthesized as well.

The physicochemical properties of the materials (crystallinity, crystallite size, morphology, dispersion on carbon support) were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS) and Transmission Electron Microscopy (TEM). With the synthesis method implemented in this work, nanoparticles with crystallite size in the range between 3 and 6 nm were obtained. Meanwhile, chemical composition analysis by Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP-MS) and EDS indicated that real Pd:M atomic ratios close to the theoretically expected have been obtained.

The catalytic activity of the electrocatalysts for the FAOR was characterized with the use of several concentrations of the fuel (0.01, 0.1, 0.5 and 1 M) in acid media (0.5 M H_2SO_4) and (0.01, 0.1, 0.2 and 0.5 M) in alkaline media (1M KOH).

Among the Vulcan-supported electrocatalysts, Pd- Fe_3O_4 /C (1:1) showed the highest catalytic activity towards the FAOR in acid electrolyte, followed by Pd-Au/C (3:1), Pd- CeO_2 /C (3:1) and Pd/C. In alkaline media, the most active electrocatalyst was Pd-Au/C (1:1), followed by Pd- Fe_3O_4 (1:1), Pd- CeO_2 /C (3:1) and Pd/C.

In an acid medium, the electrocatalysts supported on MWCNT with higher catalytic activity (in the four concentrations of FA) was Pd-Au/MWCNT, delivering mass current

densities twice as high as those of Pd-Fe₃O₄/MWCNT. Nevertheless, the later presented peak current densities at more negative potentials than the Au-containing anode. For this series of electrocatalysts, the catalytic activity was in the following order: Pd-Au/MWCNT > Pd-Fe₃O₄/MWCNT > Pd-CeO₂/MWCNT > Pd/MWCNT. Meanwhile, in alkaline electrolyte the Pd-Au/MWCNT electrocatalysts showed the highest catalytic activity.

Finally in the case of supported electrocatalysts graphene, Pd/G was the material that showed catalytic activity for FAOR in acid medium, while Pd-Fe₃O₄/G seems to be inactive in such electrolyte with no oxidation peaks in presence of the fuel. On the contrary, in alkaline medium Pd-Fe₃O₄/G has an increased catalytic activity for the reaction, compared to the monometallic.

INTRODUCCIÓN

Uno de los retos más importantes para la ciencia es la generación eficiente de energía teniendo como ejemplo las celdas de combustible, las cuales son dispositivos capaces de generar energía eléctrica a partir de reacciones químicas entre un combustible y oxígeno del aire [1]. Las celdas de combustible se clasifican de acuerdo al electrolito empleado y la temperatura de operación. Cuando el combustible es hidrógeno, el resultado de la reacción global que ocurre en la celda es la generación de energía eléctrica, agua y calor [2]. Por ello, las celdas de combustible son consideradas tecnologías ideales para la obtención eficiente de energía limpia ya que minimizan los contaminantes que dañan el medio ambiente.

En los últimos años se han desarrollado celdas de combustible que se alimentan de líquidos, entre ellos moléculas orgánicas tales como: ácido fórmico, metanol, etanol, etilenglicol, isopropanol, entre otras [3]. El ácido fórmico se ha estudiado en celdas de combustible debido a que presenta ventajas tecnológicas en comparación con las celdas más comunes alimentadas con metanol (celdas DMFC), tales como: i) su alto valor de voltaje de circuito abierto (OCV) (1.480 V) comparado con las celdas DMFC (1.190 V), ii) es un combustible de fácil manejo y menos tóxico que el metanol, iii) si bien la densidad de energía del ácido fórmico ($2,086 \text{ Wh L}^{-1}$) es menor que la del metanol ($4,690 \text{ Wh L}^{-1}$), el primero tiene más energía por unidad de volumen en concentraciones altas [4].

Paladio es el electrocatalizador que ha mostrado un alto desempeño catalítico como ánodo para la ROAF. Sin embargo, se busca que al combinarlo con un co-catalizador se promueva la reacción para producir directamente CO_2 , es decir, evitando la formación de intermediarios como CO. Al mismo tiempo, se pretende que los materiales bimetalicos lleven a cabo la ROAF a más bajos potenciales que el Pd, generando además mayores densidades de corriente. De modo paralelo, se prevé reducir el contenido de Pd en los electrodos ya que es un metal de alto costo, al alearlo con materiales relativamente más baratos. Por lo tanto, se propone desarrollar electrocatalizadores relativamente menos costosos con alta actividad catalítica.

Por tales motivos, el objetivo de este estudio es sintetizar, caracterizar fisicoquímicamente y evaluar electroquímicamente ánodos bimetálicos, donde el segundo metal mejore la actividad catalítica del Pd para la ROAF. De este modo se espera obtener densidades de corriente más altas para la ROAF a potenciales más negativos, con una baja o nula formación de CO y de esta manera evitar la despolarización del electrodo. Además, se busca desarrollar materiales electroquímicamente estables bajo las condiciones de operación de las celdas DFAFC ácidas y alcalinas. Igualmente, en este trabajo se estudia el efecto de utilizar distintos soportes tales como: Vulcan XC-72, nanotubos de carbono y grafeno, en la actividad catalítica de los electrocatalizadores.

Los electrocatalizadores desarrollados en este trabajo son del tipo Pd-M/C (donde M = Fe₃O₄, CeO₂ y Au). Con una relación en peso Pd-M:soporte de 20:80 (% e.p.). La relación atómica de los co-catalizadores Pd:M fue variada en 1:1, 2:1, 3:1. Los resultados obtenidos indican que los co-catalizadores ayudan a mejorar el desempeño catalítico del Pd, incrementando la densidad de corriente generada durante la ROAF, disminuyendo el potencial de inicio de la reacción y evitando la despolarización del electrodo. En resumen, la actividad másica (considerando la cantidad de Pd en cada material) de los electrocatalizadores bimetálicos es mayor en comparación con el monometálico en los diferentes soportes.

JUSTIFICACIÓN

Las celdas de combustible tienen el potencial de revolucionar el modo en el que producimos y usamos la energía, ya que representan una alternativa limpia y eficiente para cubrir las necesidades energéticas de la sociedad actual. Recientemente se ha reportado que las celdas DFAFC tienen considerables ventajas tecnológicas con respecto a las celdas DMFC en aplicaciones de energía portátiles, sobre todo en dispositivos electrónicos (laptops, celulares, cámaras de video) [5].

Un problema a resolver es la lenta cinética de la ROAF, por lo que se busca aumentar la actividad catalítica a fin de llevar a cabo la reacción a potenciales más negativos, generando altas densidades de corriente. Del mismo modo, se propone mejorar la estabilidad y durabilidad de los catalizadores para ánodos. Estas propiedades pueden verse afectadas debido a que durante la ROAF se forman intermediarios de reacción (por ejemplo CO) que son adsorbidos en la superficie del catalizador, disminuyendo su actividad catalítica. Es por ello que se busca desarrollar electrocatalizadores más tolerantes a los intermediarios, de tal manera que conserven un alto desempeño para la ROAF.

Una de las alternativas para solucionar esta problemática es combinar un catalizador como el Pd, con buena actividad catalítica para la ROAF, con co-catalizadores que proporcionen las características antes mencionadas. Además de mejorar la actividad catalítica del Pd, se busca desarrollar materiales que disminuyan el contenido de este metal en los electrodos y por otra parte hacerlo más costeable; es decir utilizar co-catalizadores relativamente más baratos.

Uno de los co-catalizadores que ha mostrado propiedades para mejorar la actividad catalítica es Fe_3O_4 , un óxido de hierro muy económico, para la oxidación de moléculas orgánicas [6]. Al combinarlo con Pd se espera que las densidades de corriente sean más altas a potenciales más negativos comparándolo con Pd solo. Sin embargo no hay reportes de Pd- Fe_3O_4 para la electro-oxidación de ácido fórmico. Otros de los co-catalizadores que ha sido estudiando es el CeO_2 , una tierra rara que al ser combinada con Pd proporciona especies oxigenadas durante la reacción de oxidación que mejoran la actividad catalítica para la ROAF [7].

Por otro lado, el Au es un co-catalizador que promueve la ROAF con relativamente baja formación de intermediarios debido al efecto sinérgico con el Pd [8]. Se ha demostrado que la adición de un co-catalizador aumenta la actividad catalítica para la ROAF por las características tales como modificación de la energía de adsorción y selectividad, dependiendo de la naturaleza, estructura y composición de aquellos. Además de que generan altas densidades de corriente a potenciales más negativos [9].

Por estas razones el objetivo de este trabajo es sintetizar electrocatalizadores basados en Pd utilizando co-catalizadores como Fe_3O_4 , CeO_2 y Au en diferentes soportes (C, MWCNT y G) que mejoren la actividad catalítica del Pd para la electro-oxidación de ácido fórmico entregando mayores densidades de corriente a potenciales más negativos en medio ácido y alcalino.

HIPÓTESIS

La síntesis de electrocatalizadores por el método de impregnación-reducción permitirá obtener nanoestructuras de manera más rápida. Los materiales tendrán tamaño promedio de partícula menor a 10 nm y una dispersión homogénea sobre el soporte. Los electrocatalizadores bimetalicos propuestos tendrán una mayor actividad catalítica para la ROAF que Pd/C. El uso de óxidos metálicos de bajo costo como co-catalizadores promoverá la ROAF a bajos potenciales previniendo la formación de CO, haciendo más estable al electrocatalizador bajo las condiciones de operación de celdas DFAFC.

OBJETIVOS

General

Sintetizar y evaluar la actividad catalítica de electrocatalizadores bimetalicos basados en Pd, soportados en Vulcan, MWCNT y Grafeno como ánodos para la ROAF en medio ácido y alcalino.

Específicos

- Sintetizar electrocatalizadores bimetalicos tipo 20% Pd-M/C, 20% Pd-M/MWCNT (donde M = Fe₃O₄, CeO₂ y Au) y Pd-Fe₃O₄/G por el método de impregnación-reducción.
- Evaluar el efecto de variar la relación Pd:M (1:1, 2:1, 3:1) de los electrocatalizadores soportados en Vulcan en la actividad catalítica para la ROAF.
- Caracterizar fisicoquímicamente los electrocatalizadores con técnicas tales como DRX, EDE, MET.
- Evaluar la actividad electrocatalítica de los electrocatalizadores como ánodos para la ROAF en medio ácido y alcalino, mediante técnicas de VC y CO-stripping.
- Evaluar el efecto del soporte en la actividad catalítica de los materiales.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Breve descripción de celdas de combustible tipo PEMFC

El uso excesivo de combustibles fósiles y la alta demanda energética mundial, han originado la necesidad de buscar nuevas fuentes alternas para la producción de energía eléctrica de manera más eficiente y amigable con el medio ambiente. De acuerdo a las investigaciones realizadas, una de las tecnologías más prometedoras que será utilizada en un futuro cercano son las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFC) [10]. Se trata de dispositivos electroquímicos que producen energía eléctrica reduciendo las emisiones de contaminantes. En la Figura 1.1 se muestra un esquema correspondiente a los componentes de la celda de combustible de hidrógeno, donde se observa cada uno de los elementos que la conforman.

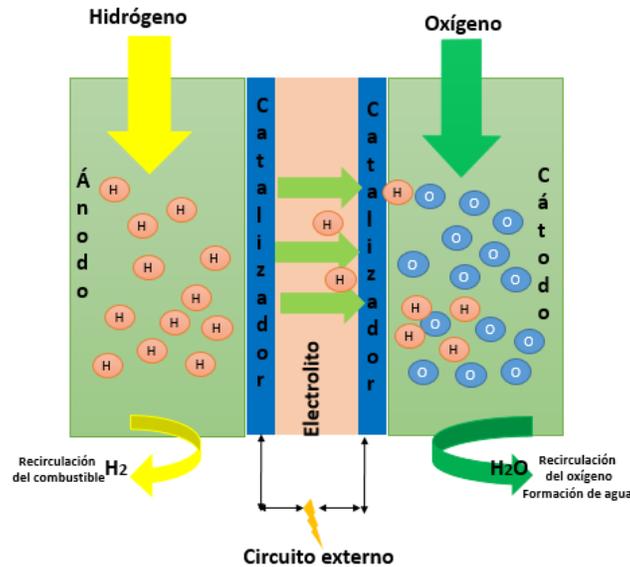


Figura 1.1 Esquema de los componentes de celda de combustible PEMFC.

Una celda de combustible está conformada fundamentalmente por tres elementos: i) el ánodo, donde ocurre la reacción de oxidación del combustible, ii) el cátodo, donde se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y iii) el electrolito, donde se transporta la carga debido al movimiento de los iones (Fig.1.1) [11]. Tal como se observa en la Figura 1.1, cada electrodo contiene un electrocatalizador que cumple la función de acelerar la cinética de las reacciones correspondientes de oxidación y reducción, participando activamente en la transferencia de electrones de y hacia la interfaz membrana-electrodo [12].

1.2 Antecedentes de las celdas tipo PEMFC

En 1839, Sir Wiliam Robert Grove construyó la primera celda de combustible. A partir de sus experimentos en electrólisis (el uso de electricidad para disociar agua en hidrógeno y oxígeno) propuso desarrollar un dispositivo que realizara el proceso inverso y generar electricidad a partir de la reacción de oxígeno con hidrógeno [13].

El 1889 se introdujo el término de celda de combustible por los químicos Ludwing Mond y Charles Langer, quienes construyeron el primer dispositivo práctico que utilizaba aire y gas industrial de carbón [14]. A finales del siglo 19 el interés en estos dispositivos comenzó a disminuir, debido principalmente a los obstáculos de comercialización de la tecnología y al desarrollo que las máquinas de combustión interna.

En 1960, científicos de General Electric innovaron el diseño de una celda de combustible utilizando una membrana de poliestireno sulfonada como primera membrana de intercambio protónico [15]. Tales dispositivos fueron utilizados en el programa Gemini de la NASA como fuente de energía en las misiones espaciales; sin embargo, tuvieron un tiempo de vida corto ya que presentaban baja conductividad iónica, así como baja estabilidad química y mecánica [16].

Tiempo después, se desarrollaron las membranas de Nafion® a mediados de los 70s, hasta el momento las únicas que han demostrado tener durabilidad y alto desempeño en

aplicaciones de celdas de combustible, ya que presentan una alta conductividad protónica y excelentes estabilidades electroquímica, térmica, y mecánica [17].

A principios de 1990, las compañías Ballard y Daimler Benz desarrollaron un stack de celdas de combustible conectadas en serie de 1 kW de potencia. Ello permitió a Ballard implementar la tecnología como fuente de potencia en autobuses y a la compañía Perry desarrollar el primer automóvil con celdas PEMFC [18].

Para finales del siglo XX, compañías como Daimler-Chrysler, Ford, Honda, Toyota y Ballard construyeron y demostraron el funcionamiento de automóviles con celdas PEMFC, provocando con esto, el nacimiento de una nueva industria automotriz [19]. En los últimos años, se ha implementado este tipo de celdas en Europa para generar energía en hospitales y escuelas [20].

A pesar de los avances y ventajas de las celdas de combustible, hoy en día hay diversos factores que aún limitan su aplicación comercial a mayor escala, como son la cinética lenta y compleja de las reacciones, la disponibilidad y almacenamiento de hidrógeno; así como el elevado costo de los materiales utilizados. En un futuro, con el desarrollo de la investigación, se estima que esta tecnología podrá ser comercializada y distribuida masivamente.

1.3 Clasificación de las celdas de combustible

Existen diferentes tipos de celdas de combustible que se clasifican de acuerdo al electrolito empleado (Figura 1.2). Las más comunes son las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), las de ácido fosfórico (PAFC), las alcalinas (AFC), de carbonatos fundidos (MCFC) y las PEMFC.

Como una variación de estas últimas, se han desarrollado las celdas directas de consumo de alcohol (DAFC). A su vez, una derivación de estas últimas son las celdas que utilizan ácido fórmico como combustible, denominadas celdas de combustible directas de ácido fórmico (DFAFC).

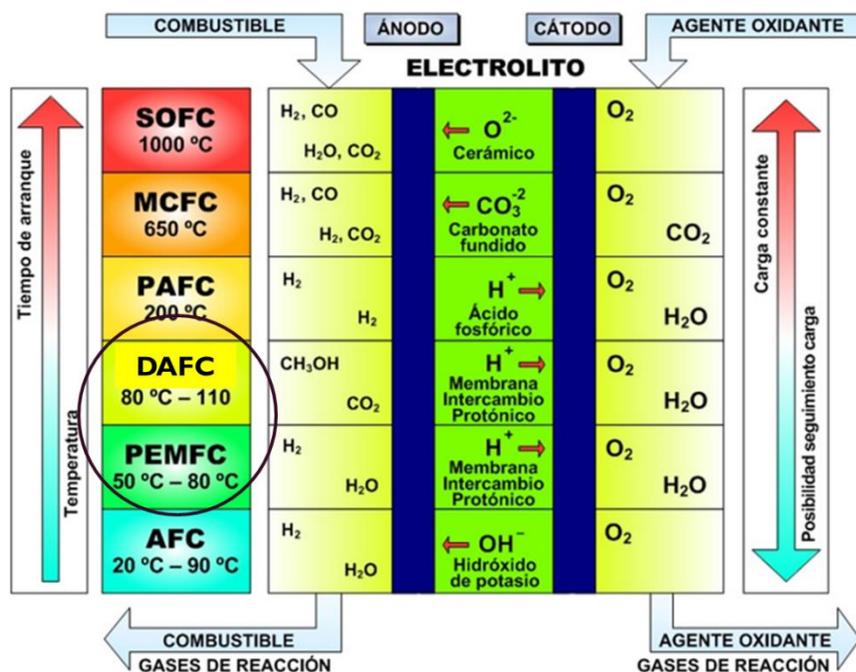


Figura 1.2 Clasificación de celdas de combustible [21].

1.4 Descripción de las celdas DFAFC

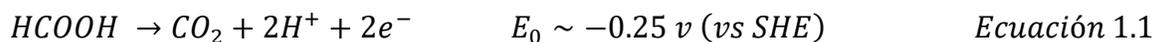
La oxidación electroquímica de moléculas orgánicas pequeñas -como alcoholes- o bien en este caso el ácido fórmico, ha sido estudiada por diversos grupos a nivel internacional debido a su potencial como combustible en sistemas de conversión de energía. Las razones principales son: i) posee baja toxicidad, ii) es de fácil almacenamiento y manipulación, iii) tiene una alta densidad de energía en comparación con el metanol. Por otro lado, se ha reportado que su mecanismo de reacción de oxidación es relativamente sencillo ya que posee una estructura molecular simple. Ello tendría como resultado la generación de altas densidades de potencia de una celda DFAFC, empleando los catalizadores adecuados [22].

1.4.1 Reacciones electroquímicas en celdas DFAFC

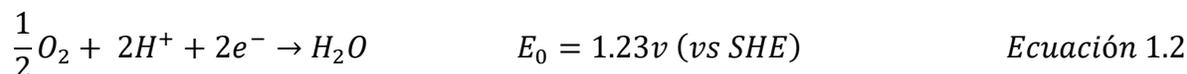
Durante la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF) se liberan dos electrones por molécula de combustible en el ánodo, en una reacción con un potencial termodinámico estándar de -0.25 V. Mientras tanto, en el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO), a través de una reacción de 4 electrones con un potencial termodinámico

estándar de 1.23 V. Las reacciones anódica, catódica y global que tienen lugar en una celda DFAFC se muestran a continuación:

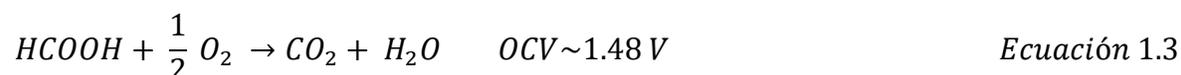
Ánodo:



Cátodo:



Reacción global:

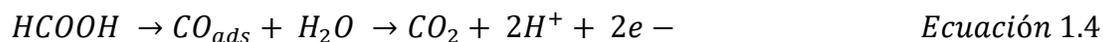


1.4.2 Mecanismo de la ROAF en medio ácido

El mecanismo de electro-oxidación del ácido fórmico sobre Pt puede producirse principalmente por dos rutas:

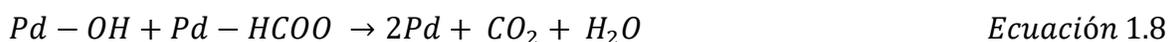
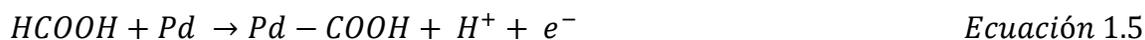
La primera, una vía directa de deshidrogenación de la molécula para generar CO₂ sin reacciones intermedias (vía 1), expresada en la ecuación (1.1). La segunda, una reacción donde se produce CO adsorbido (CO_{ads}) como intermediario de reacción, que a su vez se oxida para formar CO₂, indicada en la ecuación 1.4 [23].

Vía 2:



En las DFAFCs, la vía 1 es la deseada para mejorar su eficiencia y evitar la presencia de CO_{ads} que puede despolarizar al catalizador en el ánodo. Por lo tanto, la selección de los catalizadores para los ánodos es fundamental para la oxidación del combustible a través de dicho mecanismo [24].

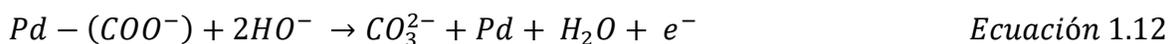
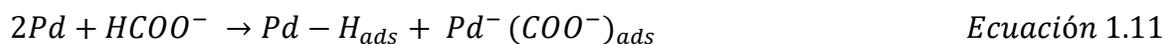
Estudios previos muestran la electro-oxidación de ácido fórmico sobre Pd a potenciales bajos principalmente mediante la vía 1 [25]. Las reacciones se muestran a continuación:



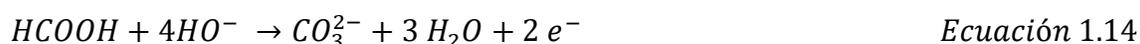
A potenciales bajos, la oxidación de ácido fórmico es mediante las ecuaciones 1.5 y 1.6. La etapa determinante es la reacción en la ecuación 1.5, ya que se transfiere el primer electrón [26].

1.4.3 Mecanismo de la ROAF en medio alcalino

Guangzhi Hu y col., han reportado el mecanismo de reacción que ocurre sobre catalizadores Pd/C en medio alcalino según las siguientes reacciones [27]:



Reacción global:



En una primera etapa la molécula de ácido fórmico es deshidrogenada para generar el ion formiato y agua (ecuación 1.9). Las especies OH⁻ adsorbidas sobre el Pd promueven la transferencia del primer electrón (ecuación 1.10). La adsorción del ion formiato ocurre en

dos sitios de Pd generándose en un sitio la adsorción del protón y en el otro el ión carboxilato (ecuación 1.11). El carboxilato reacciona con la especie OH^- para formar carbonatos, liberando un sitio de Pd para la reacción. Además, se forma agua y tiene lugar la transferencia del segundo electrón (ecuación 1.12). Esta ecuación es la etapa determinante de la reacción.

En la reacción global de la electro-oxidación de ácido fórmico se generan carbonatos y agua. A diferencia del mecanismo de reacción en medio ácido el CO no se forma como intermediario.

1.5 Electrocatalizadores para la ROAF a base de Pd

Estudios recientes han demostrado que electrocatalizadores Pd/C tienen una mayor actividad catalítica para la ROAF que el Pt/C [28]. En parte, esta alta actividad se atribuye a que Pd/C es un metal con alta capacidad para catalizar la oxidación de CO y de algunos hidrocarburos [29].

Rice y col. desarrollaron catalizadores basados en Pt aleándolo con Pd y Ru por el método de deposición química para su aplicación en una celda DFAFC. La celda conformada con un ánodo de Pt-Pd mostró un OCV de 0.91 V, superior a los valores alcanzados por Pt-Ru y Pt (0.59 V y 0.71 V, respectivamente). Los autores concluyeron que la adición de Pd para formar un catalizador Pt-Pd mejora la actividad catalítica para la ROAF al promover la electro-oxidación vía directa [30].

Al-Akraa y col. reportaron un mejoramiento en la cinética catalítica de la ROAF en medio ácido para electrocatalizadores Pd@Pt/C tipo core-shell sintetizados por electrodeposición. Los resultados obtenidos fueron comparados con Pt/C y Pd/C. En términos de corriente el electrocatalizador Pd@Pt/C generó el doble del valor alcanzado para Pd/C. Además, de un menor potencial de inicio de reacción en comparación con Pt/C. La mejora en la actividad catalítica de Pd@Pt/C fue atribuida a un incremento en el área específica y/o una modificación en las propiedades electrónicas o bien en la orientación cristalográfica de las nanopartículas de Pd. [31].

Sin embargo, con el fin de mejorar el desempeño de catalizadores monometálicos, se ha propuesto el desarrollo de bimetálicos tales como: Pd-Pb/C [32], Pd-Pt/C [33], Pd-Co/C [34], Pd-Ir/C [22], Pd-Fe/C [35], Pd-Ni/C [36], Pd-Cr/C [9], Pd-Au/C [37], Pd-TiO₂/C [38], Pd-MoO_x/C [39]. Hasta ahora la explicación del incremento en la actividad catalítica de ánodos bimetálicos, en relación a Pd, se basa en dos teorías: i) se considera que el segundo metal presente en el electrocatalizador aumenta la capacidad de formación de especies OH, que promueven la oxidación de CO adsorbido en los sitios activos del electrodo a potenciales más negativos (mecanismo bifuncional) y ii) la cinética de reacción se vuelve más rápida, generando densidades de corriente más altas a potenciales más negativos, debido a un efecto que hace que se modifique la energía de adsorción de la molécula orgánica en los sitios de Pd (el efecto del ligante) [39]. Es decir, éste último es un efecto electrónico, ya que la adición de un elemento de aleación da lugar a la modificación de las propiedades atómicas del Pd incrementando las vacancias en el orbital d [40].

Entre los diversos materiales bimetálicos, Pd-Au ha mostrado una alta actividad para la ROAF. Suo y Ming reportaron la síntesis de materiales Pd-Au/C por co-deposición. Los resultados obtenidos indicaron que la aleación actúa con un mejor desempeño catalítico que el Pd/C para la ROAF, además de que es más tolerante a las especies que se pueden llegar a adsorber durante la reacción, como el CO [41].

Por otro lado, los óxidos de tierras raras presentan características que los hacen interesantes para estudios catalíticos debido a su configuración electrónica. Uno de los óxidos más estudiados en aplicaciones de ánodos para celdas de combustible es el óxido de cerio (CeO₂), que tiene una estructura cristalina tipo fluorita. Recientemente Feng y col. desarrollaron catalizadores tipo Pd-CeO_x/C para la oxidación de ácido fórmico en medio ácido. Comparándolo con Pd/C, obtuvieron como resultado que la presencia de CeO₂ incrementa la actividad catalítica para la ROAF, entregando una mayor densidad de corriente, lo que sugiere que disminuye el efecto de envenenamiento por CO. Los resultados indicaron que al añadir óxidos metálicos al Pd, se puede mejorar su actividad catalítica a través de la interacción sinérgica entre ambos elementos [42].

Hasta donde se ha podido revisar la literatura científica, en el presente proyecto de tesis se han sintetizado por primera vez electrocatalizadores tipo Pd-Fe₃O₄/C, para ser evaluados

como ánodos para la ROAF. Sin embargo ya se ha reportado la síntesis y evaluación de Pt-Fe₃O₄/MWCNT para reacciones como la oxidación de moléculas orgánicas como el etanol, teniendo como resultado desempeños superiores que en el caso de Pt solo [6]. Es por ello el interés de combinar Pd con este óxido de hierro.

1.6 Materiales carbonosos como soportes

Las características atractivas de alta conductividad eléctrica, estabilidad química y bajo costo han dado lugar a la aplicación de materiales carbonosos de gran área específica como soportes para catalizadores de celdas de combustible [43].

1.6.1 Vulcan XC-72

El material soporte más comúnmente utilizado es el Vulcan XC-72, está formado por una agregación de partículas de carbón con un tamaño promedio entre 30 y 60 nm. El Vulcan tiene un área específica de aproximadamente 250 m² g⁻¹ [44]. Sin embargo, una de sus desventajas es la presencia de microporos en su estructura. Las nanopartículas metálicas se depositan al interior de dichos microporos, lo que limita su participación en la reacción electroquímica debido a la dificultad de acceso de los reactivos [45]. El resultado es una menor actividad catalítica del material. Por otro lado, estudios recientes han demostrado que el Vulcan presenta una tendencia a oxidarse en medio ácido, lo que conlleva a un bajo desempeño catalítico y una pérdida de eficiencia de las celdas de combustible [46].

Zhu y col., reportaron la síntesis de Pd sobre Vulcan a baja temperatura por el método de acomplejamiento con EDTA seguido de una reducción con NaBH₄ y tratamientos térmicos. Obtuvieron nanopartículas de entre 3.3 y 9.2 nm. Demostraron que las nanopartículas tienen una dispersión uniforme y buena distribución de tamaño de partícula en el soporte. Además, presentaron una alta actividad catalítica para la electro-oxidación de ácido fórmico en términos de densidad de corriente y estabilidad por pruebas de cronoamperometría, debido a la dispersión y distribución de las partículas en el soporte [47].

1.6.2 Nanotubos de carbono de pared múltiple

Uno de los materiales más investigados en la actualidad son los CNT, debido a la combinación única de sus propiedades mecánicas y eléctricas, asociadas con su relación de aspecto (longitud/diámetro) [48]. Los CNT son estructuras cilíndricas formadas a partir de redes o capas de carbón hexagonal y son clasificados como nanotubos de carbón de pared simple (SWCNT) y múltiple (MWCNT). Los MWCNT pueden exhibir un alto grado de uniformidad en su diámetro interno y una amplia distribución en el tamaño de poro, en el rango de microporos y nanoporos [49]. Una de las ventajas respecto al Vulcan es que tienen mayor resistencia a ácidos y bases fuertes.

Morales y col., han evaluado catalizadores Pd/MWCNT y Pd-Co/MWCNT, comparando su actividad catalítica para la ROAF con el material Pd/Vulcan en medio ácido. Los resultados del estudio han indicado una mayor actividad catalítica en el siguiente orden (en términos de densidad de corriente máxima): Pd-Co/MWCNT (107 mA cm^{-2}) > Pd/MWCNT (35.6 mA cm^{-2}) > Pd/Vulcan (24.8 mA cm^{-2}). Es decir, el catalizador Pd-Co/MWCNT resultó del orden de cuatro veces más activo para la ROAF, lo que fue atribuido al uso de MWCNT como soporte y a una buena dispersión de las partículas metálicas sobre éstos [28].

Morgan y col., evaluaron Pd/MWCNT para la oxidación de ácido fórmico sintetizado por reducción con NaBH_4 y los resultados fueron comparados con Pd/C comercial. El Pd/MWCNT mostró una mejora de 120% al generar 0.18 mA cm^{-2} a 0.3 V vs RHE , comparada con 0.082 mA cm^{-2} del Pd/C. Además, presentó una mayor estabilidad en pruebas de cronoamperometría de 12 h, atribuida a las propiedades eléctricas del soporte, las cuales dependen del método de síntesis y tratamientos previos [50].

1.6.3 Grafeno

El grafeno es uno de los materiales de carbono que recientemente se han propuesto como soporte en celdas de combustible. Su estructura consiste en una sola capa de átomos de carbón empaquetados en una estructura hexagonal de dos dimensiones [43]. Tiene propiedades mecánicas únicas, alta conductividad eléctrica, gran área específica ($\sim 2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), estabilidad térmica y durabilidad [51]. Por ello, este material es considerado un soporte con mucho potencial para catalizadores.

Zhang y col. han comparado la actividad catalítica para la electro-oxidación de ácido fórmico del electrocatalizador Pd/G sintetizado por reducción química utilizando ácido fórmico como agente reductor, con la de Pd/C comercial. Reportaron que al utilizar grafeno como soporte se obtienen densidades de corriente más altas, además de una alta estabilidad en pruebas de cronoamperometría por 50 min. La mejora en la actividad catalítica se atribuyó al efecto sinérgico de Pd distribuido uniformemente en las hojas de grafeno [52].

Wang y Manthiram sintetizaron Pd/G por reducción química utilizando el grafeno como soporte. En la evaluación electroquímica los resultados mostraron que Pd/G es más activo para la ROAF comparado con Pd/C obtenido por el método de poliol, en términos de densidad de corriente másica (1.4 y 0.79 A mg⁻¹ para Pd/G y Pd/C respectivamente). La mejora en la actividad catalítica fue atribuida a la alta dispersión y menor tamaño de partícula de Pd sobre el grafeno [53].

1.7 Método impregnación-reducción

Las características morfológicas y catalíticas de los electrocatalizadores dependen del método de síntesis implementado para su obtención. Uno de los objetivos es lograr una alta dispersión de las nanopartículas metálicas en el soporte y el control de su tamaño. Wang y col., sugieren que el tamaño ideal de nanopartículas de Pd en un soporte tiene un promedio de 4-9 nm puesto que con estos tamaños el área específica es más favorable para la electro-oxidación de ácido fórmico [54].

Existen diferentes métodos de síntesis como: el coloidal [55], microemulsión [56], poliol tradicional [57], poliol asistido con microondas [58], sol-gel [59]. Se diferencian de otros en la estrategia para poder alcanzar las características dichas anteriormente.

El método de impregnación reducción es uno de los métodos más utilizados en la síntesis de electrocatalizadores, ya que es sencillo y rápido [60]. Consiste en impregnar el material carbonoso con precursores metálicos en una solución acuosa. Posterior a dicho proceso, se utiliza un agente reductor (etapa de reducción) para obtener las nanopartículas del precursor en su estado metálico. Los agentes reductores más comunes en fase líquida son: borohidruro de sodio (NaBH₄), etilenglicol (C₂H₆O₂), hidracina (N₂H₄), y tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) [61].

Zhang y col., reportan el efecto de agentes reductores en la morfología de Pd-Co/C utilizando el método de impregnación reducción. Los agentes reductores empleados fueron: etilenglicol (EG), formaldehído (HCHO) y borohidruro de sodio (NaBH_4). Los electrocatalizadores sintetizados fueron evaluados para la RRO. Con respecto a la actividad para la RRO y morfología (distribución de nanopartículas en el soporte) encontraron que $\text{EG} > \text{NaBH}_4 > \text{HCHO}$ en un orden de mejora la actividad catalítica y estabilidad [62].

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

Se prepararon electrocatalizadores bimetalicos tipo 20 % Pd-M (siendo M: Fe₃O₄, CeO₂, Au) dispersos en carbón Vulcan XC-72 (C), nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y grafeno (G). El método de síntesis utilizado fue el de impregnación-reducción con NaBH₄ como agente reductor. En los electrocatalizadores soportados en C se varió la relación atómica de Pd:M en 1:1, 2:1 y 3:1. Para el caso de los dispersados en MWCNT, únicamente se utilizó la relación 1:1. El grafeno como soporte fue utilizado para desarrollar el bimetalico Pd-Fe₃O₄ con una relación 1:1. Para efectos de comparación, se sintetizó un electrocatalizador de Pd soportado en cada uno de los distintos materiales carbonosos.

2.1 Reactivos y equipo utilizado

Durante el desarrollo experimental se utilizaron los siguientes reactivos: PdCl₆(NH₄)₂ (99 %), Fe(NO₃)₃•9H₂O (99 %), Ce(NO₃)₃•6H₂O (99 %), AuCl₃ (99 %). Para la disolución de la sales se empleó etanol (99.8 %). El agente reductor fue NaBH₄ (solución 20 % p/V en NaOH 14 M), 2-propanol (95 %), ácido fórmico (88 %) todos de Sigma-Aldrich. Además H₂SO₄ (J.T. Baker, 98.08 %), N₂ (Infra, 99.997 %), CO (AOC, grado de investigación), Nafion (Alfa-Aesar, solución 5% p/p) y agua desionizada. Los soportes utilizados fueron Vulcan XC-72 (Cabot Inc.), MWCNT sintetizados en el CIMAV y Grafeno (ID-Nano).

2.2 Síntesis de electrocatalizadores soportados

En el caso de los electrocatalizadores bimetalicos, el Vulcan se dispersó en 50 mL de H₂O desionizada durante 30 min en ultrasonido y 15 min más en agitación magnética, mientras que las sales precursoras tanto de Pd como de los co-catalizadores se dispersaron por separado en 3 mL de etanol durante 15 min. Enseguida, se adicionó a la solución conteniendo Vulcan la cantidad molar de NaBH₄ adecuada para reducir el precursor del co-catalizador manteniendo agitación por 1 min. Posteriormente, se adicionó la solución del co-catalizador, agitando la mezcla por 30 min. El mismo procedimiento fue seguido para Pd, donde la cantidad requerida de NaBH₄ fue adicionada, seguida de la solución conteniendo el precursor de Pd. Una vez concluido este procedimiento, el producto resultante se lavó, filtró y secó (Fig. 2.1).

Para la síntesis del monometálico Pd/C, se siguió el mismo procedimiento de dispersión, agitación y orden en que se adicionaron el agente reductor y el precursor. Del mismo modo, el producto resultante se lavó, filtró y secó.

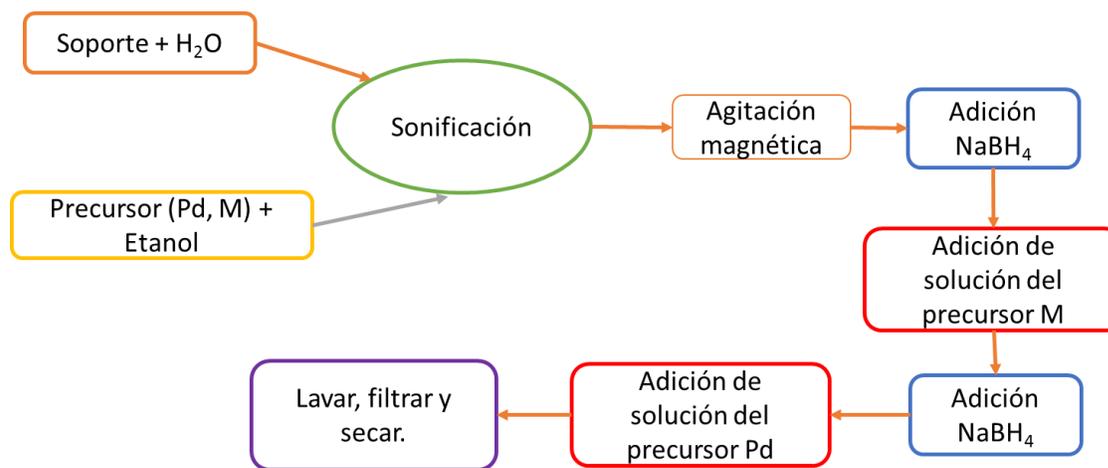


Figura 2.1 Procedimiento experimental para la síntesis de electrocatalizadores Pd-M.

Los electrocatalizadores soportados en G se obtuvieron siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de Vulcan.

Por su parte, cuando se utilizó MWCNT como soporte, hubo una ligera modificación: el soporte se dispersó en H₂O por ultrasonido durante 1 h, seguido de 30 min en agitación magnética. El resto del procedimiento fue igual a los casos anteriores

2.3 Caracterización fisicoquímica

Las propiedades estructurales y físicas de los electrocatalizadores fueron analizadas por diversas técnicas de laboratorio.

2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Las estructuras cristalográficas de los electrocatalizadores se analizaron mediante DRX en un difractómetro Philips X'Pert (Cu K α 1.5418 Å) empleando la técnica de polvos, con una velocidad de barrido de 0.3 °/s. Las reflexiones se identificaron con la base de datos

JCPDS. El tamaño de cristalita fue estimado utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, 2.1 [63].

$$\text{Ecuación 2.1 } D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde **D** es el tamaño de cristalita, **0.9** es un factor de corrección o constante de Scherrer, que aplica para las muestras en polvo; λ es la longitud de onda de la radiación emitida por la lámpara Cu K α (1.5418 Å); β es el ancho del pico a media altura en radianes del plano de reflexión (2 2 0) y θ es el ángulo del pico máximo de difracción.

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se utilizó un microscopio Philips XL SERIES, usando un voltaje de aceleración de 20 kV para EDE. Se realizaron tres análisis puntuales para obtener un promedio de composición química de las muestras.

2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La morfología de las nanopartículas fue caracterizada en dos diferentes microscopios modelos TITAN y Hitachi H-9500 operados a 300 kV. Ambos equipos permiten realizar análisis de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) para determinar distancias interplanares.

2.3.4 Análisis por espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman es una herramienta útil para caracterizar materiales carbonosos; especialmente el análisis de la superficie para distinguir las hibridaciones sp³ de las sp² [64]. Los soportes MWCNT y G, así como los electrocatalizadores Pd-Fe₃O₄/MWCNT, Pd/MWCNT, Pd-Fe₃O₄/G y Pd/G, fueron analizados en un espectroscopio Raman (Thermo-Electron Almega XR) con resolución espectral de 4 cm⁻¹ equipado con un láser de 532 nm de longitud.

2.4 Caracterización electroquímica

El comportamiento electroquímico de los electrocatalizadores sintetizados para la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF) fue evaluado en medio ácido y alcalino. Las pruebas se realizaron en atmósfera de N₂.

Los resultados presentados en esta tesis están reportados con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE).

2.4.1 Montaje para pruebas electroquímicas

Los estudios electroquímicos se realizaron en un montaje de tres electrodos: a) el de trabajo, un carbón vítreo de 5 mm de diámetro (0.196 cm²) que contenía al electrocatalizador a evaluar; b) el de referencia tipo Ag/AgCl/ 3 M NaCl, con un potencial de 209 mV con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE); y c) una placa de Pt como electrodo auxiliar. Los electrodos se colocaron en una celda Pyrex de 150 ml. Dos electrolitos fueron utilizados: H₂SO₄ 0.5 M y KOH 1 M.

2.4.2 Preparación de tintas catalíticas y electrodos de trabajo

Para la evaluación de los electrocatalizadores se preparó una tinta que fue depositada posteriormente sobre el electrodo de trabajo. En el caso de los materiales soportados en C y G: por separado, se colocaron 10 mg de cada material en un vial, al que se agregaron 5 µL de Nafión y 1 mL de propanol. Se colocaron en un baño de ultrasonido por 20 min. Posteriormente, se depositó una alícuota de 10 µL en el electrodo de carbón vítreo.

Para los materiales soportados en MWCNT, se colocaron 2.5 mg de cada electrocatalizador en un vial, al que se agregaron 5 µL de Nafión y 1 mL de propanol. Posteriormente, se colocaron en el baño de ultrasonido por 30 min. Dos alícuotas de 10 µL fueron depositadas en el electrodo de trabajo.

2.4.3 Voltamperometría cíclica

Para activar el material mediante VC se llevó a cabo un barrido de potencial entre 0.05 y 1.2 V vs SHE a 50 mV s⁻¹ por 60 ciclos en medio ácido y entre -0.07 y 0.7 V vs SHE a 50 mV s⁻¹ en medio alcalino. Con este procedimiento se eliminaron impurezas en la superficie del electrodo y se aseguró la limpieza del montaje. Posteriormente, se realizó una medición

de VC en el mismo intervalo de potencial a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} por tres ciclos, cuyos resultados del tercer ciclo son presentados en esta tesis.

El perfil típico de materiales de Pd en medio ácido es mostrado en la Figura 2.2. Se indican las tres regiones características:

I.- Región de adsorción/desorción de hidrógeno ($\text{H}_{\text{ads/des}}$): corresponde aproximadamente a la región entre 0.05 y 0.3 V (vs. SHE); donde ocurren los procesos de adsorción de átomos H en la superficie de Pd producto de la reducción de iones H^+ durante un barrido de potencial en sentido catódico (formación de la especie H_{ads}). El proceso catódico continúa hasta formar una monocapa de H_{ads} y la posterior formación de $\text{H}_{2(\text{ads})}$. Al llevar a cabo el barrido en el sentido anódico, se tiene la reacción opuesta y el $\text{H}_{2(\text{ads})}$ es desorbido, dando lugar a la generación de corrientes positivas.

II.- Región de doble capa: se presenta a potenciales aproximadamente entre 0.25 y 0.7 V (vs. SHE). En esta región se da la orientación de los iones y dipolos formando una interfaz electrificada en la frontera electrodo-electrolito, en la cual tienen lugar procesos no Faradaicos. Por esta razón, la corriente permanece prácticamente constante.

III.- Región de formación/reducción de óxidos de Pd: se observa a potenciales superiores a 0.6 V (vs. SHE). Corresponde a los procesos de oxidación del Pd durante el barrido de potencial anódico, formando una superficie tipo PdO_x a altos potenciales. Al llevar a cabo el barrido de potencial en el sentido negativo, ocurre un proceso de reducción de los óxidos, produciendo una corriente negativa con un pico máximo a aproximadamente 0.9-0.7 V (vs. SHE).

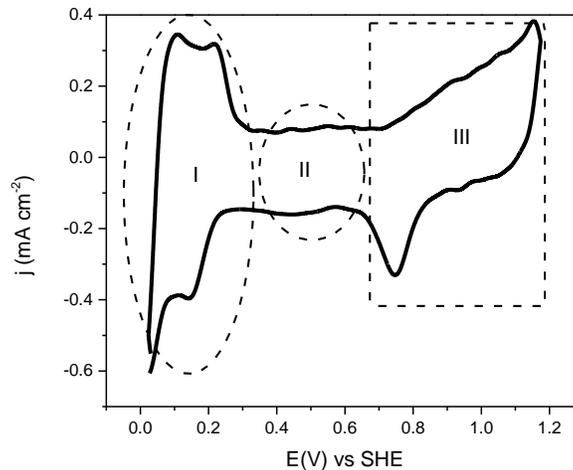


Figura 2.2 VC de Pd-Fe₃O₄/C, en el cual se indican las tres regiones características de este tipo de materiales. v : 20 mV s⁻¹. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M. Atmósfera de N₂.

El área electroquímicamente activa (ECSA) se estimó a partir de los VCs obtenidos a 20 mV s⁻¹, empleando la ecuación 2.2. En catalizadores basados en Pd se calcula el área bajo la curva a partir de la región de reducción de óxidos de Pd ($Q_0 = \mu\text{C cm}^{-2}$), para obtener la carga eléctrica relacionada a esa reacción. El valor obtenido se divide entre la carga eléctrica teórica requerida para reducir una monocapa de PdO_x ($q_{\text{PdO-red}}$), que tiene valores de 420 y 405 $\mu\text{C cm}^{-2}$ para medio ácido y alcalino, respectivamente, multiplicada por la carga de Pd ($L_{\text{Pd}} = \text{mg cm}^{-2}$) en el catalizador [65].

$$\text{Ecuación 2.2 } ECSA \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)} = \frac{Q_0}{q_{\text{PdO-red}} \times L_{\text{Pd}}}$$

2.4.4 Evaluación de la actividad catalítica para la ROAF

La actividad catalítica de los materiales para la ROAF fue evaluada al añadir diferentes concentraciones de ácido fórmico al electrolito: 0.01, 0.1, 0.5 y 1 M en medio ácido y 0.01, 0.1, 0.2 y 0.5 M en medio alcalino. Enseguida, se realizaron mediciones de VC en los mismos intervalos de potencial indicados en la Sección 2.4.3. Los resultados han sido

presentados de acuerdo a la actividad másica, tomando en cuenta la carga de Pd (mg) en cada electrocatalizador.

2.4.5 CO-stripping

Para las pruebas de CO-stripping, se activaron los electrocatalizadores como se indicó en la sección 2.4.3. Enseguida, se polarizó el electrodo de trabajo a 50 mV y se burbujeó CO por 10 min. El electrolito fue saturado con N₂ por 30 min para purgar el sistema de CO, seguido de la adquisición de dos voltamperogramas cíclicos entre 0.05 y 1.2 V (vs. SHE) a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. Durante el primer ciclo, se observó un pico de densidad de corriente, debido a la oxidación de CO adsorbido en el electrocatalizador.

CAPÍTULO 3

EVALUACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES DE Pd SOPORTADOS EN VULCAN XC-72

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los electrocatalizadores soportados en Vulcan XC-72, denominados Pd-M/C (donde: M= Fe₃O₄, CeO₂ y Au) y Pd/C.

3.1 Caracterización fisicoquímica

3.1.1 Difracción de rayos X

Electrocatalizadores Pd-Fe₃O₄/C

La Figura 3.1 a) muestra los difractogramas correspondientes a Pd-Fe₃O₄/C con diferentes relaciones atómicas Pd:Fe₃O₄ (1:1, 2:1, 3:1), así como el patrón de Pd/C. En todos los electrocatalizadores se observan las reflexiones asociadas a las fases cristalinas de los elementos presentes en cada electrocatalizador: carbón, paladio y hierro (en el caso de los co-catalizadores). La primera reflexión, localizada a ángulo en 2θ de 26.59 ° corresponde al conjunto de planos (002) del grafito, debido a la presencia del Vulcan [66]. Para Pd/C se observan los picos que corresponden a la fase cristalina del Pd con un arreglo cúbico centrado en las caras. Se identifican los planos (111), (200), (220) y (311) localizados en ángulos $2\theta = 39.78^\circ$, 46.22° , 67.62° y 81.37° , respectivamente [67].

Por otro lado, en los difractogramas de los electrocatalizadores Pd-Fe₃O₄/C, se observa una señal a 35.45° (2θ) adscrita al plano (311) de Fe₃O₄, la cual se hace más intensa con mayor contenido de óxido de hierro. Esta característica confirma la formación de magnetita, que tiene una estructura cúbica de tipo espinela. Un desplazamiento de las señales más intensas del Pd indica una modificación en su estructura, atribuida a la presencia de la magnetita [68]. En la Fig. 3.1 b) se presenta una ampliación del plano (220) de Pd, donde es posible apreciar un ligero desplazamiento del pico de difracción hacia ángulos mayores en los bimetálicos, lo que confirma la interacción con el co-catalizador.

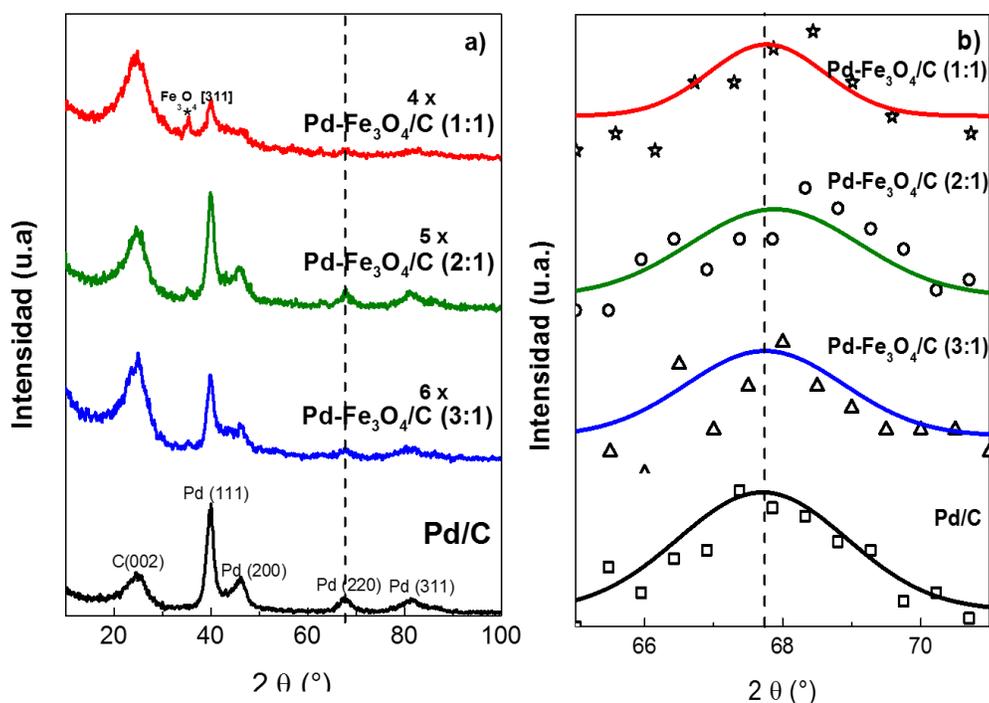


Figura 3.1 a) Patrones de difracción de Pd-Fe₃O₄/C (relación Pd:Fe₃O₄ de 3:1, 2:1, 1:1) y Pd/C, b) ampliación del plano (220) de Pd.

Electrocatalizadores Pd-CeO₂/C

En la figura 3.2 a) se observan los patrones de difracción de rayos X correspondientes al sistema Pd-CeO₂/C con diferentes relaciones atómicas Pd:CeO₂ (1:1, 2:1 y 3:1), además del correspondiente a Pd/C. El carbono, que es el de mayor proporción en peso, se identifica con el plano (002). Los picos restantes corresponden a la fase cúbica centrada en las caras de Pd (111), (200), (220) y (311). En los difractogramas del sistema Pd-CeO₂/C además de los planos de carbon y Pd se observa un pico a 55.7° (2θ), atribuido al CeO₂ con el plano (311) típico en estructuras de óxidos tipo fluorita. La reflexión se vuelve más notoria en el electrocatalizador con mayor contenido de CeO₂ [69]. En la Fig. 3.2 b) se muestra la ampliación de plano (220), donde se observa que para los electrocatalizadores bimetalicos hay un desplazamiento hacia angulos mayores. Esto indica una contracción de la red cristalografica de Pd, debido a la interacción del metal y óxido metálico.

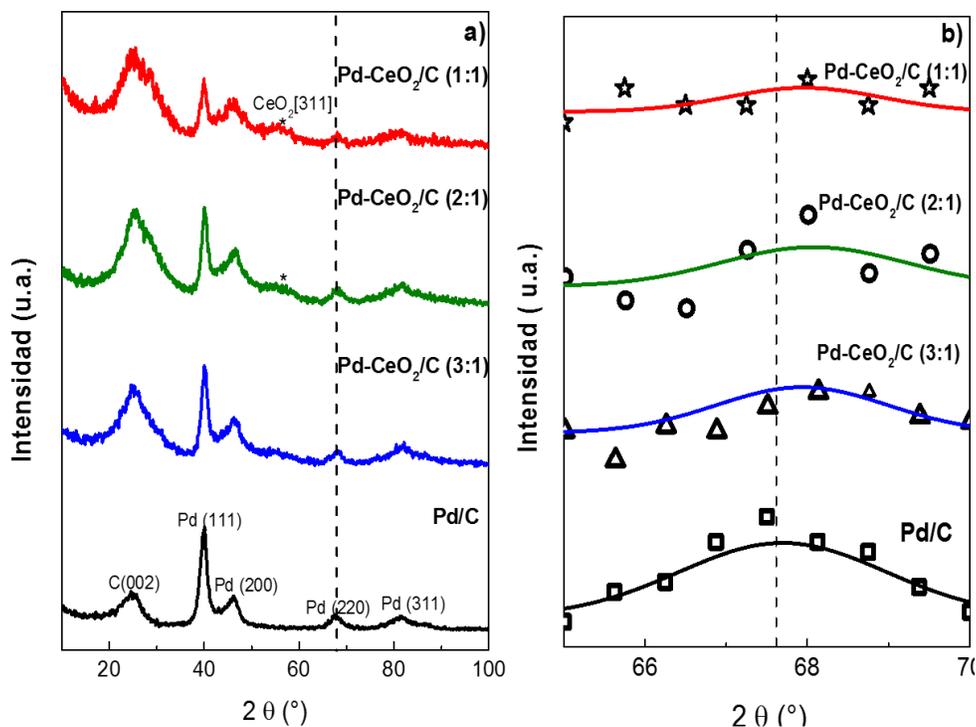


Figura 3.2 a) Patrones de difracción de Pd-CeO₂/C (relación Pd:CeO₂ de 3:1, 2:1, 1:1) y Pd/C, b) ampliación del plano (220) de Pd.

Electrocatalizadores Pd-Au/C

En la Figura 3.3 a) se presentan los difractogramas de Pd-Au/C con relaciones atómicas Pd:Au de 1:1, 2:1, 3:1, y de Pd/C. En la serie de materiales bimetálicos se observan picos de difracción de gran intensidad en $2\theta = 38.16^\circ$, 44.33° , 64.63° y 77.58° , atribuidos a los planos (111), (200), (220), y (311) de Au, respectivamente, los cuales son característicos de una estructura cubica centrada en las caras [70]. Para los electrocatalizadores Pd-Au/C con relaciones 1:1 y 2:1, el pico (111) de Pd se aprecia con una baja intensidad, debido a la relevante presencia del plano (111) de Au. El resto de los picos de Pd no son claramente distinguibles. Con la relación Pd:Au de 3:1, los planos (111), (200), (220) y (311) son claramente identificados.

En la Figura 3.3 b) se presenta una ampliación del plano (220) del Pd, únicamente de los electrocatalizadores Pd-Au/C (3:1) y Pd/C. Se muestra que el pico correspondiente a Pd-Au/C tiene un desplazamiento a ángulos menores en relación al Pd/C, lo que indica una

contracción en la red del Pd. Esta modificación estructural es causada probablemente por la presencia de átomos de oro, lo que sugiere la formación de un material bimetalico.

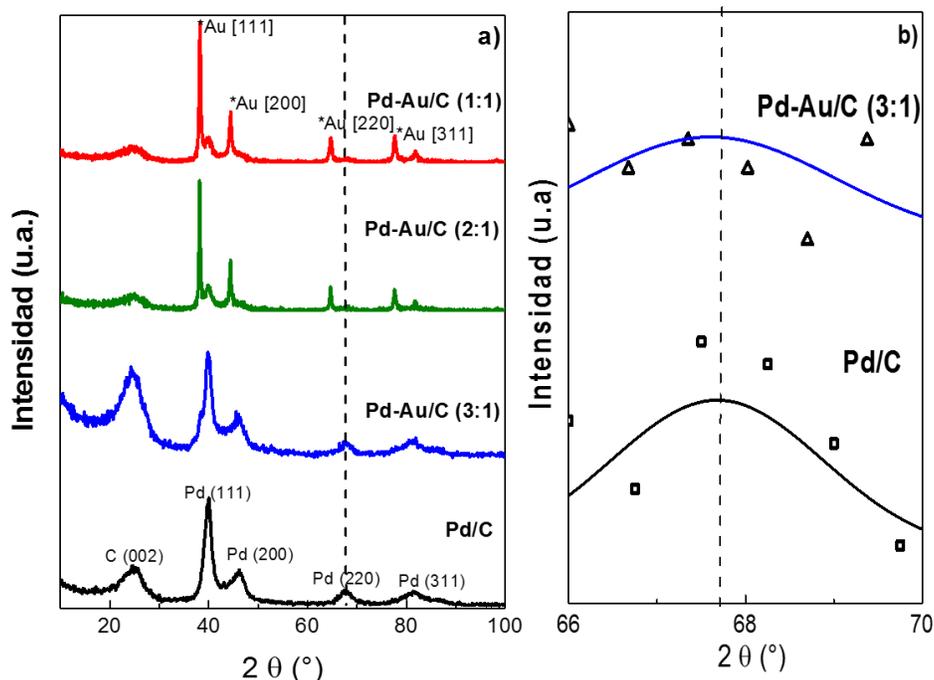


Figura 3.3 a) Patrones de difracción de Pd-Au/C (relación Pd:Au de 3:1. 2:1, 1:1) y Pd/C, b) ampliación del plano (220) de Pd.

3.1.2 Composición química de los electrocatalizadores

La composición química de los electrocatalizadores se muestra en la Tabla 3.1. El electrocatalizador Pd/C presenta contenidos de 13.31 y 86.69 (% e.p.) de Pd y Vulcan, respectivamente. El valor de Pd es menor al 20 % esperado nominalmente. El efecto de la cantidad de Pd será evaluado más adelante en la actividad catalítica másica de este material.

En el caso del sistema Pd-Au/C, se tienen valores de Vulcan cercanos al 90 %, es decir, más altos que el 80 % calculado durante la síntesis. Sin embargo, las relaciones atómicas Pd:Au son aproximadas a las esperadas nominalmente. En el caso de los sistemas Pd-Fe₃O₄/C y Pd-CeO₂/C, los valores obtenidos de C y las relaciones Pd:Fe₃O₄ y Pd:CeO₂, son cercanos a los esperados.

Tabla 3.1 Tamaños de cristalita y composición química de los electrocatalizadores soportados en Vulcan.

Electrocatalizador	D	C	Pd	Au	Fe	Ce	O ₂	Relación Pd:M nominal	Relación Pd:M real
	(nm)			(% e.p.)					
Pd/C	4.81	86.69	13.31	-	-	-	-	-	-
Pd-Fe ₃ O ₄ /C (1:1)	5.53	84.33	5.13	-	1.82	-	8.62	1:1	1.5:1
Pd-Fe ₃ O ₄ /C (2:1)	4.19	81.70	8.36	-	2.35	-	7.59	2:1	1.9:1
Pd-Fe ₃ O ₄ /C (3:1)	4.20	81.26	10.25	-	2.09	-	6.31	3:1	3:1
Pd-CeO ₂ /C (1:1)	5.03	81.14	2.92	-	-	4.54	11.36	1:1	1:1
Pd-CeO ₂ /C (2:1)	4.20	81.89	5.84	-	-	4.11	8.16	2:1	1.86:1
Pd-CeO ₂ /C (3:1)	4.51	78.22	7.47	-	-	3.14	11.0	3:1	3.5:1
Pd-Au/C (1:1)	-	90.85	4.74	4.41	-	-	-	1:1	1.2:1
Pd-Au/C (2:1)	-	92.55	6.22	1.23	-	-	-	2:1	2:0.87
Pd-Au/C (3:1)	4.45	91.18	7.62	1.20	-	-	-	3:1	2.8:1

- = No se determino

Los tamaños de cristalita (D) de los electrocatalizadores, obtenidos a partir del plano de reflexión (220) del Pd utilizando la Ecuación 2.1, se presentan en la Tabla 3.1. En el caso de Pd/C el valor calculado es de 4.81 nm. Para el electrocatalizador Pd-Au/C (3:1) se observa un tamaño de cristalita menor (4.45 nm) comparado con Pd/C. En el caso del sistema de catalizadores Pd-Fe₃O₄/C hay una tendencia, a mayor contenido de Fe₃O₄ el tamaño de cristalita tiende a aumentar. Por ejemplo Pd-Fe₃O₄/C (1:1) que es el de mayor contenido de Fe₃O₄ tiene un tamaño de cristalita de 5.53 nm, mientras que para Pd-Fe₃O₄/C con las relaciones 2:1 y 3:1, D es de 4.19 y 4.20 nm respectivamente.

Para el sistema Pd-CeO₂/C el electrocatalizador con una relación (1:1) se obtiene un tamaño de 5.03 nm que es mayor a los correspondientes de 2:1 y 3:1 con tamaños de 4.20 y 4.52 nm, respectivamente sin tener una tendencia clara en cuanto al contenido de CeO₂ (Tabla 3.1). Estos tamaños de cristalita de los electrocatalizadores están dentro del promedio aceptable para su uso como ánodos en celdas de combustible [71].

3.1.3 Análisis por MET

Algunos de los electrocatalizadores sintetizados pudieron ser analizados por MET. En la Figura 3.4 se muestran imágenes de MET de los electrocatalizadores Pd/C (a) y Pd-Fe₃O₄/C (1:1) (b). En ambos casos se puede observar la distribución de las nanopartículas soportadas en Vulcan. Sin embargo, se observa también la formación de algunos aglomerados. En

algunos casos ha sido posible medir tamaño de nanopartículas de alrededor de 5 nm, lo que concuerda con el valor obtenido mediante DRX.

Los insertos muestran las imágenes de difracción de electrones en un área seleccionada (SAED) con transformada rápida de Fourier. En el caso de Pd/C, una distancia interplanar $d= 0.22$ nm atribuida al plano (111) del Pd ha podido ser estimada. En la figura 3.4 (b) correspondiente al electrocatalizador Pd-Fe₃O₄/C, se aprecian valores de $d= 0.22$ y 0.28 nm, de los planos (111) de Pd y (200) de Fe₃O₄, respectivamente. Este análisis confirma la presencia de magnetita, de acuerdo a lo observado por medio de DRX [6].

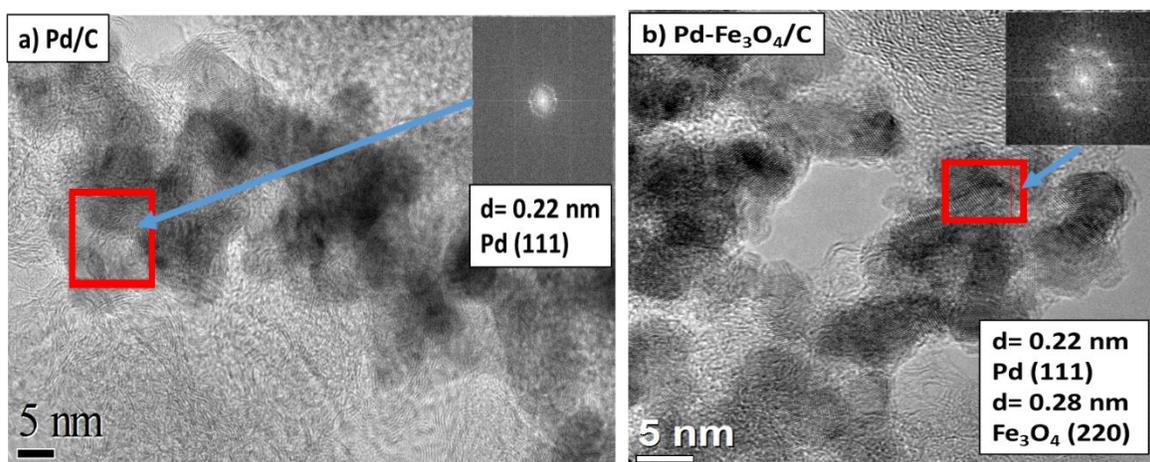


Figura 3.4 Imágenes MET a) Pd/C y b) Pd-Fe₃O₄/C (1:1).

3.2 Caracterización electroquímica en medio ácido

La Figura 3.5 muestra los VCs de Pd/C a), así como de los sistemas de electrocatalizadores Pd-Fe₃O₄/C b), Pd-CeO₂/C c) y Pd-Au/C d). El electrolito es H₂SO₄ 0.5 M, en atmósfera inerte (N₂). Se observan los VCs típicos de materiales que contienen Pd, indicado por las regiones de H_{ads/des}, doble capa y formación/reducción de óxidos.

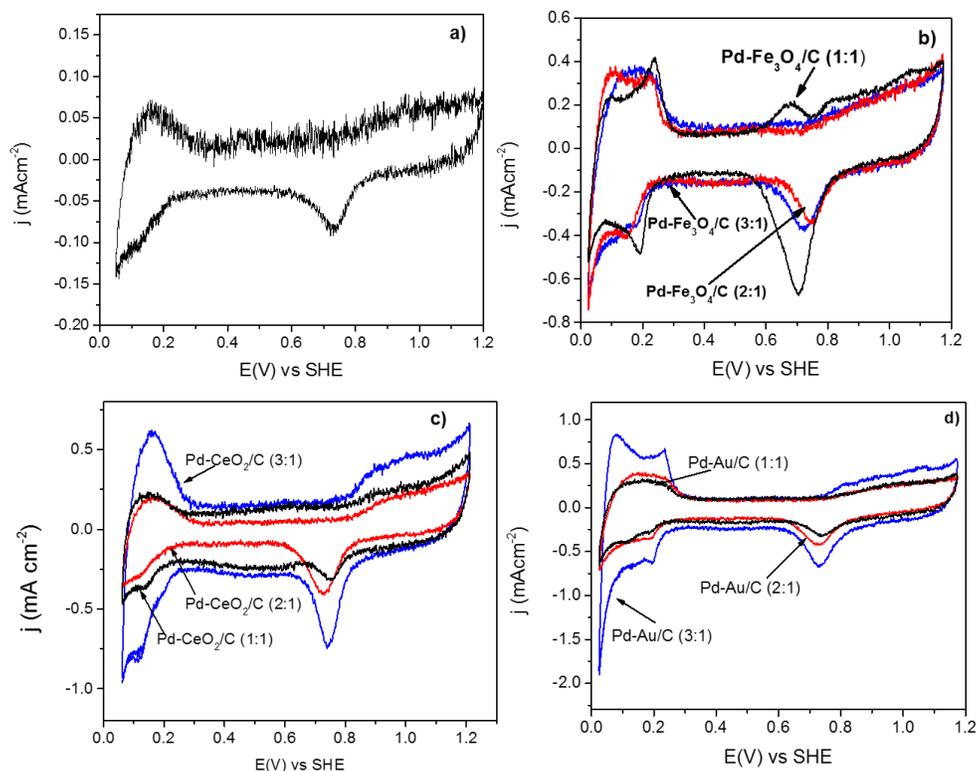


Figura 3.5 VCs de a) Pd/C, b) Sistema Pd-Fe₃O₄/C, c) Sistema Pd-CeO₂/C y d) Sistema Pd-Au/C. Los tres últimos con relaciones Pd:M 1:1, 2:1 y 3:1. v : 20 mV s⁻¹. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M. Atmósfera de N₂.

En la Figura 3.5 a) se muestra el VC de Pd/C con las regiones típicas de este material. La región de H_{ads/des} no está bien definida y la densidad de corriente en esta región es baja. En el caso del sistema Pd-Fe₃O₄/C (Figura 3.5 b)), se presentan VCs similares con las diferentes relaciones Pd:Fe₃O₄ en cuanto a densidades de corriente en la región H_{ads/des}. En la región de inicio de formación de óxidos (0.6 – 0.8 V vs. SHE), el electrocatalizador Pd-Fe₃O₄/C (1:1) presenta un pico de oxidación que indica la presencia de Fe₃O₄ [72], además de un pico de reducción de PdO_x más intenso en comparación con los otros dos catalizadores con magnetita. Esto puede atribuirse al mayor contenido de óxido de hierro en dicho electrocatalizador.

Para el sistema Pd-CeO₂/C el electrocatalizador que muestra una mayor densidad de corriente en las tres regiones es aquel con mayor contenido de Pd (3:1). En el caso de los electrocatalizadores con relación 2:1 y 1:1, el primero tiene una doble capa más pequeña,

con un pico de reducción de PdO_x más intenso. Las características de los VCs son debidas a la presencia de CeO₂, aunque no hay una tendencia clara relacionada con su contenido en los catalizadores. Un comportamiento similar se observa para los electrocatalizadores del sistema Pd-Au/C (Fig 3.5 d)), es decir, las densidades de corriente son más altas para Pd-Au/C con relación 3:1. Mientras tanto, los ánodos 2:1 y 1:1 tienen un comportamiento comparable en prácticamente todo el intervalo de potencial, aunque el primero tiene una densidad de corriente debida a la reducción de óxidos de Pd más alta.

Tabla 3.2 Valores de ECSA (m² g⁻¹) los electrocatalizadores en medio ácido.

Electrocatalizador	Relación Pd:M			
	1:0	1:1	2:1	3:1
Pd/C	0.93	-	-	-
Pd-Fe ₃ O ₄ /C	-	29.00	4.90	3.87
Pd-CeO ₂ /C	-	5.43	18.13	10.37
Pd-Au/C	-	6.51	12.63	11.99

- = No se determino

En la Tabla 3.2 se muestran las estimaciones de ECSA de cada electrocatalizador. La más alta es la de Pd-Fe₃O₄/C (1:1), con un valor de 29 m² g⁻¹, seguido de Pd-CeO₂/C (2:1) y Pd-Au/C (3:1), con valores de 18.13 m² g⁻¹ y 11.99 m² g⁻¹, respectivamente. En contraste, Pd/C presenta el valor de ECSA más bajo entre los electrocatalizadores de la Figura 3.5 (0.93 m² g⁻¹). Los resultados anteriores demuestran que la presencia de un co-catalizador contribuye en el aumento del área electroquímicamente activa.

3.2.1 Evaluación de actividad catalítica para la ROAF

En la figura 3.6 se presentan los VCs de la ROAF en Pd/C, con diferentes concentraciones de combustible. Los picos observados corresponden a la electro-oxidación de ácido fórmico y sus intermediarios [46]. Se aprecia una clara tendencia de incremento en la densidad de corriente másica (j_f) al aumentar la concentración del ácido fórmico. Con la concentración de 1 M se obtiene una j_f máxima de 42.77 mA mg⁻¹ Pd a un potencial de 0.45 V (Tabla 3.3). El potencial de inicio de la reacción (E_{inicio}) a esa concentración es de 0.21 V. Cabe señalar que j_f es debida a la oxidación del ácido fórmico indicado por las flechas hacia la derecha,

mientras que la densidad de corriente en el sentido catódico (j_b) indica la oxidación del combustible que no reaccionó, además de especies intermediarias formadas durante el barrido positivo.

Un catalizador se considera más eficiente al mostrar valores de j_f más altos comparados con j_b [73]. En el caso de Pd/C con HCOOH 1 M, se observa que en un amplio intervalo de potencial (entre 0.45 y 0.6 V), los valores de j_b son más altos, lo que indica una eficiencia relativamente baja del catalizador para la ROAF.

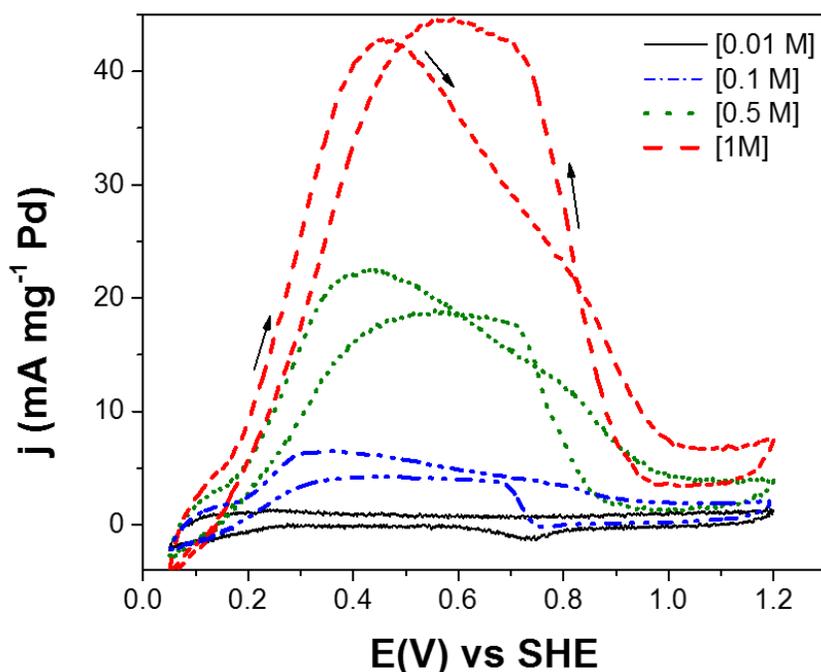


Figura 3.6 VCs de la ROAF en Pd/C. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M conteniendo HCOOH (0.01, 0.1, 0.5 y 1) M. v : 20 mV s⁻¹. Atmósfera de N₂.

En la Figura 3.7 se presentan las curvas de polarización de la ROAF (con diferentes concentraciones de HCOOH) en los catalizadores Pd-Fe₃O₄/C. Es claro que el electrocatalizador que muestra la actividad catalítica más alta en todas las concentraciones, en términos de j_f y E_{inicio} , es aquel con una relación atómica Pd: Fe₃O₄ de 1:1. Además, el desempeño se incrementa al aumentar la concentración de ácido fórmico.

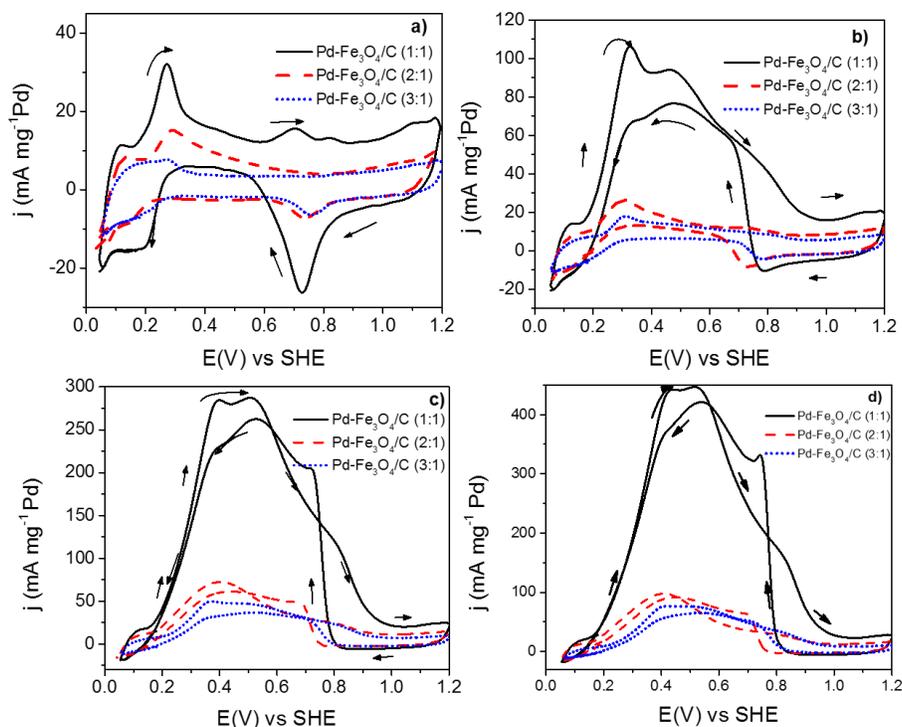


Figura 3. 7 VCs de la ROAF del sistema Pd-Fe₃O₄/C (relación Pd:Fe₃O₄ 1:1, 2:1, 3:1). Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH. a) 0.01, b) 0.1, c) 0.5 y d) 1 M. v: 20 mV s⁻¹. Atmósfera de N₂.

Es relevante el hecho de que un alto contenido de magnetita, un material relativamente barato, tenga un efecto positivo en la actividad catalítica para la ROAF como el mostrado en la Figura 3.7. A una concentración de HCOOH 1 M, el electrocatalizador Pd- Fe₃O₄/C (1:1) entrega una j_f varias veces mayor que los catalizadores Pd- Fe₃O₄/C con relaciones 2:1 y Pd- Fe₃O₄/C 3:1 (Tabla 3.3). Además, en un amplio intervalo de potencial, los valores de j_f son más altos que aquellos de j_b , lo que sugiere que la ROAF sobre Pd- Fe₃O₄/C (1:1) se lleva a cabo preferentemente mediante la vía 1 (Ecuación 1.1) [74]. Una comparación de los materiales indica que aún el electrocatalizador Pd-Fe₃O₄/C (3:1), que ha mostrado la menor actividad catalítica, genera una j_f más grande que Pd/C (Tabla 3.3).

Tal como se observa en la Tabla 3.3, Pd-Fe₃O₄/C (1:1) a una concentración de HCOOH 0.5 M presenta un E_{inicio} de 0.20 V vs SHE, que es más negativo que en el caso de Pt-Ru/C (0.45 V vs SHE) sintetizado por reducción química con THF reportado por Chen y col [75].

Tabla 3.3 Parámetros electroquímicos de la ROAF en Pd/C y el sistema Pd-Fe₃O₄/C.

Electrocatalizador	HCOOH [Concentración]							
	[0.01 M]		[0.1 M]		[0.5 M]		[1 M]	
	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)
Pd/C	0.25	1.04 @ 0.34	0.23	6.47 @ 0.34	0.24	22.15 @ 0.43	0.21	42.77 @ 0.45
Pd-Fe ₃ O ₄ /C (1:1)	0.20	33.30 @ 0.25	0.19	107.06 @ 0.29	0.20	285.05 @ 0.47	0.22	443.31 @ 0.41
Pd-Fe ₃ O ₄ /C (2:1)	0.22	15.80 @ 0.25	0.22	42.10 @ 0.29	0.23	90.50 @ 0.35	0.26	86.34 @ 0.37
Pd-Fe ₃ O ₄ /C (3:1)	-	-	0.23	17.54 @ 0.27	0.24	49.98 @ 0.34	0.26	74.77 @ 0.36

- = No es posible determinar

En la Figura 3.8 se presentan los VCs del sistema de electrocatalizadores Pd-CeO₂/C con diferentes concentraciones del combustible (HCOOH). En la figura 3.8 a) que corresponde a la concentración de 0.01 M los tres electrocatalizadores de Pd-CeO₂/C con diferente relación atómica (1:1, 2:1, 3:1) no muestran picos de oxidación del combustible. En las siguientes Figuras es claro que el electrocatalizador Pd-CeO₂/C (3:1) es el que muestra altas densidades de corriente másica, mostrando una tendencia de mayor j_f a mayor concentración del combustible.

Tal como se observa en la Tabla 3.4, los inicios de reacción son muy similares para los electrocatalizadores del sistema Pd-CeO₂/C, siendo más negativos que Pd/C. Por ejemplo, con una concentración de 1 M el valor de E_{inicio} en Pd/C es de 0.21 V (Tabla 3.3), mientras que el de los electrocatalizadores del sistema Pd-CeO₂/C se sitúa entre 0.17 y 0.18 V (Tabla 3.4). En cuanto a la densidad másica entregada en la concentración de 1 M el electrocatalizador Pd-CeO₂/C (3:1) genera 239.98 mA mg⁻¹ Pd @ 0.37 V, siendo hasta 5 veces mayor que Pd/C (42.77 mA mg⁻¹ Pd @ 0.45 V) y el doble que Pd-CeO₂/C (2:1) y Pd-CeO₂/C (1:1). Lo que indica que una pequeña cantidad de ceria aumenta significativamente la actividad catalítica del Pd para esta reacción.

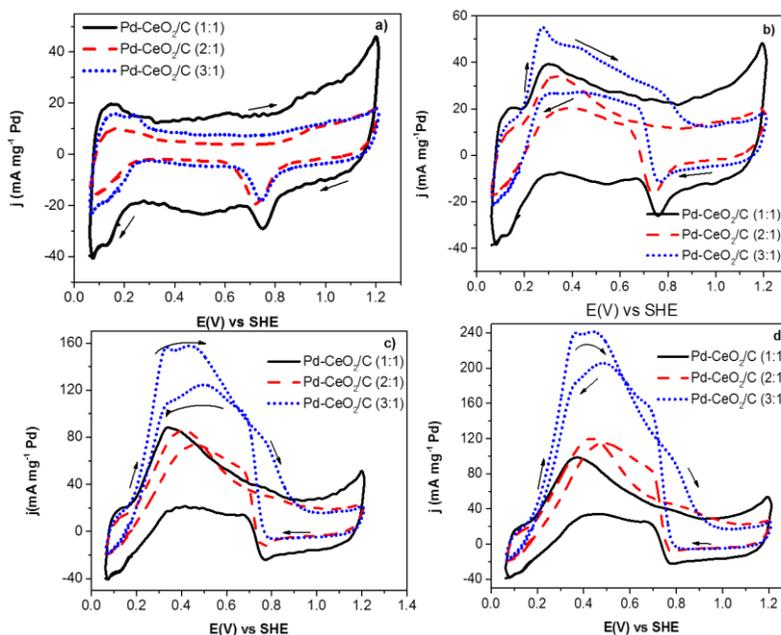


Figura 3.8 VCs de la ROAF del sistema Pd-CeO₂/C (relación Pd:CeO₂ 1:1, 2:1, 3:1). Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH. a) 0.01, b) 0.1, c) 0.5 y d) 1 M. v: 20 mV s⁻¹. Atmósfera de N₂.

Tabla 3.4 Parámetros electroquímicos de la ROAF en el sistema Pd- CeO₂/C.

Electrocatalizador	HCOOH [Concentración]							
	[0.01 M]		[0.1 M]		[0.5 M]		[1 M]	
	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)
Pd-CeO ₂ /C (1:1)	-	-	0.20	39.66 @ 0.30	0.17	88.57 @ 0.34	0.17	97.77 @ 0.36
Pd-CeO ₂ /C (2:1)	-	-	0.17	34.10 @ 0.32	0.18	85.89 @ 0.40	0.18	118.76 @ 0.42
Pd-CeO ₂ /C (3:1)	-	-	0.19	54.76 @ 0.28	0.18	157.41 @ 0.33	0.18	239.98 @ 0.37

- = No es posible determinar

En la Figura 3.9 se muestran los VCs de la ROAF en el sistema de catalizadores Pd-Au/C. Con una concentración 0.01 M (Figura 3.9 a)), se observa una densidad de corriente ligeramente más alta en el electrocatalizador 3:1. Sin embargo no es posible determinar los potenciales de inicio de reacción ni una corriente másica máxima. Para el resto de las concentraciones de HCOOH, se observa una mayor actividad catalítica de Pd-Au/C (3:1).

Por ejemplo, una concentración de combustible de 1 M, genera una j_f de 270.74 mA mg⁻¹ Pd a 0.36 V, con E_{inicio} = 0.23 V (Tabla 3.5).

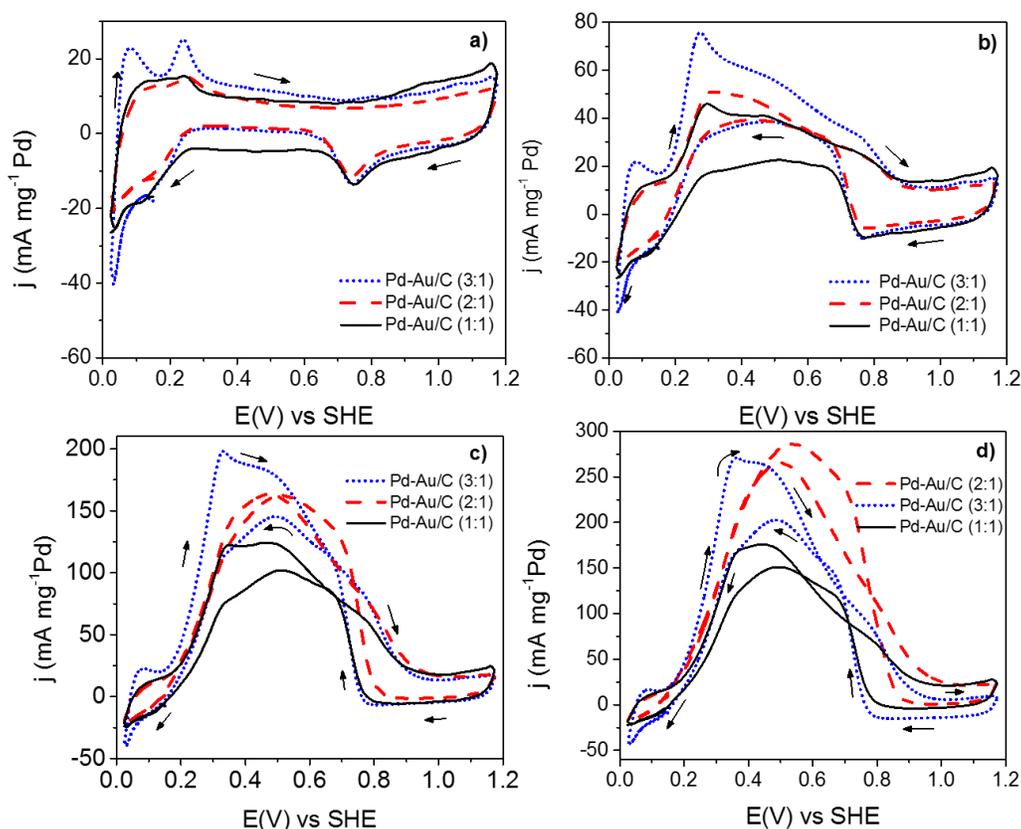


Figura 3.9 VCs del sistema Pd-Au/C para la ROAF (relación Pd:Au 1:1, 2:1, 3:1). Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH. a) 0.01, b) 0.1, c) 0.5 y d) 1 M. v: 20 mV s⁻¹. Atmósfera de N₂.

Tabla 3.5 Parámetros electroquímicos de la ROAF en el sistema Pd-Au/C.

Electrocatalizador	HCOOH [Concentración]							
	[0.01 M]		[0.1 M]		[0.5 M]		[1 M]	
	(E_{inicio}) (V)	j_f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)						
Pd-Au/C (1:1)	-	-	0.22	45.70	0.26	120.64	0.23	174.49
				@ 0.29		@ 0.43		@ 0.43
Pd-Au/C (2:1)	-	-	0.24	51.43	0.29	163.20	0.23	264.67
				@ 0.31		@ 0.51		@ 0.53
Pd-Au/C (3:1)	-	-	0.24	77.03	0.29	196.94	0.23	270.74
				@ 0.27		@ 0.33		@ 0.36

- = No es posible determinar

En el campo de las celdas de combustible, es de interés desarrollar electrocatalizadores que generen mayor densidad de corriente a potenciales más negativos. Considerando la concentración de HCOOH de 1 M, la generación de j_f es en el orden: Pd-Au/C (3:1) > Pd-Au/C (2:1) > Pd-Au/C (1:1) > Pd/C.

3.2.2 Pruebas de CO Stripping

Con base en los resultados obtenidos de la evaluación de actividad catalítica para la ROAF, el electrocatalizador Pd-Fe₃O₄/C (1:1) mostró el mejor desempeño en cuanto a valor de j_f , además de tener un E_{inicio} de 0.22 V (Tabla 3.3).

Con el propósito de evaluar el efecto del envenenamiento por CO, considerando que este es un intermediario de reacción que puede ser generado durante la ROAF, se realizaron mediciones de CO-stripping. En la Figura 3.10 se muestran los VC correspondientes a la oxidación de CO adsorbido sobre la superficie de los electrocatalizadores Pd-Fe₃O₄/C y Pd/C. En este último, se observa un pico de densidad de corriente a 0.98 V, con un potencial de inicio de oxidación de CO cercano a 0.85 V. Mientras tanto, en el electrocatalizador con magnetita, el pico de densidad de corriente está desplazado hacia potenciales más negativos (0.89 V), con un potencial de inicio de 0.65 V.

La variación de la intensidad y el ancho de pico derivado de la oxidación de CO sugieren la presencia de distintas especies de CO adsorbidas. La disminución en el potencial de oxidación indica una contribución del co-catalizador para disminuir la fuerza de adsorción del CO en la superficie, evitando la acumulación de intermediarios que envenenen el electrodo [76]. Es decir, Pd-Fe₃O₄/C oxida más fácilmente el CO, por lo que el envenenamiento por dicha especie durante la ROAF es menor que en el caso de Pd/C.

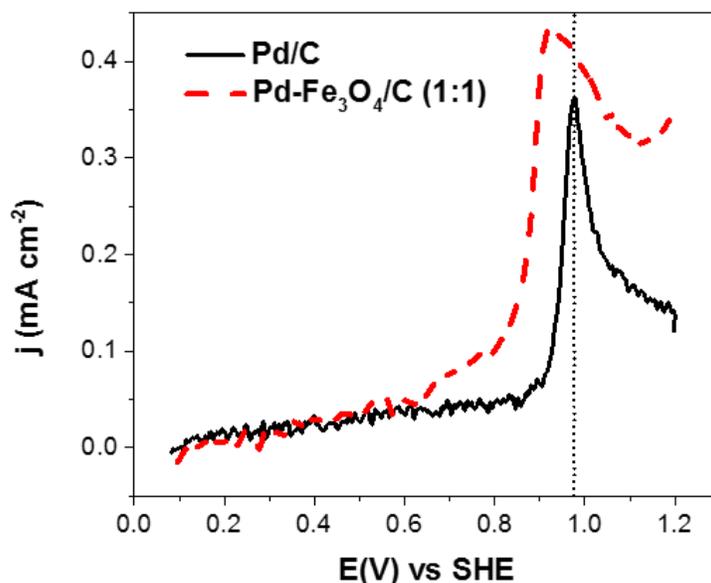


Figura 3.10 CO-stripping en los electrocatalizadores Pd/C y Pd-Fe₃O₄/C (1:1). Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M. v : 20 mV s⁻¹. Atmósfera de N₂.

3.3 Caracterización electroquímica en medio alcalino

En la Figura 3.11 se muestran los VCs de los electrocatalizadores a) Pd/C, b) Pd-Fe₃O₄/C, c) Pd-CeO₂/C y d) Pd-Au/C. En todos los casos, se observa un comportamiento típico de materiales basados en Pd en este tipo de electrolito. En la Figura 3.11 a) que corresponde a Pd/C se observa un pico de formación de PdO_x predominante a -0.3 y -0.2 V. La región de H_{ads/des} no está completamente definida.

Los electrocatalizadores de Pd-Fe₃O₄/C (Fig. 3.11 (b)) tienen un comportamiento similar entre sí en cuanto a la forma de las regiones H_{ads/des} y formación de óxidos. Sin embargo, se aprecian diferencias en cuanto a la densidad de corriente alcanzada en la región de H_{ads/des} mostrando una mayor para Pd-Fe₃O₄/C (2:1) seguido de Pd-Fe₃O₄/C (3:1) y Pd-Fe₃O₄/C (1:1). La intensidad y posición del pico máximo de reducción de óxidos varían de acuerdo al contenido de magnetita aunque sin mostrar una tendencia. Se puede resaltar el caso de Pd-Fe₃O₄/C (1:1), que tiene un máximo de corriente más alto a potenciales más negativos que los otros dos catalizadores de este sistema. En la Figura 3.11 c) del sistema Pd-CeO₂/C se observa una tendencia clara en la región de H_{ads/des} en cuanto a que teniendo menor contenido de ceria se alcanza una mayor densidad de corriente. Esto sugiere que un alto

contenido de CeO_2 inhibe la adsorción de hidrógeno. En el caso de $\text{Pd-CeO}_2/\text{C}$ (1:1) el pico de reducción de PdO_x tiene una menor intensidad comparando con los otros dos electrocatalizadores del sistema que muestran una similitud en intensidad.

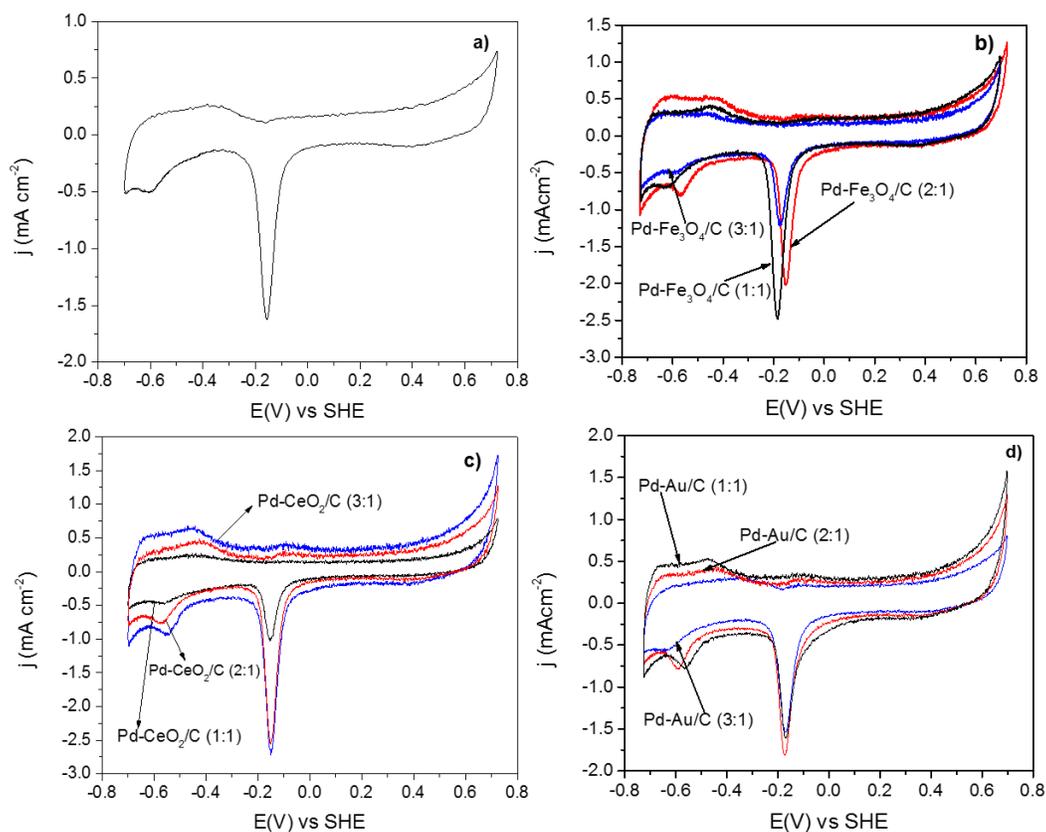


Figura 3.11 VCs de a) Pd/C , b) sistema $\text{Pd-Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, c) sistema $\text{Pd-CeO}_2/\text{C}$ y d) $\text{Pd-Au}/\text{C}$. Las relaciones atómicas Pd:M: 1:1, 2:1 y 3:1. v : 20 mV s^{-1} . Electrolito: KOH 1 M. Atmósfera de N_2 .

En el caso de los materiales del sistema $\text{Pd-Au}/\text{C}$ en la Figura 3.11 (d), se aprecian diferencias en las regiones de $\text{H}_{\text{ads/des}}$ en cuanto a la densidad de corriente, puesto que entre mayor contenido de Au las corrientes asociadas a la adsorción y desorción de hidrógeno sugieren que existe un efecto sinérgico que favorece dicha reacción. El pico de reducción de PdO_x está posicionado a -0.23 V para los tres electrocatalizadores de este sistema.

Además, no aparecen picos de densidad de corriente asociados al Au monometálico, lo que indica que su comportamiento está dominado por el Pd.

Tabla 3.6 Valores de ECSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) de los electrocatalizadores medio alcalino.

Electrocatalizador	Relación Pd:M			
	1:0	1:1	2:1	3:1
Pd/C	18.38	-	-	-
Pd-Fe ₃ O ₄ /C	-	62.36	25.95	11.56
Pd-CeO ₂ /C	-	40.86	69.27	38.43
Pd-Au/C	-	37.43	34.22	27.33

- = No se determino

En la Tabla 3.6 se observan los resultados estimados de ECSA de cada electrocatalizador en este electrolito. La más alta es la de Pd-CeO₂/C (2:1), con un valor de 69.27 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, seguido de Pd-Fe₃O₄/C (1:1) y Pd-CeO₂/C (1:1), con valores de 62.36 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ y 40.86 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. En contraste, Pd/C presenta un valor de ECSA de 18.38 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Los resultados anteriores demuestran que la presencia de un co-catalizador contribuye en el aumento del área electroquímicamente activa.

3.3.1 Evaluación de la actividad catalítica para la ROAF

En la Figura 3.12 se presentan las curvas de polarización de la ROAF en el electrocatalizador Pd/C. Se muestra una tendencia de una mayor densidad de corriente másica generada (j_f) conforme se incrementa la concentración de HCOOH. De igual manera se observa que al incrementar la concentración del ácido fórmico, el pico de densidad de corriente se desplaza a potenciales más positivos en el barrido anódico. Este comportamiento sugiere que la reacción electroquímica está controlada por un mecanismo de difusión. Los parámetros electroquímicos correspondientes se muestran en la Tabla 3.7. El valor de j_f a una concentración de 0.5 M es de 409.05 $\text{mA mg}^{-1} \text{Pd}$, con $E_{\text{inicio}} = -0.60\text{V}$.

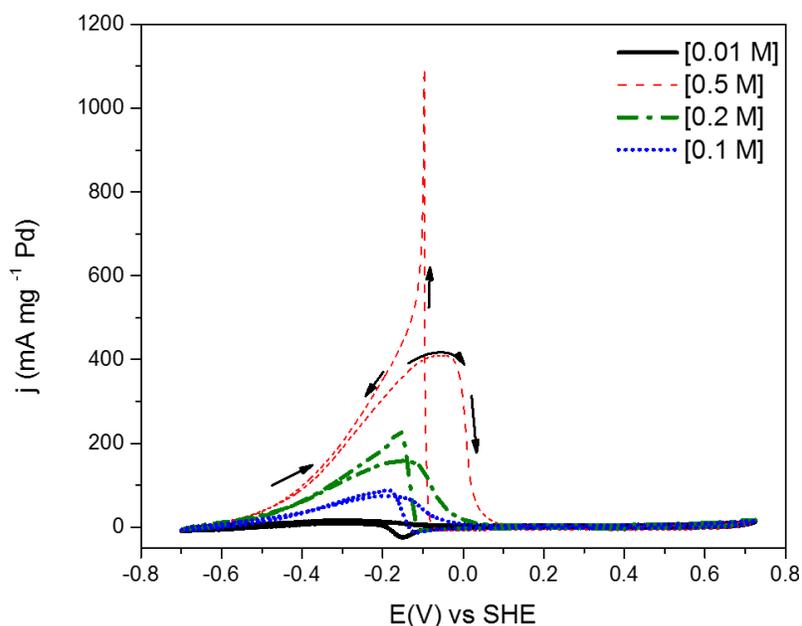


Figura 3.12 VCs de la ROAF en Pd/C. Electrolito: KOH 1 M + (0.01, 0.1, 0.2 y 0.5) M HCOOH. v : 20 mV s⁻¹. Atmósfera de N₂.

Tabla 3.7 Parámetros electroquímicos de la ROAF en Pd/C y el sistema Pd-Fe₃O₄/C.

Electrocatalizador	HCOOH [Concentración]							
	[0.01 M]		[0.1 M]		[0.2 M]		[0.5 M]	
	(E _{inicio}) (V)	j _r (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _r (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _r (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _r (mA mg ⁻¹ Pd @ V)
Pd/C	-0.46	15.93@ -0.30	-0.59	74.25@ -0.19	-0.62	154.22@ -0.16	-0.60	409.05@ -0.05
Pd-Fe ₃ O ₄ /C (1:1)	-0.60	55.83@ 0.33	-0.69	298.75@ -0.28	-0.62	624.90 @ -0.25	-0.55	1464.44 @ -0.14
Pd-Fe ₃ O ₄ /C (2:1)	-0.57	47.33@ -0.40	-0.61	313.84@ -0.29	-0.60	521.88 @ -0.25	-0.53	783.23 @ -0.15
Pd-Fe ₃ O ₄ /C (3:1)	-0.57	37.72@ -0.34	-0.61	164.86@ -0.26	-0.58	265.28 @ -0.24	-0.50	530.26 @ -0.10

En la Figura 3.13 se presentan los VCs de la ROAF en el sistema de Pd-Fe₃O₄/C. Al igual que en la Figura 3.7, a menor contenido de Pd la actividad catalítica es mayor en términos de valores de j_r y E_{inicio}. El electrocatalizador Pd-Fe₃O₄/C (1:1) presenta una mayor actividad para la ROAF comparado con los ánodos 2:1 y 1:1. Con el aumento en la

concentración, se forma una mayor cantidad de intermediarios, como lo indica la corriente generada en sentido catódico (Figuras c y d).

Los parámetros electroquímicos de las curvas de polarización de la Figura 3.13 se presentan en la Tabla 3.8. La actividad catalítica del sistema Pd-Fe₃O₄/C para la ROAF en KOH como electrolito es más alta que la de Pd/C. Por ejemplo, con la concentración de HCOOH de 0.5 M, $j_f = 1464.44 \text{ mA mg}^{-1} \text{ Pd}$, es decir, 3.1 veces más alta que la entregada por Pd/C (466.36 mA mg⁻¹ Pd).

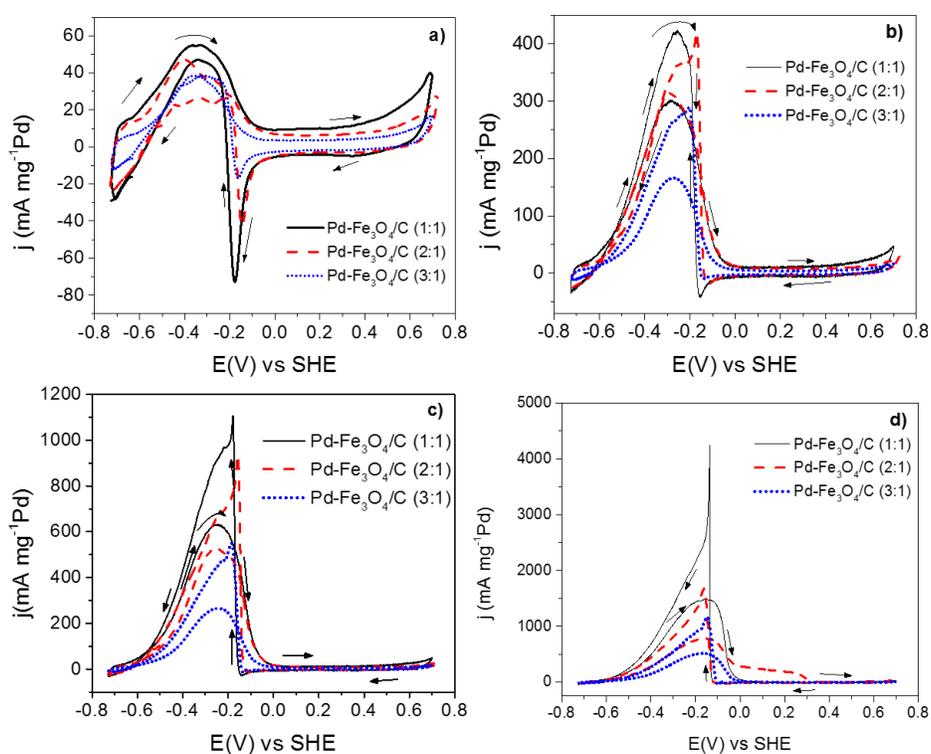


Figura 3.13 VCs de la ROAF en Pd-Fe₃O₄/C (relación Pd:Fe₃O₄: 1:1, 2:1, 3:1). Electrolito: KOH 1 M en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH. a) 0.01, b) 0.1, c) 0.2 y d) 0.5 M. v : 20 mV s⁻¹. Atmósfera de N₂.

En la Figura 3.14 se presentan los VCs de la ROAF en los ánodos del sistema de Pd-CeO₂/C. Similar al caso de Pd-Fe₃O₄/C, se observa la tendencia de que a menor cantidad de Pd, aumenta la densidad de corriente másica generada. En general, el catalizador Pd-CeO₂/C (1:1) presenta una mayor actividad para la ROAF en medio alcalino que los otros

dos electrocatalizadores de este sistema (2:1 y 3:1). Los parámetros electroquímicos de las curvas de polarización de la Figura 3.14 se presentan en la Tabla 3.7. Con las cuatro concentraciones, los electrocatalizadores bimetalógicos de este sistema tienen mayor actividad que Pd-Fe₃O₄/C. Por ejemplo, con HCOOH 0.5 M, Pd-CeO₂/C (1:1) entrega un valor de $j_f = 3147.60 \text{ mA mg}^{-1} \text{ Pd}$, es decir, 2.1 veces mayor que la generada por Pd-Fe₃O₄/C (1:1) bajo las mismas condiciones (Tabla 3.7).

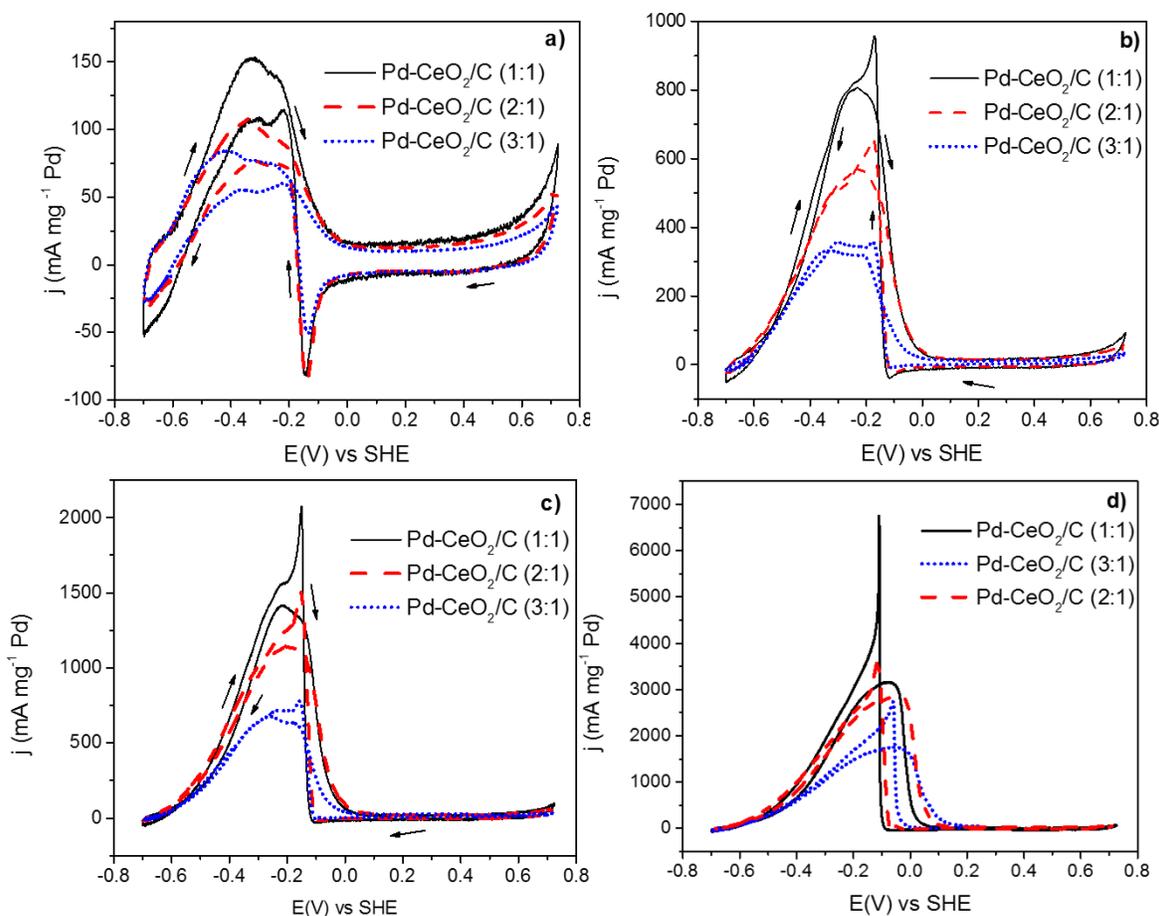


Figura 3.14 VCs de la ROAF en Pd-CeO₂/C (relación Pd:CeO₂ 1:1, 2:1, 3:1). Electrolito: KOH 1 M en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH. a) 0.01, b) 0.1, c) 0.2 y d) 0.5 M. v : 20 mV s⁻¹. Atmósfera de N₂.

Tabla 3.8 Parámetros electroquímicos de la ROAF en el sistema Pd-CeO₂/C.

Electrocatalizador	HCOOH [Concentración]							
	[0.01 M]		[0.1 M]		[0.2 M]		[0.5 M]	
	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)
Pd-CeO ₂ /C (1:1)	-0.60	153.74@	-0.61	799.23	-0.59	1406.85	-0.58	3147.60
		-0.33	@	-0.23		@	-0.21	@
Pd-CeO ₂ /C (2:1)	-0.60	106.73	-0.59	562.74	-0.61	1139.64	-0.57	2787.52
		@ -0.33	@	-0.23		@ -0.25	@	-0.05
Pd-CeO ₂ /C (3:1)	-0.61	85.16 @	-0.60	571.61	-0.60	669.14	-0.57	1738.17
		-0.40	@	-0.22		@ -0.26	@	-0.06

En la Figura 3.15 se muestran los VCs de la ROAF del sistema Pd-Au/C, con sus diferentes relaciones atómicas Pd:Au (1:1, 2:1, 3:1). El electrocatalizador que genera una mayor densidad de corriente con todas las concentraciones de HCOOH es Pd-Au/C (1:1), similar al comportamiento de Pd-Fe₃O₄/C y Pd-CeO₂. La actividad catalítica en la Figura 3.15 disminuye en el siguiente orden: Pd-Au/C (1:1) > Pd-Au/C (2:1) > Pd-Au/C (3:1). Es decir, los resultados muestran que a mayor cantidad de Pd en los bimetálicos Pd-Au, disminuye la corriente.

El valor de j_f generado por Pd-Au/C (1:1) con la concentración de HCOOH de 0.5 M es de 3897.96 mA mg⁻¹ Pd a un potencial de aproximadamente 0 V (vs. SHE), como se puede ver en la Tabla 3.8. Comparando su desempeño con el de Pd/C, Pd-Fe₃O₄/C y Pd-CeO₂/C a la misma concentración del combustible, es claro que el electrocatalizador de Pd-Au/C genera una densidad de corriente másica 8.3, 2.6 y 1.2 veces más alta, respectivamente. Este resultado muestra que la adición de Au en la estructura cristalina de Pd tiene un efecto positivo en la actividad catalítica para la electro-oxidación de ácido fórmico.

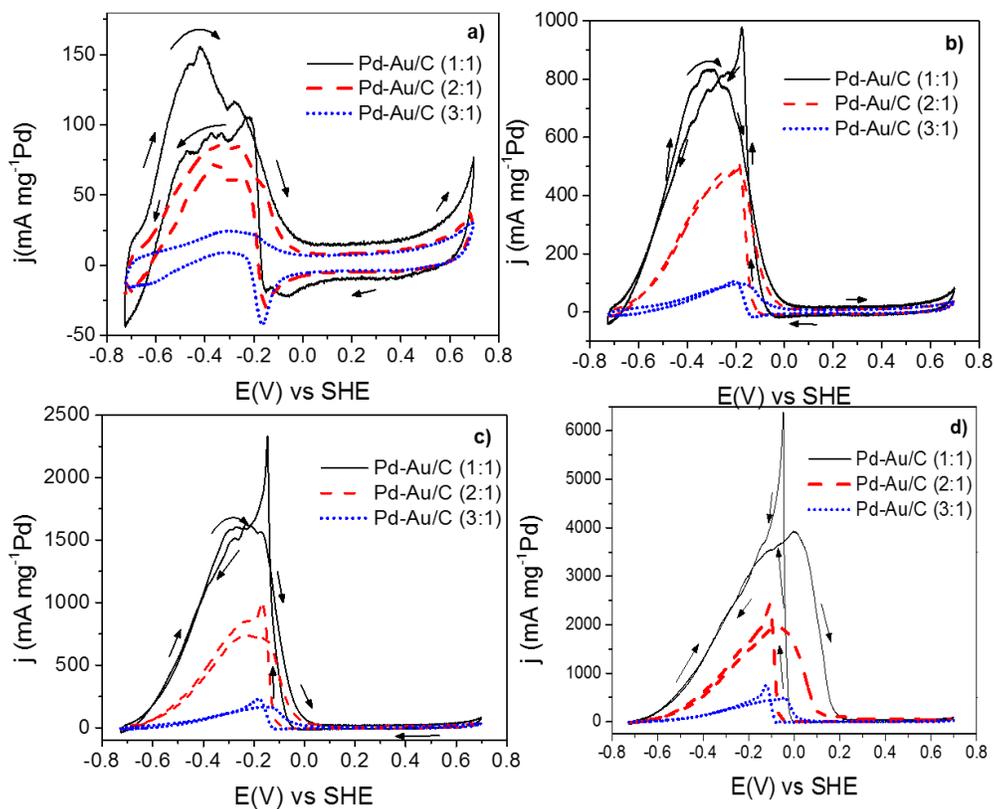


Figura 3.15 VCs de la ROAF en Pd-Au/C (relación Pd:Au 1:1, 2:1, 3:1). Electrolito: KOH 1 M en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH. a) 0.01, b) 0.1, c) 0.2 y d) 0.5 M. v : 20 mV s^{-1} . Atmósfera de N_2 .

Tabla 3.9 Parámetros electroquímicos de la ROAF en el sistema Pd-Au/C.

Electrocatalizador	HCOOH [Concentración]							
	[0.01 M]		[0.1 M]		[0.2 M]		[0.5 M]	
	(E_{inicio}) (V)	j_f ($\text{mA mg}^{-1}\text{Pd @ V}$)	(E_{inicio}) (V)	j_f ($\text{mA mg}^{-1}\text{Pd @ V}$)	(E_{inicio}) (V)	j_f ($\text{mA mg}^{-1}\text{Pd @ V}$)	(E_{inicio}) (V)	j_f ($\text{mA mg}^{-1}\text{Pd @ V}$)
Pd-Au/C (1:1)	-0.66	155.76 @ -0.41	-0.66	831.08 @ -0.30	-0.64	1612.45 @ -0.22	-0.61	3897.96 @ -0.00
Pd-Au/C (2:1)	-0.65	86.59 @ -0.27	-0.61	473.78 @ -0.18	-0.61	730.18 @ -0.22	-0.56	1909.21 @ -0.05
Pd-Au/C (3:1)	-0.57	24.57 @ -0.28	-0.58	95.09 @ -0.17	-0.60	161.13 @ -0.14	-0.52	494.99 @ -0.04

El comportamiento de los bimetálicos de Pd-Au/C para la ROAF en medio alcalino, difiere del observado en medio ácido. En el primer caso, una relación de Pd:Au de 1:1 mejora notablemente la actividad catalítica, mientras que en el segundo, la relación 3:1 es la que incrementa el desempeño. Ello se debe al mecanismo de oxidación de ácido fórmico en cada medio, así como a la adsorción de cada ion (H^+ u OH^-) sobre el catalizador, que puede bloquear de modo distinto y en mayor o menor medida los sitios catalíticos del Pd.

3.4 Conclusiones

- Mediante las técnicas de caracterización fisicoquímica como DRX se confirmó la formación de materiales cristalinos además de formar tamaños de cristalita de entre 4.2 y 5.5 nm. Por EDE se obtuvo la composición química de los electrocatalizadores: i) Pd/C mostró un contenido de Pd de 13 % e.p., menor al nominal; ii) Pd-Fe₃O₄/C y Pd-CeO₂/C presentaron un contenido de electrocatalizador aproximado al 20 % e.p. esperado; iii) los materiales del sistema Pd-Au/C mostraron contenidos de Vulcan de aproximadamente 90 % e.p., superior al 80 % teórico; iv) las relaciones Pd:M en los electrocatalizadores bimetálicos se aproximaron a los valores estimados de 1:1, 2:1 y 3:1. Mediante MET se comprobó la formación de materiales nanoestructurados, con aglomerados y tamaño de partícula cercanos a los calculados por DRX. Los análisis mediante SAED identificaron distancias interplanares atribuidas a Pd y Fe₃O₄. Es importante resaltar que estos resultados son debido al método de síntesis empleado: impregnación-reducción que es un procedimiento experimental rápido y sencillo.
- La evaluación de la ROAF en medio ácido mostró que el ánodo Pd-Fe₃O₄/C (1:1) es el más activo de entre los electrocatalizadores caracterizados. Las pruebas de CO-stripping indicaron que este electrocatalizador oxida al monóxido de carbono a potenciales más negativos que Pd/C. La evaluación de la ROAF en medio alcalino mostró que el ánodo Pd-Au/C (1:1) es el más activo de entre los ánodos caracterizados.

CAPÍTULO 4

EVALUACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES SOPORTADOS EN MWCNT

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica y evaluación electroquímica de los electrocatalizadores soportados en MWCNT, denominados Pd-M/MWCNT (donde: M= Fe₃O₄, CeO₂ y Au). Los MWCNT fueron obtenidos mediante la técnica de spray pirolisis a través de una metodología reportada previamente [77].

4.1 Caracterización fisicoquímica

4.1.1 Difracción de rayos X

En la Figura 4.1 a) se presentan los patrones de difracción de 35° a 100° 2θ de los electrocatalizadores Pd-Au/MWCNT, Pd-Fe₃O₄/MWCNT, Pd-CeO₂/MWCNT y Pd/MWCNT. Se aprecian los picos de difracción principales correspondientes a los planos (111) y (200) del Pd. En el caso de Pd-Au/MWCNT, se observa que la estructura de Au es predominante, con los planos (111), (200), (220) y (311) de este metal a 38.16°, 44.33°, 64.63° y 77.58° (2θ). En la Figura 4.1 b) se presentan por separado los patrones de difracción de 10 a 35° en 2θ, debido a su alta intensidad. El pico a aproximadamente 26.5° es atribuido a la estructura cristalina hexagonal del grafito con el plano (002).

La Figura 4.1 c) es una ampliación del pico correspondiente al plano (200) de Pd-Fe₃O₄/MWCNT, Pd-CeO₂/MWCNT y Pd/MWCT. Se observa un desplazamiento del máximo pico de los electrocatalizadores conteniendo óxidos de metal, en particular magnetita, a ángulos más pequeños en comparación con Pd/MWCNT. Utilizando este pico de difracción se calculó D, con la ecuación de Scherrer (2.1). Los resultados se muestran en la Tabla 4.1. Pd/MWCNT presenta D = 6.24 nm, un valor mayor a Pd-Fe₃O₄/MWCNT y Pd-CeO₂/MWCNT (3.13 y 3.78 nm, respectivamente), Los valores se correlacionan al desplazamiento del pico (200), es decir, Pd-Fe₃O₄/MWCNT presenta el mayor desplazamiento y un menor valor de D.

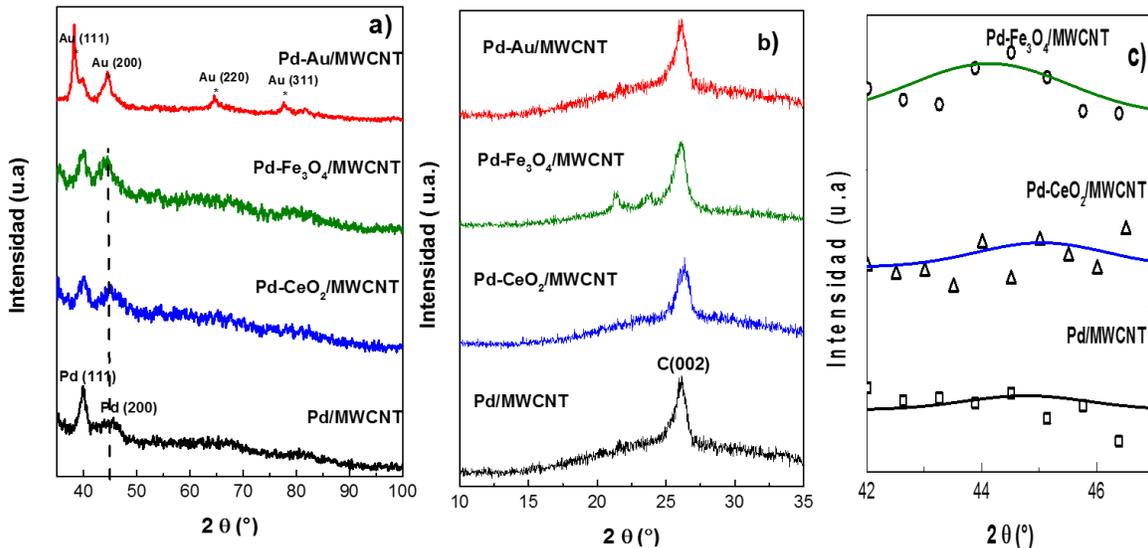


Figura 4.1 a) Patrones de difracción de electrocatalizadores soportados en MWCNT; b) picos de MWCNT de 10 a 35 ° θ; c) ampliación del plano (200) de Pd.

Es importante resaltar que el pico (200) de Pd no aparece en el patrón de difracción de Pd-Au/MWCNT en la Figura 4.1 a). Por lo tanto, no es posible seguir el mismo procedimiento que los otros electrocatalizadores para el cálculo de D.

4.1.2 Composición química de los electrocatalizadores

En la Tabla 4.1 se muestra la composición química de los electrocatalizadores. El contenido en peso de metal de Pd/MWCNT es de 13.51 % (similar a Pd/C en el Capítulo anterior), con 86.49 % de soporte. Mientras tanto, el contenido de Pd es 3.30, 8.59 y 5.17 (% e.p.) en Pd-Fe₃O₄/MWCNT, Pd-CeO₂/MWCNT y Pd-Au/MWCNT, respectivamente. Cabe destacar que Pd-Au/MWCNT presenta el contenido de soporte más alto, lo que también ha sido observado en el caso del electrocatalizador Pd-Au/C. Por otro lado, la relación atómica Pd:M se aproxima a la esperada de 1:1, aunque en el caso específico de Pd-CeO₂/MWCNT es un poco más baja.

Tabla 4.1 Tamaño de cristalita y composición química de los electrocatalizadores soportados en MWCNT.

Electrocatalizador	D	C	Pd	Au	Fe	Ce	O ₂	Relación Pd:M nominal	Relación Pd:M real
	(nm)						(% e.p.)		
Pd/MWCNT	6.24	86.49	13.51	-	-	-	-	-	-
Pd-Fe ₃ O ₄ /MWCNT	3.13	83.31	3.30	-	3.02	-	10.36	1:1	1:1.4
Pd-CeO ₂ /MWCNT	3.78	80.30	4.46	-	-	4.54	10.61	1:1	1.2:1
Pd-Au/MWCNT	-	87.12	5.17	7.68	-	-	-	1:1	1:1

- = No se determino

4.1.3 Análisis por espectroscopía Raman

En el espectro Raman del soporte MWCNT (Fig. 4.2) se observan dos señales en la región de altas frecuencias, la primera localizada a 1348 cm⁻¹ que corresponde a la banda D y la segunda banda localizada a 1580 cm⁻¹. La banda D está relacionada con el desorden estructural en el carbón hibridizado sp², lo cual indica la presencia de defectos en la estructura del grafito, lo que a su vez confirma la formación de MWCNT. Mientras que la banda G es atribuida al estiramiento del enlace C-C del plano del grafito, lo que demuestra la presencia de carbón grafitico cristalino.

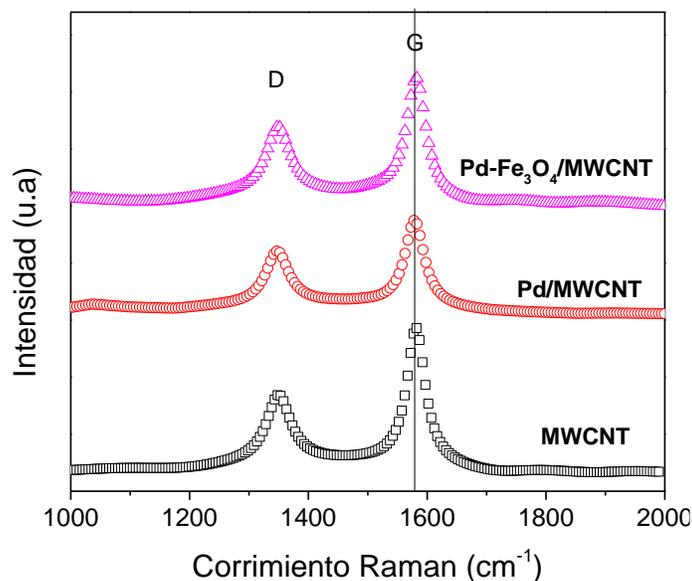


Figura 4.2 Espectros Raman de MWCNT, Pd/MWCNT y Pd-Fe₃O₄/MWCNT.

Comparando el espectro de los MWCNT con los de los electrocatalizadores Pd/MWCNT y Pd-Fe₃O₄/MWCNT, no se observa una modificación en la estructura del carbón, ya que no existe un desplazamiento en la posición del pico máximo de las bandas D y G. Por lo tanto, solo se tiene la interacción del Pd y Fe₃O₄ con los electrones- π deslocalizados de los MWCNT, los cuales son responsables de la intensidad relativa de las señales [34]. En este sentido, la relación de intensidad de bandas (I_D/I_G) indica la presencia de defectos en la estructura del carbón. Para MWCNT se tiene una relación I_D/I_G de 0.60, sugiriendo que los nanotubos utilizados poseen una estructura con bajo contenido de carbón amorfo e impurezas. La relación I_D/I_G incrementa después de que los MWCNT fueron hibridizados con Pd ($I_D/I_G = 0.89$) y Fe₃O₄ ($I_D/I_G = 0.88$) lo cual sugiere que la densidad de defectos y desorden estructural del carbón grafítico de los nanotubos de carbón se incrementa.

4.1.4 Análisis por MET

Imágenes representativas obtenidas por MET son mostradas en la Figura 4.3: a) Pd/MWCNT y b) Pd-Fe₃O₄/MWCNT. Las nanopartículas de Pd y Pd-Fe₃O₄ dispersas en la superficie de nanotubos tienden a formar aglomerados. Este comportamiento ha sido observado en catalizadores de Pd conteniendo magnetita [78].

Sin embargo, en algunos casos se pudieron medir diámetros de aproximadamente 5 nm, en ambos materiales. Este valor se aproxima al de Pd/MWCNT obtenido por DRX. Por otro lado, si bien es relativamente más alto que el reportado para Pd-Fe₃O₄/MWCNT en la Tabla 4.1, confirma la formación de electrocatalizadores nanoparticulados.

Los insertos muestran las imágenes de difracción de electrones en un área seleccionada (SAED) con transformada rápida de Fourier. En el caso de Pd/MWCNT, una distancia interplanar: $d = 0.19$ nm atribuida al plano (200) y $d = 0.22$ atribuida al plano (111) del Pd han podido ser estimadas. En la figura 4.3 (b) correspondiente al electrocatalizador Pd-Fe₃O₄/MWCNT, se aprecian valores de $d = 0.19$ y 0.24 nm, de los planos (200) de Pd y (222) de Fe₃O₄, confirmando la presencia de magnetita, de acuerdo a lo observado por DRX.

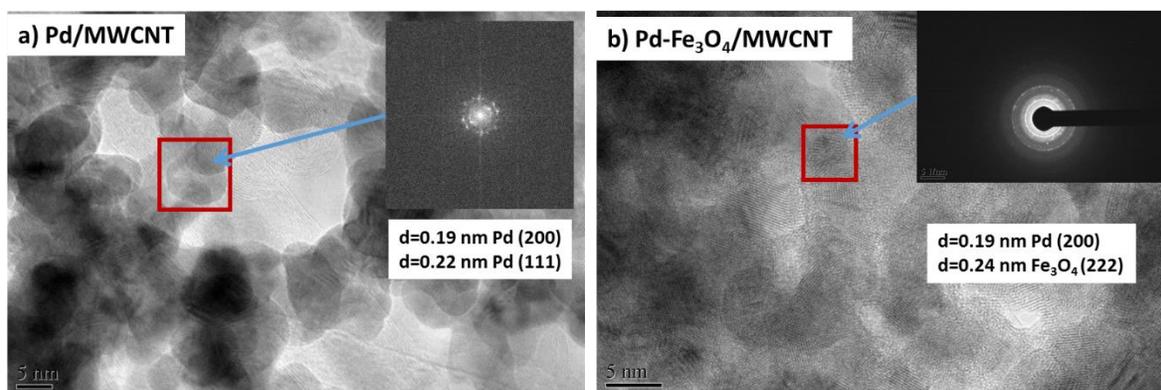


Figura 4.3 Imágenes MET a) Pd/MWCNT y b) Pd-Fe₃O₄/MWCNT.

4.2 Caracterización electroquímica en medio ácido

De acuerdo a los VCs presentados en la Fig. 4.4, se observa un comportamiento de materiales basados en Pd en todos los casos, ya que muestran las regiones típicas: región de adsorción y desorción de hidrógeno, doble capa y formación de óxidos. En el electrocatalizador Pd-Fe₃O₄/MWCNT se observa un pico de corriente de 0.4 a 0.8 V vs. SHE característico de la formación de magnetita [72].

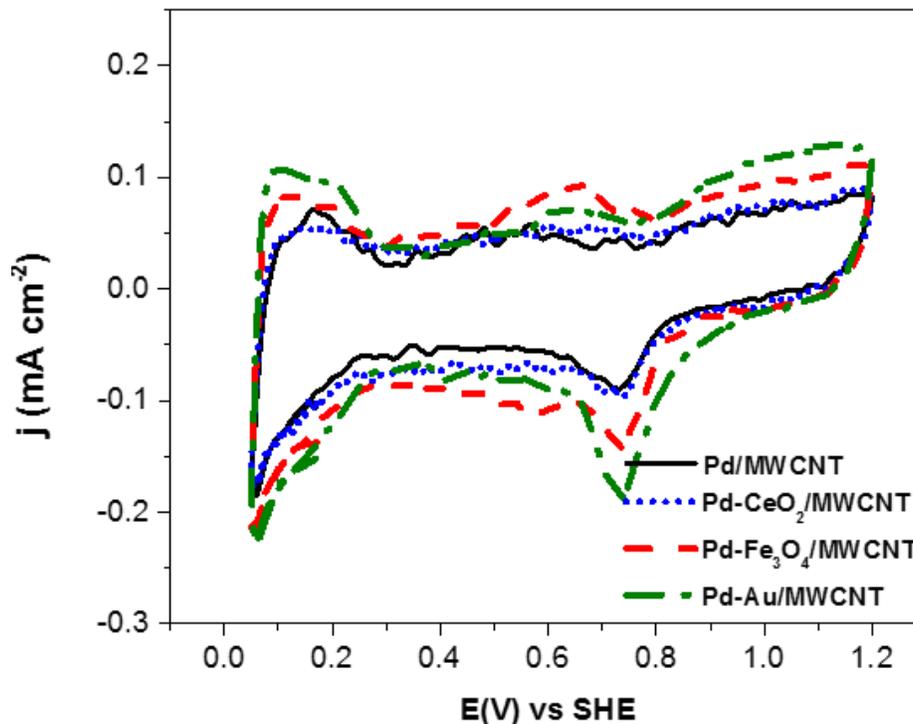


Figura 4.4 VCs de Pd/MWCNT, Pd-Fe₃O₄/MWCNT, Pd-CeO₂/MWCNT y Pd-Au/MWCNT. v : 20 mV s⁻¹. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M. Atmósfera de N₂.

En la tabla 4.2 se observan los resultados estimados de ECSA de cada electrocatalizador para este medio. Pd-Fe₃O₄/MWCNT tiene un valor de 1.19 m² g⁻¹ que es mayor al de Pd/MWCNT (0.47 m² g⁻¹).

Tabla 4.2 Valores de ECSA de electrocatalizadores soportados en MWCNT en medio ácido.

Electrocatalizador	ECSA (m ² g ⁻¹)
Pd/MWCNT	0.47
Pd-Fe ₃ O ₄ /MWCNT	1.19
Pd-CeO ₂ /MWCNT	0.30
Pd-Au/MWCNT	0.34

4.2.1 Evaluación de actividad catalítica para la ROAF

En la Fig.4.5 se muestran los VCs de la ROAF para los electrocatalizadores, con HCOOH 0.01, 0.1, 0.5 y 1 M. Con la concentración más baja se generan densidades de corriente más pequeñas. En las siguientes concentraciones (0.1, 0.5 y 1 M) el electrocatalizador que claramente entrega mayores densidades de corriente es el Pd-Au/MWCNT seguido de Pd-Fe₃O₄/MWCNT, Pd-CeO₂/MWCNT y finalmente Pd/MWCNT.

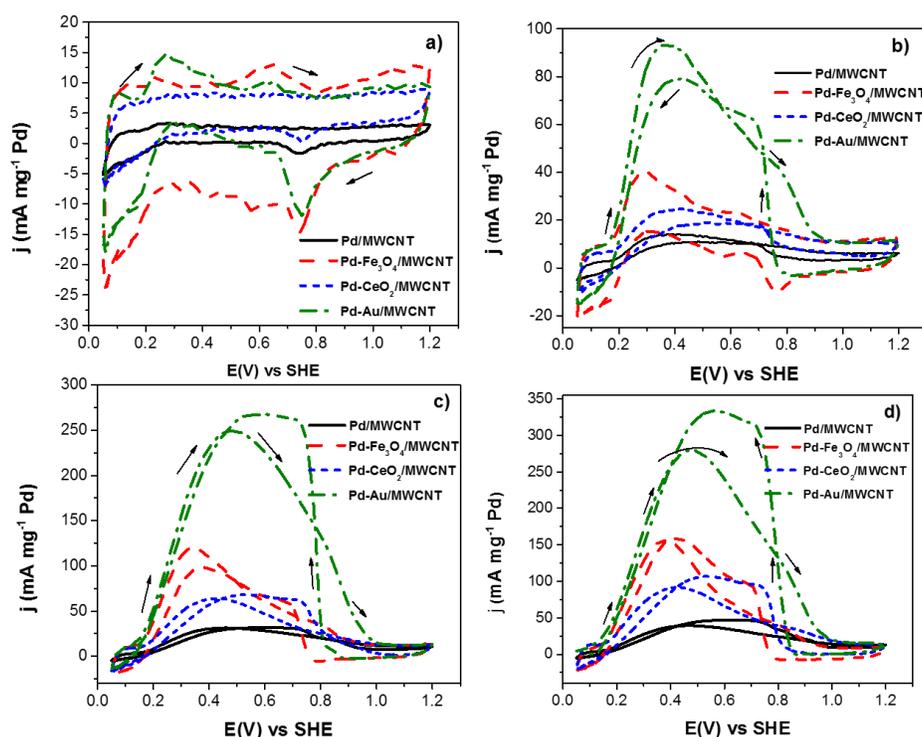


Figura 4.5 VCs de la ROAF en Pd/MWCNT, Pd-Fe₃O₄/MWCNT, Pd-CeO₂/MWCNT y Pd-Au/MWCNT. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de HCOOH. a) 0.01, b) 0.1, c) 0.5 y d) 1 M. v : 20 mV s⁻¹. Atmósfera de N₂.

A una concentración de HCOOH 1 M, Pd-Au/MWCNT entrega $j_f = 280.12$ mA mg⁻¹ Pd seguido de Pd-Fe₃O₄/MWCNT con 152.74 mA mg⁻¹Pd. En cuanto a los valores de E_{inicio} , se desplaza a potenciales más negativos en los electrocatalizadores bimetalicos (0.13 V), en relación a Pd/MWCNT donde $E_{inicio} = 0.15$ V (Tabla 4.3). El comportamiento de estos electrocatalizadores bimetalicos es atribuido a la interacción de Pd con el co-catalizador

facilitando la oxidación de ácido fórmico y previniendo la formación u oxidando más fácilmente los intermediarios en la reacción [79].

En el caso de la alta actividad catalítica de Pd-Au/MWCNT, el resultado concuerda con reportes que indican que la incorporación de Au al Pd mejora significativamente la actividad catalítica para la ROAF en medio ácido. Se ha sugerido que se mejora la dispersión de las nanopartículas en los MWCNT, además de un efecto sinérgico entre estos metales lo cual se confirma al observar la corriente másica generada [80].

Tabla 4.3 Parámetros electroquímicos de la ROAF en los electrocatalizadores soportados en MWCNT (medio ácido).

Electrocatalizador	HCOOH [Concentración]							
	[0.01 M]		[0.1 M]		[0.5 M]		[1 M]	
	(E _{inicio}) (V)	j _r (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _r (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _r (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _r (mA mg ⁻¹ Pd @ V)
Pd/MWCNT	0.19	3.20 @ 0.26	0.16	13.99 @ 0.38	0.16	31.25 @ 0.44	0.15	38.72 @ 0.44
Pd-Fe ₃ O ₄ /MWCNT	0.16	10.69 @ 0.23	0.17	40.88 @ 0.27	0.14	120.15 @ 0.34	0.13	152.74 @ 0.36
Pd-CeO ₂ /MWCNT	-	-	0.20	24.55 @ 0.35	0.16	63.26 @ 0.40	0.16	93.00 @ 0.39
Pd-Au/MWCNT	0.17	14.48 @ 0.26	0.16	93.86 @ 0.37	0.15	248.56 @ 0.47	0.13	280.12 @ 0.47

Además, cabe resaltar el comportamiento de Pd-Fe₃O₄/MWCNT, ya que el pico máximo de j_r se ubica a 0.36 V, más negativo que los ánodos que contienen Au y CeO₂ (0.47 y 0.39 V, respectivamente) como se muestra en la Tabla 4.3. Este comportamiento se puede atribuir a una combinación de las teorías del mecanismo bifuncional y efecto del ligante, puesto que la magnetita al ser un óxido provee al Pd especies oxigenadas (OH⁻) a potenciales más negativos para llevar a cabo la reacción precisamente a potenciales más bajos, debido a que también se modifica la energía de adsorción del ácido fórmico para que de esta manera pueda ser oxidado mediante la vía 1[81].

Es claro que el uso de co-catalizadores mejora la actividad catalítica de la reacción en este medio, siguiendo el orden: Pd-Au/MWCNT > Pd-Fe₃O₄/MWCNT > Pd-CeO₂/MWCNT > Pd/MWCNT, según los parámetros electroquímicos mostrados en la Tabla 4.3.

4.3 Caracterización electroquímica en medio alcalino

En la Fig. 4.6 se muestran los VCs de los electrocatalizadores en medio alcalino, con las regiones típicas de materiales basados en Pd descritas con anterioridad. Es posible observar de -0.18 a -0.2 V el pico de reducción de óxidos de Pd de donde se determinaron los valores de ECSA. El pico varía en cuanto a intensidad para cada electrocatalizador, siendo más intenso para Pd/MWCNT, seguido de Pd-CeO₂/MWCNT, Pd-Fe₃O₄/MWCNT y Pd-Au/MWCNT.

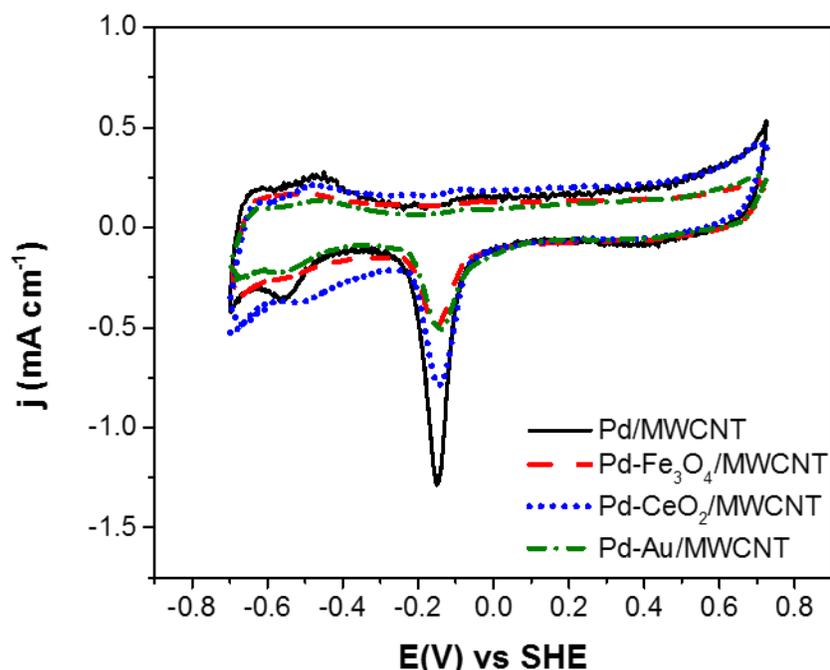


Figura 4.6 VCs de Pd/MWCNT, Pd-Fe₃O₄/MWCNT, Pd-CeO₂/MWCNT y Pd-Au/MWCNT. ν : 20 mV s⁻¹. Electrolito: KOH 1 M. Atmósfera de N₂.

En la Tabla 4.4 se observan los valores de ECSA de cada electrocatalizador en KOH. La más alta es la de Pd-Fe₃O₄/MWCNT, con un valor de 21.81 m² g⁻¹, seguido de Pd-Au/MWCNT con 16.29 m² g⁻¹. En contraste, Pd/C presenta un valor de ECSA de 13.19 m² g⁻¹.

Tabla 4.4 Valores de ECSA de electrocatalizadores soportados en MWCNT en KOH.

Electrocatalizador	ECSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Pd/MWCNT	13.19
Pd-Fe ₃ O ₄ /MWCNT	21.81
Pd-CeO ₂ /MWCNT	8.03
Pd-Au/MWCNT	16.29

4.3.1 Evaluación de la actividad catalítica para la ROAF

En la Fig. 4.7 se muestran los VCs de la ROAF en KOH, con diferentes concentraciones de ácido fórmico.

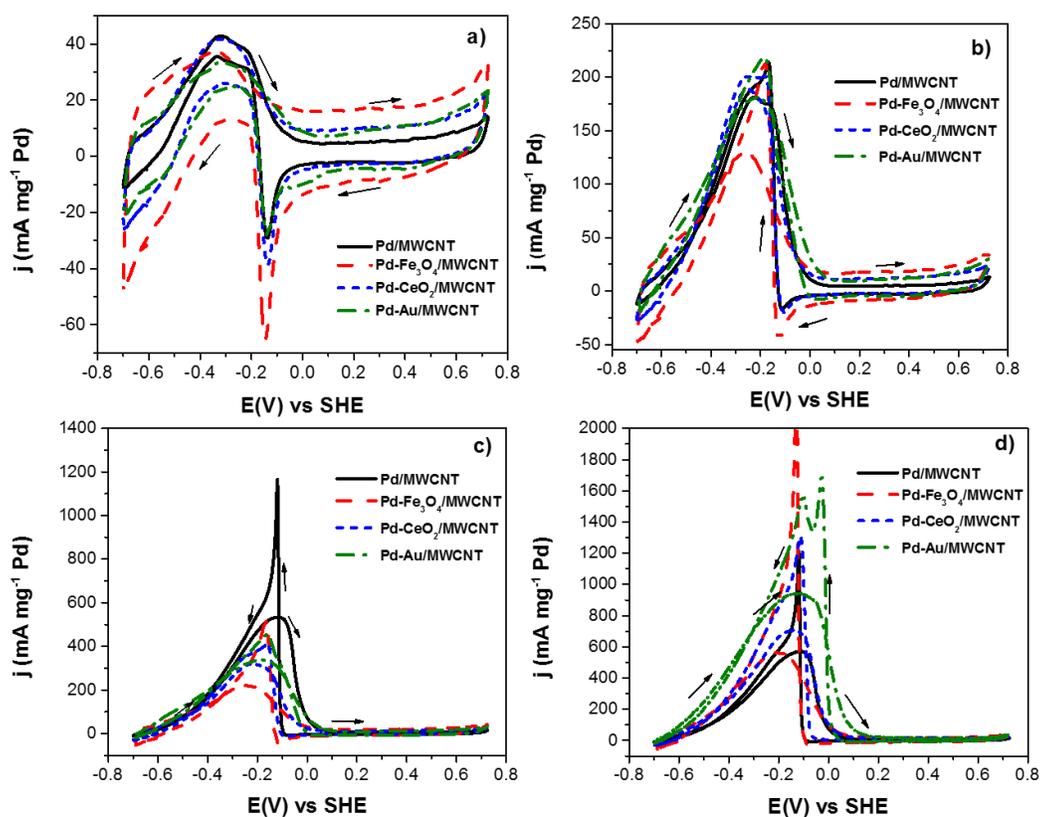


Figura 4.7 VCs de la ROAF en los electrocatalizadores soportados en MWCNT. En las diferentes concentraciones de HCOOH a) 0.01, b) 0.1, c) 0.2 y d) 0.5 M Electrolito: KOH 1 M. ν : 20 mV s^{-1} . Atmósfera de N₂.

Con una concentración de 0.5 M, el electrocatalizador que entrega una mayor j_f es Pd-Au/MWCNT con 947.57 mA mg⁻¹ Pd seguido de Pd-CeO₂/MWCNT (703.04 mA mg⁻¹ Pd), Pd/MWCNT (572.27 mA mg⁻¹ Pd) y Pd-Fe₃O₄/MWCNT (567.83 mA mg⁻¹ Pd).

Es decir, Pd-Au/MWCNT genera una corriente de oxidación 1.6 veces más alta que Pd/C. En la Tabla 4.5 se muestran los parámetros electroquímicos obtenidos de la reacción de oxidación. Sin embargo, es importante resaltar que hasta una concentración de 0.2 M, Pd/C muestra una actividad catalítica más alta o cuando menos similar a la de los electrocatalizadores bimetálicos. Cuando se incrementa la concentración de HCOOH, no puede mantener una tasa de oxidación de la molécula orgánica como Pd-Au/MWCNT y Pd-CeO₂/MWCNT, aunque sí muestra j_f mayor que Pd-Fe₃O₄/MWCNT.

Por otro lado, en el electrolito KOH Pd-CeO₂/MWNCT es más activo que Pd-Fe₃O₄/MWCNT, a diferencia de medio ácido. En general, Pd-Fe₃O₄/MWCNT presenta una baja actividad catalítica para la ROAF al emplear los nanotubos de carbono como soporte.

Tabla 4.5 Parámetros electroquímicos de la ROAF de los electrocatalizadores soportados en MWCNT (medio alcalino).

Electrocatalizador	HCOOH [Concentración]							
	[0.01 M]		[0.1 M]		[0.2 M]		[0.5 M]	
	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)
Pd/MWCNT	-0.58	43.36@ -0.31	-0.63	180.24@ -0.22	-0.66	534.28@ -0.11	-0.66	572.27@ -0.11
Pd-Fe ₃ O ₄ /MWCNT	-0.60	36.60@ -0.35	-0.61	127.99@ -0.26	-0.63	213.81@ -0.24	-0.67	567.88@ -0.21
Pd-CeO ₂ /MWCNT	-0.58	42.87@ -0.32	-0.63	185.73@ -0.24	-0.64	315.06 @ -0.20	-0.66	703.04@ -0.14
Pd-Au/MWCNT	-0.60	32.80@ -0.31	-0.65	180.07@ -0.22	-0.65	334.10@ -0.17	-0.67	947.57@ -0.12

4.4 Conclusiones

- Mediante el método de síntesis se obtuvieron los electrocatalizadores Pd/MWCNT, Pd-Fe₃O₄/MWCNT y Pd-CeO₂/MWCNT con baja cristalinidad, lo cual fue confirmado mediante DRX. Los materiales Pd/MWCNT, Pd-Fe₃O₄/MWCNT y Pd-CeO₂/MWCNT presentaron únicamente los planos (111) y (200) de Pd. Por su parte Pd-Au/MWCNT presentó reflexiones atribuidas a Au. El tamaño de cristalita obtenido fue entre 3.13 (Pd-Fe₃O₄/MWCNT) y 6.24 nm (Pd/MWCNT). Los electrocatalizadores presentaron una composición química cercana a la esperada nominalmente, en lo que respecta a las relaciones atómicas Pd:M. Las mediciones por MET mostraron tendencia de los electrocatalizadores a aglomerarse. Se midieron partículas con un diámetro cercano a 5 nm.
- Las evaluaciones como ánodos en medio ácido indicaron una actividad catalítica más alta de Pd-Au/MWCNT para la ROAF, considerando los valores de j_f y E_{inicio} . Mientras que en medio alcalino Pd/MWCNT presentó la mayor actividad catalítica hasta una concentración de HCOOH de 0.2 M. Al incrementarse la concentración a 0.5 M, el ánodo con mayor actividad catalítica para la ROAF fue Pd-Au/MWCNT.

CAPÍTULO 5

EVALUACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES SOPORTADOS EN GRAFENO

Los resultados de la caracterización fisicoquímica y la evaluación electroquímica de Pd-Fe₃O₄/G y Pd/G se presentan en este capítulo.

5.1 Caracterización fisicoquímica

5.1.1 DRX

En la Fig.5.1 a) se muestran los patrones de difracción de Pd-Fe₃O₄/G y Pd/G. Se observan en ambos casos los planos (002) y (004) a 26° y 55° 2θ, atribuidos al grafeno [82]. Igualmente, las reflexiones (111), (200), (220), y (311) correspondientes al Pd presentes en los difractogramas. En el caso de Pd-Fe₃O₄/G se observa que la intensidad de los picos de Pd disminuye en relación a Pd/G debido a la presencia del co-catalizador. Se aprecia un pico de baja intensidad a 35° (2θ) correspondiente al plano (311) que confirma la presencia de Fe₃O₄.

En la Fig. 5.1 b) se muestra una ampliación del plano (220) donde se observa un ligero desplazamiento del bimetálico hacia ángulos mayores, indicando una ampliación de la red de Pd debido a la interacción entre Pd-Fe₃O₄. Un comportamiento similar ha sido observado al desarrollar electrocatalizadores Pt-Fe₃O₄/MWCNT [6]. Con el mismo plano (220) se calculó el tamaño de cristalita con la ecuación de Scherrer. Los resultados se muestran en la Tabla 5.1. Pd-Fe₃O₄/G presenta un valor de 3.39 nm, más pequeño que Pd/G (4.42 nm), debido a la presencia de la magnetita en la estructura del catalizador.

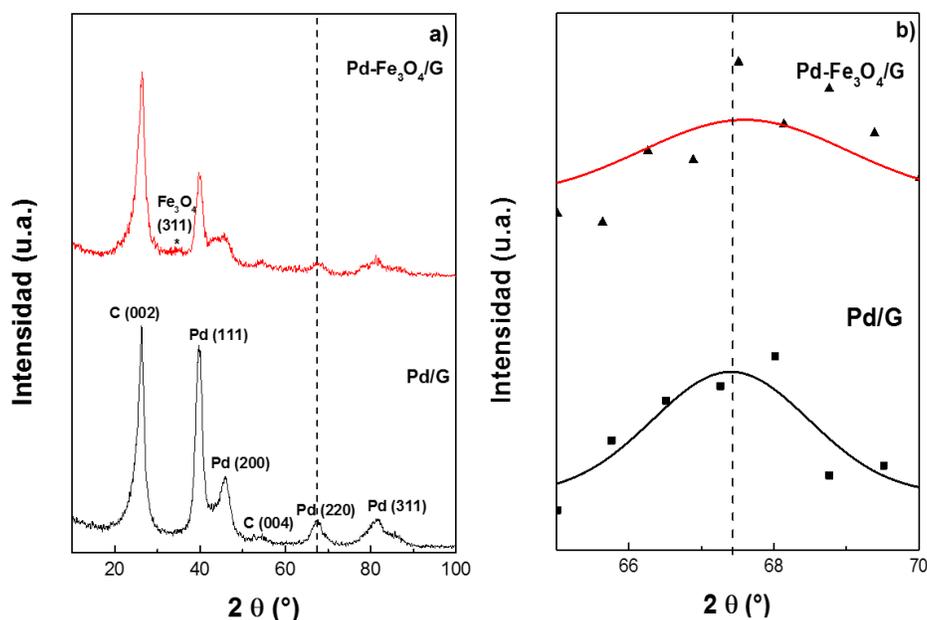


Figura 5.1 a) patrones de difracción de Pd-Fe₃O₄/G y Pd/G, b) ampliación del plano (220) de Pd.

Tabla 5.1 Tamaños de cristallita y composición química de los electrocatalizadores soportados en G.

Electrocatalizador	D	C	Pd	Fe	O ₂	Rel. at. Pd:M nominal	Rel. at. Pd:M real
	(nm)		(% e.p.)				
Pd/G	4.41	80.86	19.14	-	-	-	-
Pd-Fe ₃ O ₄ /G	3.39	81.06	3.57	2.91	13.22	1:1	1:1.5

5.1.2 Composición química de los electrocatalizadores

Los resultados del análisis químico se muestran en la Tabla 5.1. El porcentaje en peso de soporte y metal en el ánodo Pd/G fueron de 80.86 y 19.14 (% e.p.), respectivamente, cercanos a los calculados teóricamente para la síntesis. En el caso del electrocatalizador bimetalico, los porcentajes son 81.06 y 3.57 (% e.p.) de soporte y Pd, respectivamente. Por su parte, se tiene aproximadamente 16.37 % e.p. de magnetita. La relación atómica Pd: Fe₃O₄ es de 1:1.89, más alta de la 1:1 nominalmente esperada. Sin embargo, se debe recordar que la actividad catalítica de los electrocatalizadores se estima con relación al contenido de Pd.

5.1.3 Análisis por espectroscopia Raman

Los espectros Raman de G, Pd/G y Pd-Fe₃O₄/G son mostrados en la Figura 5.2. Para los tres materiales se observan dos picos localizados aproximadamente a 1350 y 1580 cm⁻¹, que pueden ser asignados al fonón con simetría E_{2g} de los átomos de carbono sp² y al estiramiento en modo radial (*radial breathing mode*, RBM) de fonones con simetría A_{1g}. En el grafeno la banda G, corresponde al modo vibracional de las capas aromáticas en la estructura del grafito [83]. La magnitud de esta banda corresponde a la vibración de estiramiento de enlaces hibridizados de carbono C-C tipo sp². Su presencia es característica de materiales grafiticos que han alcanzado un grado de cristalinidad, es decir, esta es la banda que caracteriza al grafeno. La banda D está relacionada con el grado de desorden estructural, que pueden ser debido a la presencia de heteroátomos (O, H, N, por ejemplo) o defectos estructurales. Su origen está relacionado con una pérdida de simetría debido al tamaño finito de los cristales de grafito, o por la vibración de estiramiento en los enlaces hibridizados tipo sp² y sp³ [84].

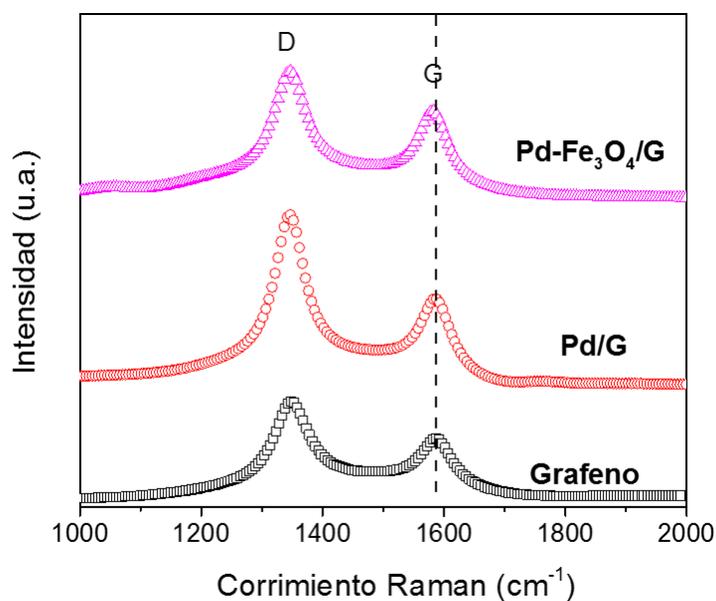


Figura 5.2 Espectros Raman de G, Pd/G y Pd-Fe₃O₄/G.

La intensidad de la relación entre las bandas G y D (I_D/I_G) pueden ser usada para evaluar el grado de modificación o de defectos del grafeno. El valor de I_D/I_G de G es 1.44, la presencia de ambas bandas y la relación entre estas confirman la presencia de grafeno u óxido de

grafeno. Para los co-catalizadores soportados Pd/G y Pd-Fe₃O₄/G el valor de I_D/I_G es de 1.34 y 1.096. Esta tendencia de la relación I_D/I_G a disminuir podría ser atribuido al depósito de Pd y Pd-Fe₃O₄ sobre los defectos estructurales del grafeno.

5.2 Caracterización electroquímica en medio ácido

En la Fig. 5.3 se muestran los VCs de los electrocatalizadores Pd-Fe₃O₄/G y Pd-G, se observan las regiones típicas de materiales basados en Pd (adsorción y desorción de hidrógeno, doble capa y región de óxidos). Pd-Fe₃O₄/G muestra un pico de 0.6 a 0.8 V (vs SHE) que identifica la presencia de Fe₃O₄. Además, se observa un pico de reducción de óxidos más amplio y desplazado a potenciales más negativos comparado con Pd/G.

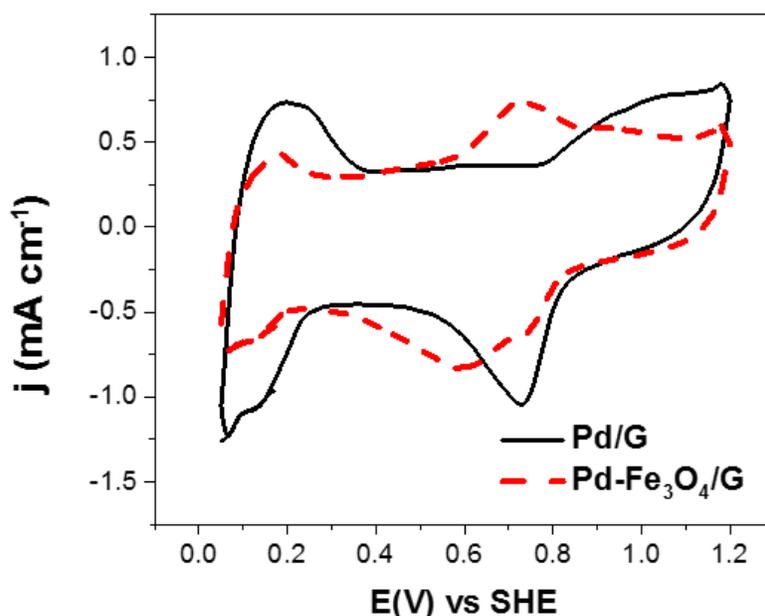


Figura 5.3 VCs de la Pd/G y Pd-Fe₃O₄/C. ν : 20 mV s⁻¹. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M. Atmósfera de N₂.

En la Tabla 5.3 se presentan los valores de ECSA, calculadas con el pico de reducción de óxidos. ECSA de Pd-Fe₃O₄/G es significativamente mayor que el de Pd/G (49.58 y 8.69 m² g⁻¹, respectivamente).

Tabla 5.2 Valores de ECSA de Pd-Fe₃O₄/G y Pd/G en medio ácido.

Electrocatalizador	ECSA (m ² g ⁻¹)
Pd/G	8.69
Pd-Fe ₃ O ₄ /G	49.58

5.2.1 Evaluación de actividad catalítica para la ROAF

La Fig.5.4 muestra los VCs de la ROAF sobre de Pd/G y Pd-Fe₃O₄/G, con las diferentes concentraciones de HCOOH. El electrocatalizador Pd/G muestra una tendencia clara en cuanto al incremento de j_f conforme se aumenta la concentración del combustible, indicando que es capaz de oxidar altas concentraciones de ácido fórmico. El valor de j_f con HCOOH 1 M es de 112.28 mA mg⁻¹ Pd (Tabla 5.3).

Por su parte, Pd-Fe₃O₄/G no muestra picos de oxidación, lo que sugiere que es inactivo para la ROAF. Se plantea como hipótesis que este comportamiento en el electrolito ácido se debe a la composición de superficie del electrocatalizador en presencia de grafeno. Se ha reportado que el soporte tiene un efecto importante en la conformación de electrocatalizadores, influenciando el estado de valencia y por lo tanto la formación de fases que pueden ser inactivas para una reacción determinada en un cierto electrolito [85]. Por ejemplo, Altamirano y col., sintetizaron electrocatalizadores Pd-CeO₂/C que mostraron una alta actividad para la ROAF en H₂SO₄, mientras que ánodos Pd-CeO₂ no soportados presentaron un bajo desempeño para la misma reacción. Esto ha sido atribuido al estado de oxidación tanto de Pd como de CeO₂, que se modificó para tener un efecto positivo cuando se empleó el soporte [85].

En el caso de Pd-Fe₃O₄/G, es probable que la síntesis con G provocara la formación de óxidos de Pd o fases de óxido de hierro, inactivos para adsorber y llevar a cabo la ROAF en H₂SO₄. Sin embargo, es necesario realizar otro tipo de caracterizaciones, por ejemplo XPS, para confirmar esta hipótesis. Los parámetros electroquímicos de la ROAF se muestran en la Tabla 5.3.

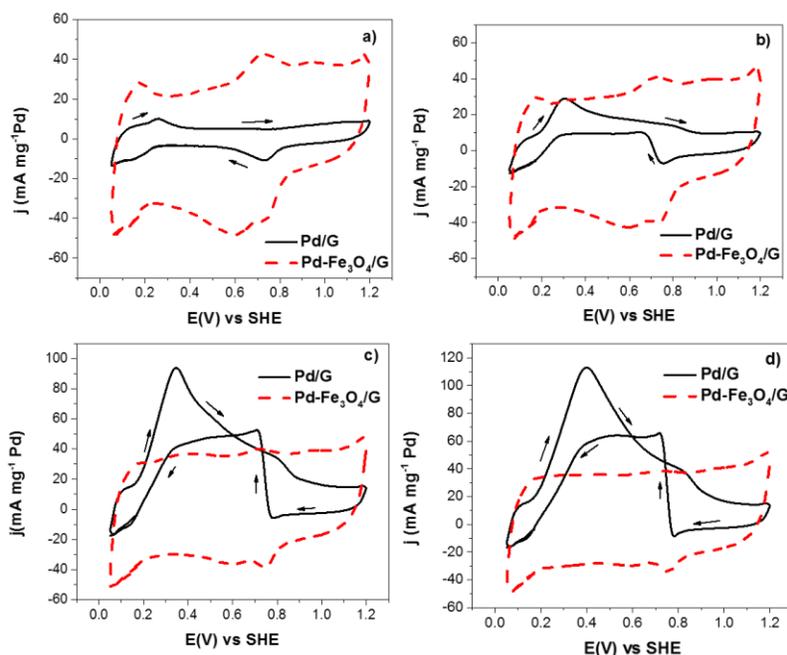


Figura 5.4 VCs de la ROAF en Pd/G y Pd-Fe₃O₄/G con diferentes concentraciones de HCOOH: a) 0.01, b) 0.1, c) 0.5 y d) 1 M. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M. v : 20 mV s⁻¹. Atmósfera de N₂.

Tabla 5.3 Parámetros electroquímicos de la ROAF en Pd/G y Pd-Fe₃O₄/G.

Electrocatalizador	HCOOH [Concentración]							
	[0.01 M]		[0.1 M]		[0.5 M]		[1 M]	
	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)	(E _{inicio}) (V)	j _f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)
Pd/MWCNT	0.20	10.27 @ 0.25	0.17	28.77 @ 0.29	0.15	94.15 @ 0.34	0.15	112.28 @ 0.39
Pd-Fe ₃ O ₄ /MWCNT	-	-	-	-	-	-	-	-

5.3 Caracterización electroquímica en medio alcalino

La Fig. 5.5 muestra los CVs de Pd/G y Pd-Fe₃O₄/G en KOH 1 M. Se observan las regiones típicas de materiales basados en Pd en este medio. Se tiene una diferencia notable en cuanto al pico de reducción de óxidos de Pd, siendo significativamente más intenso el de Pd/G.

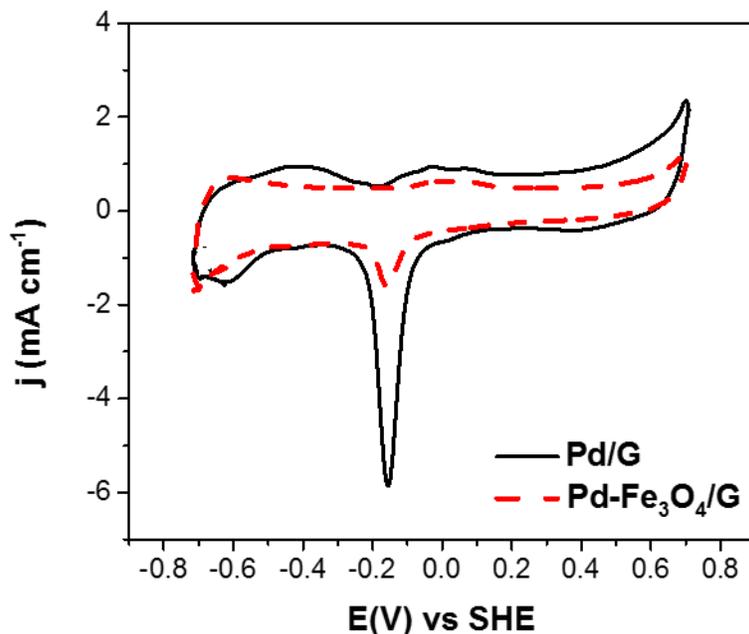


Figura 5.5 VCs de Pd/G y Pd-Fe₃O₄/C. ν : 20 mV s⁻¹. Electrolito: KOH 1 M. Atmósfera de N₂.

En la Tabla 5.4 se observan los resultados estimados de ECSA de cada electrocatalizador para este medio. La más alta es la de Pd/G, con un valor de 42.52 m² g⁻¹, comparado con 33.27 m² g⁻¹ de Pd- Fe₃O₄/G.

Tabla 5.4 Valores de ECSA de Pd/G y Pd-Fe₃O₄/G en medio alcalino.

Electrocatalizador	ECSA (m ² g ⁻¹)
Pd/G	42.52
Pd-Fe ₃ O ₄ /G	33.27

5.3.1 Evaluación de actividad catalítica para la ROAF

En la Fig. 5.6 se presentan los VC de la ROAF en los electrocatalizadores Pd/G y Pd-Fe₃O₄/G. Se observa que j_f aumenta conforme se incrementa la concentración del ácido. Con concentraciones de HCOOH de 0.1 y 0.2 M, Pd/G genera valores de j_f más altos (Tabla 5.5). Sin embargo, se debe mencionar que Pd-Fe₃O₄/G oxida el combustible a potenciales desplazados en sentido negativo.

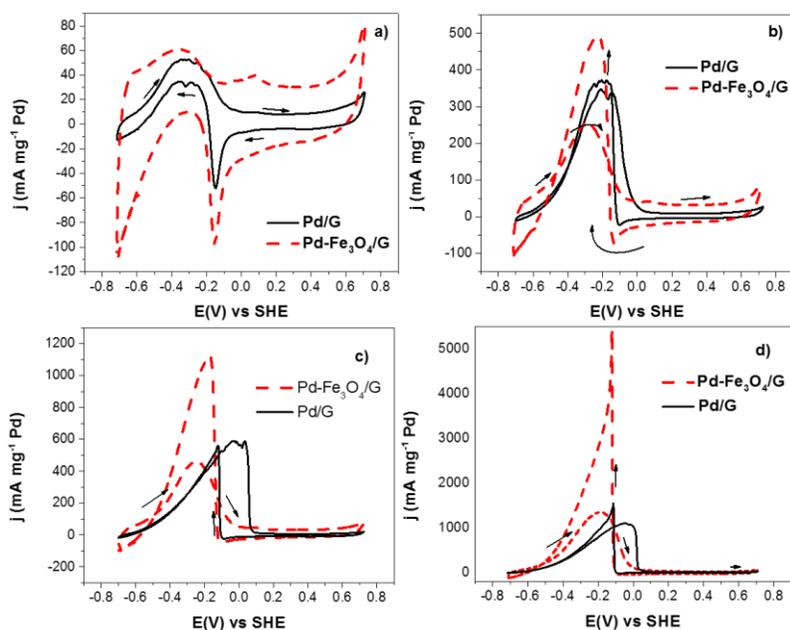


Figura 5.6 VCs de Pd/G y Pd-Fe₃O₄/G para la ROAF en diferentes concentraciones de HCOOH a) 0.01, b) 0.1, c) 0.2 y d) 0.5 M. Electrolito: KOH 1 M. v : 20 mV s⁻¹. Atmósfera de N₂.

Por el contrario, con HCOOH 0.5 M, Pd-Fe₃O₄/G entrega 1318.89 mA mg⁻¹ Pd, más alto que 1098.83 mA mg⁻¹ obtenido de Pd/G. Este resultado indica que el electrocatalizador Pd-Fe₃O₄/G es capaz de oxidar ácido fórmico a mayores concentraciones, mientras que Pd/G reduce su capacidad para catalizar la reacción. Otro aspecto importante es que los valores de E_{inicio} son más negativos en el caso de Pd-Fe₃O₄/G a concentraciones de 0.2 y 0.5 M (Tabla 5.5).

Tabla 5.5 Parámetros electroquímicos de la ROAF en Pd/G y Pd-Fe₃O₄/G.

Electrocatalizador	HCOOH [Concentración]							
	[0.01 M]		[0.1 M]		[0.2 M]		[0.5 M]	
	E_{inicio} (V)	j_f (mA mg ⁻¹ Pd@V)	E_{inicio} (V)	j_f (mA mg ⁻¹ Pd@V)	E_{inicio} (V)	j_f (mA mg ⁻¹ Pd@V)	E_{inicio} (V)	j_f (mA mg ⁻¹ Pd @ V)
Pd/G	-0.62	52.69@ -0.33	-0.64	368.34@ -0.20	-0.64	588.47@ -0.016	-0.65	1098.83@ -0.04
Pd-Fe ₃ O ₄ /G	-0.58	61.28@ -0.35	-0.64	253.74@ -0.29	-0.68	457.50@ -0.25	-0.69	1318.89@ -0.19

5.4 Conclusiones

- Fue posible la síntesis de electrocatalizadores Pd-Fe₃O₄/G y Pd/G con tamaño de cristalita de 4.42 y 3.39 nm, respectivamente. Además, se observó de un ligero desplazamiento hacia ángulos mayores (2θ), indicando modificaciones en la red de Pd a causa de la interacción con el co-catalizador. El análisis de composición química por EDE indicó que los porcentajes de G y Pd (o Pd-Fe₃O₄) fueron cercanos a los esperados a partir de la síntesis. La relación Pd:M del electrocatalizador Pd-Fe₃O₄/G fue 1:1, la cual fue ligeramente superior a la nominalmente esperada. Los resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman de G, Pd/G y Pd-Fe₃O₄/G mostraron cambios en la intensidad de las señales, atribuido a la interacción de los metales con el soporte.
- Las pruebas electroquímicas para la ROAF en medio ácido indicaron que Pd/G es activo, mientras Pd-Fe₃O₄/G no genera densidades de corriente másicas. El comportamiento de Pd-Fe₃O₄/G se atribuyó a la interacción de los metales con el soporte, lo que pudo generar fases inactivas para catalizar la reacción en H₂SO₄. En medio alcalino Pd/G genera densidades de corriente más altas a bajas concentraciones de HCOOH (0.01 y 0.1 M), aunque a potenciales más positivos que Pd-Fe₃O₄/G. Mientras que a concentración de HCOOH de 0.5 M, el valor de j_f es más alto en Pd-Fe₃O₄/G. En todo el rango de concentraciones, el valor de E_{inicio} de la ROAF es más negativo en el electrocatalizador conteniendo magnetita.

CONCLUSIONES GENERALES

Fue posible obtener los sistemas de electrocatalizadores Pd-M/C, Pd-M/MWCNT, Pd-M/G, así como Pd en cada uno de los soportes, mediante el método de impregnación-reducción utilizando NaBH_4 como agente reductor.

El tamaño de cristalita (en un rango de 3 a 6 nm) de todos los electrocatalizadores desarrollados en este estudio fue considerado adecuado para celdas de combustible.

Los análisis de composición química indicaron que la relación atómica Pd:M en los electrocatalizadores bimetalicos fue aproximada a los valores estimados para la síntesis.

En el caso de los electrocatalizadores soportados en Vulcan:

- Los patrones de DRX mostraron la formación de electrocatalizadores cristalinos con desplazamientos en las reflexiones de Pd en algunos de los electrocatalizadores bimetalicos, lo que sugiere un cambio en la red cristalografica de Pd debido a la presencia de los co-catalizadores. Las mediciones por MET muestran tamaños de partícula son cercanos a los calculados por DRX.
- El electrocatalizador Pd- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (1:1) mostró la actividad catalítica más alta para la ROAF en medio ácido, en términos de densidad de corriente másica. Las pruebas de CO-stripping indicaron que Pd- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (1:1) oxida las especies CO a potenciales más negativos que Pd/C. El electrocatalizador Pd-Au/C (1:1) mostró la actividad catalítica más alta para la ROAF en medio alcalino, en términos de densidad de corriente másica.

En el caso de los electrocatalizadores soportados en MWCNT:

- Los patrones de DRX mostraron la formación de electrocatalizadores con baja cristalinidad. El análisis por MET del sistema Pd- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ mostró la formación de aglomerados, conformados por partículas menores a 6 nm.
- Las evaluaciones como ánodos en medio ácido indicaron una actividad catalítica más alta de Pd-Au/MWCNT en términos de densidad de corriente y E_{inicio} . En medio alcalino, Pd/MWCNT mostró una alta actividad para la ROE con

concentraciones 0.01, 0.1 y 0.2 M de HCOOH. Sin embargo, con 0.5 M del combustible, Pd-Au/MWCNT fue el ánodo más activo.

En el caso de los electrocatalizadores soportados en G:

- Los patrones de DRX mostraron la formación de electrocatalizadores cristalinos, con un ligero desplazamiento hacia ángulos mayores en 2θ del bimetalico. Esto sugiere una modificación de las distancias interplanares de Pd causado por la interacción con el co-catalizador. Los espectros Raman de G, Pd/G, Pd-Fe₃O₄/G presentaron un cambio en la intensidad debido a la interacción de los metales con el soporte.
- Las pruebas electroquímicas en medio ácido indicaron que Pd/G es activo para la ROAF, mientras que Pd-Fe₃O₄/G es inactivo. La evaluación de actividad catalítica en medio alcalino para la ROAF mostró que Pd-Fe₃O₄/G es más activo que Pd/G, con una concentración de HCOOH de 0.5 M, con un valor de E_{inicio} más negativo.

En cuanto al efecto de soporte:

- Los ánodos soportados en Vulcan generaron valores de j_f más altos que aquellos en MWCNT, tanto en medio ácido como alcalino. El electrocatalizador Pd/G tuvo una actividad catalítica más alta que Pd/C en medio alcalino. En el mismo electrolito, Pd-Fe₃O₄/C (1:1) generó un valor de j_f más grande que Pd-Fe₃O₄/G (1:1), aunque el potencial de inicio de la ROAF fue más negativo en este último. En medio ácido, Pd-Fe₃O₄/C (1:1) fue el electrocatalizador con mayor actividad catalítica, mientras que Pd-Fe₃O₄/G (1:1) mostró inactividad para la ROAF.

Los resultados indican que se puede reducir la cantidad de Pd en ánodos para la ROAF, manteniendo una alta actividad catalítica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] U. Lucia. Overview on fuel cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 30 (2014) 164–169.
- [2] N. Ruiz, R. Pierna, J. Barroso, and M. Sanchez. Low Pt loading amorphous alloys applied as anodes and the effect of different proton exchange membranes for PEMFCS. *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2013) 16269–16275.
- [3] Y. Su, M. Zhang, X. Liu, Z. Li, X. Zhu, and C. Xu. Development of Au Promoted Pd/C Electrocatalysts for Methanol, Ethanol and Isopropanol Oxidation in Alkaline Medium. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 4158–4170.
- [4] O. Winjobi, Z. Zhang, C. Liang, and W. Li. Carbon nanotube supported platinum–palladium nanoparticles for formic acid oxidation. *Electrochim. Acta.* 13 (2010) 4217–4221.
- [5] S. Gago, D. Morales-Acosta, G. Arriaga, and N. Alonso-Vante. Carbon supported ruthenium chalcogenide as cathode catalyst in a microfluidic formic acid fuel cell. *J. Power Sources.* 3 (2011) 1324–1328.
- [6] P. C. Meléndez González, S. M. Montemayor, D. Morales Acosta, B. Escobar, and F. J. Rodríguez Varela. Enhanced Catalytic Activity for the Ethanol Oxidation Reaction (EOR) using Novel Pt-Fe₃O₄/MWCNT Bimetallic Electrocatalyst. *J. New Mat. Electrochem. Syst.* 70 (2014) 67–70.
- [7] Y. Wang, S. Wang, and X. Wang. CeO₂ Promoted Electro-Oxidation of Formic Acid on Pd/C Nano-Electrocatalysts. *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2009) B73.
- [8] G. Zhang, Y. Wang, X. Wang, Y. Chen, Y. Zhou, Y. Tang, L. Lu, J. Bao, and T. Lu. Preparation of Pd–Au/C catalysts with different alloying degree and their electrocatalytic performance for formic acid oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* 3 (2011) 614–619.
- [9] W. Wen, C. Li, W. Li, and Y. Tian. Carbon-supported Pd–Cr electrocatalysts for the electrooxidation of formic acid that demonstrate high activity and stability. *Electrochim. Acta.* 7 (2013) 201–206.
- [10] S. Litster and G. McLean. PEM fuel cell electrodes. *J. Power Sources.* 2 (2004) 61–76.
- [11] D. Linden, *Handbook of Batteries*, 3a ed., McGraw Hill, New York 2002.
- [12] S. Lai and M. Koper. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 44 (2009) 10446–56.

- [13] J. M. Andújar and F. Segura. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 9 (2009) 2309–2322.
- [14] S. Zhang, X.-Z. Yuan, J. N. C. Hin, H. Wang, K. A. Friedrich, and M. Schulze. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources.* 2 (2009) 588–600.
- [15] APPICE, "Pilas de Combustible" 2013. [Online]. Disponible en: www.appice.es.
- [16] Barbir. F. PEM Fuel Cells Theory and Practice, Elsevier; San Diego, California, 2005, pp. 4–16.
- [17] V. Baglio, S. Aricò, A. Stassi, C. D'Urso, A. Di Blasi, C. Luna, and V. Antonucci. Investigation of Pt–Fe catalysts for oxygen reduction in low temperature direct methanol fuel cells. *J. Power Sources.* 2 (2006) 900–904.
- [18] A. Zubaryeva and C. Thiel. Analyzing potential lead markets for hydrogen fuel cell vehicles in Europe: Expert views and spatial perspective. *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2013) 15878–15886.
- [19] G. Luna-sandoval, G. Urriolagoitia-calderón, I. P. Nacional, L. H. Hernández-Gómez, E. Jiménez-lópez. En: 9th Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology. LACCEI. Celdas de combustible de hidrógeno: Energía limpia para el uso de transporte público de México. Medellín Colombia. 1-6, 2011, pp. 1-6.
- [20] K. Sopian and W. R. Wan Daud. Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells. *Renew. Energy.* 5 (2006) 719–727.
- [21] B. Ruiz Camacho. Tesis doctoral. Síntesis, caracterización y evaluación de electrocatalizadores de Pt/semiconductor/C para la RRO. Instituto Politécnico Nacional, 2011.
- [22] X. Wang, Y. Tang, Y. Gao, and T. Lu. Carbon-supported Pd–Ir catalyst as anodic catalyst in direct formic acid fuel cell. *J. Power Sources.* 2 (2008) 784–788.
- [23] J. Guo and L. Li. Highly dispersed Ag nanoparticles on functional MWNT surfaces for methanol oxidation in alkaline solution. *Carbon.* 43 (2005) 1259–1264.
- [24] X. Yu and P. G. Pickup. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *J. Power Sources.* 1 (2008) 124–132.
- [25] Y. Wang, X. Wu, B. Wu, and Y. Gao. Application of normal pulse voltammetry to the kinetic study of formic acid oxidation on a carbon supported Pd electrocatalyst. *J. Power Sources.* 2 (2009) 1020–1022.

- [26] Y. Liu, L. Wang, G. Wang, C. Deng, B. Wu, and Y. Gao. High Active Carbon Supported PdAu Catalyst for Formic Acid Electrooxidation and Study of the Kinetics. *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 21417–21422.
- [27] G. Hu, F. Nitze, H. Reza, T. Sharifi, A. Mikołajczuk, C. Tai, A. Borodzinski, and T. Wågberg. Palladium nanocrystals supported on helical carbon nanofibers for highly efficient electro-oxidation of formic acid, methanol and ethanol in alkaline electrolytes. *J. Power Sources.* 209 (2012) 236–242.
- [28] D. Morales-Acosta, J. Ledesma-Garcia, L. Godinez, G. Rodríguez, L. Álvarez-Contreras, and G. Arriaga. Development of Pd and Pd–Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *J. Power Sources.* 2 (2010) 461–465.
- [29] E. Gyenge, in: Jiujun Zhang (Eds), *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalysts Layers*, Springer, 2008, pp. 220-272.
- [30] A. Rice, C. Ha, S. Masel, I. Wieckowski. Catalysts for direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources.* 115 (2003) 229–235.
- [31] M. Al-Akraa, M. Mohammad, S. El-Deab, and E. El-Anadouli. Electrocatalysis by design: Synergistic catalytic enhancement of formic acid electro-oxidation at core–shell Pd/Pt nanocatalysts. *Int. J. Hydrogen Energy.* 4 (2015) 1789–1794.
- [32] X. Yu and P. G. Pickup. Novel Pd–Pb/C bimetallic catalysts for direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources.* 192 (2009) 279–284.
- [33] A. Czerwi. Anodic oxidation of Pd alloys with Pt and Rh. *J. Alloy and Comp.* 473 (2009) 220–226.
- [34] C. Hu, Z. Bai, L. Yang, J. Lv, K. Wang, Y. Guo, Y. Cao, and J. Zhou. Preparation of high performance Pd catalysts supported on untreated multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *Electrochim. Acta.* 20 (2010) 6036–6041.
- [35] M. Liao, Q. Hu, J. Zheng, Y. Li, H. Zhou, C.-J. Zhong, and B. H. Chen. Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochim. Acta.* 111 (2013) 504–509.
- [36] Z. Zhang, L. Xin, K. Sun, and W. Li. Pd–Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. *Int. J. Hydrogen Energy.* 20 (2011) 12686–12697.
- [37] W. Zhou and J. Y. Lee. Highly active core–shell Au@Pd catalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochem. commun.* 7 (2007) 1725–1729.

- [38] J. Matos, A. Borodzinski, A. M. Zychora, P. Kedzierzawski, B. Mierzwa, K. Juchniewicz, M. Mazurkiewicz, and J. C. Hernández-Garrido. Direct formic acid fuel cells on Pd catalysts supported on hybrid TiO₂-C materials. *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 167–178.
- [39] R. Li, H. Hao, T. Huang, and A. Yu. Electrodeposited Pd–MoO_x catalysts with enhanced catalytic activity for formic acid electrooxidation. *Electrochim. Acta.* 76 (2012) 292–299.
- [40] Y. N. Wu, S. J. Liao, Y. L. Su, J. H. Zeng, and D. Dang. Enhancement of anodic oxidation of formic acid on palladium decorated Pt/C catalyst. *J. Power Sources.* 19 (2010) 6459–6462.
- [41] Y. Suo and I.-M. Hsing. Synthesis of bimetallic PdAu nanoparticles for formic acid oxidation. *Electrochim. Acta.* 5 (2011) 2174–2183.
- [42] L. Feng, J. Yang, Y. Hu, J. Zhu, C. Liu, and W. Xing. Electrocatalytic properties of PdCeO_x/C anodic catalyst for formic acid electrooxidation. *Int. J. Hydrog. Energy.* 37 (2012) 3–9.
- [43] G. F. Alvarez, M. Mamlouk, S. M. Senthil Kumar, and K. Scott. Preparation and characterisation of carbon-supported palladium nanoparticles for oxygen reduction in low temperature PEM fuel cells. *J. Appl. Electrochem.* 8 (2011) 925–937.
- [44] H. Wang, R. Wang, H. Li, Q. Wang, J. Kang, and Z. Lei. Facile synthesis of carbon-supported pseudo-core@shell PdCu@Pt nanoparticles for direct methanol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy.* 1 (2011) 839–848.
- [45] V. Di Noto and E. Negro. Development of nano-electrocatalysts based on carbon nitride supports for the ORR processes in PEM fuel cells. *Electrochim. Acta.* 26 (2010) 7564–7574.
- [46] L. Zhang, T. Lu, J. Bao, Y. Tang, and C. Li. Preparation method of an ultrafine carbon supported Pd catalyst as an anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell. *Electrochem. commun.* 10 (2006) 1625–1627.
- [47] B. Y. Zhu, Y. Kang, Z. Zou, Q. Zhou, J. Zheng, and H. Yang. Facile preparation of carbon-supported Pd nanoparticles for electrocatalytic oxidation of formic acid. *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 802–805.
- [48] M. Garza Castañón. Tesis doctoral. Síntesis y caracterización de catalizadores nanoestructurados para celdas de combustible. Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, 2007.

- [49] A. M. Valenzuela-Muñiz, G. Alonso-Nuñez, M. Miki-Yoshida, G. G. Botte, and Y. Verde-Gómez. High electroactivity performance in Pt/MWCNT and PtNi/MWCNT electrocatalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*. 28 (2013) 12640–12647.
- [50] R. D. Morgan, A. Salehi-khojin, and R. I. Masel. Superior Formic Acid Oxidation Using Carbon Nanotube-Supported Palladium Catalysts. *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 19413–19418.
- [51] X. Guo, Y. Zhang, J. Miao, J. Zhang, and M. Li. DNA-Functionalized Graphene to Guide Growth of Highly Active Pd Nanocrystals as Efficient Electrocatalyst for Direct Formic Acid Fuel Cells. *Adv. Energy Mater.* 2 (2013) 167–171.
- [52] L. Y. Zhang, Z. L. Zhao, and C. M. Li. Formic acid-reduced ultrasmall Pd nanocrystals on graphene to provide superior electrocatalytic activity and stability toward formic acid oxidation. *Nano Energy*. 9 (2015) 71–77.
- [53] S. Wang and A. Manthiram. Graphene ribbon-supported Pd nanoparticles as highly durable, efficient electrocatalysts for formic acid oxidation. *Electrochim. Acta*. 88 (2013) 565–570.
- [54] J. Wang, Y. Kang, H. Yang, and W. Cai. Boron-doped palladium nanoparticles on carbon black as a superior catalyst for formic acid electro-oxidation. *J. Phys. Chem. C*. 19 (2009) 8366–8372.
- [55] Y. Wang and N. Toshima. Preparation of Pd-Pt bimetallic colloids with controllable core/shell structures. *J. Phys. Chem. B*. 97 (1997) 5301–5306.
- [56] N. Veizaga, J. Fernandez, M. Bruno, O. Scelza, and S. de Miguel. Deposition of Pt nanoparticles on different carbonaceous materials by using different preparation methods for PEMFC electrocatalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*. 23 (2012) 17910–17920.
- [57] J. H. Wee, K. Y. Lee, and S. H. Kim. Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems. *J. Power Sources*. 2 (2007) 667–677.
- [58] A. R. Siamaki, S. Khder, V. Abdelsayed, M. S. El-Shall, and B. F. Gupton. Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles supported on graphene: A highly active and recyclable catalyst for carbon–carbon cross-coupling reactions. *J. Catal.* 1 (2011) 1–11.
- [59] C. Bianchini and P. K. Shen. Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells. *Chem. Rev.* 109 (2009) 4183–4206.

- [60] A. Gurbani, J. Ayastuy, M. Gonzalezmarcos, J. Herrero, J. Guil, and M. Gutierrez-Ortiz. Comparative study of CuO–CeO₂ catalysts prepared by wet impregnation and deposition–precipitation. *Int. J. Hydrogen Energy*. 1 (2009) 547–553.
- [61] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, and D. P. Wilkinson. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *J. Power Sources*. 2 (2006) 95–110.
- [62] L. Zhang, K. Lee, and J. Zhang. Effect of synthetic reducing agents on morphology and ORR activity of carbon-supported nano-Pd–Co alloy electrocatalysts. *Electrochim. Acta*. 28 (2007) 7964–7971.
- [63] V. Uvarov and I. Popov. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Mater. Charact.* 85 (2013) 111–123.
- [64] J. Hodkiewicz. *Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy*. Manual Thermo Fisher Scientific. 2012. Disponible en: www.thermo.com.
- [65] A. D. Mahapatra. Temperature dependence on methanol oxidation and product formation on Pt and Pd modified Pt electrodes in alkaline medium. *J. Hydrog. energy*. 36 (2011) 14873–14883.
- [66] E. Antolini and F. Cardellini. Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis. *J. Alloys Compd.* 2 (2001) 118–122.
- [67] A. K. Shukla, H. Kim, S. Park, M. Min, V. Antonucci, and A. S. Arico. An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen. *Appl. Surf. Sci.* 12 (2001) 33–40.
- [68] N. M. Sanchez Padilla. Tesis de licenciatura. Estudio de la Actividad Electrocatálitica y de Propiedades Magnéticas de Nanoestructuras Núcleo-Coraza. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, 2013.
- [69] M. A. Scibioh, S.-K. Kim, E. A. Cho, T.-H. Lim, S.-A. Hong, and H. Y. Ha. Pt-CeO₂/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.* 4 (2008) 773–782.
- [70] A. N. Geraldes, D. F. da Silva, E. S. Pino, J. C. M. da Silva, R. F. B. de Souza, P. Hammer, E. V. Spinacé, A. O. Neto, M. Linardi, and M. C. dos Santos. Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. *Electrochim. Acta*. 111 (2013) 455–465.
- [71] W. Zhou and J. Y. Lee. Particle Size Effects in Pd-Catalyzed Electrooxidation of Formic Acid. *J. Phys. Chem. C*. 10 (2008) 3789–3793.

- [72] N. M. Sánchez-padilla, S. M. Montemayor, and F. J. Rodríguez Varela. An Easy Route to Synthesize Novel Fe₃O₄@Pt Core-shell Nanostructures with High Electrocatalytic Activity. *J. new Mater. Electrochem. Syst.* 3 (2012) 171–179.
- [73] D. Morales Acosta. Tesis doctoral. Desarrollo y caracterización de nanomateriales electrocatalíticos para la oxidación de ácido fórmico y su uso en celdas de combustible de flujo laminar sin membra. CIDETEQ, 2012.
- [74] R. Wang, S. Liao, and S. Ji. High performance Pd-based catalysts for oxidation of formic acid. *J. Power Sources.* 1 (2008) 205–208.
- [75] Y. Chen, Y. Zhou, Y. Tang, and T. Lu. Electrocatalytic properties of carbon-supported Pt-Ru catalysts with the high alloying degree for formic acid electrooxidation. *J. Power Sources.* 13 (2010) 4129–4134.
- [76] T. Vidaković, M. Christov, and K. Sundmacher. The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization. *Electrochim. Acta.* 18 (2007) 5606–5613.
- [77] V. Baglio, A. Di Blasi, C. D’Urso, V. Antonucci, A. S. Aricò, R. Ornelas, D. Morales-Acosta, J. Ledesma-Garcia, L. A. Godinez, L. G. Arriaga, and L. Alvarez-Contreras. Development of Pt and Pt–Fe Catalysts Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction in Direct Methanol Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 8 (2008) 29.
- [78] Y. Xiong and Y. Xia. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Palladium. *Adv. Mater.* 20 (2007) 3385–3391.
- [79] D. Morales-Acosta, J. Ledesma-Garcia, L. A. Godinez, H. G. Rodríguez, L. Álvarez-Contreras, and L. G. Arriaga. Development of Pd and Pd–Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *J. Power Sources.* 2 (2010) 461–465.
- [80] C.-T. Hsieh and J.-Y. Lin. Fabrication of bimetallic Pt–M (M=Fe, Co, and Ni) nanoparticle/carbon nanotube electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources.* 2 (2009) 347–352.
- [81] Y. C. Bai, W. D. Zhang, C. H. Chen, and J. Q. Zhang. Carbon nanotubes-supported PtAu-alloy nanoparticles for electro-oxidation of formic acid with remarkable activity. *J. Alloys Compd.* 3 (2011) 1029–1034.
- [82] H. Zhao, J. Yang, L. Wang, C. Tian, B. Jiang, and H. Fu. Fabrication of a palladium nanoparticle/graphene nanosheet hybrid via sacrifice of a copper template and its application in catalytic oxidation of formic acid. *Chem. Commun. (Camb).* 7 (2011) 2014–6.

- [83] H. Huang and X. Wang. Pd nanoparticles supported on low-defect graphene sheets: for use as high-performance electrocatalysts for formic acid and methanol oxidation. *J. Mater. Chem.* 42 (2012) 22533.
- [84] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* 6 (2009) 51–87.
- [85] A. Altamirano-Gutierrez, A. M Fernández, Kalasapurayil Kunhiraman Aruna, Ramasamy Manoharan, Palanisamy Karthikeyan, A. Siller-Ceniceros, P.C. Meléndez-Gonzalez, P. Bartolo-Pérez, F.J. Rodríguez Varela. Evaluation of supported and unsupported Pd – CeO₂ nanostructured anode electrocatalysts for the formic acid and the glycerol oxidation reactions in acid media. *J Appl Electrochem.* 45 (2015) 1195-1204.