



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA



**“Estudio de los mecanismos de electro-oxidación
de combustibles líquidos (glicerol y etanol)
mediante espectroscopia Raman de superficie
mejorada, SERS”**

TESIS PRESENTADA POR:

(Q. I.) ISAAC VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

AGOSTO, 2017

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

Q.I. ISAAC VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ

DIRIGIDA POR

DR. WALTER NOÉ VELÁZQUEZ ARJONA

SINODALES

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado
Presidente

Firma

Dr. Francisco Mherande Cuevas Muñiz
Secretario

Firma

Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán
Vocal

Firma

Dr. Abraham Ulises Chávez Ramírez
Suplente

Firma

RESUMEN

El etanol y el glicerol son moléculas interesantes para su aplicación como combustible en las celdas de combustible; su reacción de electro-oxidación es sensible a la superficie, por lo que la actividad electrocatalítica depende fuertemente de las propiedades morfológicas y electrónicas de los nanomateriales.

En la presente tesis, se sintetizaron las nanopartículas de Pt y PtNi soportadas sobre carbón Vulcan® y fueron usadas como nanocatalizadores para la electro-oxidación del glicerol en medio alcalino. Además, se diseñó y fabricó una celda electroquímica versátil para determinar las vías de reacción electrocatalíticas a través de experimentos *in-situ*. El análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) de Pt y PtNi mostró que las partículas tenían tamaños de 2 ± 0.5 y 3 ± 0.25 nm, respectivamente. El PtNi presentó una composición metálica de 65% de Pt y 35% de Ni de acuerdo con los análisis por fluorescencia de rayos X (XRF) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX). Además, el análisis de difracción de rayos X (XRD) y EDX reveló que el nanocatalizador PtNi estaba compuesto de nanopartículas de PtNi y NiO. En los experimentos electroquímicos Pt/C y PtNi/C presentaron diferentes comportamientos. El Pt/C presentó mayor actividad, mientras que PtNi/C mostró mayor estabilidad. Según los experimentos de espectroscopia Raman (SERS), la mayor densidad de corriente de Pt/C se atribuye a la extracción de electrones adicionales por molécula de glicerol, dirigiendo la reacción a CO_3^{2-} . El PtNi/C dirige la reacción hacia el ácido glicólico, implicando menos electrones por molécula. Sin embargo, el PtNi/C desorbe más fácilmente los subproductos formados, mostrando un potencial de reacción más negativo y una mayor tolerancia al envenenamiento por especies carbonosas.

Por otro lado, los nanocatalizadores de Pd y Pd: PdAu, PdPt y PdFe (Fe en forma de óxidos de hierro) soportados sobre carbón Vulcan® fueron sintetizados por vía química verde usando el líquido iónico de formiato de 2-hidroxietilamonio y fueron utilizados como electrocatalizadores para la oxidación del etanol. Las micrografías obtenidas por HR-TEM revelaron la presencia de partículas semiesféricas con tamaños entre 8 y 16 nm. Mientras que, los análisis de XRF mostraron relaciones metálicas de 85:15, 40:60 y 40:60 para PdPt/C, PdAu/C y PdFe/C, respectivamente. La evaluación electrocatalítica realizada por voltamperometría cíclica a 0.5, 1 y 1.5 M de etanol mostró que el Pd/C obtuvo una densidad de corriente máxima de 18.1 mA mg^{-1} , el PdFe/C presentó una densidad de corriente de 75 mA mg^{-1} , El PdPt/C mostró una densidad de corriente de $169.26 \text{ mA mg}^{-1}$ y finalmente el PdAu/C mostró la densidad de corriente máxima más alta de $331.03 \text{ mA mg}^{-1}$ a una concentración de 1.5 M de etanol. El análisis de SERS demostró que en Pd/C y PdFe/C el acetaldehído es la especie predominante, en PdAu/C y PdPt/C el acetato y formiato se detectaron como un intermediario clave en la electro-oxidación de etanol hacia CO_3^{2-} obteniendo una mayor extracción de electrones que está relacionado con la alta densidad de corriente obtenida.

Palabras clave: Espectroscopia Raman de superficie mejorada, electro-oxidación de glicerol, electro-oxidación de etanol, mecanismo de reacción, líquidos iónicos “todo en uno”, medio alcalino, nanopartículas de Pd y Pt.

ABSTRACT

Ethanol and glycerol are interesting molecules for applications in fuel cells; their electro-oxidation reactions are sensitive to the surface, so the electrocatalytic activity strongly depends on the morphological and electronic properties of nanomaterials.

In this thesis, Pt and PtNi nanoparticles supported on Vulcan carbon were synthesized and used as nanocatalysts for glycerol electro-oxidation in alkaline media. Moreover, we developed a versatile electrochemical cell for determining electrocatalytic reaction pathways through *in situ* experiments. High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) of Pt and PtNi showed particle sizes of 2 ± 0.5 and 3 ± 0.25 nm, respectively. PtNi presented a metal composition of 65% Pt and 35% Ni according to X-ray fluorescence (XRF) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). In addition, X-ray diffraction (XRD) and EDX analysis revealed that the PtNi nanocatalyst was composed of PtNi and NiO nanoparticles. Electrochemical experiments showed that Pt/C and PtNi/C exhibited different behaviors. Pt/C presented higher activity, whereas PtNi/C showed higher stability. According to surface-enhanced Raman spectroscopy experiments (SERS), the higher current density of Pt/C is attributed to the extraction of additional electrons per molecule of glycerol, directing the reaction to CO_3^{2-} . PtNi/C directs the reaction towards glycolic acid, involving fewer electrons per molecule. However, PtNi/C more easily desorbs the formed byproducts, showing a more negative reaction potential and higher tolerance to poisoning by carbonaceous species.

On the other hand, Pd and Pd-based nanocatalysts: PdAu, PdPt and PdFe (Fe in form of iron oxides) supported on Vulcan carbon were synthesized by a green chemical route using 2-hydroxyethylammonium formate ionic liquid, and used as electrocatalysts for the ethanol oxidation. Micrographs obtained by HR-TEM revealed the presence of small semispherical particles with sizes between 8 to 16 nm. While, XRF analyses showed metallic ratios of 85:15, 40:60 and 40:60 for PdPt/C, PdAu/C and PdFe/C, respectively. The electrocatalytic evaluation performed by cyclic voltammetry at 0.5, 1 and 1.5 M ethanol showed the Pd/C displayed a maximum current density of 18.1 mA mg^{-1} , the PdFe/C had a current density of 75 mA mg^{-1} , the PdPt/C showed a current density of $169.26 \text{ mA mg}^{-1}$ and finally the PdAu/C showed the highest maximum current density of $331.03 \text{ mA mg}^{-1}$ at a concentration of 1.5 M of ethanol. SERS analysis showed that in Pd/C and PdFe/C acetaldehyde is the predominant species, in PdAu/C and PdPt/C acetate and formate were detected as a key intermediary in the electro-oxidation of ethanol towards CO_3^{2-} obtaining a greater extraction of electrons that is related to the high density of current obtained.

Keywords: Surface-enhanced Raman spectroscopy, glycerol electro-oxidation, ethanol electro-oxidation, reaction mechanism, ionic liquids, "all-in-one", alkaline medium, Pd and Pt nanoparticles.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Walter Noé Velázquez Arjona

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Walter

Por su gran influencia en mi desarrollo académico y profesional, por las lecciones y consejos para formarme como una persona de bien. También agradezco su gran disponibilidad, apoyo y sugerencias propiciados en la realización de la presente tesis y por brindarme esa oportunidad de adentrarme al mundo de la investigación de la cual apenas di el primer paso.

A la Dra. Teresita

Por su valiosa ayuda y ejemplo en mi formación académica, además, le agradezco los consejos brindados durante la realización de esta tesis y sobre todo el entusiasmo que mostraba al hablar de la electroquímica, lo cual me inspiraba mucho.

A la Dra. Virginie Lair y al Dr Michel Mortier

Por haberme aceptado y recibido en el CHIMIE PARIS TECH, por su ayuda, motivación y contribución directa e indirectamente para culminar este trabajo.

A mis compañeros de CIDETEQ

Por su gran ayuda, dedicación y trabajo en conjunto en el laboratorio durante el desarrollo de la parte experimental de esta tesis. Y lo más importante agradezco que me hayan dado la oportunidad de ser su amigo.

A mi familia

A mi madre y padre por su gran apoyo y ejemplo de superación, a mi hermana y sobrino por inspirarme a seguir continuando, a mis abuelos por darme sus consejos de la vida.

RECONOCIMIENTOS

Al CONACYT por la beca proporcionada de la Convocatoria BECAS MIXTAS 2016 Marzo-2017 MOVILIDAD EN EL EXTRANJERO (No. 291062) por haber sido elegido para participar en una estancia de investigación en CHIMIE PARIS TECH, Francia.

Al CHIMIE PARIS TECH por la estancia ofrecida en París, Francia.

A mis profesores que me impartieron clases durante los semestres dedicando su tiempo y esfuerzo para transmitir sus conocimientos.

Indicie General

I.	Introducción.....	I
II.	Justificación.....	IV
III.	Hipótesis.....	V
IV.	Objetivo general.....	VI
1.	Capítulo I. Antecedentes.....	1
1.1.	Fundamentos de las celdas de combustible.....	3
1.1.1.	Aspectos termodinámicos de una celda de combustible.....	4
1.1.2.	La cinética de las celdas de combustible.....	6
1.1.3.	Catálisis de reacciones de celdas de combustible.....	8
1.1.4.	Control cinético.....	10
1.1.5.	Catalizadores anódicos.....	12
1.1.6.	Promotores catalíticos.....	13
1.1.6.1.	Efecto del tercer cuerpo.....	13
1.1.6.2.	Mecanismo bifuncional.....	14
1.1.6.3.	Modificación electrónica de la superficie.....	14
1.1.6.4.	Desestabilización del inhibidor.....	14
1.1.7.	Proceso de nucleación y crecimiento de cristales.....	14
1.1.8.	Forma de las nanopartículas.....	15
1.1.9.	Métodos de síntesis.....	16
1.1.9.1.	Métodos físicos.....	16
1.1.9.2.	Métodos químicos.....	17
1.1.9.3.	Método electroquímico.....	17
1.1.9.4.	Reducción química.....	18
1.1.9.5.	Reducción química en líquidos iónicos “todo en uno”.....	18
1.2.	Técnicas electroquímicas.....	19
1.2.1.	Procesos electroquímicos en el electrodo.....	19
1.2.2.	Procesos farádicos.....	20
1.2.3.	Procesos no farádicos.....	21
1.2.4.	Clasificación de las técnicas electroquímicas.....	22
1.2.5.	Instrumentación electroquímica.....	23
1.2.6.	Activación y cálculo del área real del electrodo de trabajo.....	24

1.2.7.	Técnicas voltamperométricas	25
1.2.7.1.	Voltamperometría cíclica.....	25
1.2.7.2.	Cronoamperometría	28
1.3.	Técnicas <i>in-situ</i> utilizadas en la electro-oxidación de alcoholes	30
1.4.	Espectroscopia Raman de superficie mejorada	33
1.4.1.	Principios básicos e instrumentación de la espectroscopia Raman	33
1.4.2.	Espectroscopia Raman de superficie mejorada	35
1.5.	Referencias.....	38
Capítulo II.- Estudio de la reacción de electro-oxidación de combustibles líquidos (etanol y glicerol) por espectroscopia Raman de superficie mejorada		41
2.	Estudio de la reacción de electro-oxidación de glicerol en nanocatalizadores de Pt/C y PtNi/C por espectroscopia Raman de superficie mejorada	42
2.1.	Introducción	42
2.1.1.	Estudios realizados en la reacción de electro-oxidación de glicerol	42
2.1.2.	Estudios <i>in-situ</i> realizados en la reacción de electro-oxidación de glicerol ...	44
2.2.	Parte experimental	46
2.2.1.	Materiales y métodos.....	46
2.2.1.1.	Síntesis de nanopartículas de Pt/C	46
2.2.1.2.	Síntesis de nanopartículas de PtNi/C	46
2.2.1.3.	Caracterización fisicoquímica.....	48
2.2.1.4.	Caracterización electroquímica.....	48
2.2.1.5.	Diseño y construcción de una celda electroquímica de tres electrodos acoplada a un Micro-Raman.....	49
2.2.1.6.	Configuración de los experimentos de SERS	51
2.3.	Resultados y discusión	53
2.3.1.	Evaluación fisicoquímica	53
2.3.1.1.	Difracción de rayos-X (XRD).....	53
2.3.1.2.	Análisis termo-gravimétrico, TGA	55
2.3.1.3.	Microscopia de transmisión electrónica (TEM)	56
2.3.1.4.	Fluorescencia de rayos X, XRF y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, EDX	59
2.3.2.	Evaluación electroquímica	61
2.3.3.	Evaluación SERS por voltamperometría cíclica	63

2.3.4.	Evaluación SERS por cronoamperometría	70
2.3.5.	Ruta de reacción propuesta para la electro-oxidación de glicerol	71
2.4.	Conclusiones	74
2.5.	Referencias	75
3.	Estudio de la reacción de electro-oxidación de etanol en nanocatalizadores basados en Pd/C y Pd-M/C (M= Fe, Au y Pt) por espectroscopia Raman de superficie mejorada	77
3.1.	Introducción	77
3.1.1.	Estudios realizados en la reacción de electro-oxidación de etanol.....	77
3.2.	Parte experimental	80
3.2.1.	Materiales y métodos.....	80
3.2.1.1.	Síntesis de nanopartículas de Pd/C y Pd-M/C (M= Au, Pt y Fe ₂ O ₃).....	80
3.2.1.2.	Caracterización fisicoquímica.....	81
3.2.1.3.	Caracterización electroquímica.....	81
3.2.1.4.	Configuración de los experimentos de espectroscopia Raman de superficie mejorada	82
3.3.	Resultados y discusión	84
3.3.1.	Evaluación fisicoquímica	84
3.3.1.1.	Difracción de rayos-X (XRD).....	84
3.3.1.2.	Análisis termo-gravimétrico, TGA	87
3.3.1.3.	Microscopia de transmisión electrónica (TEM)	88
3.3.1.4.	Fluorescencia de rayos X, XRF y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, EDX	90
3.3.2.	Evaluación electroquímica	93
3.3.3.	Evaluación SERS.....	96
3.3.3.1.	Electro-oxidación de etanol en Pd/C seguida por SERS	98
3.3.3.2.	Electro-oxidación de etanol en PdFe/C seguida por SERS	101
3.3.3.3.	Electro-oxidación de etanol en PdPt/C seguida por SERS	104
3.3.3.4.	Electro-oxidación de etanol en PdAu/C seguida por SERS.....	107
3.3.3.5.	Propuesta de ruta de oxidación del etanol.....	110
3.4.	Conclusiones	113
3.5.	Referencias	114
4.	Perspectivas	117
4.1.	De la síntesis química por reducción de metales	117

4.2. Del diseño y fabricación de una celda electroquímica acoplado a un micro-Raman.....	117
4.3. De la ruta de oxidación de etanol y glicerol	117
5. Anexo I.....	118
5.1. Espectros Raman de los precursores de las tintas catalíticas y soluciones 118	
5.2. Espectros Raman de Pd/C y Pd-M/C	120
5.3. Espectros SERS del Pd/C y PdFe/C	120

Índice de Figuras

Figura 1.1. Diagrama esquemático de una celda de combustible de hidrógeno/oxígeno[4].....	3
Figura 1.2. Barrera de activación para una reacción electroquímica. K es la disminución de la energía de activación debida al catalizador del electrodo y αnFE es debido al potencial del electrodo E [4].	10
Figura 1.3. Caminos de reacción que conducen a nanocristales de metal con estructura FCC que tienen diferentes formas[32]. Los colores verde, naranja y púrpura representan las facetas $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$, respectivamente. Los planos gemelos se delinean en el dibujo con líneas rojas. El parámetro R se define como la relación entre las tasas de crecimiento a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$	15
Figura 1.4. Esquema general del método de pulso galvanostático[36].	17
Figura 1.5. Representación esquemática del modelo de doble capa en una interfase electrodo-solución. 1. Plano interno de Helmholtz, 2. Plano externo de Helmholtz, 3. Capa difusa, 4. Iones solvatados (cationes), 5. Iones adsorbidos específicamente, 6. Moléculas del solvente electrolítico.	21
Figura 1.6. Celda electroquímica.	24
Figura 1.7. Señal de excitación potencial-tiempo en un experimento de voltamperometría cíclica.....	25
Figura 1.8. Voltamperograma cíclico de un proceso redox reversible $O + ne^- = R$	26
Figura 1.9. Voltamperograma cíclico para procesos redox irreversibles (curva A) y quasi-reversible (curva B).....	27
Figura 1.10. Experimento cronoamperométrico (a) forma potencial-tiempo; (b) cambio del perfil de concentración con el tiempo; (c) respuesta resultante de corriente-tiempo.	29
Figura 1.11. Esquema de la celda espectroscopia de IR[40].	30
Figura 1.12. Esquema de una celda espectroelectroquímica[44].	31

Figura 1.13. Esquema de una celda electroquímica para análisis in situ RMN[46].	32
Figura 1.14. Esquema de una celda electroquímica para análisis Raman[41].	33
Figura 1.15. Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada[45].	34
Figura 1.16. Diagrama esquemático de la instrumentación típica utilizada para experimentos de espectroscopia Raman de superficie mejorada. a) Configuración macro-Raman utilizada cuando la resolución espacial de 100 μm a un milímetro. b) Configuración Micro-Raman, utiliza un objetivo de microscopio para la iluminación y recolección, aumentando la resolución espacial del instrumento. Abreviaturas: CCD, dispositivo de carga acoplada (<i>charge-coupled device</i>); LC, lente de colección; LE, lente de enfoque[53].	37
Figura 2.1. Subproductos de la reacción de oxidación de glicerol[6].	43
Figura 2.2. Sistemas de síntesis de nanopartículas de Pt/Ni/C.	47
Figura 2.3. Preparación de las tintas catalíticas.	49
Figura 2.4. Representación esquemática de: a) Electrodo de trabajo modificado, b) celda cilíndrica y c) sistema SERS completo.....	50
Figura 2.5. Sistema utilizado, en la izquierda el Potentiostato/Galvanostato Gamry PC4/300, y del lado derecho el equipo Micro-Raman Xplora.....	51
Figura 2.6. Difractogramas de rayos X de Pt/C y PtNi/C.	53
Figura 2.7. Gráficos TGA de Pt/C y PtNi/C.	56
Figura 2.8. Micrografías TEM de alta resolución con a) alto aumento y b) con bajo aumento. c) Histograma de distribución de partículas de Pt/C y d) imagen FTT calculada.....	57
Figura 2.9. Micrografías TEM de alta resolución con a) alto aumento y b) con bajo aumento. c) Histograma de distribución de partículas de PtNi/C y d) imagen FTT calculada.....	58
Figura 2.10. Espectro XRF de PtNi/C.....	59
Figura 2.11. Análisis de EDX de PtNi/C.....	60
Figura 2.12. Análisis por EDX de barrido lineal de PtNi/C.	60

Figura 2.13. Voltamperograma cíclico de Pt/C y PtNi/C en KOH 0.3M, velocidad de barrido: 50 mV s ⁻¹	61
Figura 2.14. Evaluación electrocatalítica de Pt/C y PtNi/C en la reacción de oxidación de glicerol en función de la concentración, velocidad de barrido: 20 mV s ⁻¹	62
Figura 2.15. Espectros Raman del glicerol y típicos subproductos de la reacción de electro-oxidación de glicerol.	63
Figura 2.16. Voltamperogramas cíclicos in-situ de Pt/C y PtNi/C a 1 mV s ⁻¹ y 1.5 M de glicerol en 0.3M de KOH como electrolito.....	64
Figura 2.17. Espectros SERS de la reacción de electro-oxidación de glicerol en Pt/C para el ciclo 1 en función del potencial.	65
Figura 2.18. Espectros SERS de Pt/C para seguir los subproductos adsorbidos del glicerol a través del ciclo electroquímico en el potencial de adsorción.	67
Figura 2.19. Espectros SERS de la reacción de electro-oxidación de glicerol en PtNi/C para el ciclo 1 en función del potencial.....	68
Figura 2.20. Espectros SERS de PtNi/C para seguir los subproductos adsorbidos del glicerol a través del ciclo electroquímico en el potencial de adsorción.	69
Figura 2.21. Espectros SERS de los subproductos formados utilizando cronoamperometría en los potenciales de pico de oxidación para Pt/C.	70
Figura 2.22. Espectros SERS de los subproductos formados utilizando cronoamperometría en los potenciales de pico de oxidación para PtNi/C.....	71
Figura 2.23. Representación esquemática de la posible vía seguida por Pt/C y PtNi/C para electro-oxidar el glicerol en un medio alcalino.	72
Figura 3.1. Rutas posibles de la reacción de electro-oxidación de etanol[17]......	78
Figura 3.2. Esquema del sistema SERS empleado[26].	83
Figura 3.3. Difractogramas de rayos X de Pd/C, PdFe/C, PdAu/C y PdPt/C.	84
Figura 3.4. Espectros Raman de Pd/C y PdFe/C a λ638 nm.	86

Figura 3.5. Gráficos de pérdida de peso por análisis TGA de Pd/C, PdFe/C, PdAu/C y PdPt/C.....	88
Figura 3.6. Micrografías TEM de la matriz de carbón Vulcan® y de los materiales basados en Pd-M/C.....	89
Figura 3.7. Espectro XRF del Pd/C.	91
Figura 3.8. Espectro XRF del PdFe/C.	91
Figura 3.9. Espectro XRF del PdAu/C.	92
Figura 3.10. Espectro XRF de PdPt/C.	93
Figura 3.11. Voltamperogramas cíclicos en KOH 0.3M, velocidad de barrido: 50 mV s ⁻¹	94
Figura 3.12. Evaluación electrocatalítica de materiales basados en Pd en la reacción de oxidación de etanol en función de la concentración, velocidad de barrido: 20 mV s ⁻¹	95
Figura 3.13. Espectros Raman del etanol y de los típicos subproductos de la reacción de electro-oxidación de etanol (*no asignado).	97
Figura 3.14. Voltamperograma cíclico de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3M. Velocidad de barrido: 1 mV s ⁻¹	98
Figura 3.15. Espectros SERS obtenidos a λ638 nm de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3 M en Pd/C.....	99
Figura 3.16. Espectros SERS del control y ciclo 4 obtenidos a λ638 nm de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3 M en Pd/C.	101
Figura 3.17. Voltamperograma cíclico de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3M. Velocidad de barrido: 1 mV s ⁻¹ ; y espectros SERS obtenidos a λ638 nm de la reacción de electro-oxidación de etanol en PdFe/C.....	102
Figura 3.18. Espectros SERS del control y ciclo 4 obtenidos a λ638 nm de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3 M en PdFe/C.....	104
Figura 3.19. Voltamperograma cíclico de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3M. Velocidad de barrido: 1 mV s ⁻¹ ; y	

espectros SERS obtenidos a $\lambda 638$ nm de la reacción de electro-oxidación de etanol en PdPt/C.	105
Figura 3.20. Espectros SERS del control y ciclo 4 obtenidos a $\lambda 638$ nm de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3 M en PdPt/C.....	107
Figura 3.21. Voltamperograma cíclico de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3M. Velocidad de barrido: 1 mV s^{-1} ; y espectros SERS obtenidos a $\lambda 638$ nm de la reacción de electro-oxidación de etanol en PdAu/C.	108
Figura 3.22. Espectros SERS del control y ciclo 4 obtenidos a $\lambda 638$ nm de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3 M en PdAu/C.....	109
Figura 3.23. Representación esquemática de la posible vía seguida por Pd/C y Pd-M/C para electro-oxidar el etanol en un medio alcalino.....	112
Figura 5.1. Espectros Raman de los precursores de las tintas catalíticas.	118
Figura 5.2. Espectros Raman de las soluciones acuosas y del glicerol en solución en contacto con la superficie.	119
Figura 5.3. Espectros Raman de los electrocatalizadores de Pd/C, PdFe/C, PdPt/C y PdAu/C.....	120
Figura 5.4. Voltamperogramas cíclicos de la oxidación del etanol al 1M en KOH 0.3M, velocidad de barrido: 1 mV s^{-1} ; y espectros SERS del etanol en Pd/C y PdFe/C.	121

Índice de tablas

Tabla 2.1. Resumen de los tamaños de cristal, parámetros de red, tamaños de nanopartícula y porcentajes de masa.	55
Tabla 2.2. Resumen de las vibraciones de las bandas encontradas para Pt/C y PtNi/C.....	73
Tabla 3.1. Resumen de los planos elegidos, tamaños de cristal y parámetros de red para Pd-M/C.....	87
Tabla 3.2. Resumen de las relaciones de peso de Pd-M/C.....	88
Tabla 3.3. Resumen de los contenidos de masa para Pd-M/C.	90
Tabla 3.4. Valores de potencial y densidad de corriente máxima de la reacción de electro-oxidación de etanol a 1.5M.	96
Tabla 3.5. Frecuencias y asignación de los grupos funcionales encontrados por Raman.....	97
Tabla 3.6. Resumen de las vibraciones de las bandas encontradas para Pd y Pd-M/C.	111

Artículos

Artículos Publicados

- ❖ Gómez-Monsiváis, I. Velázquez-Hernández, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, L. Arriaga, N. Arjona, J. Ledesma-García, In Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Study of the Electrocatalytic Effect of PtFe/C Nanocatalyst on Ethanol Electro-Oxidation in Alkaline Medium, *Energies*. 10 (2017) 290. doi:10.3390/en10030290.

Artículo sometido

- ❖ I. Velázquez-Hernández, Gómez-Monsiváis, Oropeza-Guzmán, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, L. Álvarez-Contreras, L. Arriaga, N. Arjona. Glycerol electro-oxidation on Pt/C and PtNi/C nanocatalysts studied by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Electrochimica Acta*.

Artículo en proceso

- ❖ I. Velázquez-Hernández, Pérez-Covarrubias, V. Lair, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García, L. Arriaga, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona. Synthesis of Pd and Pd-M (M: Au, Pt and γ -Fe₂O₃) through ionic liquids and their effect on the reaction mechanism of ethanol electro-oxidation.

Participación en congresos

- ❖ **Evento:** 229th ECS MEETING.
Lugar: San Diego, CA. USA.
Fecha: 29 de mayo del 2016.
Tema: The Effect of Ni in the Pt-Ni Electrocatalyst for the Glycerol Electro-Oxidation Reaction.

- ❖ **Evento:** II Simposio de Nanociencias y Nanomateriales.
Lugar: Ensenada, BC. México.
Fecha: 09 de junio del 2016.
Tema: Efecto de la incorporación de níquel en Pt-Ni para la reacción de electro-oxidación de glicerol.

- ❖ **Evento:** European Materials Research Society.
Lugar: Varsovia, Polonia.
Fecha: 19 de septiembre del 2016.
Tema: Electrocatalytic Evaluation of Pd-M (M= Fe, Au, Pt) Nanocatalysts for the Ethanol Oxidation.

- ❖ **Evento:** VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales.
Lugar: Cuernavaca, Morelos, México.
Fecha: 10 de marzo del 2017.
Tema: Estudio de la actividad electrocatalítica de nanocatalizadores de PtFe/C para la electro-oxidación de etanol en medio alcalino.

Estancia de investigación

- ❖ École nationale supérieure de chimie de Paris, ENSCP, Chimie ParisTech, bajo la dirección de la Dra. Virginie Lair en el grupo de “Interface, Electrochemistry, Energy” con la estancia titulada: “Study of the mechanism of electro-oxidation of glycerol as biodiesel byproduct using Pt based nanoparticles as electrocatalyst via Nuclear Magnetic Resonance”, 2016, Paris, France.

Introducción

I. Introducción

La electroquímica es la ciencia que implica el estudio de los fenómenos asociados con la conversión directa de energía química en energía eléctrica y viceversa [1,3]. Esta es una definición bastante general de un campo multidisciplinario que abarca principios fundamentales de la física y la química y una variedad de aplicaciones. Estas aplicaciones incluyen desde síntesis por electrólisis, análisis por detección de iones de metales orgánicos y trazas, producción de energía con baterías y celdas de combustible, deposición de metales y tratamiento de aguas y efluentes, por nombrar algunos[3]. La generación de energía eléctrica a través de fuentes alternativas como las celdas de combustible es uno de los temas que ha llamado la atención durante los últimos años, debido al rápido agotamiento de los combustibles fósiles, a los problemas de la contaminación ambiental y a las altas demandas energéticas de la sociedad actual.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico con la capacidad de producir electricidad mediante el empleo de químicos, que usualmente son hidrógeno y oxígeno, donde el hidrógeno actúa como elemento combustible, y el oxígeno es obtenido directamente del aire. El combustible es electroquímicamente oxidado en el ánodo, produciendo solamente agua y/o dióxido de carbono a la atmósfera, donde el oxidante (oxígeno del aire) es reducido en el cátodo. Este proceso no sigue el teorema de Carnot, por lo que se espera mayores eficiencias energéticas en un rango de 40 a 50% en energía eléctrica, y de un 80 a 85% en energía total (energía eléctrica y generación de calor)[4]. Sin embargo, el uso de hidrógeno introduce una serie de retos formidables tales como su producción, almacenamiento y distribución. Por lo que esto ha incentivado el esfuerzo en el desarrollo de celdas de combustible que puedan operar directamente con combustibles líquidos, tales como las celdas de combustible de alcohol directo (DAFC, *Direct Alcohol Fuel Cell*). El etanol y el glicerol son alcoholes líquidos a temperatura y presión ambiente que pueden ser usados en una DAFC. Estos alcoholes son más convenientes que el hidrógeno debido a la facilidad de su

manipulación y distribución, además, tienen una alta densidad energética, pueden ser obtenidos de recursos renovables y son menos tóxicos que el metanol[5].

La utilización de etanol o glicerol en la operación en las DAFCs, ha sido centro de varias investigaciones durante los últimos años. Teniendo en cuenta que, la reacción de oxidación de glicerol y etanol puede ser llevada a cabo vía 14 y 12 electrones, respectivamente hacia la formación de CO₂; el glicerol y etanol presentan una densidad energética teórica de 5.0 y 8.0 kWh kg⁻¹, respectivamente, comparable a la de otros combustibles como el metanol (6.1 kWh kg⁻¹) y la glucosa (4.4 kWh kg⁻¹)[5]. Sin embargo, se han obtenido eficiencias energéticas bajas, asociadas principalmente con el complejo mecanismo de reacción de oxidación del etanol o del glicerol, dado que ambas son moléculas más grandes y complejas en comparación con metanol o hidrógeno. El obstáculo para extraer la energía disponible en un alcohol es causada principalmente por reacciones paralelas, principalmente debido a una débil capacidad de las superficies metálicas para promover la ruptura de los enlaces de C-C. En consecuencia, se observa la formación de productos parcialmente oxidados de la cadena intacta[6]. En este contexto, hay varios estudios dedicados a la electro-oxidación del etanol y glicerol vía *in-situ* en medios alcalinos utilizando técnicas como espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (TF-IR), espectroscopia Raman, espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, *High-performance liquid chromatography*). Así, el estudio fundamental del mecanismo de la electro-oxidación de etanol y glicerol toman una alta relevancia. Ya que con ello se puede desarrollar electrocatalizadores más eficientes, dirigiendo la reacción hacia algún subproducto de interés comercial, confiriéndole un valor agregado a estos combustibles.

La presente tesis de maestría está enfocada a la determinación de la ruta de electro-oxidación de combustibles líquidos utilizando espectroscopia Raman de superficie mejorada (SERS, *surface-enhanced Raman spectroscopy*) acoplada a una celda electroquímica, para ello se utilizaron técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y cronoamperometría en medio alcalino, mediante electrocatalizadores basados en paladio y platino para la electro-oxidación de

etanol y glicerol, respectivamente, con diferente actividad electrocatalítica debido a la variación del tamaño de partícula e interacciones metal-metal (PtNi, PdFe, PdAu y PdPt).

II. Justificación

La modificación de aspectos morfológicos y electrónicos de nanopartículas mono y bimetalicas resulta en la variación de las propiedades electrocatalíticas (actividad, selectividad y/o durabilidad) hacia la electro-oxidación de moléculas orgánicas simples como lo es el etanol y el glicerol. En literatura se reporta la evaluación electrocatalítica por técnicas electroquímicas (voltamperometría lineal, cíclica y cronoamperometría) indicando el efecto del material en la densidad de corriente y potencial de reacción. Sin embargo, la mayoría de los trabajos reportados carecen de información química que complemente y/o clarifique los motivos del mejoramiento de las propiedades electrocatalíticas.

Existen diversas técnicas espectroscópicas que permiten analizar los subproductos de una reacción electroquímica, como son HPLC, NMR, TF-IR, UV-vis, etc. Sin embargo, pocas son las técnicas que permiten evaluar en tiempo real los productos de reacción a través de sistemas simples de análisis. En este sentido, en la presente tesis de maestría se explora el uso de la espectroscopia de superficie mejorada Raman (SERS) acoplado a una celda electroquímica simple, versátil y de fácil fabricación, para el análisis de los subproductos de la reacción de electro-oxidación de etanol y glicerol en diferentes materiales para determinar el efecto del nanomaterial en la ruta de electro-oxidación.

III. Hipótesis

El empleo de voltamperometría cíclica en una celda electroquímica versátil acoplada a espectroscopia Raman con una excitación de $\lambda 638$ nm y un ángulo de incidencia de 90° , permitirá determinar la ruta de oxidación de combustibles líquidos (etanol y glicerol); donde, la incorporación de metales nobles (Au y Pt) y no-nobles (Fe y Ni) en la matriz de Pt y Pd modificará la ruta de oxidación hacia la formación de aldehídos, carboxilatos y carbonatos, mejorando la actividad o tolerancia al envenenamiento por CO.

IV. Objetivo general

Determinar la ruta de reacción de la electro-oxidación del glicerol y etanol usando nanopartículas basadas en Pt y Pd, respectivamente, a través de espectroscopia Raman de superficie mejorada.

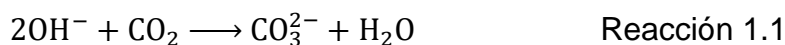
Objetivos particulares

- Sintetizar las nanopartículas basadas en Pt (Pt/C y PtNi/C) y Pd (PdFe/C, PdAu/C y PdPt/C).
- Caracterizar fisicoquímicamente los materiales basados en Pt y Pd por: Difracción de rayos X (XRD, *X-ray Diffraction*), fluorescencia de rayos X (XRF, *X-ray fluorescence*), microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission electron microscopy*), Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX, *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*), EDX-Barrido lineal (EDX-Line Scan) y análisis termogravimétrico (TGA, *Thermogravimetric analysis*).
- Caracterizar electroquímicamente las nanopartículas por: Voltamperometría cíclica (VC) para determinar el perfil electroquímico y la actividad electroquímica hacia la oxidación de combustibles líquidos (etanol y glicerol) en medio alcalino.
- Diseñar y fabricar una celda electroquímica típica de tres electrodos acoplada a un micro-Raman.
- Determinar la ruta de reacción de la electro-oxidación del etanol y glicerol en medio alcalino por espectroscopia de superficie mejorada Raman.
- Estudiar el efecto de un segundo metal de las nanopartículas de Pt y Pd.
- Estudiar el efecto del potencial aplicado en la electro-oxidación de glicerol en nanopartículas de basadas en Pt.

Antecedentes

1. Capítulo I. Antecedentes

Las celdas alcalinas de combustible (AFCs, *Alkaline fuel cells*) utilizan KOH acuoso como electrolito y fueron el primer tipo de celdas de combustible con aplicaciones prácticas a principios del siglo pasado[7], sin embargo, un problema con las AFCs es la formación de carbonatos en el electrolito líquido debido a la producción de CO₂ de la electro-oxidación del combustible y el gas oxidante:



Otros tipos de celdas surgieron en el siglo pasado, clasificadas principalmente por el electrolito utilizado para conducir la corriente dentro de la celda. Las celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric acid fuel cells*), que operan a unos 200 °C, alcanzaron su madurez tecnológica a finales del siglo XX, pero el costo producido por kW es superior al objetivo esperado por los desarrolladores. Las celdas de combustible de alta temperatura que utilizan carbonatos fundidos (MCFC, *Molten carbonates fuel cells*) y electrolitos de óxido sólido (SOFC, *Solid oxide fuel cells*) son atractivas para usos estacionarios porque podrían usar hidrógeno de baja pureza como combustible (el CO es un reactivo y no un veneno del catalizador) y el calor residual puede ser usado para la cogeneración, produciendo así mayores eficiencias. Las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC, *Proton exchange membrane fuel cells*) son celdas de combustible de baja temperatura que funcionan por debajo de los 100 °C[8].

El desarrollo de celdas de combustible de baja temperatura (AFC y PEMFC) mostró períodos de crecimiento exponencial, medidos en términos de publicaciones, como se describe por Lamy et al[9]. Una de las primeras investigaciones del uso de alcoholes en las celdas de combustible fue realizada por Palve en 1954. El demostró que el metanol actúa como combustible en electrolitos acuosos[10]. Desde el desarrollo de membranas de intercambio catiónico perfluorados, tales como Nafion® (DuPont), las membranas de

intercambio de protones (PEM, *Proton exchange membranes*) han dominado como electrolito en las celdas de combustible.

Las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC, *Proton exchange membrane fuel cells*) que utilizan hidrógeno como combustible tienen las ventajas de funcionar a una temperatura baja, son ligeras, son compactas y presentan aptitud para el funcionamiento discontinuo, pero enfrentan retos en la producción, almacenamiento y transporte del hidrógeno. Los alcoholes como el etanol[11-14], isopropanol[11,16], etilenglicol[11,18] y glicerol[19,20] han sido considerados para su aplicación en las celdas de combustible de alcohol directo (DAFCs, *Direct alcohol fuel cells*).

El etanol se pueden producir a gran escala a partir de las reservas de la biomasa provenientes de la agricultura (bioetanol de primera generación), silvicultura y residuos urbanos (bioetanol de segunda generación)[21,22]. Mientras que la biomasa derivada de glicerol se obtiene principalmente como un subproducto de residuos en la producción de biodiesel a través de una reacción de transesterificación[23]. El proceso consiste en la reacción catalítica de aceites vegetales o grasas animales con una de cadena corta alcoholes alifáticos, típicamente metanol o etanol. Además del biodiesel, glicerol también se genera como un subproducto de la reacción de transesterificación. Para cada 9 kg de biodiesel, 1 kg de glicerol se produce[24].

El etanol y el glicerol complementan las deficiencias del metanol debido a su prácticamente nula toxicidad, ambos tienen un punto de ebullición más alto, y lo más importante, son renovables. Sin embargo, la cinética relativamente lenta para la reacción de electro-oxidación del etanol o del glicerol presenta un obstáculo importante para el desarrollo de celdas de combustible de alcohol directo. Se necesitan catalizadores de alto rendimiento para superar estos problemas. Una comprensión detallada del mecanismo de reacción y en particular de las etapas limitantes de la velocidad en las reacciones de oxidación de etanol y glicerol es de importancia crítica para el diseño de catalizadores altamente activos[19,25].

1.1. Fundamentos de las celdas de combustible

Una celda electroquímica está constituida por dos electrodos, un ánodo y un cátodo, que son conductores de electrones, separados por un electrolito (por ejemplo una membrana de intercambio de protones en una PEMFC o en una DAFC), que es un conductor de iones (como resultado de la migración de protones y la difusión dentro de la PEM). Una celda electroquímica elemental convierte directamente en energía eléctrica la energía química de la combustión en el oxígeno (es decir, el cambio de energía libre de Gibbs, $-\Delta G$) de un determinado combustible (hidrógeno, gas natural, hidrocarburos, queroseno, alcoholes, recursos de la biomasa y desechos) en electricidad[3-5]. Los principios de una celda de combustible se ilustran en la **Figura 1.1**.

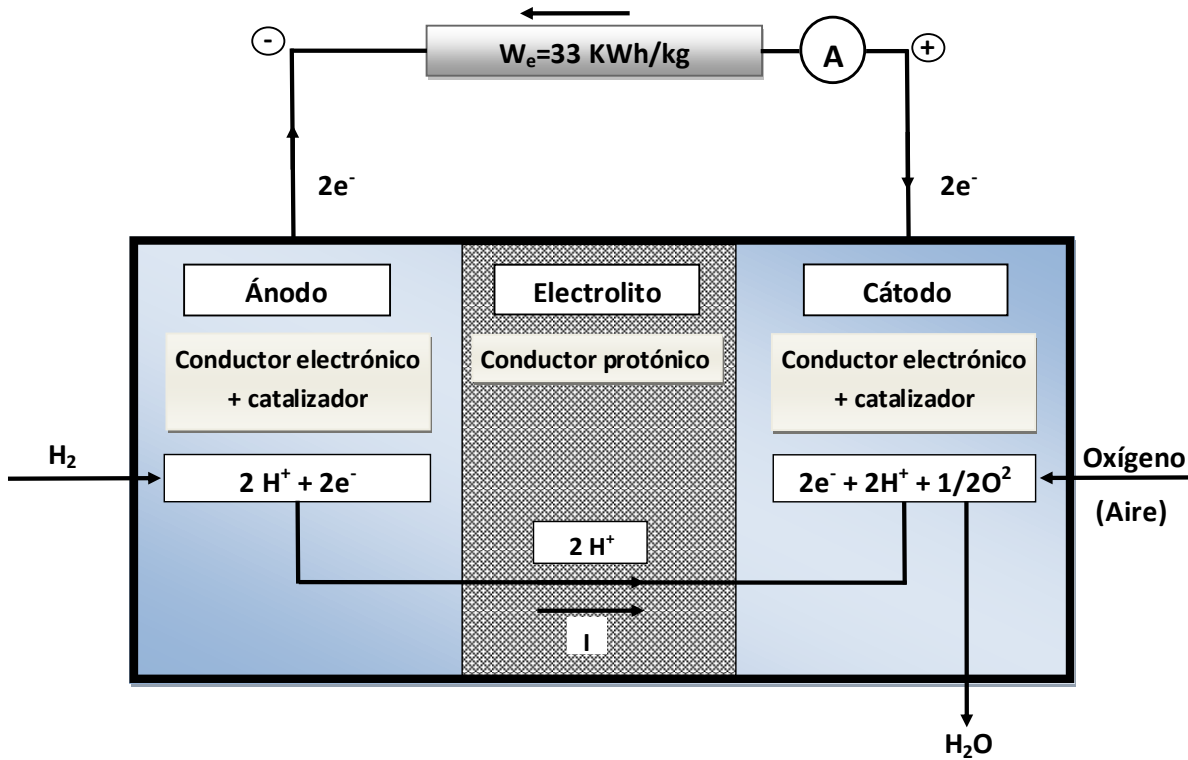


Figura 1.1. Diagrama esquemático de una celda de combustible de hidrógeno/oxígeno[4].

Los electrones liberados en el ánodo (polo negativo de la celda) por la electro-oxidación del combustible pasan a través del circuito externo (produciendo energía eléctrica igual a $-\Delta G$) y llegan al cátodo (polo positivo), donde reducen el oxígeno. Dentro de la celda de combustible, la corriente eléctrica es transportada por

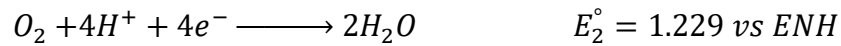
migración y difusión de los iones electrolitos, por ejemplo, los protones en una PEMFC[4].

1.1.1. Aspectos termodinámicos de una celda de combustible

El análisis termodinámico de una celda de combustible de hidrógeno fue realizado por Lamy et. Al[4] para calcular la eficiencia energética reversible de una celda alimentada por hidrogeno. En el ánodo, la reacción de electro-oxidación del hidrógeno tiene lugar de la siguiente manera:



Mientras que en el cátodo ocurre la reacción de electro-reducción del oxígeno:



Donde E_i° son los potenciales de electrodo estándar frente a la referencia, en este caso el electrodo normal de hidrógeno (ENH). El voltaje estándar de la celda es:

$$E_{eq}^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ = 1.229 \text{ V} \approx 1.23 \text{ V} \quad (\text{EC 1.1})$$

Esto corresponde a la reacción global de combustión del hidrogeno en oxígeno:



Con los siguientes datos termodinámicos para el H_2 , bajo condiciones estándar:

$$\Delta G^\circ = -237 \text{ kJmol}^{-1}; \Delta H^\circ = -286 \text{ KJmol}^{-1}$$

Los protones producidos en el ánodo atraviesan la membrana, asegurando la conductividad eléctrica dentro del electrolito, mientras que los electrones liberados en el ánodo llegan al cátodo (donde reducen el oxígeno) a través del circuito externo. Este proceso produce una energía eléctrica:

$$W_{el} = nFE_{eq}^\circ = -\Delta G^\circ \quad (\text{EC 1.2})$$

Correspondiente a una densidad de masa energética del combustible:

$$W_e = -\Delta G^\circ / (3600M) \approx 33 \text{ KW h Kg}^{-1} \quad (\text{EC 1.3})$$

En dónde:

- $M = 0.002 \text{ kg}$, es el peso molecular del hidrógeno
- $F = 96\,485 \text{ C}$, es la constante de Faraday (es decir, el valor absoluto de la carga eléctrica de 1 mol de electrones)
- $n = 2$ el número de electrones involucrados en la oxidación de una molécula de hidrógeno.

La fuerza electromotriz estándar (FEM) E_{eq}° , en el equilibrio (sin flujo de corriente) bajo condiciones estándar y se calcula de la siguiente manera:

$$E_{eq}^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{237 \times 10^3}{2(96485)} = E_2^\circ - E_1^\circ \approx 1.23 \text{ V} \quad (\text{EC 1.4})$$

El funcionamiento de la celda en condiciones termodinámicas reversibles no sigue el teorema de Carnot, de modo que la eficiencia energética teórica ϵ_{celda}^{rev} , definida como la relación entre la energía eléctrica producida ($-\Delta G^\circ$) y el calor de combustión ($-\Delta H^\circ$) a presión constante para una celda de combustible de hidrogeno/oxígeno a 25°C es:

$$\epsilon_{cel}^{rev} = \frac{W_e}{-\Delta H^\circ} = \frac{nFE_{eq}^\circ}{-\Delta H^\circ} = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = 1 - \frac{T\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{237}{286} = 0.83 \quad (\text{EC 1.5})$$

Esta eficacia teórica es mucho mayor (por un factor de aproximadamente de 2) que la de un motor térmico de combustión, produciendo el trabajo reversible (W_r), según el teorema de Carnot:

$$\epsilon_{term}^{rev} = \frac{W_r}{-\Delta H^\circ} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{EC 1.6})$$

En donde $T_1 = 350^\circ \text{C}$ y $T_2 = 80^\circ \text{C}$, donde Q_1 y Q_2 son el intercambio de calor con la fuente caliente y la fuente fría, respectivamente:

$$\epsilon_{term}^{rev} = 1 - \frac{80^\circ \text{C}}{350^\circ \text{C}} = 0.43$$

1.1.2. La cinética de las celdas de combustible

Sin embargo, bajo condiciones de trabajo, con una densidad de corriente j , el voltaje de la celda $E(j)$ es menor que la tensión de celda de equilibrio E_{eq} , como resultado de tres factores limitantes:

- i. Los sobrepotenciales η_a y η_c en ambos electrodos, debido a bajas velocidades de reacción de los procesos electroquímicos (η se define como la diferencia entre el potencial del electrodo de trabajo E_i y el potencial en el equilibrio E_i°).
- ii. La caída óhmica $R_e j$ en el electrolito y la resistencia interfacial R_e .
- iii. Las limitaciones de la transferencia másica de reactivos y productos.

El voltaje de la celda $E(j)$, definido como la diferencia entre el potencial de cátodo E_2 y el potencial de ánodo E_1 , puede expresarse como:

$$E(|j|) = E_2(|j|) - E_1(|j|) \quad (\text{EC 1.7})$$

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

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

Donde los sobrepotenciales η_a (>0 para una reacción anódica, es decir la oxidación del combustible) y η_c (<0 para una reacción catódica, es decir la reducción del combustible) tienen en cuenta tanto la cinética lenta de las reacciones electroquímicas implicadas (sobrevoltaje de transferencia de carga o polarización de activación) y la velocidad límite de transferencia de masa (sobretensión de transferencia de masa o polarización de concentración).

La mejora de los componentes de la celda de combustible elemental tiene, por lo tanto, un efecto directo sobre la tecnología del sistema y por lo tanto sobre el coste global. Para una PEMFC alimentada con hidrógeno y aire de reformado, la tensión de la celda de trabajo es típicamente de 0.8 V a 500 mA cm⁻², lo que conduce a una eficiencia de tensión ε_E dada por:

$$\varepsilon_E = \frac{E(j)}{E_{eq}^\circ} = 1 - \frac{|\eta_a(j)| + |\eta_c(j)| + R_e |j|}{E_{eq}^\circ} \quad (\text{EC 1.8})$$

$$\varepsilon_E = \frac{0.8}{1.23} = 0.65$$

La eficiencia energética total (ε_{cel}) se convierte así en:

$$\varepsilon_{cel} = \frac{W_{el}}{-\Delta H^\circ} = \frac{n_{exp} FE(lj)}{-\Delta H^\circ} = \frac{n_{exp} E(lj)}{n_{teo} E_{eq}^\circ} \frac{n_{teo} FE_{eq}^\circ}{-\Delta H^\circ} = \varepsilon_F \varepsilon_E \varepsilon_{cel}^{rev} \quad (EC 1.9)$$

Donde la eficiencia farádica ε_F es la relación entre el número de electrones n_{exp} efectivamente intercambiados en la reacción global y los números teóricos de electrones n_{teo} :

$$\varepsilon_F = n_{exp}/n_{teo} \quad (EC 1.10)$$

La eficiencia farádica es $\varepsilon_F = 1$ para la oxidación del hidrógeno, pero para la oxidación del etanol es $\varepsilon_F = 4/12 = 0.33$ deteniéndose en la etapa del ácido acético (cuatro electrones intercambiados en lugar de 12 electrones para la oxidación completa a CO_2).

Como ejemplo, la eficiencia energética global (calculada con la EC 1.9) de una celda de combustible de H_2/O_2 , trabajando a 0.8 V bajo 500 mA cm^{-2} , es

$$\varepsilon_{cel}^{H_2/O_2} = 1 * 0.65 * 0.83 = 0.54$$

Mientras que la de una DEFC que trabaja a 0.5 V por debajo de 100 mA cm^{-2} (suponiendo una oxidación completa a CO_2) sería:

$$\varepsilon_{cel}^{C_2H_5OH/O_2} = 1 * 0.44 * 0.97 = 0.43$$

Considerando estos valores para una DEFC:

$$\begin{aligned} \varepsilon_F &= 1 \\ \varepsilon_E &= \frac{0.5}{1.14} = 0.44 \\ \varepsilon_{cel}^{rev} &= \frac{1325}{1366} = 0.97 \end{aligned}$$

Con los siguientes valores para el etanol:

$$\Delta G^\circ = -1325 \text{ KJ mol}^{-1}$$

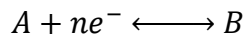
$$E_{eq}^\circ = (1325 \times 10^3)/(12 \times 96485) = 1.144 \text{ V}$$

$$\Delta H^\circ = -1366 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Estas eficiencias energéticas son superiores que las de los mejores motores térmicos (los motores de diésel), que tienen una eficiencia energética del orden de 0.40. Para aumentar significativamente la eficiencia energética global, es incrementar ε_E y ε_F , es decir, disminuir los sobrepotenciales η y la caída óhmica R_{ej} y mejorar la eficiencia farádica para la oxidación completa, ya que ε_{cel}^{rev} es dada por la termodinámica (se puede incrementar cambiando las condiciones de operación de presión y temperatura). La disminución en $|\eta|$ está directamente relacionada con el aumento de la velocidad de las reacciones electroquímicas que se producen en ambos electrodos. Esto corresponde al campo de la electrocatálisis, donde la acción tanto del potencial del electrodo como el del material del electrodo catalítico aumentará sinérgicamente la velocidad de reacción v [4,10,26].

1.1.3. Catálisis de reacciones de celdas de combustible

La electrocatálisis y la tasa de reacciones electroquímicas para una reacción dada:



En la que implica la transferencia de n electrones en la interfase electrodo/electrolito, el potencial de equilibrio, llamado potencial del electrodo viene dado por la ley de Nernst [4,10]:

$$E_{eq}^{A/B} = E_0^{A/B} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A}{a_B} \quad (\text{EC 1.11})$$

Donde $E_0^{A/B}$ es el potencial de electrodo estándar, medido frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH), cuyo potencial es cero a 25 °C por definición, y a_i es la actividad del reactante i .

Tan pronto como el potencial del electrodo $E^{A/B}$ toma un valor diferente del potencial de equilibrio $E_{eq}^{A/B}$, una corriente eléctrica de intensidad I pasa a través

de la interface cuya magnitud depende de la desviación del potencial de equilibrio η :

$$\eta = E^{A/B} - E_{eq}^{A/B} \quad (\text{EC 1.12})$$

El sobrepotencial η , es positiva para una reacción de oxidación (reacción anódica $B \longrightarrow A + ne^-$) y negativa para una reacción de reducción (reacción catódica $A + ne^- \longrightarrow B$). La intensidad de corriente I es proporcional a la velocidad de reacción v , es decir:

$$I = nFv \quad (\text{EC 1.13})$$

Para la reacción heterogénea v es proporcional al área superficial S de la interfase, de modo que la cinética de las reacciones electroquímicas se define mejor por la velocidad intrínseca (v_i) y la densidad de corriente (j):

$$v_i = v/S \quad (\text{EC 1.14})$$

$$j = I/S = nFv_i \quad (\text{EC 1.15})$$

Las características eléctricas $j(E)$ pueden entonces ser obtenidas introduciendo el comportamiento exponencial de la constante de velocidad con la energía de activación electroquímica:

$$\hat{\Delta G}^+ = \Delta G_0^+ - \alpha nFE \quad (\text{EC 1.16})$$

Este comprende dos términos: el primero ($\hat{\Delta G}^+$) es la energía de activación química y la segunda (αnFE) es la parte eléctrica de la energía de activación. Esta última es una fracción α ($0 \leq \alpha \leq 1$) de la energía eléctrica total nFE , procedente del potencial del electrodo aplicado E , donde α se denomina coeficiente de transferencia de carga (**Figura 1.2.**). En la teoría de la velocidad de reacción absoluta, se obtiene, para una reacción electroquímica de primer orden (cuya velocidad es proporcional a la concentración de reactivo c_i):

$$j = nFv_i = nFk(T, E)c_i = nFk_0c_i e^{-(\hat{\Delta G}^+/RT)} \quad (\text{EC 1.17})$$

$$nFk_0c_i e^{-(\Delta G_0^+/RT)} e^{(\alpha nFE/RT)} = j_0 e^{(\alpha nFE/RT)} \quad (\text{EC 1.18})$$

Esta ecuación contiene los dos términos de activación esenciales reunidos en la electrocatálisis:

- (i) Una función exponencial del potencial del electrodo E .
- (ii) Una función exponencial de la energía de activación química ΔG_0^+ .

Mediante la modificación de la naturaleza y la estructura del material de electrodo, se puede disminuir ΔG_0^+ , por una cantidad dada de k , aumentando así j_0 , como resultado de las propiedades catalíticas del electrodo. Esto conduce a un aumento de la velocidad de reacción v_i , es decir, la densidad de corriente j .

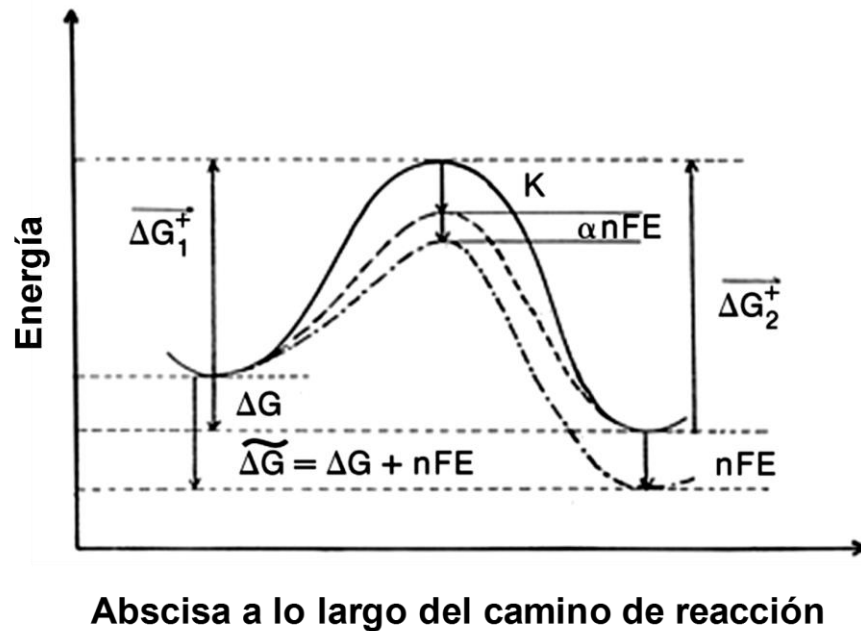


Figura 1.2. Barrera de activación para una reacción electroquímica. K es la disminución de la energía de activación debida al catalizador del electrodo y αnFE es debido al potencial del electrodo E [4].

1.1.4. Control cinético

En una reacción electroquímica existen tres posibles mecanismos de control global de la reacción:

a) Control por transferencia de carga:

Cuando la reacción electroquímica es controlada por la transferencia de carga electrónica, esta se puede describir por la ecuación de Butler-Volmer, que para el caso de una reacción de oxidación reversible a altos sobrepotenciales ($\eta > 0.118/n V$) es:

$$j = j_0(e^{[(1-\beta)f\eta]} - e^{[-\beta f\eta]}) \quad (\text{EC 1.19})$$

En donde j_0 es la densidad de corriente de intercambio, entendida como la densidad de corriente anódica o catódica en el equilibrio (corriente neta es cero); β es el coeficiente de simetría de la barrera energética, η es el sobrepotencial y $f = F/RT$.

Para el caso de una reacción multietapa que involucra la transferencia de múltiples electrones, se tiene la siguiente relación general:

$$j = j_0(e^{[\alpha_a f n]} - e^{[-\alpha_c f \eta]}) \quad (\text{EC 1.20})$$

Donde α es el coeficiente de transferencia, que es función del número de electrones, del mecanismo de la reacción y del coeficiente de simetría.

b) Control por difusión:

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

$$\frac{I}{nFA} = D_R \left[\frac{\partial C_R(0,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k^0 C_R(0,t) e^{\left[\frac{n_a F}{RT} (1-\beta) \eta \right]} \quad (\text{EC 1.21})$$

Utilizando el teorema de convolución se obtiene[27]:

$$\frac{I}{nFA} = C_R^* D_R^{1/2} v^{1/2} \left(\frac{\beta n_a F}{RT} \right)^{1/2} \pi^{1/2} X(\eta, T) \quad (\text{EC 1.22})$$

En la cual $X(\eta, T)$ es una función del sobrepotencial y la temperatura, cuya solución se ha encontrado numéricamente, y v es la velocidad de barrido

del potencial. La EC 23 establece que si el control es por difusión, en cualquier punto de la onda la corriente varía con $v^{1/2}$.

c) Control por adsorción:

Para el caso en el que R adsorbido es oxidado en una reacción totalmente irreversible, la expresión cinética está dada por[27]:

$$\frac{I}{nFA} = \Gamma_R^* k^0 e^{\left[\frac{n_a F}{RT} (1-\beta) \eta + \frac{k^0 RT}{(1-\beta) n_a F v} e^{\left[\frac{n_a F}{RT} (1-\beta) \eta \right]} \right]} \quad (\text{EC 1.23})$$

En la que Γ_R^* es la cantidad de R adsorbida sobre el electrodo por unidad de área en $t = 0$. La corriente de pico (i_p) para el proceso controlado por la adsorción es proporcional a v y Γ_R^*

$$\frac{i_p}{nFA} = \frac{(1-\beta) n_a F v \Gamma_R^*}{2.718 RT} \quad (\text{EC 1.24})$$

1.1.5. Catalizadores anódicos

El Pt es el metal catalítico más comúnmente utilizado en el ánodo de las celdas de combustible de alcohol directo debido a sus excelentes propiedades en la adsorción y disociación de alcoholes (metanol, etanol, glicerol, por mencionar algunos). Sin embargo, el costo del Pt es un impedimento importante en la comercialización de la tecnología de las celdas de combustible, ya que por sí solo representa aproximadamente el 54% del costo total de la celda de combustible[28]. Por otro lado, el Pd tiene propiedades catalíticas similares al Pt (se encuentra en el mismo grupo de la tabla periódica, tiene la misma estructura cristalina cúbica centrada en la cara (FCC) y un tamaño atómico similar)[29], además, su costo es mucho menor. Por otra parte, la abundancia de Pd en la corteza terrestre es 200 veces mayor que la del Pt (0.6 ppb en contra de 0.003 ppb), lo que lo hace muy atractivo para aplicaciones industriales a largo plazo[28]. Aunque el Pt y Pd muestran una actividad relativamente buena, una oxidación completa del etanol y glicerol en medios ácidos y/o básicos sigue siendo virtualmente imposible. No obstante, debido al envenenamiento del platino o

paladio empleados como electro-catalizador, se ha estudiado la adición de promotores catalíticos que disminuyan el efecto de la inhibición y aumenten la velocidad de reacción. Un gran número de estudios han reportado la mejora del rendimiento electrocatalítico de los catalizadores basados en Pt-M y Pd-M añadiendo elementos adicionales tales como elementos metálicos (Ru, Sn, Ir, Bi, Rh, Mo, Fe, Co, Cu, Ni, Au, Ag, por mencionar algunos)[25]. Para el diseño de materiales a base de Pt o Pd como catalizadores y para el desarrollo de la tecnología en las DEFCs, se requiere un mejor entendimiento en las relaciones estructura-actividad electrocatalítica en las reacciones de oxidación de alcoholes. A continuación se mencionaran algunos aspectos relacionados con estos materiales, en términos de los mecanismos a través de los cuales actúan y las técnicas de síntesis utilizadas.

1.1.6. Promotores catalíticos

Las funciones principales de los promotores catalíticos son disminuir la inhibición y aumentar la velocidad de la reacción. Los mecanismos a través de los cuales actúan, son discutidos por Lipkowski y Ross[30], y se describen a continuación.

1.1.6.1. Efecto del tercer cuerpo

Este efecto se encuentra asociado a la obstaculización de la formación de grandes ensambles de átomos de sustrato debido a la presencia de un tercer cuerpo (en este caso, el promotor). Si el promotor no participa en la reacción, su presencia sólo afecta el número de átomos de sustrato por ensamble. Así, a través del efecto del tercer cuerpo, es posible promover la ruta de reacción que requiera menos sitios de adsorción en una reacción paralela; por tanto la selectividad dependerá de la cobertura del promotor. El aumento de velocidad de reacción observado en la presencia de tal tipo de promotores será resultado principalmente de la disminución en la inhibición y, por tanto, del aumento en el número de sitios activos; los sitios ocupados por el promotor no necesariamente contribuyen a la reacción. El efecto del tercer cuerpo puede ser interpretado como un efecto estérico.

1.1.6.2. Mecanismo bifuncional

Este mecanismo hace referencia a aquellos catalizadores en los cuales los diferentes componentes cumplen papeles separados y diferenciados en el desarrollo de la reacción. Para la electrocatálisis del metanol, por ejemplo, se ha encontrado que los catalizadores Pt-Ru exhiben un comportamiento bifuncional clásico, donde los átomos de platino cumplen la función de disociar el metanol y los átomos de rutenio de adsorber especies oxigenadas; ambos metales son necesarios para que la oxidación completa del metanol se desarrolle a una velocidad significativa.

1.1.6.3. Modificación electrónica de la superficie

La adición de un promotor puede alterar la naturaleza electrónica del electrodo, como se indica por un cambio en la función trabajo. Al cambiar el campo eléctrico de la superficie, se pueden afectar las interacciones reactivo-sustrato, y esto se podría manifestar en un cambio en la orientación molecular de la molécula de reactivo adsorbida en la superficie. A través de este mecanismo, es posible que un promotor tenga influencia tanto en la cinética de reacción como en la tendencia al envenenamiento.

1.1.6.4. Desestabilización del inhibidor

Este efecto ocurre sobre superficies modificadas con átomos que interactúan con el inhibidor de tal manera que éste no se forma, se desorbe o reacciona antes que ocurra una acumulación sustancial.

1.1.7. Proceso de nucleación y crecimiento de cristales

El proceso de cristalización consiste en dos grandes eventos, la nucleación y el crecimiento de cristales que son accionados por las propiedades termodinámicas así como las propiedades químicas. En la cristalización la Nucleación es el paso donde las moléculas del soluto o átomos dispersados en el disolvente de inicio se empiezan a reunirse en grupos, en la escala microscópica (elevando la

concentración de soluto en una pequeña región), que se convierten en estables bajo las condiciones de funcionamiento actual. Estas agrupaciones estables constituyen los núcleos. Por lo tanto, los grupos necesitan alcanzar un tamaño crítico con el fin de convertirse en núcleos estables. Tal tamaño crítico es dictado por muchos factores diferentes (temperatura, sobresaturación, etc.). Es en la etapa de nucleación que los átomos o moléculas se ordenan definitivamente de manera que definen la estructura del cristal, teniendo en cuenta que el término de "estructura cristalina" se refiere a la disposición relativa de los átomos o moléculas, no a las propiedades macroscópicas del cristal (tamaño y forma). El crecimiento de los cristales es el aumento del tamaño posterior de los núcleos que tienen éxito en la consecución del tamaño crítico clúster[31].

1.1.8. Forma de las nanopartículas

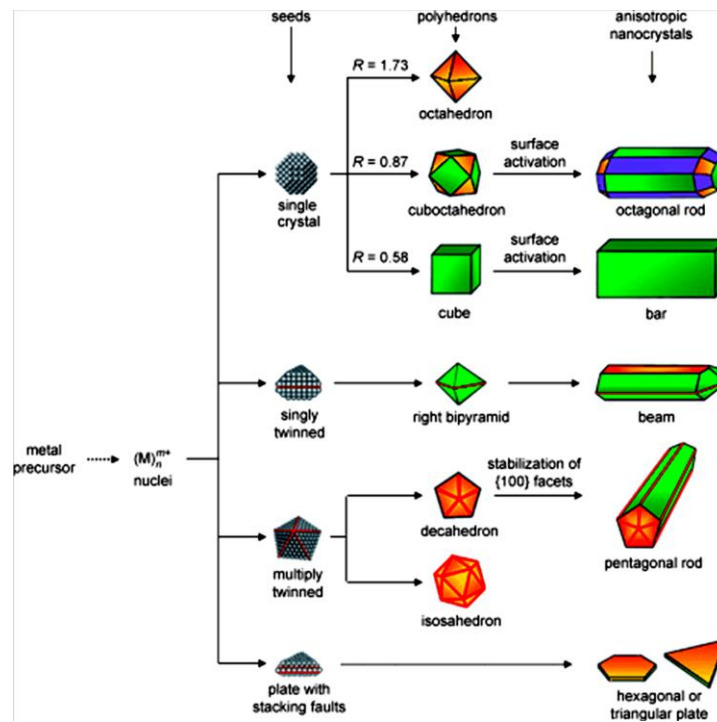


Figura 1.3. Caminos de reacción que conducen a nanocristales de metal con estructura FCC que tienen diferentes formas[32]. Los colores verde, naranja y púrpura representan las facetas $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$, respectivamente. Los planos gemelos se delinean en el dibujo con líneas rojas. El parámetro R se define como la relación entre las tasas de crecimiento a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$.

En primer lugar, un precursor se reduce o se descompone para formar los núcleos (clusters). Una vez que los núcleos han crecido más allá de un cierto tamaño, se convierten en semillas (**Figura 1.3**), estas semillas tienen una posición importante en la reducción de los núcleos y los nanocristales. La clave para obtener sólo una forma nanocristal y excluyendo otras es asegurar un control estricto sobre la población de semillas con diferentes estructuras internas, su formación está determinado por factores termodinámicos y cinéticos[32].

1.1.9. Métodos de síntesis

Debido a que la reacción de oxidación de los alcoholes son procesos heterogéneos sensibles a la estructura, se han desarrollado diferentes métodos de síntesis de electrocatalizadores. Estos métodos deben permitir variar fácilmente la naturaleza del metal adicionado, la proporción atómica y la microestructura de los catalizadores [33]. En la fabricación de nanomateriales se pueden distinguir dos estrategias[34]:

- Las técnicas *top-down* (de arriba abajo), consisten en la descomposición de grandes piezas de material para generar a partir de ellas las nanoestructuras requeridas. Dentro de estos procesos destacan la evaporación térmica, depósito químico en fase de vapor, ablación laser y la molienda[35].
- Las técnicas *bottom-up* (de abajo a arriba), consisten en la fabricación de nanopartículas a partir de la condensación de átomos o moléculas ya sea en fase gaseosa o en solución. Estos métodos son los más habituales para preparar nanopartículas metálicas con diferentes morfologías, de manera general se pueden clasificar en métodos físicos y químicos[35].

1.1.9.1. Métodos físicos

La formación de nanopartículas mediante métodos físicos consta de varias etapas, la vaporización por diversas técnicas de un sustrato, la condensación de los átomos para formar el núcleo inicial, el crecimiento del núcleo por la adición de

más átomos y la coalescencia[35]. Entre los métodos físicos se encuentran la ablación láser, termólisis, irradiación con microondas y la síntesis sonoquímica.

1.1.9.2. Métodos químicos

Los métodos químicos son los más utilizados para sintetizar nanopartículas. Estos comienzan con la reducción de los compuestos metálicos mediante diferentes técnicas (radiación, agentes reductores, termólisis o electroreducción) y su posterior crecimiento. Dentro de esta categoría se encuentran la reducción química, reducción fotoquímica, reducción electroquímica, el método sol-gel[33-35].

1.1.9.3. Método electroquímico

La deposición de los metales sobre un soporte conductor se puede lograr mediante la aplicación de un potencial constante, por pulsos de potencial o por el método de pulso galvanostático (**Figura 1.4**); éste último consiste en aplicar una señal cuadrada de corriente entre dos electrodos, de tal manera que las sales metálicas se reducen sobre el electrodo de trabajo.

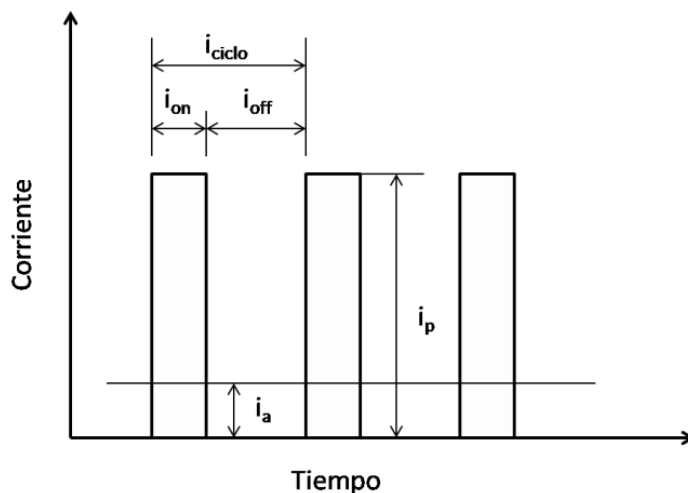


Figura 1.4. Esquema general del método de pulso galvanostático[36].

Mediante esta técnica se pueden obtener catalizadores plurimetálicos, al disolver las sales metálicas de interés con diferentes concentraciones en la solución electrolítica. El control de las proporciones atómicas se puede llevar a cabo

mediante las concentraciones nominales de las sales en solución y los diferentes tamaños de partículas pueden ser obtenidos ajustando parámetros eléctricos del proceso de deposición[33].

1.1.9.4. Reducción química

El método más común para la preparación de nanopartículas metálicas es la reducción química de sales de metales en presencia de agentes estabilizadores. Este método de reducción química fue publicado por primera vez por Faraday en 1857 y actualmente se ha convertido en el método más efectivo en este campo. La principal ventaja de este método es su reproducibilidad y la posibilidad de obtener coloides monodispersos con una distribución estrecha de tamaños. El mecanismo de formación de las nanopartículas se basa en primer lugar en la reducción de la sal metálica al correspondiente átomo metálico cerovalente. A continuación estos átomos actúan como centros de nucleación dando lugar a racimos atómicos o clúster cuyo crecimiento continúa a medida que se mantenga el suministro de átomos, formándose así la partícula. Sin embargo, son sólo estables cinéticamente, por esta razón es necesario estabilizar las partículas. Inmediatamente la partícula se envuelve de moléculas estabilizadoras que se absorben en la superficie de la partícula y de esta manera previenen la aglomeración[33-35].

1.1.9.5. Reducción química en líquidos iónicos “todo en uno”

Los líquidos iónicos pueden actuar como disolventes ideales para aplicaciones en catálisis y electrocatálisis. Con el fin de ser útil para la catálisis, los líquidos iónicos deben ser capaces de disolver grandes cantidades de materiales de partida, productos, catalizadores, y/o co-disolventes. Además, los líquidos iónicos deben mostrar interacciones específicas con su entorno, la mejora o reducción de la reactividad de las especies de soluto como se requiere. En electrocatálisis, los líquidos iónicos deben ser capaces de actuar no sólo como disolventes para la electrosíntesis de electrocatalizadores (debido a su típicamente gran ventana electroquímica) sino también como medios de comunicación “todo-en-uno” para la

síntesis verde de electrocatalizadores. En otras palabras, para ser considerado un medio ideal, los líquidos iónicos deben desempeñar simultáneamente el papel de medio de reacción, precursor molecular y agente reductor[37].

Los líquidos iónicos se consideran disolventes nuevos que se funden a temperaturas inferiores a 100 °C (esta propiedad los diferencia de las sales fundidas) y a veces se llaman “líquidos iónicos a temperatura ambiente” cuando son líquidos en condiciones ambientales. De acuerdo con su naturaleza y procedimiento de síntesis estos se pueden clasificar como líquidos iónicos y líquidos iónicos próticos. Los líquidos iónicos están frecuentemente compuestos de aniones inorgánicos y cationes inorgánicos. El “aspecto verde” de líquidos iónicos de nueva generación en síntesis químicas está relacionada con[37,38]:

- a) Su baja presión de vapor.
- b) La estabilidad de agua/aire.
- c) La hidrofobicidad/hidrofilicidad.
- d) Baja inflamabilidad, baja toxicidad y biodegradabilidad.

Estas características podrían permitir la separación de los productos y subproductos, permitiendo así que el reciclaje y la reutilización de los líquidos iónicos. Además, la mayoría de los principios de la química verde se puede satisfacer usando líquidos iónicos como sustitutos más ecológicos a los disolventes orgánicos comunes que son volátiles y peligrosos[37,38].

1.2. Técnicas electroquímicas

El acoplamiento de técnicas electroquímicas (como la voltamperometría cíclica y cronoamperometría) con técnicas espectroscópicas han sido utilizadas para determinar la ruta de oxidación de combustibles líquidos (etanol y glicerol) vía *in-situ*, en este apartado se estudiara aspectos básicos de la voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

1.2.1. Procesos electroquímicos en el electrodo

Una celda electroquímica básica se compone de dos electrodos inmersos en una disolución. Si aplicamos una tensión externa entre dichos electrodos, bajo

determinadas circunstancias, se producirá la circulación de una corriente eléctrica I derivada de los procesos electroquímicos que ocurren en la interfaz electrodo-disolución de cada uno de ellos. El origen de esta corriente puede ser la transferencia de carga debida a reacciones químicas (procesos farádicos) o la reorganización de la carga en la interfaz (procesos no farádicos)[27].

1.2.2. Procesos farádicos

En función del potencial aplicado, la reacción podrá ser reforzada en uno u otro sentido, lo que dará lugar a la circulación de corriente en uno u otro sentido. La relación entre el potencial en la interfaz electrodo-disolución y la corriente derivada de la transferencia de carga durante la reacción vendría dada por la ecuación de Butler-Volmer (EC 25). Esta relación viene condicionada por las características intrínsecas de la reacción (dependen de la naturaleza del electrodo y de las especies que reaccionan), la superficie de contacto entre el electrodo y la disolución, la concentración de las especies involucradas en la reacción y la temperatura.

$$i = nFAk^{\circ} \left[C_0 e^{\frac{\alpha nF}{RT}(E-E^{\circ})} - C_R e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^{\circ})} \right] \quad (\text{EC 1.25})$$

Dónde:

i , corriente que atraviesa la interfaz electrodo-disolución.

F , constante de Faraday ($96\,485\text{ Cmol}^{-1}$).

A , superficie de contacto entre el electrodo y la disolución.

k° , constante de velocidad de la reacción estándar.

C_0 , concentración de la especie O en la interfaz.

α , coeficiente de transferencia.

n , número de electrones involucrados en la reacción.

R , constante universal de los gases ideales ($8.314472\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

E , potencial en la interfaz electrodo-disolución.

E° , potencial normal del par redox.

C_R , concentración de la especie R en la interfaz.

1.2.3. Procesos no farádicos

En las cercanías de la interfaz, además de las especies que reaccionan, pueden encontrarse iones de otras especies para los que no se alcanza el potencial de reacción. Estos iones son atraídos o repelidos por la superficie del electrodo en función del potencial aplicado. La estructura que se forma en la interfaz electrodo-disolución, denominada doble capa eléctrica (**Figura 1.5**), tiene cierta similitud con un condensador.

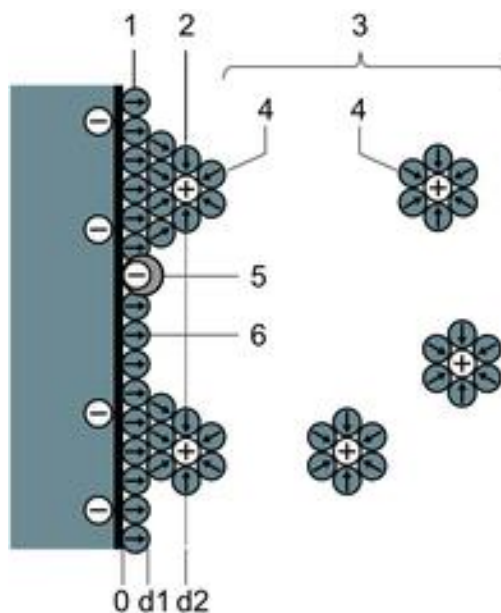


Figura 1.5. Representación esquemática del modelo de doble capa en una interfase electrodo-solución. 1. Plano interno de Helmholtz, 2. Plano externo de Helmholtz, 3. Capa difusa, 4. Iones solvatados (cationes), 5. Iones adsorbidos específicamente, 6. Moléculas del solvente electrolítico.

Dicha estructura integra varias capas. La primera capa denominada capa interna, compacta, de Helmholtz o de Stern, es la más próxima al electrodo, se compone de moléculas del disolvente y a veces de otras moléculas o iones que son específicamente adsorbidos. El plano formado por los centros de estos iones específicamente adsorbidos se denomina Plano Interno de Helmholtz. Tras esa capa se sitúan los iones solvatados; el plano formado por los centros de estos iones se denomina Plano Externo de Helmholtz y marca la distancia mínima a la que estos iones pueden acercarse a la superficie del electrodo. Más allá del Plano

Externo de Helmholtz se encuentra la capa difusa. En esta zona la distribución de los iones se establece en base al movimiento aleatorio térmico y las fuerzas de atracción/repulsión entre los iones y la superficie del electrodo. La capa difusa tiene un grosor muy pequeño y depende de la concentración iónica total (concentraciones mayores de 10^{-2} M, el espesor es menor de 100 \AA). Cuando hay circulación de corriente se genera una pequeña caída de potencial en la disolución debida a su conductividad finita. Si se producen cambios en el potencial aplicado al electrodo la estructura de la doble capa eléctrica debe reorganizarse en base al nuevo potencial, lo que genera una corriente transitoria (corriente de carga).

1.2.4. Clasificación de las técnicas electroquímicas

Para llevar a cabo una clasificación de las técnicas electroquímicas se debe conocer las variables de las que dependen las reacciones electroquímicas, resultado de la interacción de la energía (Intensidad o potencial) con la materia (especie electroactiva). Las variables son cuatro E (potencial), I (intensidad), C (concentración) y t (tiempo) y están ligados por la ecuación implícita[27]:

$$f(E, I, C, t) = 0 \quad (\text{EC 1.26})$$

La clasificación de las técnicas electroquímicas se puede realizar según

- a) La naturaleza de la medida.
- b) El porcentaje de transformación electrolítica de la sustancia a determinar.
- c) El régimen de difusión del proceso.
- d) El régimen de la señal eléctrica empleada.

Según este último distinguiremos cuatro tipos diferentes de técnicas electroquímicas

- a) Técnicas electroquímicas en equilibrio: en las cuales no fluye corriente ($I=0$), por ejemplo las técnicas potenciométricas.
- b) Técnicas electroquímicas de transición. Se conocen también como dinámicas, implican la aplicación de una perturbación eléctrica al electrodo de trabajo con el fin de provocar una reacción de

transferencia de carga en la interface electrodo–disolución, es decir, alejan el sistema electroquímico de una situación inicial de equilibrio y estudian su respuesta a dicho estímulo.

Dentro de las técnicas electroquímicas de transición se encuentran las siguientes:

- a) Técnicas electroquímicas de potencial controlado. La perturbación eléctrica que se aplica al electrodo consiste en un potencial o secuencia de potenciales constantes o variables con el tiempo como la voltamperometría de barrido lineal (LSV) y la voltamperometría cíclica.
- b) Técnicas electroquímicas de corriente controlada. La perturbación eléctrica que se aplica al electrodo consiste en una corriente o secuencia de corrientes constantes o variables con el tiempo. La respuesta es la variación del potencial del electrodo de trabajo vs. E. referencia frente al tiempo o cronopotenciograma.

1.2.5. Instrumentación electroquímica

Existen dos tipos de celdas: las electrolíticas y las galvánicas. Una celda electrolítica es aquella en la que la corriente o el potencial aplicado hace que se produzcan reacciones no espontáneas $\Delta G > 0$. Es decir se convierte energía eléctrica en energía química. La celda es un recipiente de vidrio cerrado con varias bocas y doble pared para permitir la termostatación (**Figura 1.6**). Las medidas se realizan en ausencia de oxígeno (salvo en medidas aireadas como en corrosión) ya que es electroactivo y puede interferir en el intervalo de potencial de interés para la medida. Para ello se hace pasar un flujo de gas inerte (nitrógeno, argón) que sature la disolución y desplace el oxígeno, durante un tiempo previo a la medida, que dependerá del volumen de disolución utilizado[27]. El electrodo de trabajo suele ser una superficie metálica (poli o monocristalina) o un semiconductor donde se producen las reacciones de oxidación/reducción. Si en el electrodo de trabajo tiene lugar una oxidación, los electrones liberados tienen que ser consumidos por otros reactivos en el electrodo auxiliar teniendo lugar una reducción y al revés. Por tanto los electrones van por el circuito exterior desde el

electrodo de trabajo (oxidación) al electrodo auxiliar (reducción) mientras que en la disolución la corriente es transportada por los iones del electrolito.

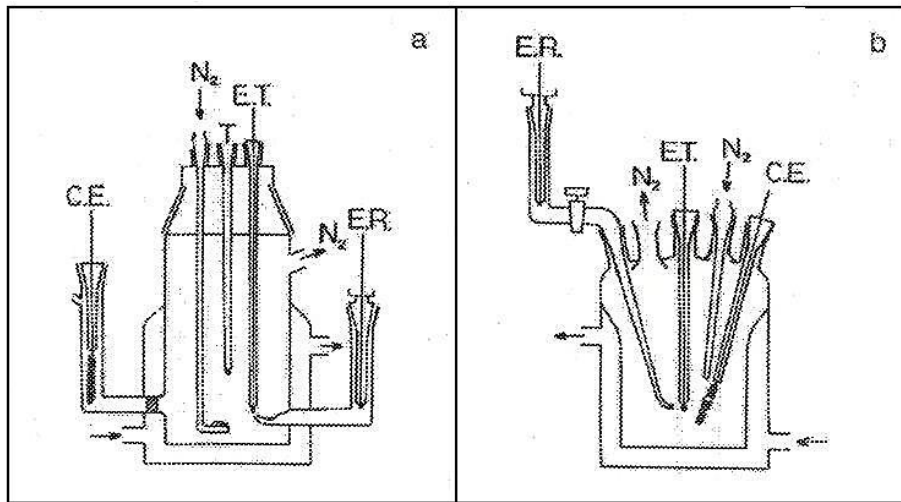


Figura 1.6. Celda electroquímica.

El electrodo de referencia nos sirve para saber la diferencia de potencial de la interface ET/disolución de forma relativa. El electrodo de referencia es una interface no polarizable y la intensidad que pasa por él es del orden de $10^{-9}A$ para que su potencial permanezca constante.

La diferencia de potencial medida entre el electrodo de referencia y el de trabajo cuando no pasa corriente por la celda, viene dada por:

$$E_e = M \Delta^S \phi_e - \Delta \phi_{ref} + \Delta \phi_{contacto} \quad (EC 1.27)$$

Cuando pasa corriente:

$$E_e = M \Delta^S \phi_e - \Delta \phi_{ref} + \Delta \phi_{contacto} + IR \quad (EC 1.28)$$

1.2.6. Activación y cálculo del área real del electrodo de trabajo

Previa a cualquier medida electroquímica es necesaria la activación del electrodo para obtener una superficie limpia en una disolución sin impurezas y calcular el área real del electrodo. El área real de un electrodo puede ser varias veces mayor que el área geométrica y el cociente entre ambas se denomina factor de rugosidad ($R=A_{real}/A_{geométrica}$). El área real de un electrodo se puede determinar por

voltamperometría cíclica, cronoamperometría, cronopotenciometría y es un valor relativo (no absoluto) ya que se calcula a partir de la carga transferida ($n^{\circ}e^{-}$) en una determinada reacción electroquímica[27].

1.2.7. Técnicas voltamperométricas

El objetivo de la voltamperometría es aplicar una tensión controlada a la interfaz electrodo-disolución del electrodo de trabajo y medir la corriente que circula por el mismo[27,39].

1.2.7.1. Voltamperometría cíclica

Mediante voltamperometría cíclica se puede adquirir información cualitativa de las reacciones electroquímicas, como lo es la termodinámica de los procesos redox, la cinética de las reacciones por transferencia de electrones y el conjunto de los procesos por reacciones químicas y adsorción. Esta técnica ofrece una ubicación rápida de los potenciales redox de las especies electroactivas, así como una evaluación del efecto del medio en dichos procesos. La voltamperometría cíclica consiste en aplicar un barrido lineal de potencial en un electrodo de trabajo usando un potencial en forma triangular (**Figura 1.7**). Durante el barrido de potencial se realizan mediciones de la corriente generada de acuerdo al potencial aplicado.

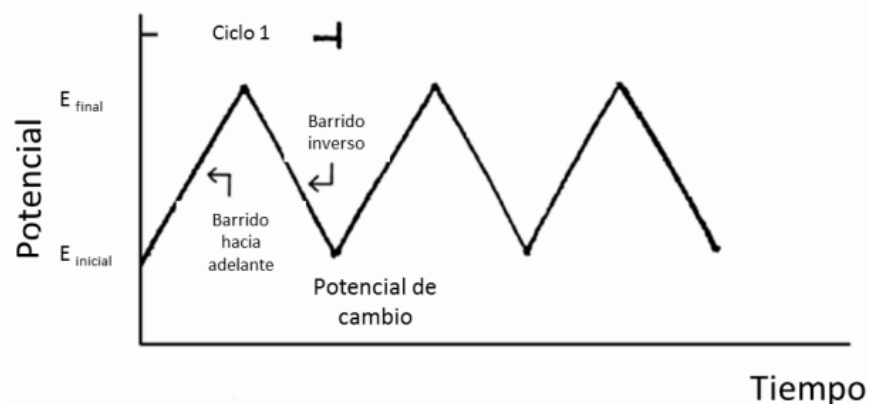


Figura 1.7. Señal de excitación potencial-tiempo en un experimento de voltamperometría cíclica.

La respuesta esperada de un par redox reversible durante un ciclo simple de barrido de potencial se ejemplifica en la **Figura 1.8**. Se asume que solo la forma

reducida R está presente inicialmente. Entonces, un barrido de potencial positivo es seleccionado para la primera mitad de ciclo, empezando desde un valor donde no ocurre la oxidación. Así como el potencial aplicado enfoca el E° característico para el proceso redox, la corriente anódica empieza a incrementar, hasta que un pico es alcanzado. Después de cruzar la región de potencial en el cual el proceso de oxidación se lleva a cabo (al menos $90/n$ mV más allá del pico), la dirección del barrido de potencial es invertido. Durante el barrido inverso, las moléculas O (generadas en la mitad del ciclo anódico, y acumuladas cerca de la superficie) son reducidas a R y un pico catódico es el resultado. Los picos característicos de un voltamperograma cíclico son ocasionados por la formación de una capa de difusión cerca de la superficie del electrodo.

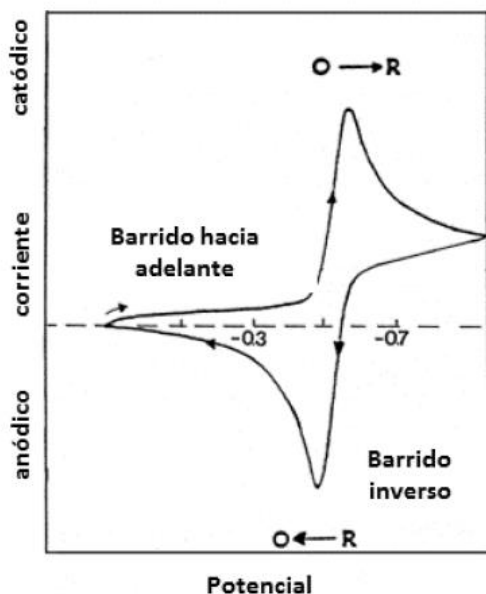


Figura 1.8. Voltamperograma cíclico de un proceso redox reversible $O + ne^- = R$.

a) Sistemas reversibles

Un sistema reversible es aquel en donde es posible oxidar a la especie R mediante un barrido en sentido anódico y con un barrido de potencial en sentido inverso regresar la especie R a su estado oxidado. Para un proceso de este tipo, la corriente de pico (a 25°C) está dada por la ecuación de Randles-Sevcik:

$$i_p(2.69 \times 10^5)n^{3/2} ACD^{1/2} \nu^{1/2} \tag{EC 1.29}$$

Donde n es el número de electrones, A es el área del electrodo (en cm^2), C es la concentración (en mol cm^{-3}), D es el coeficiente de difusión (en cm^2s^{-1}), y v es la velocidad de barrido (en mVs^{-1}). En consecuencia, la corriente es directamente proporcional a la concentración y decrece con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. La proporción de la corriente de los picos anódico y catódico $i_{p,f}/i_{p,r}$, es la unidad para un conjunto simple reversible.

La posición de los picos en el eje de potencial (E_p) está relacionado con el potencial formal del proceso redox. El potencial formal para un conjunto reversible es centrado entre $E_{p,a}$ y $E_{p,c}$.

$$E^\circ = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (\text{EC 1.30})$$

La separación entre los potenciales de los picos (para un conjunto reversible) está dado por:

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{0.059}{n} V \quad (\text{EC 1.31})$$

b) Sistemas irreversibles y cuasi-reversibles

Para procesos irreversibles (estos con intercambio lento de electrones), los picos individuales son reducidos en tamaño y amplia separación (**Figura 1.9**, curva A).

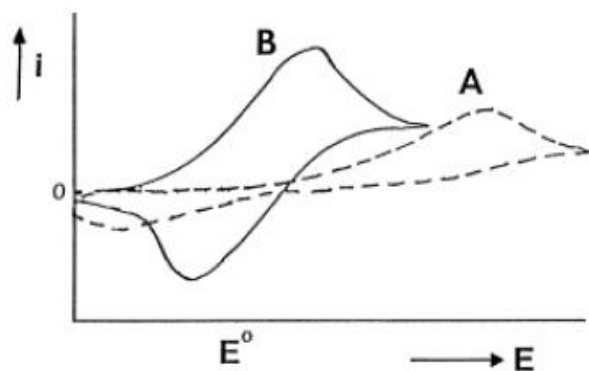


Figura 1.9. Voltamperograma cíclico para procesos redox irreversibles (curva A) y quasi-reversible (curva B).

Los sistemas totalmente irreversibles son caracterizados por un cambio en el potencial del pico con la velocidad de barrido:

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0.78 - \ln \frac{k^\circ}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{EC 1.32})$$

Donde α es el coeficiente de transferencia y n_a es el número de electrones involucrado en el paso de transferencia de carga. Así, E_p ocurre a un potencial más alto que E° , con el sobrepotencial de activación relacionado a las constantes heterogéneas de velocidad k° y α . Independiente del valor de k° , cada desplazamiento de pico puede ser compensado por un cambio apropiado en la velocidad de barrido. El potencial de pico y potencial de medio pico (a 25°C) diferirán por $48/\alpha n$ mV. Por lo tanto, el voltamperograma se vuelve más alargado cuando αn decrece. La corriente de pico, está dada por:

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{EC 1.33})$$

Para sistemas quasi-reversibles (con $10^{-1} > k^\circ > 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$) la corriente es controlada por la transferencia de carga y transporte de masa. Un voltamperograma cíclico es una función de $K^\circ / \sqrt{\pi a D}$ (donde $a = n F v / RT$). Como $K^\circ / \sqrt{\pi a D}$ incrementa, el proceso enfoca el caso reversible. Para valores pequeños de $K^\circ / \sqrt{\pi a D}$ (por ejemplo, a una v muy rápida) el sistema exhibe un comportamiento irreversible. Sobre todo, los voltamperogramas de un sistema quasi-reversible son más alargados y exhiben una gran separación de los potenciales de pico comparados con los de un sistema reversible (**Figura 1.9**, curva B).

1.2.7.2. Cronoamperometría

Dentro de los métodos amperométricos destaca la cronoamperometría que involucra pulsos de potencial sobre el electrodo de trabajo desde un valor en donde no ocurre ningún proceso farádico a un potencial en donde la concentración superficial de las especies electroactivas es efectivamente cero. En la **Figura 1.10** pueden observarse las diferentes representaciones cronoamperométricas para

una solución sin agitación y un electrodo de trabajo estacionario, donde se monitorea la dependencia resultante de corriente-tiempo, el transporte de masa bajo esas condiciones es únicamente por difusión, la curva de corriente-tiempo refleja el cambio del gradiente de concentración en la vecindad de la superficie.

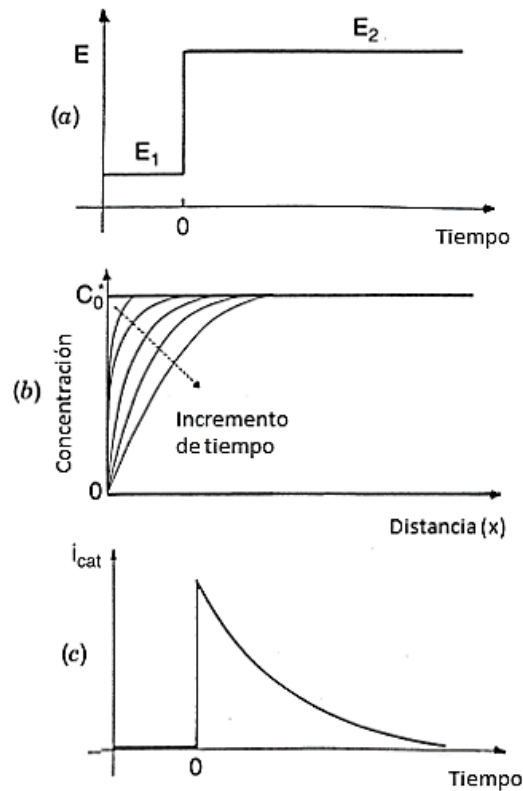


Figura 1.10. Experimento cronoamperométrico (a) forma potencial-tiempo; (b) cambio del perfil de concentración con el tiempo; (c) respuesta resultante de corriente-tiempo.

Esto involucra una expansión gradual de la capa de difusión asociada con el agotamiento del reactante, y por lo tanto decrece la pendiente en el perfil de concentración conforme el tiempo transcurre. En consecuencia, la corriente (en un electrodo plano) decae con el tiempo, dada por la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad (\text{EC 1.34})$$

Cuando $it^{1/2}$ es constante por lo general se tiene un estado llamado “comportamiento Cottrell”. En el último caso, una corriente independiente del tiempo (proporcional a la concentración) es obtenida para $t > 0.1$ s debido a una

gran contribución de la difusión radial. Se aplican consideraciones similares a electrodos esféricos cuya respuesta de corriente sigue un pulso de potencial que contiene términos dependientes e independientes del tiempo, y para valores pequeños de t ($t < 50\text{ms}$) la señal cronoamperométrica contiene contribuciones de fondo (asociada con las reacciones redox superficiales) que son comunes en experimentos cronoamperométricos.

1.3. Técnicas *in-situ* utilizadas en la electro-oxidación de alcoholes

Entre las técnicas espectroscópicas existentes utilizadas para determinar la vía de reacción, la espectroscopia *in-situ* de infrarrojo y la espectroscopia Raman son las más utilizadas debido a que son versátiles, fáciles de realizar y la reacción puede seguirse en tiempo real. La mayoría de los estudios espectroscópicos *in-situ* notificados aplican los diseños de celdas presentados en este apartado[40-44]. Para la espectroscopia infrarroja, la aproximación más frecuentemente utilizada se ilustra en la **Figura 1.11**.

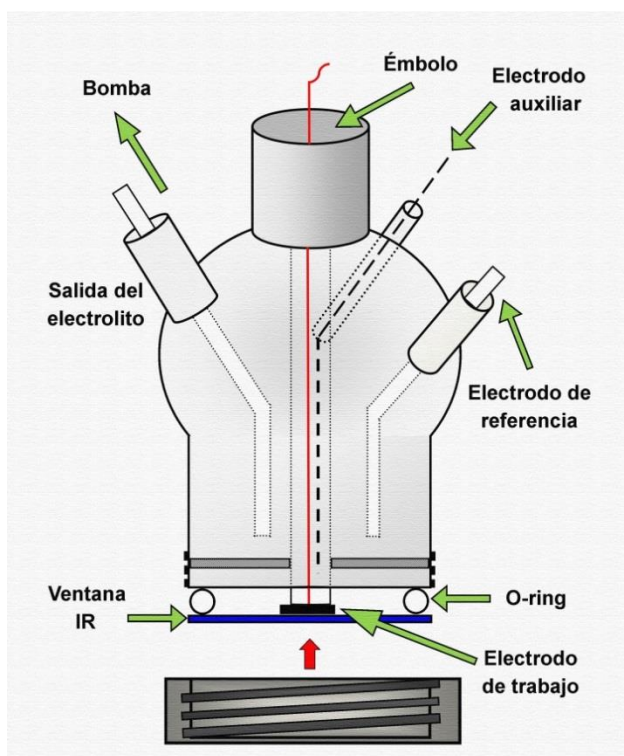


Figura 1.11. Esquema de la celda espectroscopia de IR[40].

En tal configuración de celda, el electrodo se ajusta cerca de la ventana de IR, formando una capa muy fina (alrededor de 1-10 μm) del electrolito entre el electrodo de trabajo y la ventana IR, disminuyendo así la absorción del disolvente. Las ventanas IR con formas prismáticas o semi-esféricas son hechas de CaF_2 , ZnSe , BaF_2 y Si , es conveniente aplicar altos ángulos de incidencia para una mejor resolución[40].

El esquema presentado en la **Figura 1.12** ilustra una celda espectroelectroquímica utilizada para el análisis UV-Vis *in-situ*[44]. En esta celda, un haz es irradiado a través de una ventana de cuarzo al fotoelectrodo posicionado a 90° .

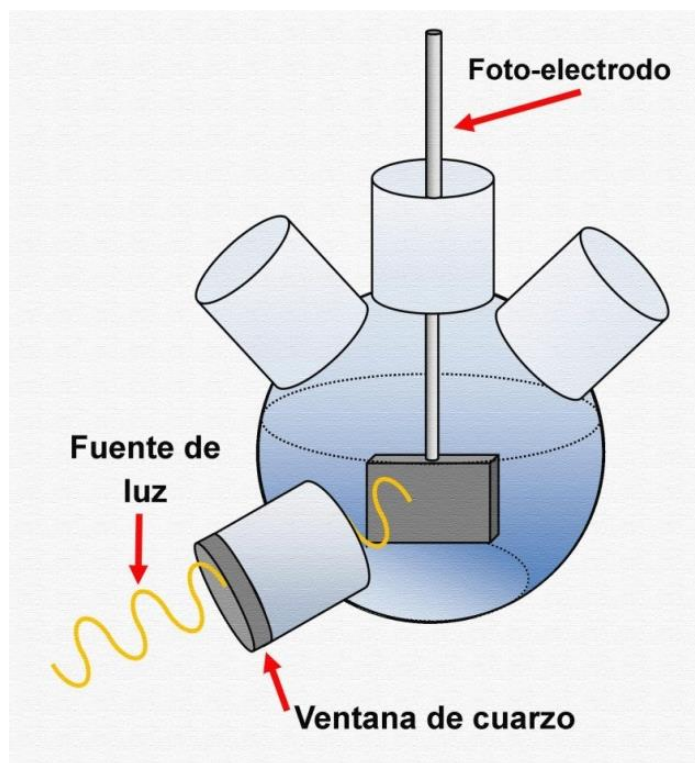


Figura 1.12. Esquema de una celda espectroelectroquímica[44].

La espectroscopia de solución por RMN es otra técnica utilizada en la identificación y cuantificación de especies de la reacción relacionadas en los estudios mecanísticos de reacciones homogéneas[45]. La **Figura 1.13** muestra el esquema de la celda electroquímica de RMN.

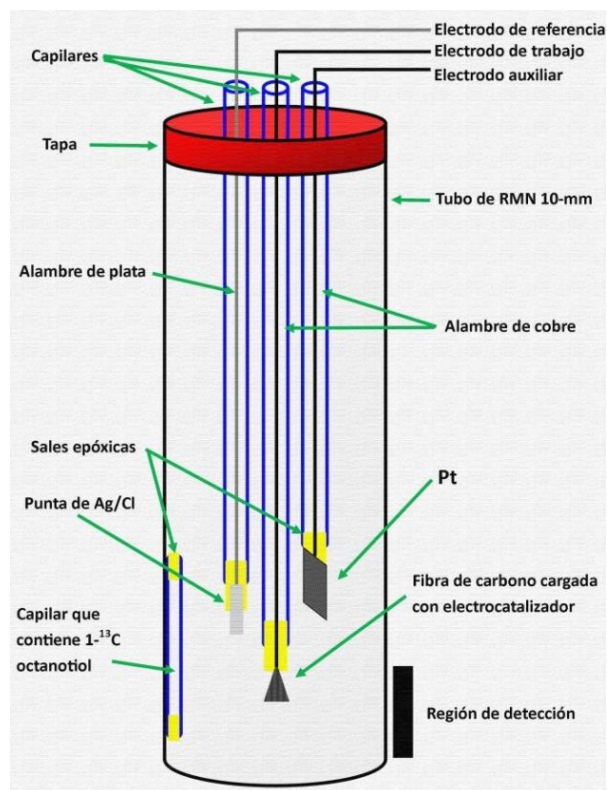


Figura 1.13. Esquema de una celda electroquímica para análisis in situ RMN[46].

Esta celda se basa en un tubo estándar comercial de RMN. La celda consiste en un haz de fibras de carbono como electrodo de trabajo, una gasa de Pt como el contraelectrodo, un alambre de plata con punta (Ag/AgCl) electrodo de cuasi-referencia y una referencia interna para la cuantificación de especies que consiste en un capilar sellado con $1\text{-}^{13}\text{C}$ con octanotiol[46]. Esta celda se ha utilizado para analizar las electro-oxidaciones de etanol y glicerol[46,47].

La celda esquematizada en la **Figura 1.14** muestra la configuración electroquímica utilizada para realizar el análisis usando espectroscopia Raman. En esta configuración de celda el haz irradiado tiene una longitud de onda conocida, usualmente 638 o 785 nm[41]. Esta celda se ha utilizado para analizar las electro-oxidaciones de metanol y ácido fórmico[42,43]. Se encontró que en este diseño sufre ciertos inconvenientes, tales como cortocircuitos debido al contacto entre la conexión eléctrica del electrodo y el agua después de prolongados tiempos de contacto y problemas en el ajuste de la posición entre el microscopio y la superficie del electrodo.

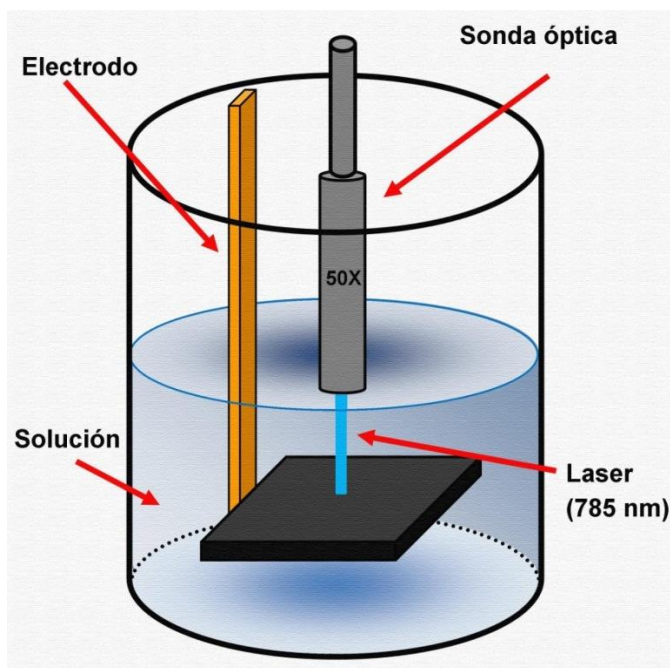


Figura 1.14. Esquema de una celda electroquímica para análisis Raman[41].

1.4. Espectroscopia Raman de superficie mejorada

En este apartado se estudiara el principio básico e instrumentación de la espectroscopia Raman y la técnica de espectroscopia Raman de superficie mejorada (SERS).

1.4.1. Principios básicos e instrumentación de la espectroscopia Raman

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Los métodos espectroscópicos se pueden basar en fenómenos de la emisión, absorción, fluorescencia o dispersión[45,48,49]. Estos métodos se utilizan para el análisis cualitativo y cuantitativo de la muestras. El análisis cualitativo se realiza para establecer la identidad de la muestra, mientras que el análisis cuantitativo se realiza para estimar la concentración del analito en la muestra[45].

La espectroscopia Raman fue nombrado en honor de su inventor, CV Raman, que, junto con KS Krishnan, publicaron el primer artículo sobre esta técnica[48]. La espectroscopia Raman es un método versátil para el análisis de una amplia gama

de muestras, además, resuelve la mayor parte de las limitaciones de otras técnicas espectroscópicas. Puede ser utilizado con propósitos cualitativos como cuantitativos. El análisis cualitativo se puede realizar mediante la medición de la frecuencia de las radiaciones dispersadas mientras que el análisis cuantitativo se puede realizar mediante la medición de la intensidad de las radiaciones dispersas[45].

La espectroscopia Raman es una técnica de dispersión. Se basa en el efecto Raman, es decir, la frecuencia de una pequeña fracción de la radiación dispersada es diferente de la frecuencia de la radiación incidente monocromática. En la espectroscopia Raman, la muestra se ilumina con un haz de láser monocromático que interactúa con las moléculas de la muestra y se origina una luz dispersada. La luz dispersada que tiene una frecuencia diferente de la de la luz incidente (dispersión inelástica) se utiliza para construir un espectro Raman. Los espectros Raman surgen debido a la colisión inelástica entre la radiación incidente monocromática y moléculas de muestra. Cuando una radiación monocromática incide en la muestra, se dispersa en todas las direcciones a partir de su interacción con moléculas de la muestra (**Figura 1.15**).

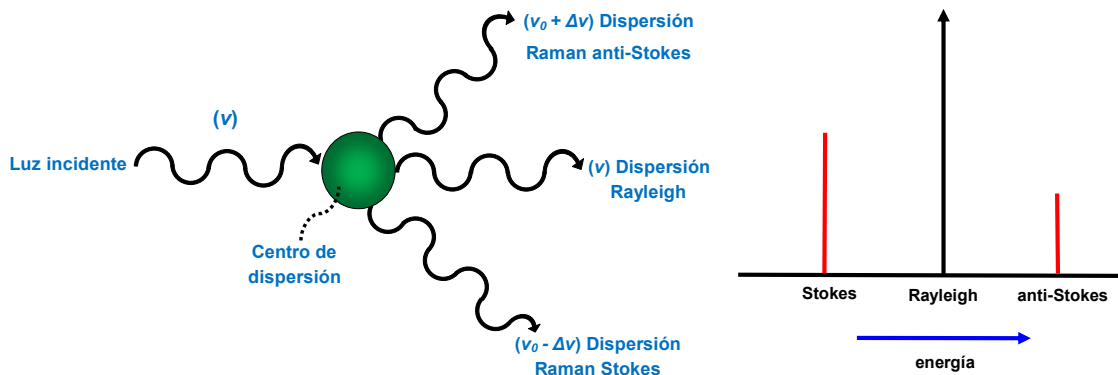


Figura 1.15. Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada[45].

Gran parte de esta radiación dispersada tiene una frecuencia que es igual a la frecuencia de la radiación incidente y constituye la dispersión de Rayleigh. Sólo una pequeña fracción de la radiación dispersa tiene una frecuencia diferente de la frecuencia de la radiación incidente y constituye la dispersión Raman. Cuando la frecuencia de la radiación incidente es mayor que la frecuencia de la radiación

dispersa, las líneas Stokes aparecen en el espectro Raman. Pero cuando la frecuencia de la radiación incidente es menor que la frecuencia de la radiación dispersa, las líneas anti-Stokes aparecen en el espectro Raman. La radiación dispersa se mide generalmente en ángulo recto a la radiación incidente[50].

Las bandas Raman desplazadas de Stokes implican las transiciones de menores niveles a niveles vibracionales más altos de energía, por lo que las bandas de Stokes son más intensas que las bandas anti-Stokes, las cuales se miden en la espectroscopia Raman convencional, mientras que las bandas anti-Stokes se miden con muestras fluorescentes porque la fluorescencia causa interferencia con las bandas de Stokes. La magnitud de los desplazamientos Raman no depende de la longitud de onda de la radiación incidente. La dispersión Raman depende de la longitud de onda de la radiación incidente. Un cambio en la polarizabilidad durante la vibración molecular es un requisito esencial para obtener el espectro Raman de la muestra. La dispersión Raman del agua es baja, por lo que el agua es un disolvente ideal para disolver muestras. El vidrio puede ser utilizado en los componentes ópticos (espejos, lentes, celdas) en el espectrofotómetro Raman.

Un espectro Raman se presenta como un cambio de intensidad versus longitud de onda (o número de onda). Los espectros Raman se puede grabar en un rango de $4000-10\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, Los modos vibracionales Raman de las moléculas orgánicas se producen en el intervalo de $4-400\text{ }\Delta\text{cm}^{-1}$. Dependiendo del diseño del espectrofotómetro y componentes ópticos, los espectros típicos Raman cubren la región de número de ondas entre $400-5\text{ }\Delta\text{cm}^{-1}$ y $4000\text{ a }3800\text{ }\Delta\text{cm}^{-1}$ [45,49].

1.4.2. Espectroscopia Raman de superficie mejorada

La baja sensibilidad debido a la débil dispersión Raman es el principal problema asociado con la espectroscopia Raman convencional. Sin embargo, la sensibilidad se puede mejorar usando la técnica de espectroscopia Raman de superficie mejorada (SERS). En la técnica SERS ocurre una excitación de los plasmones de la superficie localizados por la luz que interactúa con las nanoestructuras de los metales nobles (sustratos SERS), aumentando así la intensidad de la dispersión

Raman por el analito, lo que permite la detección de cantidades muy pequeñas de moléculas, a partir de monocapas hasta el límite de una sola molécula[49,51].

La técnica SERS fue descubierta en 1974 por Fleischman et al[52], esta es una técnica de espectroscopia vibracional, que proporciona una herramienta poderosa para caracterizar los procesos de adsorción sobre una superficie metálica. La técnica SERS proporciona información acerca de los fragmentos moleculares que están cerca o interactúan con una superficie de metal. Por esta razón, los espectros SERS son generalmente diferentes de sus espectros Raman correspondientes. Esto significa que ciertas bandas que son fuertes en los espectros Raman convencional pueden no estar presentes en los espectros SERS, y viceversa; es decir, las bandas débiles en los espectros Raman ordinarios se puede observar claramente en los espectros SERS. La interpretación de estos espectros se basa en las diferencias observadas en el número de onda, la intensidad, y el ancho de banda de las ciertas bandas entre el SERS correspondiente y los espectros Raman[53]. En la **Figura 1.16** se muestra una representación esquemática de las dos aproximaciones instrumentales para la medición de espectros SERS. El primer esquema (**Figura 1.16** esquema a) representa la configuración macro-Raman. En esta configuración, un láser se centra en el sustrato SERS en un ángulo de vista, mientras que la luz Raman se recoge por un gran lente de recolección. La luz se enfoca a continuación a través de la ranura de entrada de un espectrómetro y se detecta usando una cámara de dispositivo de acoplamiento de carga refrigerado con nitrógeno líquido. Para los experimentos que requieren mayor resolución espacial se emplea la configuración micro-Raman (**Figura 1.16** esquema b). La luz láser es enfocada y recogida a través del mismo objetivo de alta apertura numérica, después de lo cual la luz difundida se pasa a través de un filtro de muesca para la eliminación de la luz dispersada por Rayleigh. Finalmente la luz es enfocada y dirigida a un espectrómetro y detector[53].

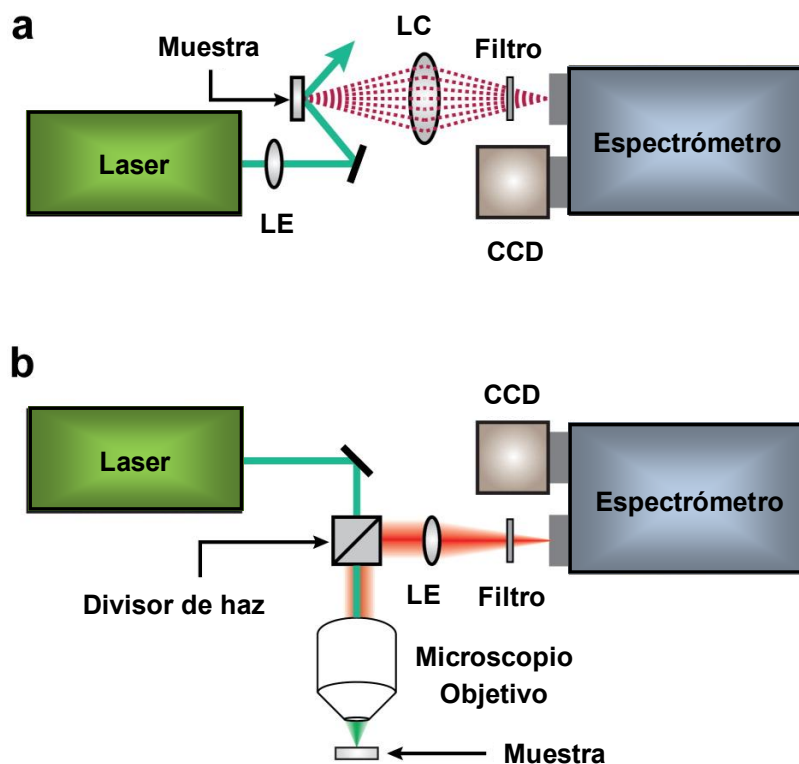


Figura 1.16. Diagrama esquemático de la instrumentación típica utilizada para experimentos de espectroscopia Raman de superficie mejorada. a) Configuración macro-Raman utilizada cuando la resolución espacial de 100 μm a un milímetro. b) Configuración Micro-Raman, utiliza un objetivo de microscopio para la iluminación y recolección, aumentando la resolución espacial del instrumento. Abreviaturas: CCD, dispositivo de carga acoplada (*charge-coupled device*); LC, lente de colección; LE, lente de enfoque[53].

En el presente trabajo de tesis se propone un nuevo diseño de celda, en donde se estudiaron las propiedades electrocatalíticas de los materiales basados en Pt-M y Pd-M, la ruta de oxidación se siguió mediante espectroscopia Raman de superficie mejorada vía *in-situ* acoplada con la nueva celda electroquímica construida específicamente para esta aplicación.

1.5. Referencias

- [1]. Inzelt G (2014) ChemTexts 1: 2.
- [2]. Holze R (2007) Journal of Solid State Electrochemistry 11: 1663.
- [3]. Tilak BV, Lu PWT, Colman JE, Srinivasan S (1981) Electrolytic Production of Hydrogen. In: Bockris JOM, Conway BE, Yeager E, White RE, editors. Comprehensive Treatise of Electrochemistry: Electrochemical Processing. Springer US, Boston, MA
- [4]. Lamy C, Coutanceau C, Leger JM (2009) The Direct Ethanol Fuel Cell: A Challenge to Convert Bioethanol Cleanly into Electric Energy.
- [5]. Lamy C, Lima A, LeRhun V, et al. (2002) Journal of Power Sources 105: 283.
- [6]. Gomes JF, Tremiliosi-Filho G (2011) Electrocatalysis 2: 96.
- [7]. Reid JH (1903) Process of generating electricity. Google Patents.
- [8]. Corti HR, Gonzalez ER (2014) Introduction to Direct Alcohol Fuel Cells. In: Corti HR, Gonzalez ER, editors. Direct Alcohol Fuel Cells: Materials, Performance, Durability and Applications. Springer Netherlands, Dordrecht
- [9]. Lamy C, Léger J-M, Srinivasan S (2002) Direct Methanol Fuel Cells: From a Twentieth Century Electrochemist's Dream to a Twenty-first Century Emerging Technology. In: Bockris JOM, Conway BE, White RE, editors. Modern Aspects of Electrochemistry. Springer US, Boston, MA
- [10]. Bockris J, Conway B, White R (1995) Modern aspects of electrochemistry Vol. 29. Springer
- [11]. Zhang X, Lu W, Da J, et al. (2009) Chemical Communications: 195.
- [12]. Rodríguez Varela F, Savadogo O (2009) Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering 4: 17.
- [13]. Neto AO, Linardi M, dos Anjos DM, et al. (2009) Journal of applied electrochemistry 39: 1153.
- [14]. Xu C, Cheng L, Shen P, Liu Y (2007) Electrochemistry Communications 9: 997.
- [15]. Qi Z, Kaufman A (2002) Journal of power sources 112: 121.
- [16]. Qi Z, Hollett M, Attia A, Kaufman A (2002) Electrochemical and solid-state letters 5: A129.
- [17]. Neto AO, Linardi M, Spinacé EV (2006) Ionics 12: 309.
- [18]. Neto A, Vasconcelos TR, Silva RD, et al. (2005) Journal of Applied Electrochemistry 35: 193.
- [19]. Zhang Z, Xin L, Qi J, et al. (2013) Applied Catalysis B: Environmental 136-137: 29.

- [20]. Arechederra RL, Treu BL, Minter SD (2007) *Journal of Power Sources* 173: 156.
- [21]. Hahn-Hägerdal B, Galbe M, Gorwa-Grauslund MF, et al. (2006) *Trends in Biotechnology* 24: 549.
- [22]. Badwal SPS, Giddey S, Kulkarni A, et al. (2015) *Applied Energy* 145: 80.
- [23]. Quispe CaG, Coronado CJR, Carvalho Ja (2013) *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27: 475.
- [24]. Leoneti AB, Aragão-Leoneti V, de Oliveira SVWB (2012) *Renewable Energy* 45: 138.
- [25]. Wang Y, Zou S, Cai W-B (2015) *Catalysts* 5: 1507.
- [26]. Vigier F, Rousseau S, Coutanceau C, et al. (2006) *Topics in Catalysis* 40: 111.
- [27]. Bard AJ, Faulkner LR (2000) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley
- [28]. Teng X (2013) *Materials and Processes for Energy*: 473.
- [29]. Antolini E (2009) *Energy & Environmental Science* 2: 915.
- [30]. Lipkowski J, Ross PN (1998) *Electrocatalysis*. John Wiley & Sons
- [31]. Mullin JW (2001) *Crystallization*. Elsevier Science
- [32]. Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak SE (2009) *Angewandte Chemie International Edition* 48: 60.
- [33]. Coutanceau C, Brimaud S, Lamy C, et al. (2008) *Electrochimica Acta* 53: 6865.
- [34]. Cao G, Wang Y (2011) *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*. World Scientific
- [35]. Zanella R (2014) 2014 5.
- [36]. Choi KH, Kim HS, Lee TH (1998) *Journal of Power Sources* 75: 230.
- [37]. López-Rico CA, Galindo-de-la-Rosa J, Ortiz-Ortega E, et al. (2016) *Electrochimica Acta* 207: 164.
- [38]. Castillo Borja F (2015) *Conciencia Tecnológica*.
- [39]. Kissinger PT, Heineman WR (1983) *J Chem Educ* 60: 702.
- [40]. Iwasita T, Nart FC (1997) *Pergamon Progress in Surface Science* 55: 271.
- [41]. de Souza RFB, Neto ÉT, Calegari ML, et al. (2011) *Electrocatalysis* 2: 28.
- [42]. Samjeské G, Miki A, Ye S, Osawa M (2006) *Journal of Physical Chemistry B* 110: 16559.
- [43]. Beltramo GL, Shubina TE, Koper MTM (2005) *ChemPhysChem* 6: 2597.
- [44]. Wang Y, Jiang K, Cai WB (2015) *Electrochimica Acta* 162: 100.

- [45]. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA, Gómez MCM (2000) Principios de análisis instrumental. McGraw-Hill
- [46]. Huang L, Sorte EG, Sun SG, Tong YYJ (2015) Chemical Communications 51: 8086.
- [47]. Huang L, Sun J-Y, Cao S-H, et al. (2016) ACS Catalysis 6: 7686.
- [48]. Raman CV, Krishnan KS (1928) Nature 121: 501.
- [49]. Bumbrah GS, Sharma RM (2016) Egyptian Journal of Forensic Sciences 6: 209.
- [50]. Rostron P, Rostron P, Gaber S, Gaber D (2016).
- [51]. Le Ru EC, Etchegoin PG (2009) Chapter 1 - A quick overview of surface-enhanced Raman spectroscopy. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Elsevier, Amsterdam
- [52]. Fleischmann M, Hendra PJ, McQuillan AJ (1974) Chemical Physics Letters 26: 163.
- [53]. Stiles PL, Dieringer JA, Shah NC, Van Duyne RP (2008) Annual Review of Analytical Chemistry 1: 601.

Capítulo II

Capítulo II.- Estudio de la reacción de electro-oxidación de combustibles líquidos (etanol y glicerol) por espectroscopia Raman de superficie mejorada

En el presente capítulo se aborda el estudio de la reacción de electro-oxidación de combustibles líquidos (etanol y glicerol) en medio alcalino seguido por SERS, para realizar dichos estudios se diseñó y construyó una novedosa celda electroquímica acoplada a un micro-Raman. Para tal fin, se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas basadas en Pt-M y Pd-M por métodos químicos de reducción de metales evaluándose sus propiedades electrocatalíticas en las reacciones de oxidación de glicerol y etanol, respectivamente.



Estudio de la reacción de electro-oxidación de glicerol en nanocatalizadores de Pt/C y PtNi/C por espectroscopia Raman de superficie mejorada

2. Estudio de la reacción de electro-oxidación de glicerol en nanocatalizadores de Pt/C y PtNi/C por espectroscopia Raman de superficie mejorada

2.1. Introducción

2.1.1. Estudios realizados en la reacción de electro-oxidación de glicerol

El glicerol es un compuesto químico ampliamente utilizado y se considera una materia prima de bajo costo debido a la alta producción de varias fuentes, incluyendo el biodiesel y la división hidrolítica de aceites vegetales (hidrólisis de triglicéridos o proceso de metanolisis)[1,2]. El glicerol se clasifica como una fuente de energía primaria-secundaria[3], por lo tanto, el glicerol se utiliza para la síntesis de poligliceroles y ésteres de poliglicerol en la industria de cosméticos, lubricantes y alimentos[2].

El glicerol es un poliol y es conocido como propano-1,2,3-triol de acuerdo con la IUPAC, también se conoce comercialmente como glicerina, 1,2,3-propanotriol, trihidróxipropano, gliceritol o alcohol glicídico[4]. El glicerol es un líquido aceitoso; viscoso, inodoro, incoloro, y tiene un sabor dulce almibarado, en su estructura contiene tres grupos hidroxilo hidrófilos que son responsables de que sea higroscópico y sea soluble en agua. La glicerina no se oxida en la atmósfera en condiciones normales, pero puede ser fácilmente oxidado por otros oxidantes[4,5].

La reacción de electro-oxidación del glicerol implica la transferencia de 14 electrones para formar dióxido de carbono a través de una amplia vía, generando así varios subproductos (**Figura 2.1**). Muchos de estos subproductos se consideran valiosos productos químicos, por ejemplo, la dihidroxiacetona (DHA) es empleado en cosméticos, como aditivo en lociones, por otro lado, si se dirige la reacción por la ruta del aldehído, se obtiene DL-gliceraldehído, este compuesto es un intermediario en la ruta metabólica de los carbohidratos, otro subproducto importante obtenido de la reacción de oxidación es el ácido tartrónico, que puede ser usado como un agente potencial o coadyuvante para incrementar la absorción

de la tetraciclina en la sangre[6]. La generación de los subproductos dependen fuertemente del pH del electrolito, del potencial aplicado y especialmente de la naturaleza del catalizador[7].

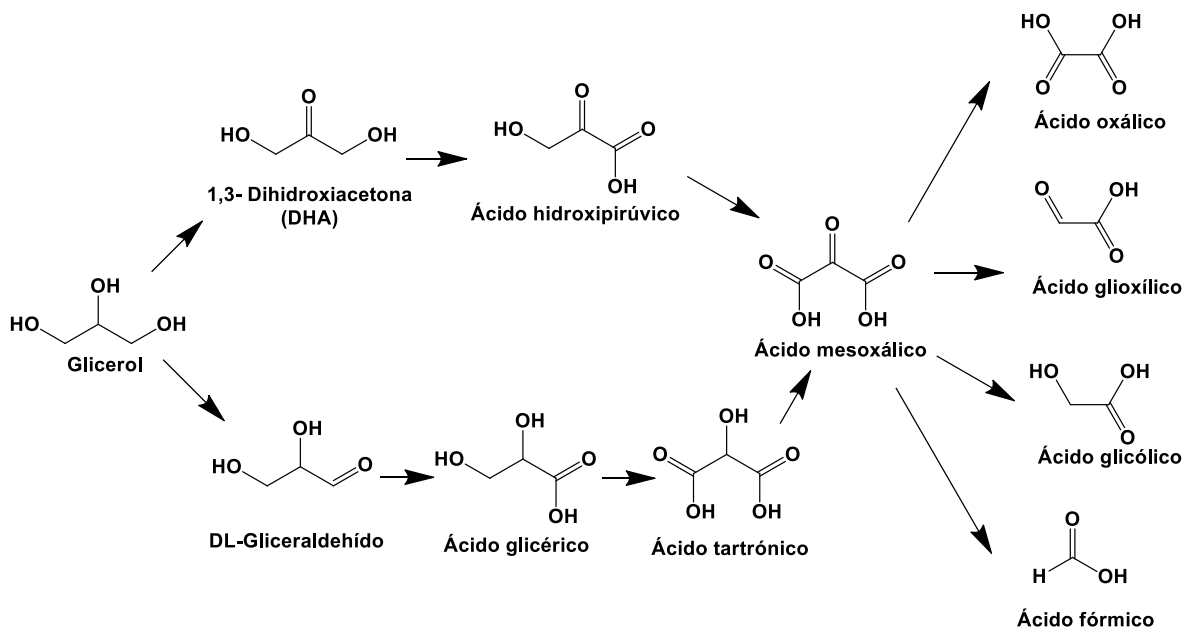


Figura 2.1. Subproductos de la reacción de oxidación de glicerol[6].

Muchos estudios se han centrado en el uso del glicerol como combustible para las aplicaciones de celdas de combustible porque el glicerol tiene un potencial de celda termodinámica de 1.21 V, una densidad de energía teórica de 5965 Wh / L y una eficiencia de 95.1% que son comparables a los valores correspondientes para las celdas de combustible de hidrógeno y metanol[8].

Los metales nobles simples (Au, Pd o Pt) se utilizan frecuentemente como catalizadores para la reacción de electro-oxidación con glicerol[9]. El Pt se considera el catalizador más activo para aplicaciones de celdas de combustible, mientras que el Pt (111) es el más activo para la reacción de electro-oxidación de glicerol[10]. A pesar de sus excelentes actividades, los catalizadores de metales nobles encuentran problemas asociados con la desactivación del catalizador y los costes de producción. Como resultado, se han desarrollado mezclas entre metales nobles y no nobles en sus formas de valencia cero u óxido para las que la

segunda función metálica no sólo disminuye la carga de metal noble sino que participa también activamente en la reacción de electro-oxidación con glicerol. Estudios realizados por Lertthahan et al.[11], donde se incorporó Pt en nanopartículas de Au observaron que, en una relación de metal Pt₁:Au₉, el potencial de inicio y el potencial de la densidad de corriente máxima se desplazan hacia potenciales más negativos asociados con la promoción de especies de Pt-O altamente activas. Sin embargo, se han usado metales no nobles tales como plomo, plata y cobalto combinados con Pt para la oxidación de glicerol. La incorporación de plata aleada en Pt₃Ag soportado sobre nanopartículas de negro de carbono desplazó el potencial de inicio en 200 mV en comparación con el potencial de inicio de las nanopartículas de Pt. Además, la plata promovió la eliminación de las especies de CO adsorbidas, mejorando así la reacción de electro-oxidación del glicerol[12]. Así, la naturaleza y las propiedades estructurales y electrónicas de los catalizadores tienen una gran influencia sobre la actividad electrocatalítica. Por lo tanto, es necesario un análisis químico detallado de la ruta de reacción para obtener información que pueda explicar los cambios en la actividad, la selectividad y/o la durabilidad.

2.1.2. Estudios *in-situ* realizados en la reacción de electro-oxidación de glicerol

Algunos estudios han reportado el análisis *in-situ* de la reacción de electro-oxidación de glicerol en medio alcalino a través de espectroscopia infrarroja, enfocando el efecto de las mezclas de metal noble y metal sobre la vía de reacción[7,13-19].

La reacción de electro-oxidación de glicerol sobre superficies Pt produce ácido tartrónico, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido fórmico y dióxido de carbono independientemente del pH del electrolito[13]. Al mismo tiempo, las superficies de Au generan ácido tartrónico, ácido fórmico y dióxido de carbono en medios ácidos y dihidroxiacetona, ácido tartrónico, ácido mesoxálico, ácido glioxílico y CO₂[14]. Las superficies de Pd producen gliceraldehído, ácido glicérico, ácido mesoxálico y

ácido tartrónico. Además, la mezcla bimetálica de Pd con Bi (PdBi), dirige la reacción hacia gliceraldehído y dihidroxiacetona[15].

La electro-oxidación del glicerol se ha investigado combinando voltamperometría con HPLC en línea, en ese trabajo, las superficies de Pt y Au para la oxidación de glicerol se analizaron en medio alcalino observando la producción de ácido glicérico, ácido glicólico y ácido fórmico. Además, el ácido oxálico y el ácido tartrónico se formaron solamente sobre la superficie Pt[18]. Las superficies PdNi/C y PdAg/C también en medio alcalino producen gliceraldehído, ácido glicérico, ácido tartrónico, ácido glicólico, ácido oxálico y ácido fórmico según estudios por HPLC en línea y espectroscopia FT-IR[19].

Entre las técnicas químicas existentes utilizadas para determinar la vía de reacción, la espectroscopia *in-situ* de infrarrojo y la espectroscopia Raman son las más utilizadas debido a que son versátiles y fáciles de realizar y la reacción puede seguirse en tiempo real. Por lo tanto, el estudio fundamental del mecanismo de la electro-oxidación de glicerol toman una alta relevancia. Ya que, con ello se puede desarrollar electrocatalizadores más eficientes, dirigiendo la reacción a algún subproducto de interés comercial, confiriéndole un valor agregado al glicerol.

En el presente trabajo se propone un nuevo diseño de celda que ofrece flexibilidad en la modulación de la distancia entre el microscopio y la superficie del electrodo y la naturaleza de la especie bajo análisis. Las nanopartículas Pt y PtNi se sintetizaron y se utilizaron como electrocatalizadores para la reacción de electro-oxidación con glicerol en medio alcalino. Las propiedades electrocatalíticas de ambos materiales se analizaron mediante espectroscopia Raman de superficie mejorada vía *in-situ* acoplada con la nueva celda electroquímica diseñada y construida específicamente para esta aplicación. La reacción de electro-oxidación de glicerol se estudió en función del potencial y del ciclo para elucidar el efecto del catalizador sobre la vía de reacción, correlacionando así la vía de reacción con la actividad y durabilidad de los electrocatalizadores.

2.2. Parte experimental

2.2.1. Materiales y métodos

2.2.1.1. Síntesis de nanopartículas de Pt/C

Las nanopartículas de Pt se sintetizaron utilizando un método de reducción acuosa[20]. Este método se ha utilizado en el grupo de trabajo de Sistemas Electroquímicos de Energía (SEQE), pero se realizaron cambios prácticos seleccionados. En resumen, se mezclaron en 8 mL de agua 105.1 mg de polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich, peso molecular 40 000) y 23 mg de ácido L-ascórbico (Faga Lab®, 99.0%) como tensoactivo y agente reductor, respectivamente, después se calentó la solución a 80°C. Los iones de Pt fueron suministrados por 56.8 mg de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 37.5\%$) junto con 249.8 mg de NaBr como aditivo (Sigma-Aldrich, Sigma Ultra, $> 99.0\%$), se mezclaron en 3 mL de agua y se añadió a la solución que contiene el agente tensoactivo y agente reductor. La solución resultante se agitó magnéticamente durante 3 horas a 80 °C. Después de la primera hora, se mezclaron 23 mg de ácido L-ascórbico en 1 mL de agua y se añadieron a la solución. Después de 2 horas de reacción, se añadieron 2 mg de NaBH_4 (J. T. Baker, 98%) mezclados en 1.5 mL de agua para asegurar la reducción completa de los iones de platino. Posteriormente, se añadieron a la solución 100 mg de carbón Vulcan® (XC-72, Cabot®) utilizado como soporte, que se agitó durante 30 minutos. Finalmente la solución se lavó varias veces con agua desionizada y se centrifugó a 4300 rpm durante 20 minutos entre cada lavado. El polvo resultante se secó a 100 °C durante la noche.

2.2.1.2. Síntesis de nanopartículas de PtNi/C

Las nanopartículas de PtNi se sintetizaron utilizando una metodología similar a la utilizada para Pt/C (**Figura 2.2**). En resumen, se mezclaron 105.6 mg de polivinilpirrolidona y 24 mg de ácido L-ascórbico en 10 mL de agua, se vertieron en un matraz de tres bocas y se calentaron a 80°C en presencia de nitrógeno

gaseoso (Infra, 99.999%) con adición de 1 mL de solución de KOH 0.3 M (Macron®, 86%) para mantener un pH básico en la solución. Posteriormente, se mezclaron 151.6 mg de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.999%) y 250 mg de NaBr como aditivo en 3 mL de una solución 0.3 M de KOH y se añadieron a la solución anterior cuando alcanzó 80°C. Además, se añadieron gota a gota 3 mg de NaBH_4 mezclados en 1 mL de agua para asegurar la reducción de los iones de Ni. Después de unos minutos, se añadieron 30 mg de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al matraz. La solución se agitó magnéticamente durante 2 horas a 80°C y se añadieron gota a gota 3 mg de NaBH_4 mezclados en 1 mL de agua para asegurar la reducción de los iones de Pt. Un total de 30 minutos más tarde, se añadieron 100 mg de carbón Vulcan® y la solución se mantuvo bajo agitación magnética durante 30 minutos adicionales. La solución resultante se transfirió a un vial de vidrio y se sonicó durante 30 minutos para asegurar una buena dispersión entre los metales y el soporte de carbón Vulcan®. Finalmente, la solución se purificó y se secó.

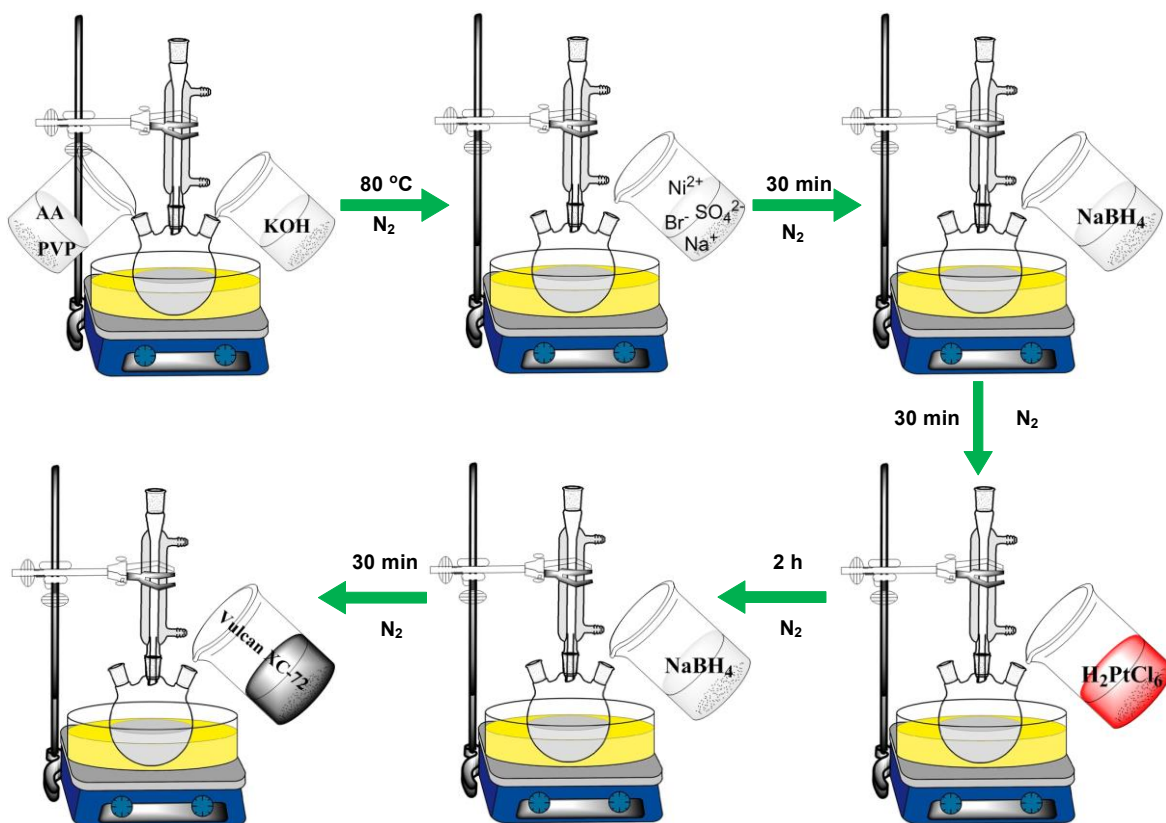


Figura 2.2. Sistemas de síntesis de nanopartículas de Pt/Ni/C.

2.2.1.3. Caracterización fisicoquímica

Los difractogramas de rayos X de Pt/C y PtNi/C se obtuvieron usando un instrumento Bruker D8 Advance® operado a 30 kV y 30 mA. Los análisis termogravimétricos se realizaron en un TA SDT-Q600 con una velocidad de calentamiento de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bajo un flujo de nitrógeno de 100 mL min^{-1} . Las imágenes HR-TEM se obtuvieron con un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM, *high-resolution transmission electron microscope*) JEOL JEM2200. Se realizaron análisis de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) y EDX de exploración lineal (EDX-*line-scan*) usando un detector de rayos X acoplado con el instrumento JEOL JEM2200. Las transformaciones rápidas de Fourier de las imágenes de TEM (imágenes FTT) y las distribuciones de tamaño de partícula se calcularon usando el software Gatan® Microscopy Suite.

2.2.1.4. Caracterización electroquímica

En los experimentos electroquímicos se utilizaron las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría para determinar los perfiles electroquímicos de Pt/C y PtNi/C y sus actividades electrocatalíticas hacia la oxidación del glicerol. Para ello se utilizó un instrumento Potentiostato/Galvanostato Gamry PC4/300. Los perfiles electroquímicos se obtuvieron usando la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica en medio alcalino en KOH a una concentración de 0.3 M (86%, Macron™ Fine Chemicals). Los experimentos se llevaron a cabo en una celda de vidrio electroquímica típica de tres electrodos utilizando placas de carbón vítreo (SPI Instruments, 1.56 cm^2) como electrodos de trabajo, un electrodo de calomel saturado y una barra de grafito como electrodo de referencia y auxiliar, respectivamente. Las actividades electrocatalíticas tanto de Pt/C como de PtNi/C en la oxidación de glicerol se evaluaron primero de manera tradicional usando una celda electroquímica de vidrio y con la configuración descrita anteriormente, usando glicerol (99.7%, BDH®) como combustible a diferentes concentraciones de 0.1, 0.5 y 1.5 M. Los voltammogramas cíclicos se obtuvieron en una solución de KOH desaireado (utilizando N_2 , 99.999%, Infra) mediante la aplicación de potenciales en una

ventana electroquímica de -0.6 a 0.4 V frente a ENH con una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . La actividad para la oxidación de glicerol se evaluó en una celda electroquímica cilíndrica diseñada para operar conjuntamente con la espectroscopia Raman. Además, los catalizadores resultantes se transfirieron a las placas de carbón vítreo a través de tintas catalíticas. En ambos casos, las tintas catalíticas se prepararon mezclando el polvo con Nafion® y alcohol isopropílico, utilizando $15 \mu\text{L}$ de Nafion y $100 \mu\text{L}$ de alcohol isopropílico por cada miligramo de catalizador (**Figura 2.3**). La actividad y los perfiles electroquímicos se normalizaron utilizando la carga de metal obtenida a partir de TGA, la composición de Pt obtenida por XRF y la masa total depositada sobre el electrodo.

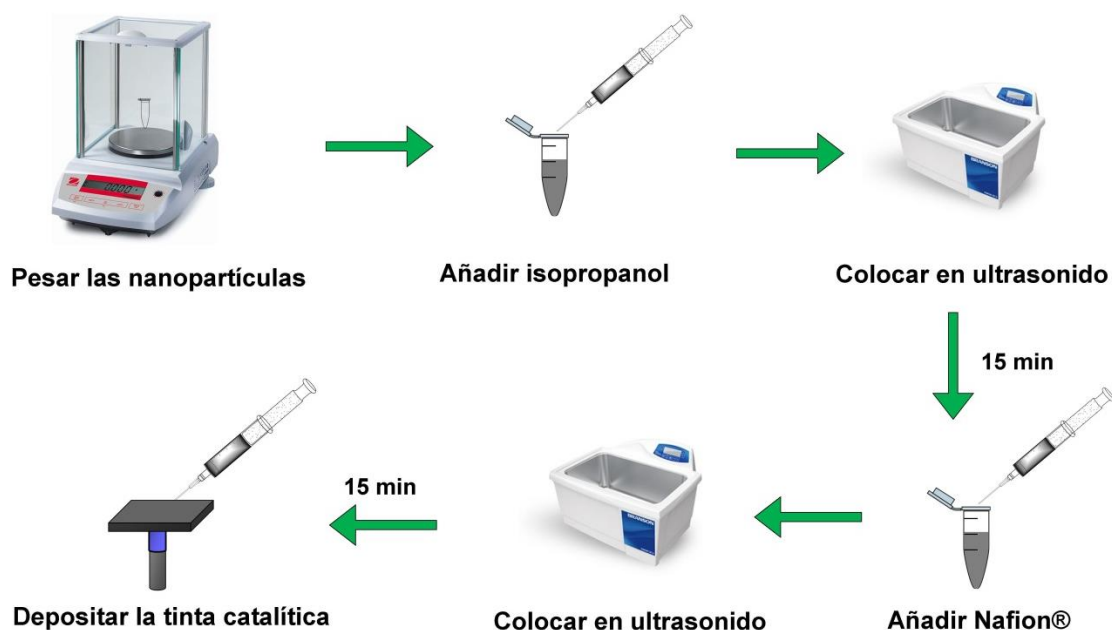


Figura 2.3. Preparación de las tintas catalíticas.

2.2.1.5. Diseño y construcción de una celda electroquímica de tres electrodos acoplada a un Micro-Raman

La actividad electrocatalítica se evaluó *in-situ* utilizando una celda cilíndrica electroquímica construida para seguir la reacción de electro-oxidación del glicerol. Este nuevo diseño de celda, como se ilustra en la **Figura 2.4**, consiste en una celda cilíndrica que puede operar en la configuración de celdas electroquímicas de

tres electrodos. La conexión del electrodo de trabajo se encuentra debajo de la celda para evitar las impurezas asociadas con el contacto entre los conductores eléctricos y la solución electrolítica. La configuración electroquímica consistió en utilizar placas de carbón vítreo modificado como electrodos de trabajo (**Figura 2.4a**), como electrodo de referencia se utilizó uno de Ag/AgCl saturado con KCl, y una barra de grafito como electrodo auxiliar. La celda electroquímica se construyó con poliamida de nylon (Nylamid®) con 3 cm de diámetro y 2 cm de altura (**Figura 2.4b**). Además, el láser se centró y enfoco en la superficie del electrodo de trabajo a 90°, la configuración final esquematizada se muestra en la **Figura 2.4c**.

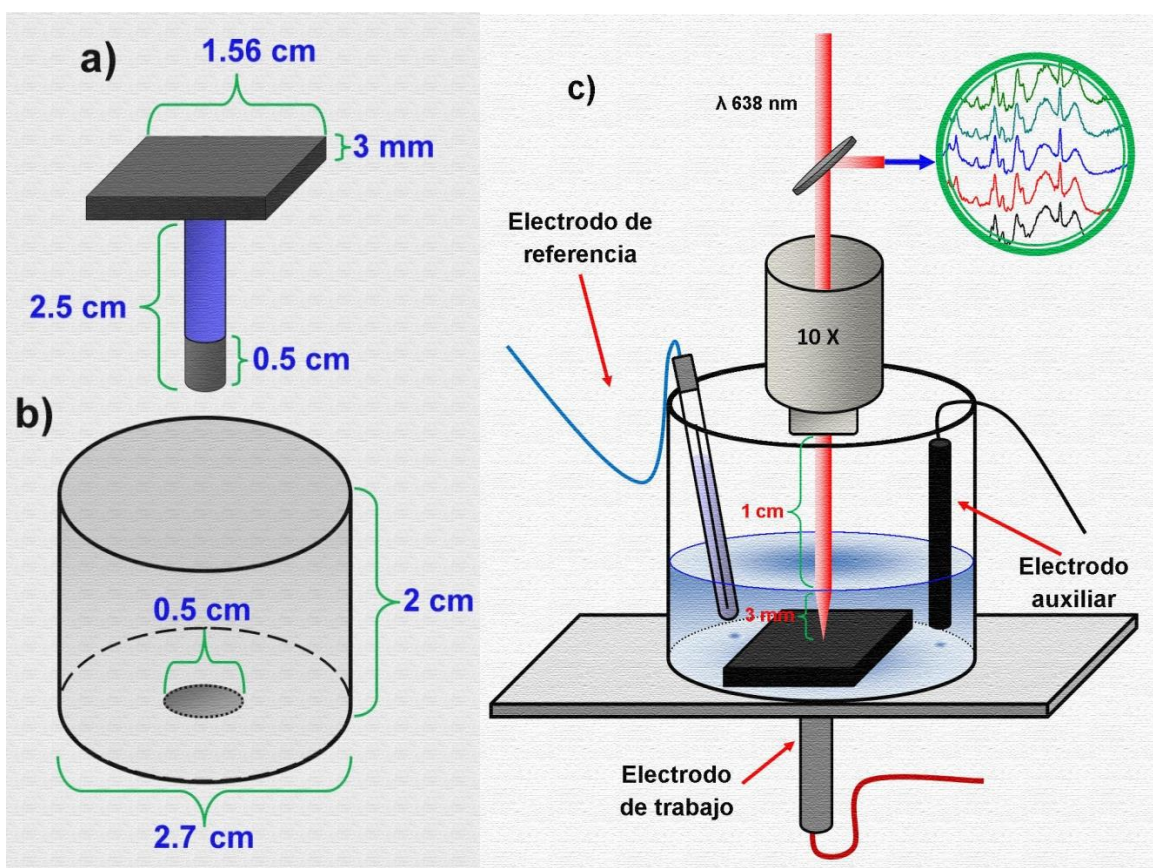


Figura 2.4. Representación esquemática de: a) Electrodo de trabajo modificado, b) celda cilíndrica y c) sistema SERS completo.

2.2.1.6. Configuración de los experimentos de SERS

El análisis *in-situ* de la reacción de electro-oxidación se realizó utilizando un instrumento HORIBA Xplora (Jobin Yvon) con un detector CCD (**Figura 2.5**). La configuración óptica utilizada para adquirir los espectros fue la siguiente: La anchura de la hendidura fue de 100 μm , el agujero confocal del sistema se fijó en 300 μm y una rejilla holográfica en 1200 gmm^{-1} .

La línea de excitación fue suministrada con un láser de una longitud de onda de 638 nm con una potencia de 20 mW y un ángulo de incidencia de 90°. Además, el tiempo de adquisición fue de 15 segundos con 2 acumulaciones, dando un tiempo total de 60 segundos por espectro. El haz del láser fue enfocado por un objetivo de microscopio Olympus 10X y se colocó a una distancia de 1 cm de la superficie del electrodo. Con esta configuración, se consiguió una resolución de 6 cm^{-1} .

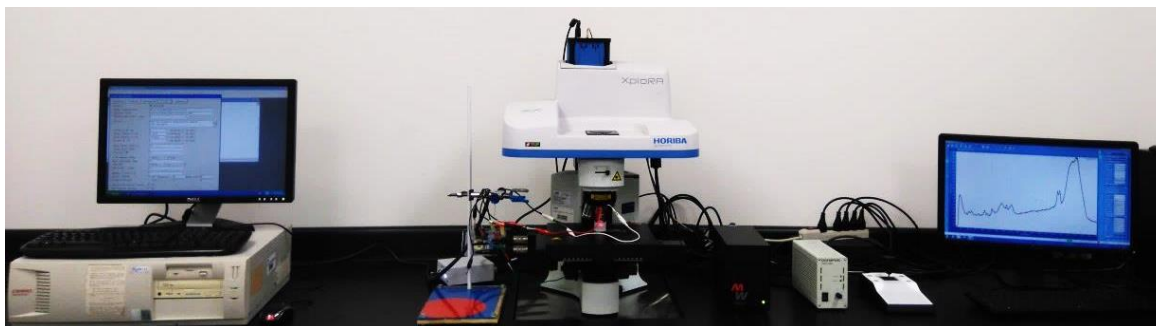


Figura 2.5. Sistema utilizado, en la izquierda el Potentiostato/Galvanostato Gamry PC4/300, y del lado derecho el equipo Micro-Raman Xplora.

Los experimentos electroquímicos consistieron en realizar voltamperometría cíclica en un intervalo de potencial de -0.6 a 0.4 V frente a ENH con una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} durante 4 ciclos y los experimentos con cronoamperometría durante 60 minutos utilizando el potencial de pico de oxidación para confirmar las especies observadas durante la adquisición de los cronoamperogramas. En ambos casos, se utilizó glicerol 1.5 M como combustible y se usó como electrolito KOH a una concentración de 0.3 M. Esta concentración se determinó experimentalmente como el valor óptimo requerido para detectar bandas químicas de varios subproductos de glicerol. Los espectros Raman de los subproductos típicos encontrados para la reacción de electro-oxidación con glicerol se

obtuvieron a 638 nm en la configuración SERS. Para ello se utilizaron los siguientes reactivos: mesoxalato sódico monohidratado ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), ácido glicólico (Bioxtra $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), DL-gliceraldehído ($\geq 90\%$, Sigma-Aldrich), ácido glioxílico monohidratado (98%, Sigma - Aldrich), ácido fórmico (87%, BDH), ácido oxálico (98%, Sigma - Aldrich) y glicerol (99.7%, BDH). Los espectros Raman de la preparación de las tintas catalíticas de Pt/C y PtNi/C así como las soluciones del electrolito de soporte se muestran en el ANEXO I.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Evaluación fisicoquímica

2.3.1.1. Difracción de rayos-X (XRD)

Los difractogramas de rayos X de PtNi/C y Pt/C se muestran en la **Figura 2.6**.

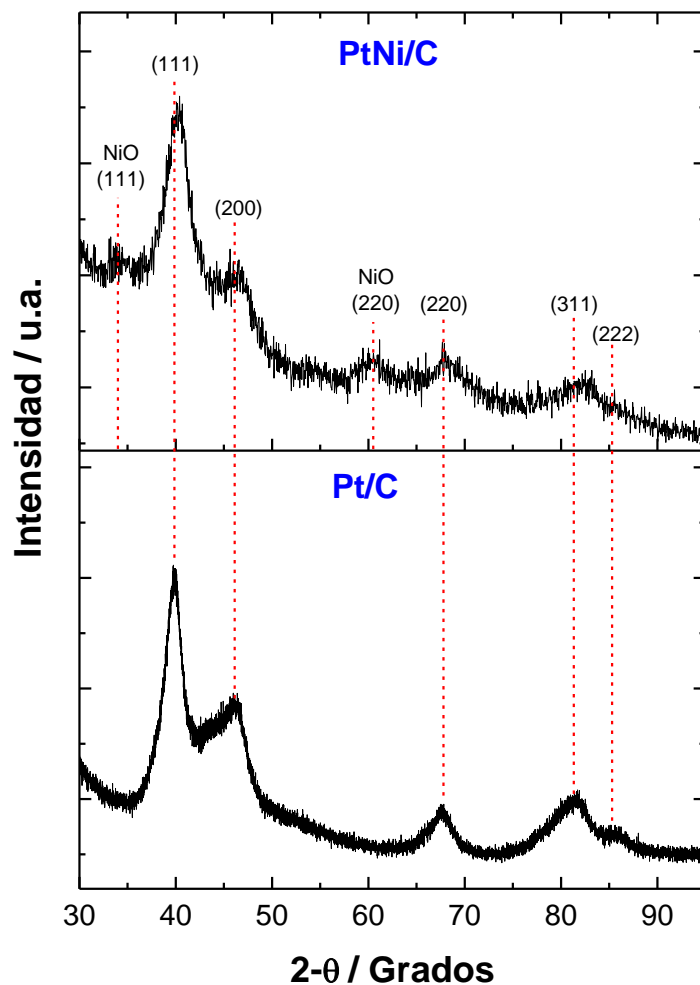


Figura 2.6. Difractogramas de rayos X de Pt/C y PtNi/C.

De acuerdo a estos patrones los materiales mostraron la estructura cubica centrada en la cara (FCC) típica de los materiales de Pt. El Pt/C mostro los planos característicos de (111), (200), (220), (311) y (222) de un material cerovalente de platino (tarjeta JCPDS nº 04-0802)[21]. Se encontraron picos a 39.86, 46.26, 67.57, 81.48 y 85.75, a $2^\circ \theta$. El PtNi/C no sólo exhibía los planos característicos de

una fase Pt⁰ sino que también mostraba los planos (111) y (220) característicos de NiO (tarjeta JCPDS n° 47-1049)[22]. Todos los picos de la fase cristalina Pt⁰ en el catalizador PtNi/C mostraron cambios hacia valores más positivos de 2θ asociados con la incorporación de Ni en la red de Pt. Esta incorporación se analizó mediante el cálculo de los parámetros de red de ambos catalizadores. Con este fin, la ley de Bragg (EC 2.1) se aplicó al plano (220) de ambos materiales porque este plano está situado lejos de los otros planos cristalinos para evitar la interferencia.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{EC 2.1})$$

Donde, n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Además de la ley de Bragg, como se indicó anteriormente, se puede utilizar para obtener el espaciado reticular de un sistema cúbico a través de la siguiente relación (EC 2.2):

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (\text{EC 2.2})$$

Donde a es el espaciado reticular del cristal cúbico, y h , k , y l son los índices de Miller del plano de Bragg. Las constantes de red resultantes fueron 3.9349 Å y 3.9199 Å para Pt/C y PtNi/C, respectivamente.

La disminución de la constante de red de PtNi/C se esperaba debido a la incorporación de Ni, que tiene un valor de red más baja (3,5240 Å) que Pt (3,9242 Å). Adicionalmente, la incorporación de Ni disminuyó las distancias interatómicas de Pt-Pt de 2.7824 Å (Pt/C) a 2.7732 Å para PtNi/C. Se obtuvieron tamaños de cristal usando la ecuación de Scherrer (EC 2.3) aplicada a los planos (111), (200) y (220), resultando en tamaños promedio de 4.48 y 4.20 nm para Pt/C y PtNi/C, respectivamente.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta_{2\theta} \cos \theta} \quad (\text{EC 2.3})$$

Donde λ es la longitud de onda de rayo de incidencia (0.1542 nm por Cu-K α radiation); θ es el ángulo del máximo pico y $\beta_{2\theta}$ es el ancho de la mitad del pico. Las propiedades fisicoquímicas obtenidas por XRD para ambos nanocatalizadores se resumen en la **Tabla 2.1**. Basándose en estos resultados, se concluye que el Ni se incorporó a la red de Pt y se encontró Ni en forma de cristales únicos de NiO.

Tabla 2.1. Resumen de los tamaños de cristal, parámetros de red, tamaños de nanopartícula y porcentajes de masa.

Material	Tamaño de cristal / nm	Parámetro de red / Å	Tamaño de nanopartícula / nm	Porcentaje de masa ^[a]
Pt/C	4.48	3.9349	2±0.5	100
PtNi/C	4.20	3.9219	3±0.25	65:35 (Pt:Ni)

[a] Determinada por XRF y EDX.

2.3.1.2. Análisis termo-gravimétrico, TGA

Los materiales fueron analizados por análisis termogravimétricos para determinar la proporción entre el material metálico y el carbón Vulcan® utilizado como soporte. Las curvas de pérdida de peso TGA y sus respectivas curvas de flujo de calor se ilustran en la **Figura 2.7**. La curva de pérdida de peso de PtNi/C mostró tres procesos principales, los cuales fueron corroborados en la curva de flujo de calor. Los primeros y segundos picos de pérdida encontrados cerca de 252 °C y 311 °C están relacionados con la descomposición del ácido ascórbico en masa y la posterior descomposición del ácido ascórbico adsorbido sobre el electrocatalizador catalítico[23]. El tercer pico comenzó a 465 °C y se relacionó con la descomposición del carbón Vulcan® utilizado como soporte. Para Pt/C, también se observaron tres picos. El primer pico se localizó a 343 °C y puede asociarse con la descomposición de PVP[24]. Los picos observados a 475 °C y 510 °C se asocian con la degradación de PVP fuertemente adsorbido y del carbón Vulcan®. Además, se usaron las curvas de pérdida de peso para determinar las masas metálicas residuales de Pt y PtNi. En el caso de Pt, las curvas mostraron un contenido de masa de 3.65% para Pt. La masa residual de PtNi fue 18.35%, mostrando un contenido de masa 5 veces mayor que Pt/C.

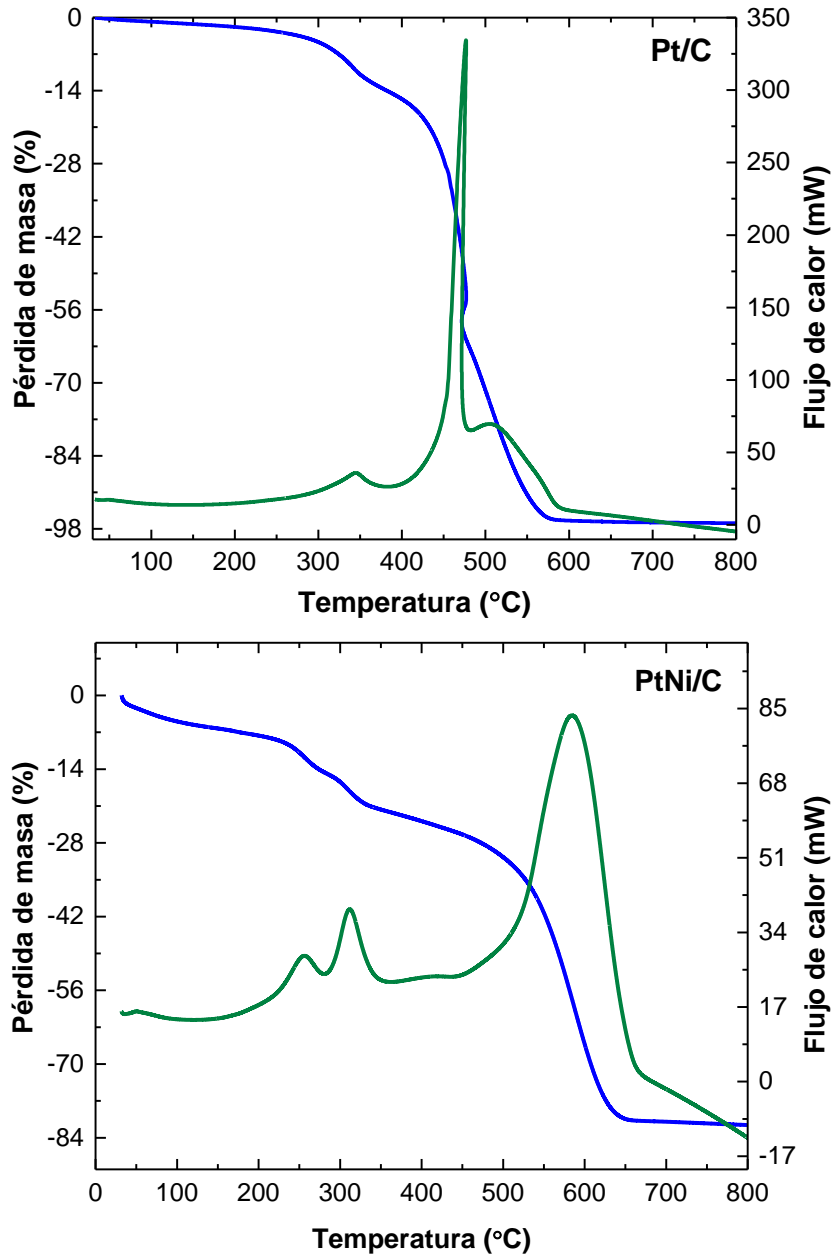


Figura 2.7. Gráficos TGA de Pt/C y PtNi/C.

2.3.1.3. Microscopia de transmisión electrónica (TEM)

Las microfotografías TEM de alta resolución de Pt/C con alto y bajo aumento, el histograma de distribución de partículas y la imagen FFT calculada se ilustran en la **Figura 2.8**.

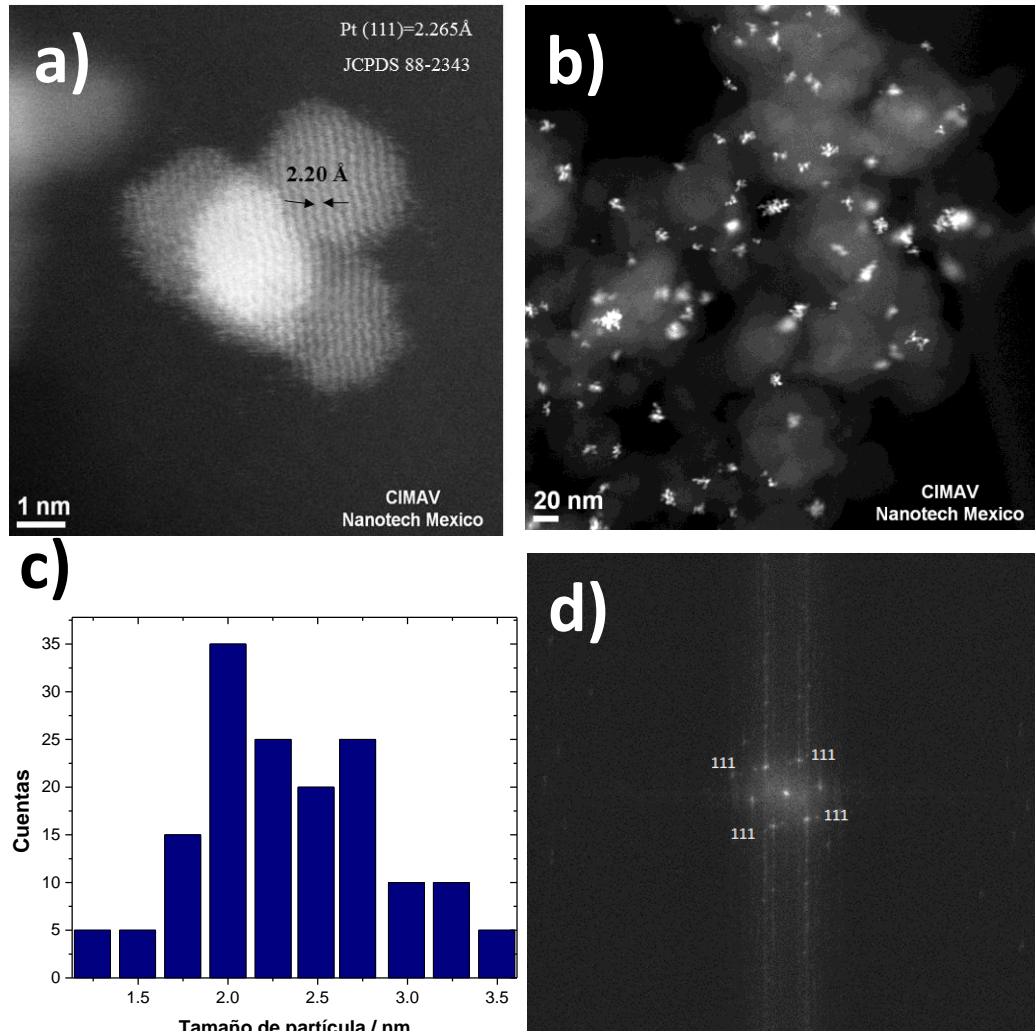


Figura 2.8. Micrografías TEM de alta resolución con a) alto aumento y b) con bajo aumento. c) Histograma de distribución de partículas de Pt/C y d) imagen FFT calculada.

La micrografía HR-TEM de Pt/C (**Figura 2.8a**) muestra claramente las franjas de red de Pt, presentando una distancia interplanar de 2.20 Å, que es característica de un plano de red Pt (111) con una fase cúbica centrada en la cara (Tarjeta JCPDS nº 88-2343). La presencia de este plano de la red se confirmó a través del patrón de transformada de Fourier rápida (FFT) ilustrado en la **Figura 2.8d**. Para el tamaño de partícula, La **Figura 2.8a** muestra la presencia de pequeñas nanopartículas aglomeradas ligeramente. Este comportamiento fue constante y se muestra en la **Figura 2.8b**. El nanocatalizador se deposita homogéneamente sobre el soporte de carbón Vulcan®, con un tamaño medio de partícula de 2 ± 0.5 nm (**Figura 2.8c**). Sin embargo, la micrografía HR-TEM de PtNi/C (**Figura 2.9a**)

reveló una reducción en las franjas de red de Pt de 2.20 Å a 2,185 Å. Esta disminución se asocia con la incorporación de Ni en la red de Pt. Además, la distancia interplanar resultante es característica de un plano de la red Pt (111) con una fase FCC, corroborada por el patrón FFT (**Figura 2.9d**). Las micrografías HR-TEM (**Figura 2.9a** y **Figura 2.9b**) mostraron la presencia de nanopartículas PtNi no aglomeradas. Se obtuvo un tamaño medio de partícula de 3 ± 0.25 nm a partir del recuento de más de 100 nanopartículas individuales (**Figura 2.9c**).

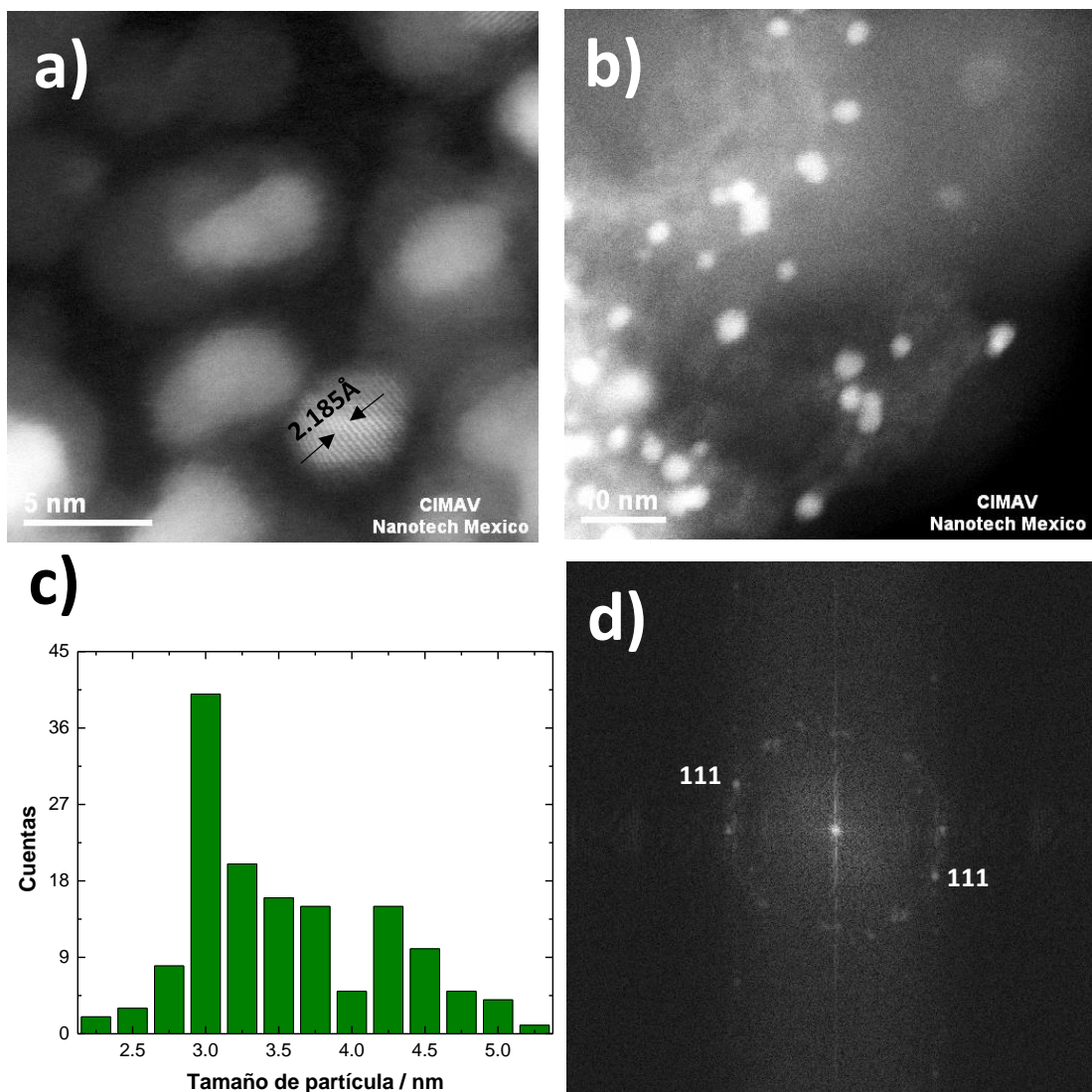


Figura 2.9. Micrografías TEM de alta resolución con a) alto aumento y b) con bajo aumento. c) Histograma de distribución de partículas de PtNi/C y d) imagen FFT calculada.

2.3.1.4. Fluorescencia de rayos X, XRF y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, EDX

Se realizó análisis XRF con la finalidad de determinar la composición entre las mezclas así como los remanentes de los precursores en los polvos obtenidos. El análisis por XRF indicó que PtNi/C (**Figura 2.10**) estaba compuesto de 65.27% de Pt y 34.72% de Ni en términos de contenido de masa metálica, donde estos porcentajes corresponden al valor obtenido para el polvo completo.

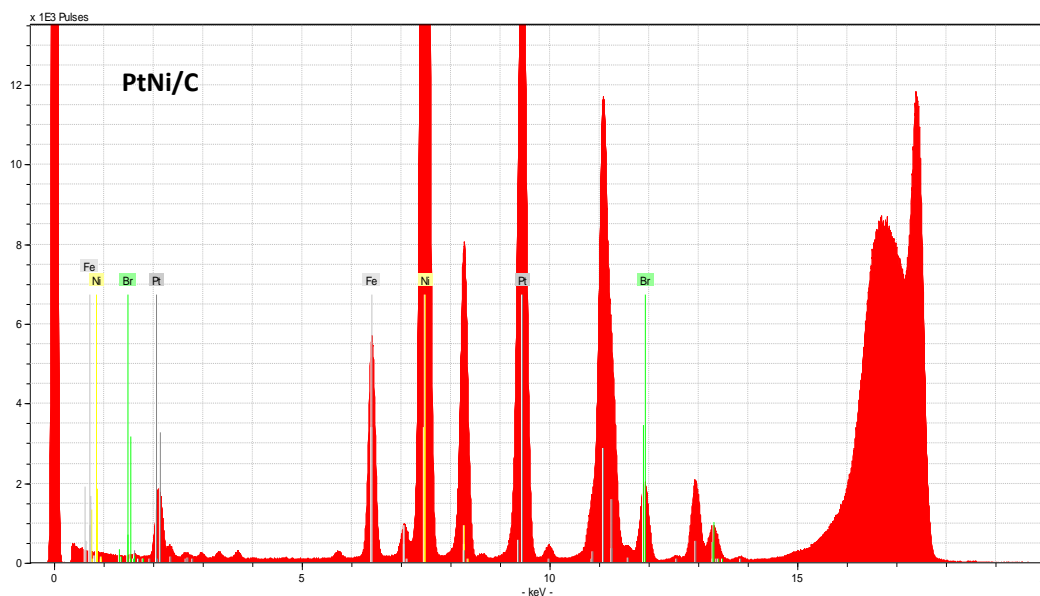


Figura 2.10. Espectro XRF de PtNi/C.

Por el contrario, el análisis de EDX se realizó sobre un conjunto de partículas individuales (**Figura 2.11**) y mostró que PtNi/C está formado por nanopartículas de PtNi y nanopartículas individuales de Ni. Así, los porcentajes de masa promedio se calcularon con y sin consideración de las nanopartículas de Ni individuales. Teniendo en cuenta que las nanopartículas de Ni individuales obtuvieron porcentajes de masa de 65.59% de Pt y 34.41% de Ni, similares a los valores obtenidos de XRF y corroborando que el catalizador está compuesto de nanopartículas de PtNi y Ni. Además, los porcentajes de masa promedio con consideración de sólo las nanopartículas de PtNi fueron 67% para el Pt y 33% para el Ni. La desviación entre la inclusión de las nanopartículas únicas de Ni y la

exclusión es de sólo el 1%, lo que indica que una baja presencia de nanopartículas individuales de Ni en comparación con las nanopartículas de PtNi.

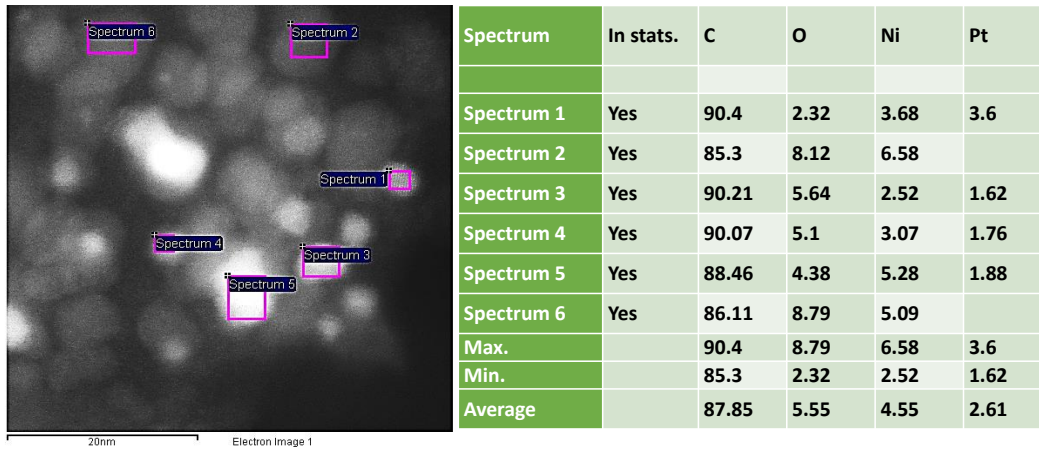


Figura 2.11. Análisis de EDX de PtNi/C.

Se realizó un análisis EDX de barrido lineal (Figura 2.12) sobre las nanopartículas encontradas a una distancia de 80 nm sobre la muestra. A través de este análisis, se confirmó la presencia de nanopartículas de Ni individuales y nanopartículas compuestas de Pt y Ni. Además, se observó el bromuro, que indica la presencia de impurezas en el catalizador, y esta impureza probablemente se origina del método de síntesis.

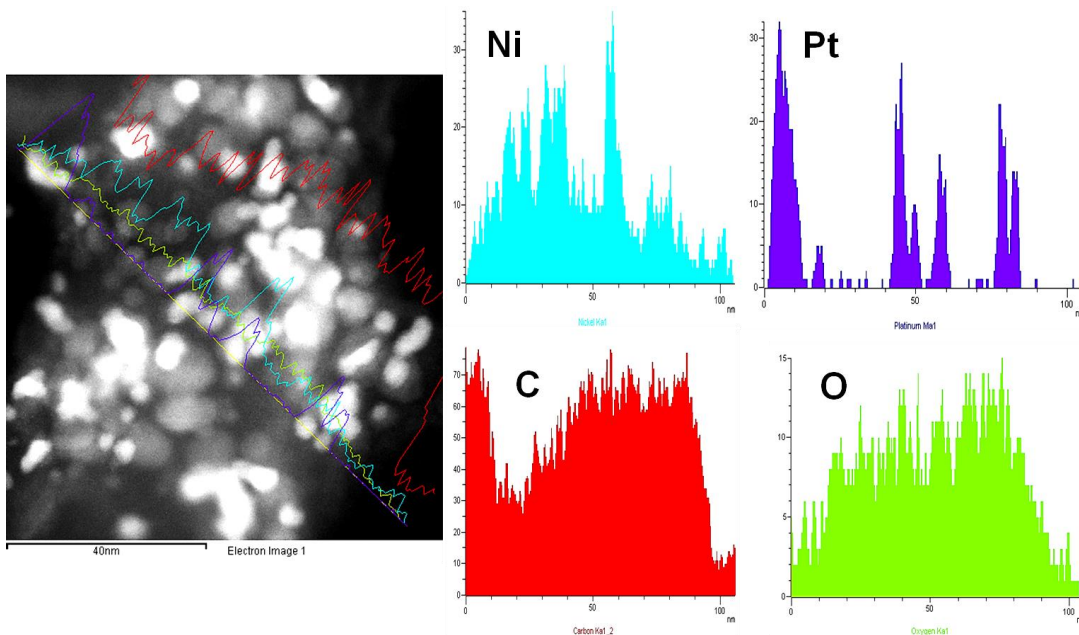


Figura 2.12. Análisis por EDX de barrido lineal de PtNi/C.

2.3.2. Evaluación electroquímica

Los voltamperogramas cíclicos realizados en medios alcalinos para Pt/C y PtNi/C se presentan en la **Figura 2.13**. El Pt/C muestra el perfil electroquímico típico de los materiales a base de Pt, mostrando la región de adsorción/desorción de hidrógeno, la región capacitiva y la región de formación de óxidos de Pt y su reducción respectiva de -0.4 a 0.6 V frente ENH[9].

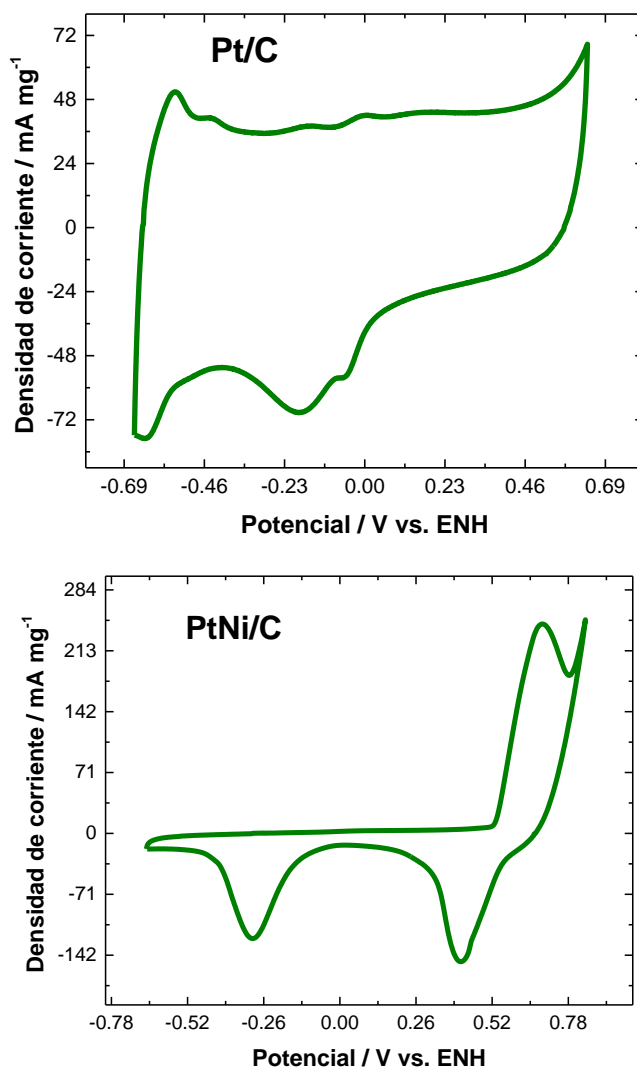


Figura 2.13. Voltamperograma cíclico de Pt/C y PtNi/C en KOH 0.3M, velocidad de barrido: 50 mV s⁻¹.

El PtNi/C muestra el par Redox Ni²⁺/Ni³⁺ de 0.4 a 0.8 V[25], y el pico asociado con la reducción de óxidos de Pt se encuentra a -0.27 V. Este pico se desplaza hacia

un potencial más negativo en comparación con Pt/C y está asociado con la incorporación de níquel en la red del metal noble, como se informó anteriormente para PdNiO[26].

La actividad electrocatalítica evaluada con concentraciones de 0.1, 0.5, 1 y 1.5 M de glicerol se presenta en la **Figura 2.14**. Ambos nanocatalizadores mostraron una densidad de corriente máxima a una concentración de 0.5 M de glicerol, y un aumento adicional en la concentración no dio lugar a un aumento en la densidad de corriente. El Pt/C presenta una mayor densidad de corriente (167 mA mg^{-1}) que PtNi/C (30 mA mg^{-1}).

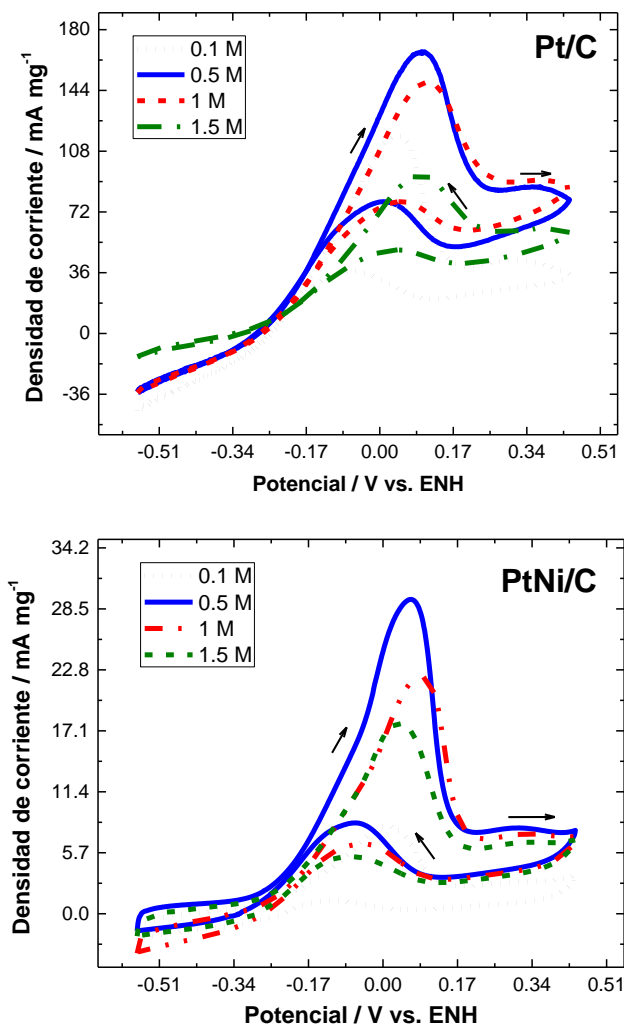


Figura 2.14. Evaluación electrocatalítica de Pt/C y PtNi/C en la reacción de oxidación de glicerol en función de la concentración, velocidad de barrido: 20 mV s^{-1} .

Sin embargo, el PtNi muestra un cambio tanto en el potencial de inicio como en el potencial de pico de oxidación, es decir, 44 mV más negativo que los potenciales de Pt/C, lo que sugiere que el PtNi/C requiere menor energía para conducir la oxidación del glicerol. Además, el análisis de la relación entre la densidad de corriente directa (i_f) y la densidad de corriente hacia atrás (i_b) ofrece información sobre la tolerancia a la intoxicación por especies carbonosas[27]. El PtNi presenta una relación i_f/i_b de 3.42, mientras que Pt/C tiene una relación de 2.10. Esta magnitud sugiere que PtNi tiene una mayor tolerancia a la intoxicación que Pt/C. En la literatura el uso de Ni y/o NiO en mezclas bimetálicas con Pd y Pt asocia esta tolerancia con la baja cobertura de CO en presencia de NiO, donde el catalizador prefiere la adsorción de combustible en lugar de subproductos[28,29].

2.3.3. Evaluación SERS por voltamperometría cíclica

Los espectros Raman para el glicerol y los subproductos seleccionados se presentan en la **Figura 2.15**.

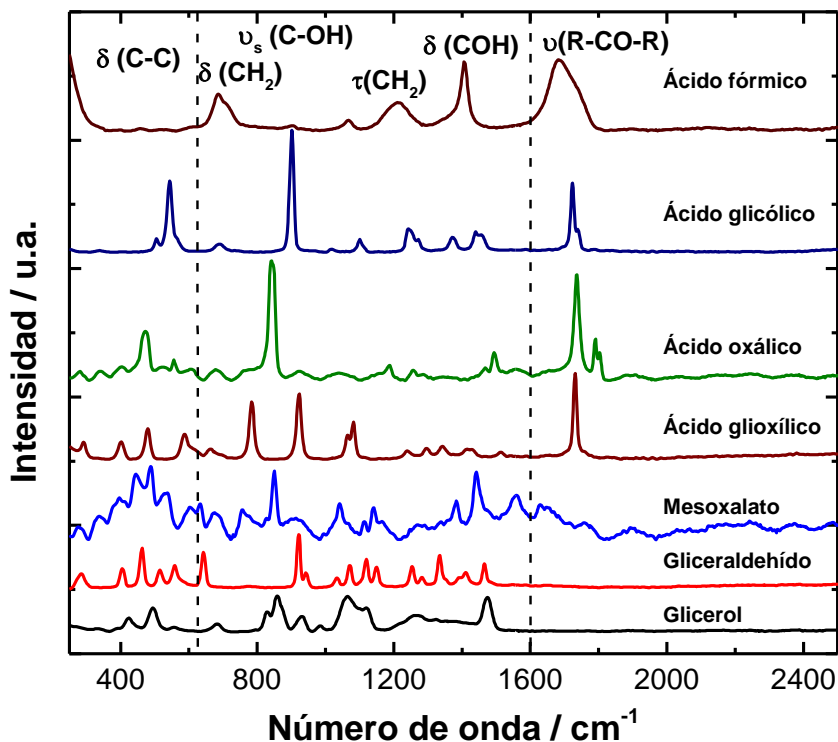


Figura 2.15. Espectros Raman del glicerol y típicos subproductos de la reacción de electro-oxidación de glicerol.

Los análisis *in-situ* de la actividad electrocatalítica del glicerol a una concentración de 1.5 M (velocidad de barrido: 1 mV s^{-1}) y los espectros SERS se muestran de las **Figura 2.16** a la **Figura 2.20**. Todos los espectros SERS se trataron estadísticamente, la detección de bandas, las líneas de base y todas las bandas se filtraron/suavizaron utilizando el método de Savitzky-Golay[30,31], para ello se utilizó el Software LabSpec 6®.

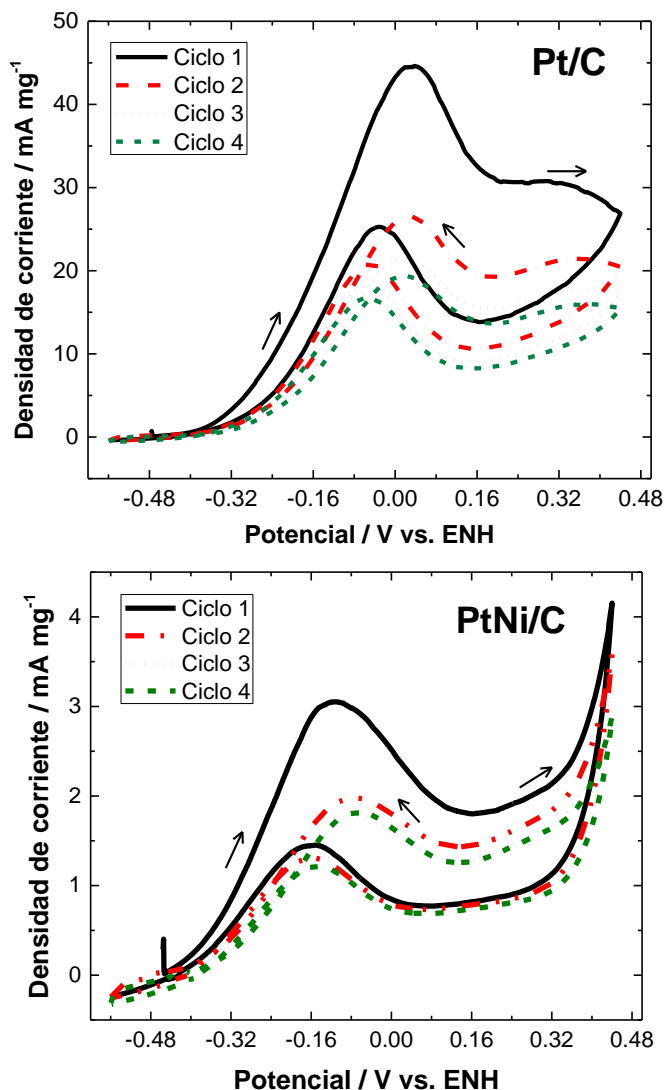


Figura 2.16. Voltamperogramas cíclicos *in-situ* de Pt/C y PtNi/C a 1 mV s^{-1} y 1.5 M de glicerol en 0.3M de KOH como electrolito.

En general, las vibraciones alifáticas de los enlaces C-C se detectaron en un rango de 300 a 500 cm^{-1} así como vibraciones C-H de 2700 a 3000 cm^{-1} . Durante

el análisis *in-situ*, las bandas de glicerol C-H (encontradas después de 2500 cm^{-1}) predominaron sobre las bandas de los subproductos, impidiendo su detección. Por esta razón, los espectros se adquirieron a longitudes de onda de $300\text{ a }2500\text{ cm}^{-1}$. Los espectros SERS muestran el efecto del potencial aplicado y del ciclo electroquímico sobre los cambios químicos que ocurrieron durante la reacción de electro-oxidación de glicerol. El espectro de control de Pt/C (**Figura 2.17**) muestra las bandas químicas de glicerol disuelto (**Figura 2.17**) en el electrolito alcalino. La banda relacionada con la adsorción de glicerol C_1 sobre la superficie Pt se observa a 339 cm^{-1} . Las vibraciones alifáticas de las bandas C-C de glicerol adsorbido aparecieron a $433, 498\text{ y }685\text{ cm}^{-1}$. Las bandas a $835, 863\text{ y }935\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones de los enlaces CH_2 , y el estiramiento asimétrico de las bandas C-OH de los carbonos $C_1\text{ y }C_3$ del glicerol se observan a 1073 cm^{-1} [31,32]. Otras bandas encontradas durante el análisis de SERS se resumen en la **Tabla 2.2**. Los espectros se registraron cada 60 mV , pero por simplicidad, sólo se seleccionaron cuatro potenciales por ciclo a partir del voltamperograma *in-situ* y se muestran en la **Figura 2.17** para Pt/C en el ciclo 1.

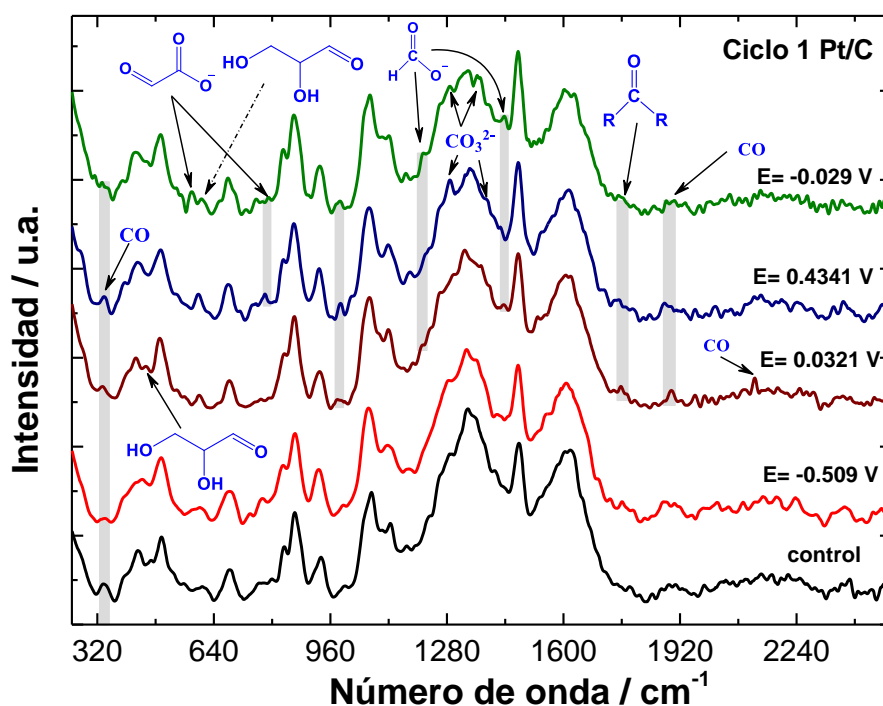


Figura 2.17. Espectros SERS de la reacción de electro-oxidación de glicerol en Pt/C para el ciclo 1 en función del potencial.

Se seleccionó el primer potencial (-0.509 V) porque corresponde a un proceso no farádico en el que tiene lugar la adsorción de glicerol. El segundo potencial (0.0321 V) corresponde al potencial de pico de oxidación. Al mismo tiempo, la formación de óxidos metálicos se produce en el tercer potencial (0.4341 V). Algunos autores han sugerido que a este potencial los óxidos metálicos promueven la concentración de OH^- y OH^-_{ads} requeridos para los procesos de desorción y reoxidación de subproductos, permitiendo así una reacción de oxidación más limpia[33-35]. El cuarto potencial (-0.029 V) corresponde al pico de oxidación de regreso, en el que se produce desorción de especies carbonosas y formación de CO_3^{2-} . Esta analogía para la selección de potenciales para seguir la reacción de glicerol se extrapoló para PtNi/C.

El espectro para Pt/C obtenido a -0.509 V muestra un acuerdo con el espectro de control. Además, una nueva banda ligada a la vibración de la banda de glicerol C-OH aparece a 1357 cm^{-1} , lo que podría sugerir quimisorción de glicerol en sitios activos de Pt/C. Se observan nuevas bandas asociadas con la formación de subproductos en el potencial de pico de oxidación (-0.0321 V). A este potencial, la presencia de bandas del C_1 de gliceraldehído se confirma a 453 y 983 cm^{-1} . Además, el glicerol se oxida a formiato, como se muestra por observación de la banda de formiato C-H a 1437 cm^{-1} . Esta reacción posiblemente sigue una vía de mesoxalato porque se identifica a 1531 cm^{-1} [36,37]. La banda de grupos carbonilo R-CO-R asociada con varios subproductos se observa a 1758 cm^{-1} . Además, la presencia de monóxido de carbono se confirma a 2125 cm^{-1} , indicando una reacción de oxidación casi completa. La generación de una mayor cantidad de subproductos ocurre en potenciales más positivos (0.4341 V). La banda situada a 339 cm^{-1} correspondiente a la adsorción de CO sobre Pt/C aumenta y ciertas bandas asociadas con gliceraldehído desaparecen (es decir, 453 cm^{-1}). Los cambios alifáticos de los enlaces C-C a 599 cm^{-1} y la presencia de una banda a 782 cm^{-1} sugieren la formación de glioxilato. Además, la banda encontrada a 1180 cm^{-1} sugiere una oxidación adicional de glioxilato a formiato. La formación de CO_3^{2-} se observa a 1289 cm^{-1} , y debido a su alta intensidad sobre los otros compuestos, se considera el producto principal de la oxidación de glicerol sobre

Pt/C. Finalmente, en el potencial de pico de oxidación de regreso, se observa una disminución de la intensidad de las bandas de subproductos. Sin embargo, todavía se observan ciertas bandas asociadas con glioxilato y formiato. Además, el CO adsorbido se observa a 2144 y 2170 cm^{-1} , mientras que las bandas CO_3^{2-} situadas a 1289 y 1366 cm^{-1} muestran de nuevo mayores intensidades, lo que sugiere una reacción de oxidación más completa.

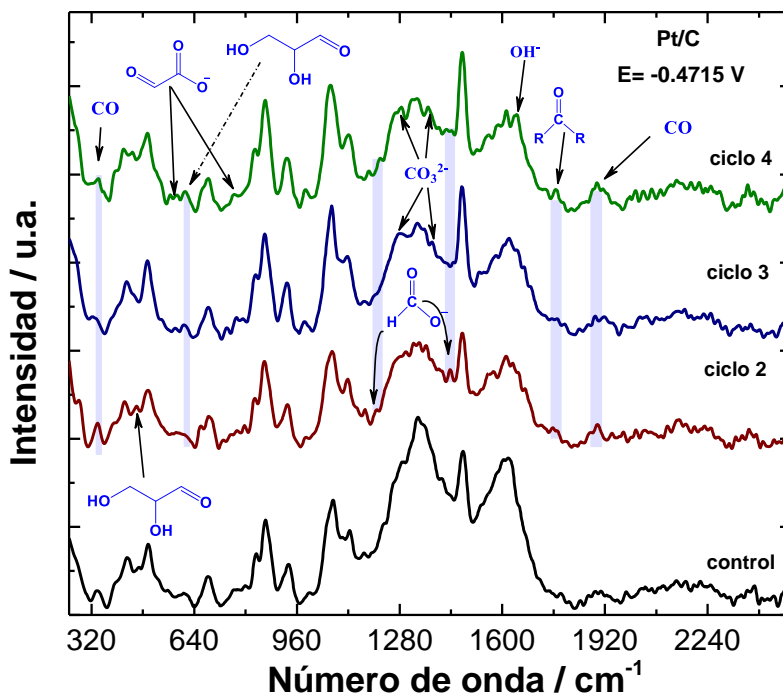


Figura 2.18. Espectros SERS de Pt/C para seguir los subproductos adsorbidos del glicerol a través del ciclo electroquímico en el potencial de adsorción.

Como se observó en el voltamperograma *in-situ* de Pt/C (**Figura 2.17**), el análisis SERS se realizó durante cuatro ciclos como se muestra en la **Figura 2.18**. La formación de los subproductos anteriormente mencionados se detectó durante el ciclo, pero se produjeron cambios significativos a -0.4715 V debido a la adsorción persistente de subproductos. El espectro correspondiente al ciclo 1 es similar al espectro de control, pero el espectro del ciclo 2 muestra adsorción de CO en la superficie del Pt/C a 339 cm^{-1} , así como bandas atribuidas al gliceraldehído (461, 1172, 1326, 1340 y 1363 cm^{-1}) y glioxilato (587 y 799 cm^{-1}). Además, también se observan bandas para formiato (1172, 1212 y 1438 cm^{-1}) y el soporte de carbono

(1300 y 1613 cm^{-1}). El ciclo 3 muestra las mismas bandas que en el ciclo 2, pero en el ciclo 4 predominan las bandas de CO y CO_3^{2-} , lo que sugiere la posterior oxidación de subproductos a CO y CO_3^{2-} .

El PtNi/C muestra una respuesta electroquímica *in-situ* diferente de la observada para el Pt/C (Figura 2.19).

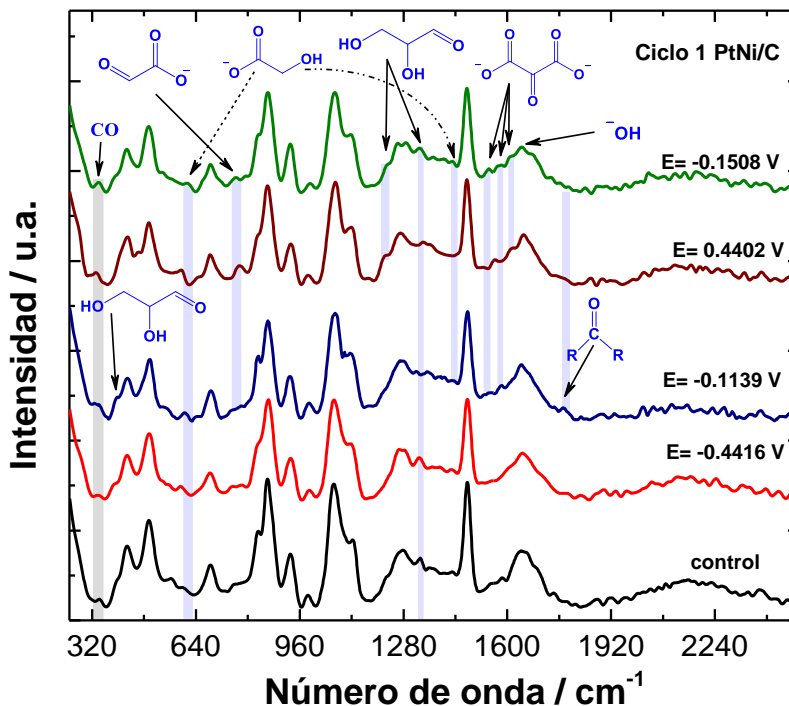


Figura 2.19. Espectros SERS de la reacción de electro-oxidación de glicerol en PtNi/C para el ciclo 1 en función del potencial.

El espectro de control muestra la vibración alifática de los enlaces C-C (429, 496, 561 y 685 cm^{-1}), la vibración de los enlaces CH_2 (862, 931 y 987 cm^{-1}), el estiramiento asimétrico C-OH de C_1 y C_3 (1066 cm^{-1}), estiramiento C-OH de C_2 (1120 cm^{-1}) y vibración de enlaces C-H de glicerol (1277, 1332 y 1363 cm^{-1}). Adicionalmente, se detectó una banda de OH de agua a 1646 cm^{-1} . El espectro de SERS recogido con el potencial de adsorción (-0.4416 V) muestra las mismas bandas observadas en el espectro de control, pero aparece una nueva banda a 339 cm^{-1} relacionada con la adsorción de glicerol C_1 , sugiriendo quimisorción de glicerol en el PtNi/C. Se observan bandas asociadas con glicolato (607 y 1430 cm^{-1}) y glioxilato (784 cm^{-1}) durante la aplicación del potencial de pico de oxidación (-

0.1139 V). También se observan bandas relacionadas con gliceraldehído (1354 cm^{-1}), mesoxalato (1552 y 1583 cm^{-1}) y formiato (1406 cm^{-1}). No se determinaron bandas vinculadas a CO ni CO_3^{2-} porque el glicolato es el subproducto que predomina en este potencial. En los potenciales más positivos (0.4402 V), la presencia de CO se confirma con la aparición de una banda a 331 cm^{-1} . Además, se observa también gliceraldehído, mesoxalato, glicolato y formiato, lo que indica que este catalizador sigue la ruta del tartronato[38,39]. El pico de oxidación de regreso (0.1558 V) todavía muestra la presencia de estos subproductos, pero el CO (1734 a 1788 cm^{-1}) también se detectan las vibraciones, lo que sugiere la re-oxidación de estas especies a CO y CO_3^{2-} .

En el análisis de especies adsorbidas en PtNi/C durante el ciclo 1 se muestra en la **Figura 2.20**.

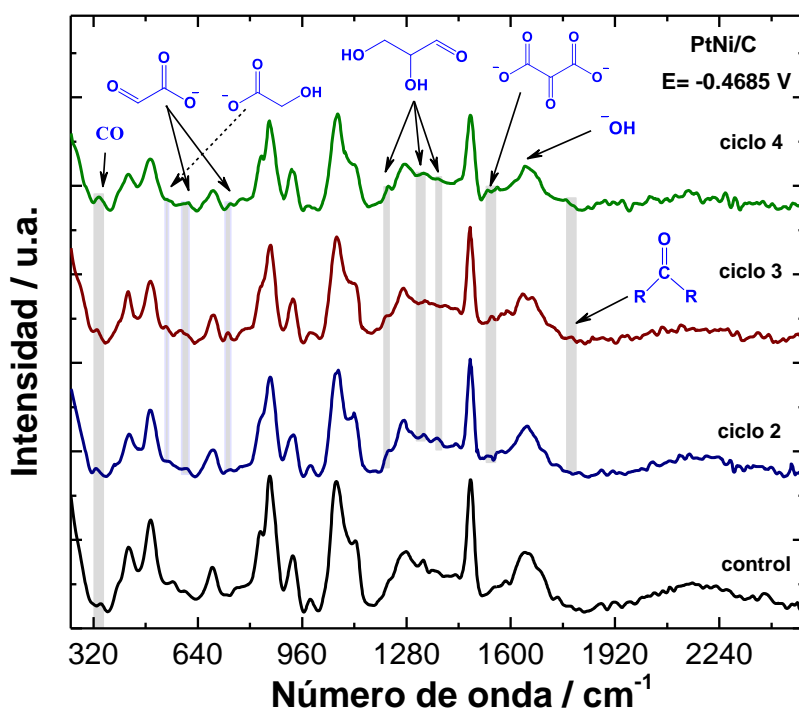


Figura 2.20. Espectros SERS de PtNi/C para seguir los subproductos adsorbidos del glicerol a través del ciclo electroquímico en el potencial de adsorción.

El ciclo 1 muestra las bandas características de glicerol, que están de acuerdo con el espectro de control. En el ciclo 2, el CO se adsorbe predominantemente en los sitios activos de gliceraldehído (603 cm^{-1}) y ácido glioxílico (591 cm^{-1}). En el ciclo 3 se detectan subproductos adicionales como el formiato (1665 cm^{-1}) y el

mesoxalato (1543 y 1591 cm^{-1}), y en el último ciclo se encontraron mayores cantidades de mesoxalato y glicolato.

2.3.4. Evaluación SERS por cronoamperometría

Se realizaron pruebas cronoamperométricas *in-situ* durante 60 minutos en el potencial máximo de oxidación para aumentar la producción de subproductos sobre la superficie del catalizador, obteniendo así información más precisa sobre la posible vía a través de la cual los nanocatalizadores conducen la reacción de electro-oxidación del glicerol. Para Pt/C (**Figura 2.21**), después de 30 minutos, se mostró la mayor presencia de glioxilato (597 , 770 , 1288 y 1763 cm^{-1}) y CO_3^{2-} (1284 y 1360 cm^{-1}). Después de 60 minutos, el catalizador muestra que la reacción se conduce principalmente a CO_3^{2-} a través de la vía del glioxilato.

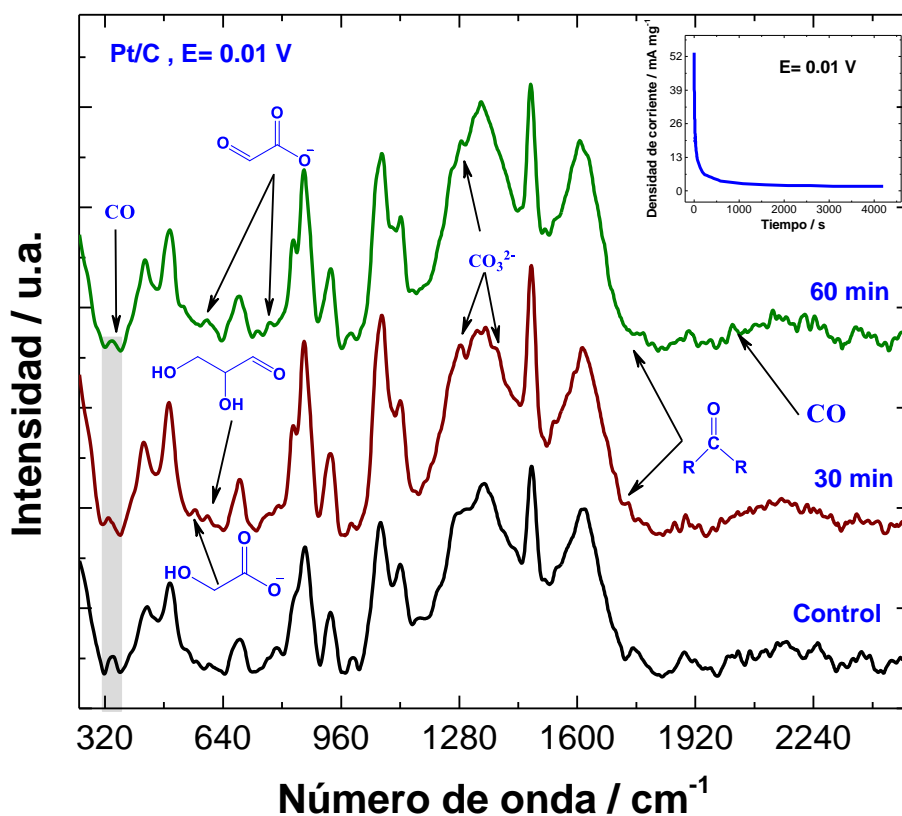


Figura 2.21. Espectros SERS de los subproductos formados utilizando cronoamperometría en los potenciales de pico de oxidación para Pt/C.

Sin embargo, después de 60 minutos, el nanocatalizador PtNi/C (**Figura 2.22**) mostró el predominio del mesoxalato presentándose señales a 343, 401, 585, 609, 770, 1162, 1295, 1370 y 1426 cm^{-1} . La generación de CO_3^{2-} se observó mínimamente, y se encontraron bandas relacionadas a 1290 y 1360 cm^{-1} .

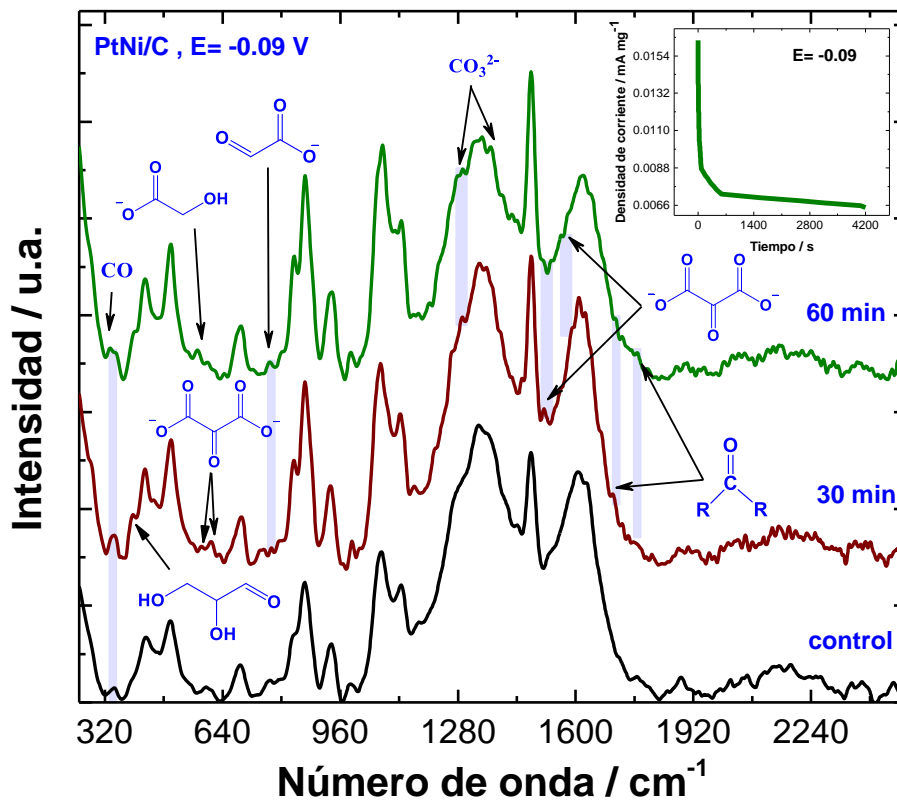


Figura 2.22. Espectros SERS de los subproductos formados utilizando cronoamperometría en los potenciales de pico de oxidación para PtNi/C.

2.3.5. Ruta de reacción propuesta para la electro-oxidación de glicerol

La combinación de voltamperometría cíclica y cronoamperometría *in-situ* permitió la propuesta de una posible vía a través de la cual los nanocatalizadores oxidan el glicerol (**Figura 2.23**). El Pt/C siguió una vía de glioxilato, permitiendo una mayor formación de CO_3^{2-} , mientras que PtNi/C siguió la vía del mesoxalato, formando glicolato como producto principal. La conjunción de la vía de reacción y el número de electrones transferidos por los productos principales ($14 e^-$ para CO_3^{2-} y $6 e^-$ para ácido glicólico)[1,3] explica el comportamiento electrocatalítico de ambos catalizadores. Por lo tanto, la densidad de corriente superior observada para Pt/C

(Figura 2.13) puede asociarse con su capacidad para extraer electrones adicionales por molécula de glicerol porque la reacción tiende a formar CO_3^{2-} . En contraste, PtNi/C mostró un potencial más negativo que Pt/C y una mejor tolerancia al envenenamiento, y este comportamiento puede estar relacionado con su capacidad de desorber especies de sitios activos, disminuyendo así el trabajo eléctrico implicado en el proceso de desorción.

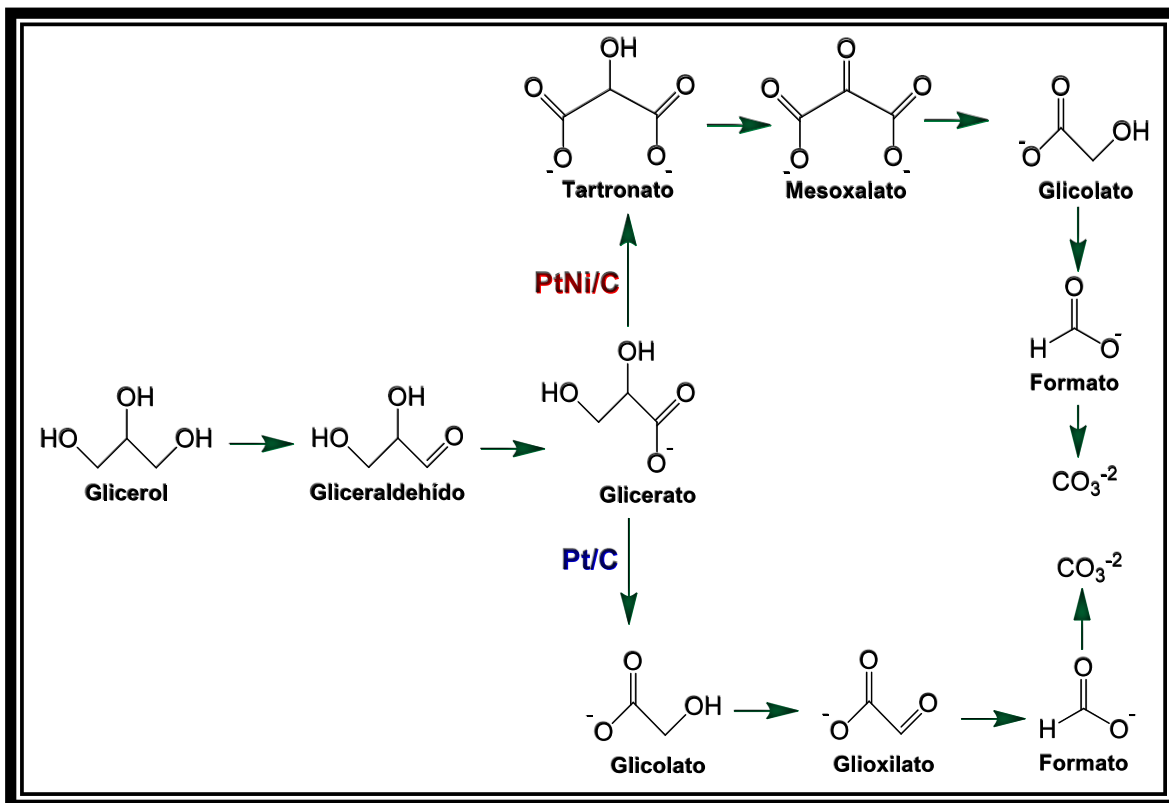


Figura 2.23. Representación esquemática de la posible vía seguida por Pt/C y PtNi/C para electro-oxidar el glicerol en un medio alcalino.

Tabla 2. 2. Resumen de las vibraciones de las bandas encontradas para Pt/C y PtNi/C.

Pt/C	PtNi/C	Asignación
Número de onda / cm⁻¹		
339	327, 331, 339	M-C banda de absorción
433, 498, 685	427, 429, 496, 498, 561, 685, 687	δ (C-C cambios alifáticos) del glicerol
453, 559, 581, 609, 730, 753, 759, 782, 793	431,532, 560, 591, 593, 607, 613, 764, 776, 784	δ (C-C cambios alifáticos) Gliceraldehído, glicoxilato, mesoxalato
835, 863, 935, 983, 985	833, 862, 864, 931, 933, 987, 992	δ (CH ₂)
1073	1066, 1068, 1070	ν _s (C-OH) de C ₁ ,C ₃ del glicerol
1124	1101, 1117, 1119, 1120	ν _s (C-OH) de C ₂ del glicerol
1169, 1180	1173, 1176, 1185	ν (C-O) formato, oxalato
1221, 1263	1263, 1272, 1274, 1277, 1281, 1288, 1321	τ (CH ₂)
1284, 1360	NA	ν (CO ₃ ²⁻)
1338	1330, 1332	D-Banda del carbón
NA	1363, 1370, 1394	δ (COH)
1437, 1473	1342, 1390, 1406	δ (CH) formato, gliceraldehído
NA	1371, 1430, 1432	δ (CH) Glicolato
1477	1476, 1478	δ (CH ₂) del glicerol
1531	1354, 1545, 1563, 1552, 1583, 1585	Mesoxalato
1619	NA	G-Banda del carbón
NA	1644, 1646, 1651	δ (H ₂ O) del agua
1606, 1628, 1665, 1738,1750,1755, 1758, 1767, 1791	1644, 1774, 1734, 1760	ν (C=O) de aldehídos y carboxilatos
2125, 2144	2018, 2032	(M-CO)
M-C metal, ν= estrechamiento, τ=giro, δ=tijereteo, ν _s = estrechamiento simétrico		

2.4. Conclusiones

- Los experimentos electroquímicos realizados en una solución de KOH 0.3 M en conjunto con el parámetro de red obtenido por XRD sugieren que, el níquel está presente en la red cristalina del Pt modificando sus propiedades electrónicas, como resultado se obtuvo un desplazamiento de potencial de oxidación a valores más negativos en la reacción de electro-oxidación de glicerol. Además, el PtNi tuvo una mayor tolerancia al envenenamiento ya que la relación i_f/i_b fue de 3.42 frente a 2.1 para Pt/C.
- El acoplamiento de una celda electroquímica de fácil manejo a un espectrómetro Raman logró demostrar que la densidad de corriente más alta exhibida por Pt/C podría estar relacionada con una mejor capacidad para extraer electrones adicionales por molécula de glicerol, debido a que, el carbonato se forma como el producto principal. Además, la menor energía necesaria para llevar a cabo la oxidación del glicerol exhibida por PtNi/C y su mayor tolerancia al envenenamiento resultan de su capacidad de desorber especies de los sitios activos, lo que podría resultar de la incorporación de níquel en la red de platino.
- En resumen, se presenta en este trabajo las ventajas de combinar la espectroscopia Raman y técnicas electroquímica como una técnica analítica en una novedosa y versátil celda electroquímica cilíndrica, con un láser de $\lambda 638\text{nm}$, a un ángulo de incidencia de 90° y con las configuraciones ópticas adecuadas para elucidar el efecto electrocatalítico de los nanocatalizadores basados en Pt.

2.5. Referencias

- [1]. Simões M, Baranton S, Coutanceau C (2012) *ChemSusChem* 5: 2106.
- [2]. Clacens JM, Pouilloux Y, Barrault J (2002) *Applied Catalysis A: General* 227: 181.
- [3]. Lamy C, Coutanceau C (2012) *Electrocatalysis of Alcohol Oxidation Reactions at Platinum Group Metals*
- [4]. Quispe CaG, Coronado CJR, Carvalho Ja (2013) *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27: 475.
- [5]. Leoneti AB, Aragão-Leoneti V, de Oliveira SVWB (2012) *Renewable Energy* 45: 138.
- [6]. Behr A, Eilting J, Irawadi K, et al. (2008) *Green Chemistry* 10: 13.
- [7]. Simões M, Baranton S, Coutanceau C (2010) *Applied Catalysis B: Environmental* 93: 354.
- [8]. Soloveichik GL (2014) *Beilstein Journal of Nanotechnology* 5: 1399.
- [9]. Zhang Z, Xin L, Qi J, et al. (2013) *Applied Catalysis B: Environmental* 136-137: 29.
- [10]. Gomes JF, De Paula FBC, Gasparotto LHS, Tremiliosi-Filho G (2012) *Electrochimica Acta* 76: 88.
- [11]. Lertthahan P, Yongprapat S, Therdthianwong A, Therdthianwong S (2016) *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [12]. Thi B, Lam X, Chiku M, et al. (2016) *Advances in Nanoparticles* 5: 167.
- [13]. Fernández PS, Martins ME, Camara Ga (2012) *Electrochimica Acta* 66: 180.
- [14]. Gomes JF, Tremiliosi-Filho G (2011) *Electrocatalysis* 2: 96.
- [15]. Zalineeva A, Baranton S, Coutanceau C (2015) *Electrochimica Acta* 176: 705.
- [16]. Gomes JF, Garcia AC, Gasparotto LHS, et al. (2014) *Electrochimica Acta* 144: 361.
- [17]. Oliveira VL, Morais C, Servat K, et al. (2014) *Electrochimica Acta* 117: 255.
- [18]. Kwon Y, Koper MTM (2010) *Analytical Chemistry* 82: 5420.
- [19]. Holade Y, Morais C, Servat K, et al. (2013) *ACS Catalysis* 3: 2403.
- [20]. Arjona N, Guerra-Balcazar M, Ortiz-Frade L, et al. (2013) *Journal of Materials Chemistry A* 1: 15524.
- [21]. Tang Z, Geng D, Lu G (2005) *Materials Letters* 59: 1567.

- [22]. El-Kemary M, Nagy N, El-Mehasseb I (2013) *Materials Science in Semiconductor Processing* 16: 1747.
- [23]. Jingyan S, Yuwen L, Zhiyong W, Cunxin W (2013) *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 77: 116.
- [24]. Silva MF, Silva CA, Fogo FC, et al. (2005) 79: 367.
- [25]. Zhao Y, Yang X, Tian J, et al. (2010) *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 3249.
- [26]. López-Rico CA, Galindo-de-la-Rosa J, Ortiz-Ortega E, et al. (2016) *Electrochimica Acta* 207: 164.
- [27]. Ahmed MS, Jeon S (2014) *ACS Catalysis* 4: 1830.
- [28]. Hu F, Chen C, Wang Z, et al. (2006) *Electrochimica Acta* 52: 1087.
- [29]. Amin RS, Hameed RMA, El-Khatib KM, et al. (2012) *Electrochimica Acta* 59: 499.
- [30]. Savitzky A, Golay MJE (1964) *Analytical Chemistry* 36: 1627.
- [31]. Mudalige A, Pemberton JE (2007) *Vibrational Spectroscopy* 45: 27.
- [32]. de Souza RFB, Neto ÉT, Calegari ML, et al. (2011) *Electrocatalysis* 2: 28.
- [33]. Wang Y, Zhao Y, Yin J, et al. (2014) *International Journal of Hydrogen Energy* 39: 1325.
- [34]. Zhang Z, Xin L, Sun K, Li W (2011) *International Journal of Hydrogen Energy* 36: 12686.
- [35]. Liang ZX, Zhao TS, Xu JB, Zhu LD (2009) *Electrochimica Acta* 54: 2203.
- [36]. Ito K, Bernstein HJ (1956) *Canadian Journal of Chemistry* 34: 170.
- [37]. Lai SCS, Kleijn SEF, Öztürk FTZ, et al. (2010) *Catalysis Today* 154: 92.
- [38]. Keiner R, Frosch T, Massad T, et al. (2014) *Analyst* 139: 3879.
- [39]. She C-X, Xiang J, Ren B, et al. (2002) *The Investigation of Electro-Oxidation of Methanol on Pt-Ru Electrode Surfaces by in-situ Raman Spectroscopy*. 221.
- [40]. Hahn-Hägerdal B, Galbe M, Gorwa-Grauslund MF, et al. (2006) *Trends in Biotechnology* 24: 549.

Estudio de la reacción de electro-oxidación de etanol en nanocatalizadores basados en Pd/C y Pd-M/C (M= Fe, Au y Pt) por espectroscopia Raman de superficie mejorada

3. Estudio de la reacción de electro-oxidación de etanol en nanocatalizadores basados en Pd/C y Pd-M/C (M= Fe, Au y Pt) por espectroscopia Raman de superficie mejorada

3.1. Introducción

Hoy en día, han surgido nuevos métodos sostenibles para obtener bioetanol a partir de materias primas agrícolas, predominantemente a partir de recursos de biomasa que aumentan el carácter renovable del etanol[1]. El bioetanol también está ganando atención porque es considerado como un combustible limpio para aplicaciones automotrices porque la combustión de etanol genera bajas emisiones de sustancias tóxicas[2,3]. Además, como ya se había mencionado el bioetanol puede utilizarse como combustible en aplicaciones de conversión de energía verde, específicamente como fuente de energía en las celdas de combustible de alcohol directo. Está bien establecido que el etanol tiene propiedades notables comparadas con otras moléculas (por ejemplo, metanol, ácido fórmico y glicerol), tales como alta densidad de energía teórica 8.10 kWh kg^{-1} , buena eficiencia teórica en celdas de combustible (97%), alto número de transferencia de electrones por molécula de etanol ($12e^-$), baja toxicidad y, debido a su carácter líquido, puede ser fácilmente almacenado y transportado[4,5]. Para el uso exitoso de etanol o bioetanol como combustible en una DAFC, varios aspectos electrocatalíticos relacionados con la oxidación electroquímica del etanol deben superarse[6]. Algunos de ellos son la naturaleza de los subproductos del etanol, la estructura de los intermediarios adsorbidos, la naturaleza de los catalizadores y sus propiedades intrínsecas (morfológicas y electrónicas), el pH y la naturaleza del anión del electrolito.

3.1.1. Estudios realizados en la reacción de electro-oxidación de etanol

La cinética de la reacción de etanol se mejora en medios alcalinos debido a la gran cantidad de grupos hidroxilo que interactúan dentro de la reacción de electro-oxidación del etanol permitiendo una mayor transferencia de electrones que en

medios ácidos. Además, los materiales a base de Pd son muy activos para la oxidación de una gran variedad de alcoholes en medios alcalinos, en los que una gran cantidad de metales no nobles son estables, mostrando mayores densidades de corriente para la electro-oxidación del etanol que una variedad de materiales a base de Pt[7]. Respecto al mecanismo de electro-oxidación del etanol, varios autores han seguido la reacción a través de métodos espectroscópicos *in-situ* y/o cromatográficos[8-12], usando técnicas tales como espectroscopia infrarroja[13,14], cromatografía líquida[15] y resonancia magnética nuclear[16], por mencionar algunas. Como resultado, en la actualidad se establece que la reacción de electro-oxidación del etanol en medio alcalino sigue una ruta de C₁ o C₂ (Figura 3.1).

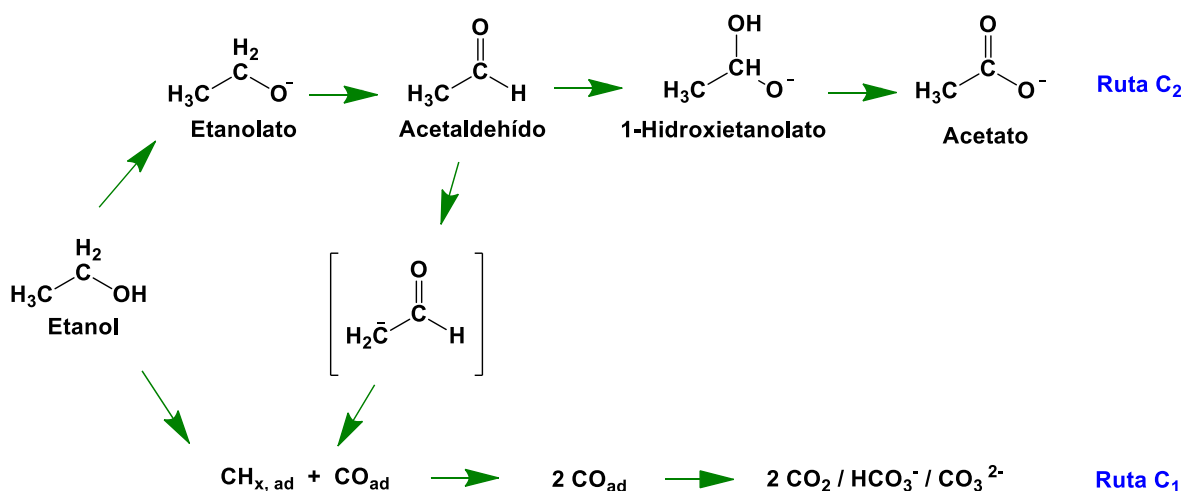


Figura 3.1. Rutas posibles de la reacción de electro-oxidación de etanol[17].

Se ha reportado que las especies acetilo adsorbidas $-(\text{CO}-\text{CH}_3)_{\text{ads}}$ juegan un papel clave en la reacción del etanol hacia su oxidación a otras especies como el CO_2 , lo que permite una mayor extracción de electrones. Este proceso depende de la naturaleza de metales secundarios como Ru, Sn y Mo, lo que permite oxidar la especie acetil adsorbida en potenciales inferiores[18]. De este modo, la formulación de electrocatalizadores bi o trimetálicos pueden permitir la electro-oxidación del etanol hacia CO_2 . En este sentido, existen metodologías propuestas para la preparación de materiales electrocatalíticos[19,20], muchos de ellos se basan en el método de reducción química en medios acuosos o no acuosos. Entre

ellos, existe un método particularmente interesante que consiste en el uso de líquidos iónicos como ya se había mencionado anteriormente[21,22]. En el grupo de Sistemas Electroquímicos de Energía (SEQE), se han sintetizado nanopartículas de Pd y Pd-NiO con líquidos iónicos[23,24], encontrando que el uso del 2-hidroxietilamonio formiato como un líquido iónico "todo-en-uno" facilita la obtención de nanopartículas en tiempos cortos de reacción y a temperatura ambiente. Además, estos materiales se utilizaron como electrocatalizadores que muestran una actividad superior a la de un Pd/C comercial sintetizado por un método tradicional.

En el presente trabajo se logró preparar nanopartículas bimetálicas basadas en Pd-M (M: Au, Pt y Fe_2O_3) usando el formiato de 2-hidroxietilamonio como un líquido iónico "todo en uno". Estos materiales se caracterizaron por técnicas fisicoquímicas y electroquímicas. Además, estos nanomateriales se utilizaron para determinar el efecto de sus propiedades intrínsecas en la ruta de electro-oxidación del etanol en medios alcalinos. Debido a esto, se utilizó la técnica de espectroscopia Raman de superficie mejorada utilizando la novedosa celda electroquímica diseñada y fabricada para este propósito, se investigó también los cambios químicos/electroquímicos en la vía de reacción en función del potencial aplicado y del ciclo electroquímico.

3.2. Parte experimental

3.2.1. Materiales y métodos

3.2.1.1. Síntesis de nanopartículas de Pd/C y Pd-M/C (M= Au, Pt y Fe₂O₃)

Los materiales de Pd y Pd-M se sintetizaron mediante un método de reducción química verde basado en el uso de un líquido iónico prótico, actuando como medio de reacción, estabilizador y agente reductor. La síntesis del líquido iónico 2-hidroxi etilamonio formiato así como los materiales basados en Pd/C y Pd-M/C (M= Au, Pt y Fe₂O₃) fueron sintetizados en trabajos previos en el grupo de trabajo SEQE[23,25]. En pocas palabras, la síntesis consistió en mezclar gota a gota la etanolamina ($\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich) y el ácido fórmico ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) en una fracción molar 1:1 manteniendo en baño frío y en atmósfera inerte con nitrógeno, después se almacenó a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. En una síntesis típica de nanopartículas de metal noble consistió en añadir 50 mg de Pd (98%, Na₂PdCl₄, Sigma-Aldrich) para preparar el material de Pd/C, para las mezclas bimetálicas además de añadir el precursor de Pd, se añadió simultáneamente 50 mg de Pt ($\geq 37.5\%$, H₂PtCl₆·6H₂O, Sigma-Aldrich) para PdPt/C y para el material PdAu/C se agregó paralelamente 50 mg de Au ($\geq 99.9\%$, HAuCl₄·3H₂O, Sigma-Aldrich), a un vial que contenía 10 mL del líquido iónico prótico. A continuación, los viales se sonicaron durante 30 minutos; Después de los primeros 10 minutos, se añadieron 70 mg de carbón Vulcan® (Cabot® XC-72) para Pd/C y 150 mg de carbón Vulcan® para PdPt/C y PdAu/C a sus respectivos viales, posteriormente, se mantuvieron a -18°C durante 24 horas para asegurar una reducción completa de más de iones metálicos.

En el caso de PdFe/C, se añadieron primero 150 mg de Fe (99.7%, FeSO₄·7H₂O, J.T. Baker) a un vial que contenía 10 mL de líquido iónico y se sonicó durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 50 mg de Pd al vial manteniéndolo bajo sonicación, después de 10 minutos se añadieron 150 mg de carbón Vulcan®, siendo la mezcla resultante sonicada otros 20 minutos y mantenida bajo refrigeración a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas. Finalmente, los polvos resultantes se

centrifugaron y lavaron varias veces con agua y se secaron a 80°C durante la noche.

3.2.1.2. Caracterización fisicoquímica

Los electrocatalizadores basados en Pd sintetizados usando el líquido iónico "todo-en-uno" de formiato de 2-hidroxietilamonio se caracterizaron por difracción de rayos X usando un aparato Bruker D8 Advance operado a 30 kV y 30 mA. Las micrografías electrónicas de transmisión se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) JEOL-JEM2200Fs+Cs con corrector de aberración esférica para lente condensadora. El contenido de masa metálica entre el electrocatalizador y el soporte y las composiciones bimetálicas se obtuvieron respectivamente utilizando un equipo TA Instruments modelo Q500 con aire como atmósfera y una rampa de temperatura de 10°C, y la caracterización por fluorescencia de rayos X (XRF) se realizó en el equipo S2 PICOFOX marca Bruker© con un tubo de rayos X de 50 W metal-cerámico, máx. 50 Kv, 600µA air cooled, Mo K target, empleando hierro y galio como patrones.

3.2.1.3. Caracterización electroquímica

En los experimentos electroquímicos consistió en utilizar voltamperometría cíclica para determinar los perfiles de Pd/C, PdFe/C, PdAu/C y PdPt/C, y se evaluó su actividad electrocatalítica en la reacción de electro-oxidación de etanol. Se utilizó un potenciostato/galvanostato Gamry PC4/300. Los perfiles electroquímicos se obtuvieron utilizando la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica en una solución alcalina de KOH 0.3 M (86%, Macron™ Fine Chemical) como electrolito de soporte. Los experimentos se realizaron en una típica celda de tres electrodos, utilizando placas de carbón vítreo (SPI Instruments, 1,56 cm²) como electrodos de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl (sat KCl) y una barra de grafito como electrodo de referencia y electrodo auxiliar, respectivamente. Las actividades electrocatalíticas de Pd/C, PdFe/C, PdAu/C y PdPt/C en la oxidación de etanol se evaluaron de manera tradicional utilizando una celda de vidrio electroquímica, utilizando etanol (99,7%, BDH®) en concentraciones de 0.5 M, 1 M y 1.5 M como

combustible. Las voltamperometrías cíclicas se obtuvieron en soluciones desoxigenadas (utilizando N₂, 99.999%, Infra), aplicando potenciales en la ventana potencial de -0.6 a 0.5 V frente a ENH con una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. Los catalizadores sintetizados se depositaron sobre una placa de carbón vítreo a través de tintas catalíticas. En todos los materiales, la tinta catalítica se preparó en una mezcla en polvo con Nafion® e isopropanol, utilizando 15 µL de Nafion® y 100 µL de isopropanol por miligramo de catalizador, el depósito de las tintas catalíticas se siguió la misma metodología que en caso del estudio con glicerol (**Figura 2.3**). La normalización por masa se calculó utilizando el contenido de metal del análisis TGA y la masa total depositada en el electrodo de trabajo.

3.2.1.4. Configuración de los experimentos de espectroscopia Raman de superficie mejorada

En usando un espectroscopio HORIBA XploRA equipado con un detector CCD, se utilizó un láser con una potencia de 20mW con una longitud de onda de 638 nm como línea de excitación. El haz de láser se centró a través de un objetivo de microscopio Olympus 10X y se colocó a 1 cm de distancia de la superficie del electrodo. Además, la rejilla holográfica, la hendidura y el agujero confocal del sistema fueron de 1200 g mm⁻¹, 100 µm y 300 µm respectivamente, logrando una resolución de 6 cm⁻¹. Los tiempos de adquisición fueron de 8 segundos por 2 acumulaciones, lo que supone un tiempo total de 50 segundos por espectro. Todos los espectros mostrados en este apartado se suavizaron y ajustaron con una línea de base empleando el método Savitzky-Golay con el software LabSpec6®.

La actividad electrocatalítica se evaluó in-situ utilizando una celda cilíndrica electroquímica construida para seguir la reacción de electro-oxidación del etanol (la construcción de esta celda fue descrita en el apartado 2.2.1.5). En la configuración electroquímica se utilizaron placas de carbón vítreo modificado como los electrodos de trabajo, Ag/AgCl sat. KCl como el electrodo de referencia, y una barra de grafito como electrodo auxiliar (**Figura 3.2**), Dentro del grupo de

trabajo SEQE también se investigó con este mismo sistema SERS la reacción de electro-oxidación de etanol en PtFe/C[26].

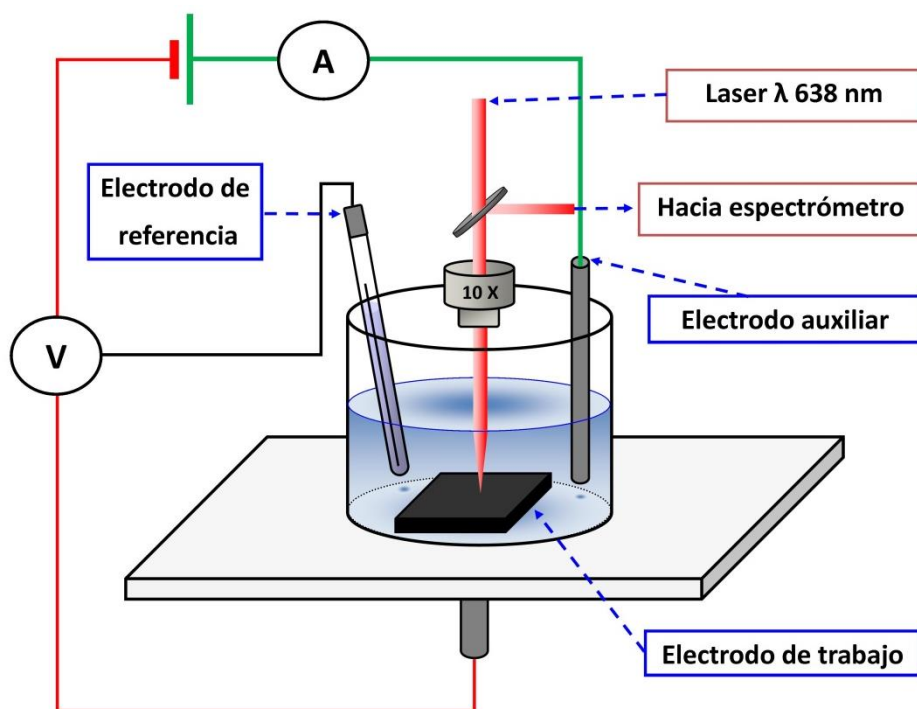


Figura 3.2. Esquema del sistema SERS empleado[26].

Los experimentos electroquímicos consistieron en realizar voltamperometría cíclica en un intervalo de potencial de -0.75 a 0.79 V frente a ENH a una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} durante 4 ciclos. En todos los casos, se utilizó una concentración de 1 M de etanol y 0.3 M de KOH como combustible y electrolito de soporte, respectivamente. Esta concentración se determinó experimentalmente como el valor óptimo requerido para detectar bandas químicas de varios subproductos de etanol. Los espectros Raman de los subproductos típicos encontrados para la reacción de electro-oxidación de etanol se obtuvieron a 638 nm en la configuración SERS. Para ello se utilizaron los siguientes reactivos: ácido acético ($\geq 99.7\%$ Sigma-Aldrich), acetaldehído ($\geq 99.5\%$ Sigma-Aldrich), ácido fórmico ($\geq 87\%$, BDH) y etanol ($\geq 99.7\%$, BDH®).

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Evaluación fisicoquímica

3.3.1.1. Difracción de rayos-X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales de Pd/C, PdPt/C, PdAu/C y PdFe/C se presentan en la **Figura 3.3**.

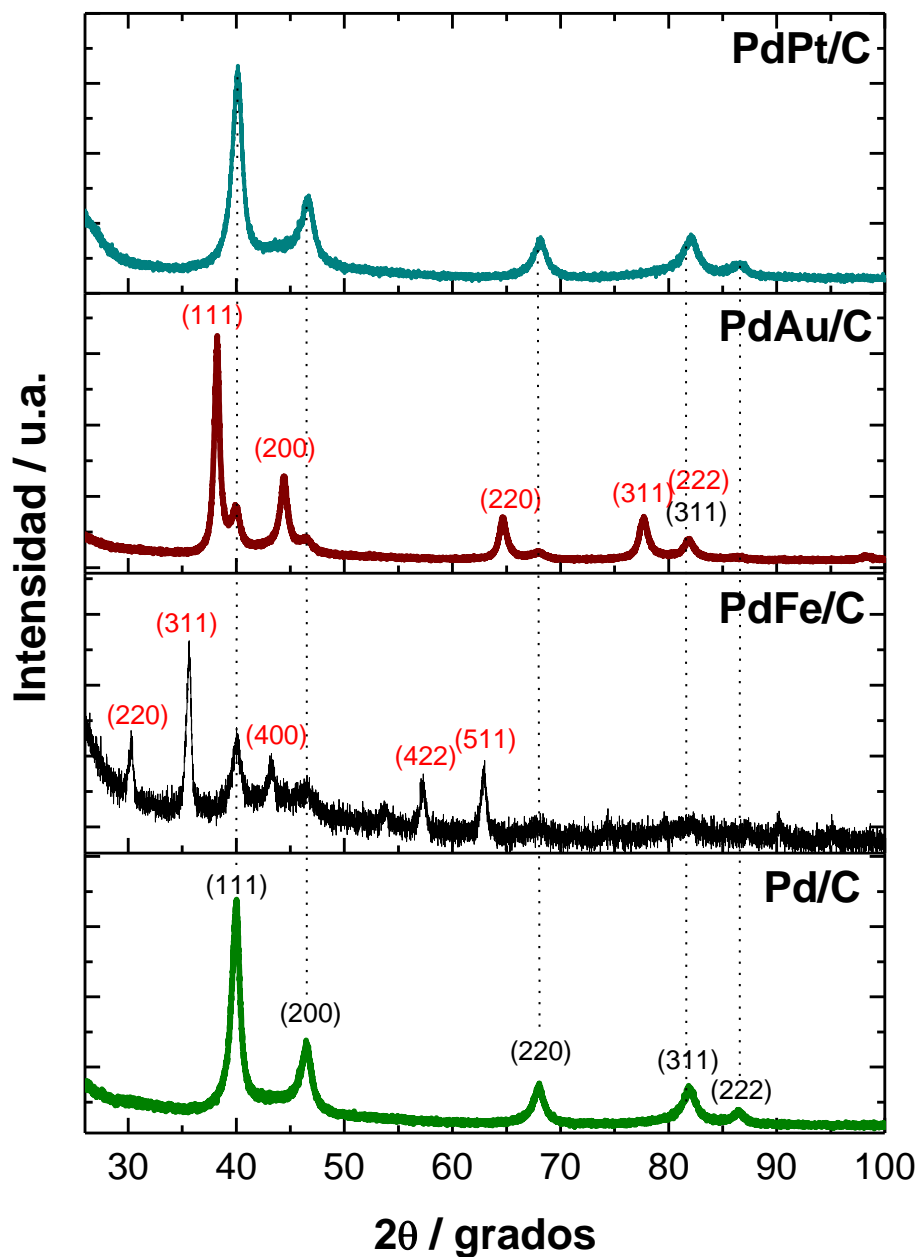


Figura 3.3. Difractogramas de rayos X de Pd/C, PdFe/C, PdAu/C y PdPt/C.

Todos estos materiales mostraron características de los planos cristalinos de los metales basados en Pd. Además, PdAu/C y PdFe/C exhibieron planos no sólo relacionados con paladio, sino también planos relacionados con oro o hierro, lo que sugiere la existencia de fases cristalinas separadas. El Pd/C mostró las reflexiones en (111), (200), (220), (311) y (222) a 40.02, 46.57, 68.03, 81.99 y 86.51 2θ grados, característicos de una estructura cubica centrada en la cara (FCC) (tarjeta JCPDS nº 5-681)[27].

El PdPt/C mostró los mismos planos cristalinos presentados por Pd/C, pero situados a 40.126, 46.63, 68.21, 82.10 y 86.57 2θ grados, características también de una estructura FCC de paladio metálico. No se observaron señales relacionadas con Pt, lo que podría estar relacionado con la concentración de Pt es lo suficientemente pequeño como para no ser observado por XRD. Estos se observan adicionalmente y se discuten a través de la fluorescencia de rayos X y el análisis termogravimétrico[28].

El PdAu/C exhibió los planos relacionados con Au (111), (200), (220), (311) y (222) a 38.28, 44.38, 64.66, 77.76 y 81.86 2θ grados, correspondiendo estas reflexiones a la estructura FCC de oro Metálico (tarjeta JCPDS nº 4-0784). Por otra parte, el PdAu/C mostró los planos (111), (200) y (220) de paladio metálico, se encontraron reflexiones a 40.06, 46.50 y 68.02 2θ grados, lo que sugiere que tanto Pd como Au del PdAu/C son encontrados en una forma cerovalente[29].

El PdFe/C mostro reflexiones asociados a compuestos de Fe y a Pd. La presencia de reflexiones (220), (311), (400), (422), (511) y (440) y su ubicación respectiva en los grados 30.35, 35.66, 43.31, 53.74, 57.26 y 62.98 2θ grados sugieren la posible formación de Fe_3O_4 (tarjeta JCPDS nº 65-3107) o $\gamma-Fe_2O_3$ (tarjeta JCPDS nº 39 - 1356)[30]. Estas dos especies tienen bandas Raman específicas, $\gamma-Fe_2O_3$ muestra tres bandas a 350, 500 y 700 cm^{-1} , mientras que Fe_3O_4 muestra sólo una banda a 667 cm^{-1} [31]. A través de la espectroscopia Raman (**Figura 3.4**) y XRD se encuentra que $\gamma-Fe_2O_3$ con una estructura de cierre cúbico cerrado es la especie de hierro que formó el electrocatalizador PdFe/C. Además, el análisis de XRD de PdFe/C exhibió las reflexiones (111), (200) y (220) situadas en 40.06,

46.49 y 67.96 2- θ grados correspondientes a la estructura FCC de Pd metálico[31].

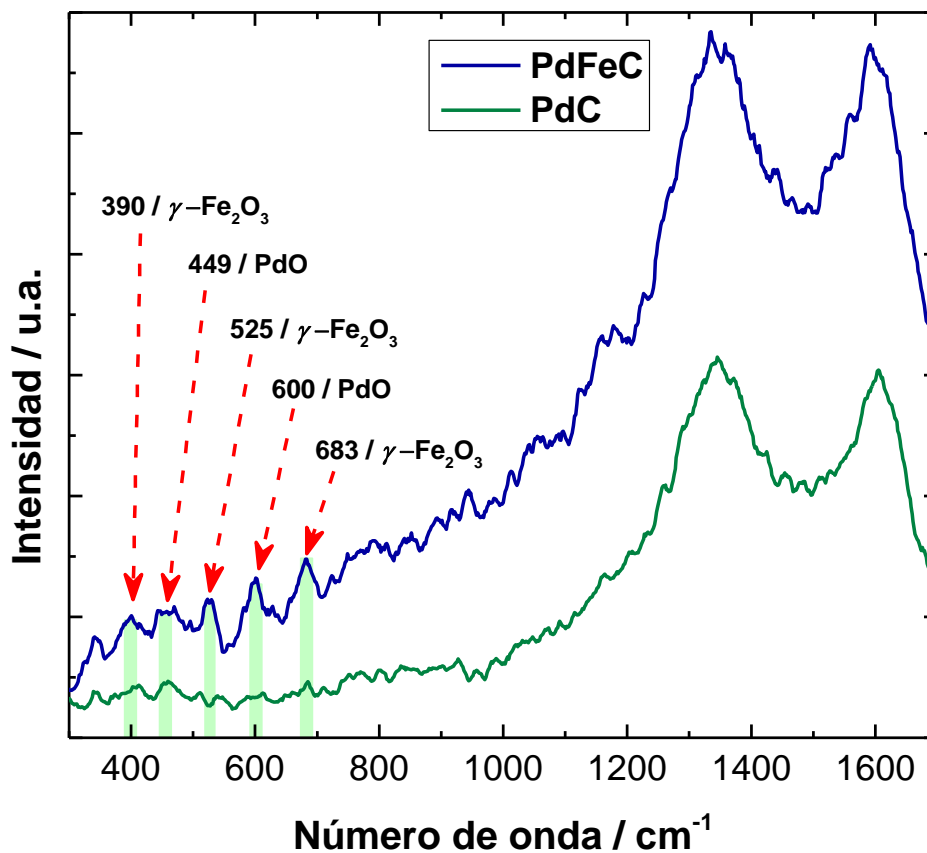


Figura 3.4. Espectros Raman de Pd/C y PdFe/C a $\lambda 638$ nm.

Se calcularon los tamaños medios de cristal de Pd/C, PdPt/C, PdAu/C y PdFe/C usando la ecuación de Scherrer aplicada a planos cristalinos seleccionados como se indica en la **Tabla 3.1**; mientras que los parámetros de la red se determinaron a través de la ley de Bragg aplicada al plano cristalino (220) para Pd/C, PdPt/C y PdAu/C y (440) para PdFe/C (**Tabla 3.1**). A partir de esta tabla, se observa que los tamaños de cristal variaron entre 8 a 17 nm, donde PdPt/C mostró el menor tamaño de cristal (7.9 nm) por lo tanto, se concluye que el uso de líquido iónico formiato de 2-hidroxiethylamonio como "todo en uno" permitió la obtención de materiales a base de Pd cristalino de tamaño relativamente pequeños.

Tabla 3.1. Resumen de los planos elegidos, tamaños de cristal y parámetros de red para Pd-M/C.

Material	XRD		
	Planos elegidos para determinar el tamaño de cristal	Tamaño promedio de cristal (nm)	Parámetro de red (Å)
Pd/C	Pd (111), Pd (200), Pd (220) y Pd (311)	8.8	3.9065
PdPt/C	Pd (111), Pd (200), Pd (220) y Pd (311)	7.9	3.8985
PdAu/C	Pd (111), Au (111), Au (200), Au(220) y Au (311)	17.3 (Pd) y 14 (Au)	4.0675 (Au)
PdFe/C	Pd (111), Fe (220), Fe (311) y Fe (440)	9.6 (Pd) y 15.9 (Fe)	4.1779 (Fe)

3.3.1.2. Análisis termo-gravimétrico, TGA

Se determinó el contenido de masa del soporte de metal mediante análisis termogravimétrico (**Figura 3.5**). Se encontraron porcentajes residuales de metal de 25.85, 24.27, 12.70 y 11.32 para Pd/C, PdAu/C, PdFe/C y PdPt / C, respectivamente. A diferencia de Pd/C y PdAu/C, PdFe/C y PdPt/C mostraron pérdidas de peso del 7.18% y del 20% antes de la descomposición del carbono de Vulcan (la caída más pronunciada entre 450-600 °C) [32].

El PdFe/C mostró una descomposición que comenzó a 208 °C, mientras que PdPt/C mostró dos caídas, una comenzando a 122 °C y la otra a 194 °C. La primera pérdida de peso puede estar relacionada con la descomposición del agua remanente que estaba fuertemente adsorbida en PdPt/C, y la segunda descomposición (observada a 208 °C para PdFe/C y a 194 °C para PdPt/C), puede asociarse a la descomposición del líquido iónico residual cuyo punto de ebullición comienza a 180 °C[32].

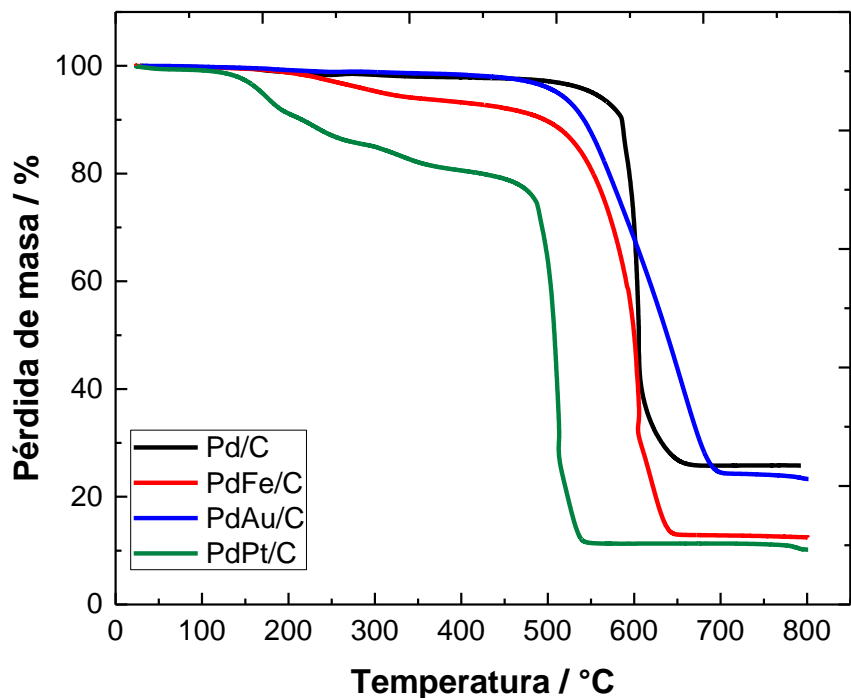


Figura 3.5. Gráficos de pérdida de peso por análisis TGA de Pd/C, PdFe/C, PdAu/C y PdPt/C.

La **Tabla 3.2** muestra las relaciones de peso entre metal/soporte que se determinaron después de corregir las pérdidas de peso de los procesos no asociados a la descomposición del carbón Vulcan®.

Tabla 3.2. Resumen de las relaciones de peso de Pd-M/C.

Material	TGA
	Relaciones de peso de Pd-M/C
Pd/C	25:75
PdPt/C	30:70
PdAu/C	25:75
PdFe/C	20:80

3.3.1.3. Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Las imágenes HR-TEM que muestran la morfología de los materiales de Pd/C, PdAu/C, PdFe/C y PdPt/C se presentan en la **Figura 3.6**. Mediante estas imágenes se demuestra que el Pd y las mezclas bimetálicas de PdFe/C, PdAu/C,

y PdPt/C se incorporaron en la matriz del carbón Vulcan®, se formaron cúmulos o clústeres (puntos claros) dispersados homogéneamente en la matriz. Además, las nanopartículas presentan una estructura semiesférica por el efecto del líquido iónico que por medios estéricos impide la formación de partículas esféricas.

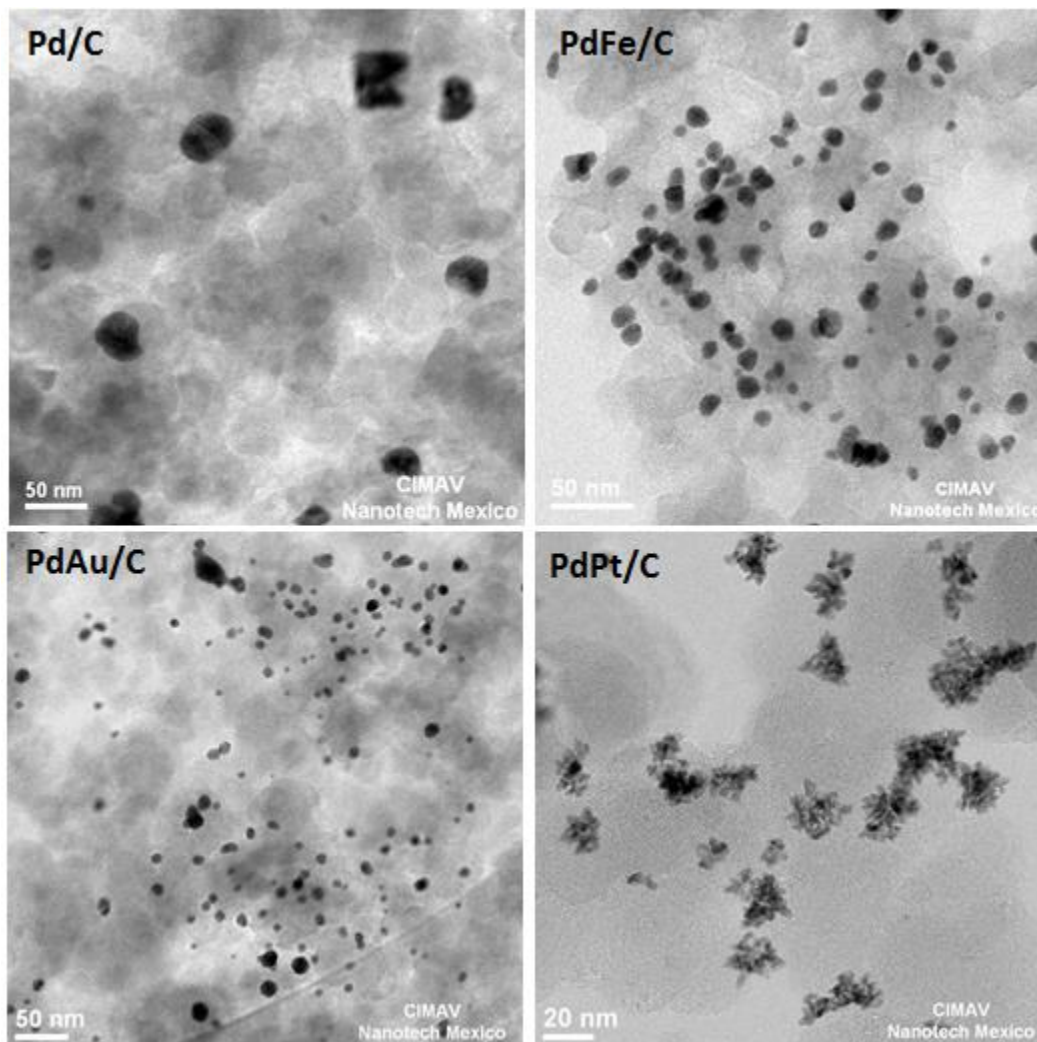


Figura 3.6. Micrografías TEM de la matriz de carbón Vulcan® y de los materiales basados en Pd-M/C.

El tamaño de las nanopartículas incorporadas/cúmulos para el Pd/C fue de 30 nm, en el caso del PdPt/C fue de un tamaño de 3 nm, el PdAu/C mostro tamaños de nanopartículas de 16 nm, mientras que para el PdFe/C fue de 14nm.

3.3.1.4. Fluorescencia de rayos X, XRF y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, EDX

La composición se investigó en términos de contenido de metal-metal y metal-soporte de masa. Los análisis de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) usados para determinar los porcentajes de masa entre metales se resumen en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.3. Resumen de los contenidos de masa para Pd-M/C.

Material	TXRF	
	Composición másica de Pd en Pd-M (%)	Composición másica de M en Pd-M (%)
Pd/C	100	-
PdPt/C	85	15
PdAu/C	40	60
PdFe/C	40	60

El PdPt/C mostró un porcentaje de masa de 85:15 dando como resultado un electrocatalizador Pd₈₅Pt₁₅. En la **Figura 3.7** se muestra el espectro XRF para el Pd/C como ejemplo representativo de los materiales basados en Pd/C donde se observó únicamente la presencia de Pd y Fe usado como estándar interno indicando que el uso del líquido iónico permite no sólo obtener materiales nanoestructurados si no también con nula presencia de remanentes de los precursores (Cl, Na y S).

Los materiales de PdAu/C y PdFe/C mostraron porcentajes de masa de 40:60 dando como resultado electrocatalizadores de Pd₄₀Au₆₀ y Pd₄₀Fe₆₀. Se espera que el contenido de metal más alto de hierro sobre paladio sea debido a que su sal precursora se añadió en una relación de masa de 2:1. En la **Figura 3.8** y **Figura 3.9** se muestran los espectros XRF del Pd/Fe/C y PdAu/C, respectivamente, observándose el mismo caso que el Pd/C.

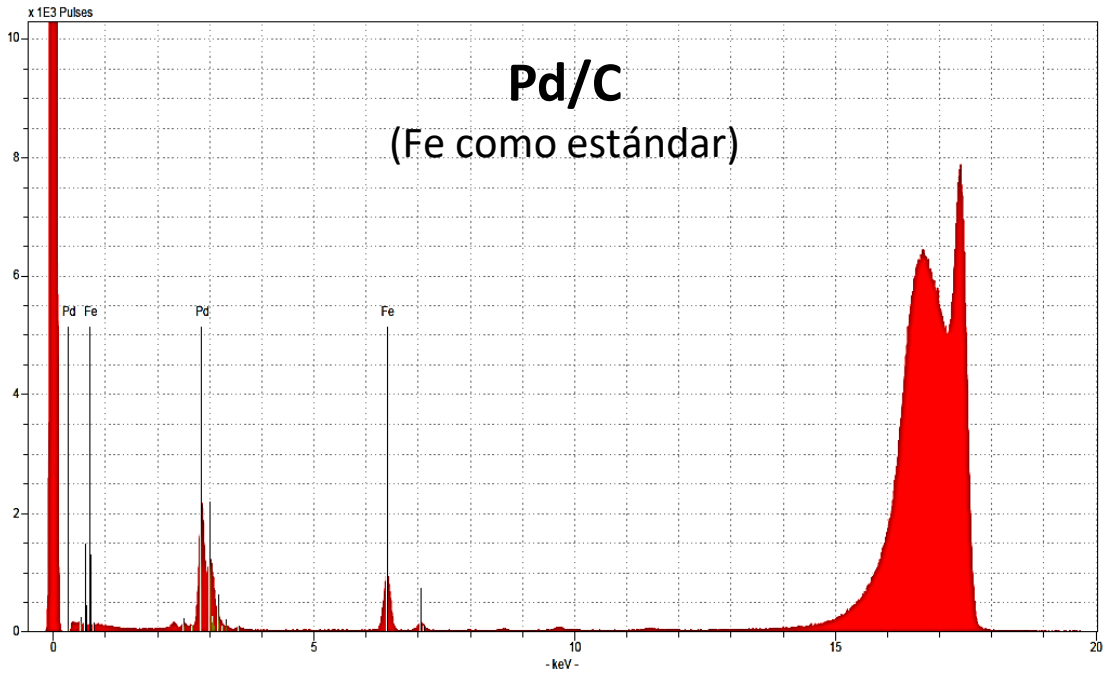


Figura 3.7. Espectro XRF del Pd/C.

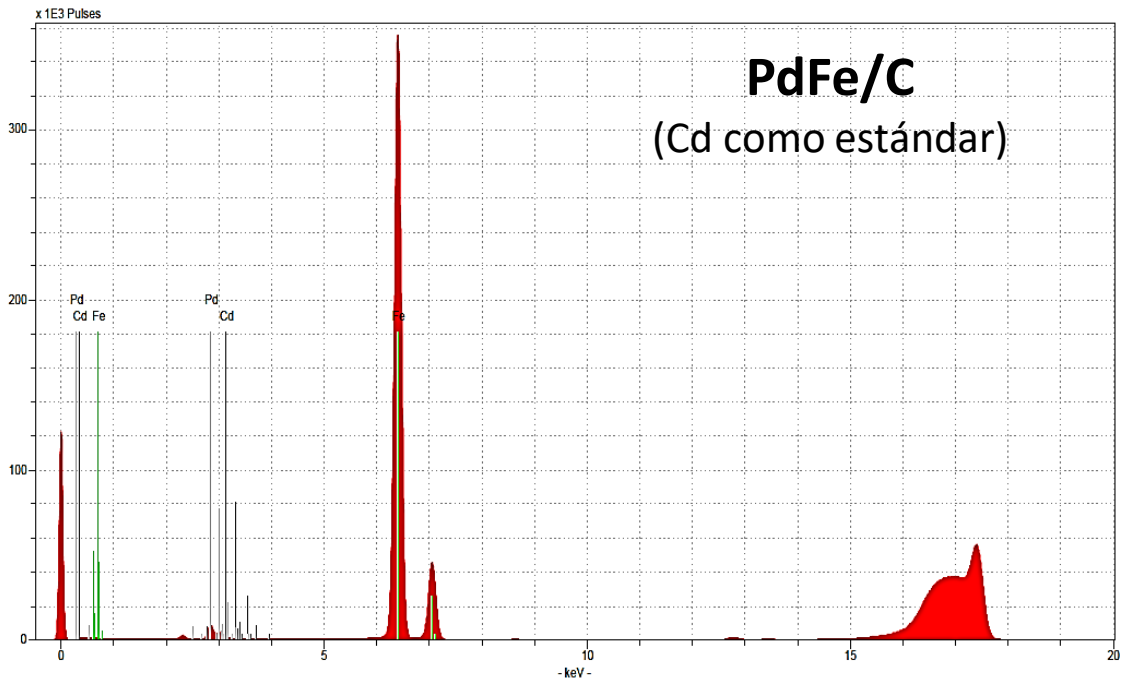


Figura 3.8. Espectro XRF del PdFe/C.

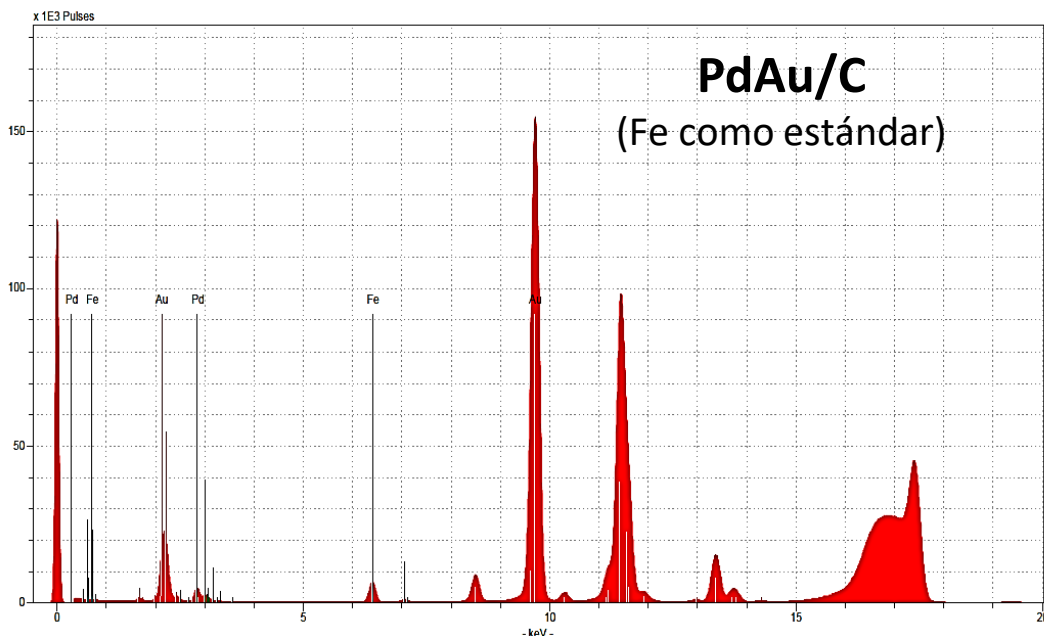
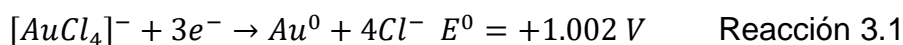
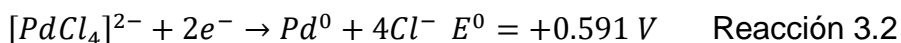


Figura 3.9. Espectro XRF del PdAu/C.

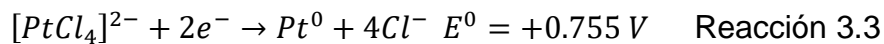
En el caso de PdAu, la reacción se llevó a cabo en una proporción de masa precursora 1:1; Sin embargo, el Au mostró una mayor masa de metal que Pd. La transición de los electrones del agente reductor a los iones metálicos está determinada por el potencial redox, donde la tasa de reducción de los cationes aumenta con el incremento en los potenciales redox[33]. La reducción de los iones de oro se produce a un mayor potencial (Reacción 3.1)[33,34]:



Que la reducción de iones de paladio (Reacción 3.2):



Por lo que el Au mostro mayor contenido de masa que el Pd en el electrocatalizador Pd₄₀Au₆₀/C. El Pt muestra un mayor potencial de reducción que el Pd, el ion $[PtCl_6]^{2-}$ se reduce al ion $[PtCl_4]^{2-}$ y entonces ocurre (Reacción 3.3):



Sin embargo, el Pt muestra un contenido de masa 5.67 veces menor que Pd en el catalizador de PdPt/C (**Figura 3.10**).

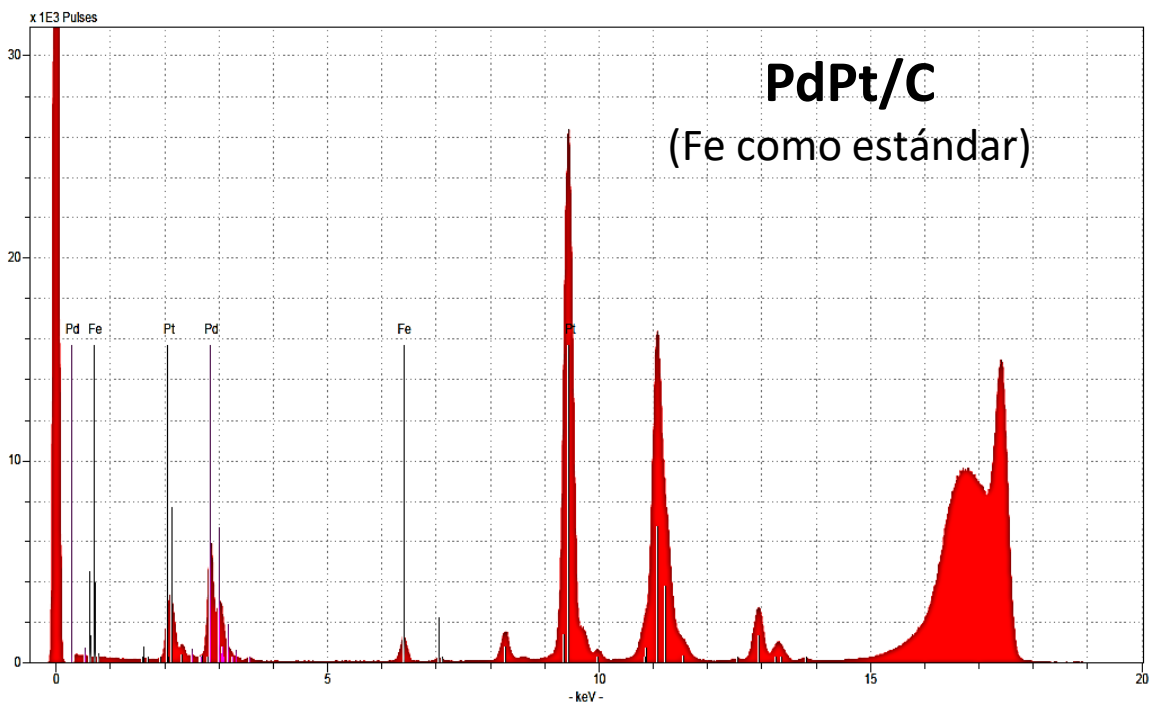


Figura 3.10. Espectro XRF de PdPt/C.

3.3.2. Evaluación electroquímica

Los voltamperogramas cíclicos de los catalizadores basados en Pd se evaluaron en medio alcalino usando KOH 0.3 M como electrolito (**Figura 3.11**). Se observó la respuesta electroquímica característica para los catalizadores Pd/C, PdFe/C y PdPt/C. Se observan tres regiones bien definidas: se observa la región de adsorción/desorción de hidrógeno en el intervalo de -0.75 a -0.4 V frente a ENH, la región capacitiva de -0.4 a -0.3 V frente a ENH y la región de formación y reducción de óxidos de Pd de -0.3 a 0.6 V frente a ENH[23,27]. Por otra parte, no se observaron picos asociados con hierro o platino en los voltamperogramas cíclicos de PdFe/C y PdPt/C, respectivamente. Además, en el caso del PdAu, la reducción de los óxidos de Pd tuvo lugar en dos potenciales diferentes asociados a la reducción de los óxidos de Pd formados en nanopartículas de Pd individuales

y en nanopartículas bimetálicas de PdAu en el rango de -0.3 a 0.6 V frente a ENH[35,36].

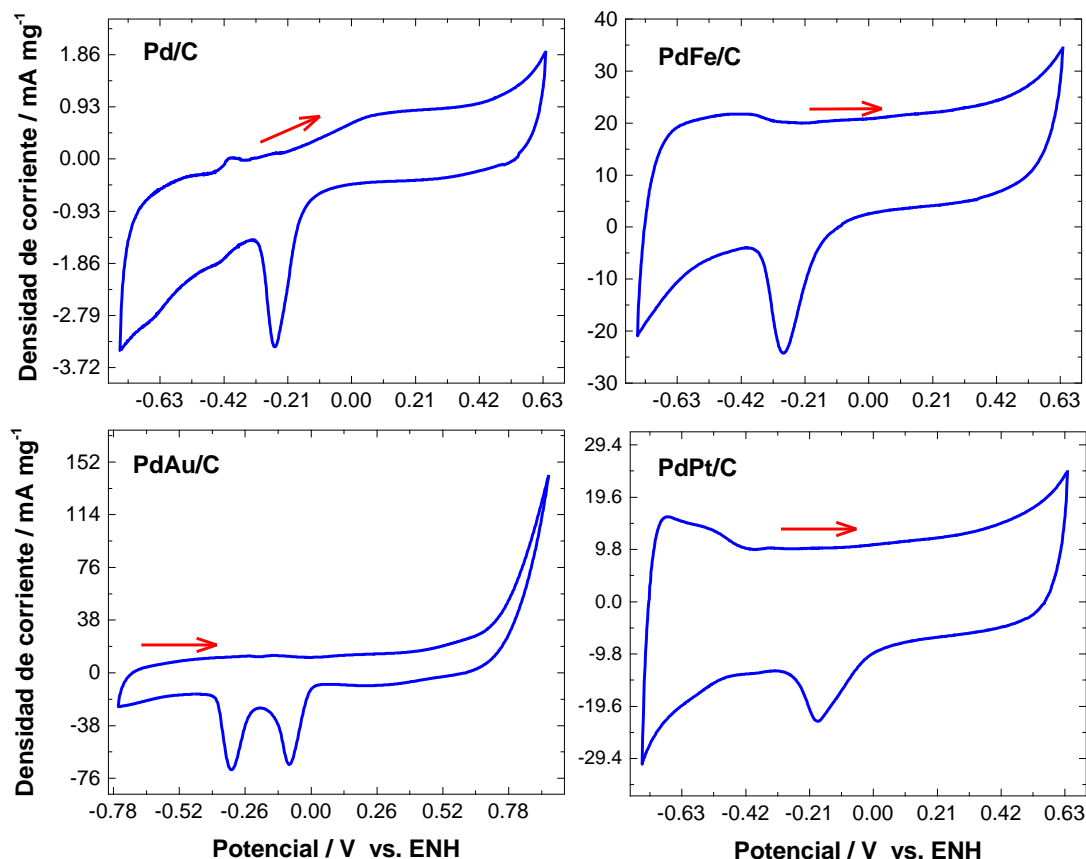


Figura 3.11. Voltamperogramas cíclicos en KOH 0.3M, velocidad de barrido: 50 mV s⁻¹.

En la **Figura 3.12** se observa la evaluación electrocatalítica a tres diferentes concentraciones de 0.5, 1 y 1.5 M de etanol en medio alcalino (KOH 0.3M). El mismo electrodo de trabajo se empleó en las tres concentraciones de etanol, mencionando que la corriente fue normalizada con respecto a la masa del Pd de los electrocatalizadores basados en Pd-M/C obtenida de los resultados de TGA y XRF. En general los materiales basados en Pd mostraron una mayor densidad de corriente a mayor concentración de etanol, el Pd/C mostro una densidad de corriente máxima de 18.1 mA mg⁻¹, el PdFe/C presentó una densidad de corriente de 75 mA mg⁻¹ pero a un potencial más positivo (0.198 v frente a ENH), el PdPt/C muestro una densidad de corriente de 169.26 mA mg⁻¹ a un potencial de 0.108 V

frente a ENH y finalmente el PdAu/C mostro la mayor densidad de corriente máxima de 331.03 mA mg⁻¹ (a un potencial de 0.169 V frente a ENH).

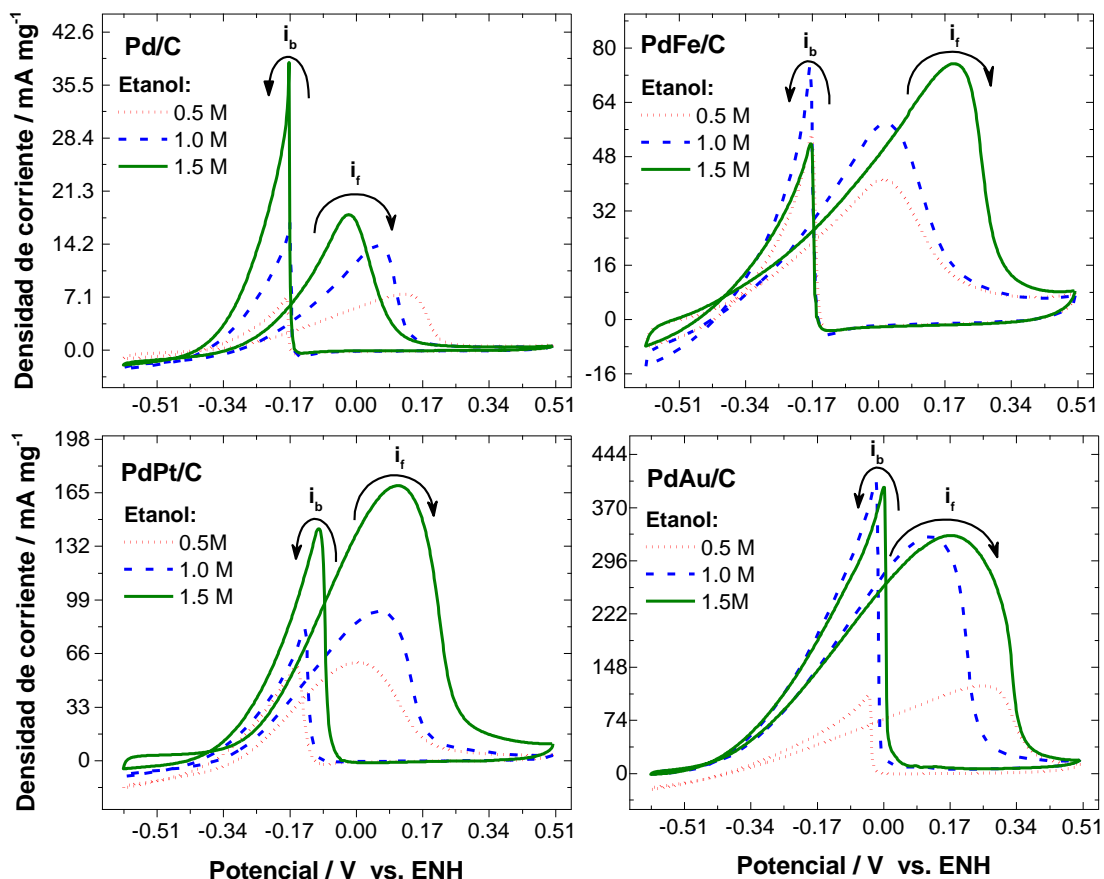


Figura 3.12. Evaluación electrocatalítica de materiales basados en Pd en la reacción de oxidación de etanol en función de la concentración, velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹.

En los voltamperogramas cíclicos de la reacción de electro-oxidación de etanol muestran un inicio de oxidación del etanol en -0.4 V frente a ENH. Todos los voltamperogramas se caracterizaron por dos picos de corriente bien definidas (**Tabla 3.4**): una en sentido anódico está relacionado con la oxidación de las especies recién quimisorbidas, derivadas de la adsorción de etanol; mientras que el pico de oxidación inversa (sentido catódico) se asocia con la eliminación de las especies carbonosas que no se oxidan completamente en el sentido anódico, es decir que es posible la conversión de CO a CO₂.

Tabla 3.4. Valores de potencial y densidad de corriente máxima de la reacción de electro-oxidación de etanol a 1.5M.

	Potencial frente a ENH (V)	Densidad de corriente (mA mg ⁻¹)	Sentido
Pd/C	-0.0201	18.1177	Anódico
	-0.172	38.4774	Catódico
PdFe/C	0.1939	75.3451	Anódico
	-0.1741	51.7435	Catódico
PdPt/C	0.1061	169.2683	Anódico
	-0.0958	142.7186	Catódico
PdAu/C	0.1697	331.0331	Anódico
	0.0018	398.3144	Catódico

3.3.3. Evaluación SERS

Los espectros Raman para el etanol y los subproductos seleccionados se presentan en la **Figura 3.13** y en la **Tabla 3.5** se muestran los números de onda de los grupos funcionales. Los espectros Raman de la superficie de los catalizadores basados en Pd, los precursores de la preparación de tintas electrocatalíticas (placa de carbón vítreo, Nafion® e isopropanol) y las soluciones empleadas se presentan en el Anexo I. En general, en los espectros SERS las vibraciones alifáticas de los enlaces C-C, C-O y C-H se detectaron en un rango de 300 a 1000 cm⁻¹ así como vibraciones de los enlaces C-H de 2700 a 3000 cm⁻¹. Durante el análisis *in-situ*, las bandas de etanol de C-H (encontradas después de 2500 cm⁻¹) predominaron sobre las bandas de los subproductos, impidiendo su detección. Por esta razón, los espectros se adquirieron a longitudes de onda de 300 a 2500 cm⁻¹. Todos los espectros SERS se trataron estadísticamente, la detección de bandas, las líneas de base y todas las bandas se filtraron/suavizaron utilizando el método polinomial de Savitzky-Golay de segundo orden[37], para ello se utilizó el Software LabSpec 6®.

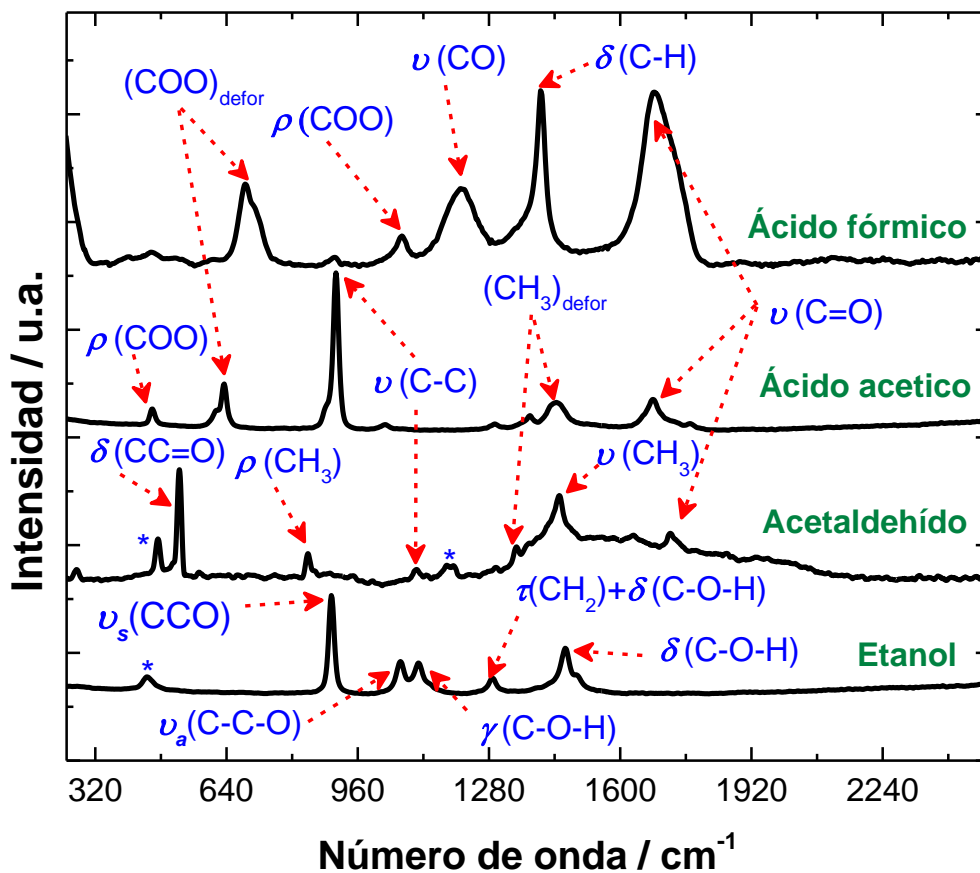


Figura 3.13. Espectros Raman del etanol y de los típicos subproductos de la reacción de electro-oxidación de etanol (*no asignado).

Tabla 3.5. Frecuencias y asignación de los grupos funcionales encontrados por Raman.

Etanol[38] (cm ⁻¹)		Ácido acético[39] (cm ⁻¹)	
897	$\nu_s(\text{C-C-O})$	460	$\rho(\text{COO})$
1066	$\nu_a(\text{C-C-O})$	635	$(\text{COO})_{\text{deformación}}$
1110	$\gamma(\text{C-O-H})$	907	$\nu(\text{C-C})$
1290	$\tau(\text{CH}_2) + \delta(\text{C-O-H})$	1445	$(\text{CH}_3)_{\text{deformación}}$
1467	$\delta(\text{C-O-H})$	1680	$\nu(\text{C=O})$
Acetaldehído[40] (cm ⁻¹)		Ácido fórmico[39,41] (cm ⁻¹)	
525	$\delta(\text{CC=O})$	689	$(\text{COO})_{\text{deformación}}$
840	$\rho(\text{CH}_3)$	1068	$\rho(\text{COO})$
1104	$\nu(\text{C-C})$	1214	$\nu(\text{C-O})$
1348	$(\text{CH}_3)_{\text{deformación}}$	1407	$\delta(\text{CH})$
1452	$\nu(\text{CH}_3)$	1685	$\nu(\text{C=O})$
1723	$\nu(\text{C=O})$		

La oxidación se llevó a cabo empleando electrocatalizadores basados en Pd, para los estudios *in-situ* se utilizó una ventana de potencial de -0.8 a 0.8 V frente ENH con una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} por cuatro ciclos. Los espectros se registraron cada 60 mV, pero por simplicidad, sólo se seleccionaron cuatro potenciales por ciclo a partir del voltamperograma *in-situ*.

3.3.3.1. Electro-oxidación de etanol en Pd/C seguida por SERS

En la **Figura 3.14** se muestra el voltamperograma cíclico *in-situ* de la reacción de electro-oxidación de etanol en medio alcalino en Pd/C, en donde se observa que al empezar la reacción en el potencial de circuito abierto existen moléculas de etanol adsorbidas sobre la superficie, después cuando empieza a dirigirse la reacción en sentido catódico (sentido de regreso) el electrocatalizador desorbe estas moléculas produciendo un pico intenso de 12 mA mg^{-1} , esto se corrobora al obtener el espectro SERS en ese punto (se muestra en el ANEXO 1).

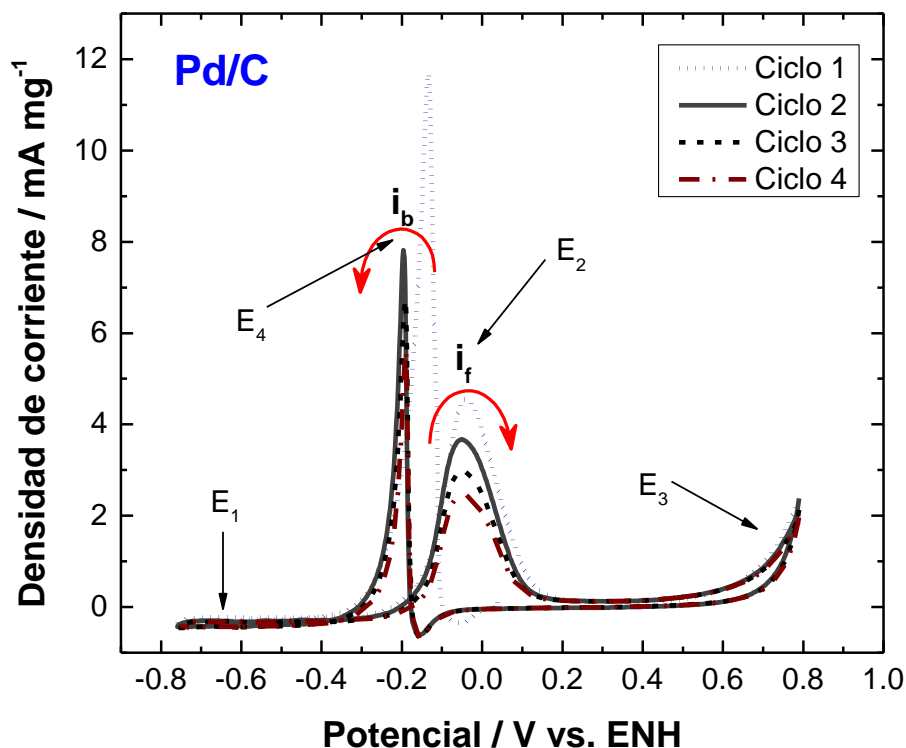


Figura 3.14. Voltamperograma cíclico de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3M. Velocidad de barrido: 1 mV s^{-1} .

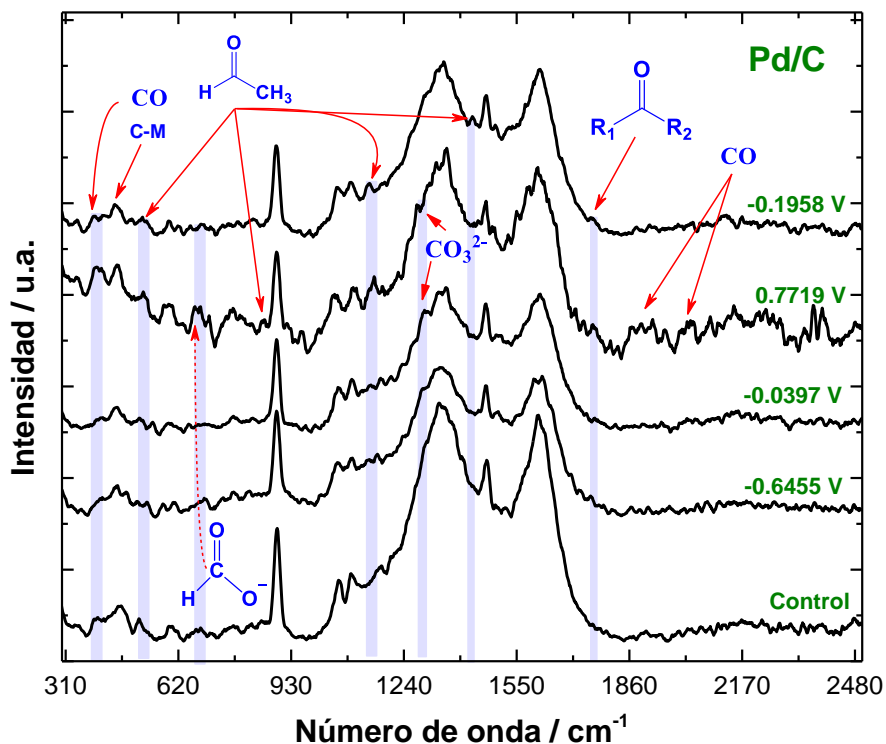


Figura 3.15. Espectros SERS obtenidos a $\lambda 638$ nm de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3 M en Pd/C.

En el espectro control SERS del Pd/C (**Figura 3.15**) se observan las bandas características del etanol a 891, 1062, 1100, 1176 y 1467 cm^{-1} , que corresponden a la vibración de los grupos funcionales de $\nu_s(\text{C-C-O})$, $\nu_a(\text{C-C-O})$, $\gamma(\text{C-O-H})$ y $\tau(\text{CH}_2) + \delta(\text{C-O-H})$, respectivamente[38,42]; se presenta una banda adicional a 461 cm^{-1} que corresponde a la absorción del C_1 sobre el metal Pd, las bandas del soporte se presentan a 1342 y 1611 cm^{-1} que corresponden a la banda G y D[38], respectivamente. En el potencial no farádico (-0.6455 V frente ENH) además de las bandas características del etanol y del soporte aparece una señal a 1496 cm^{-1} que se puede asociar a la adsorción de enlaces $\delta(\text{C-O-H})$ del etanol sobre el metal. En el potencial de oxidación (-0.0397 V frente ENH) se presenta una banda a 411 cm^{-1} que se relaciona con la adsorción de CO sobre la superficie del metal, otras bandas a 513 y 1167 cm^{-1} se asignan a vibraciones de $\delta(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C-C})$ del acetaldehído, el CO_3^{2-} se aprecia a 1304 cm^{-1} y finalmente una banda a 1766 cm^{-1} relacionado con $\nu(\text{C=O})$ de los subproductos[42]. En el potencial más positivo

(0.7719 V frente ENH) las bandas a 521, 856, y 1158 cm^{-1} pertenecen al acetaldehído, a 673 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de (COO^-) deformación del formiato, solo se aprecia una banda del carbonato a 1340 cm^{-1} lo que sugiere una oxidación más completa del etanol, la presencia de vibraciones de grupos $\nu(\text{C}=\text{O})$ se confirma a 1731 y 1761 cm^{-1} , y la presencia de CO sobre la superficie se presenta a 1923 y 2019 cm^{-1} . Finalmente en el potencial de regreso (-0.1958 V frente a ENH) se observan las especies desorbidas por la superficie del Pd/C a 521, 656, 687, 1146, 1428 y 1755 cm^{-1} .

Como se observa en el voltamperograma cíclico (**Figura 3.14**) la reacción se siguió por 4 ciclos para ver las especies que quedan adsorbidas sobre la superficie del Pd/C, en la **Figura 3.16** se muestran los espectros SERS en el potencial no Farádico ($E = -0.65$ V frente a ENH). En el ciclo 4 se muestra que el acetaldehído es la especie que queda mayormente adsorbida sobre la superficie del metal, además del CO que confirma la baja tolerancia al envenenamiento (en la **Figura 3.14** se observa una mayor intensidad del pico de regreso en comparación al de ida, lo cual se relaciona con la formación de CO confirmándose por SERS).

Durante el análisis SERS se observa que el acetaldehído es la especie que aparece mayormente durante la oxidación de etanol. Vale la pena señalar que las mencionadas vías C_1 y C_2 se usan a menudo para dar cuenta de la reacción de electro-oxidación de etanol en electrodos de Pd y Pt, siendo la vía C_2 la predominante[18,43]. Lai *et al.*[44,45] propone que el acetaldehído es el intermedio clave que puede difundirse en la solución o permanecer cerca de la superficie del electrodo para su posterior conversión en ácido acético sobre el Pt. Por otro lado, Christensen *et al.*[46] determino que el $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{O-Pt}$ aparece en 1274 cm^{-1} , esta especie fue un intermediario clave en la ruta de acceso directo al acetato sobre el electrodo de Pt. En contraste, en el electrodo Pd, no se ha detectado ninguna otra especie de C_2 adsorbida distinta del acetilo y acetato[42], en el presente trabajo se logró determinar especies de acetaldehído sobre la superficie, que dan paso al acetato para después oxidarse al formiato.

Cabe mencionarse que en la bibliografía de estudios *in-situ* IR no se han identificado claramente bandas de IR para CH_x , debido a la restricción de la regla

de selección de superficie y a la superposición de bandas de etanol[47]. Sólo los estiramientos del enlace Pt-C se han determinado a $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$ por espectroscopia de Raman de superficie mejorada y también se han asignado las especies adsorbidas de CH_x especies[48], lo que hace que tenga una ventaja esta técnica SRRS, ya que desafortunadamente, un número de onda tan bajo no puede ser accesible con espectroscopia electroquímica IR.

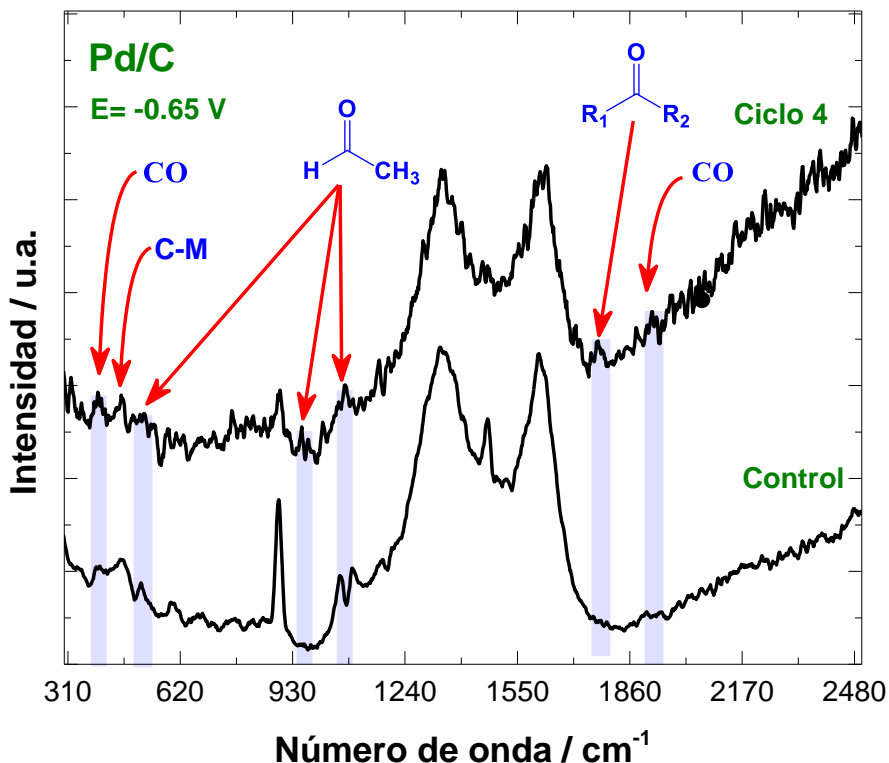


Figura 3.16. Espectros SERS del control y ciclo 4 obtenidos a $\lambda 638 \text{ nm}$ de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3 M en Pd/C.

3.3.3.2. Electro-oxidación de etanol en PdFe/C seguida por SERS

En la **Figura 3.17** se muestra el voltamperograma cíclico *in-situ* y los espectros SERS de la reacción de electro-oxidación de etanol en medio alcalino en PdFe/C del ciclo 1 en sentido anódico y el ciclo 2 en sentido catódico. En el voltamperograma cíclico se observa el mismo comportamiento que en el Pd/C produciéndose un pico intenso de regreso en comparación al de ida (55 mA mg^{-1}) que está relacionado con la desorción del etanol de la superficie del

electrocatalizador, esto se corrobora al obtener el espectro SERS en ese punto (se muestra en el ANEXO 1).

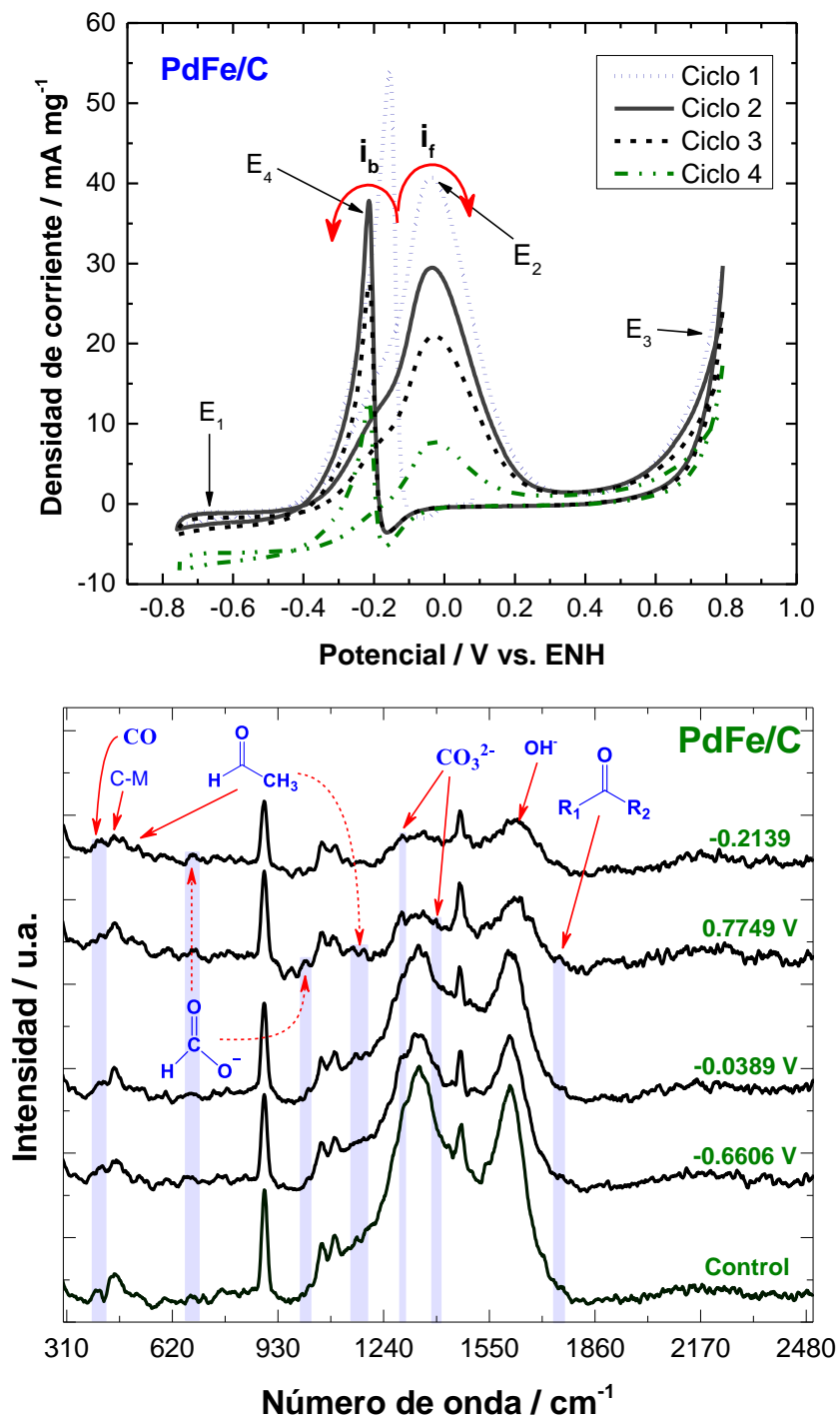


Figura 3.17. Voltamperograma cíclico de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3M. Velocidad de barrido: 1 mV s⁻¹; y espectros SERS obtenidos a λ638 nm de la reacción de electro-oxidación de etanol en PdFe/C.

En el espectro control SERS del PdFe/C se observan las bandas características del etanol adsorbidos sobre la superficie del catalizador, la banda a 401 cm^{-1} relacionada con el enlace C_1-M se encuentra desplazada hacia a frecuencias más bajas por el efecto del segundo metal. En el potencial de adsorción (-0.6606 V frente ENH) en el espectro SERS se aprecian las mismas bandas que en el espectro control. En potencial de oxidación (-0.0389 V frente ENH) la señal de 417 cm^{-1} se relaciona con la adsorción de CO sobre el metal, se aprecia también que el etanol se adsorbe más que en los potenciales anteriores ya que la señal de 451 cm^{-1} (C_1-M) se intensifica, la formación de acetaldehído se confirma en 525 y 1160 cm^{-1} , así como la producción de formiato a 675 cm^{-1} , no se aprecian bandas relacionadas con la producción de carbonatos. En el potencial más positivo (0.7749 V frente ENH) no se aprecian bandas de la adsorción de CO sobre la superficie del metal, lo cual indica que es más tolerante al envenenamiento por CO, la formación de acetaldehído se confirma en 501 , 1147 y 1182 cm^{-1} , otras bandas del formiato aparecen a 683 y 1013 cm^{-1} , el etanol se oxida completamente ya que se observan bandas del CO_3^{2-} a 1293 y 1420 cm^{-1} , además de que genera burbujas ocasionando que la banda D y G del soporte se ven disminuidas en el espectro SERS y se aprecie la banda del OH^- a 1640 cm^{-1} , y las vibraciones de los grupos $\nu(C=O)$ de los subproductos se observa a 1753 cm^{-1} . Finalmente en el potencial de regreso (-0.2139 V frente ENH) vuelve a aparecer el CO adsorbido sobre el metal a 408 cm^{-1} , el acetaldehído aparece a 517 , 1131 y 1172 cm^{-1} y el formiato a 681 y 990 cm^{-1} , el CO_3^{2-} aparece a 1296 y 1393 cm^{-1} y la banda del agua a 1628 cm^{-1} [38-41]. Con estos datos se sugiere que el PdFe/C es más tolerante al envenenamiento por CO ya que no se aprecian bandas significativas durante el análisis después de los 1800 cm^{-1} que es la región donde aparece este grupo, sin embargo, la reacción también sigue la ruta del acetaldehído.

Al igual que en el Pd/C se realizó un análisis por ciclo para determinar las especies que quedan fuertemente adsorbidas en la superficie, en el espectro SERS del ciclo 4 mostrado en la **Figura 3.18** se observa que el acetaldehído y el formiato quedan fuertemente unidos a la superficie del catalizador, además de que

la monocapa del etanol adsorbido sobre la superficie se ve casi completamente extinta.

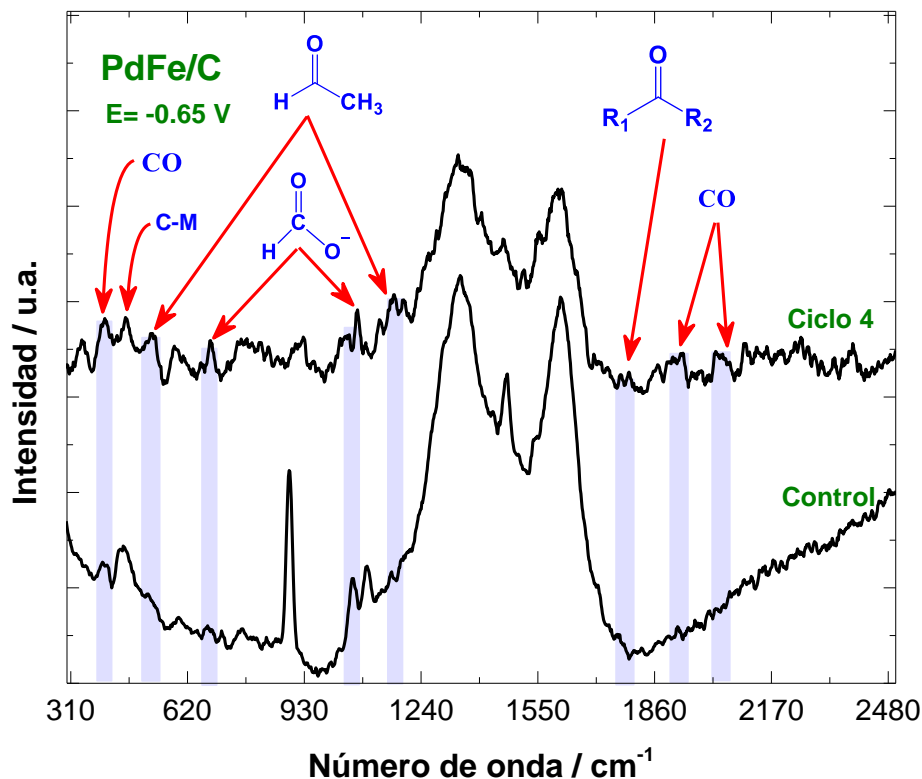


Figura 3.18. Espectros SERS del control y ciclo 4 obtenidos a $\lambda 638$ nm de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3 M en PdFe/C.

3.3.3.3. Electro-oxidación de etanol en PdPt/C seguida por SERS

En la **Figura 3.19** se muestra el voltamperograma cíclico *in-situ* y los espectros SERS del ciclo 1 en sentido anódico y el ciclo 2 en sentido catódico de la reacción de electro-oxidación de etanol en medio alcalino en PdPt/C. En el espectro control del PdPt/C se observan las bandas características del etanol adsorbidos sobre la superficie del catalizador, la banda a 455 cm^{-1} relacionada con el enlace $\text{C}_1\text{-M}$ se encuentra dentro del mismo rango que el Pd/C.

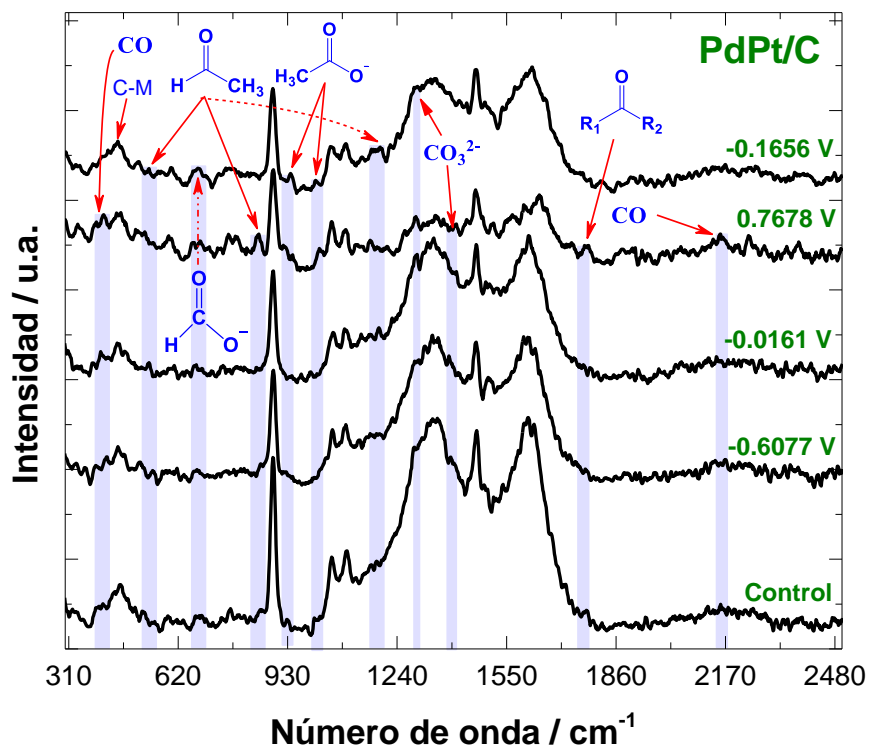
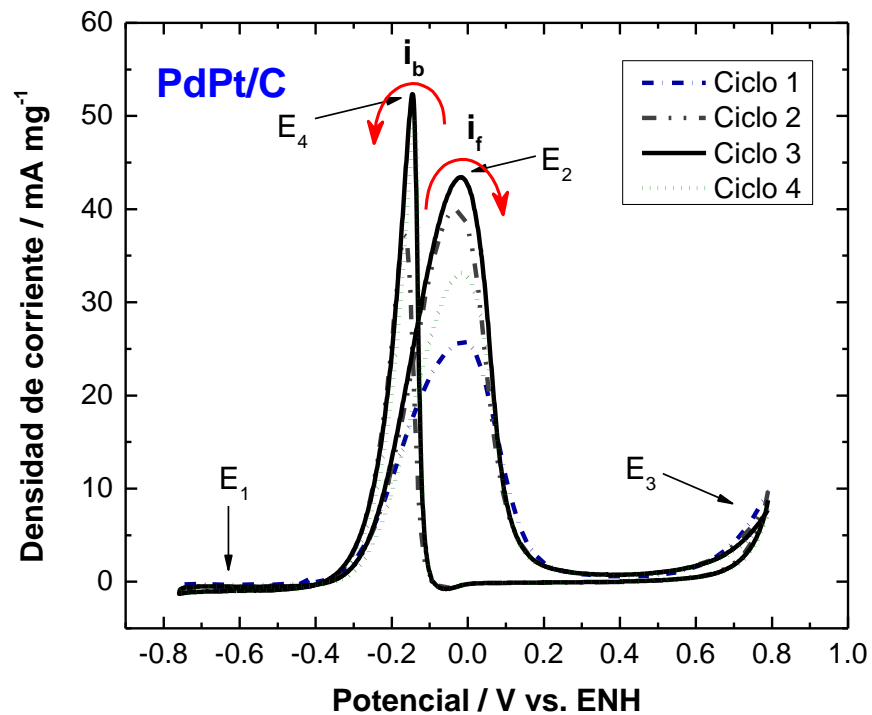


Figura 3.19. Voltamperograma cíclico de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3M. Velocidad de barrido: 1 mV s^{-1} ; y espectros SERS obtenidos a $\lambda 638 \text{ nm}$ de la reacción de electro-oxidación de etanol en PdPt/C.

En el potencial de adsorción (-0.6077 V frente ENH) se observan dos bandas adicionales del etanol adsorbido en la superficie a 1189 y 1501 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de $\nu(\text{C-C})$ y $\nu(\text{CH}_3)$, respectivamente, lo que indica que el etanol se absorbe más fuertemente en PdPt/C que en Pd/C y PdFe/C. En el potencial de oxidación (-0.0161 V frente ENH) la banda de CO_{ads} se observa en 409 cm^{-1} , el acetaldehído aparece a 534, 1165 y 1190 cm^{-1} , el etanol se oxida hasta carbonato ya que se presentan bandas de CO_3^{2-} en 1295 cm^{-1} , así como bandas de formiato a 671 cm^{-1} , y las vibraciones de los grupos $\nu(\text{C=O})$ de los subproductos de oxidación se confirma en bandas a 1787 cm^{-1} . En el potencial más positivo (0.7678 V frente ENH) el acetaldehído es la especie predominante en el espectro SERS se observan bandas a 508, 595, 848 y 1167 cm^{-1} , también se observan bandas de acetato a 940 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de $\nu(\text{C-C})$, señales de 679 cm^{-1} se asignan al formiato, el CO_3^{2-} aparece a 1295 y 1395 cm^{-1} , las bandas G y D del soporte no se observan en el espectro, se aprecia la banda del OH^- a 1643 cm^{-1} , las vibraciones $\nu(\text{C=O})$ de los subproductos aparecen a 1731 y 1777 cm^{-1} , finalmente el CO aparece a 2158 cm^{-1} [38-41]. En el potencial del pico de regreso (-0.1656 V frente ENH) no se observa la banda de CO_{ads} a frecuencias bajas, el formiato y el acetato son las especies predominantes en este espectro SERS, las bandas G y D del soporte aparecen de nuevo a 1344 y 1621 cm^{-1} , respectivamente, tampoco se observan CO a frecuencias altas. En la superficie de PdPt/C se logró detectar al acetato que es un intermediario clave en la reacción de electro-oxidación de etanol hasta llegar a carbonato.

Se realizó un análisis por ciclo para determinar las especies que quedan fuertemente adsorbidas en la superficie del PdPt/C como se muestra en la **Figura 3.20**. En el espectro SERS del ciclo 4 se observa que el formiato y el acetaldehído son las especies predominantes que quedan fuertemente adsorbidos sobre la superficie del catalizador, además, también se logra detectar bandas de carbonato.

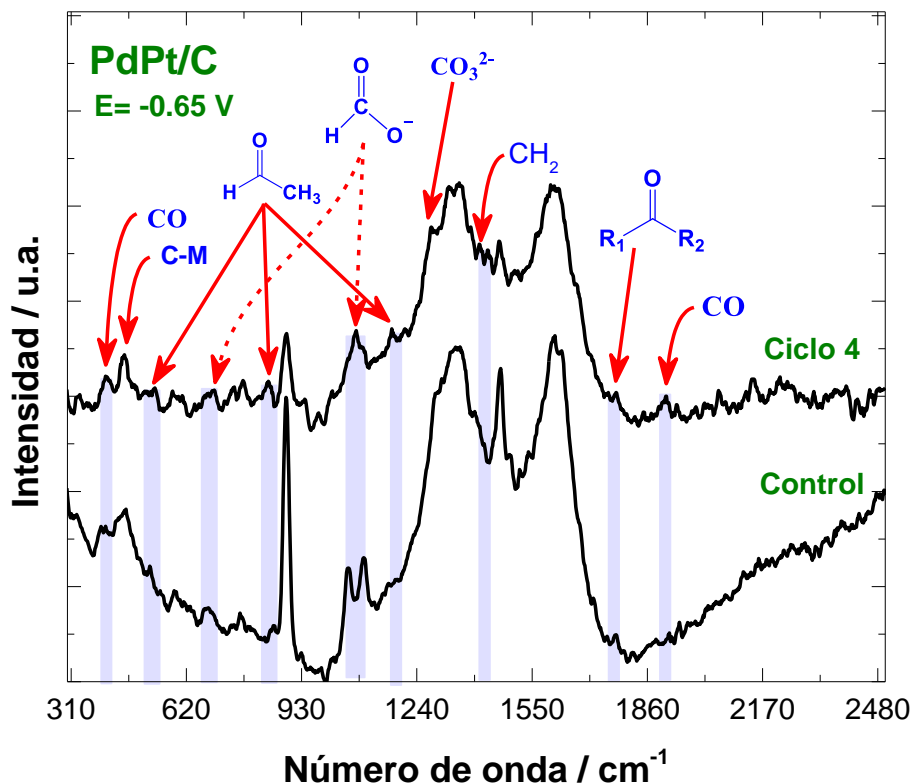


Figura 3.20. Espectros SERS del control y ciclo 4 obtenidos a $\lambda 638$ nm de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3 M en PdPt/C.

3.3.3.4. Electro-oxidación de etanol en PdAu/C seguida por SERS

En la **Figura 3.21** se muestra el voltamperograma cíclico *in-situ* y los espectros SERS del ciclo 1 en sentido anódico y el ciclo 2 en sentido catódico de la reacción de electro-oxidación de etanol en medio alcalino en PdAu/C. En el espectro control del PdAu/C se observan las bandas características del etanol adsorbidos sobre la superficie del catalizador, la banda a 453 cm^{-1} se relacionada con el enlace $\text{C}_1\text{-M}$. En el potencial de adsorción (-0.6553 V frente ENH) se observan nuevas bandas a 1097 y 1160 cm^{-1} que se pueden asociar a vibraciones de enlaces $\nu(\text{C-O-H})$ del etanol. En el potencial de oxidación (0.0463 V frente ENH) se observa a 407 cm^{-1} el CO_{ads} , también la presencia de acetaldehído se confirma en frecuencias de 1144 y 1176 cm^{-1} , se observa la producción de CO_3^{2-} a 1394 cm^{-1} , no se observa CO a frecuencias altas.

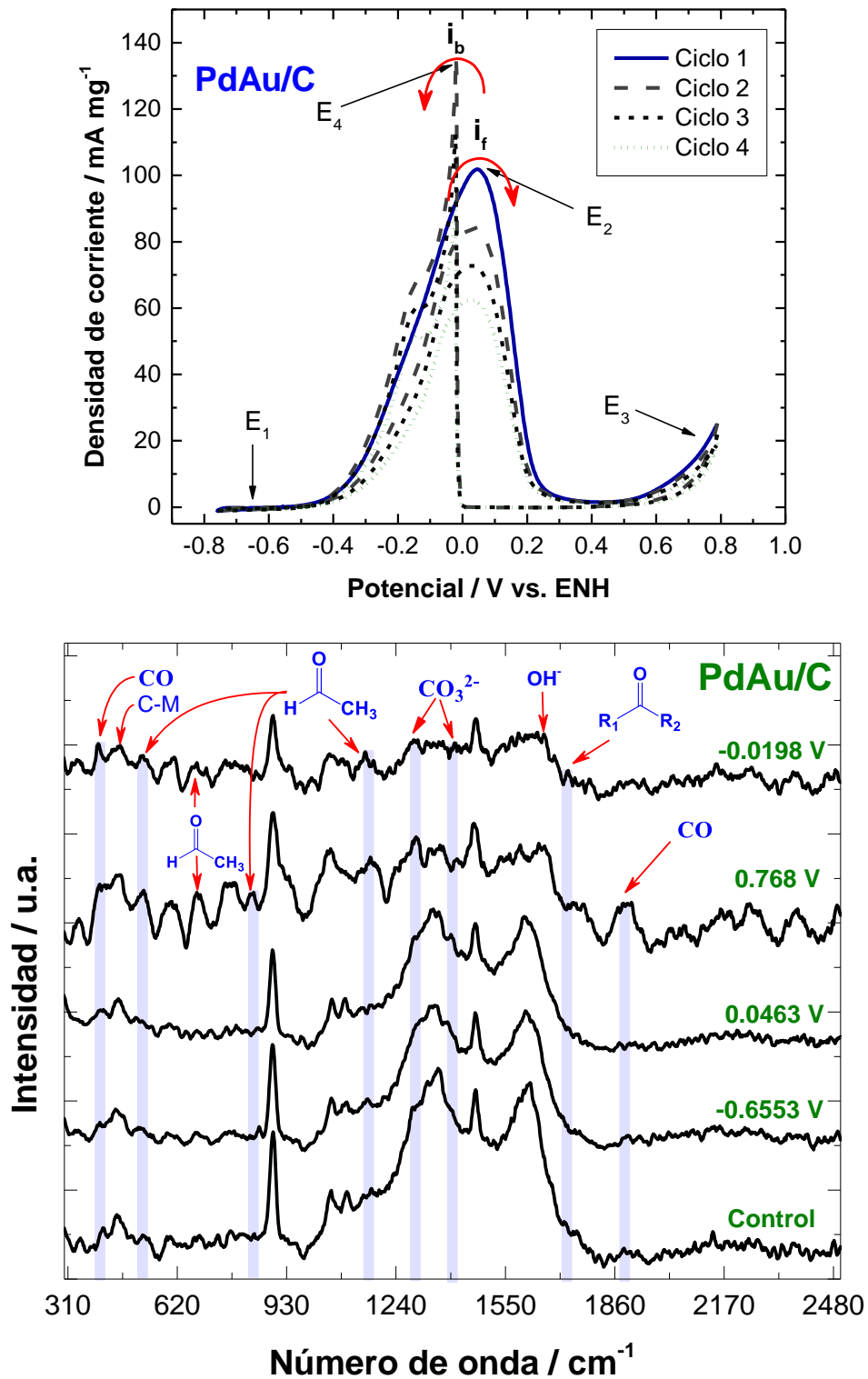


Figura 3.21. Voltamperograma cíclico de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en KOH 0.3M. Velocidad de barrido: 1 mV s⁻¹; y espectros SERS obtenidos a λ 638 nm de la reacción de electro-oxidación de etanol en PdAu/C.

En el potencial más positivo (0.768 V frente ENH) aparecen dos bandas asociadas al CO_{ads} a 341 y 413 cm^{-1} que puede ser por la presencia en el material de Pd aleado con Au y Pd monometálico, también se encontraron señales a 521 , 833 y 1169 cm^{-1} corresponden al acetaldehído, la banda de 679 cm^{-1} se asigna al formiato, las bandas D y G del soporte no se aprecian por la formación de burbujas, la oxidación de etanol se llevó hasta CO_3^{2-} ya que se encuentran señales a 1297 y 1366 cm^{-1} , las bandas a 1744 y 1770 cm^{-1} se asocian a grupos $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los subproductos, y se exhibe una banda a 1893 cm^{-1} que corresponde al CO. En el potencial de barrido de regreso (-0.0198 V frente ENH) se observa señales a 337 y 401 cm^{-1} relacionadas con la desorción de CO_{ads} , el acetaldehído y formiato son las especies predominantes en este espectro, se siguen apreciando señales del CO_3^{2-} , y no se exhiben bandas a frecuencias altas del CO y tampoco de las bandas D y G del soporte[38-41].

En la **Figura 3.22** se muestra los espectros SERS control y del ciclo 4 en el potencial de adsorción (-0.65 V frente ENH) de la reacción de electro-oxidación de etanol en PdAu/C.

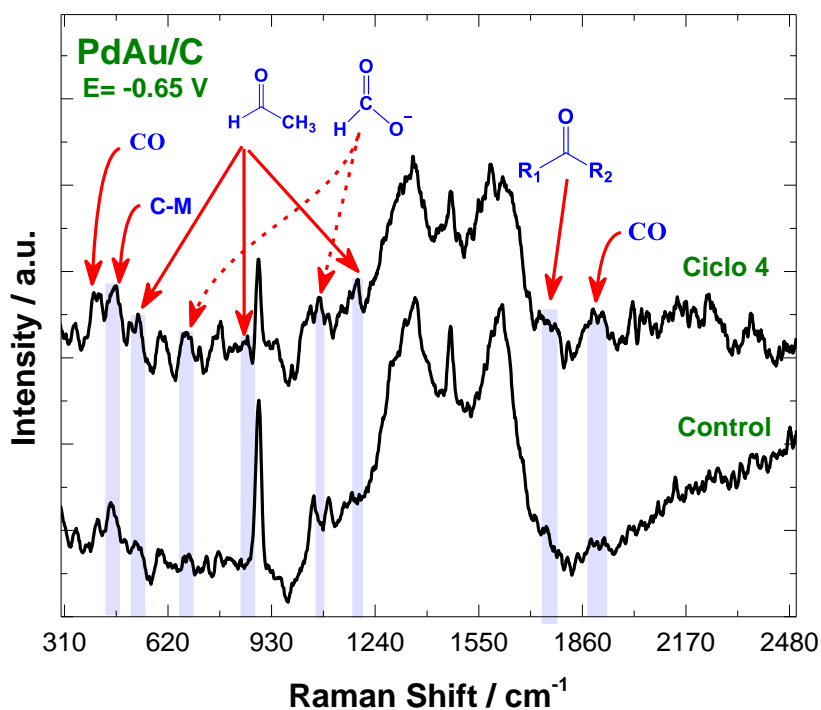


Figura 3.22. Espectros SERS del control y ciclo 4 obtenidos a $\lambda 638 \text{ nm}$ de la reacción de electro-oxidación de etanol al 1 M en $\text{KOH } 0.3 \text{ M}$ en PdAu/C.

Al igual que en los otros catalizadores basados en Pd el acetaldehído y formiato son las especies que quedan fuertemente adsorbidas sobre la superficie, también se aprecian bandas de CO_{ads} a frecuencias bajas y altas. En la superficie del PdAu/C se detectó por SERS al acetato como intermediario clave de la reacción de electro-oxidación de etanol.

3.3.3.5. Propuesta de ruta de oxidación del etanol

La combinación de voltamperometría cíclica *in-situ* y espectroscopia Raman permitió la propuesta de una posible vía a través de la cual los nanocatalizadores oxidan el etanol (**Figura 3.23**). El Pd/C y PdFe/C siguió una vía del acetaldehído como intermediario clave para después formar el formiato hasta su completa oxidación a carbonato, mientras que en el análisis SERS en PdPt/C y PdAu/C se determinó que el acetato como intermediario clave hasta su completa oxidación a carbonato, extrayendo más cantidad de electrones por moléculas de etanol.

En la **Tabla 3.6** se muestra el resumen de las bandas encontradas en el estudio SERS de la reacción de electro-oxidación de etanol en Pd/C y Pd-M/C, en donde:

ν = estrechamiento.

τ =giro.

δ = tijereteo.

ρ = balanceo.

ν_s = estrechamiento simétrico.

ν_a = estrechamiento asimétrico.

γ = aleteo.

Tabla 3.6. Resumen de las vibraciones de las bandas encontradas para Pd y Pd-M/C.

Pd/C	PdFe/C	PdPt/C	PdAu/C	Asignación
Número de onda / cm⁻¹				
411, 401, 394	417, 408	409, 411	407, 341, 413, 337	CO-M
461, 449, 411, 401	451, 455, 453	455, 453, 449, 451	453, 449, 455	M-C banda de absorción
513, 521	525, 517	534, 508, 595, 571	521, 527, 523	δ(CC=O) del acetaldehído
673,687	675, 683, 681	671, 679, 675	679, 671	(COO) _{deformación} del formiato
856	NA	848	833, 8484	ρ(CH ₃)
891, 892, 890	892, 890, 889	890, 888	892, 894	ν _s (C-C-O) del etanol
959	NA	937	974	ν(C-C) acetato
1051	1013, 990	1015	NA	ρ(COO) del formiato
1062, 1060, 1051	1062, 1060, 1064	1059, 1060, 1057,	1057, 1059, 1060, 1053, 1057	ν _a (C-C-O) del etanol
1100, 1096, 1099, 1104, 1095	1099, 1097, 1095, 1096	1099, 1095, 1097, 1093,	1102, 1097, 1084	γ(C-O-H) del etanol
1099, 1151, 1180, 1104, 1158, 1146	1160, 1147, 1182, 1131, 1172	1165, 1190, 1167, 1146, 1189	1144, 1176, 1169, 1153	ν(C-C) acetaldehído
1303, 1340,	1293, 1420, 1296, 1393	1295, 1403	1394, 1366, 1415, 1293	CO ₃ ²⁻
1342, 1340, 1353, 1356, 1347	1344, 1337, 1342, 1358, 1357	1349, 1345, 1344, 1351, 1344	1359, 1349, 1346,	D-Banda del carbón
1428	NA	NA	NA	ν(CH ₃)
1467, 1465, 1466, 1464	1466, 1464, 1465	1464, 1466	1466, 1468, 1464, 1468	δ(C-O-H) del etanol
1611, 1618, 1615, 1610, 1613	1612, 1610, 1608	1608, 1607, 1615, 1605, 1621	1617, 1610, 1607	G-Banda del carbón
NA	1627, 1628,	1643	1651, 1658	δ (H ₂ O) del agua
1766, 1731, 1761, 1755	1753, 1747	1787, 1731, 1777	1750, 1744, 1770, 1728, 1790	ν (C=O) de aldehídos y carboxilatos
1923, 2019	NA	2158, 1819	1874, 1893, 1901, 2179, 2150	CO

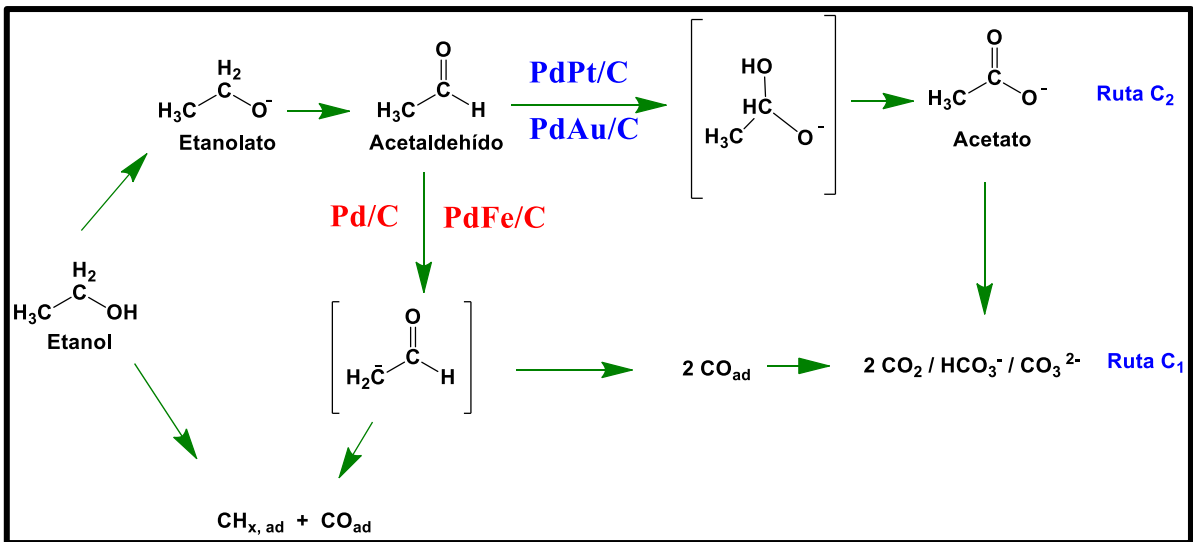


Figura 3.23. Representación esquemática de la posible vía seguida por Pd/C y Pd-M/C para electro-oxidar el etanol en un medio alcalino.

3.4. Conclusiones

- El PdAu/C y PdPt/C mostraron a 1.5 M de etanol, una densidad de corriente de 331 y 169 mA mg⁻¹ superiores a las presentadas por Pd/C y PdFe/C. De acuerdo al análisis SERS, este comportamiento se puede relacionar con una mejor capacidad tanto para adsorber preferentemente moléculas de etanol en vez de subproductos, como para extraer electrones adicionales por molécula de etanol debido a la alta formación de acetato, formiato y carbonato.
- La baja actividad del Pd/C se atribuye a dos efectos, el primero relacionado a una mayor adsorción de acetaldehído en el barrido de regreso en comparación con el barrido de ida. El segundo efecto se asocia a un mayor grado de envenenamiento por CO, ya que este material presenta una banda intensa del CO en el espectro SERS durante el barrido de regreso.
- El PdFe/C mostró un cambio en la banda de adsorción de etanol C₁ en comparación con Pd/C sugiriendo cambios en las energías de adsorción. En el pico máximo de la densidad de corriente, este catalizador sólo exhibe mayormente señales de etanol C₁ asociadas a su preferencia por adsorber etanol en lugar de subproductos. A mayor potencial PdFe/C muestra la formación de CO₃²⁻ y una menor formación de acetaldehído y ácido acético.

3.5. Referencias

- [1]. Hahn-Hägerdal B, Galbe M, Gorwa-Grauslund MF, et al. (2006) *Trends in Biotechnology* 24: 549.
- [2]. Balat M, Balat H (2009) *Applied Energy* 86: 2273.
- [3]. Mussatto SI, Dragone G, Guimarães PMR, et al. (2010) *Biotechnology Advances* 28: 817.
- [4]. Song S, Zhou W, Zhou Z, et al. (2005) *International Journal of Hydrogen Energy* 30: 995.
- [5]. Song S, Tsiakaras P (2006) *Applied Catalysis B: Environmental* 63: 187.
- [6]. Lamy C, Coutanceau C (2012) *Electrocatalysis of Alcohol Oxidation Reactions at Platinum Group Metals*
- [7]. Wang L, Lavacchi A, Bevilacqua M, et al. (2015) *ChemCatChem* 7: 2214.
- [8]. Lai SCS, Koper MTM (2009) *Physical Chemistry Chemical Physics* 11: 10446.
- [9]. Geraldes AN, Da Silva DF, Pino ES, et al. (2013) *Electrochimica Acta* 111: 455.
- [10]. Barbosa AFB, Oliveira VL, van Druenen J, Tremiliosi-Filho G (2015) *Journal of Electroanalytical Chemistry* 746: 31.
- [11]. Lai SC, Kleijn SE, Öztürk FT, et al. (2010) *Catalysis Today* 154: 92.
- [12]. Santasalo-Aarnio A, Kwon Y, Ahlberg E, et al. (2011) *Electrochemistry Communications* 13: 466.
- [13]. Vigier F, Coutanceau C, Hahn F, et al. (2004) *Journal of Electroanalytical Chemistry* 563: 81.
- [14]. Zhou Z-Y, Wang Q, Lin J-L, et al. (2010) *Electrochimica Acta* 55: 7995.
- [15]. Hitmi H, Belgsir E, Léger J-M, et al. (1994) *Electrochimica Acta* 39: 407.
- [16]. Huang L, Sorte EG, Sun SG, Tong YYJ (2015) *Chemical Communications* 51: 8086.
- [17]. Wang Y, Zou S, Cai W-B (2015) *Catalysts* 5: 1507.
- [18]. Bianchini C, Shen PK (2009) *Chemical Reviews* 109: 4183.
- [19]. Liu Y, Goebel J, Yin Y (2013) *Chemical Society Reviews* 42: 2610.
- [20]. Rao C, Matte HR, Voggu R, Govindaraj A (2012) *Dalton Transactions* 41: 5089.
- [21]. Bogel-Lukasik R (2015) *Ionic Liquids in the Biorefinery Concept: Challenges and Perspectives*. Royal Society of Chemistry
- [22]. Ma Z, Yu J, Dai S (2010) *Advanced Materials* 22: 261.

- [23]. López-Rico CA, Galindo-de-la-Rosa J, Ortiz-Ortega E, et al. (2016) *Electrochimica Acta* 207: 164.
- [24]. López-Rico CA, Galindo-de-la-Rosa J, Álvarez-Contreras L, et al. (2016) *ChemistrySelect* 1: 3054.
- [25]. Pérez Covarrubias LA (2015) Desarrollo de materiales nanoestructurados basados en metales nobles, no nobles y sus mezclas empleando líquidos iónicos como medio de reacción.
- [26]. Gómez-Monsiváis CA, Velázquez-Hernández I, Álvarez-Contreras L, et al. (2017) *Energies* 10.
- [27]. Zhang Z, Xin L, Qi J, et al. (2013) *Applied Catalysis B: Environmental* 136-137: 29.
- [28]. Khan M, Yousaf AB, Chen M, et al. (2015) *Journal of Power Sources* 282: 520.
- [29]. Qin Y-H, Li Y, Lv R-L, et al. (2014) *Electrochimica Acta* 144: 50.
- [30]. Pires FI, Villullas HM (2012) *International Journal of Hydrogen Energy* 37: 17052.
- [31]. Nikolic V, Perovic M, Kusigerski V, et al. (2015) *Journal of Nanoparticle Research* 17: 139.
- [32]. Carrera-Cerritos R, Baglio V, Aricò AS, et al. (2014) *Applied Catalysis B: Environmental* 144: 554.
- [33]. Haynes WM (2012) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd Edition. Taylor & Francis
- [34]. Sánchez Delgado GY, Paschoal D, Dos Santos HF (2017) *Computational and Theoretical Chemistry* 1108: 86.
- [35]. Mougnot M, Caillard A, Simoes M, et al. (2011) *Applied Catalysis B: Environmental* 107: 372.
- [36]. Arjona N, Dector A, Guerra-Balcazar M, et al. (2014) *RSC Advances* 4: 26158.
- [37]. Savitzky A, Golay MJE (1964) *Analytical Chemistry* 36: 1627.
- [38]. de Souza RFB, Neto ÉT, Calegari ML, et al. (2011) *Electrocatalysis* 2: 28.
- [39]. Ito K, Bernstein HJ (1956) *Canadian Journal of Chemistry* 34: 170.
- [40]. Evans J, Bernstein H (1956) *Canadian Journal of Chemistry* 34: 1083.
- [41]. Bartholomew RJ, Irish DE (1999) *Journal of Raman Spectroscopy* 30: 325.
- [42]. Yang Y-Y, Ren J, Li Q-X, et al. (2014) *ACS Catalysis* 4: 798.
- [43]. Antolini E (2009) *Energy & Environmental Science* 2: 915.
- [44]. Santasalo-Aarnio A, Kwon Y, Ahlberg E, et al. (2011) *Electrochemistry Communications* 13: 466.
- [45]. Lai SCS, Kleijn SEF, Öztürk FTZ, et al. (2010) *Catalysis Today* 154: 92.

- [46]. Christensen PA, Jones SWM, Hamnett A (2012) *The Journal of Physical Chemistry C* 116: 24681.
- [47]. Souza-Garcia J, Herrero E, Feliu JM (2010) *ChemPhysChem* 11: 1391.
- [48]. Lai SCS, Kleyn SEF, Rosca V, Koper MTM (2008) *The Journal of Physical Chemistry C* 112: 19080.

Perspectivas

4. Perspectivas

4.1. De la síntesis química por reducción de metales

La síntesis de los materiales por líquidos iónicos “todo en uno” permitió obtener nanocatalizadores “más limpios” que los obtenidos por reducción acuosa, ya que las caracterizaciones fisicoquímicas revelaron que en los materiales basados en Pt aun contenían precursores de síntesis, mientras que en los materiales basados en Pd no se detectaron precursores de síntesis. Por lo que se puede sintetizar los materiales basado en Pt por líquidos iónicos “todo en uno” para determinar la ruta de reacción de la electro-oxidación de glicerol crudo con catalizadores altamente activos.

4.2. Del diseño y fabricación de una celda electroquímica acoplado a un micro-Raman

El diseño de esta celda versátil y fácil de acoplar a un Raman ayudo a determinar las vías de reacción de combustibles líquidos como etanol y glicerol, aunque se pretende diseñar y construir una celda de temperatura controlada para poderse acoplar a técnicas espectroscópicas y estudiar el efecto de la temperatura en la reacción de electro-oxidación de combustibles líquidos.

4.3. De la ruta de oxidación de etanol y glicerol

Ambos alcoholes se oxidaron por la vía del aldehído, para una mejor identificación de intermediarios de reacción se pudiera usar compuestos deuterados, también sería necesario realizar una curva de calibración para cuantificar estos subproductos y de ser posible respaldar los resultados con otras técnicas espectroscopias o cromatográficas.

Anexos

5. Anexo I

5.1. Espectros Raman de los precursores de las tintas catalíticas y soluciones

La preparación de las tintas catalíticas se mencionó en el apartado **2.2.1.4**. En la **Figura 5.1** se muestran los espectros Raman del Nafion® 111, del isopropanol, el electrodo de trabajo modificado y los electrodos de trabajo de Pt/c y PtNi/C, las bandas características del agente dispersante y polimerizándote no se observan en la superficie del catalizador, tampoco se observa las bandas D y G de la placa de carbón vítreo, lo que indica que se realizó una buena deposición de la tinta catalítica.

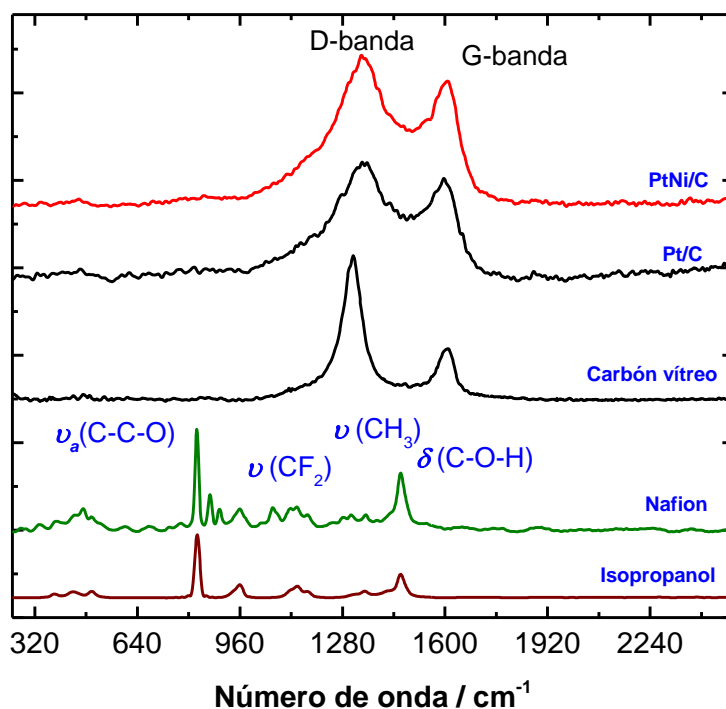


Figura 5.1. Espectros Raman de los precursores de las tintas catalíticas.

También se obtuvieron los espectros Raman del electrolito de soporte (KOH 0.3) y del agua, la banda del el OH⁻ apareció a 1640 cm⁻¹, esta banda no se observa en los espectros control y tampoco en los espectros de absorción, la longitud de onda seleccionada permitió disminuir el ensanchamiento del OH⁻. En la **Figura 5.2** se

muestran los espectros Raman de los catalizadores en contacto con el electrolito de soporte y el combustible.

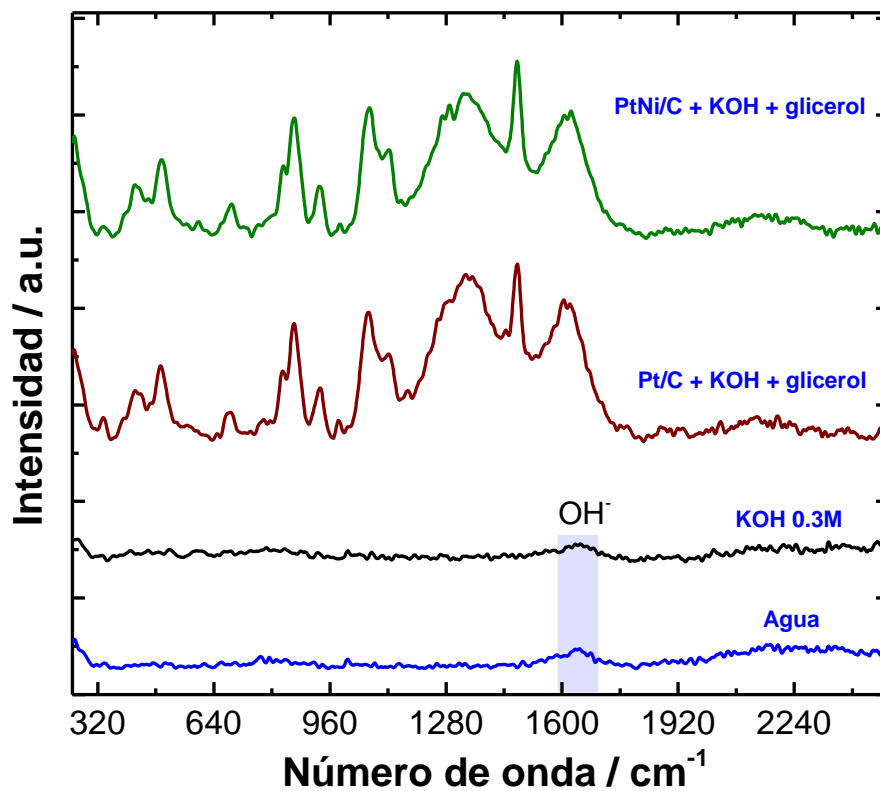


Figura 5.2. Espectros Raman de las soluciones acuosas y del glicerol en solución en contacto con la superficie.

5.2. Espectros Raman de Pd/C y Pd-M/C

La **Figura 5.3** muestra los espectros Raman de los electrodos de trabajo, no se observan señales del Nafion®, isopropanol y tampoco del carbón vítreo. Las bandas relacionadas al PdO se muestran a 449 y 600 cm^{-1} para los 4 materiales.

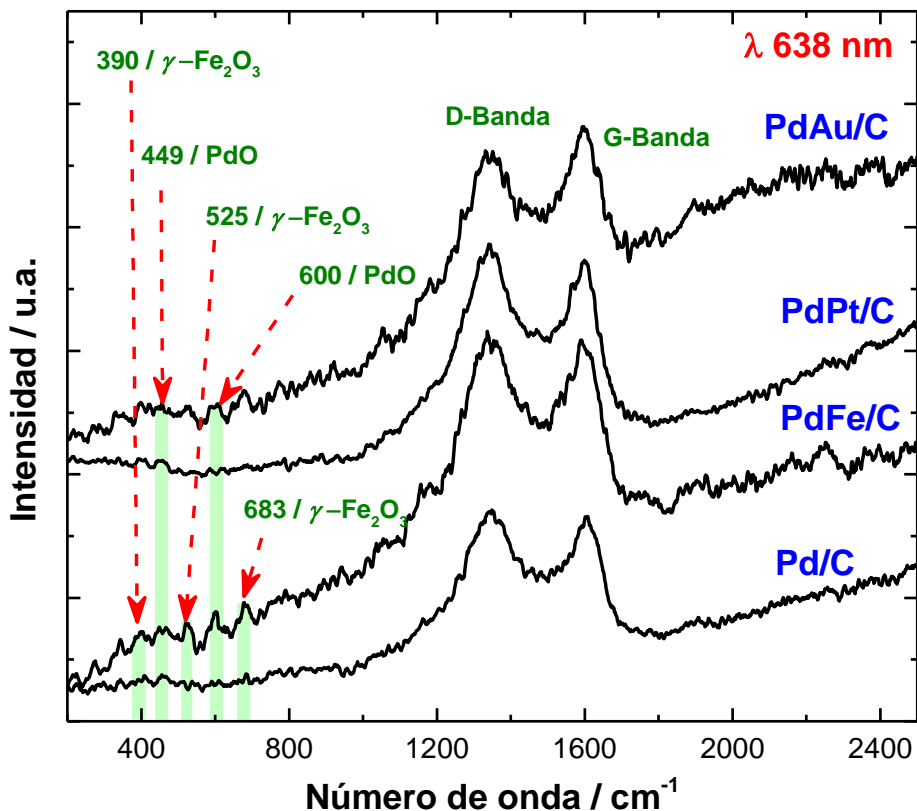


Figura 5.3. Espectros Raman de los electrocatalizadores de Pd/C, PdFe/C, PdPt/C y PdAu/C.

5.3. Espectros SERS del Pd/C y PdFe/C

En los espectros Raman mostrados en la **Figura 5.4** se observan las bandas características del etanol, no se observan bandas relacionadas a los subproductos que pudieron originarse por la oxidación en el potencial de barrido de regreso (sentido catódico).

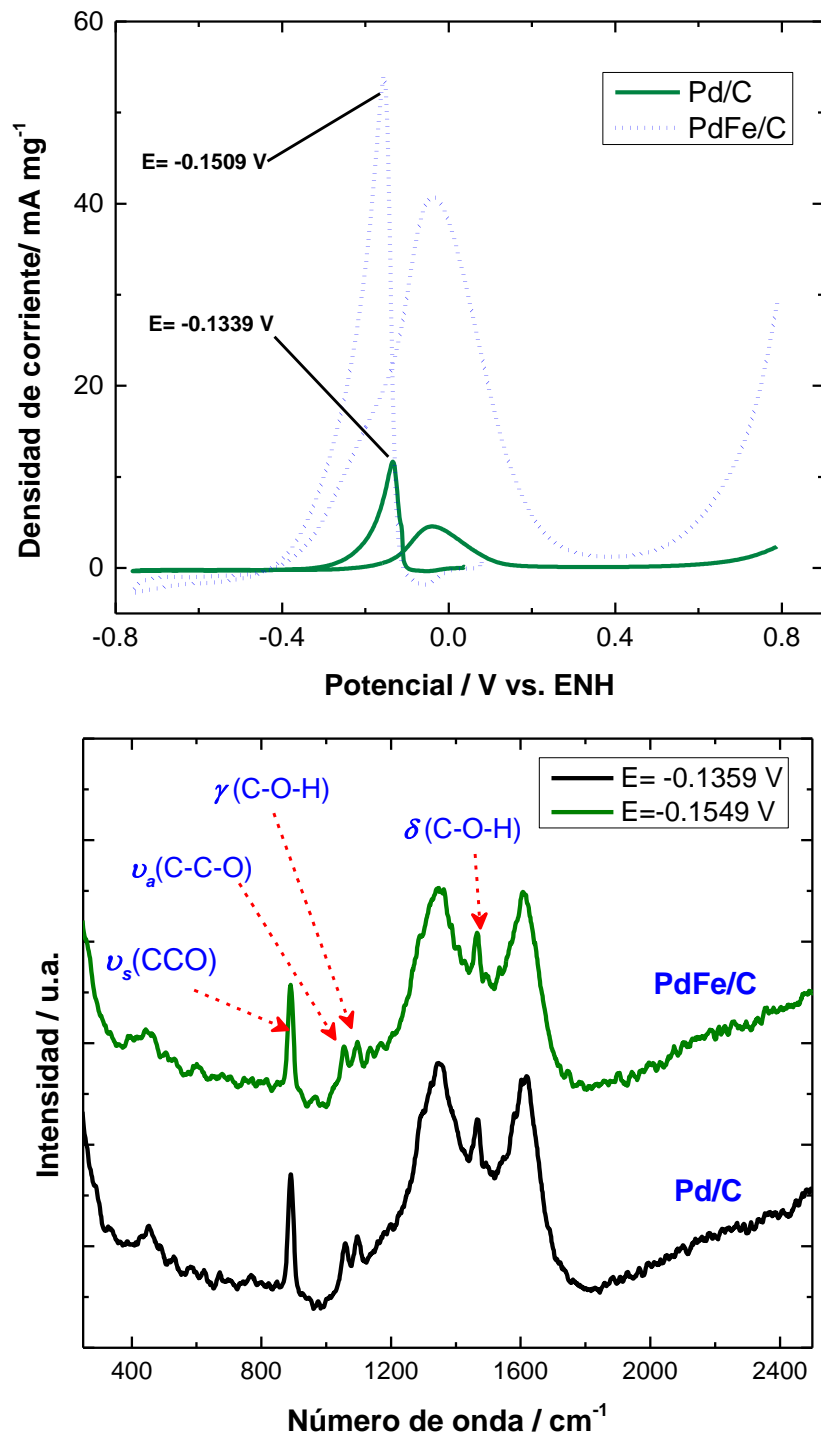


Figura 5.4. Voltamperogramas cíclicos de la oxidación del etanol al 1M en KOH 0.3M, velocidad de barrido: 1 mV s⁻¹; y espectros SERS del etanol en Pd/C y PdFe/C.