

**“Efecto de la variación de la composición  
 $Pd_xMo_y/C$  en la electro-oxidación de etilenglicol  
empleando un gel poliacrílico como electrolito”**

TESIS PRESENTADA POR:

**(I.N.) OSCAR MIGUEL AMBRIZ PELÁEZ**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

Diciembre, 2018

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

**I.N. OSCAR MIGUEL AMBRIZ PELÁEZ**

DIRIGIDA POR

**DR. WALTER NOÉ VELÁZQUEZ ARJONA**

## SINODALES

**Dr. Gabriel Trejo Córdova**

Presidente

---

Firma

**Dr. Francisco M. Cuevas Muñiz**

Secretario

---

Firma

**Dra. Minerva Guerra Balcázar**

Vocal

---

Firma

**Dr. José de Jesús Pérez Bueno**

Suplente

---

Firma

## RESUMEN

---

El etilenglicol (EG) es una molécula de interés para su aplicación como combustible en el área de conversión de energía. La reacción de electro-oxidación de etilenglicol (EGOR, por sus siglas en inglés) es compleja, y actualmente no existe un material electrocatalítico que lleve eficientemente esta reacción. Por otro lado, la aplicación de las celdas de combustible de etilenglicol en dispositivos móviles requiere la eliminación de bombas de flujo.

En la presente tesis, se sintetizaron nanopartículas de  $Pd_xMo_y/C$  por reducción química en medio acuoso variando la composición con la finalidad de modificar las propiedades fisicoquímicas de los materiales. Las composiciones resultantes fueron determinadas mediante la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), siendo las siguientes composiciones las analizadas en este trabajo:  $Pd_{85}Mo_{15}/C$ ,  $Pd_{65}Mo_{35}/C$ ,  $Pd_{55}Mo_{45}/C$  y  $Pd_{25}Mo_{75}/C$ . De acuerdo con las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), se obtuvieron geometrías de tipo esferoide, acicular y nanoalambres. La evaluación electrocatalítica variando la concentración de etilenglicol (0.1 a 1M) demostró que, el material denominado  $Pd_{25}Mo_{75}/C$  presentó la máxima densidad de corriente de  $28.60 \text{ mA/cm}^2$  a 1M EG en 0.3 M KOH. Además, se encontró una tendencia en actividad de:  $Pd_{25}Mo_{75}/C > Pd_{55}Mo_{45}/C > Pd/C > Pd_{65}Mo_{35}/C > Pd_{85}Mo_{15}/C$ . En términos de potencial de inicio de reacción, el  $Pd_{55}Mo_{45}/C$  obtuvo el potencial más negativo:  $-0.35 \text{ V vs. ENH}$ , encontrándose la tendencia:  $Pd_{65}Mo_{35}/C (-0.30 \text{ V vs. ENH}) > Pd_{85}Mo_{15}/C (-0.30 \text{ V vs. ENH}) > Pd/C (-0.30 \text{ V vs. ENH}) > Pd_{25}Mo_{75}/C (-0.29 \text{ V vs. ENH})$ . Posteriormente se realizó la evaluación electrocatalítica en función de la temperatura a una concentración de 1M EG, siendo el  $Pd_{25}Mo_{75}/C$  el material que presentó la mayor densidad de corriente ( $63.85 \text{ mA/cm}^2$ ). Esta densidad de corriente fue 3.2 veces mayor a la obtenida a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), con un potencial de inicio de reacción de  $-0.30 \text{ V vs. ENH}$ . Además, estos experimentos fueron utilizados para determinar la energía de activación aparente, siendo el  $Pd_{25}Mo_{75}/C$  el electrocatalizador que presentó la menor energía ( $6.58 \text{ kJ/mol}$ ). En este sentido, el mejoramiento de la actividad electrocatalítica presentado por el  $Pd_{25}Mo_{75}/C$  puede atribuirse a que este material requiere una menor energía para llevar a cabo la EGOR.

Posteriormente, se realizó la evaluación de la EGOR en un gel electrolítico para su uso perspectivo en celdas de combustible de flujo pasivo que operen con EG. A través de voltamperometría cíclica se obtuvo el dominio de electroactividad del electrolito gel, observándose que su ventana de potencial permite estudiar la reacción de electro-oxidación de EG. Donde se observó que el  $Pd_{25}Mo_{75}/C$  presento una densidad de corriente 1.51 veces mayor que el  $Pd/C$ , y un potencial de  $-0.41 \text{ V vs ENH}$ . La caracterización del gel electrolítico basado en ácido poliacrílico entrecruzado con potasio mostró una viscosidad de  $550 \text{ cP}$  y una conductividad iónica de  $420 \text{ mS cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

## ABSTRACT

---

Ethylene glycol (EG) is a molecule of interest for its application as a fuel in energy conversion. The electro-oxidation reaction of ethylene glycol (EGOR) is complex, and currently there is no electrocatalytic material that efficiently leads this reaction. On the other hand, the application of ethylene glycol fuel cells in mobile devices requires the elimination of flow pumps.

In the present thesis, Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C nanoparticles were synthesized by chemical reduction in aqueous medium, varying the composition to modify the physicochemical properties of the materials. The resulting composition were determined by the Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) technique, with the following compositions being analyzed in this work: Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C. According to the images obtained by Transmission Electron Microscopy (TEM), spheroid, aciculate and nanowire geometries were obtained. The electrocatalytic evaluation varying the concentration of ethylene glycol (0.1 to 1 M) showed that the material called Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C showed the maximum current density of 28.60 mA/cm<sup>2</sup> at 1 M of EG in 0.3M KOH. In addition, a tendency was found in activity of Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C > Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C > Pd/C > Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C > Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C. In terms of potential star of reaction, Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C obtained the most negative potential: -0.35 V vs. NHE, finding the trend: Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C (-0.30 V vs. NHE) > Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C (-0.30 V vs. NHE) > Pd/C (-0.30 V vs. NHE) > Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C (-0.29 V vs. NHE). Subsequently, electrocatalytic evaluation was performed as a function of temperature at a concentration of 1 M of EG, with Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C being the material with the highest current density (63.85 mA/cm<sup>2</sup>). This current density was 3.2 times higher than that obtained at room temperature (25°C), with a reaction star potential of -0.30 V vs. NHE. Also, these experiments were used to determine the apparent activation energy, being the Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C the electrocatalyst that presented the lowest energy (6.58 KJ/mol). In this sense, the improvement of the electrocatalyst activity presented by Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C can be attributed to the fact that this material requires a lower energy to carry out the EGOR.

Subsequently, the evaluation of the EGOR in an electrolytic gel was made for perspective use in passive flow fuel cell operating with EG. The electroactivity domain of the electrolyte gel was obtained through cyclic voltammetry, observing that its potential window allows to study the electro-oxidation reaction of EG. Where it was observed that the Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C had de current density 1.51 times greater than Pd/C, and a potential of -0.41 V vs. NHE. The characterization of the electrolytic gel based on polyacrylic acid crosslinked with potassium showed a viscosity of 550 cP and an ionic conductivity of 420 mS cm<sup>-1</sup> at 25°C.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Walter Noé Velázquez Arjona con financiamiento del proyecto CONACYT-Infraestructura-2018-293764**

---

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a mi asesor el Dr. Walter por su apoyo y paciencia durante mi periodo de la maestría, también por el tiempo que me dedico para poder realizar esta tesis y por los conocimientos y experiencia que me brinda.

Le agradezco a mis sinodales, por darme sus críticas constructivas y consejos para poder realizar y terminar mi tesis durante mi periodo de maestría.

Quiero agradecer a mi papá y mamá por el apoyo incondicional que me han brindado durante todo este tiempo en que eh estado realizando mi maestría, ya que ellos han creído en mí.

Quiero agradecer a mis compañeros de laboratorio; Luis, Isaac, Kevin, Amairani, Adriana, Vicky, Andrés, Jan-carlo, Alex y Emmanuel por hacer ameno el tiempo en el laboratorio.

Le agradezco a mis compañeros de maestría; Carlos, Francy, Jesús y Marcos por el tiempo que compartí con ellos durante la maestría.

## Índice General

---

Índice de Tablas .....	III
Índice de Figuras .....	IV
I. Introducción .....	9
II. Justificación .....	13
III. Hipótesis .....	15
IV. Objetivos .....	17
IV.1 Objetivo General.....	17
IV.2 Objetivos Específicos .....	17
V. Antecedentes .....	19
V.1.1 Celdas de Combustible .....	19
V.1.1.1 Funcionamiento de una Celda de Combustible .....	19
V.1.1.2 Cinética de una Celda de Combustible.....	20
V.1.1.3 Control Cinético.....	21
V.1.1.4 Tipos de Celdas de Combustible .....	22
V.1.1.5 Celdas de Flujo Pasivo .....	24
V.1.2 Gel Electrolítico.....	25
V.1.3 Diferentes Combustibles .....	26
V.1.3.1 Etilenglicol .....	27
V.1.4 Electrocatálisis .....	28
V.1.4.1 Estructura .....	29
V.1.4.2 Función trabajo.....	30
V.1.4.3 Electrocatalizador .....	30
V.1.5 Materiales Modificados .....	31
V.1.5.1 Paladio (Pd) Catalizador.....	31
V.1.5.2 Factores Geométricos y Electrónicos que Afectan la Reacción de Electro- Oxidación de Alcoholes .....	32
V.1.5.3 Trabajos de Pd <sub>x</sub> M <sub>y</sub> /C .....	33
V.1.5.4 Mecanismo Bifuncional.....	34
V.1.6 Métodos de Síntesis.....	36
V.1.6.1 Métodos Químicos.....	36
V.1.6.2 Reducción Electroquímica .....	37

V.1.6.3 Sol-gel .....	37
V.1.6.4 Reducción Química .....	37
V.1.7 Técnicas Electroquímicas .....	38
V.1.7.1 Voltamperometría Cíclica .....	38
V.1.7.1.1 Fundamento Básico de la Voltamperometría Cíclica.....	39
V.1.7.1.2 Fundamentos de la Voltamperometría Cíclica .....	39
V.1.7.2 Electroodos .....	41
V.1.7.3 Voltamperometría Lineal.....	43
V.1.7.4 Cronoamperometría .....	45
VI. Metodología .....	48
VI.1.1 Síntesis de nanomateriales .....	48
VI.1.2 Preparación de la tinta electrocatalítica.....	50
VI.1.3 Preparación del gel electrolítico .....	51
VI.1.4 Caracterización Fisicoquímica .....	51
VI.1.5 Caracterización Electroquímica.....	52
VII. Resultados .....	55
VII.1.1 EDS .....	55
VII.1.2 XRD .....	56
VII.1.3 XPS .....	60
VII.1.4 TGA .....	61
VII.1.5 TEM.....	63
VII.1.6 Perfil Electroquímicos .....	67
VII.1.7 Evaluación de la Actividad Electrocatalítica .....	72
VII.1.7.1 Efecto de la Concentración.....	72
VII.1.7.2 Efecto de la Temperatura .....	83
VII.1.8 Gel Electrolítico.....	89
VII.1.8.1 Dominio de Electroactividad .....	89
VII.1.8.2 Espectroscopia de Impedancia del Gel Electrolítico .....	91
VII.1.8.3 Coeficiente de Difusión.....	92
VII.1.8.4 Efecto de la Concentración en el Gel.....	93
VIII. Conclusiones.....	97
IX. Bibliografía .....	100
X. Anexo.....	105
X.1 Anexo I .....	105



## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Comparación del etilenglicol contra otros combustibles <sup>[39]</sup> .....	26
<b>Tabla 2.</b> Análisis de EDS correspondiente a los materiales de Pd <sub>x</sub> Mo <sub>y</sub> /C .....	55
<b>Tabla 3.</b> Valores de parámetro de red y tamaño de cristal de los materiales Pd <sub>x</sub> Mo <sub>y</sub> /C ...	59
<b>Tabla 4.</b> Valores del porcentaje de masa metálico de los materiales Pd <sub>x</sub> Mo <sub>y</sub> /C.....	62
<b>Tabla 5.</b> Potencial de inicio para los materiales Pd/C y Pd <sub>x</sub> Mo <sub>y</sub> /C de la reducción de óxidos de Pd .....	69
<b>Tabla 6.</b> Área superficial electroquímicamente activa (ECSA) de los materiales Pd <sub>x</sub> Mo <sub>y</sub> /C. ....	71
<b>Tabla 7.</b> Potenciales de inicio de la reacción de electro-oxidación de EG a una concentración de 1M.....	82
<b>Tabla 8.</b> Potenciales de inicio de la reacción de la electro-oxidación de EG, a una temperatura de 60 °C.....	88
<b>Tabla 10.</b> Parámetros obtenidos del análisis XRD para Pd/C .....	105
<b>Tabla 11.</b> Parámetros obtenidos del análisis XRD para Pd <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> /C .....	105
<b>Tabla 12.</b> Parámetros obtenidos del análisis XRD para Pd <sub>65</sub> Mo <sub>35</sub> /C .....	106
<b>Tabla 13.</b> Parámetros obtenidos del análisis XRD para Pd <sub>55</sub> Mo <sub>45</sub> /C .....	106
<b>Tabla 14.</b> Parámetros obtenidos del análisis XRD para Pd <sub>25</sub> Mo <sub>75</sub> /C .....	106

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Esquema de una celda de combustible <sup>[19]</sup> .....	20
<b>Figura 2.</b> Proceso de oxidación del etilenglicol en medio alcalino <sup>[43]</sup> .....	28
<b>Figura 3.</b> Relación entre energía de activación ( $E_a$ ) y la entalpía de formación ( $\Delta E$ ) <sup>[47]</sup> ....	31
<b>Figura 4.</b> Factores Geométrico y Electrónicos <sup>[57]</sup> .....	33
<b>Figura 5.</b> Mecanismo de reacción de un material bimetálico <sup>[14]</sup> .....	35
<b>Figura 6.</b> Variación del potencial aplicado en función del tiempo <sup>[87]</sup> .....	40
<b>Figura 7.</b> Voltamperograma cíclico típico de corriente contra potencial <sup>[88]</sup> .....	41
<b>Figura 8.</b> Representación esquemática de una celda electroquímica para experimentos de voltametría cíclica <sup>[85]</sup> .....	43
<b>Figura 9.</b> Potencial aplicado el cual varía con el tiempo <sup>[90]</sup> .....	44
<b>Figura 10.</b> Respuesta característica de un voltamperograma de voltamperometría lineal <sup>[21]</sup> .....	44
<b>Figura 11.</b> Experimento cronoamperométrico (a) forma potencial-tiempo; (b) cambio del perfil de concentración con el tiempo; (c) respuesta resultante de corriente-tiempo <sup>[91]</sup> .....	45
<b>Figura 12.</b> Síntesis de nanopartículas Pd/C, por método de reducción química acuosa. .	49
<b>Figura 13.</b> Lavado y secado para remover los residuos de la síntesis.....	49
<b>Figura 14.</b> Síntesis de nanopartículas Pd <sub>x</sub> Mo <sub>y</sub> /C, por método de reducción química acuosa.....	50
<b>Figura 15.</b> Esquema de elaboración de la tinta electrocatalítica. ....	50
<b>Figura 16.</b> Síntesis del gel electrolítico <sup>[57]</sup> .....	51
<b>Figura 17.</b> Análisis XRD correspondientes a los materiales de Pd/c, Pd <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> /C, Pd <sub>65</sub> Mo <sub>35</sub> /C, Pd <sub>55</sub> Mo <sub>45</sub> /C y Pd <sub>25</sub> Mo <sub>75</sub> /C. ....	56
<b>Figura 18.</b> Análisis XRD correspondientes a los materiales de Pd/c, Pd <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> /C, Pd <sub>65</sub> Mo <sub>35</sub> /C, Pd <sub>55</sub> Mo <sub>45</sub> /C y Pd <sub>25</sub> Mo <sub>75</sub> /C, plano cristalográfico (111). ....	57
<b>Figura 19.</b> Análisis XRD correspondientes a los materiales de de Pd/c, Pd <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> /C, Pd <sub>65</sub> Mo <sub>35</sub> /C, Pd <sub>55</sub> Mo <sub>45</sub> /C y Pd <sub>25</sub> Mo <sub>75</sub> /C, plano cristalográfico (220). ....	58
<b>Figura 20.</b> Análisis de XPS representativo para los materiales Pd <sub>x</sub> Mo <sub>y</sub> /C. ....	60
<b>Figura 21.</b> Análisis TGA correspondiente a los materiales de Pd <sub>x</sub> Mo <sub>y</sub> /C. ....	61
<b>Figura 22.</b> Análisis TEM correspondiente al material Pd/C a) magnificación de 20 nm, b) magnificación de 10 nm y c) magnificación de 2 nm. ....	63
<b>Figura 23.</b> Análisis TEM correspondiente al material Pd <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> /C a) alta magnificación, b) baja magnificación y c) patrón SAED.....	64

<b>Figura 24.</b> Análisis TEM correspondiente al material Pd <sub>65</sub> Mo <sub>35</sub> /C a) alta magnificación, b) baja magnificación y c) patrón SAED.....	64
<b>Figura 25.</b> Análisis TEM correspondiente al material Pd <sub>55</sub> Mo <sub>45</sub> /C a) alta magnificación, b) baja magnificación.....	65
<b>Figura 26.</b> Análisis TEM correspondiente al material de Pd <sub>25</sub> Mo <sub>75</sub> /C a) alta magnificación, b) baja magnificación y c) patrón SAED.....	66
<b>Figura 27.</b> Voltamperograma cíclico para la respuesta electroquímica de un material Pd <sub>x</sub> Mo <sub>y</sub> /C, en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 0.5 M, a una velocidad de barrido de $v = 50$ mV/s y se realizaron 30 ciclos.....	67
<b>Figura 28.</b> Voltamperogramas cíclicos correspondientes a los materiales a) Pd/C, b) Pd <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> /C, c) Pd <sub>65</sub> Mo <sub>35</sub> /C, d) Pd <sub>55</sub> Mo <sub>45</sub> /C y e) Pd <sub>25</sub> Mo <sub>75</sub> /C en medio ácido de un material basado en paladio, en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 0.5 M, a una velocidad de barrido de $v = 50$ mV/s y se realizaron 30 ciclos. ....	68
<b>Figura 29.</b> Voltamperogramas cíclicos de la zona II (la reducción de óxidos de Pd) de Pd/C (negro), Pd <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> /C (rojo), Pd <sub>65</sub> Mo <sub>35</sub> /C (azul), Pd <sub>55</sub> Mo <sub>45</sub> /C (vino) y Pd <sub>25</sub> Mo <sub>75</sub> /C (olivo) en medio ácido de un material basado en paladio, en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 0.5 M, a una velocidad de barrido de $v = 50$ mV/s y se realizaron 30 ciclos.....	69
<b>Figura 30.</b> Voltamperogramas cíclicos de la zona III (la adsorción/desorción de hidrógeno) de Pd/C (negro), Pd <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> /C (rojo), Pd <sub>65</sub> Mo <sub>35</sub> /C (azul), Pd <sub>55</sub> Mo <sub>45</sub> /C (vino) y Pd <sub>25</sub> Mo <sub>75</sub> /C (olivo) en medio ácido de un material basado en paladio, en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 0.5 M, a una velocidad de barrido de $v = 50$ mV/s y se realizaron 30 ciclos. ....	70
<b>Figura 31.</b> Representación esquemática del ciclo electrocatalítico <sup>[21]</sup> . ....	72
<b>Figura 32.</b> Quimisorción de la especie de EG en el electrodo. ....	72
<b>Figura 33.</b> Camino indirecto y directo para la electro-oxidación de EG <sup>[112]</sup> . ....	73
<b>Figura 34.</b> Formación de óxidos de Pd <sup>[102]</sup> . ....	73
<b>Figura 35.</b> Regeneración de los sitios activos <sup>[13]</sup> . ....	74
<b>Figura 36.</b> Procesos asociados a la electro-oxidación del EG. ....	75
<b>Figura 37.</b> a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd/C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones en KOH 0.3M, a una velocidad de $v = 20$ mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) Efecto de la concentración en la actividad electrocatalítica. ....	76
<b>Figura 38.</b> a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> /C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones en KOH 0.3M, a una velocidad	

de $v = 20$ mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) Efecto de la concentración en la actividad electrocatalítica.....	77
<b>Figura 39.</b> a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd <sub>65</sub> Mo <sub>35</sub> /C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones en KOH 0.3M, a una velocidad de $v = 20$ mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) Efecto de la concentración en la actividad electrocatalítica.....	78
<b>Figura 40.</b> a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd <sub>55</sub> Mo <sub>45</sub> /C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones en KOH 0.3M, a una velocidad de $v = 20$ mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) Efecto de la concentración en la actividad electrocatalítica.....	79
<b>Figura 41.</b> a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd <sub>25</sub> Mo <sub>75</sub> /C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones en KOH 0.3M, a una velocidad de $v = 20$ mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) Efecto de la concentración en la actividad electrocatalítica.....	80
<b>Figura 42.</b> Voltamperograma lineal para la evaluación electroquímica de a) Pd/C, b) Pd <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> /C, c) Pd <sub>65</sub> Mo <sub>35</sub> /C, d) Pd <sub>55</sub> Mo <sub>45</sub> /C y e) Pd <sub>25</sub> Mo <sub>75</sub> /C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones (0.1 y 1 M) en KOH 0.3M, a una velocidad de $v = 20$ mV/s....	81
<b>Figura 43.</b> Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de a) Pd/C, b) Pd <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> /C, c) Pd <sub>65</sub> Mo <sub>35</sub> /C, d) Pd <sub>55</sub> Mo <sub>45</sub> /C y e) Pd <sub>25</sub> Mo <sub>75</sub> /C en la electro-oxidación de EG en la concentración de 1 M en KOH 0.3M, a una velocidad de $v = 20$ mV/s. ....	82
<b>Figura 44.</b> a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd/C para la electro-oxidación de EG en KOH a 0.3M a diferentes temperaturas, a una velocidad de barrido de $v = 20$ mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) gráfica tipo Arrhenius con un eje y $\log_{10}(\text{mA}/\text{cm}^2)$ y un eje x $1000/T$ (K) .....	83
<b>Figura 45.</b> a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> /C para la electro-oxidación de EG en KOH a 0.3M a diferentes temperaturas, a una velocidad de barrido de $v = 20$ mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) gráfica tipo Arrhenius con un eje y $\log_{10}(\text{mA}/\text{cm}^2)$ y un eje x $1000/T$ (K) .....	84
<b>Figura 46.</b> a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd <sub>65</sub> Mo <sub>35</sub> /C para la electro-oxidación de EG en KOH a 0.3M a diferentes temperaturas, a una velocidad de barrido de $v = 20$ mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) gráfica tipo Arrhenius con un eje y $\log_{10}(\text{mA}/\text{cm}^2)$ y un eje x $1000/T$ (K) .....	85
<b>Figura 47.</b> a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd <sub>55</sub> Mo <sub>45</sub> /C para la electro-oxidación de EG en KOH a 0.3M a diferentes temperaturas, a una	

velocidad de barrido de $v = 20$ mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) gráfica tipo Arrhenius con un eje y $\log_{10}(\text{mA/cm}^2)$ y un eje x $1000/T$ (K) .....	86
<b>Figura 48.</b> a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de $\text{Pd}_{25}\text{Mo}_{75}/\text{C}$ para la electro-oxidación de EG en KOH a 0.3M a diferentes temperaturas, a una velocidad de barrido de $v = 20$ mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) gráfica tipo Arrhenius con un eje y $\log_{10}(\text{mA/cm}^2)$ y un eje x $1000/T$ (K) .....	87
<b>Figura 49.</b> Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de a) Pd/C, b) $\text{Pd}_{85}\text{Mo}_{15}/\text{C}$ , c) $\text{Pd}_{65}\text{Mo}_{35}/\text{C}$ , d) $\text{Pd}_{55}\text{Mo}_{45}/\text{C}$ y e) $\text{Pd}_{25}\text{Mo}_{75}/\text{C}$ para la electro-oxidación de EG en KOH a 0.3M a una temperatura de 60 °C en KOH 0.3M, a una velocidad de $v = 20$ mV/s.....	88
<b>Figura 50.</b> Voltamperogramas cíclicos de a) gel electrolítico a diferentes ventanas de potencial anódico, b) gel ampliación de ventana de potencial anódico, c) KOH a diferentes concentraciones y d) Comparación de KOH con el gel electrolítico. ....	90
<b>Figura 51.</b> Espectroscopia de impedancia que se realizó al gel electrolítico y al KOH a diferentes concentraciones (0.3 y 1 M).....	91
<b>Figura 52.</b> Voltamperograma cíclico a diferentes velocidades de barrido de la especie Ferricianuro en a) el gel electrolítico y b) en KOH 1M.....	92
<b>Figura 53.</b> Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd/C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones en el gel electrolítico, a una velocidad de $v = 20$ mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) Efecto de la concentración en la actividad electrocatalítica. ....	93
<b>Figura 54.</b> Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de $\text{Pd}_{25}\text{Mo}_{75}/\text{C}$ en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones en el gel electrolítico, a una velocidad de $v = 20$ mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) Efecto de la concentración en la actividad electrocatalítica. ....	94
<b>Figura 55.</b> Voltamperograma cíclico para la evaluación electroactiva de Pd/C y $\text{Pd}_{25}\text{Mo}_{75}/\text{C}$ en la electro-oxidación de EG en la concentración de 1 M en el gel electrolítico, a una velocidad de $v = 20$ mV/s. ....	95

# Introducción

---

## I. Introducción

Es bien sabido que las reservas de combustibles fósiles se agotan rápidamente y el mundo enfrenta un choque energético. Debido a la creciente demanda de energía junto con el incremento en los niveles de contaminación atmosférica y el consumo de energía proveniente de los combustibles fósiles, se plantea una gran necesidad de fuentes de energía limpias y eficientes <sup>[1]</sup>. Bajo estas circunstancias, es necesario buscar combustibles alternativos viables y desarrollar nuevos dispositivos de conversión de energía. Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química en energía eléctrica. Las celdas de combustible son utilizadas para suplir la demanda energética de dispositivos electrónicos portátiles y fijas, en estaciones de energía de emergencia. Actualmente están en auge, están siendo utilizadas en automóviles y vehículos de transporte debido a su alta generación de energía con alta eficiencia, bajo impacto ambiental y baja temperatura de operación <sup>[2,3]</sup>. Los combustibles más utilizados para las celdas de combustible son hidrógeno, metanol y etanol. Cada uno de estos presentan ventajas y desventajas, donde la elección del combustible depende de la aplicación <sup>[4]</sup>.

Un combustible menormente utilizado en estas celdas es el etilenglicol, siendo que este reactivo está altamente disponible debido a su amplio uso en la industria, contando con una producción de más de 7 millones de toneladas anuales <sup>[5]</sup>. El etilenglicol es un combustible atractivo debido a que, presenta una alta densidad de energía  $7.56 \text{ kWh/dm}^3$ , comparado con el metanol y etanol <sup>[5]</sup>. El EG presenta alto punto de fusión, y puede ser oxidado completamente a  $\text{CO}_2$ ; además, de que es considerado como un combustible ideal, ya que, tiene una gran capacidad para dar electrones en comparación con otros combustibles <sup>[6]</sup>. Sin embargo, el uso del etilenglicol en celdas de combustible está limitado no solo por problemas inherentes de cinética de reacción lenta y dificultad para extraer 10 electrones por molécula de etilenglicol, sino también por los problemas con el envenenamiento del catalizador debido a la adsorción de subproductos no deseados lo que limita la durabilidad del catalizador <sup>[7]</sup>. Por ello, se busca desarrollar nuevos materiales que sean altamente activos para la electro-oxidación de EG. Una de las formas de

elevant la actividad consiste en utilizar materiales bimetálicos compuestos de un metal noble activo hacia la reacción de interés y, un metal no noble de alta abundancia y bajo costo <sup>[8]</sup>. Estos metales secundarios no solo disminuyen la carga de metales nobles, sino también aumentan la actividad electrocatalítica en términos de densidad de corriente y tolerancia al envenenamiento por monóxido de carbono <sup>[9]</sup>.

Por otro lado, hoy en día las celdas de combustible usan soluciones líquidas como electrolitos; sin embargo, estos presentan algunas limitaciones durante la miniaturización de estos dispositivos. Estas limitaciones corresponden al uso de bomba de inyección de flujo para suministrar las soluciones electrolíticas (anódica y catódica) dentro de la celda <sup>[10]</sup>. Por esta razón, se ha buscado una alternativa de electrolito. En la literatura se menciona sobre los electrolitos poliméricos gelificados, los cuales presentan buena estabilidad electroquímica y alta conductividad iónica. Varios sistemas han sido estudiados, donde el uso de un gel permitirá la separación del combustible y el oxidante a través de la formación de una interface natural, eliminando la dependencia en el uso de bombas de inyección <sup>[11]</sup>. Los electrolitos poliméricos gelificados muestran propiedades de transporte que son bastante similares a los electrolitos líquidos y puede mantener un buen contacto electrodo-electrolito <sup>[12]</sup>.

Previamente, dentro del grupo de trabajo se encontró que un material basado en PdMo/C con una composición 70-30 (% atómico) presentó una mejor actividad electrocatalítica hacia la EGOR en comparación con un Pd con forma de nanocubos, por la adición átomos de Mo estos poseen ligandos que contienen oxígeno, los cuales pueden promover la formación de CO<sub>2</sub> al reaccionar con el CO adsorbido <sup>[13]</sup>. Además, recientemente se ha reportado en el grupo de trabajo el desarrollo de un gel polimérico basado en ácido poliacrílico parcialmente entrecruzado con potasio (PAAK, por sus siglas en inglés) como electrolito en la reacción de electro-oxidación de etanol <sup>[14]</sup>. En este sentido, en la presente tesis de maestría se realizó el estudio del efecto de la composición de electrocatalizadores de Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C hacia la reacción de electro-oxidación de etilenglicol. Además, se evaluó la actividad electrocatalítica empleando un



electrolito acuoso y el PAAK como electrolito gel para su uso prospectivo en celdas del combustible de etilenglicol de flujo pasivo.

# Justificación

---

## II. Justificación

La reacción de electro-oxidación de etilenglicol con lleva múltiples pasos, siendo todavía ineficiente en los materiales electrocatalíticos actuales. Por ello, el mejoramiento de la actividad electrocatalítica hacia esta reacción requiere el desarrollo de nuevos electrocatalizadores con alta eficiencia y bajo consumo de energía. Esto se puede lograr modificando las características estructurales o electrónicas de los materiales, a través de la variación de la interacción metal-metal utilizando mezclas bi o tri-metálicas. Particularmente, se ha reportado que, la combinación Pd-Mo incrementa drásticamente la actividad en comparación con un Pd con abundancia en planos (100), siendo este el plano más activo para esta reacción. En este sentido, la variación de la estequiometría del  $Pd_xMo_y/C$  permitirá obtener materiales altamente activos a la electro-oxidación de etilenglicol en medio acuoso y en un electrolito gel basado en ácido poliacrílico.

Asimismo, el desarrollo de nuevos materiales altamente activos permite el uso de etilenglicol en celdas de combustible miniaturizadas que operan a temperatura ambiente y bajo el principio de flujos activos, donde el anolito y el catolito son conducidos en flujo co-laminar ( $Re < 10$ ) empleando bombas de inyección. La prueba de concepto de celdas de combustible miniaturizadas que operan en flujo activo ha sido múltiples veces reportada por el grupo de Sistemas Electroquímicos de Energía (SEQE). Sin embargo, el uso de bombas limita la aplicación real de estas celdas de combustible. Existen celdas de combustible que operan bajo el principio de flujo pasivo como es gravedad y capilaridad. En este sentido, el uso de geles poliméricos permite incrementar el tiempo de retención de los analitos y catolitos en la celda de combustible. Por ello, en la presente tesis de maestría también se aborda la evaluación de la reacción de electro-oxidación de etilenglicol en un gel basado en ácido poliacrílico como posible constituyente anódico en celdas de combustible de flujo pasivo.

# Hipótesis

---

### **III. Hipótesis**

El incremento de la composición de Mo en mezclas Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C hasta una proporción 1:1 proporcionará defectos cristalinos, los cuales contribuirán en el incremento de la actividad electrocatalítica hacia la reacción de electro-oxidación de etilenglicol.

# Objetivos

---

## **IV. Objetivos**

### **IV.1 Objetivo General**

Estudiar el efecto de la composición de nanopartículas de  $\text{Pd}_x\text{Mo}_y/\text{C}$  en la reacción de electro-oxidación de etilenglicol en medio alcalino utilizando un electrolito acuoso (KOH) y un electrolito gel basado en ácido poliacrílico parcialmente entrecruzado con potasio (PAAK).

### **IV.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar y caracterizar fisicoquímicamente las nanopartículas de  $\text{Pd}_x\text{Mo}_y/\text{C}$  a través del método de reducción química acuosa.
- Evaluar electroquímicamente los nanomateriales de  $\text{Pd}_x\text{Mo}_y/\text{C}$ .
- Caracterizar electroquímicamente un gel electrolítico.
- Evaluar de las propiedades electrocatalíticas de los nanomateriales  $\text{Pd}_x\text{Mo}_y/\text{C}$  hacia la electro-oxidación de etilenglicol en el electrolito gel.

# Antecedentes

---



## **V. Antecedentes**

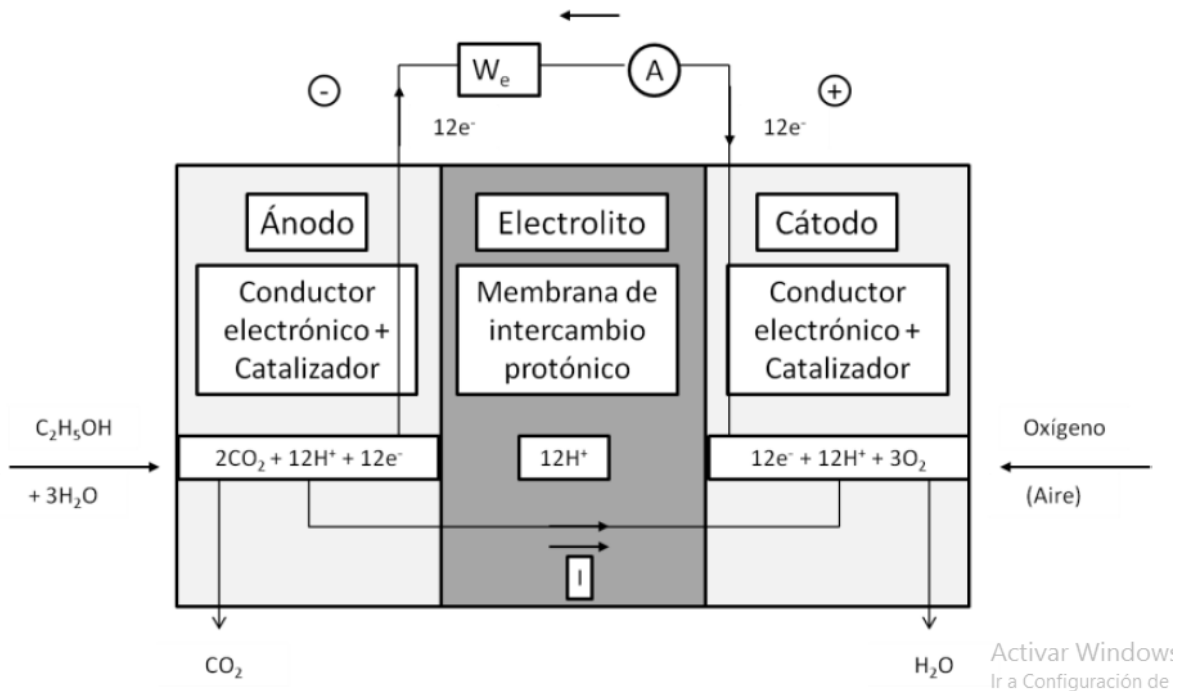
### **V.1.1 Celdas de Combustible**

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten energía química en energía eléctrica, con una alta eficiencia y bajo impacto ambiental. Debido a que se evitan los pasos intermedios de producción de calor y trabajo mecánico típicos de la mayoría de los métodos convencionales de generación de energía; además, las celdas de combustible no tienen limitaciones termodinámicas, como la eficiencia de Carnot. Debido a que se evita la combustión las celdas de combustible, estas producen energía con un mínimo de contaminantes. Sin embargo, a diferencia de las baterías, los reactantes deben ser suministrados continuamente para que funcione correctamente la celda <sup>[15]</sup>. Los reactantes típicos para celdas de combustible son hidrogeno y oxígeno, sin embargo, ninguno tiene que estar en su forma pura. El primer hecho sobre el efecto de la celda de combustible fue hecho por un científico suizo alemán, Christian F. Shoenbein en 1938 <sup>[16]</sup>, aparentemente, en base a este trabajo la primera celda de combustible fue demostrada por el científico Sir William Grove en 1839 <sup>[17]</sup>. En 1842 Grove desarrollo la primera celda de combustible, o una batería voltaica gaseosa que producía energía eléctrica combinando hidrogeno y oxigeno <sup>[17]</sup>. Sin embargo, a pesar de los intentos esporádicos de hacer un dispositivo practico, la celda de combustible no fue más que una curiosidad científica durante casi un siglo. De hecho, pasaron más de 100 años desde que Grove desarrollo la celda de combustible. Un ingeniero ingles Francis T. Bacon, comenzó a trabajar en celdas de combustible prácticas en 1932 y en 1952 completo la construcción y evaluación de un conjunto de celdas de combustible de 5 kW <sup>[18]</sup>. Sin embargo, las primeras aplicaciones prácticas de la celda de combustible se encontraban en el programa espacial de Estados Unidos.

#### **V.1.1.1 Funcionamiento de una Celda de Combustible**

Una celda de combustible consiste en un electrodo cargado negativamente (ánodo) y un electrodo cargado positivamente (cátodo), los cuales se caracterizan por ser conductores electrónicos separados por un electrolito, que es una

membrana de intercambio protónico. En el compartimiento anódico se alimenta el combustible, donde este se oxida para producir dióxido de carbono y liberar simultáneamente protones y electrones <sup>[19]</sup>. Los protones son transportados al cátodo a través del electrolito y los electrones fluyen a través del circuito externo al cátodo, los protones en la celda de combustible permanecen en un estado iónico viajando de molécula a molécula a través del uso de materiales poliméricos especiales, la conducción de los protones se da por migración y difusión a través de la membrana. En el cátodo, el oxidante (ya sea aire u oxígeno puro) reacciona con los protones y los electrones transportados desde el ánodo para producir agua como se muestra en la Figura 1. Tanto el ánodo como el cátodo contienen un catalizador para acelerar los procesos electroquímicos <sup>[19]</sup>.



**Figura 1.** Esquema de una celda de combustible <sup>[19]</sup>.

### V.1.1.2 Cinética de una Celda de Combustible

Se sabe que con una densidad de corriente  $j$ , el voltaje de la celda  $E(j)$  se vuelve menor que el voltaje de celda de equilibrio  $E_{eq}$ , como resultado de tres factores limitantes:

1. Los sobrepotenciales  $\eta_a$  y  $\eta_c$  en ambos electrodos debido a una baja velocidad de reacción de las reacciones electroquímicas involucradas ( $\eta$  se define como la diferencia entre el potencial de electrodo de trabajo  $E_i$  y el potencial de equilibrio  $E_i^{eq}$ ).
2. La caída óhmica  $R_{ej}$  tanto en el electrolito y la resistencia interfacial  $R_e$ .
3. Limitaciones de transferencia de masa para reactivos y productos <sup>[20]</sup>.

El voltaje de celda  $E(j)$ , se define como la diferencia entre el potencial del cátodo  $E_2$  menos el potencial del ánodo  $E_1$ , se puede expresar median la siguiente ecuación:

$$E(|j|) = E_2(|j|) - E_1(|j|) = E_{2eq} + n_c - (E_{1eq} + n_a) - R_e |j|$$

$$= E_{eq} - (|n_a| + |n_c| + R_e |j|)$$

Donde los sobrepotenciales  $\eta_a$  (reacción anódica, es decir, la oxidación del combustible  $\eta_a > 0$ ) y  $\eta_c$  (reacción catódica, es decir, la reducción del combustible  $\eta_c < 0$ ) se tiene en cuenta la baja cinética de las reacciones electroquímicas implicadas (sobrevoltaje de transferencia de carga o polarización de activación) como la velocidad límite de la transferencia de masa (polarización de concentración). <sup>[20]</sup>.

### V.1.1.3 Control Cinético

En una reacción electroquímica existen tres posibles mecanismos de control global de la reacción: transferencia de carga, difusión y adsorción. A continuación, se presentan los procesos asociados a los distintos regímenes de control.

- 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 es:

$$j = j_0 \{ \exp[(1 - \beta)fn] - \exp[-\beta fn] \}$$

Donde  $j_0$  es la densidad de corriente de intercambio, entendida como la densidad de corriente anódica y catódica en el equilibrio (corriente cero),  $\beta$  es el coeficiente de simetría de la barrera energética,  $\eta$  es el sobrepotencial y  $f = F/RT$ . De la

ecuación anterior se puede concluir que si la reacción es controlada por la transferencia de carga una gráfica de  $\log(j)$  vs  $\eta$  deber ser lineal [21].

- Control por difusión

Para una reacción irreversible controlada por la difusión, considerando difusión plana semi-infinita y utilizando el teorema de convolución se obtiene:

$$\frac{I}{nFA} = C_R^* D_R^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\beta n a F}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} X(n, T)$$

En la cual  $X(\eta, T)$  es una función del sobrepotencial y la temperatura, cuya solución se ha encontrado numéricamente, y  $v$  la velocidad de barrido del potencial, esta ecuación establece que, si el control es por difusión, en cualquier punto de la onda la corriente varía con  $v^{1/2}$  [21].

- Control por adsorción

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

$$\frac{I}{nFA} = \Gamma_R^* k^0 e^{\left[ \frac{n a F}{RT} (1-\beta)n + \frac{k^0 RT}{(1-\beta)n a F v} \exp \left[ \frac{n a F}{RT} (1-\beta)n \right] \right]}$$

En la que  $\Gamma_R^*$  es la cantidad de R adsorbida sobre el electrodo por unidad de área en  $t=0$ . La corriente de pico ( $i_p$ ) para el proceso controlado por la adsorción es proporcional a  $v$  y a  $\Gamma_R^*$  [21].

$$\frac{i_p}{nFA} = \frac{(1-\beta)n a F v \Gamma_R^*}{2.718 RT}$$

#### V.1.1.4 Tipos de Celdas de Combustible

La clasificación de las celdas de combustible es por el tipo de electrolito utilizado en las celdas:

- Celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC); utiliza una membrana de polímero de <50 mm como electrolito (como polímero ácido sulfónico fluorado u otro polímero similar) que es un excelente conductor de protones. La temperatura de operación es entre 60 y 80 °C. El único líquido en esta celda es agua, por lo tanto, los problemas de corrosión son mínimos. Los electrodos típicamente usados son de

carbono con electrocatalizador de platino se usan tanto para el ánodo como el cátodo <sup>[22]</sup>.

- Celda de combustible alcalino (AFC); usa KOH concentrado (85% en peso) como electrolito para operación a altas temperatura 250 °C y menos concentrado (35-50% en peso) para operación a temperatura más baja <120 °C. Se utiliza una amplia gama de electrocatalizadores como Ni, Ag, óxidos metálicos y metales nobles. Esta celda es intolerante al CO<sub>2</sub> presente en el combustible y el oxidante. Estas celdas se han utilizado en el programa espacial (Apollo y Space Shuttle) desde la década de 1960 <sup>[22]</sup>.
- Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC); utiliza ácido fosfórico concentrado (~ 100%) como electrolito. La matriz utilizada para retener el electrolito suele ser SiC, y el electrocatalizador tanto en el ánodo como en el cátodo es Platino. Normalmente funciona a temperatura de 150 a 220 °C. a temperatura bajas, el ácido fosfórico es un conductor iónico deficiente y el envenenamiento por CO en el Pt es severo <sup>[22]</sup>.
- Celda de combustible de carbonato fundido (MCFCs); tiene el electrolito compuesto de una mezcla de carbonatos alcalinos (Li, Na, K) que lo retiene una matriz de LiAlO<sub>2</sub>. La temperatura de operación está entre 600 y 700 °C, donde los carbonatos forman una sal fundida altamente conductora, con iones de carbonato que proporcionan conducción iónica. En altas temperaturas de operación, Ni (ánodo) y óxido de Níquel (cátodo) son adecuados para promover la reacción. Los metales nobles no son necesarios para la operación, y muchos combustibles comunes de hidrocarburos se pueden reformar internamente <sup>[22]</sup>.
- Celda de combustible de óxido sólido (SOFC); usa óxidos de metal sólido no poroso, generalmente ZrO<sub>2</sub> estabilizado con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ) como electrolito. Estas celdas operan a 800 a 1000 °C, donde tiene lugar la conducción iónica por los iones de oxígeno. La conductividad limitada de los electrolitos sólidos requería la operación de la celda a aproximadamente 1000 °C, recientemente las celdas de electrolito delgado con cátodos mejorados han permitido reducir la temperatura de operación a 650-850 °C.

normalmente, el ánodo es Co-ZrO<sub>2</sub> o Ni-ZrO<sub>2</sub> cermet y el cátodo es Sr-dopado LaMnO<sub>3</sub> [22].

#### **V.1.1.5 Celdas de Flujo Pasivo**

Recientemente se ha considerado el uso de celdas de combustible en miniatura como reemplazos para baterías en dispositivos electrónicos. Por ende, se ha buscado el uso de estas celdas en dispositivos móviles y se ha demostrado que es una opción con una ruta viable, esta celda produce la energía siempre y cuando el combustible y oxidante sean suministrados [23]. Una celda funciona con dos líquidos el combustible y el oxidante, los cuales son suministrados por una bomba externa, pero si estos se introducen en flujo laminar (número de Reynolds <10) en un microcanal, se forma una interface natural entre ambos fluidos, la cual opera similar a una membrana sólida de intercambio iónico. El flujo del combustible y oxidante estará en contacto con una superficie anódica y una catódica respectivamente, ambos flujos estando en paralelo permiten el flujo continuo a través de la longitud del canal sin mezclarse previniendo el posible entrecruzamiento del combustible [24].

La baja velocidad permitirá la difusión de protones entre los flujos con el fin de realizar los procesos electroquímicos, y así poder sustituir las membranas o dejar el uso de bomba de inyección externas [25]. Estos dispositivos presentan ventajas relacionadas con el uso de canales microfluídicos tales como; portabilidad, flujo laminar, mayor relación área superficial / volumen que mejora la disipación térmica como la cinética electroquímica [26]. La primera celda de combustible microfluídica fue reportada en el 2002, esta fue operada con combustible/oxidante líquido y tuvo la ventaja del flujo laminar usando un canal microfluídico "Y" para separar los flujos anódico y catódico, resultando en un dispositivo de conversión de energía que no requiere una barrera física para separar ambos flujos. [26]. Posteriormente se enfocaron en la distribución de los electrodos, una posición paralela (hacia arriba o sobre las paredes) con una interface de difusión vertical colaminar y otro con una interface horizontal. En el primer caso, la reorientación es posible cuando hay una diferencia de la interface inducida por gravedad es posible cuando hay una

diferencia importante en las densidades de flujo, mientras que la de configuración con una interfaz horizontal el problema es más evidente, el incremento del entrecruzamiento de los flujos <sup>[27]</sup>. Durante las últimas décadas se han realizado grandes esfuerzos para el estudio de las celdas de combustible microfluídicas con el suministro del combustible mediante bombas de inyección y de aire con sopladores o compresores de gas <sup>[28]</sup>. El uso de estos dispositivos auxiliares hace que el sistema global de la celda sea más voluminoso y complejo, también la flexibilidad de diseño, cuando el tamaño requerido de la celda es pequeño. Se ha visto que, al adicionar estos aparatos en la celda, estos consumen electricidad generada por la celda aumentando la pérdida de energía parasitaria y disminuyendo la eficiencia del sistema <sup>[29]</sup>. Las celdas de combustible se clasifican en dos categorías, celdas pasivas o activas, en las celdas pasivas el combustible y oxidante son suministrados hasta la capa del catalizador, así como los productos (CO<sub>2</sub> y agua), los cuales son eliminados de la celda por medios pasivos como difusión, convección natural y acción capilar, etc <sup>[30]</sup>. En cambio, de las celdas activas el combustible y oxidante son suministrados por una bomba externa. Comparando las dos celdas, las pasivas son compactas, tienen una estructura sencilla y tienen baja pérdida de energía parasitaria <sup>[30]</sup>. Por lo tanto, las celdas pasivas son una buena opción para reemplazar las baterías convencionales, para su aplicación en dispositivos móviles porque no usan aparatos externos <sup>[31]</sup>.

### **V.1.2 Gel Electrolítico**

En los últimos años, la aplicación de sólido o geles electrolíticos en baterías o en otros dispositivos electroquímicos ha atraído la atención especialmente en términos de confiabilidad, seguridad y flexibilidad. Se han estudiado varios sistemas de electrolitos sólidos o geles para el uso en baterías alcalinas tales como (Ni/MH), Níquel/Cadmio (Ni/Cd) y Níquel/Zinc (Ni/Zn) <sup>[32]</sup>. La investigación en geles poliméricos electrolíticos con alta energía específica, buena fiabilidad y seguridad ha sido un área activa durante las últimas tres décadas <sup>[33]</sup>. Los geles poliméricos electrolíticos son un excelente sustituto de los electrolitos líquidos, siguen atrayendo el interés de la investigación debido a las propiedades que los

hacen adecuados para su aplicación en dispositivos electroquímicos <sup>[34]</sup>. En la literatura se ha encontrado el uso del ácido poliacrílico como gel electrolítico, y se ha visto que posee una buena capacidad de absorción y una alta capacidad de retener KOH, bajo costo, buena conductividad pero con el incremento del polímero esta disminuye lo que da lugar a que sea similar a una solución de KOH de baja concentración, la conductividad decrece por un bajo número de acarreadores de carga; cuando posee una alta concentración también decrece la conductividad, pero por la restricción de movimiento <sup>[35]</sup>. Por voltamperometría cíclica se observó que, el gel polimérico basado en ácido poliacrílico tiene una ventana amplia de potencial de -1 a 0.5 Hg/HgO <sup>[35]</sup>.

### V.1.3 Diferentes Combustibles

Las celdas de combustible iniciaron usando el hidrógeno como combustible el cual era usado en las celdas de combustible de membrana de electrolito de polímero (PEMFC). Sin embargo, el hidrógeno generalmente necesita almacenarse a alta presión durante su operación, esto puede provocar accidentes como explosiones si el hidrógeno no se maneja adecuadamente. Además, el hidrógeno es altamente inflamable y tiene problemas de transporte y almacenamiento <sup>[36]</sup>. Los combustibles líquidos como los alcoholes de bajo peso molecular (metanol, etanol, etilenglicol y glicerol) tienen varias ventajas en comparación con el hidrógeno puro, ya que pueden manipularse fácilmente. Además, tiene una eficiencia de conversión de alta energía, una densidad de alta energía de masa y una emisión de contaminación baja a cero, comparable a la de la gasolina <sup>[37]</sup>. La reacción electrocatalítica de la oxidación de alcoholes en medio alcalino es más fácil, lo que permite utilizar menor carga de catalizadores y seleccionar una amplia gama de estos <sup>[38]</sup>. En la literatura se ha visto que hay combustibles más utilizados que el etilenglicol, pero este siendo un desecho tiene la capacidad de competir contra esos combustibles como se muestran en la Tabla 1 <sup>[39]</sup>.

**Tabla 1.** Comparación del etilenglicol contra otros combustibles <sup>[39]</sup>.

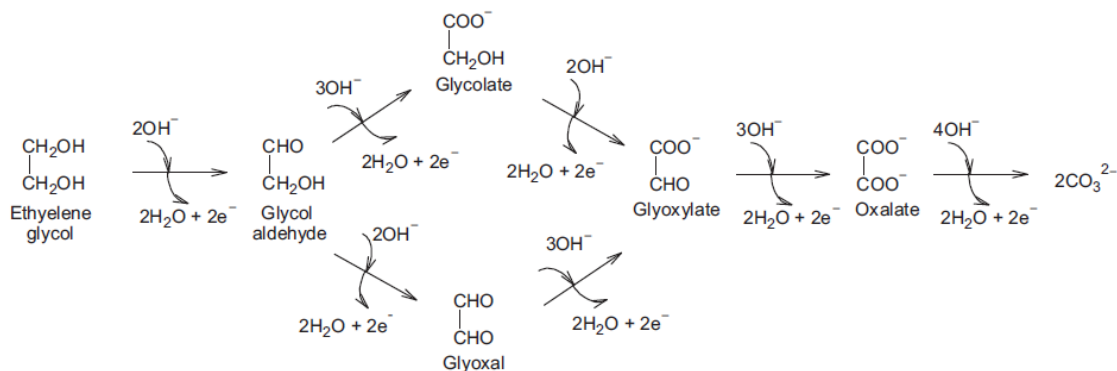
Combustibles	Densidad de Energía (Wh/L)	$\Delta E$
--------------	----------------------------	------------



<b>Metanol</b>	5897	1.21
<b>Etanol</b>	6307	1.17
<b>Glicerol</b>	5965	1.09
<b>Etilenglicol</b>	5800	1.12

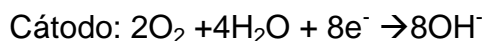
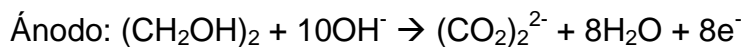
### V.1.3.1 Etilenglicol

El etilenglicol es un compuesto con fórmula química  $(\text{CH}_2\text{OH})_2$  y se generan 7 millones de toneladas de EG cada año en el mundo, el EG se usa como aditivo del anticongelante en los radiadores de los automóviles y como un ingrediente para hacer plásticos populares <sup>[40]</sup>. El glicol tiene un grupo OH en cada átomo de carbono y es más activo que el etanol con respecto a la oxidación en el ánodo de una celda de combustible. Por lo tanto, el EG es uno de los candidatos prometedores para las celdas de combustible de alcohol directo <sup>[40]</sup>. Las propiedades características del EG en las celdas de combustible son la presión de vapor baja y la alta temperatura de ebullición en comparación con el metanol y etanol <sup>[40]</sup>. El EG es menos volátil, menos tóxico y muestra una mejor actividad electroquímica que el metanol y otros alcoholes en soluciones alcalinas, la densidad de corriente de pico en voltamperogramas cíclicos de EG son 6 y 1.5 más grandes que los de metanol en soluciones de KOH y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  respectivamente <sup>[41]</sup>. Las propiedades características de EG como combustible para su uso en estas celdas son: baja presión de vapor en comparación con el metanol y etanol. El EG se puede oxidar a  $\text{CO}_2$  por completo involucrando 10 electrones <sup>[39]</sup>. El EG tiene una densidad energética superior ( $7.56 \text{ kWh dm}^{-3}$ ) y un punto de ebullición más alto que algunos combustibles como el metanol y etanol <sup>[42]</sup>. La oxidación del EG en medio alcalino (Figura 2) es más rápida que la del medio ácido, y sorprendentemente el EG proporciona mayores corrientes de oxidación que el metanol, y los polioles como el glicerol y otros más en soluciones básicas <sup>[43]</sup>.



**Figura 2.** Proceso de oxidación del etilenglicol en medio alcalino <sup>[43]</sup>.

El EG tiene un gran número de ventajas sobre las celdas de combustible de metanol, EG tiene una capacidad teórica de 17% mayor al metanol en unidades de Ah mL<sup>-1</sup>, y el punto de ebullición del EG (198 °C) es mayor al del metanol (64.7 °C) <sup>[44]</sup>. En medio alcalino, se puede describir la reacción de la siguiente manera:



Se ha realizado la electro-oxidación del etilenglicol usando nanopartículas de PdMo/C con estructura amorfa, Pd/C nanocubos (abundancia de planos 100) y un Pd/C comercial que de manera natural presenta abundancia de planos (111), observándose que, el PdMo/C obtuvo 1.5 veces mayor densidad de corriente que el Pd/C nanocubos y 12 veces mayor densidad de corriente que el Pd/C comercial <sup>[13]</sup>. Sin embargo, el uso del EG en celdas de combustible está limitado no solo por problemas inherentes de cinética de reacción lenta y dificultada para extraer 10 electrones de la molécula de EG, sino también por los problemas con envenenamiento del electrocatalizador debido a la adsorción de subproductos no deseados lo que limita la durabilidad del electrocatalizador <sup>[7]</sup>. Por ello se deben desarrollar electrocatalizadores que puedan soportar el envenenamiento de los subproductos que se originan de la electro-oxidación del EG.

#### V.1.4 Electrocatálisis

La electrocatálisis es una extensión de la palabra catálisis. Esta palabra se ha aplicado en química para designar el aumento de la velocidad de las reacciones

químicas que conducen a la formación de productos selectivos sobre las sustancias catalíticas que no sufren cambios <sup>[32]</sup>. Electrocatálisis se puede definir como el estudio o la determinación de la cinética de una reacción en función de parámetros macroscópicos como potencial aplicado al electrodo, concentración, y temperatura. La electrocatálisis constituye una fuente de información de las reacciones heterogéneas multielectrónicas que implican especies reactivas y productos que transfieren sus electrones en la interfaz electrodo (catalizador)/solución electrolítica (E/E) <sup>[45]</sup>.

#### V.1.4.1 Estructura

En la electrocatálisis la estructura es muy importante, los metales más importantes para la electrocatálisis son aquellos de los grupos VIII y IB (columnas 8-11) del sistema periódico. Tres estructuras cristalinas sobresalen:

- Cúbica centrada en las caras, fcc — (Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au).
- Hexagonal compacto, hcp — (Co, Ru, Os).
- Cúbica centrada en el cuerpo, bcc — (Fe).

Si las redes cristalinas son vistas como esferas empacadas densamente, las redes fcc y hcp tienen la densidad más elevada, ya que el espacio vacío es de 26%. Cada átomo en el interior tiene 12 vecinos cercanos. La red bcc es ligeramente más abierta y contiene 32% de espacio vacío. La reactividad de una superficie depende del número de enlaces no saturados. Un enlace no saturado es aquel que se forma de un enlace anterior con el átomo vecino que tendría que romperse para crear una superficie <sup>[45]</sup>. La energía libre de la superficie provee la fuerza conductora detrás de muchos fenómenos de superficie, los metales poseen las energías libres más elevadas, mientras que los valores para sólidos iónicos u óxidos son mucho más bajos <sup>[45]</sup>. La minimización de la energía libre de superficie a veces se da por las impurezas en los metales, tales como C, O y S, se agregan en la superficie porque ahí ellos disminuyen la energía total debido a su energía libre de superficie más baja. Los metales están generalmente cubiertos por una monocapa de hidrocarburos, óxidos y a menudo, también agua (grupos OH) <sup>[45]</sup>. Para el grupo VIII la banda-d está parcialmente llena y el nivel de Fermi está en la

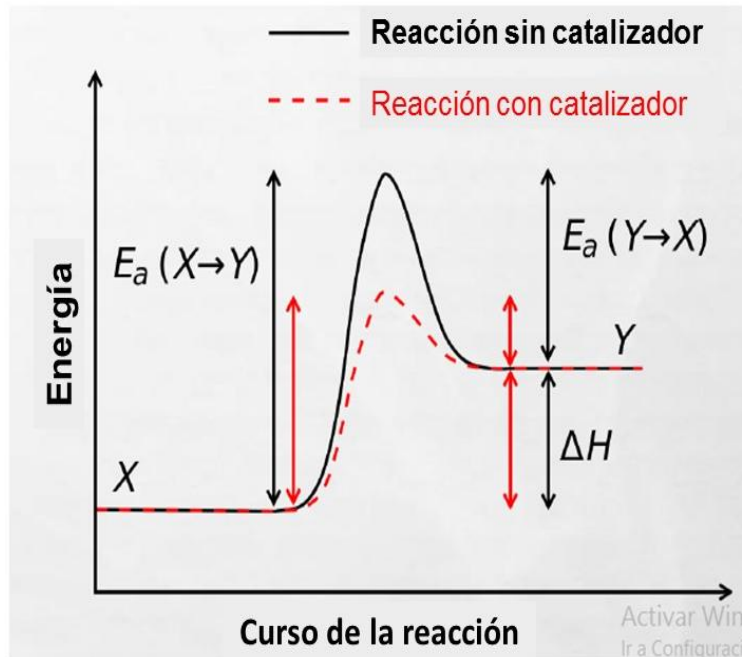
banda-d. Los metales del grupo IB tienen una banda-d completamente llena y aquí el nivel de Fermi se encuentra por arriba de los niveles-d en la banda-s. Al ir de izquierda a derecha a través de los metales de transición del sistema periódico las bandas-d se vuelven más angostas mientras que el nivel de Fermi disminuye con respecto al nivel vacío <sup>[45]</sup>.

#### **V.1.4.2 Función trabajo**

La función trabajo (o trabajo de extracción) es la energía mínima requerida para extraer un electrón del nivel de Fermi a un estado donde está en reposo sin tener que interaccionar con el sólido. Para extraer un electrón desde el exterior del sólido, se tiene que cruzar la superficie. Si fuera posible extraer el electrón del sólido sin tener que cruzar la superficie, se tendría que vencer la contribución del seno a la función trabajo (similar al potencial químico) <sup>[45]</sup>. Existe también una contribución a la función trabajo que depende de la densidad de átomos de la superficie. Obviamente, es ésta la contribución la que hace que la función trabajo sea específica al sitio y a la superficie. La función trabajo desempeña un papel importante en electrocatálisis, puesto que determina que tan fácilmente un electrón puede dejar el metal para activar las moléculas reactivas <sup>[45]</sup>.

#### **V.1.4.3 Electrocatalizador**

En química, el concepto de catalizador se define como una sustancia que puede alterar la velocidad de una reacción química sin sufrir ningún cambio químico. Esta definición se puede extrapolar para electrocatálisis. Un electrocatalizador es un material de electrodo que interactúa con algunas especies determinadas durante una reacción faradaica, pero idealmente debería permanecer inalterado. Dado que las reacciones de los electrodos son heterogéneas, los electrocatalizadores normalmente son catalizadores heterogéneos. lo que significa que las reacciones tienen lugar en las superficies de los catalizadores y existen pasos de adsorción/desorción en la superficie de los electrocatalizadores. Un buen electrocatalizador disminuye la energía de activación y se obtiene una mayor energía (Figura 3) <sup>[46]</sup>.



**Figura 3.** Relación entre energía de activación ( $E_a$ ) y la entalpía de formación ( $\Delta H$ ) <sup>[47]</sup>.

El principio de Sabatier es una forma cualitativa de predecir la actividad de catalizadores heterogéneos. El principio establece que, para tener una alta actividad catalítica, la interacción entre los reactivos y los catalizadores no debe ser ni demasiado fuerte ni demasiado débil. Si la interacción es demasiado débil, entonces no habrá reacción porque es difícil que los reactivos se unan a la superficie del catalizador. Si la interacción es demasiado fuerte, entonces es difícil que el reactivo de reacción o subproducto se desorba de la superficie del catalizador, reduciendo así la actividad de la reacción <sup>[46]</sup>.

## V.1.5 Materiales Modificados

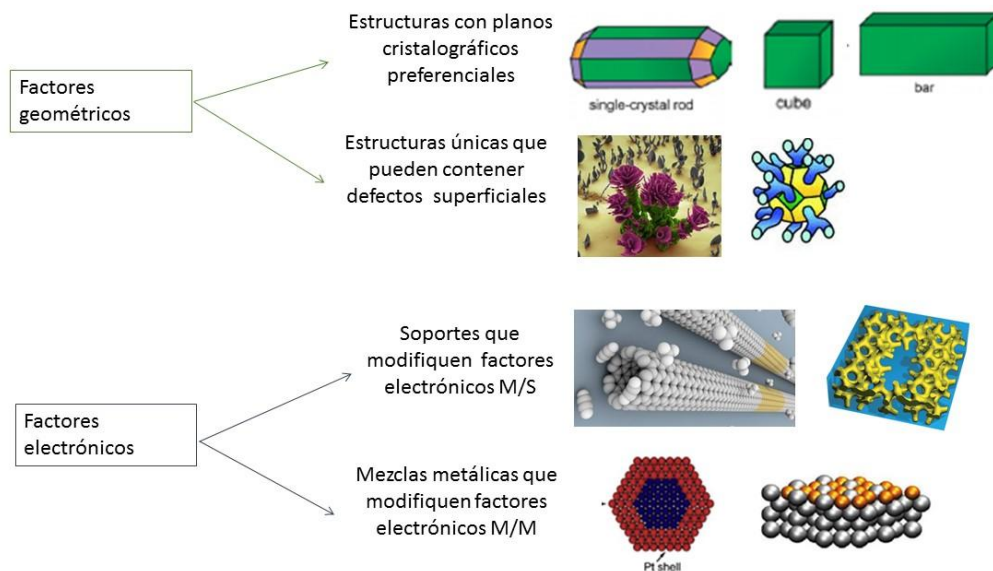
### V.1.5.1 Paladio (Pd) Catalizador

Actualmente existe un problema en la comercialización de las celdas de combustible, el alto precio de los catalizadores especialmente el Platino (Pt). Además del precio, también se encontró que el Pt tiene una reactividad baja en el etanol <sup>[48]</sup>. Por eso, se ha centrado la atención en el Paladio (Pd), un metal que se encuentra en el mismo grupo del Platino, pero un poco más electropositivo <sup>[48]</sup>. Varios estudios se han encontrado que el Pd es un gran candidato para reemplazar

el Pt. se ha visto que el Pd es menos reactivo en medios ácidos, sin embargo, ha mostrado un rendimiento superior en medios alcalinos, Pd tiene un precio bastante bajo en comparación con Pt, lo que puede reducir el costo de la experimentación y estudios <sup>[48]</sup>. La abundancia del Pd en la corteza terrestre es 200 veces mayor que Pt (0.6 ppb vs. 0.003 ppb), el precio del Pd (solo 30 o 40% comparado con el Pt) es más bajo, haciéndolo más atractivo para aplicaciones de celdas de combustible a gran escala <sup>[49]</sup>. Posee una estructura cristalina cubica centrada en las caras <sup>[50]</sup>. Además, varios co-catalizadores están disponibles para Pd ya que el entorno de pH requerido para que Pd sobresalga debe ser mayor a 8 <sup>[51]</sup>. De forma similar a los catalizadores basados en Pt, los catalizadores basados en Pd tienen el mismo mecanismo en la superficie para la adsorción de etanol para formar Pd-CO antes de que los CO<sub>ads</sub> se adsorben y oxidan a CO<sub>2</sub> <sup>[52]</sup>. El uso de Pd como catalizador anódico requiere la mejora de sus propiedades electrocatalíticas, tales como actividad, selectividad, y durabilidad <sup>[53]</sup>. Esta última está asociada con pérdidas de actividad del catalizador que resulta de la adsorción de subproductos. En los combustibles típicos, el envenenamiento por CO es la causa principal de la desactivación del catalizador, que resulta de la coordinación lineal o puente de las moléculas de CO a la superficie del catalizador, lo que reduce los sitios activos de la superficie disponible <sup>[54]</sup>.

#### **V.1.5.2 Factores Geométricos y Electrónicos que Afectan la Reacción de Electro-Oxidación de Alcoholes**

La superficie de la estructura afecta notablemente la actividad catalítica y la selectividad de las reacciones electroquímicas <sup>[55]</sup>. El desarrollo de nuevos electrocatalizadores con alta eficiencia y bajo consumo de energía se puede lograr modificando las características estructurales (Figura 4), como la morfología de los materiales, sus propiedades electrónicas variando las interacciones metal-metal usando mezclas bi o tri-metálicas o la interacción metal-soporte usando soportes únicos (nanotubos de carbono, grafeno y óxidos metalitos) <sup>[56]</sup>.



**Figura 4.** Factores Geométrico y Electrónicos <sup>[57]</sup>.

### V.1.5.3 Trabajos de Pd<sub>x</sub>M<sub>y</sub>/C

En los últimos años se han hecho algunos estudios de Pd como base con metales de transición y con óxidos de metales de transición usados en catalizadores de Pd son (CeO<sub>2</sub>, NiO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para la oxidación de alcoholes de cadena corta en medio alcalino. Además, estos catalizadores han mostrado valores de potencial de oxidación muy negativos comparados con sus contrapartes monometálicos, una alta actividad y mejora la estabilidad con respecto a la reacción de electro-oxidación de un alcohol. Las especies hidroxilo (OH) se forman fácilmente en las superficies de los óxidos metálicos y pueden ayudar con la oxidación de CO adsorbido <sup>[58]</sup>. En la literatura se ha encontrado que se usaron nanopartículas de Ag/RGO, Pd/RGO y Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>1</sub>/RGO para la electro-oxidación de etanol, donde se observó que el Ag/RGO no presentó actividad catalítica para esta reacción en solución alcalina. Con los otros materiales se obtuvo una densidad de corriente de 0.022 A/cm<sup>2</sup> para el Pd/RGO y una densidad de corriente de 0.090 A/cm<sup>2</sup> para el Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>1</sub>/RGO, que es aproximadamente 4.1 veces mayor que el Pd/RGO <sup>[59]</sup>. Observándose que la cierta adición de Ag-Pd causa una actividad electrocatalítica mucho mayor, pero una carga excesiva de Ag conduce a una actividad

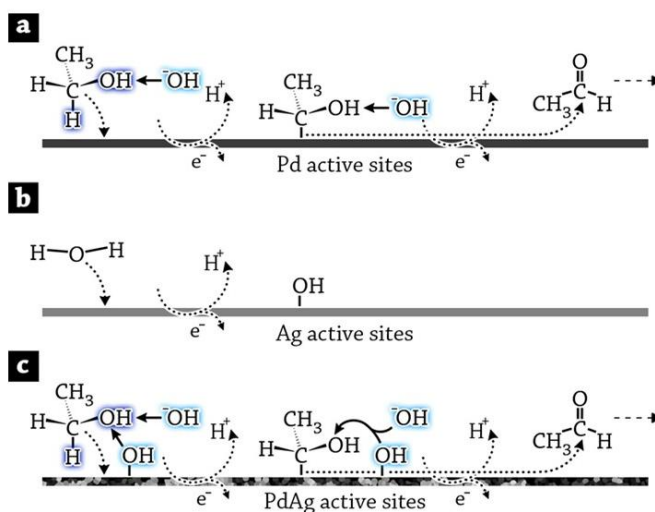
electrocatalítica menor <sup>[60]</sup>. Esto se debe al hecho de que la adición de Ag mejora la eliminación de intermediarios etoxi de la superficie del catalizador, pero la adsorción excesiva de iones hidroxilo sobre el catalizador causa una adsorción competitiva entre las especies del hidroxilo y del etanol. Por lo tanto, hay una cantidad óptima de Ag-Pd/RGO que produce la mejor actividad electrocatalítica siendo la que posee Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>1</sub> <sup>[61]</sup>. Otro trabajo se ha encontrado que la variación de la composición resulta en una mejor respuesta para la electro-oxidación de etanol, el grupo de Wenzhen Li et al., sintetizaron electrocatalizadores de Pd-Ni soportados en carbón black XC-72 con diferentes cantidades de Ni, siendo que el material con la mejor respuesta fue el Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C el cual exhibió una densidad de corriente de 2368.22 mA/mg<sub>Pd</sub>, observándose que la adición de Ni a cierto contenido puede aumentar significativamente la actividad de EOR en Pd, mientras que un exceso de Ni provocará la caída de la actividad de EOR, la concentración superficial de Ni también afecta significativamente los potenciales de inicio <sup>[62]</sup>. Se ha encontrado en trabajos anteriores que la adición de Molibdeno (Mo), este metal ocasiona un incremento considerable en la corriente de densidad ya que, el Mo cuando se adiciona estos átomos posee ligandos que contienen oxígeno, los cuales pueden promover la formación de CO<sub>2</sub> al reaccionar con el CO adsorbido <sup>[13,63]</sup>.

#### **V.1.5.4 Mecanismo Bifuncional**

El propósito de adicionar un co-catalizadores es similar para Pt como para Pd, para mejorar el rendimiento del catalizador <sup>[51]</sup>. Se ha encontrado que el sitio activo del Pd está expuesto al envenenamiento por CO<sub>ads</sub> debido a la alta unión de energía entre Pd-CO <sup>[64]</sup>. La adición de un co-catalizador debilitara el enlace formado en el intermedio, disminuyendo el proceso de velocidad de adsorción/desorción. También debe proporcionar superficies adicionales para la adsorción de especies de oxígeno para que actúen como materiales de oxidación para las especies del alcohol <sup>[54]</sup>. Los electrocatalizadores bimetálicos basados en Pd pueden ser muy activos para la electro-oxidación de una gran variedad de moléculas orgánicas, donde los co-metales no nobles han demostrado estabilidad



para aplicaciones electroquímicas <sup>[65]</sup>. En la literatura se ha visto sobre el uso de metales secundarios en catalizadores basados en Pd (Figura 5), los más frecuentemente empleados son Ir, Sn, Ni, Ru y Au <sup>[66]</sup>. Estos metales secundarios no solo disminuyen la carga de los metales nobles, sino que también potencia la actividad electrocatalítica de las mezclas bimetálicas en términos de densidad de corrientes y tolerancia al envenenamiento por CO <sup>[67]</sup>. Su función consiste en proporcionar oxígeno o especies de hidroxilo a los reactivos, lo que mejora la cinética de reacción y la desorción de CO convirtiéndolo en CO<sub>2</sub>, que es considerablemente más fácil de eliminar <sup>[68]</sup>. El Molibdeno (Mo) no es un co-metal común, sin embargo, mantiene ligandos que contienen oxígeno incluso en potenciales de producción de hidrógeno, lo que le da una excelente tolerancia al CO <sup>[69]</sup>. En la literatura se ha observado que la adición de Mo en un material a base de Pd es más activa para la electro-oxidación de EG cuando se compara con nanocubos de Pd/C y Pd/C comercial. Mostro una densidad de corriente 1.5 veces mayor en una temperatura de 50 °C que los nanocubos de Pd/C y una densidad de corriente 12 veces mayor que el Pd/C comercial, mejoro la actividad por las especies oxigenadas de los óxidos de Molibdeno que potenciaron la reacción de electro-oxidación <sup>[13]</sup>.



**Figura 5.** Mecanismo de reacción de un material bimetálico <sup>[14]</sup>.

### **V.1.6 Métodos de Síntesis**

Debido a que la reacción de oxidación de 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 <sup>[70]</sup>. Es así como, la nanotecnología manipula y utiliza los nanomateriales y sistemas a escala nanométrica en todos los ambientes. En sentido original, la nanotecnología se refiere a la capacidad para construir elementos de abajo hacia arriba, o de arriba hacia abajo, utilizando técnicas y herramientas que se están desarrollando hoy en día para hacer productos de alto rendimiento, siempre considerando que un nanómetro es  $10^{-9}$  de un metro <sup>[71]</sup>. En el diseño de un nanomaterial se tiene que pensar la aplicación que le vas a dar, por eso su estructura y síntesis han despertado un gran interés en las últimas décadas debido a sus propiedades fisicoquímicas sin precedentes en comparación con materiales convencionales <sup>[72]</sup>, el tamaño y morfología de un nanomaterial son factores importantes los cuales influyen en la propiedad del material, y pueden ser controladas mediante el ajuste de las condiciones de reacción <sup>[73]</sup>. Para la fabricación de nanomateriales se distingue por dos métodos:

- La técnica de Top-down; la cual consiste en la descomposición de grandes piezas de material para generar a partir de ellas las nanoestructuras necesarias. Algunos procesos son la evaporación termina, deposito químico en fase de vapor, la molienda y ablación laser <sup>[74]</sup>.
- La técnica de Bottom-up, la cual consiste en la fabricación de nanopartículas a partir de la condensación de átomos o moléculas ya sea en fase gaseosa o en solución. Son los métodos más comunes para preparar nanopartículas metálicas con diferentes morfologías, hay dos formas de clasificación en métodos físico y químicos <sup>[74]</sup>.

#### **V.1.6.1 Métodos Químicos**

Los métodos químicos son los más utilizados para la síntesis de nanopartículas. Estos inician con la reducción de los compuestos metálicos con diferentes técnicas

(agentes reductores, electro-reducción, radiación, termólisis) y posterior su crecimiento, algunos métodos más utilizados son la reducción electroquímica, el método sol-gel, la reducción química y reducción fotoquímica <sup>[74]</sup>.

#### **V.1.6.2 Reducción Electroquímica**

Esta técnica es donde el metal se disuelve en el ánodo y el ion de metal formado se reduce en el cátodo, para evitar la deposición de las nanopartículas en el cátodo el proceso se realiza en presencia de un estabilizador <sup>[75]</sup>. La variación de la forma de nanopartículas mediante el método de reducción electroquímica fue reportado por Reetz y Helbig en 1994, demostraron que, mediante el ajuste de la densidad de corriente, varias nanoestructuras como cubos, varillas, triángulos, placas, etc., pueden ser sintetizados por este método <sup>[60]</sup>.

#### **V.1.6.3 Sol-gel**

Este proceso se puede definir como la conversión de una solución de precursor en un sólido inorgánico por medios químicos, en general el precursor es una sal de metal inorgánico o una de especie de metal orgánica como un alcóxido metálico <sup>[76]</sup>. Existen 4 pasos que definen este proceso; la formación de un hidrogel, su envejecimiento, la eliminación de solventes y su tratamiento en calor <sup>[77]</sup>. En estos procedimientos las ventajas que lo caracterizan son, la posibilidad de obtener materiales metaestables, una gran pureza y homogeneidad de composición de los productos a temperaturas moderadas, un mejor control de la textura y su versatilidad <sup>[78]</sup>.

#### **V.1.6.4 Reducción Química**

Este proceso es el más utilizado para preparar nanopartículas metálicas es la reducción química de sales metálicas en presencia de agente estabilizantes, la ventaja de este método es su reproducibilidad. El mecanismo de formación de las nanopartículas se basa en la reducción de la sal metálica al correspondiente átomo metálico covalente <sup>[79]</sup>. Después 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 las partículas se cubren de moléculas estabilizadoras que se absorben en la superficie de la partícula y de esta manera se previene la aglomeración <sup>[79]</sup>. Estos se llaman agentes estabilizantes tales como la oleilamina, ácido oleico y polivinilpirrolidona (PVP), que pueden unirse a la superficie de las partículas y protegerlas de la aglomeración. Al promover el crecimiento de los planos cristalinos altamente activos de las nanopartículas, es necesario una mayor adsorción de un agente de protección en las superficies de estas <sup>[80]</sup>. Sin embargo, cuando se usa un agente estabilizante fuerte, su eliminación de las superficies de las nanopartículas requiere mayor esfuerzo cuando estas se usan como catalizadores. Esto se debe al hecho de que los agentes son fuertemente absorbidos puede bloquear el acceso a las moléculas de reactivo a los átomos de la superficie, disminuyendo así la actividad de las nanopartículas <sup>[81]</sup>. Otro agente estabilizante es el Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB por sus siglas en inglés) el cual se ha utilizado como estabilizador de nanopartículas metálicas con diferentes formas y tamaños <sup>[82]</sup>, varios estudios sobre la adsorción de CTAB en superficies sólidas se han realizado <sup>[83]</sup>.

## **V.1.7 Técnicas Electroquímicas**

### **V.1.7.1 Voltamperometría Cíclica**

La electroquímica es una herramienta poderosa para detectar reacciones que involucran transferencia de electrones, la electroquímica relaciona el flujo de electrones con cambios químicos. En química inorgánica, el cambio químico resultante es a menudo la oxidación o reducción de un complejo metálico <sup>[84]</sup>. La voltamperometría cíclica es un método para investigar el comportamiento electroquímico de un sistema. Fue reportado por primera vez en 1938 y descrito teóricamente por Randies <sup>[85]</sup>. La voltamperometría cíclica es la técnica más utilizada para adquirir información cualitativa sobre reacciones electroquímicas. Esta técnica tiene la capacidad de proporcionar rápidamente información considerable sobre la termodinámica de los procesos redox, sobre la cinética de reacción heterogéneas de transferencia de electrones y sobre reacciones

químicas acopladas o procesos de adsorción <sup>[86]</sup>. La voltamperometría cíclica es muy utilizada para realizar estudios electroanalíticos, ya que ofrece una ubicación rápida de los potenciales redox de las especies electroactivas y una evaluación conveniente del efecto de los medios sobre el proceso redox <sup>[86]</sup>.

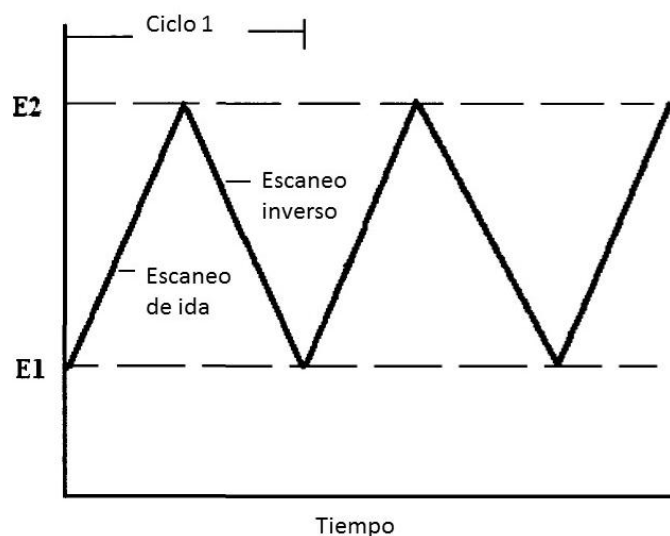
#### **V.1.7.1.1 Fundamento Básico de la Voltamperometría Cíclica**

Un voltamperograma cíclico se obtiene aplicando un barrido de potencial lineal (es decir, un potencial que aumenta o disminuye linealmente con el tiempo) al electrodo de trabajo. A medida que el potencial se desplaza hacia adelante y hacia atrás más allá del potencial formal de un analito, una corriente fluye a través del electrodo que oxida o reduce el analito <sup>[86]</sup>. La magnitud de esta corriente es proporcional a la concentración del analito en solución, lo que permite que la voltamperometría cíclica se use en determinación analítica de la concentración. El equipo requerido para realizar la voltamperometría cíclica consiste en un potenciostato de tres electrodos (de trabajo, de referencia y auxiliar) inmersos en una solución de prueba <sup>[86]</sup>. El potenciostato aplica y mantiene el potencial entre el electrodo de trabajo y de referencia mientras que al mismo tiempo mide la corriente en el electrodo de trabajo. La carga fluye entre el electrodo de trabajo y el auxiliar, se usa un dispositivo de grabación (como una computadora) para registrar el voltamperograma cíclico resultante como un gráfico de corriente versus potencial <sup>[86]</sup>.

#### **V.1.7.1.2 Fundamentos de la Voltamperometría Cíclica**

La información en la voltamperometría es sobre el analito que se deriva de la medición de la corriente en función del potencial aplicado. Es ampliamente utilizado por los químicos para fines no analíticos, incluidos los estudios fundamentales sobre procesos redox, procesos de adsorción en superficies, mecanismos de transferencia de electrones y cinética de electrodos <sup>[87]</sup>. La voltamperometría cíclica es una técnica de barrido de potencial, implica barrer el potencial de electrodo entre los límites de potencial E1 y E2 a una velocidad de barrido conocida. Al alcanzar el límite E2, el barrido se invierte a E1 para obtener

un escaneo cíclico. El análisis de voltamperometría cíclica es un gráfico de corriente contra potencial e indica el potencial en el que ocurre el proceso redox [87]. El eje del potencial es un eje de tiempo relacionado con la velocidad de barrido. La señal de excitación para la voltamperometría es un escaneo de potencial lineal con forma de onda triangular como se muestra en la Figura 6.



**Figura 6.** Variación del potencial aplicado en función del tiempo [87].

Esta señal de excitación de potencial triangular barre el potencial de un electrodo entre dos valores, a veces llamado potencial de conmutación [87]. La corriente medida durante este proceso a menudo se normaliza al área de la superficie del electrodo y se denomina densidad de corriente. La densidad de corriente se traza frente al potencial aplicado y el resultado se denomina voltamperograma cíclico [88]. Se observa un pico en la corriente medida a un potencial que es característico de cualquier proceso que ocurre durante la reacción. El ancho y la altura del pico para un proceso en particular puede depender de la velocidad de barrido, la concentración del electrolito y el material del electrodo [88]. Para llevar a cabo un proceso de oxidación, se aplica un potencial positivo dando lugar a una corriente de pico anódica ( $i_{pa}$ ) que generalmente de un pico de oxidación a un potencial dado ( $E_{pa}$ ). Para llevar un proceso de reducción, el potencial se aplica en la dirección negativa dando lugar a una corriente de pico catódica ( $i_{pc}$ ) que

generalmente da un pico de reducción a un potencial dado ( $E_{pc}$ )<sup>[88]</sup>, que se puede observar en la Figura 7.

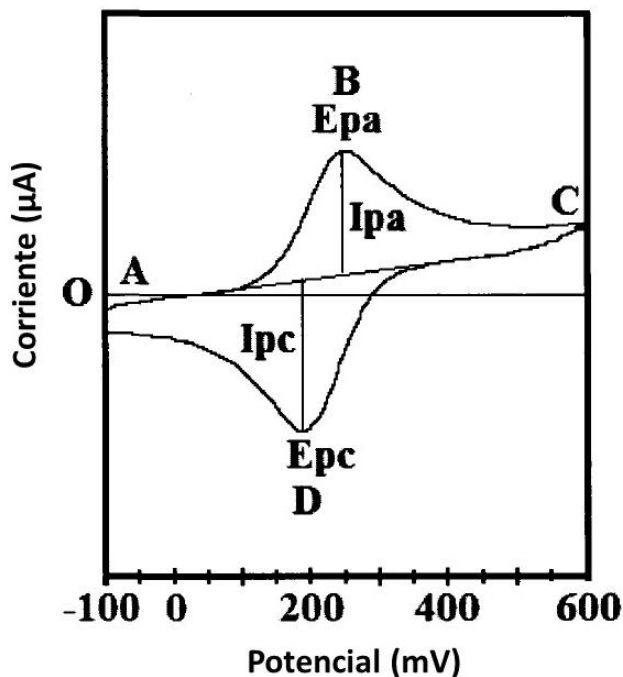


Figura 7. Voltamperograma cíclico típico de corriente contra potencial<sup>[88]</sup>.

### V.1.7.2 Electrodo

Para poder llevar a cabo los experimentos de voltamperometría cíclica se ocupa una configuración de tres electrodos que es la configuración más común en la actualidad en el uso de celdas electroquímicas, son tres electrodos diferentes; electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contra electrodo o electrodo auxiliar.

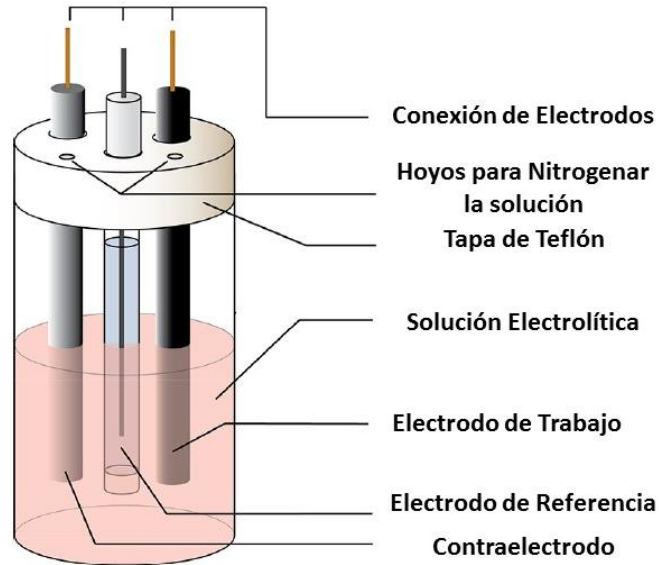
El electrodo de trabajo ideal es una superficie de metal muy limpia con una geometría bien definida que está en contacto directo con el electrolito. Los electrodos de trabajo de uso general están hechos de un metal que es electroquímicamente inerte en una amplia gama de potenciales, los metales más utilizados son el mercurio, platino, oro y diversas formas de carbón<sup>[89]</sup>. Los metales sólidos son típicamente formados en discos rodeados por una cubierta químicamente inerte hecha de teflón, vidrio o epoxi. El tamaño y la forma de la superficie del electrodo también tiene un efecto en la respuesta del voltamperograma<sup>[89]</sup>. El electrodo de trabajo lleva a cabo la reacción electroquímica de interés, se usa un potenciostato para contralar el potencial

aplicado del electrodo de trabajo en función del potencial del electrodo de referencia. El aspecto importante del electrodo de trabajo es que está compuesto de material inerte en el rango de potencial de interés <sup>[85]</sup>. El tipo de electrodo de trabajo puede variarse de un experimento a otro para proporcionar diferentes ventanas de potencial, o promover la adsorción de superficie de las de interés. Debido a que la reacción electroquímica de interés ocurre en la superficie del electrodo de trabajo, es imperativo que la superficie del electrodo sea extremadamente limpia y su área de superficie bien definida <sup>[85]</sup>.

Un electrodo de referencia tiene un potencial de equilibrio bien definido y estable, se utiliza como un punto de referencia contra el cual se puede medir el potencial de otros electrodos en una celda electroquímica <sup>[85]</sup>. El potencial aplicado se informa típicamente “vs” una referencia específica, hay algunos electrodos comúnmente utilizados que tienen un potencial de electrodo independiente del electrolito usado en la celda. Algunos electrodos de referencia más utilizados en medios acuosos incluyen el electrodo de Calomel Saturado (SCE), el electrodo de Hidrogeno Estándar (ENH) y el electrodo AgCl/Ag. Estos electrodos de referencia generalmente están separados de la solución por una membrana porosa <sup>[85]</sup>.

Cuando se aplica un potencial al electrodo de trabajo de manera que puede producirse una reducción u oxidación del analito, la corriente empieza a fluir. El objetivo del contraelectrodo es completar el circuito eléctrico. Para asegurar que la cinética de la reacción que se produce en el contraelectrodo no inhibe las que se producen en el electrodo de trabajo, el área superficial del contra electrodo es mayor que el área superficial del electrodo de trabajo. Normalmente se usa un alambre o disco de platino como contraelectrodo, aunque también hay contraelectrodos a base de carbón <sup>[85]</sup>. El recipiente utilizado para un experimento de voltamperometría cíclica se llama celda electroquímica, una representación esquemática de la celda electroquímica se presenta en la Figura 8.





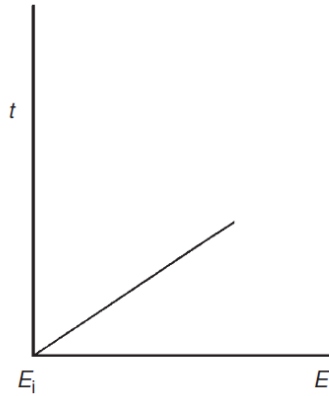
**Figura 8.** Representación esquemática de una celda electroquímica para experimentos de voltamperometría cíclica <sup>[85]</sup>.

### V.1.7.3 Voltamperometría Lineal

Esta técnica involucra el potencial del electrodo de trabajo el cual cambia linealmente con el tiempo como se observa en la Figura 9. Comenzando desde un potencial  $E_i$  donde no ocurre ninguna reacción y moviendo al potencial de reducción o al de oxidación del analito que se está investigando. El potencial instantáneo  $E_t$  aplicado en el tiempo  $t$  viene dado por la siguiente ecuación <sup>[90]</sup>:

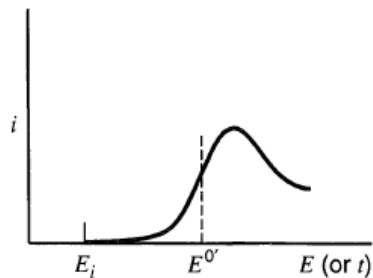
$$E_t = E_i \pm vt$$

Donde  $v$  es la velocidad de barrido, es decir, el valor absoluto de la tasa del potencial,  $dE/dt$ , que es constante dentro de cualquier barrido. El signo depende de la dirección del escaneo del potencial.



**Figura 9.** Potencial aplicado el cual varía con el tiempo <sup>[90]</sup>.

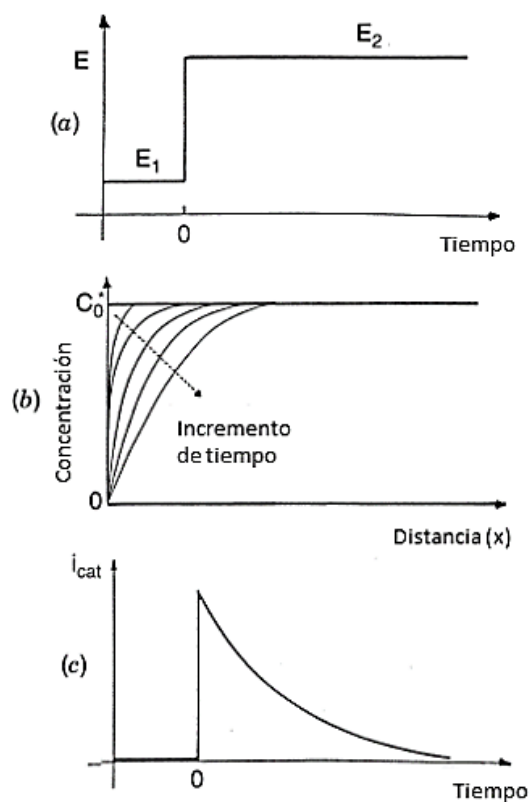
Una curva típica de esta técnica para un sistema de antraceno se muestra en la Figura 10. Siendo que el potencial comienza en un potencial positivo a  $E^0$  para la reducción, solo las corrientes no faradaicas fluyen por un tiempo, cuando el potencial del electrodo alcanza  $E^0$ , comienza la reducción y comienza a fluir la corriente <sup>[21]</sup>. A medida que el potencial continúa creciendo más negativos, la concentración de antraceno en la superficie disminuye, por lo tanto, el flujo hacia la superficie (y la corriente) aumenta. A medida que el potencial se mueve más allá de  $E^0$ , la concentración de superficie cae casi a cero, la transferencia de masa de antraceno a la superficie alcanza una tasa máxima y luego disminuye a medida que se establece el efecto de agotamiento <sup>[21]</sup>.



**Figura 10.** Respuesta característica de un voltamperograma de voltamperometría lineal <sup>[21]</sup>.

#### V.1.7.4 Cronoamperometría

Esta técnica involucra pulsos de potencial sobre el electrodo de trabajo, donde inicialmente se mantiene en un valor en el que no producen reacciones Farádicas antes de saltar a un potencial en el que la concentración superficial de la especie electroactiva es cero (Figura 11a), donde se registra la dependencia de tiempo actual resultante (Figura 11c) <sup>[91]</sup>. El transporte de masa durante este proceso se rige solamente por difusión, y como tal, la curva de tiempo refleja el cambio en la concentración de los electrodos. Esto implica el crecimiento continuo de la capa de difusión asociada con el agotamiento del reactivo, por lo que se observa una disminución del gradiente de concentración a medida que avanza el tiempo (Figura 11b) <sup>[91]</sup>.



**Figura 11.** Experimento cronoamperométrico (a) forma potencial-tiempo; (b) cambio del perfil de concentración con el tiempo; (c) respuesta resultante de corriente-tiempo <sup>[91]</sup>.

La ecuación más útil en cronoamperometría es la ecuación de Cottrell, que describe la corriente observada (electrodo plano) en cualquier momento después

de un gran paso de potencial hacia adelante en una reacción redox reversible en función de  $t^{-1/2}$ .

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

Donde  $n$  es el número estequiométrico de electrones implicados en la reacción,  $F$  la constante de Faraday,  $A$  el área del electrodo,  $C$  la concentración de especies electroactivas y  $D$ , que es el coeficiente de difusión <sup>[91]</sup>.

**Estas páginas fueron eliminadas debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2017, y con el Artículo 116 de la Ley General de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2015.**

# Resultados

---

## VII. Resultados

### VII.1.1 EDS

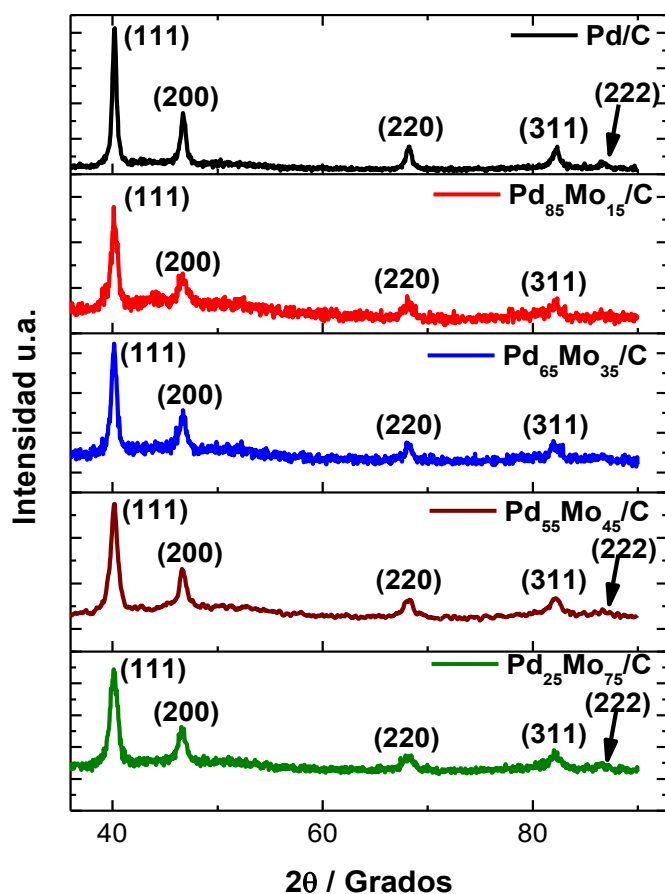
Para lograr las composiciones 80-20, 60-40, 50-50 y 40-60 %, se realizaron cálculos teóricos agregando un alto y bajo contenido de Molibdeno. Posteriormente, se realizó un análisis de espectroscopía de rayos X por energía dispersa (EDS por sus siglas en inglés) a los materiales inicialmente nombrados como PdMo1/C, PdMo2/C, PdMo3/C y PdMo4/C. El porcentaje atómico obtenido de Paladio y Molibdeno se presenta en la Tabla 2. Estos porcentajes atómicos corresponden a 85% Pd y 15% Mo, 65% Pd y 35% Mo, 55% Pd y 45% Mo y 25% Pd y 75% Mo respectivamente, resultando en catalizadores denominados como Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C. Se concluye a partir de estos resultados que, los materiales obtenidos representan un amplio rango de composiciones bimetálicas Pd-Mo, ya que se obtuvieron materiales con alto contenido de Paladio, y materiales con alto contenido de Molibdeno.

**Tabla 2.** Análisis de EDS correspondiente a los materiales de Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C.

<b>Material</b>	<b>Pd (% Atómico)</b>	<b>Mo (% Atómico)</b>	<b>Composición</b>
<b>PdMo4/C</b>	0.21	0.04	<b>Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C</b>
<b>PdMo3/C</b>	0.28	0.16	<b>Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C</b>
<b>PdMo1/C</b>	49.24	37.65	<b>Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C</b>
<b>PdMo2/C</b>	0.55	1.55	<b>Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C</b>

### VII.1.2 XRD

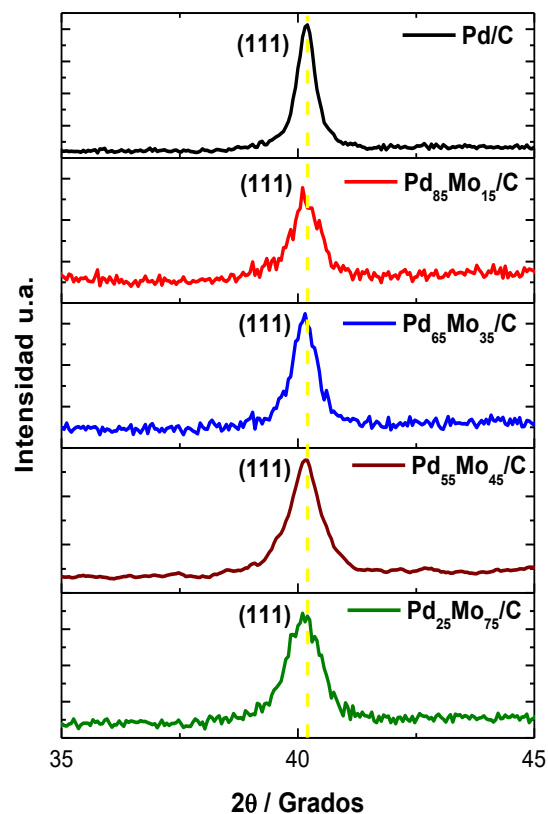
La difracción de rayos X (XRD, Fig. 17) muestra la cristalinidad de los materiales Pd/C, Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C. La presencia de picos de difracción a diferentes ángulos indica que, todos los materiales presentan cristalinidad. Las posiciones de estos picos se encontraron en valores cercanos a 40, 46, 68, 82 y 86 2-θ grados, siendo indexados a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) de un material basado en Paladio con valencia cero (JCPDS carta 00-046-1043 Pd). La posición de estos planos corresponde a la estructura cúbica centrada en las caras (fcc por sus siglas en inglés) del Paladio. Además, a pesar del alto contenido de Mo en algunos materiales, no se observaron picos relacionados a planos cristalinos de ninguna especie de Mo.



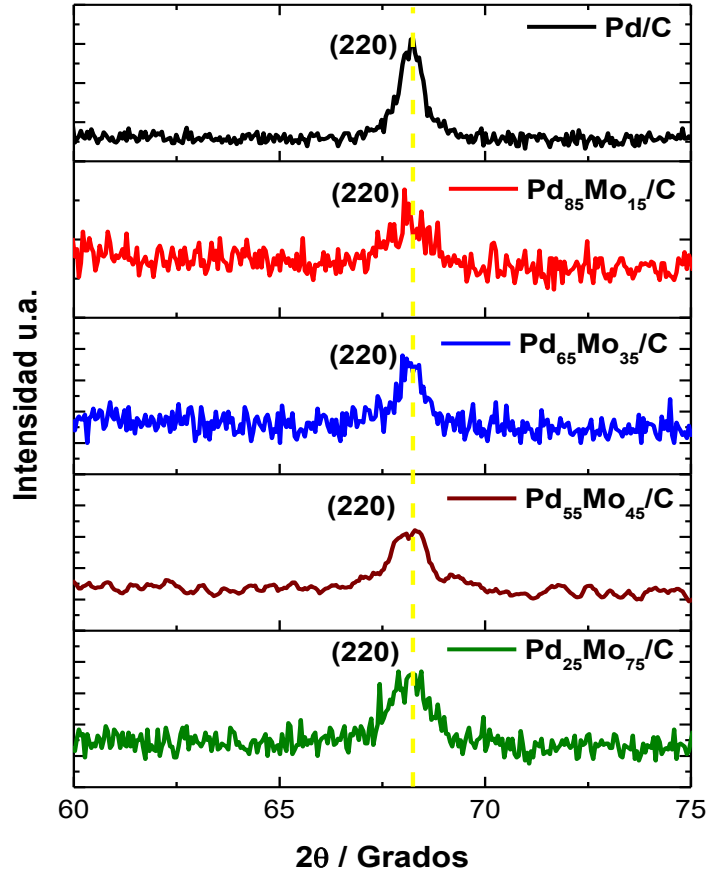
**Figura 17.** Análisis XRD correspondientes a los materiales de Pd/c, Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C.



Se hizo un resumen de la posición de los planos encontrados para los diferentes materiales, estos resultados se muestran en las Tablas 10 a la 14. Al realizarse la comparación entre posiciones de picos considerando las posibles especies de Mo (JCPDS carta 00-004-0809 Mo), (JCPDS carta 00-032-0671 MoO<sub>2</sub>) y (JCPDS carta 00-005-0508 MoO<sub>3</sub>) se encontró un corrimiento de los planos hacia grados más altos. Con fines prácticos se realizó un análisis más detallado únicamente a los picos (111) y (220). Este análisis se muestra en las Figuras 18 y 19, donde se aprecia un ensanchamiento de pico, esto puede atribuirse a la reducción del tamaño de cristal. Esto sigue una tendencia en cuanto más contenido de Mo, mayor es el ensanchamiento del pico para el plano (111) como para el (220). Por ello, se calculó el tamaño de cristal encontrándose una reducción en el tamaño de cristal. En la literatura se menciona que el Mo introduce defectos en la red cristalina del material <sup>[94]</sup>, de esta manera, la disminución del tamaño de cristal en función del incremento de la composición de Mo podría sugerir una mayor incorporación de este a la red cristalina del Pd.



**Figura 18.** Análisis XRD correspondientes a los materiales de Pd/c, Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C, plano cristalográfico (111).



**Figura 19.** Análisis XRD correspondientes a los materiales de de Pd/c, Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C, plano cristalográfico (220).

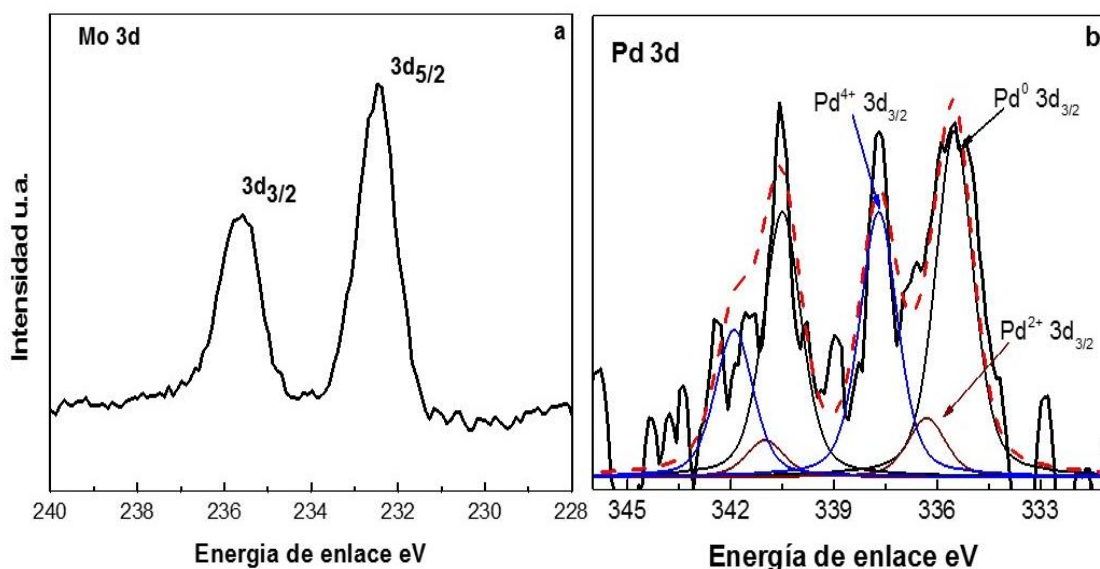
Los picos de difracción correspondientes a los planos (111) y (220) fueron emplearon para determinar los tamaños de cristal a través de la ecuación de Scherrer. El parámetro de red y la distancia interplanar se determinaron usando la ecuación de Bragg a la faceta (220), un resumen de estos valores se muestra en la Tabla 3. Se observa la disminución del parámetro de red con el aumento del segundo metal, pero exhibe una tendencia menos significativa para el tamaño de partícula. Por lo que, es difícil evaluar la contribución exacta para la reducción y el incremento del parámetro de red <sup>[95]</sup>.

**Tabla 3.** Valores de parámetro de red y tamaño de cristal de los materiales Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C.

<b>Material</b>	<b>Parámetro de Red</b>	<b>Tamaño de Cristal</b>
<b>Pd/C</b>	3.9057	16.28
<b>Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C</b>	3.9011	14.54
<b>Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C</b>	3.8973	12.67
<b>Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C</b>	3.9068	12.29
<b>Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C</b>	3.9081	11.14

### VII.1.3 XPS

El espectro de XPS de  $\text{Pd}_x\text{Mo}_y/\text{C}$  (Fig. 20) exhibió las bandas de energía características  $3d_{3/2}$  y  $3d_{5/2}$  de  $\text{MoO}_3$  entre 235.7 y 232.5 eV <sup>[96]</sup>, lo que sugiere que el nanocatalizador  $\text{Pd}_x\text{Mo}_y/\text{C}$  está compuesto de nanopartículas  $\text{PdMoO}_3$ . Además, el Pd mostro tres pares de dobletes con energía de enlace a 335.5, 336.3 y 337.7 eV que se atribuyen a  $\text{Pd}^0$  <sup>[97]</sup> y  $\text{PdOx}$  <sup>[98,93]</sup> respectivamente. La presencia de estos óxidos está relacionada con la exposición prolongada de la muestra al aire.



**Figura 20.** Análisis de XPS representativo para los materiales  $\text{Pd}_x\text{Mo}_y/\text{C}$ .

### VII.1.4 TGA

El análisis termogravimétrico (TGA) presentado en la Figura 21 muestra las pérdidas de peso de Pd/C, Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C, respectivamente. Se observa una pérdida significativa a 248.58 °C asociada con la descomposición de CTAB [99]. Mientras tanto, la alta pérdida de peso observada de 500 a 600 °C se asocia con la descomposición del carbón Vulcan empleado como soporte [100]. La primera pérdida de masa es menos significativa en el Pd/C en comparación con los materiales de Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C. Este comportamiento puede atribuirse a que, las especies de Molibdeno presentan facilidad para adsorber CTAB [101]. En este sentido, el proceso de purificación de las nanopartículas no fue efectiva para los materiales de Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C, los cuales mantuvieron aproximadamente un 10% en peso de CTAB. Por otro lado, la variación en las temperaturas relacionadas a la segunda pérdida de masa, pueden relacionarse con la interacción metal/soporte. Donde una mala interacción facilitará la descomposición del carbón Vulcan, siendo el caso de los materiales Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C. Por último, la masa remanente encontrada después de una temperatura de 600 °C se atribuye a al contenido de masa metálica Pd-Mo.

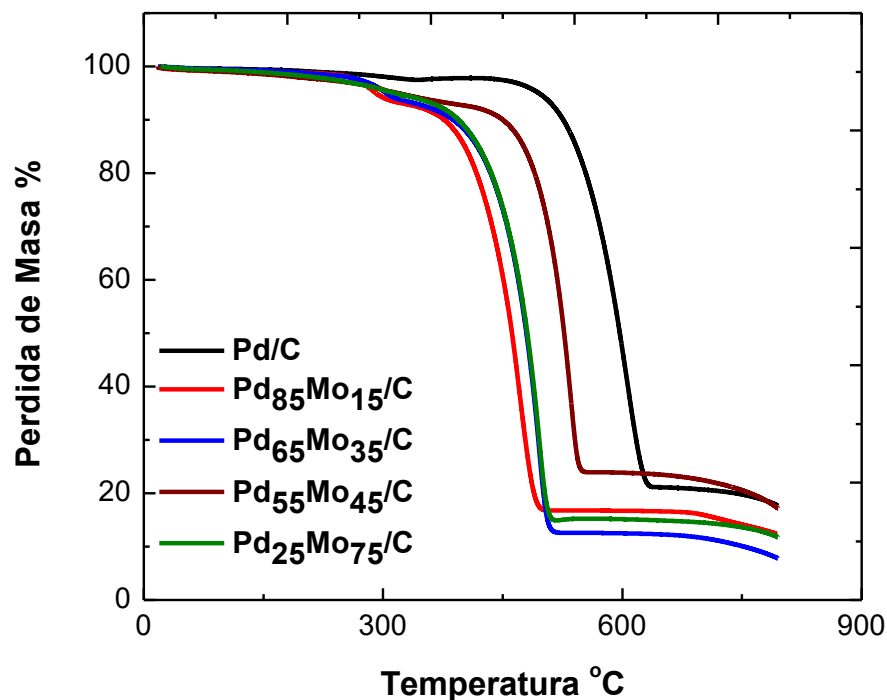


Figura 21. Análisis TGA correspondiente a los materiales de Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C.

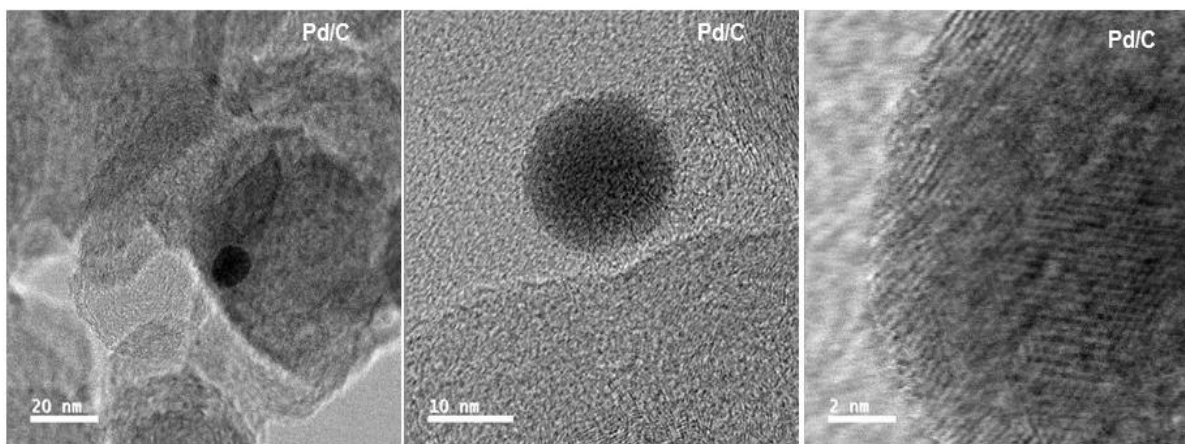
Esta masa residual asociada al porcentaje metálico para los materiales Pd/C, Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C se resume en la Tabla 4. En esta tabla se observa que, a pesar de haberse realizado la mezcla de catalizador/soporte en una relación 80:20, la composición final presentó ligeras variaciones. El Pd/C y el Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C exhibieron una relación metal/soporte mayor a la esperada. Mientras que, los materiales Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C presentaron relaciones por debajo de lo esperado. Siendo el material, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C el material el que retuvo la menor cantidad de soporte. De acuerdo con las curvas termogravimétricas, estas variaciones pueden atribuirse a los cambios en la interacción metal/soporte.

**Tabla 4.** Valores del porcentaje de masa metálico de los materiales Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C.

<b>Material</b>	<b>% de masa metálico</b>
<b>Pd/C</b>	21.45
<b>Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C</b>	16.79
<b>Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C</b>	12.71
<b>Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C</b>	24
<b>Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C</b>	14.96

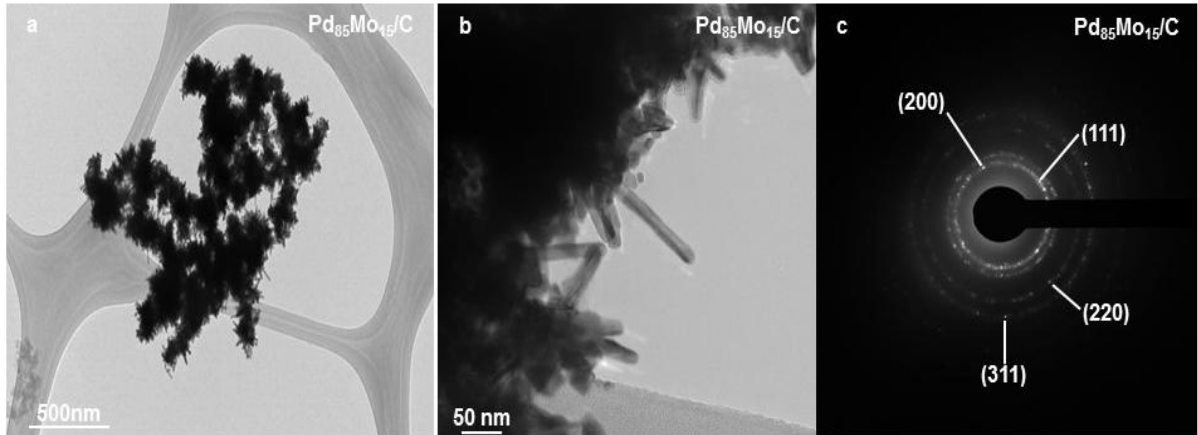
### VII.1.5 TEM

Se realizó un análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) de los materiales Pd/C, Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C, los resultados correspondientes se muestran en las Figuras 22 a 26, respectivamente. En las Figuras 22a y 22b se aprecia que el material Pd/C presenta una geometría esferoide con un tamaño de nanopartícula de 10 nm. La micrografía a baja resolución (20 nm) muestra una baja presencia de nanopartículas, lo cual indica baja distribución de partícula sobre el soporte. Debido a este bajo número de partículas no fue posible obtener el patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED por sus siglas en inglés).



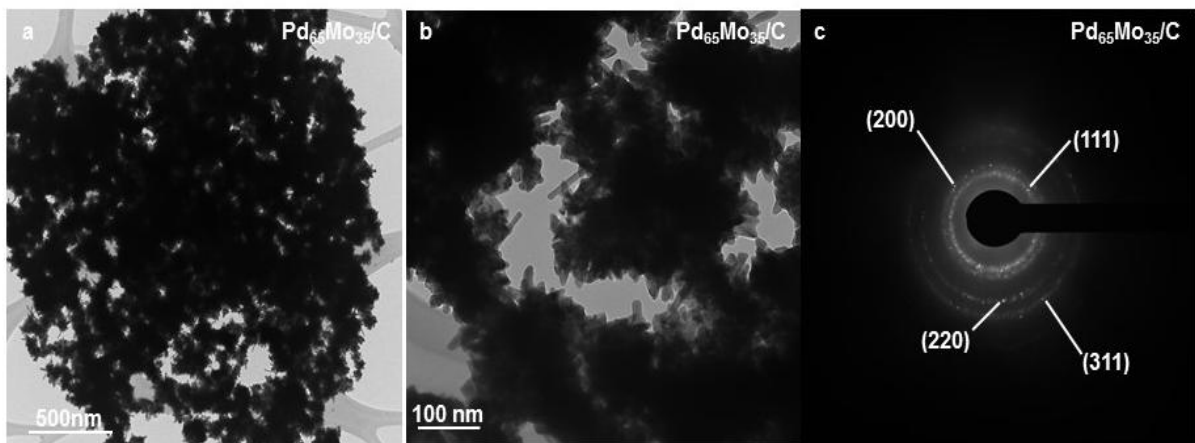
**Figura 22.** Análisis TEM correspondiente al material Pd/C a) magnificación de 20 nm, b) magnificación de 10 nm y c) magnificación de 2 nm.

En las Figuras 23a y 23b se aprecia que el material Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C con un 15% de Mo cambia su geometría de semiesfera a tipo nanoalambres los cuales tienen un diámetro promedio de 9.7 nm. Estas nanopartículas se encuentran localizadas en toda la zona observada, indicando una alta distribución de partícula. A partir de estas imágenes se obtuvieron los patrones de difracción de electrones. De manera general, el patrón SAED mostrado en la Fig. 23c revela la presencia de los planos (111), (200), (200) y (311) correspondientes al Pd. La presencia de estos planos está en concordancia con lo observado por XRD.



**Figura 23.** Análisis TEM correspondiente al material  $\text{Pd}_{85}\text{Mo}_{15}/\text{C}$  a) alta magnificación, b) baja magnificación y c) patrón SAED.

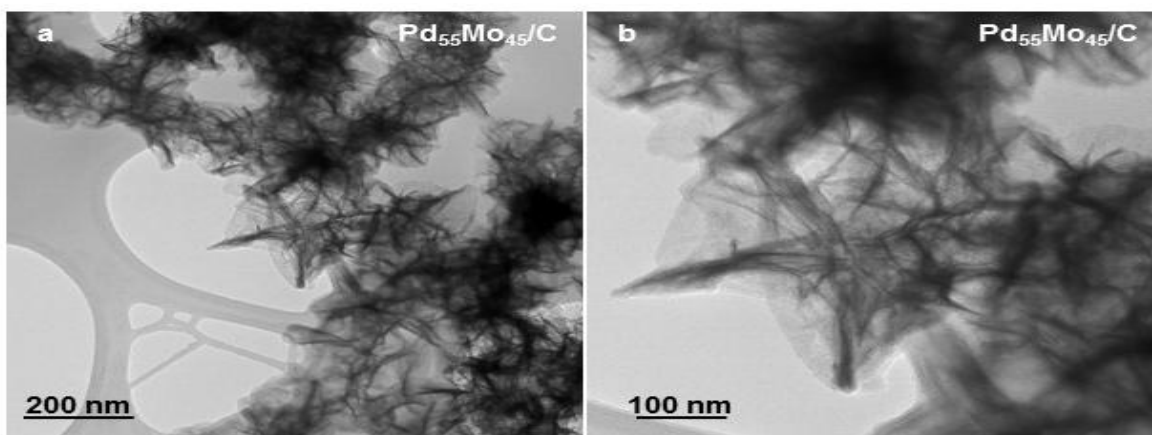
En las Figuras 24a y 24b se muestra que el incremento de la composición atómica de Mo de un 15 % a un 35% no modifica la morfología del material  $\text{Pd}_{65}\text{Mo}_{35}/\text{C}$ , exhibiendo también una geometría de nanoalambres. Sin embargo, estos nanoalambres se encuentran en una mayor proporción, mostrando una estructura dendrítica. Asimismo, estos nanoalambres presentan un diámetro externo de 8.24 nm. En comparación al diámetro de los nanoalambres obtenidos en el material  $\text{Pd}_{85}\text{Mo}_{15}/\text{C}$ , el diámetro de los nanoalambres del  $\text{Pd}_{65}\text{Mo}_{35}/\text{C}$  presentó una disminución del 15%. Mediante el patrón SAED (Figura 24c) se confirmó la presencia de los planos cristalográficos (111), (200), (200) y (311) correspondientes al Pd, corroborando los resultados de XRD.



**Figura 24.** Análisis TEM correspondiente al material  $\text{Pd}_{65}\text{Mo}_{35}/\text{C}$  a) alta magnificación, b) baja magnificación y c) patrón SAED.

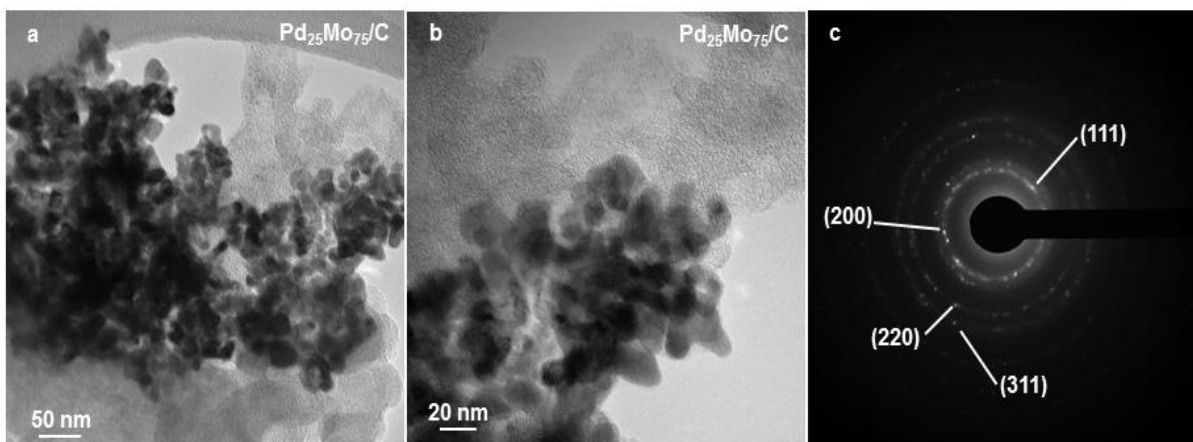


En las Figuras 25a y 25b se aprecia que el material  $\text{Pd}_{65}\text{Mo}_{45}/\text{C}$  con el incremento de 35% a 45% de Mo presentó un cambio en la geometría de nanoalambres a una geometría acicular. El tamaño de partícula no se logró calcular debido a la geometría del material. Asimismo, tampoco fue posible obtener el patrón SAED, posiblemente al efecto geométrico.



**Figura 25.** Análisis TEM correspondiente al material  $\text{Pd}_{55}\text{Mo}_{45}/\text{C}$  a) alta magnificación, b) baja magnificación.

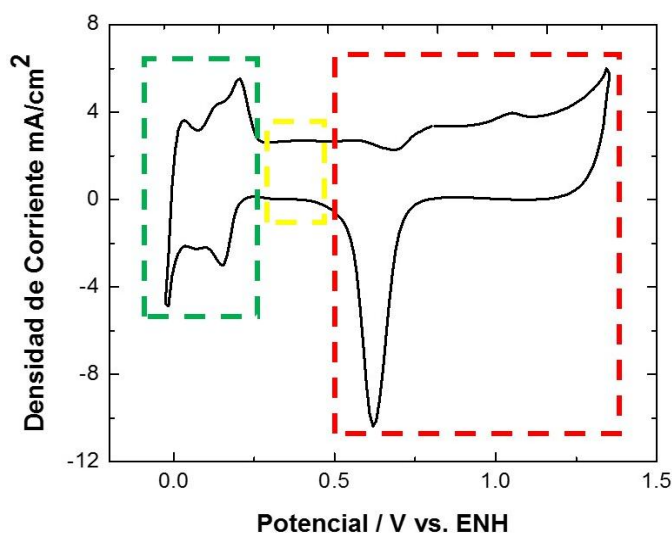
Por último, en las Figuras 26a y 26b se muestran las micrografías TEM para el material  $\text{Pd}_{25}\text{Mo}_{75}/\text{C}$ . De acuerdo con estas micrografías, el incremento atómico de Mo de un 45% a un 75% resultó en un cambio de morfología, pasando de una geometría acicular a un esferoide. Se realizó la determinación del tamaño de partícula, encontrándose que estas nanopartículas presentan un tamaño de partícula promedio de 8 nm. Asimismo, estas nanopartículas se encuentran bien distribuidas en el soporte. El patrón SAED (Figura 26c) muestra la presencia de los planos cristalinos del Pd, sin ningún cambio aparente en las distancias interplanares. Los cambios en morfología obtenidos a las diferentes composiciones de Pd-Mo se pueden atribuir a la incorporación de Mo a la red del Pd, ya que se ha reportado que la incorporación de Mo a un segundo metal permite introducir defectos estructurales y cristalinos en el metal secundario, modificándose así la red cristalina y la morfología. <sup>[94]</sup>



**Figura 26.** Análisis TEM correspondiente al material de Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/ a) alta magnificación, b) baja magnificación y c) patrón SAED.

### VII.1.6 Perfil Electroquímicos

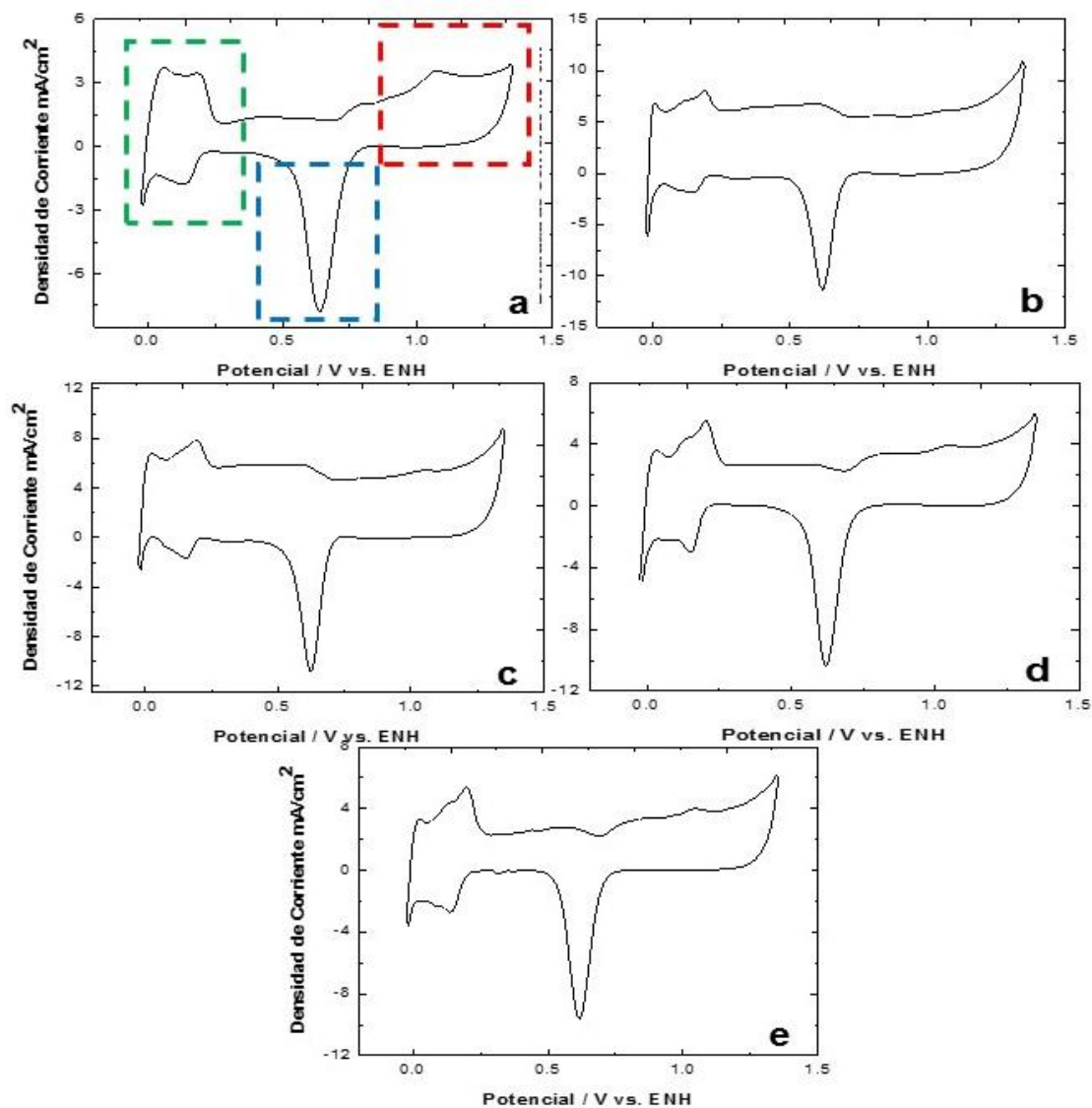
Los cambios en las características morfológicas y cristalinas del Pd con la incorporación de distintas composiciones de Mo inspiraron la evaluación del efecto de estos cambios en la actividad electrocatalítica hacia la electro-oxidación de EG. Un ejemplo del perfil electroquímico de un material de Paladio se ilustra en la Figura 27. Donde se denotan las tres regiones características del Paladio: la región de adsorción y desorción de hidrógeno (0-0.3 V vs ENH, verde), la región capacitiva (0.3-0.7 V vs ENH, amarillo) y la formación de los óxidos de paladio y la reducción de estos óxidos (0.7-1.5 V vs ENH, rojo) <sup>[102]</sup>. Con base a la literatura, se sabe que las especies de Mo, especialmente los óxidos, no muestran una señal electroquímica característica <sup>[103]</sup>. Sin embargo, su presencia puede determinarse indirectamente debido a su efecto en las regiones típicas del Pd.



**Figura 27.** Voltamperograma cíclico para la respuesta electroquímica de un material Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C, en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0.5 M, a una velocidad de barrido de  $v = 50$  mV/s y se realizaron 30 ciclos.

Los voltamperogramas cíclicos de los materiales a) Pd/C, b) Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, c) Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, d) Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C y e) Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C se presentan en la Figura 28. En esta figura se observan claramente las tres regiones típicas de un material a base de Pd. Todos los materiales presentaron la zona relacionada a la formación de óxidos de paladio en un rango de potencial de 0.7 a 1.3 V vs ENH (zona I de color rojo). Mientras que, la reducción de los óxidos de Pd se observó en un rango de 0.65 a 0.55 V vs ENH (zona II de color azul). Por último, la zona de adsorción/desorción

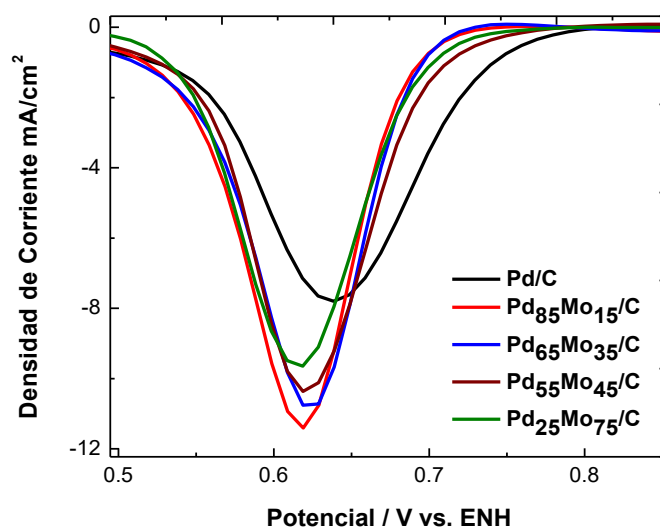
de hidrógeno se observó en un rango de 0 a 0.2 V vs ENH (zona III de color verde)  
[104]



**Figura 28.** Voltamperogramas cíclicos correspondientes a los materiales a) Pd/C, b) Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, c) Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, d) Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C y e) Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C en medio ácido de un material basado en paladio, en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0.5 M, a una velocidad de barrido de  $v = 50$  mV/s y se realizaron 30 ciclos.

En la Figura 28 se observa también como con el incremento de la composición de Mo se modifican las zonas de adsorción/desorción de hidrógeno y formación/reducción de óxidos de Pd. Por ello, se realizó una ampliación a estas zonas, para el caso de la reducción de los óxidos de Pd (zona II) esta ampliación se muestra en la Figura 29. En esta figura se observa claramente como el pico de

reducción de oxígeno <sup>[105]</sup> se recorre a potenciales menos positivos para los materiales de Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C en comparación con el Pd/C. Asimismo, en la Tabla 5 se resumen los potenciales de inicio relacionados con este proceso. Estos desplazamientos de potencial se pueden atribuir a la incorporación del Mo, ya que es sabido que este material presenta una baja afinidad/actividad hacia la reducción de oxígeno. <sup>[106, 107]</sup> Esta baja actividad se atribuye a la fuerte adsorción del oxígeno en la superficie del Mo, por lo que este requiere más energía para poder reducirlo y desorberlo, así como para renovar los sitios activos del Pd <sup>[108]</sup>. Si bien, en la literatura se ha reportado que el Mo puede reducir oxígeno, pero para ello se requieren condiciones muy específicas del material. <sup>[109]</sup> Por ello, es posible concluir que el Mo es el elemento limitante en la reducción de estas especies oxigenas.

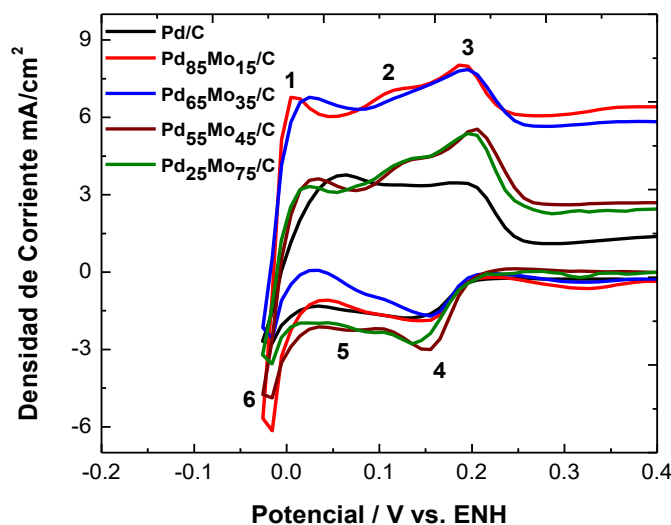


**Figura 29.** Voltamperogramas cíclicos de la zona II (la reducción de óxidos de Pd) de Pd/C (negro), Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C (rojo), Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C (azul), Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C (vino) y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C (olivo) en medio ácido de un material basado en paladio, en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0.5 M, a una velocidad de barrido de v = 50 mV/s y se realizaron 30 ciclos.

**Tabla 5.** Potencial de inicio para los materiales Pd/C y Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C de la reducción de óxidos de Pd.

Material	Potencial PdO (V vs ENH)
Pd/C	0.83
Pd <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> /C	0.72
Pd <sub>65</sub> Mo <sub>35</sub> /C	0.73
Pd <sub>55</sub> Mo <sub>45</sub> /C	0.76

El efecto del Mo también se observó en la zona correspondiente a la adsorción/desorción de hidrógeno (zona III), las modificaciones de la incorporación del Mo haciendo un acercamiento a esta zona se muestran en la Figura 30. La adsorción y desorción de hidrógeno se puede separar en seis procesos: los procesos 4 y 5 corresponden a la adsorción de especies H<sup>+</sup> acompañada con la desorción de sulfatos de hidrógeno. Los procesos 1 y 6 corresponden a la evolución y desorción de hidrógeno gaseoso, finalmente los procesos 2 y 3 a la desorción de hidrógeno en terrazas de planos (100) y adsorción de sulfatos de hidrógeno <sup>[110]</sup>. Los materiales Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C y Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C presentan una corriente alta y un potencial más negativo para la adsorción y desorción de hidrógeno que los otros materiales. Esto puede atribuirse a que poseen una mayor área electroactiva la cual es proporcional a la cantidad de hidrógeno desorbido manifestado en los picos <sup>[103]</sup>. Todos los Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C presentan potenciales más negativos para la evolución de hidrógeno en comparación al Pd/C, atribuido a la facilidad de materiales basados en Mo para llevar a cabo esta reacción. <sup>[110]</sup> Los potenciales observados para la oxidación/evolución de hidrógeno sugieren que, los materiales de Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C podrían ser utilizados como ánodos en celdas PEM que utilizan hidrógeno como combustible.



**Figura 30.** Voltamperogramas cíclicos de la zona III (la adsorción/desorción de hidrógeno) de Pd/C (negro), Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C (rojo), Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C (azul), Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C (vino) y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C (olivo) en medio ácido de un material basado en paladio, en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0.5 M, a una velocidad de barrido de  $v = 50$  mV/s y se realizaron 30 ciclos.

Los voltamperogramas cíclicos presentados en la Figura 28 se utilizaron también para determinar el área superficial electroquímicamente activa (ECSA por sus siglas en inglés). El método para calcular dicha área consiste en dividir la carga experimental relacionada con la reducción de una monocapa de óxidos de Pd entre la carga teórica necesaria para este proceso. La carga teórica en medio ácido es de  $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ <sup>[111]</sup>. Las áreas obtenidas se muestran en la Tabla 6.

Las ECSAs fueron utilizadas para normalizar la corriente encontrada durante la evaluación electrocatalítica. En la Tabla 6 se aprecia que todos los materiales presentaron áreas similares a excepción del Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C. A partir de los análisis de EDS y el TGA es posible determinar que la disminución del área activa del material Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C se puede atribuir a una ligera menor carga metálica acompañada de la disminución significativa del contenido atómico del Pd.

**Tabla 6.** Área superficial electroquímicamente activa (ECSA) de los materiales Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C.

<b>Material</b>	<b>ECSA (cm<sup>2</sup>)</b>
<b>Pd/C</b>	0.30
<b>Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C</b>	0.35
<b>Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C</b>	0.33
<b>Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C</b>	0.32
<b>Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C</b>	0.20

## VII.1.7 Evaluación de la Actividad Electrocatalítica

### VII.1.7.1 Efecto de la Concentración

La electrocatálisis se enfoca en acelerar la velocidad de las reacciones electroquímicas que ocurren en la interfase metal-solución. Se observa el ciclo electrocatalítico (Figura 31) el cual se compone por tres procesos: 1) el transporte de la especie desde el seno del electrolito hacia la interface, 2) reacción electrocatalítica y 3) el transporte de los productos de la interface hacia el seno del electrolito <sup>[21]</sup>.

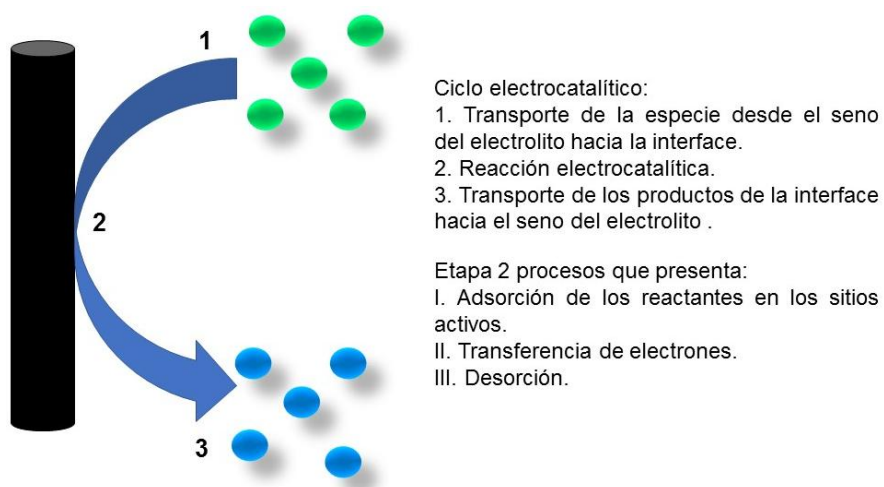


Figura 31. Representación esquemática del ciclo electrocatalítico <sup>[21]</sup>.

La electro-oxidación de EG involucra cuatro procesos principales: 1) la quimisorción de las especies electroactivas (Figura 32), que implica un paso disociativo después de la deshidrogenación de EG y la posterior adsorción de  $\text{OH}^-$  <sup>[13]</sup>.

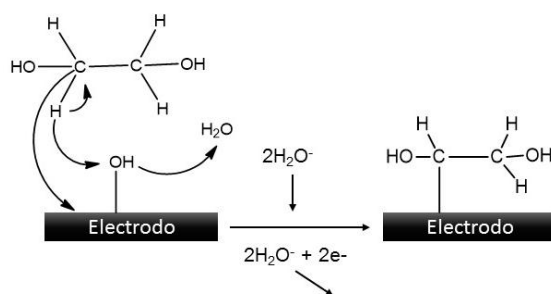
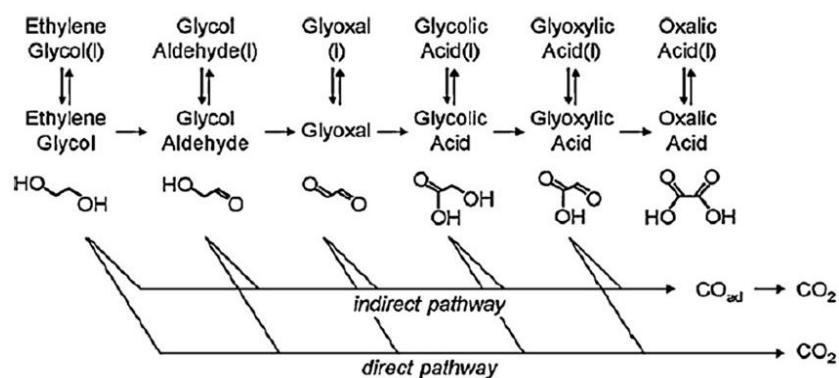


Figura 32. Quimisorción de la especie de EG en el electrodo.

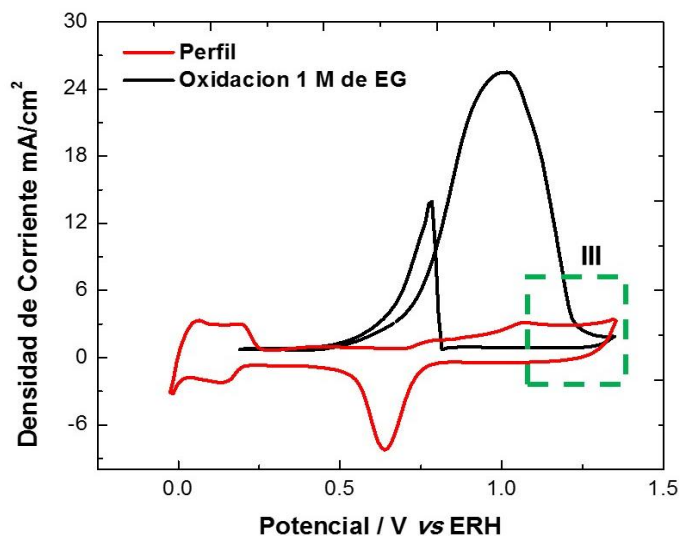


2) Electro-oxidación de EG puede proceder por dos procesos: a través del mecanismo de Eley-Rideal (camino indirecto), donde el  $\text{OH}^-$  interactúa con intermedios no adsorbidos para formar ácidos carboxílicos. Mediante el mecanismo de Langmuir-Hinshel (vía directa) en el que el EG se oxida a  $\text{CO}_2$  a través de la interacción entre las especies EG y  $\text{OH}$  adsorbidas <sup>[13]</sup>, mostrándose en la Figura 33.



**Figura 33.** Camino indirecto y directo para la electro-oxidación de EG <sup>[112]</sup>.

3) Formación de los óxidos de Pd (Figura 34), ciertos autores han sugerido que los óxidos metálicos promueven la concentración de  $\text{OH}^-$  y  $\text{OH}_{\text{ads}}$  requeridos para los procesos de desorción y re-oxidación de los subproductos, lo que permite una reacción de electro-oxidación más limpia <sup>[113]</sup>.



**Figura 34.** Formación de óxidos de Pd <sup>[102]</sup>.

4) Regeneración de sitios activos que se ve influenciada directamente por el paso anterior mediante la eliminación de subproductos, preferentemente por una vía directa <sup>[13]</sup>, se muestra en la Figura 35.

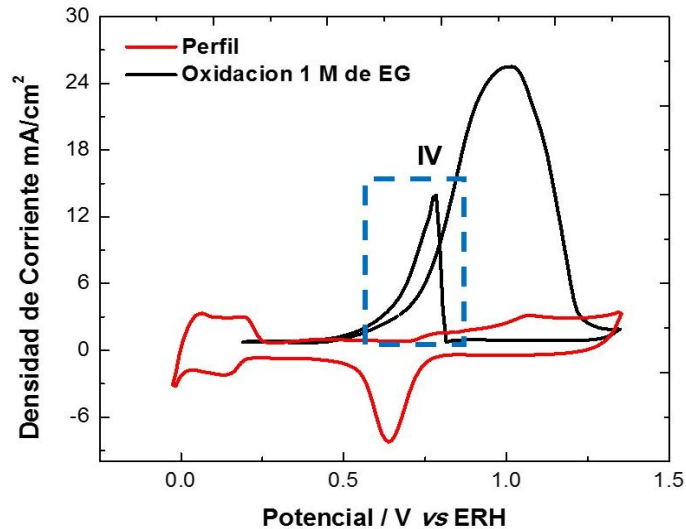
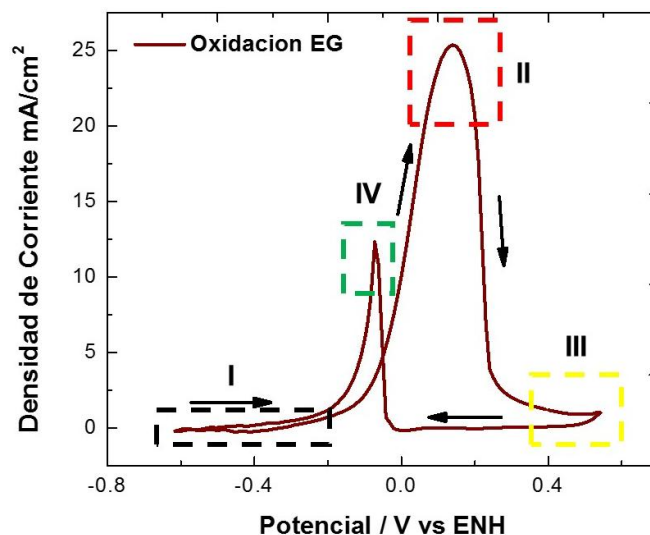


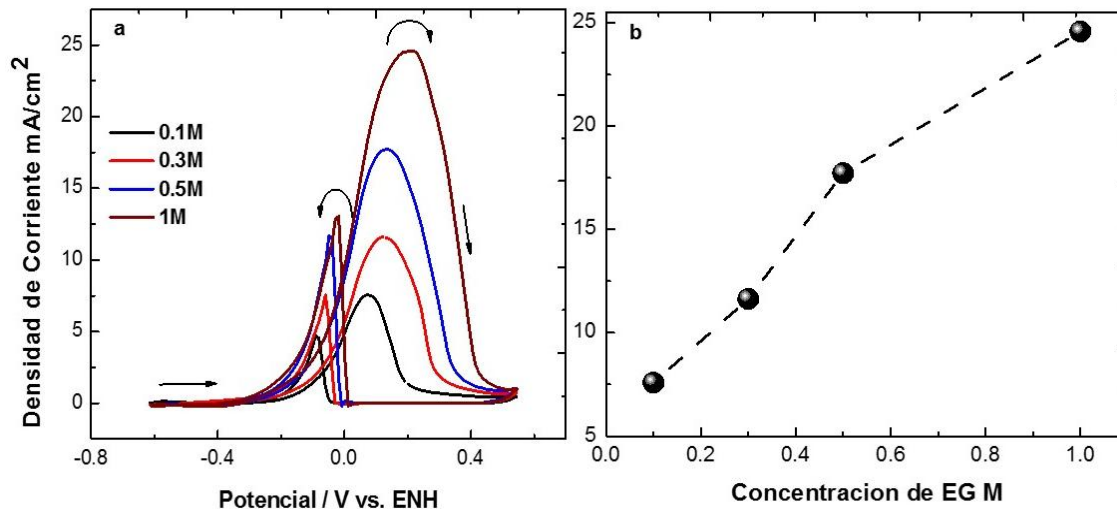
Figura 35. Regeneración de los sitios activos <sup>[13]</sup>.

Se ilustra en la Figura 36 un voltamperograma cíclico de la electro-oxidación de EG en materiales de Paladio. El comportamiento típico en una electro-oxidación de este combustible puede ser dividido en 4 zonas. La zona I corresponde a la adsorción disociativa del EG, esta se puede determinar en un voltamperograma con los cambios en la corriente de pasar de una corriente no Farádica a una corriente Farádica. Esto debido a que el proceso de disociación (Figura 32) involucra una transferencia electrónica <sup>[21]</sup>. Posterior a este proceso ocurre un incremento significativo de la corriente Farádica (zona II), lo que se atribuye a la transferencia electrónica de la oxidación del EG. La corriente incrementa con la aplicación de potenciales de oxidación más altos hasta alcanzar el potencial límite, en el cual se empieza a desfavorecer la reacción <sup>[13]</sup>. A potenciales más positivos se observa la formación de óxidos de Paladio (zona III) <sup>[104]</sup>. En el barrido de regreso (zona IV), se aprecia nuevamente un proceso de oxidación, este se relaciona con la desorción y oxidación de intermediarios, así como con la renovación de los sitios activos y por ende, con la oxidación de moléculas “nuevas” de etilenglicol <sup>[13]</sup>.



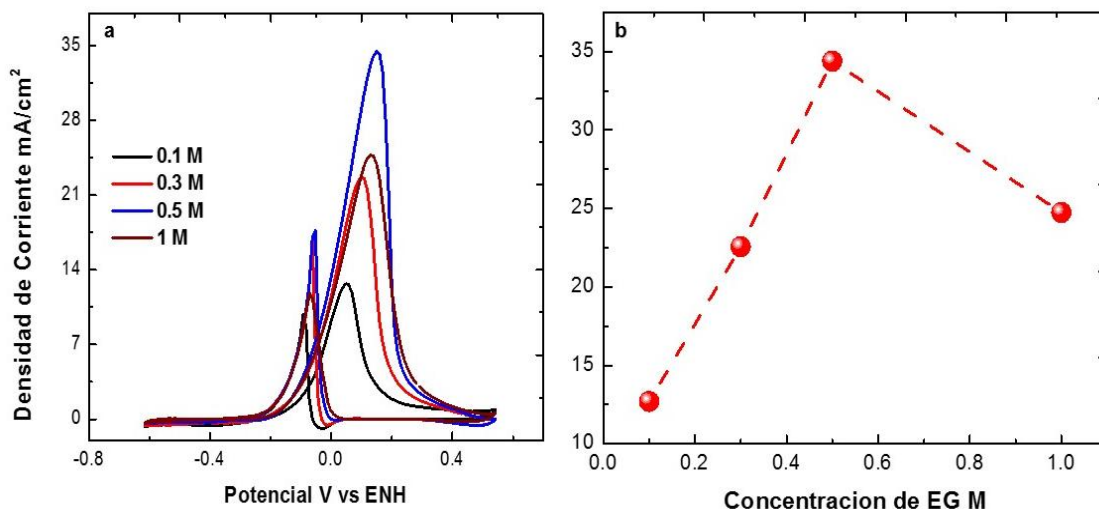
**Figura 36.** Procesos asociados a la electro-oxidación del EG.

La actividad electrocatalítica fue evaluada a diferentes concentraciones (0.1, 0.3, 0.5 y 1 M) de EG (Figura 37 a la 41) para los materiales de Pd/C, Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C, y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C, en medio básico (KOH 0.3M). En la Figura 37a se muestra el voltamperograma cíclico para la evaluación de Pd/C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones, obteniéndose una densidad de corriente máxima a una concentración de 1 M (24.57 mA/cm<sup>2</sup>), con un potencial de inicio de reacción de -0.30 V vs ENH. En la Figura 37b se ilustra un incremento en la densidad de corriente conforme se incrementa la concentración de EG, siguiendo un crecimiento cuasi-lineal.



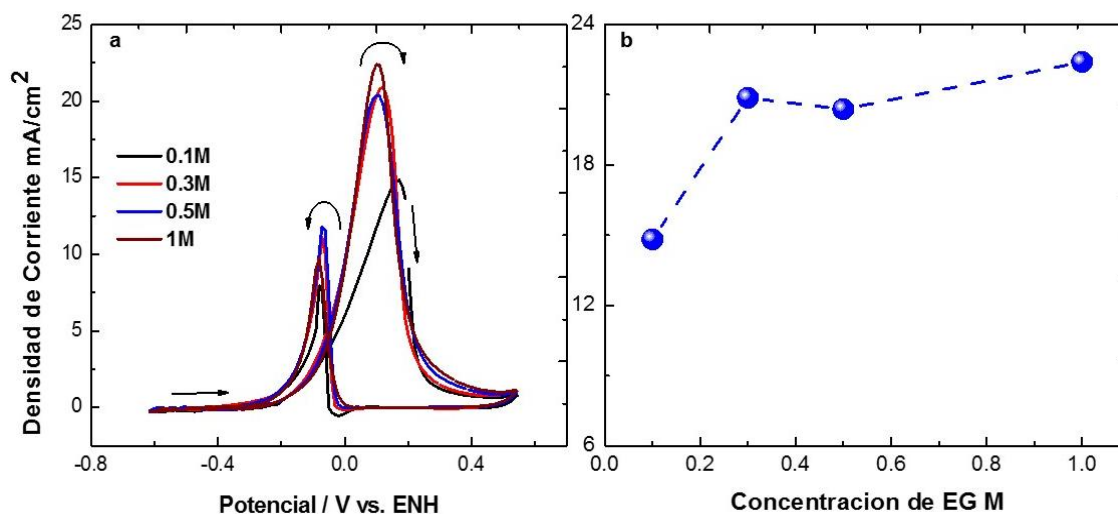
**Figura 37.** a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd/C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones en KOH 0.3M, a una velocidad de  $v = 20$  mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) Efecto de la concentración en la actividad electrocatalítica.

La evaluación de la actividad electrocatalítica del Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones se muestra en la Figura 38a. El potencial de inicio de este material corresponde a -0.30 V vs. ENH, siendo el mismo potencial presentado por el Pd/C. En este sentido, se determina que la incorporación de Mo en una composición atómica del 15% no presenta un efecto en el potencial de inicio. En términos del efecto de la concentración de etilenglicol, se observa en la Fig. 38b que este material presenta un máximo de densidad de corriente a 0.5 M etilenglicol. El Pd/C presentó una máxima actividad a 1M exhibiendo una densidad de corriente de 24.57 mA/cm<sup>2</sup>, mientras que, el Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C presentó una densidad de corriente máxima de 24.74 mA/cm<sup>2</sup>. El aumento de la densidad de corriente indica que la incorporación de 15% atómico de Mo tiene un efecto no tan significativo en la actividad del Pd.



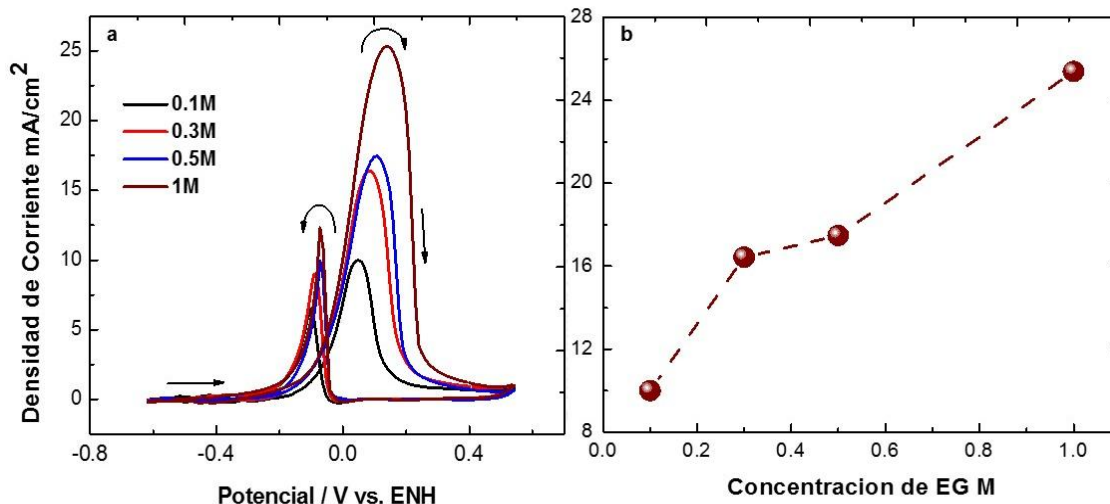
**Figura 38.** a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones en KOH 0.3M, a una velocidad de  $v = 20$  mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) Efecto de la concentración en la actividad electrocatalítica.

En la Figura 39a se presenta la evaluación de la actividad electrocatalítica del Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones. En sentido del efecto de la concentración (Figura 39b), el Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C exhibe una densidad de corriente máxima de 22.40 mA/cm<sup>2</sup> a una concentración de 1 M siendo 2.17 veces menor que la del Pd/C. Evidenciando que la incorporación de un 35% atómico de Mo posee un efecto adverso en la actividad del Pd, en comparación con el Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C se aprecia una menor respuesta electroquímica con el incremento de 15% hasta un 35% de Mo. El potencial de inicio de este material es de -0.30 V vs ENH, observándose el mismo potencial con respecto a los dos materiales anteriores. Indicando que la incorporación de Mo en una composición atómica de 35% no presenta un efecto en el potencial inicial de la reacción.



**Figura 39.** a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones en KOH 0.3M, a una velocidad de  $v = 20$  mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) Efecto de la concentración en la actividad electrocatalítica.

La actividad electrocatalítica del Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C fue evaluada a diferentes concentraciones de EG (Figura 40a). Este material presenta un potencial de inicio de reacción de -0.35 V vs ENH, apreciándose que es 0.05 V más negativo que los materiales anteriores, indicando que la incorporación de Mo en un 45% atómico tiene un efecto en la disminución de las barreras energéticas del Pd para llevar a cabo la reacción de electro-oxidación de etilenglicol. Con respecto al efecto de la concentración (Figura 40b), este material presenta una densidad de corriente máxima de 25.40 mA/cm<sup>2</sup> a una concentración de 1 M, siendo esta densidad de corriente mayor a las obtenidas por los materiales de Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C con menor contenido de Mo. El mejoramiento tanto del potencial de inicio, como de la densidad de corriente se puede atribuir a la modificación de la geometría del material, donde una forma acicular puede presentar mayores defectos superficiales como son: ad-átomos, terrazas y átomos esquinados.

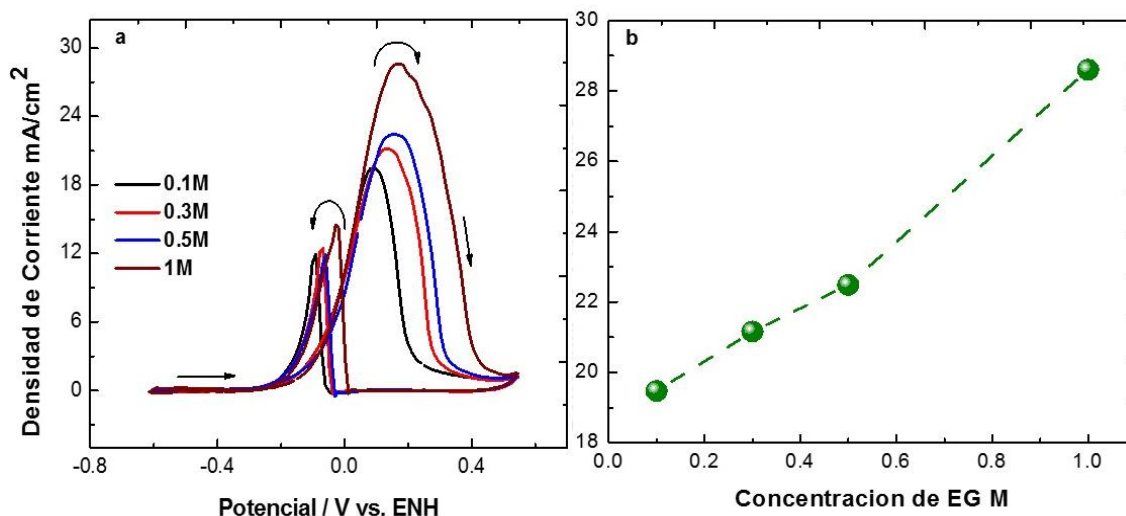


**Figura 40.** a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones en KOH 0.3M, a una velocidad de  $v = 20$  mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) Efecto de la concentración en la actividad electrocatalítica.

El voltamperograma cíclico para la evaluación de Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones se muestra en la Figura 41a. En términos del potencial de inicio de reacción, el Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C presenta un potencial de -0.29 V vs ENH. Este potencial es menor al presentado por el material Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C, pero es similar a los potenciales tanto del Pd/C como de las otras composiciones Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C.

Posteriormente, para el efecto de la concentración de EG (Figura 41b) el material Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C presenta una densidad de corriente máxima de 28.60 mA/cm<sup>2</sup> a una concentración de 1 M, siendo 4.03 mA/cm<sup>2</sup> mayor a la obtenida por Pd/C y 7.13 mayor que el resto de Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C. Es importante remarcar que esta alta densidad de corriente se obtiene con un material que presenta 3 veces menos Pd que el Pd/C. Por lo tanto, se concluye que con la incorporación de Mo hasta un 75% atómico se obtiene un material altamente activo hacia la reacción de electro-oxidación de EG. El mejoramiento de la actividad puede atribuirse a dos factores: 1) la incorporación del 75% atómico de Mo disminuye tanto el tamaño de partícula como el tamaño de cristal del Pd, lo cual incrementa el área superficial específica. Y 2) una mayor incorporación de Mo permite una mejor distribución de átomos de

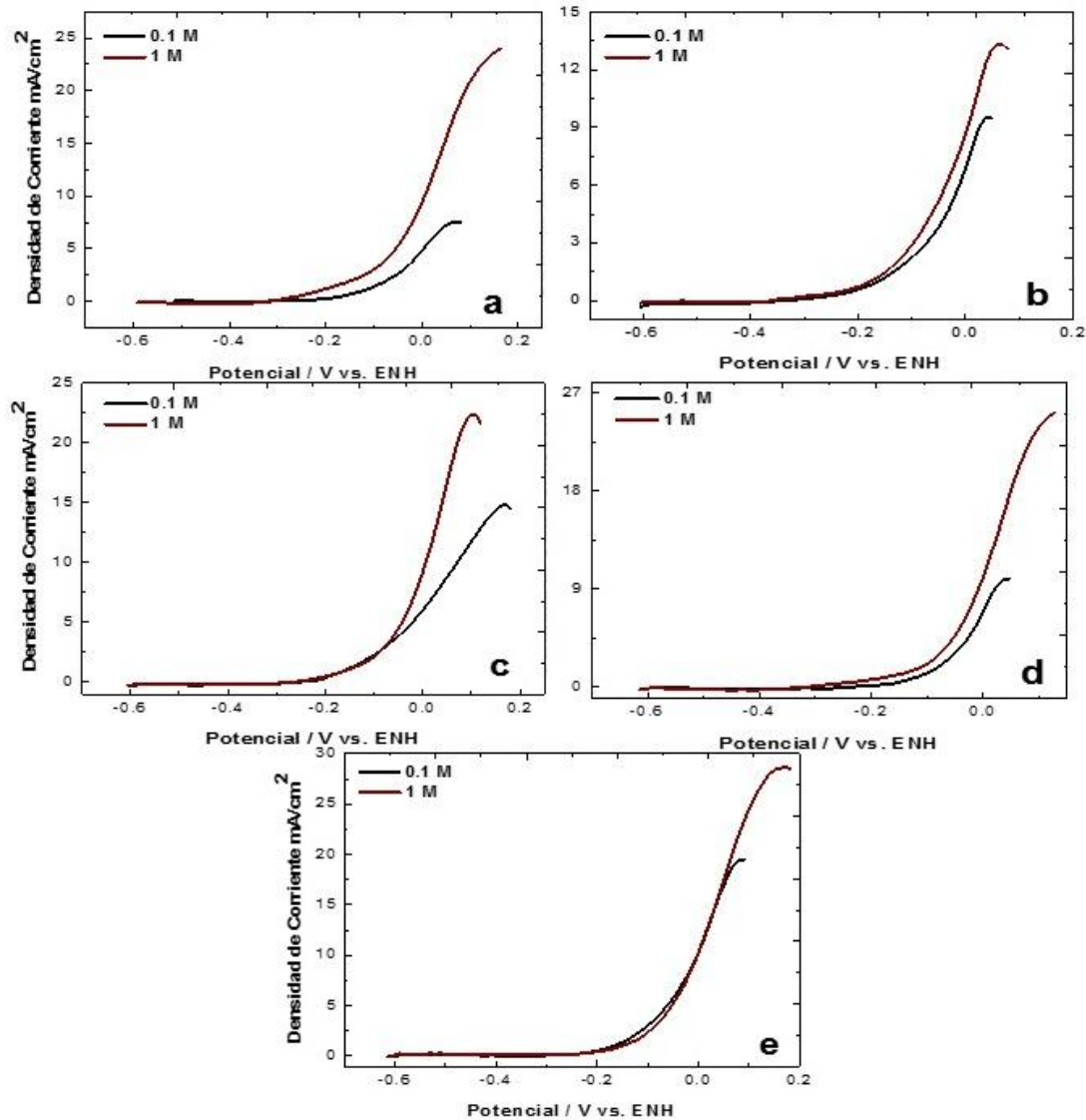
Pd en el Mo, sugiriéndose que estos átomos están más disponibles para llevar a cabo la reacción.



**Figura 41.** a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones en KOH 0.3M, a una velocidad de  $v = 20$  mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) Efecto de la concentración en la actividad electrocatalítica.

Los voltamperogramas lineales para la evaluación electroactiva de a) Pd/C, b) Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, c) Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, d) Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C y e) Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones (0.1 y 1 M) se muestran en la Fig. 42. Estos voltamperogramas permiten determinar si la concentración de etilenglicol presenta un efecto significativo en el potencial de inicio de la reacción. En este sentido, se observa que el potencial de inicio en los materiales de Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>45</sub>/C y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C no cambia con la concentración de etilenglicol. Sin embargo, este potencial es modificado en los materiales de Pd/C y Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C. El incremento de la concentración de etilenglicol disminuye la longitud de Debye de la DCE, permitiendo tener una mayor cantidad de moléculas de etilenglicol para reaccionar. En este sentido, se sugiere que el potencial de inicio disminuyó en los materiales ya mencionados debido a una cercanía de especies, disminuyendo la energía necesaria para comenzar el ciclo electrocatalítico.





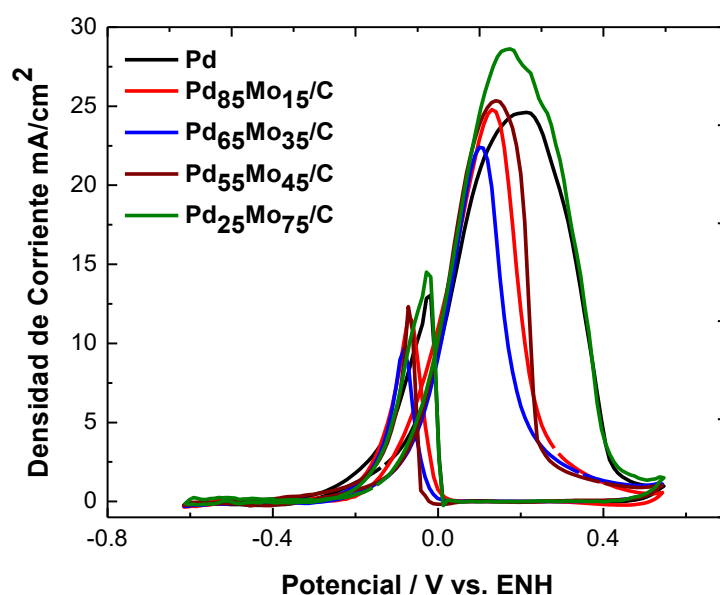
**Figura 42.** Voltamperograma lineal para la evaluación electroquímica de a) Pd/C, b) Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, c) Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, d) Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C y e) Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones (0.1 y 1 M) en KOH 0.3M, a una velocidad de  $v = 20$  mV/s.

En la Figura 43 se muestra un resumen de la evaluación de la actividad electrocatalítica de los materiales de Pd/C, Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C, y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C a una concentración de 1 M etilenglicol. En esta figura comparativa se observa claramente la mayor actividad del Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C (densidad de corriente máxima de 28.60 mA/cm<sup>2</sup>). En términos del potencial de inicio el material de Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C presentó un potencial de inicio de -0.35 V vs ENH siendo el más negativo, el resto de los potenciales se muestra en la Tabla 7. Con estos

resultados se puede concluir, que la adición de un segundo metal mejoró la actividad electrocatalítica en términos de densidad de corriente (con un 75% atómico de Mo) y de potencial de inicio de reacción (con un 45% atómico de Mo). Confirmando que, la adición de Mo a materiales basados en Pd promueve un mejoramiento de sus propiedades electrocatalíticas. Esto se relaciona con los cambios morfológicos y de defecto superficiales promovidos por la incorporación de Mo, así como por los ligandos del Mo con especies de oxígeno. Los cuales promueven la formación de  $\text{CO}_2$  al reaccionar con el CO adsorbido <sup>[13]</sup>, mostrando una mejor actividad electrocatalítica para la electro-oxidación de EG.

**Tabla 7.** Potenciales de inicio de la reacción de electro-oxidación de EG a una concentración de 1M.

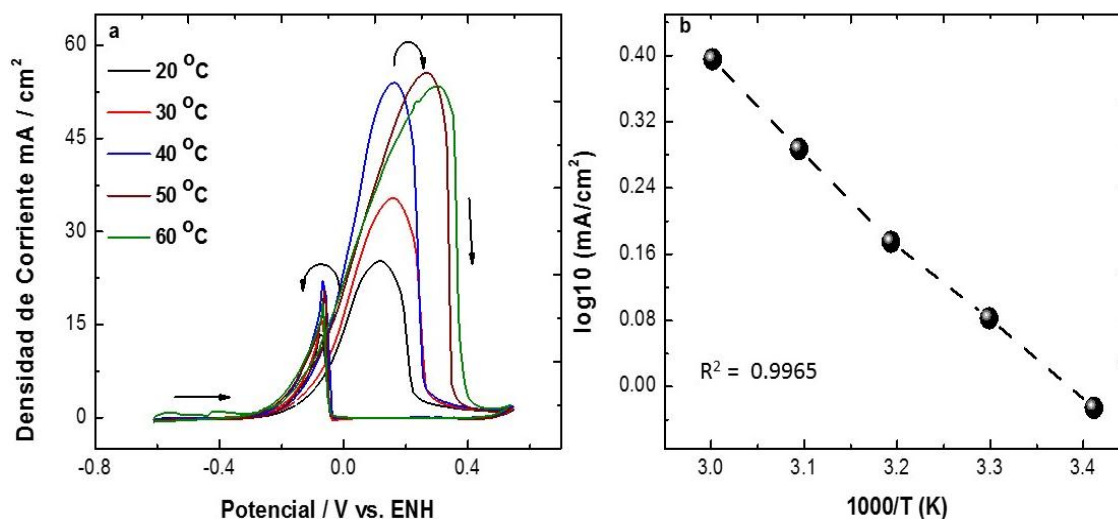
Material	Potencial de inicio (V vs ENH)
Pd/C	-0.30
Pd <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> /C	-0.30
Pd <sub>65</sub> Mo <sub>35</sub> /C	-0.30
Pd <sub>55</sub> Mo <sub>45</sub> /C	-0.35
Pd <sub>25</sub> Mo <sub>75</sub> /C	-0.29



**Figura 43.** Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de a) Pd/C, b) Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, c) Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, d) Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C y e) Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C en la electro-oxidación de EG en la concentración de 1 M en KOH 0.3M, a una velocidad de  $v = 20$  mV/s.

### VII.1.7.2 Efecto de la Temperatura

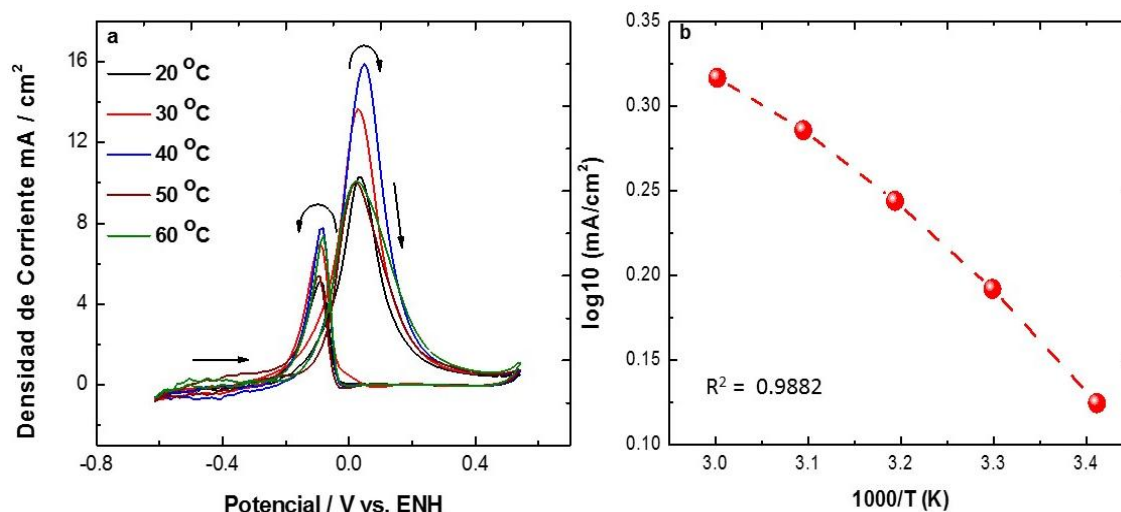
La electro-oxidación de EG en medio básico se llevó a cabo a diferentes temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60 °C, para obtener las energías de activación aparente de los materiales Pd/C y Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C (Figuras 44-48). El efecto de la temperatura en la electro-oxidación de EG en Pd/C se muestra en la Figura 44a. En esta figura se observa que el incremento de la temperatura promueve un incremento en la densidad de corriente, siendo 50°C la temperatura en que se alcanza la densidad de corriente máxima de 55.53 mA/cm<sup>2</sup>. El material presenta un potencial inicial de -0.33 V vs ENH, en comparación con el efecto de la concentración el potencial de inicio se mejora por el incremento de la temperatura al igual que la densidad de corriente. En la Figura 44b se muestra una gráfica tipo Arrhenius que constan de un eje y log<sub>10</sub> (mA/cm<sup>2</sup>) y un eje x 1000/T (K), la cual se usó para obtener la energía de activación (16.23 KJ/mol) del material.



**Figura 44.** a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd/C para la electro-oxidación de EG en KOH a 0.3M a diferentes temperaturas, a una velocidad de barrido de  $v = 20$  mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) gráfica tipo Arrhenius con un eje y  $\log_{10}$  (mA/cm<sup>2</sup>) y un eje x 1000/T (K)

En la Figura 45a se muestra la evaluación de la actividad electrocatalítica del Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C en la electro-oxidación de EG a diferentes temperaturas. Donde el potencial de inicio para el Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C es de -0.33 V vs ENH, además, muestra una densidad de corriente de 15.78 mA/cm<sup>2</sup> a una temperatura de 40 °C, observándose que a temperaturas mayores la corriente se ve afectada por una

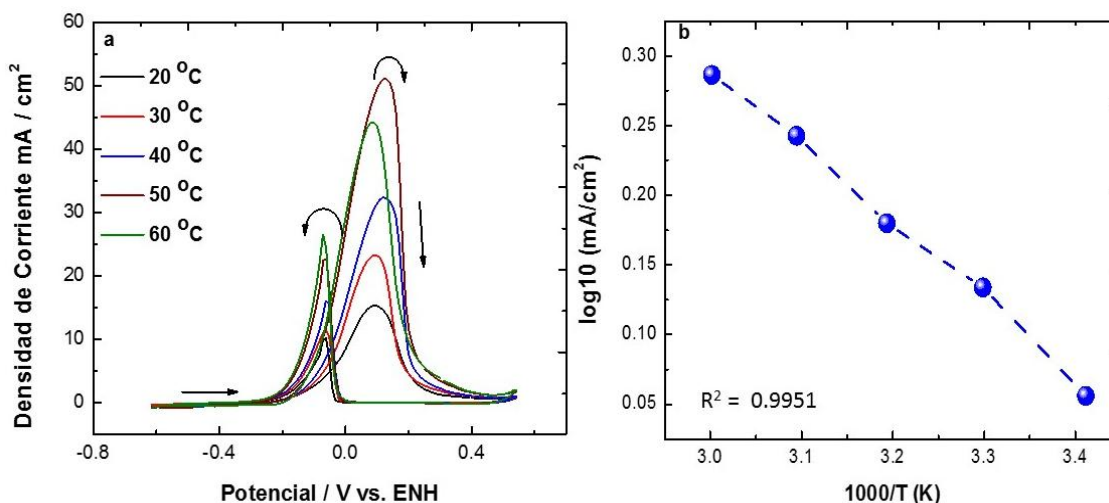
posible saturación de los sitios activos del material. Se aprecia para este material que la incorporación de Mo hasta un 15 % no presenta un incremento significativo en el potencial de inicio. La gráfica tipo Arrhenius (Figura 45b) utilizada para obtener la energía de activación indica que, este material presenta una energía de 8.96 KJ/mol, mostrando una disminución considerable de la energía de activación del material con la incorporación de Mo hasta un 15% en comparación con el Pd/C. Este material por su baja energía de activación favorece la reacción, pero presenta una densidad de corriente menor que el Pd/C. Esto indica que este material presenta una limitante en uno de los procesos del ciclo electrocatalítico; las dos posibles limitantes para este material son: una baja transferencia electrónica o una lenta desorción de los subproductos generados.



**Figura 45.** a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C para la electro-oxidación de EG en KOH a 0.3M a diferentes temperaturas, a una velocidad de barrido de  $v = 20$  mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) gráfica tipo Arrhenius con un eje y  $\log_{10} (\text{mA}/\text{cm}^2)$  y un eje x  $1000/T$  (K)

La evaluación de la actividad electrocatalítica del Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C en la electro-oxidación de EG a diferentes temperaturas se presenta en la Figura 46a. El material presenta una densidad de corriente de 50.96 mA/cm<sup>2</sup> a una temperatura de 50 °C. Esta densidad de corriente es muy similar a la presentada por el Pd/C, pero fue obtenida con un menor contenido del metal activo. En términos de potencial de inicio de reacción, este material exhibe un potencial de -0.36 V vs ENH. Este valor es ligeramente menor (0.03 V) al obtenido por los materiales

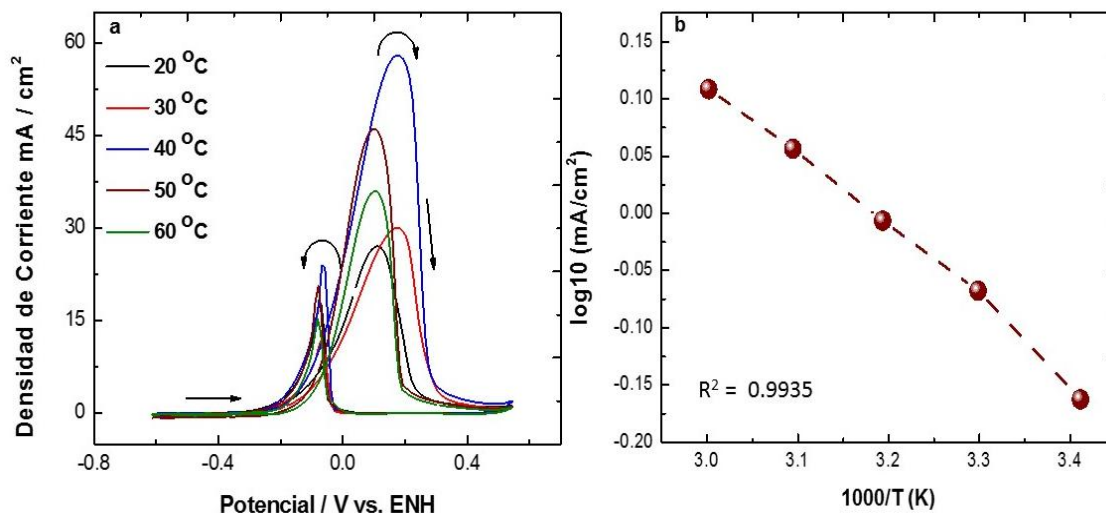
anteriores. La energía de activación obtenida a partir del gráfico tipo Arrhenius (Fig. 46b) fue de 10.66 KJ/mol. Esta energía de activación aparente es intermedia a la presentada por Pd/C y Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C.



**Figura 46.** a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C para la electro-oxidación de EG en KOH a 0.3M a diferentes temperaturas, a una velocidad de barrido de  $v = 20$  mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) gráfica tipo Arrhenius con un eje y  $\log_{10}$  (mA/cm<sup>2</sup>) y un eje x  $1000/T$  (K)

El voltamperograma cíclico de Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C para la electro-oxidación de EG a diferentes temperaturas (Figura 47a), muestra que este material presenta un potencial inicial de -0.37 V vs ENH, siendo este potencial el más negativo con respecto a todos los materiales evaluados. Un potencial más negativo indica que la reacción de interés requiere una menor energía para llevarse a cabo. Como ya se ha mencionado, esta disminución puede atribuirse a los defectos superficiales que puede presentar la morfología acicular, así como por el efecto mismo de la temperatura. El efecto de la temperatura en la densidad de corriente muestra que, la densidad de corriente incrementa hasta una temperatura de 50°C. A esta temperatura se obtiene una densidad de corriente de 58.08 mA/cm<sup>2</sup>. Esta densidad de corriente es comparable a la obtenida por Pd/C; sin embargo, este valor se obtuvo con una menor cantidad de material activo (Pd). En los materiales anteriores como en el presente, se observa que a una temperatura de 60°C se presenta una disminución de la densidad de corriente, esto podría atribuirse a una posible saturación de sitios activos. La energía de activación obtenida a partir de la

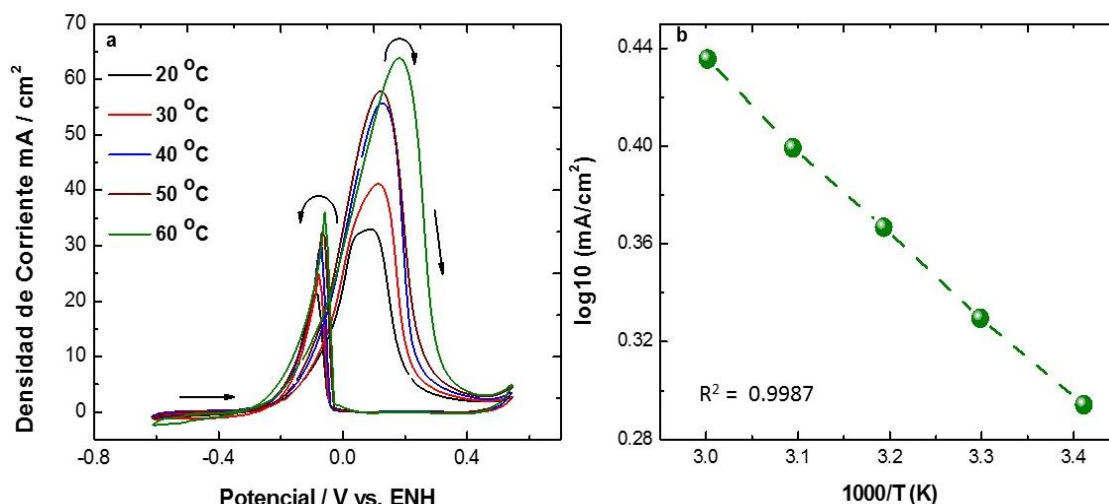
gráfica tipo Arrhenius (Fig. 47b) para este material fue de 9.19 KJ/mol. Esta energía de activación es menor a la obtenida por el Pd/C, indicando que, la disminución de la energía requerida para llevar a cabo la reacción (potencial de inicio) puede atribuirse a la disminución de la energía de activación del proceso.



**Figura 47.** a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C para la electro-oxidación de EG en KOH a 0.3M a diferentes temperaturas, a una velocidad de barrido de  $v = 20$  mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) gráfica tipo Arrhenius con un eje y  $\log_{10} (\text{mA}/\text{cm}^2)$  y un eje x  $1000/T$  (K)

En el caso del Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C (Fig. 48a), la densidad de corriente máxima fue de 63.85 mA/cm<sup>2</sup> a una temperatura de 60°C, siendo este material el más activo, ya que presentó la mayor densidad de corriente en comparación a los demás materiales. Aunado a ello, el Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C obtuvo un potencial de inicio de -0.36 V vs ENH, el cual se ve favorecido por el incremento de la temperatura. En este sentido, el incremento de la actividad en función de la temperatura se atribuye a una disminución en la energía requerida para llevar a cabo la reacción (potencial de inicio de reacción), lo cual se confirma con la obtención de la energía de activación (Figura 48b, 6.58 KJ/mol). El orden de las energías de activación aparente es: Pd/C > Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C > Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C > Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C > Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C, siendo el Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C el material que presenta la energía de activación más baja. En este sentido, una menor energía de activación indica que se requiere un menor trabajo eléctrico para llevar a cabo la reacción. De esta manera, la evaluación de la actividad en función de la temperatura demuestra que el material Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C es el

más activo hacia la reacción de electro-oxidación de etilenglicol. Donde el incremento de la composición del Mo promovió una disminución de contenido de Pd sin afectar la actividad. Aunado a ello, el incremento en la composición de Mo puede ser beneficioso para el proceso de electro-oxidación de EG, ya que, este puede remover con mayor facilidad los  $\text{CO}_{\text{ads}}$ .

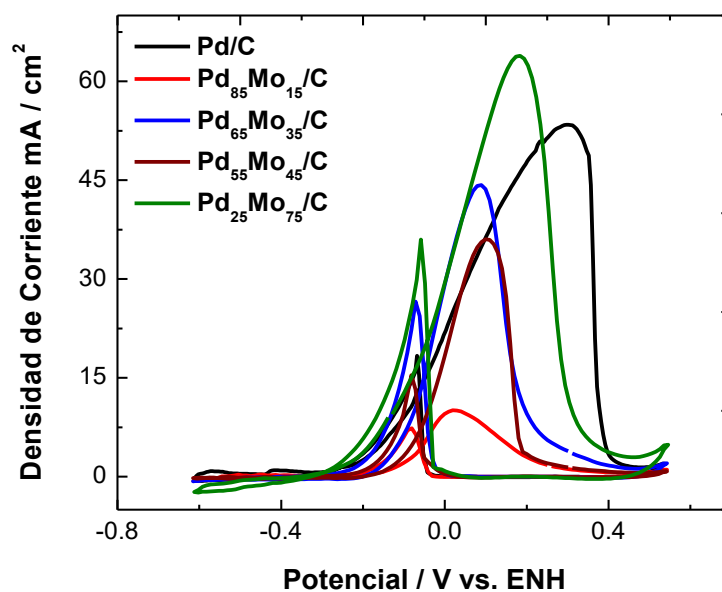


**Figura 48.** a) Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C para la electro-oxidación de EG en KOH a 0.3M a diferentes temperaturas, a una velocidad de barrido de  $v = 20$  mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) gráfica tipo Arrhenius con un eje y  $\log_{10} (\text{mA}/\text{cm}^2)$  y un eje x  $1000/T$  (K)

Finalmente, en la Fig. 49 se muestra un resumen de la actividad electrocatalítica presentada por los materiales en función de su temperatura de densidad de corriente máxima. Asimismo, en la Tabla 8 se resumen los potenciales de inicio de reacción encontrados a 60°C. En resumen, se determinó que el material Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C presentó la menor energía de activación y, por ende, la mayor actividad electrocatalítica para la electro-oxidación de EG. La incorporación de Mo no sólo permitió la disminución del metal noble, sino también un incremento en la actividad.

**Tabla 8.** Potenciales de inicio de la reacción de la electro-oxidación de EG, a una temperatura de 60 °C.

Material	Potencial de inicio (V vs ENH)
Pd/C	-0.33
Pd <sub>85</sub> Mo <sub>15</sub> /C	-0.33
Pd <sub>65</sub> Mo <sub>35</sub> /C	-0.36
Pd <sub>55</sub> Mo <sub>45</sub> /C	-0.37
Pd <sub>25</sub> Mo <sub>75</sub> /C	-0.36



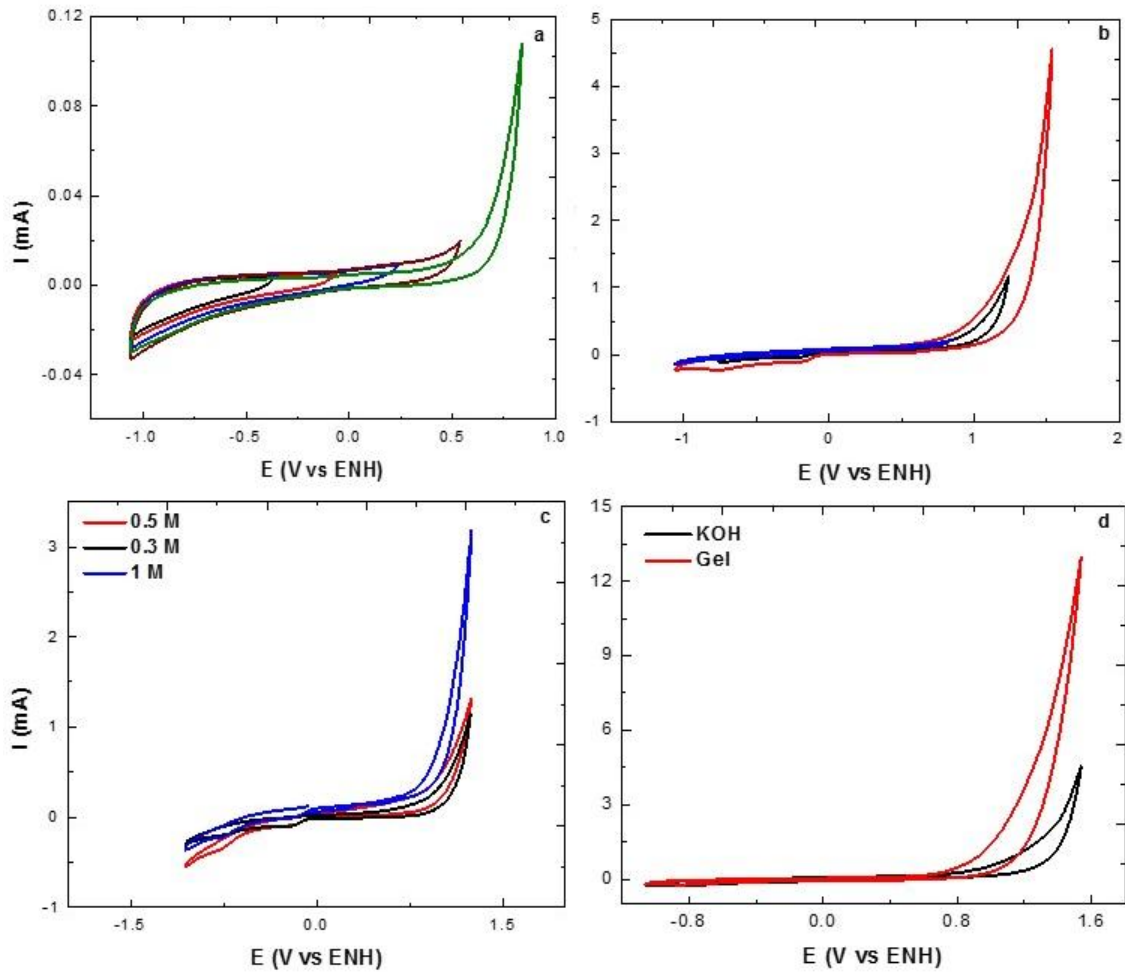
**Figura 49.** Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de a) Pd/C, b) Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, c) Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, d) Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C y e) Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C para la electro-oxidación de EG en KOH a 0.3M a una temperatura de 60 °C en KOH 0.3M, a una velocidad de  $v = 20$  mV/s.



## VII.1.8 Gel Electrolítico

### VII.1.8.1 Dominio de Electroactividad

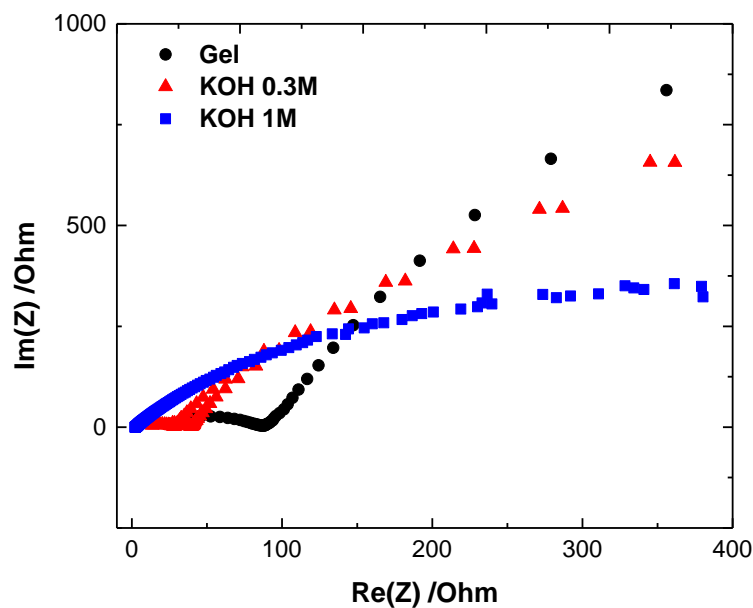
En la Figura 49 se muestra el comportamiento electroquímico del gel electrolítico y del KOH empleando un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo. En la Figura 50a se analiza el dominio de electroactividad del gel poliacrílico, por tanto, se realizó el incremento en el potencial anódico desde 0.8 a -1.1 hasta -0.4 y -1.1 V vs ENH, fijando el potencial catódico en -1.1 V vs ENH. Los potenciales fueron seleccionados de acuerdo con los potenciales típicos utilizados en la evaluación electroquímica/electrocatalítica de electrocatalizadores, con lo que se observa la oxidación de una especie con el incremento del potencial anódico. Por ello, se aumentó la ventana de potencial en sentido anódico y se observó la misma reacción de oxidación, siendo esta la reacción limitante. Se desconoce la naturaleza de esta reacción, siendo posible las oxidaciones del gel o el medio (KOH + agua). Por lo que, en la Figura 50b se realizó el mismo procedimiento, pero en KOH medio acuoso empleando las mismas ventanas de potenciales, observándose un comportamiento similar al gel, sugiriendo una misma reacción limitante. El voltaje donde inicia la reacción tanto en el gel como en el medio acuoso (0.5 V vs ENH) corresponde a la reacción de evolución de oxígeno. Con la finalidad de corroborar la reacción limitante, se incrementó la concentración de KOH en el electrolito acuoso (la presencia de  $\text{OH}^-$  mejora la reacción de evolución de oxígeno), de 0.3M a 0.5M y 1M (Figura. 50c). En esta Figura, se observa el incremento de la corriente con el incremento de la concentración de KOH, por lo que, se sugiere que, la reacción limitante es efectivamente la evolución de oxígeno. En la Figura 50d se presenta una comparación del gel electrolítico (6 M) con el KOH (0.3 M), observándose que la placa de carbón vitro en el gel posee un potencial inicial y una corriente mayor que en la solución de KOH.



**Figura 50.** Voltamperogramas cíclicos de a) gel electrolítico a diferentes ventanas de potencial anódico, b) gel ampliación de ventana de potencial anódico, c) KOH a diferentes concentraciones y d) Comparación de KOH con el gel electrolítico.

### VII.1.8.2 Espectroscopia de Impedancia del Gel Electrolítico

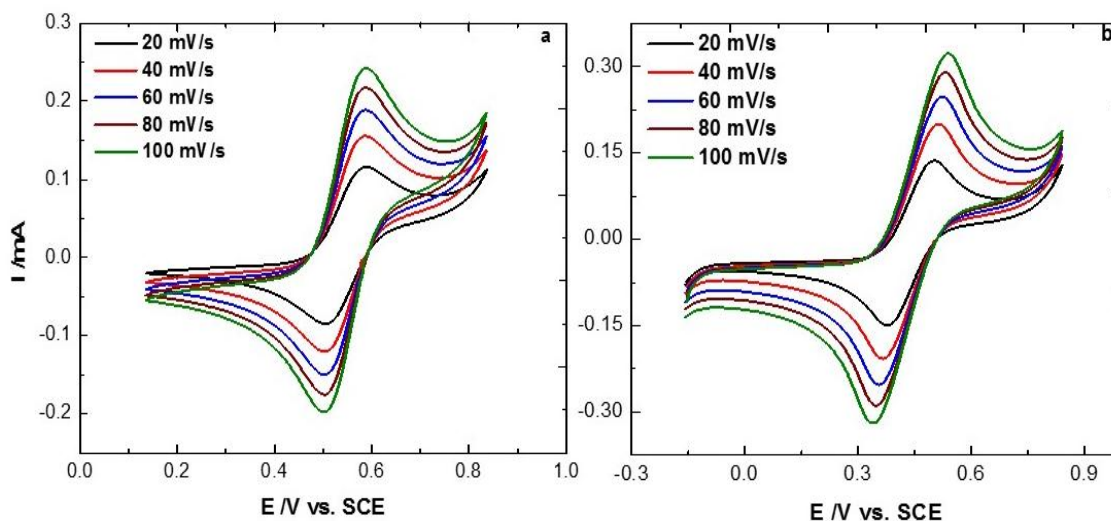
En la Figura 51 se muestra la espectroscopía de impedancia que se realizó al gel electrolítico y al KOH a diferentes concentraciones con un intervalo de frecuencia de 100000 a 0.1 Hz, que se utilizó para poder sacar la resistencia que presenta cada medio. El gel electrolítico presentó un valor de 40.08  $\Omega$ , la concentración de KOH de 0.3 M un valor de 13.73  $\Omega$  y de 1 M un valor de 2.38  $\Omega$ . Con estos resultados se observa que, el uso del gel electrolítico con conductividades menores al medio acuoso, así como con viscosidades superiores al medio acuoso (550 veces mayor), no incrementa significativamente la resistencia de la solución.



**Figura 51.** Espectroscopia de impedancia que se realizó al gel electrolítico y al KOH a diferentes concentraciones (0.3 y 1 M).

### VII.1.8.3 Coeficiente de Difusión

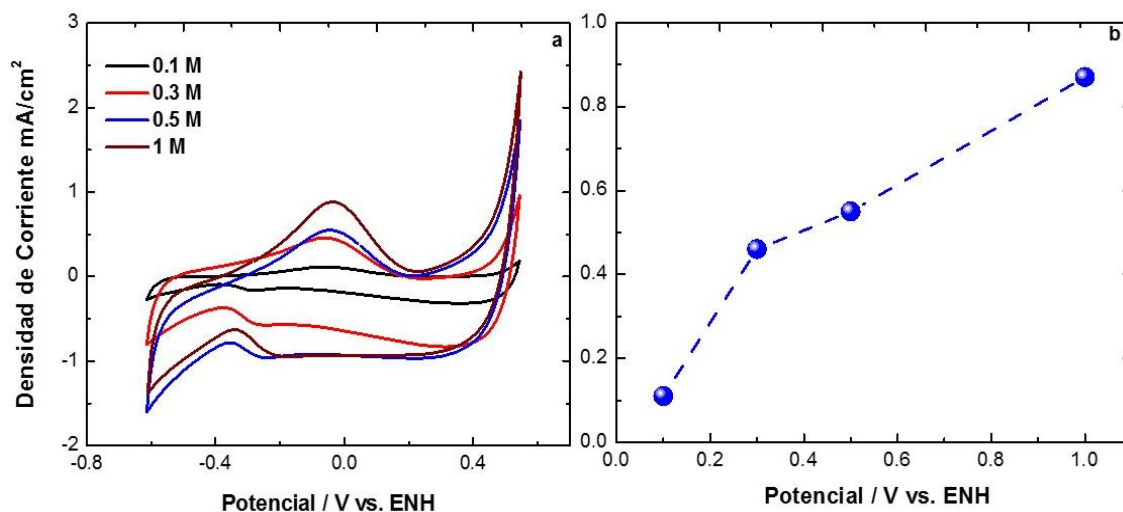
En la Figura 52a se muestra el voltamperograma cíclico del ferricianuro a diferentes velocidades de barrido donde se observa el par redox de Ferri- y Ferrocianuro. Estos resultados se obtuvieron en el gel electrolítico y en KOH 1M con un electrodo de carbón vítreo a temperatura ambiente. Además, con estos resultados se determinó el coeficiente de difusión ( $D_0$ ) resultando en  $4.8153 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Este  $D_0$  es un orden de magnitud más lento que el de la misma especie en una solución 1 M KOH ( $1.1890 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , Fig. 52b). La disminución del coeficiente de difusión en el gel era esperada, ya que la viscosidad del gel es de  $550 \text{ cP}$  [14] mientras que la de 1 M KOH es de  $0.9980 \text{ cP}$  (dos órdenes de magnitud mayor) [114].



**Figura 52.** Voltamperograma cíclico a diferentes velocidades de barrido de la especie Ferricianuro en a) el gel electrolítico y b) en KOH 1M.

#### VII.1.8.4 Efecto de la Concentración en el Gel

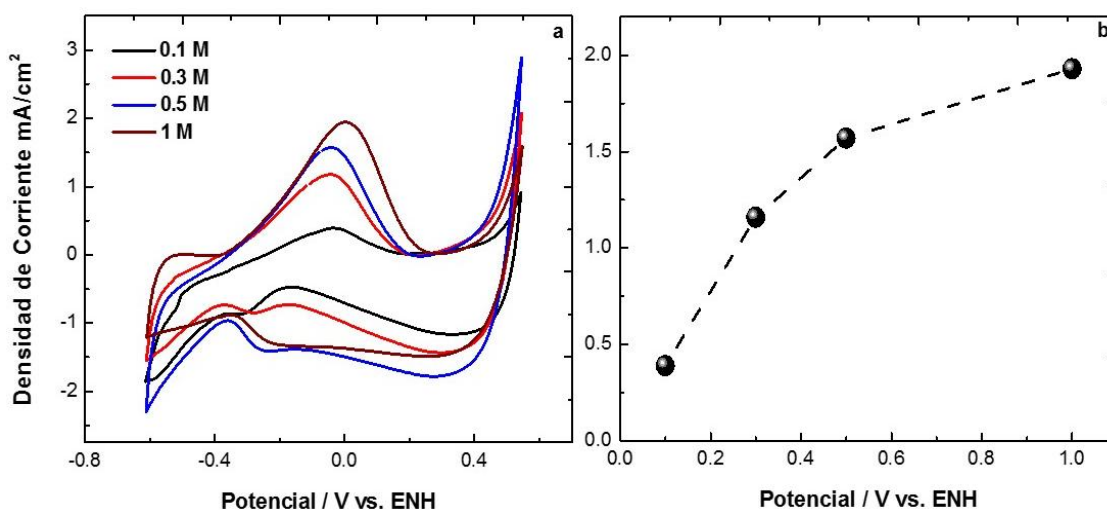
La evaluación de la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones (0.1, 0.3, 0.5 y 1M) se muestra en las Figuras 53 y 54 para Pd/C y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C, respectivamente. En el voltamperograma relacionado a la evaluación de la actividad en Pd/C (Fig. 53a) se observa que, las densidades de corriente obtenidas en el gel son significativamente menores a las obtenidas en el medio acuoso, lo cual se atribuye a la alta viscosidad del gel. Además, se determina que, el potencial de inicio de reacción (-0.39 V vs ENH) es muy similar al obtenido en medio acuoso. Mientras que, la densidad de corriente máxima de 0.87 mA/cm<sup>2</sup> se obtuvo a una concentración de 1 M. En la Figura 53b se muestra un crecimiento lineal en la densidad de corriente, conforme se incrementa la concentración de EG. La similitud en potenciales de inicio sugiere que los cambios en densidad de corriente pueden atribuirse principalmente a problemas relacionados con el transporte de la especie electroactiva (etilenglicol).



**Figura 53.** Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd/C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones en el gel electrolítico, a una velocidad de  $v = 20$  mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) Efecto de la concentración en la actividad electrocatalítica.

Para el caso del Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C (Fig. 54a), este material de igual manera presenta un excelente potencial de inicio de reacción (-0.41 V vs ENH), el cual es más negativo que el obtenido por el Pd/C y, que por el mismo Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C en medio acuoso. Los desplazamientos del potencial hacia valores más negativos sugieren una menor

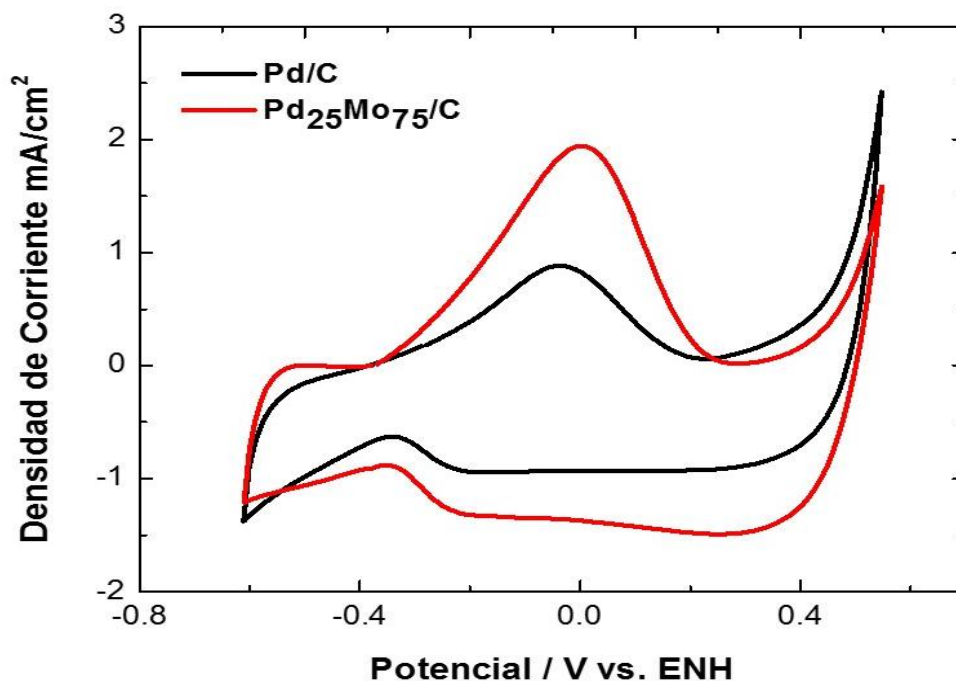
energía para llevar a cabo la reacción. Además, este desplazamiento se puede relacionar con las diferencias en las concentraciones de KOH en medio acuoso y gel (6 M KOH en gel vs 0.3 M KOH). La densidad de corriente máxima fue de 1.93 mA/cm<sup>2</sup> a una concentración de 1 M de etilenglicol, siendo casi 2 veces mayor que el material de Pd/C. Nuevamente, se encontró una disminución en la densidad de corriente con respecto al medio acuoso, lo cual se atribuye también a las limitantes en el transporte de masa.



**Figura 54.** Voltamperograma cíclico para la evaluación electroquímica de Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C en la electro-oxidación de EG a diferentes concentraciones en el gel electrolítico, a una velocidad de  $v = 20$  mV/s y se realizaron 10 ciclos, b) Efecto de la concentración en la actividad electrocatalítica.

La comparación en la actividad electrocatalítica en el gel para los materiales Pd/C y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C se muestran en la Fig.55. En esta figura se aprecia que la actividad electrocatalítica en un gel electrolítico se ve mejorada al emplear un material de PdMo que contiene una alta composición de Molibdeno (Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C). En resumen, la actividad hacia la reacción de electro-oxidación de etilenglicol en medio acuoso y/o en un gel electrolítico se ve favorecida con la incorporación de Molibdeno en una composición del 75% atómico. El uso de este material en celdas de combustible de flujo pasivo requerirá una optimización en el diseño del dispositivo con el fin incrementar el área activa, y de esta manera incrementar la densidad de corriente y de potencial de este tipo de dispositivos.

En conclusión, en la presente tesis de maestría se demuestra que, la incorporación de Molibdeno en un alto contenido permite disminuir la cantidad de metal noble sin comprometer la actividad electrocatalítica. Debido a que el Mo es un material abundante y económico, la combinación Pd-Mo con alta actividad resultará altamente atractiva para el desarrollo de dispositivos de conversión de energía que operan con etilenglicol como combustible.



**Figura 55.** Voltamperograma cíclico para la evaluación electroactiva de Pd/C y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C en la electro-oxidación de EG en la concentración de 1 M en el gel electrolítico, a una velocidad de  $v = 20$  mV/s.

# Conclusiones

---



## VIII. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron exitosamente materiales de Pd/C y mezclas de Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C con alto contenido de Pd y con alto contenido de Mo (Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C, y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C). A través de difracción de rayos-X se determinó que el incremento de la composición de Molibdeno presenta un efecto en la disminución del tamaño de cristal del Pd. De esta manera, el material con mayor contenido de Mo presentó el tamaño de cristal más pequeño (11.2 nm). Asimismo, las micrografías TEM demostraron que, la incorporación de Mo tuvo también un efecto significativo en la morfología de las nanopartículas bimetálicas. De acuerdo con lo anterior, un material con 15% atómico de Molibdeno posee una morfología tipo nanoalambre. El incremento de Mo hasta un 75% representó una modificación hacia una morfología tipo esferoide. Así mismo, se presentó un cambio del tamaño de nanopartícula. El Pd/C mostró un tamaño de nanopartícula de 10 nm, el cual fue disminuido hasta 8 nm con la adición de Molibdeno al 75% atómico.

A través de la experimentación electroquímica se concluye que, las modificaciones en la morfología presentaron un efecto directo en las propiedades electrocatalíticas de los diferentes materiales. De los voltamperogramas cíclicos en 0.3 M KOH se concluye que el Mo independientemente de su estado de oxidación se encuentra dentro o cercano a la red cristalina del Pd, debido a que se presentaron modificaciones en la zona de adsorción/desorción de hidrógeno y en la formación y reducción de oxígeno.

La evaluación de la actividad electrocatalítica a diferentes concentraciones de EG en KOH (medio acuoso) indicó que el Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C presenta la mayor densidad de corriente, siendo 4.03, 3.2, 6.2, y 15.28 mA/cm<sup>2</sup> más alta que aquellas obtenidas por el Pd/C, Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, y Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, respectivamente. Esto se puede atribuir a que posee la menor energía de activación (6.58 KJ/mol), lo que indica una menor energía para llevar a cabo la reacción. Además, este incremento de la actividad electrocatalítica se atribuyó a la disminución del tamaño de

partícula, así como a la abundancia de Mo, el cual se conoce promueve la remoción de especies adsorbidas, favoreciendo la renovación de sitios catalíticos.

La caracterización electroquímica del gel polimérico que está preparado con ácido poliacrílico y una solución de KOH, mostró un dominio de electroactividad de 1.6 V siendo limitado anódicamente por la reacción de evolución de oxígeno, misma reacción limitante en KOH en solución acuosa. Además, el dominio de electroactividad del gel exhibió un rango de potenciales más amplio que los potenciales típicos utilizados en la evaluación electroquímica/electrocatalítica de los electrocatalizadores utilizados, permitiendo su evaluación. Se encontró un coeficiente de difusión del ferricianuro en el gel de  $4.8153 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , el cual es un orden de magnitud menor que en KOH acuoso, esto a pesar de que la viscosidad del gel es dos órdenes de magnitud mayor. Además, se realizó un estudio electrocatalítico en media celda, para la electro-oxidación de etilenglicol en función de la concentración. Donde se observó que el  $\text{Pd}_{25}\text{Mo}_{75}/\text{C}$  exhibió 1.51 veces mayor actividad electrocatalítica.

Finalmente, el empleo de un gel electrolítico promovió una disminución del potencial de inicio de reacción (-0.41 V vs. ENH) con respecto al medio acuoso en el material  $\text{Pd}_{25}\text{Mo}_{75}/\text{C}$ ; sin embargo, la densidad de corriente se redujo 8.6 veces. Esto fue atribuido a limitaciones en el transporte de masa debido a la alta viscosidad del gel (550 cP). En este sentido, la reacción de electro-oxidación de etilenglicol se llevó a cabo satisfactoriamente en un gel electrolítico, sin embargo, se requiere una optimización del diseño de celda de flujo pasivo que opere con geles con el fin de disminuir las resistencias por transferencia de masa.

# Bibliografía

---

## IX. Bibliografía

- [1] Antolini, E.; Gonzalez, E.R. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3431–3450.
- [2] A.J. Appleby, F.R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, **1989**.
- [3] Kannan P, Yoon C-S, Yi S-C, Lee SY, Kim D-H. *Mater Chem Phys* **2015**, *156*, 1-8.
- [4] Kamarudin, M.Z.F.; Kamarudin, S.K.; Masdar, M.S.; Daud, W.R.W. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 9438–9453.
- [5] Ogumi Z, Miyazaki K. *Fuel cells e direct alcohol fuel cells j direct ethylene glycol fuel cells*. In: Garche J, editor. *Encyclopedia of electrochemical power sources*. Amsterdam: Elsevier; **2009**.
- [6] H.R. Yue, Y.J. Zhao, X.B. Ma, J.L. Gong, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 4218.
- [7] E. Lee, I.-S. Park, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10634–10640.
- [8] C. Bianchini, P. K. Shen, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4183–4206.
- [9] Y. Wang, Y. Zhao, J. Yin, M. Liu, Q. Dong, Y. Su, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 1325–1335.
- [10] N. Vassal, E. Salmon, J.-F. Fauvarque *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 20.
- [11] K. Pandey, M.M. Dwivedi, N. Asthana, M. Singh, S.L. Agrawal *Mater. Sci. Appl.* **2011**, *2*, 721.
- [12] G.P. Pandey, R.C. Agrawal, S.A. Hashmi, *J. Power Sources* **2009**, *190*, 563.
- [13] Oscar Ambriz-Pelaez Minerva Guerra-Balcazar, Noe´ Arjona *Chem Electro Chem*, **2017**, *3*, 728-237.
- [14] Ciro M. Martínez; Minerva Guerra-Balcázar; Noe Arjona *CHEM ELCTRO CHEM*, **2018**, *5*, 1159-1166.
- [15] EG&G Technical Services Fuel Cell Handbook, Morgantown, West Virginia US, **2004**.
- [16] Grove WR. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science **1839**, *14*, 127-30.
- [17] Grove WR. On a Gaseous Voltaic Battery. London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science **1842**, *21*, 417-20.
- [18] Coral Gables, FL: International Association for Hydrogen Energy; **1994**, 1427-40.
- [19] Lamy, C., Alexandre Lima, Veronique LeRhun *Journal of Power Sources* **2002**, *105*, 283-296.
- [20] Claude Lamy, Christophe Coutanceau, and Jean-Michel Leger The Direct Ethanol Fuel Cell: A Challenge to Convert Bioethanol Cleanly into Electric Energy, **2009**.
- [21] Bard, A.J. and L.R. Faulkner *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, ed. Wiley., New York, **2001**.
- [22] Frano Barbir *PEM FUEL CELLS THEORY AND PRACTICE*, US, Elsevier, **1954**.
- [23] Lamy C, Lima A, Lerhum V, Delime F, Coutanceau F, Leger JM. *Journal of Power Source* **2002**, *105*, 283–96.
- [24] Chih-Ming H, Yu-Chong T, *Micro-electro-mechanical-systems (MEMS) and fluid flows. Fluid Mechan.* **1998**, *30*, 579–612.
- [25] Choban ER, Markoski LJ, Stoltzfus J, Moore JS, Kenis PJA *Power Sources Proc.* **2002**, *40*, 317–320.

- [26] Jesus A. Diaz-Real, Minerva Guerra-Balcázar, Noe Arjona, Francisco Cuevas-Muñiz, Luis Gerardo Arriaga and Janet Ledesma-García *Microfluidics in Membraneless Fuel Cells*, Chapter 12.
- [27] Yoon SK, Mitchell M, Choban ER, Kenis PJA, *Gravity-induced reorientation of the interface between two liquids of different densities flowing laminarily through a microchannel. Lab Chip* **2005**, 5, 1259–1263.
- [28] X. Ren, T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, et al., *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 466.
- [29] J.B. Xu, T.S. Zhao, Z.X. Liang, et al., *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1688.
- [30] Faghri A, Guo Z. *Appl Therm Eng* **2008**, 28, 1614–22.
- [31] Zhao TS, Chen R, Yang W, Xu C. *Journal of Power Sources* **2009**, 191, 185–202.
- [32] Chiaki Iwakura, Hiroki Murakami, Shinji Nohara, Naoji Furukawa, Hiroshi Inoue *Journal of Power Sources* **2005**, 152, 291–294.
- [33] J.R. MacCallum, C.A. Vincent *Polymer Electrolyte Reviews-I & II, Elsevier, London*, 1987-1989.
- [34] S.A. Hashmi, *Natl. Acad. Sci. Lett.* **2004**, 27, 27–46.
- [35] Chiaki Iwakura, Shinji Nohara, Naoji Furukawa *Solid State Ionics*, **2002**, 148, 487-492.
- [36] Miesse CM, Jung WS, Jeong K-J, Lee JK *J Power Sources* **2006**, 162, 532-40.
- [37] Fujiwara N, Siroma Z, Yamazaki S, Ioroi T *J Power Sources* **2008**, 185, 621-6.
- [38] L. An, T.S. Zhao *J. Power Sources* **2017**, 341, 199–211.
- [39] Z Ogumi and K Miyazaki, *Direct Ethylene Glycol Fuel Cells*, Elsevier, Kyoto, Japan, **2009**.
- [40] Z. Ogumi; K. Miyazaki *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* **2009**, 412-419.
- [41] K. Matsuoka; M. Inaba; Y. Iriyama; T. Abe; Z. Ogumi *Fuel Cells* **2002**, 2, 35.
- [42] Z. Ogumi, K. Miyazaki, in: J. Garche, C.K. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rand, B. Scrosati (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, Netherland, **2009**.
- [43] K. Matsuoka, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, M. Matsuoka, *Fuel Cells* **2002**, 2, 35.
- [44] Alexey Serov; Chan Kwak *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 97, 1-12.
- [45] Nicolás Alonso-Vante *Electroquímica y Electrocatálisis*, Buenos Aires, El Cid Editor, **2003**.
- [46] Professor Martin Bazant *Electrochemical Energy Systems*, Spring **2014**.
- [47] Pendiente referencia de la imagen (curso electroquímica que walter da).
- [48] M.A.F. Akhairy, S.K. Kamarudin *Int J of Hydrogen Energy* **2016**, 41, 4214-4228.
- [49] Cui GF, Song SQ, Shen PK, Kowal A, Bianchini C. *J Phys Chem C* **2009**, 113, 15639-42.
- [50] Element Pt & Element Pd. In Periodical Table of Element, [www.environmentalchem.com](http://www.environmentalchem.com).
- [51] Zhang Z. *Int J Hydrogen Energy* **2011**, 36, 12686-97.
- [52] Chen Y, Zhuang L, Lu J. *Chin J Catal* **2007**; 28, 870-4.
- [53] E. Antolini, J. Perez, *J. Mater. Sci.* **2011**, 46, 4435–4457.
- [54] B. Beden, A. Bewick, K. Kunimatsu, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1982**, 142, 345–356.
- [55] N. M. Markovic, P. N. Ross Jr., *Surf. Sci. Rep.* **2002**, 45, 117–229.
- [56] Y.-J. Wang, B. Fang, H. Li, X. T. Bi, H. Wang, *Prog. Mater. Sci.* **2016**, 82, 445–498.

- [57] Walter Velázquez Arjona, Estudio del efecto de parámetros físicos/electroquímicos en el desempeño de celdas de combustible microfluídicas sin membrana, Tesis de doctorado en electroquímica, **2014**.
- [58] D. Chu; J. Wang; S. Wang; L. Zha; J. He *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 955–958.
- [59] Nguyen ST, Law HM, Nguyen HT *Catal B: Environ*, **2009**, *91*, 507.
- [60] P.R. Sajanlal; T.S. Sreepasad; A.K. Samal; T. Pradeep *Nano Rev.* **2011**, *2*, 5883.
- [61] Jinping Liu, Haihui Zhou, Qianqian Wang, Fanyan Zeng, Yafei Kuang *J Mater Sci* **2012**, *47*, 2188-2194.
- [62] Zhiyong Zhang, Le Xin, Kai Sun, Wenzhen Li *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 12686-12697.
- [63] P.K. Shen; C. Xu *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 184–188.
- [64] Li YS, Zhao TS. *Int J Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7707-13.
- [65] C. Bianchini, P. K. Shen, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4183–4206.
- [66] M. Zhao, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2433–2444.
- [67] Y. Wang, Y. Zhao, J. Yin, M. Liu, Q. Dong, Y. Su, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 1325–1335.
- [68] B. N. Grgur, N. M. Markovic, P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1613–1619.
- [69] S. L. Gojkovic, A. V. Tripkovic, R. M. Stevanovic, N. V. Krstajic, *Langmuir* **2007**, *23*, 12760–12764.
- [70] Coutanceau, C. *Electrochimica Acta*, **2008**, *53*, 6865-6880.
- [71] Davood Domairry Ganji, Sayyid Habibollah Hashemi Kachapi. Application of Nonlinear Systems in Nanomechanics and Nanofluids: Analytical Methods and Applications. Iran: Elsevier Science editorial, **2015**.
- [72] X. Chen; C. Li; M. Gratzel; R. Kostecki *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7909–7937.
- [73] J. Zhu; M. Chen; X. Zhang; H. Wei *Polymer* **2012**, *53*, 5953–5964.
- [74] Cao G, Wang Y *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Application*. World Scientific, **2011**.
- [75] M.T. Reetz; W. Helbig *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401–7402.
- [76] Hensch; L. L.; West; J. K. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72.
- [77] I. Ko; in: G. Ertl; H. Knözinger *Handbook of Heterogeneous Catalysis* **1997**, *1*, 86.
- [78] Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893–3946.
- [79] Zanella R **2014**, *5*.
- [80] Muhua Luo, Yuanchen Hong, Qiang Wua *J. of Material Chemistry A* **2015**, *3*, 2770.
- [81] Z. Niu and Y. Li, *Chem. Mater*, **2014**, *26*, 72–83.
- [82] Sui, Z.M., Chen, X., Wang, L.Y., Xu, L.M., *J. Physica E* **2006**, *33*, 308.
- [83] Li, H., Tripp, C.P. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18318.
- [84] Noémie Elgrishi, Kelley J. Rountree, Brian D. *Journal of Chemical Education* **2018**, *95*, 197-206.

- [85] D.B.Hibbert, Introduction to Electrochemistry Macmillan, London Eds, **1993**.
- [86] A.E.Kaifer, M.G.Kaifer, Supramolecular Electrochemistry Wiley, VCH, New York Eds **1999**.
- [87] J.P.Renault, A.Bernard, A.Bietsch, B.Michel *J.Phys.Chem.B.*, **2003**, *107*, 703.
- [88] E.Gileadi, E.K.Eisner, J.Penciner, Interfacial Chemistry: An Experimental Approach Addison-Wesley Eds, **1975**.
- [89] L.Meites, Polarographic techniques 2 Eds Wiley Interscience, New York Eds, **1958**.
- [90] G Bontempelli and R Toniolo, Electrochemical: Linear Sweep and Cyclic Voltammetry, Elsevier, Italia, **2009**.
- [91] Dale A., C. Brownson, Craig E. Banks Interpretin Electrocheistry, Springer London **2014**.
- [92] Chi, C. H. The anodic dissolution of molybdenum in alkaline solutions **1969**.
- [93] Moulter, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.*Perkin-Elmer Corporation*, **1992**.
- [94] J.-S. Lee, G. S. Park, H. I. Lee, S. T. Kim, R. Cao, M. Liu, J. Cho, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5362–5366.
- [95] Loukrakpam, R., Luo, J., He, T., Chen, Y. *Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, *115*, 1682-1694.
- [96] Sunu, S. S., Prabhu, E., Jayaraman, V., Gnanasekar, K. I., Seshagiri, T. K., & Gnanasekaran, T. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2004**, *101*, 161-174.
- [97] Barr, T. L. *Journal of Physical Chemistry*, **1978**, *82*, 1801-1810.
- [98] Kim, K., Gossmann, A. F., & Winograd, N. *Analytical Chemistry*,**1974**, *46*, 197-200.
- [99] S.H. Wu, D.H. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *273*, 165.
- [100] E. Kjeang; R. Michel; D. Harrington *American Chemical Society* **2008**, *130*, 4000-4006.
- [101] Mohamed, M.M. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *108*, 39-48.
- [102] M. Hara, U. Linke and T. Wandlowski, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5733.
- [103] Elvin Yavuz, K.Volkan Özdokur, Süleyman Koçak *Electrochimica Acta* **2015**, *15*, 72-80.
- [104] J. Maya-Cornejo, N. Arjona, M. Guerra-Balcázar *Procedia Chemistry* **2014**, *12*, 19 – 26.
- [105] Baglio, V., Di Blasi, A., D'Urso, C., Antonucci *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, *155*, B829-B833.
- [106] Wang, Y., Li, J., & Wei, Z. *Journal of Materials Chemistry A* 2018, *6*, 8194-8209.
- [107] A. Sarkar, A. Vadivel Murugan, and A. Manthiram *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12037–12043.
- [108] Yan, W., Wu, W., Wang, K., Tang, Z., & Chen, S. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2018**, *43*, 17132-17141.
- [109] Zhu Luo, Ran Miao, Tran Doan Huan Luo, *Advanced Energy Materials*, **2016**, *6*, 1600528.
- [110] Arjona, N., Guerra-Balcazar, M., Cuevas-Muniz, F. M., Alvarez-Contreras, *Rsc Advances*, **2013**, *3*, 15727-15733.
- [111] D. A. J. Rand and R. J. Woods, *J. Electroanal. Chem.* **1970**, *31*, 29.
- [112] Alexey Servo, Chan Kwak *Applied Catalysis B: Envioremental*, **2010**, *97*, 1-12.

[113] Isaac Velázquez-Hernández, Minerva Guerra-Balcázar, Noé Arjona *ChemNanoMat*.

[114] Pal M. Sipos, Glenn Hefter, Peter M. May. *J. Chem. Eng.* **2000**, *45*, 613-617.

# Anexos



## X. Anexo

### X.1 Anexo I

En las Tablas 10 a la 14 se muestra, el parámetro de red obtenidos por el XRD de los materiales Pd/C, Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C, Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C, Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C, y Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C respectivamente. Para el caso del Pd/C, se observa que los valores experimentales obtenidos no presentan diferencia significativa con los valores reportados. Pero en las mezclas Pd<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>/C se aprecia que los picos de difracción se desplazan ligeramente a ángulos de difracción mayores a los del Paladio En el espacio interplanar en todos los materiales no hay un cambio tan significativo.

**Tabla 9.** Parámetros obtenidos del análisis XRD para Pd/C.

<b>Pd/C</b>	<b>Posición reportada</b>	<b>Posición experimental</b>	<b>Espacio interplanar reportado</b>	<b>Espacio interplanar experimental</b>
<b>(111)</b>	40.11	40.12	2.24	2.25
<b>(200)</b>	46.65	46.66	1.94	1.95
<b>(220)</b>	68.12	68.13	1.37	1.37
<b>(311)</b>	82.10	82.11	1.17	1.17
<b>(222)</b>	86.62	86.63	1.12	1.12

**Tabla 10.** Parámetros obtenidos del análisis XRD para Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C.

<b>Pd<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>/C</b>	<b>Posición reportada</b>	<b>Posición experimental</b>	<b>Espacio interplanar reportado</b>	<b>Espacio interplanar experimental</b>
<b>(111)</b>	40.11	40.19	2.24	2.25
<b>(200)</b>	46.65	46.71	1.94	1.95
<b>(220)</b>	68.12	68.25	1.37	1.37
<b>(311)</b>	82.10	82.34	1.17	1.17
<b>(222)</b>	86.62	-	1.12	-

**Tabla 11.** Parámetros obtenidos del análisis XRD para Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C.

<b>Pd<sub>65</sub>Mo<sub>35</sub>/C</b>	<b>Posición reportada</b>	<b>Posición experimental</b>	<b>Espacio interplanar reportado</b>	<b>Espacio interplanar experimental</b>
<b>(111)</b>	40.11	40.19	2.24	2.25
<b>(200)</b>	46.65	46.73	1.94	1.95
<b>(220)</b>	68.12	68.21	1.37	1.37
<b>(311)</b>	82.10	82.20	1.17	1.17
<b>(222)</b>	86.62	-	1.12	-

**Tabla 12.** Parámetros obtenidos del análisis XRD para Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C.

<b>Pd<sub>55</sub>Mo<sub>45</sub>/C</b>	<b>Posición reportada</b>	<b>Posición experimental</b>	<b>Espacio interplanar reportado</b>	<b>Espacio interplanar experimental</b>
<b>(111)</b>	40.11	40.20	2.24	2.25
<b>(200)</b>	46.65	46.71	1.94	1.95
<b>(220)</b>	68.12	68.19	1.37	1.38
<b>(311)</b>	82.10	82.15	1.17	1.17
<b>(222)</b>	86.62	86.69	1.12	1.12

**Tabla 13.** Parámetros obtenidos del análisis XRD para Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C.

<b>Pd<sub>25</sub>Mo<sub>75</sub>/C</b>	<b>Posición reportada</b>	<b>Posición experimental</b>	<b>Espacio interplanar reportado</b>	<b>Espacio interplanar experimental</b>
<b>(111)</b>	40.11	40.23	2.24	2.25
<b>(200)</b>	46.65	46.74	1.94	1.95
<b>(220)</b>	68.12	68.20	1.37	1.37
<b>(311)</b>	82.10	82.19	1.17	1.17
<b>(222)</b>	86.62	86.70	1.12	1.12