



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“DESARROLLO DE ELECTROCATALIZADORES
TIPO CORE-SHELL PARA LA ELECTROOXIDACIÓN
DE DIFERENTES ALCOHOLES PARA SU USO EN
CELDA DE COMBUSTIBLE”**

TESIS PRESENTADA POR:

M. en I. JOSÉ ANTONIO MAYA CORNEJO

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN ELECTROQUÍMICA

MAYO, 2016

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

M. en I. José Antonio Maya Cornejo

DIRIGIDA POR

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

CO-DIRIGIDA POR

Dra. Janet Ledesma García

SINODALES

Dr. Gabriel Trejo Córdoba
Presidente

Firma

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Secretario

Firma

Dr. Francisco M. Cuevas Muñiz
Vocal

Firma

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Vocal

Firma

Dra. Minerva Guerra Balcázar
Vocal

Firma

RESUMEN

Los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C fueron sintetizados con éxito mediante un método de reducción química y soportados en carbón vulcan con un tratamiento de funcionalización, de donde fueron obtenidas partículas de tamaño nanométrico de alrededor de 10 y 8 nm para Cu@Pd y Cu@Pt, respectivamente, con una estructura tipo core-shell y con morfologías semiesféricas y en barras. Los resultados obtenidos a partir de la caracterización fisicoquímica corroboran la estructura tipo core-shell ya que los patrones de difracción presentan un desplazamiento en todos los picos y esto se relaciona con la disminución en el parámetro de red en ambos electrocatalizadores sintetizados. Además, la composición química de la superficie de las nanopartículas de ambos electrocatalizadores muestra una mayor cantidad de Pd y de Pt en comparación con el Cu, respectivamente. Con el análisis termogravimétrico se pudo determinar la cantidad de fase activa y soporte dando como resultado una proporción de 20%/fase activa-80%/soporte en ambos electrocatalizadores. Los resultados obtenidos a partir de la caracterización electroquímica presentan un incremento cinético y termodinámico cuando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C para la electrooxidación de diferentes moléculas orgánicas como metanol, etano, etilenglicol y glicerol a diferentes concentraciones (0.1, 0.5, 1 y 3 M) en comparación con los electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C (ETEK), respectivamente. Una vez corroborada preferencia de los electrocatalizadores por las reacciones de oxidación mediante pruebas de reducción de oxígeno y de tolerancia a la adición de alcoholes, los electrocatalizadores fueron evaluados como material anódico en una celda de combustible nanofluídica sin membrana del tipo air-breathing (AB-MNFC) obteniendo buenos rendimientos en densidad de corriente y densidad de potencia utilizando metanol, etanol, etilenglicol y glicerol como combustible. Cabe mencionar, que fue utilizada una mezcla de todas las moléculas orgánicas como combustible obteniendo un rendimiento en la AB-MNFC importante derivando en un concepto de material anódico y de celda de combustible que no depende de un combustible (multi-combustible). La AB-MNFC con los electrocatalizadores como material anódico fueron evaluados para la electrooxidación de glicerol sin purificar (glicerol crudo) proveniente de la producción de biodiesel presentan una selectividad para la electrooxidación de glicerol.

ABSTRACT

The Cu@Pd/C and Cu@Pt/C electrocatalysts were synthesized successfully using a chemical reduction method and supported on Vulcan carbon with a functionalization treatment, from which it were obtained particles of with nanometric size of about 10 and 8 nm for Cu@Pd and Cu@Pt electrocatalysts, respectively, and the core-shell structure was obtained with semi-spherical and bars morphologies. The results obtained from the physicochemical characterization support the idea of a core-shell structure since the XRD patterns exhibited a shifting in all peaks and this is behavior is related with the decreasing in the lattice parameter in both synthesized electrocatalysts. In addition, the chemical composition in the nanoparticles surface of both electrocatalysts showed a highest amount of Pd and Pt in compared with Cu, respectively. With thermogravimetric analysis it could determine the amount of active phase and support in each electrocatalysts, resulting in a ratio of 20%/active phase-80%/support for both electrocatalysts. The results obtained by the electrochemical characterization present an increase in the kinetic and thermodynamic behavior for the electrooxidation of different organic molecules such as methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol at different concentrations (0.1, 0.5, 1 and 3 M) when the Cu@Pd/C and Cu@Pt/C electrocatalysts were compared with commercial Pd/C and Pt/C (EOTEK), electrocatalysts, respectively. Once corroborated the preference for oxidation reactions by testing oxygen reduction and tolerance to the addition of alcohols, the electrocatalysts were evaluated as the anodic material in an air-breathing membraneless nanofluidic fuel cell (AB- MNFC) obtaining a good performance in current densities and power densities with methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol using as fuel. It is important to note that was used a mixture of all organic molecules as fuel obtaining a good performance in the AB-MNFC generate an important concept for the anodic material and for the fuel cells toward to the not dependence in a fuel (multi-fuel). The AB-MNFC with Cu@Pd/C and Cu@Pt/C electrocatalysts as the anode materials were evaluated for the electrooxidation of glycerol without purification (crude glycerol) from the production process of biodiesel showing a selective behavior for the glycerol electrooxidation.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de este proyecto.

A las instituciones Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) y Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ) por las instalaciones, infraestructura y espacios utilizados para la realización de este proyecto.

Al Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado y a la Dra. Janet Ledesma García por permitirme ser parte de su grupo de trabajo donde realicé el proyecto doctoral. Gracias por la confianza que depositaron en mí.

Al Dr. Luis Antonio Ortiz Frade por su apoyo y contribución a lo largo de este proyecto.

A mis padres Toño y Rosy que siempre han estado conmigo alentándome, dándome fuerzas y apoyándome en todo momento para seguir adelante. Les debo más que la vida.

A Lizeth por tu apoyo incondicional a lo largo de este tiempo. Gracias por todo tu amor, por todas las alegrías y enseñanzas. Gracias por creer en mí. Esto es para ti.

A todos y cada uno de mis amigos que estuvieron a mi lado a lo largo de este camino. Gracias por sus experiencias, conocimiento, anécdotas y risas. De todo y de todos se aprende.

“Solo hay un bien: el conocimiento,
Solo hay un mal: la ignorancia”
Sócrates.

Índice

Justificación	1
Hipótesis	1
Objetivo	1
Objetivos particulares	1
1 Introducción	3
2 Desarrollo experimental	8
2.1 Síntesis de electrocatalizadores tipo core-shell mediante método químico	8
2.2 Caracterización fisicoquímica	10
2.2.1 Difracción de rayos X (XRD)	10
2.2.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y composición química por energía de dispersión de rayos X (EDX)	10
2.2.3 Fluorescencia de rayos X (XRF)	10
2.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	10
2.3 Caracterización electroquímica	11
2.3.1 Perfiles ácidos y alcalinos	11
2.3.2 Electrooxidación de alcoholes	12
2.3.3 Cronoamperometría	13
2.3.4 Adsorción de moléculas	13
2.3.5 Electrooxidación de alcoholes en presencia de oxígeno	15
2.3.6 Celda de combustible nanofluídica sin membrana del tipo air-breathing (AB-MNFC, Air-breathing Membranless Nanofluidic Fuel Cell)	16
3 Resultados y discusión	21
3.1 Caracterización fisicoquímica	21
3.1.1 Difracción de rayos X (XRD)	21
3.1.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	24
3.1.3 Análisis de la composición química por espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF)	27
3.1.4 Análisis de la composición química superficial a lo largo de las partículas (Linescan)	28
3.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA)	29

3.1.6 Disminución en la cantidad de paladio y platino con una estructura tipo core-shell y su impacto en el costo de los electrocatalizadores	31
3.2 Caracterización electroquímica	33
3.2.1 Perfiles ácidos y alcalinos	33
3.2.2 Electrooxidación de Metanol	38
3.2.3 Electrooxidación de Etanol	47
3.2.4 Electrooxidación de Etilenglicol	56
3.2.5 Electrooxidación de Glicerol	65
3.2.6 Electrooxidación de alcoholes en presencia de oxígeno	74
3.2.7 Pruebas en una celda de combustible nanofluídica sin membrana del tipo air-breathing (AB-MNFC)	77
4 Uso de glicerol de desecho proveniente de la producción de biodiesel como combustible en una celda de combustible nanofluídica sin membrana del tipo air-breathing (AB-MNFC)	82
4.1 Marco actual	82
4.2 Metodología para la electrooxidación del glicerol crudo	83
4.3 Resultados y discusión	85
5 Conclusiones	91
5.1 Caracterización de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C	91
5.2 Electrooxidación de glicerol crudo	93
6 Bibliografía	94
Anexo 1	99
Voltametría cíclica para la oxidación de alcoholes	99
Voltamperogramas para la electrooxidación de metanol	100
Voltamperogramas para la electrooxidación de etanol	101
Voltamperogramas para la electrooxidación de etilenglicol	102
Voltamperogramas para la electrooxidación de glicerol	103
Anexo 2	104
Parámetros cinéticos	104
Parámetros cinéticos del electrocatalizador Cu@Pd/C	105
Metanol	105
Etanol	106
Etilenglicol	107
Glicerol	108

Parámetros cinéticos para el electrocatalizador Cu@Pt/C	109
Metanol	109
Etanol	110
Etilenglicol	111
Glicerol	112
Anexo 3	113
Publicaciones	113

Índice de figuras

Figura 1.- Método de síntesis para el electrocatalizador Cu@Pd/C.....	8
Figura 2.- Método de síntesis para el electrocatalizador Cu@Pt/C.....	9
Figura 3.- Componentes de la celda de combustible microfluídica sin membrana tipo air-breathing a) tapa inferior de PMMA, b) empaque de sellado Silastic®, c) electrodos de nanoespuma de carbón y d) tapa superior de PMMA.....	17
Figura 4.- Formación de la interfase líquida en la AB-MNFC entre dos fluidos con flujos laminares.	18
Figura 5.- Celda de combustible nanofluídica sin membrana del tipo air-breathing.	19
Figura 6.- Patrones de difracción de los electrocatalizadores a) base Pd y b) base Pt.....	22
Figura 7.- Esquema del a) cambio en el parámetro de red y b) crecimiento del shell a partir de la estructura cristalina del core.	23
Figura 8.- Esquema del proceso de reemplazo por reducción (redox-replacement).....	23
Figura 9.- Micrografías HR-TEM para el electrocatalizador Cu@Pd/C con a) nanopartículas semiesféricas estructura tipo core-shell, b) nanobarras con estructura tipo core-shell y c) distribución de las nanopartículas.	25
Figura 10.- Micrografías HR-TEM para el electrocatalizador Cu@Pt/C con la a) distribución de las nanopartículas y b) nanopartículas semiesféricas tipo core-shell.....	26
Figura 11.- Esquema de reducción de iones metálicos dentro de las micelas de PVP.....	26
Figura 12.-Análisis químico por EDS en nanopartículas de los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	27
Figura 13.- Análisis de la composición química tipo linescan en nanopartículas de los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.	29
Figura 14.- Análisis termogravimétrico para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.....	30
Figura 15.- Perfiles en a) H ₂ SO ₄ 0.5 M y b) KOH 0.3 M para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Pd/C.....	35
Figura 16.- Perfiles en a) H ₂ SO ₄ 0.5 M y b) KOH 0.3 M para los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Pt/C.....	37

Figura 17.- Electrooxidación de metanol 0.1 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	39
Figura 18.- Potenciales de pico y densidades de corriente de pico para la electrooxidación de metanol en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) base Pd y b) base Pt.....	41
Figura 19.- Electrooxidación de metanol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.	42
Figura 20.- Cronoamperometrías para la electrooxidación de metanol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	43
Figura 21.- Número de moléculas adsorbidas para la electrooxidación de metanol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	45
Figura 22.- Electrooxidación de etanol 0.1 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	48
Figura 23.- Potenciales de pico y densidades de corriente de pico para la electrooxidación de etanol en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) base Pd y b) base Pt.....	50
Figura 24.- Electrooxidación de etanol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.	51
Figura 25.- Cronoamperometrías para la electrooxidación de etanol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	52
Figura 26.- Número de moléculas adsorbidas para la electrooxidación de etanol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	54
Figura 27.- Electrooxidación de etilenglicol 0.1 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	57
Figura 28.- Potenciales de pico y densidades de corriente de pico para la electrooxidación de etilenglicol en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) base Pd y b) base Pt.....	59
Figura 29.- Electrooxidación de etilenglicol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.	60

Figura 30.- Cronoamperometrías para la electrooxidación de etilenglicol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	61
Figura 31.- Número de moléculas adsorbidas para la electrooxidación de etilenglicol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	63
Figura 32.- Electrooxidación de glicerol 0.1 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	66
Figura 33.- Potenciales de pico y densidades de corriente de pico para la electrooxidación de glicerol en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) base Pd y b) base Pt.....	68
Figura 34.- Electrooxidación de glicerol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	69
Figura 35.- Cronoamperometrías para la electrooxidación de glicerol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	70
Figura 36.- Número de moléculas adsorbidas para la electrooxidación de glicerol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	72
Figura 37.-Reducción de oxígeno para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	74
Figura 38.- Tolerancia a la adición de I) metanol y II) etanol para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	75
Figura 39.- Tolerancia a la adición de I) etilenglicol y II) glicerol para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.....	76
Figura 40.- Curvas de polarización y curvas de densidad de potencia en una AB-MNFC usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C como ánodo.....	78
Figura 41.- Curvas de estabilidad en una AB-MNFC usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C como ánodos.....	81
Figura 42.- Electrooxidación de glicerol crudo y glicerol grado analítico utilizando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b)Cu@Pt/C como ánodos.....	86
Figura 43.- Electrooxidación de glicerol crudo utilizando electrocatalizadores a) base-Pd y b) base-Pt como ánodos.....	87

Figura 44.- Curvas de polarización y curvas de densidad de potencia en una AB-MNFC usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C como ánodos y c) una comparación entre ellos para la electrooxidación de glicerol crudo.	89
Figura 45.- Curvas de estabilidad en una AB-MNFC usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C como ánodos para la electrooxidación de glicerol crudo.	90
Figura 46.- Electrooxidación de metanol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Pd/C.	100
Figura 47.- Electrooxidación de metanol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Pt/C.	100
Figura 48.- Electrooxidación de etanol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Pd/C.	101
Figura 49.- Electrooxidación de etanol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Pt/C.	101
Figura 50.- Electrooxidación de etilenglicol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Pd/C.	102
Figura 51.- Electrooxidación de etilenglicol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Pt/C.	102
Figura 52.- Electrooxidación de glicerol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Pd/C.	103
Figura 53.- Electrooxidación de glicerol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Pt/C.	103
Figura 54.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de metanol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.	105

Figura 55.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de etanol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.	106
Figura 56.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de etilenglicol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.....	107
Figura 57.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de glicerol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.	108
Figura 58.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de metanol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.	109
Figura 59.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de etanol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.	110
Figura 60.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de etilenglicol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.....	111
Figura 61.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de glicerol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.	112

Índice de tablas

Tabla 1.- Parámetros utilizados para el cálculo teórico de las curvas de adsorción.	15
Tabla 2.- Parámetros de flujo en la AB-MNFC utilizando el electrocatalizador Cu@Pd/C como ánodo.	20
Tabla 3.- Parámetros de flujo en la AB-MNFC utilizando el electrocatalizador Cu@Pt/C como ánodo.	20
Tabla 4.- Parámetros de red para los electrocatalizadores base Pd y base Pt.	22
Tabla 5.- Tamaños de partícula para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Pd/C	24
Tabla 6.- Tamaños de partícula para los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Pt/C	25
Tabla 7.- Composición química de las nanopartículas para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.	28
Tabla 8.- Disminución de costos en materiales base Pd con estructura tipo core-shell.	32
Tabla 9.- Disminución de costos en materiales base Pt con estructura tipo core-shell.	32
Tabla 10.- Relación de cocientes de corrientes de pico para la electrooxidación de metanol en medio alcalino utilizando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.	43
Tabla 11.- Parámetros cinéticos en la electrooxidación de metanol para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.	46
Tabla 12.- Relación de cocientes de corrientes de pico para la electrooxidación de etanol en medio alcalino utilizando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.	52
Tabla 13.- Parámetros cinéticos en la electrooxidación de etanol para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.	55
Tabla 14.- Relación de cocientes de corrientes de pico para la electrooxidación de etilenglicol en medio alcalino utilizando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.	62
Tabla 15.- Parámetros cinéticos en la electrooxidación de etilenglicol para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.	64
Tabla 16.- Relación de cocientes de corrientes de pico para la electrooxidación de glicerol en medio alcalino utilizando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.	71

Tabla 17.- Parámetros cinéticos en la electrooxidación de glicerol para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.	73
Tabla 18.- Voltajes de celda y eficiencias de voltaje para la AB-MNFC utilizando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C como material anódico.	79
Tabla 19.- Comparación de los parámetros obtenidos en una AB-MNFC usando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C como ánodo con los resultados reportados en la literatura.	80
Tabla 20.- Parámetros de flujo en la AB-MNFC usando glicerol crudo como combustible.	84
Tabla 21.- Comparación de los parámetros obtenidos en una AB-MNFC usando glicerol como combustible.	89
Tabla 22.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de metanol para el electrocatalizador Cu@Pd/C.	105
Tabla 23.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de etanol para el electrocatalizador Cu@Pd/C.	106
Tabla 24.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de etilenglicol para el electrocatalizador Cu@Pd/C.	107
Tabla 25.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de glicerol para el electrocatalizador Cu@Pd/C.	108
Tabla 26.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de metanol para el electrocatalizador Cu@Pt/C.	109
Tabla 27.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de etanol para el electrocatalizador Cu@Pt/C.	110
Tabla 28.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de etilenglicol para el electrocatalizador Cu@Pt/C.	111
Tabla 29.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de glicerol para el electrocatalizador Cu@Pt/C.	112

Justificación

Los electrocatalizadores anódicos base Pd y Pt con nanopartículas del tipo core-shell obtenidos a partir de un método de síntesis químico simple presentan una gran ventaja sobre los electrocatalizadores comerciales (Pd/C y Pt/C) debido a que la cantidad de metal noble (Pd y Pt) disminuye considerablemente dando como resultado que el costo de los materiales disminuya. Además, cuando se utilizan metales de transición para la formación de core (como el Cu para este caso) la actividad electrocatalítica se incrementa debido a las propiedades finales del electrocatalizador haciendo que la electrooxidación de diferentes alcoholes se lleve a cabo.

Hipótesis

Los electrocatalizadores anódicos Cu@Pd/C y Cu@Pt/C core-shell soportados en carbón vulcan con bajo contenido de metales nobles (Pd y Pt) presentarán un incremento en la actividad electrocatalítica para la electrooxidación de diferentes combustibles en comparación con los electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C.

Objetivo

Obtener estructuras tipo core-shell en electrocatalizadores base Pd y base Pt para disminuir la cantidad de metal noble sin afectar la actividad electrocatalítica para electrooxidar diferentes alcoholes en una celda de combustible nanofluídica sin membrana del tipo air-breathing.

Objetivos particulares

Sintetizar nuevos catalizadores anódicos Cu@Pd/C y Cu@Pt/C tipo core-shell soportados en carbón vulcan con bajo contenido de metales nobles con un método de síntesis por reducción química.

Obtener las estructuras tipo core-shell con tamaño nanométrico a partir del método químico de síntesis.

Corroborar el incremento en la actividad electrocatalítica, a través de técnicas electroquímicas, de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C para la electrooxidación de metanol, etanol, etilenglicol y glicerol en comparación con electrocatalizadores Pd/C y Pt/C

Probar el desempeño de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C como materiales anódicos en una celda de combustible microfluídica sin membrana del tipo air-breathing con diferentes combustibles (metanol, etanol, etilenglicol, glicerol) para la producción de energía eléctrica.

1 Introducción

Dentro de los materiales que pueden ser usados como electrocatalizadores para las diferentes reacciones de oxidación en una celda de combustible, los materiales base platino son los mejores cuando se trabaja en bajas temperaturas (menores a 100°C) pero el alto costo del platino (\$ 925 dólares por onza, datos de la Secretaría de Economía, Enero 2016) es una importante limitante para su comercialización.¹ Otra limitante del uso de platino como electrocatalizador para oxidación de moléculas orgánicas es el envenenamiento del material debido a la afinidad que presenta el platino a la adsorción de CO² que se genera como subproducto de reacción. Debido a lo anterior, los esfuerzos se han enfocado en desarrollar electrocatalizadores para celdas de combustible incorporando o adicionando metales (Ru, Mo, W, Sn y Ni)²⁻⁶ a los materiales base platino con la finalidad reducir la cantidad platino sin disminuir la actividad electrocatalítica e incrementar la tolerancia a la adsorción de CO.^{1, 3-10}

Los electrocatalizadores bimetálicos base platino presentan un incremento en la actividad electrocatalítica para electrooxidación de moléculas orgánicas debido a un proceso de hidrólisis del agua generado por el metal adicionado dando como disminución de las zonas activas envenenadas por CO adsorbido durante los procesos de oxidación. El mecanismo asociado a este fenómeno es llamado mecanismo bifuncional^{9, 11} y fue propuesto por Watanabe y Motoo.¹¹ Pero a pesar de estos esfuerzos el uso de platino en materiales electrocatalíticos sigue siendo costoso y aun es necesario buscar otros metales como alternativa para disminuir el costo de producción sin perder de vista una buena eficiencia para las reacciones de oxidación de moléculas orgánicas.

Una opción viable para la sustitución de platino en los electrocatalizadores es el uso de paladio ya que presenta características similares para reacciones de oxidación debido a que pertenece al mismo grupo en la tabla periódica y es más económico (\$ 495 dólares por onza, datos de la Secretaría de Economía, Enero 2016), pero aún los electrocatalizadores de paladio presentan un gran costo. De igual manera que el platino, el paladio se puede combinar con otros metales de transición como Fe, Cu, Co, Ni, Sn y Au para mejorar su actividad electrocatalítica¹²⁻¹⁷ en la electrooxidación de moléculas orgánicas y disminuir los costos del electrocatalizador final. Además de la

composición química de los electrocatalizadores existen otros aspectos que se pueden modificar para mejorar las propiedades electrocatalíticas de un catalizador y disminuir la cantidad de metales nobles (Pt y Pd) tales como el tamaño de partícula, la estructura de la superficie de las partículas y su morfología. Todos estos elementos en conjunto determinan la capacidad de un material electrocatalítico, por lo tanto, en electrocatalisis un buen diseño de un material puede derivar en una disminución en el costo y en la enorme mejora de las propiedades catalíticas teniendo con impacto positivo un incremento en la eficiencia energética de los procesos.¹⁸

La sustitución de electrocatalizadores base Pt por electrocatalizadores base Pd es una opción viable para la disminución de costos de producción de materiales electrocatalíticos y además estos materiales base Pd presenta propiedades electrocatalíticas únicas en medios alcalinos para la electrooxidación de moléculas orgánicas (como alcoholes).¹⁹⁻²¹ Los esfuerzos en el desarrollo de electrocatalizadores base Pd se han enfocado en el diseño de electrocatalizadores base Pd eficientes basándose en una alta actividad electrocatalítica, en la síntesis de partículas de tamaño nanométrico estables^{18, 19} y en la obtención de morfologías de partículas únicas dando como resultado una mejora en las propiedades electrónicas de en la interacción metal-metal y metal-soporte.²²⁻²⁸ Algunas de las morfologías únicas que presentan los electrocatalizadores base Pd que se pueden encontrar en la literatura son nanocubos,^{21, 25} flores²⁷ y partículas tipo core-shell.^{20, 21, 23, 25, 29-33}

Las estructuras tipo core-shell son eficaces para promover un aumento en la actividad electrocatalítica de los catalizadores y presentan una disminución del costo en la producción del catalizador debido a que el metal más costoso, puede estar formado el shell y otro metal más económico puede formar el core de las partículas. Se han estudiado estructuras tipo core-shell de Au y Pd encontrando que la actividad electrocatalítica y la estabilidad de Pd para la oxidación de ácido fórmico puede ser sustancialmente mejorado debido a la interacción entre el Shell de Pd y el core de Au.²⁸ Más estudios sobre este tipo de estructuras se han desarrollado como el caso del electrocatalizador Pt@Pd/C para la oxidación de ácido fórmico donde se obtuvieron buenos resultados debido a la alta dispersión de las nanopartículas y el efecto sinérgico entre Pt y Pd.³⁴

Con lo anterior, se ha demostrado que las estructuras tipo core-shell presentan mejoras en la actividad electrocatalítica de los electrocatalizadores pero continúan siendo costosos debido al uso de metales como el Pt y Au. Una opción interesante es el uso de metales de transición ya que disminuye la cantidad de metal noble que se necesita como el caso del cobre (Cu) que en particular es barato y ha presentado una alta actividad electrocatalítica en electrocatalizadores Pd-Cu.^{33, 35-40} Los electrocatalizadores Pd-Cu han atraído una atención significativa debido forman enlaces metal-CO débiles lo cual es importante para la regeneración de los sitios activos sobre el electrocatalizador durante la oxidación de moléculas orgánicas.³⁵ Estos se han utilizado para electrooxidación de ácido fórmico en medio ácido;^{36, 37} para la electrooxidación de etanol, usando pequeñas partículas de 10 nm soportado sobre grafeno³⁵ para la reacción de reducción de oxígeno catalizada por partículas de 4 nm⁴¹ y para la detección de hidrógeno utilizando nanoalambres de Pd-Cu.⁴² Los nuevos diseños de electrocatalizadores se han enfocado en el uso de diferentes metales que conforman las partículas de los electrocatalizadores porque las interacciones metal-metal (en especial metal noble - metal de transición) cambian la estructura electrónica de los metales presentes, dando como resultado el reordenamiento de los electrones la cual ocurre en la banda central d y presentando una disminución en los niveles de Fermi,^{36, 37, 43} dando como resultado una disminución en la energía de superficie y aumento en la actividad electrocatalítica del material.

Los electrocatalizadores son utilizados como materiales para electrodos en celdas de combustible y desde hace algunos años las investigaciones se han dirigido al uso de combustibles líquidos por encima de hidrógeno como combustible debido a las dificultades que implica el almacenamiento y transporte del hidrógeno.^{44, 45} Las celdas de combustible de alcohol directo (DAFC) están basadas en la oxidación directa de un combustible líquido, ya sea algún alcohol como metanol, etanol, etilenglicol, glicerol o compuesto orgánico como el ácido fórmico, en el ánodo dando como resultado un dispositivo electroquímico de conversión de energía que convierte la energía química en energía eléctrica con una alta eficiencia y bajas emisiones contaminantes.^{1, 46} El uso de combustibles líquidos puede ser de gran ventaja debido a la facilidad de su transporte y manipulación. Un número considerable de pequeñas moléculas orgánicas han sido considerados como combustibles en las DAFC's. El metanol es el combustible líquido más estudiado, pero el principal problema de esta molécula es su alto nivel de

toxicidad. Algunos combustibles líquidos alternativos están tomando un papel importante y están siendo considerados como reemplazos de metanol, debido principalmente a que pueden ser electrooxidados a bajas temperaturas con electrocatalizadores adecuados. Los C2-combustibles tales como etanol (EtOH, C₂H₅OH) y etilenglicol (EG, C₂H₆O₂) son algunas de las moléculas más interesantes para las DAFC's, debido a su alta densidad de energía y al hecho de que solo es necesario el rompimiento del enlace C-C que produce durante la adsorción disociativa de la molécula para formar CO₂.⁴⁵ Existen otro tipo de moléculas orgánicas que puede ser utilizado como combustible en una celda de combustible tales como el N-propanol, 2-propanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol y glicerol que pertenece al grupo de alcoholes alifáticos que contienen tres átomos de carbono. En particular, el glicerol es un alcohol interesante ya que tiene un alto contenido energético y se produce abundantemente como un subproducto de la fabricación de biodiesel donde la proporción es de 1 kg de glicerol a 10 kg de biodiesel. Se estima que hoy en día 1,5 millones de toneladas de glicerol provienen de industrias de biodiesel en todo el mundo.^{45, 47, 48}

Las celdas de combustible que utilizan alcohol como combustible se les denomina celdas de combustible de alcohol directo (DAFC, por sus siglas en inglés) y dentro de los diferentes tipos de celdas de combustible se encuentran las celdas de combustible microfluídicas, las cuales presentan algunas ventajas sobre los otros dispositivos como una mayor densidad de potencia, una vida útil más larga y procesos de fabricación sencillos.⁴⁹ Las celdas de combustible microfluídicas sin membrana (MFC) proporcionan más ventajas que las celdas de combustible microfluídicas tipo PEM debido a que la exclusión de las membranas elimina las restricciones en el uso de combustibles así como una disminución el costo y en su lugar al suministra el combustible y el oxidante líquido a bajos números de Reynolds, es formada una interfaz natural entre el ánodo y el cátodo.^{41, 42} Adicionalmente, MFC's utilizan combustibles líquidos ya que son más fáciles de manejar en comparación con combustibles gaseosos y al evitar el uso de membrana^{50, 51} es posible la evaluación de diferentes combustibles como glucosa, ácido fórmico, etanol, metanol, glicerol y etilenglicol.^{42, 44} Uno de los primeros intentos de aumentar la densidad de potencia de MMFC's fue reportado por Kenis et al.,⁵² en el que se empleó un electrodo poroso en el cátodo y fue evaluada para la electrooxidación de ácido fórmico como el combustible,

resultando en la primera celda de combustible de ácido fórmico del tipo air-breathing de microfluidos. En este dispositivo, el combustible y el oxidante se hicieron fluir sobre un ánodo plano y un cátodo poroso. Un enfoque más reciente para aumentar la densidad de potencia de un dispositivo microfluídico fue presentado por Kjeang et al.,⁵³ donde se exploró el concepto de un electrodo tridimensional con alta área superficial utilizando como combustible y oxidante iones de vanadio (V^{2+}) en el ánodo y dióxido de vanadio (VO_2^+) en el cátodo, respectivamente,⁵⁴ en una batería. Estos electrodos tienen una estructura nanoporosa y el trabajo como electrodos de flujo continuo representan el primer ejemplo de una celda de combustible nanofluídica.⁵⁵

En este trabajo, los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C fueron sintetizados con la finalidad de electrooxidar diferentes alcoholes (metanol, etanol, etilenglicol y glicerol) obteniendo como resultado una celda de combustible nanofluídica sin membrana del tipo air-breathing de alcohol directo y generando un nuevo concepto de la no dependencia de algún alcohol en específico (multi-combustible).

2 Desarrollo experimental

2.1 Síntesis de electrocatalizadores tipo core-shell mediante método químico

La síntesis del electrocatalizador Cu@Pd/C se llevó a cabo por medio de una reducción química utilizando los siguientes pasos y reactivos. Inicialmente fue pesado 0.1 g de polivinilpirrolidona (PVP, wt. 40,000, Sigma-Aldrich[®]) que se usó como surfactante y 0.66 g de ácido ascórbico (99.0%, Sigma-Aldrich[®]) que se usó como agente reductor. Los dos compuestos se agregaron en un matraz de bola de 50 mL que contenía 10 mL de etilenglicol (J.T. Baker[®], 99.92%) y fue calentado todo a 80°C en agitación vigorosa. Después, se agregó el precursor de Cu que formará el core (0.06 g de CuSO₄, grado reactivo, Sigma-Aldrich[®]) continuando con la agitación vigorosa a una temperatura de 80°C durante 30 minutos para la reducción de los iones Cu²⁺. Posteriormente, se agregó 0.250 g de bromuro de sodio (NaBr, 99.0%, J. T. Baker) continuando con la agitación vigorosa a 80°C durante 15 minutos para asegurar la homogeneización de la disolución. Cuando se cumplió el tiempo, se procedió a la adición 0.028 g de tetracloro paladato de potasio (II) (K₂PdCl₄, 99%, Aldrich[®]) que es el precursor de Pd para la formación del shell continuando con la agitación vigorosa a 80°C por 1 hora con 30 minutos para la reducción de los iones Pd²⁺. Los reactivos CuSO₄, NaBr y K₂PdCl₄ fueron disueltos en 1 mL de agua desionizada previo a su adición. Una vez obtenidas las nanopartículas de Cu@Pd y con la finalidad de soportarlas, fue adicionado 0.056 g de Carbon Vulcan XC-72 (CABOT) continuando con la agitación vigorosa a una temperatura de 80°C por 1 hora. El Carbon Vulcan fue previamente funcionalizado en una disolución de HNO₃ 3 M a una temperatura de 80°C por 2 horas. La disolución resultante se lavó varias veces con agua desionizada, separada en centrifugadora y secada en una mufla a una temperatura de 90°C durante toda la noche.

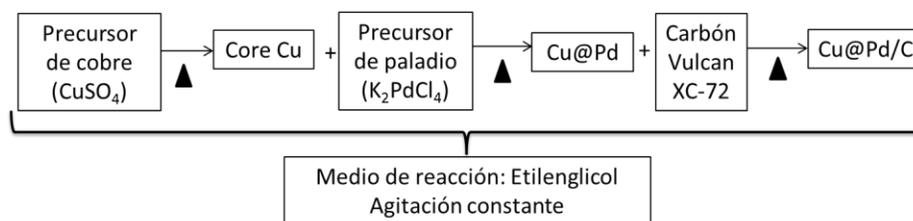


Figura 1.- Método de síntesis para el electrocatalizador Cu@Pd/C.

La síntesis del electrocatalizador Cu@Pt/C se llevó a cabo por medio de una reducción química utilizando los siguientes pasos y reactivos. Inicialmente fue pesado 0.1 g de polivinilpirrolidona (PVP, wt. 40,000, Sigma-Aldrich[®]) que se usó como surfactante y 0.66 g de ácido ascórbico (99.0%, Sigma-Aldrich[®]) que se usó como agente reductor. Los dos compuestos se agregaron en un matraz de bola de 50 mL que contenía 10 mL de etilenglicol (J.T. Baker[®], 99.92%) y se calentó todo a 80°C en agitación vigorosa. Después, se agregó el precursor de Cu que formará el core (0.06 g de CuSO₄, grado reactivo, Sigma-Aldrich[®]) continuando con la agitación vigorosa a una temperatura de 80°C durante 30 minutos para la reducción de los iones Cu²⁺. Posteriormente, se agregó 0.250 g de bromuro de sodio (NaBr, 99.0%, J. T. Baker[®]) continuando con la agitación vigorosa a 80°C durante 15 minutos para asegurar la homogeneización de la disolución. Cuando se cumplió el tiempo, se procedió a la adición 0.035 g de tetracloro platinato de potasio (II) (K₂PtCl₄, 99%, Aldrich[®]) que es el precursor de Pt para la formación del shell continuando con la agitación vigorosa a 80°C por 1 hora con 30 minutos para la reducción de los iones Pt²⁺. Los reactivos CuSO₄, NaBr y K₂PdCl₄ se disolvieron en 1 mL de agua desionizada previo a su adición. Una vez obtenidas las nanopartículas de Cu@Pt y con la finalidad de soportarlas, fue adicionado 0.056 g de Carbon Vulcan XC-72 (CABOT) continuando con la agitación vigorosa a una temperatura de 80°C por 1 hora. El Carbon Vulcan fue previamente funcionalizado en una disolución de HNO₃ 3 M a una temperatura de 80°C por 2 horas. La disolución resultante se lavó varias veces con agua desionizada, separada en centrifugadora y secada en una mufla a una temperatura de 90°C durante toda la noche.

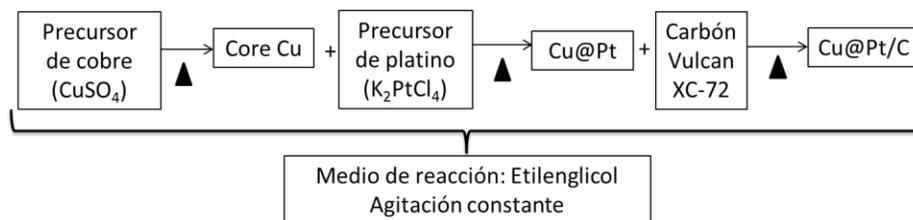


Figura 2.- Método de síntesis para el electrocatalizador Cu@Pt/C.

2.2 Caracterización fisicoquímica

2.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en un equipo Bruker D8 Advance operado a 30 mA y 30 kV realizando el análisis en un rango de 2θ que va de 35 a 95°.

2.2.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y composición química por energía de dispersión de rayos X (EDX)

Las micrografías fueron obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM) JEOL JEM-2200FS con un sistema acoplado de análisis de dispersión de energía de rayos X (EDX) para conocer la composición de las nanopartículas. Fue realizado un análisis dispersión de energía de rayos X (EDX) puntual así como un análisis tipo linescan.

2.2.3 Fluorescencia de rayos X (XRF)

La técnica de fluorescencia de rayos X para determinar la composición en masa de los electrocatalizadores fue realizada en un equipo Bruker S2PicoFox operando bajo las condiciones de 50kV y 600 μ A.

2.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Con la finalidad de determinar las proporciones de soporte y de fase activa en los electrocatalizadores sintetizados Cu@Pd/C y Cu@Pt/C se realizó el análisis termogravimétrico el cual se llevó a cabo en un equipo TA instruments Q500 TGA iniciando el análisis a temperatura ambiente (≈ 25 °C) hasta una temperatura de 800 °C con un incremento en la temperatura de 10 °C por minuto.

2.3 Caracterización electroquímica

2.3.1 Perfiles ácidos y alcalinos

Los perfiles en medio ácido y en medio alcalino para determinar la respuesta electroquímica de los electrocatalizadores sintetizados Cu@Pd/C y Cu@Pt/C, así como para los electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C, fueron obtenidos con la técnica de voltamperometría cíclica. Los experimentos electroquímicos fueron realizados en una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos que constaba de un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un contraelectrodo, y para la obtención de los resultados fue utilizando un potenciostato BioLogic VSP. El electrodo de referencia variaba dependiendo el medio en el que se realizó la voltamperometría cíclica y de esta manera se utilizó un electrodo de referencia Hg/HgO en una disolución de KOH 1 M para los experimentos en medio alcalino y para los experimentos en medio ácido se utilizó un electrodo de referencia Hg/Hg₂SO₄ saturado con K₂SO₄; como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de carbón vítreo (BASi[®] MF-2012, 3.0 mm Ø) sobre el cual fue depositada una tinta que contenía los electrocatalizadores bajo estudio (tinta catalítica) y como contraelectrodo fue utilizada una barra de grafito. La preparación de la tinta catalítica se realizó mezclando 1 mg de electrocatalizador y 7 µL de Nafion[®] (5% wt. ElectroChem[®]) en 75 µL de alcohol isopropílico. Posteriormente la mezcla se sonicó durante 10 minutos para su homogeneización. Finalmente fueron tomadas alícuotas de 1 µL para colocarlas en el electrodo de trabajo BASi[®] hasta que toda la superficie de carbón vítreo fuera cubierta por completo. La cantidad de alícuotas eran de 10 pero podía variar dependiendo el electrocatalizador. La disolución ácida para los perfiles fue de H₂SO₄ a una concentración de 0.5 M utilizando como reactivos agua desionizada y H₂SO₄ concentrado (98%, J. T. Baker[®]) y la disolución alcalina para los perfiles fue de KOH a una concentración de 0.3 M utilizando como reactivos agua desionizada y pellets de KOH (87%, J. T. Baker[®]).

Los parámetros utilizados en las voltamperometrías cíclicas para obtener los perfiles de los electrocatalizadores en medio ácido y medio alcalino fueron una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ para todos los electrocatalizadores, una ventana electroquímica de 1.4 y 1.6 V a partir del potencial de circuito abierto para los electrocatalizadores base Pd y base Pt, respectivamente. Todos los perfiles fueron obtenidos en ausencia

de oxígeno ya que las disoluciones fueron burbujeadas con nitrógeno durante 15 minutos.

Los electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C utilizados para realizar comparaciones con los electrocatalizadores sintetizados Cu@Pd/C y Cu@Pt/C, respectivamente, fueron marca ETEK con una cantidad de fase activa del 30%wt.

2.3.2 Electrooxidación de alcoholes

Para determinar la actividad electrocatalítica de los electrocatalizadores Cu@Pd/C, Cu@Pt/C, Pd/C y Pt/C fueron realizadas electrooxidaciones de diferentes alcoholes a diferentes concentraciones en medio alcalino utilizando en una celda de tres electrodos que constaba de un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo, y las voltamperometrías cíclicas fueron realizadas en un potenciostato BioLogic VPS. El electrodo de trabajo fue un electrodo de carbón vítreo (BASI[®] MF-2012, 3.0 mm Ø) sobre el cual fue depositada una tinta catalítica, la cual fue preparada mezclando 1 mg de electrocatalizador y 7 µL de Nafion[®] (5% wt. ElectroChem[®]) en 75 µL de alcohol isopropílico. Posteriormente la mezcla fue sonicada durante 10 minutos para su homogeneización. Finalmente fueron tomadas alícuotas de 1 µL para colocarlas en el electrodo de trabajo BASI[®] hasta que toda la superficie de carbón vítreo fuera cubierta por completo. La cantidad de alícuotas era de 10 pero podía variar dependiendo el electrocatalizador. El electrodo de referencia Hg/HgO en una disolución de KOH 1 M fue utilizado debido a que el electrolito soporte fue una disolución de KOH a una concentración de 0.3 M usando como reactivos agua desionizada y pellets de KOH (87%, J. T. Baker[®]) y como contraelectrodo fue usado una barra de grafito. Los diferentes alcoholes utilizados para determinar la actividad electrocatalítica de los electrocatalizadores fueron metanol (99.90%, J. T. Baker[®]), etanol (99.90%, Sigma-Aldrich[®]), etilenglicol (99.92% J. T. Baker[®]) y glicerol (99.0% Sigma-Aldrich[®]) a las concentraciones de 0.1, 0.5, 1 y 3 M, se utilizó como electrolito soporte una disolución de KOH 0.3 M. De la misma manera, fue evaluada la actividad electrocatalítica de los electrocatalizadores en presencia de glicerol sin purificar obtenido como subproducto del proceso de obtención del biodiesel (glicerol crudo). Este glicerol crudo fue probado a una concentración de 5% Vol usando como electrolito soporte una disolución de KOH 0.3 M y para su comparación fue utilizada una disolución de 5% Vol. de glicerol grado

analítico (99.0% Sigma-Aldrich®) usando como electrolito soporte una disolución de KOH 0.3 M.

Los parámetros utilizados en las voltamperometrías cíclicas para obtener los voltamperogramas con las electrooxidaciones de los alcoholes en medio alcalino fueron una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} para todos los electrocatalizadores, una ventana electroquímica de 1 y 1.2 V iniciando las electrooxidaciones a partir del potencial de circuito abierto para los electrocatalizadores base Pd y base Pt, respectivamente. Previo a cada experimento para determinar la actividad electrocatalítica de los electrocatalizadores, los materiales fueron limpiados electroquímicamente en el electrolito soporte realizando una voltamperometría cíclica y todos los experimentos fueron obtenidos en ausencia de oxígeno ya que las disoluciones fueron burbujeadas con nitrógeno durante 15 minutos.

2.3.3 Cronoamperometría

Las curvas cronoamperométricas fueron obtenidas a partir de la aplicación de un potencial constante durante un lapso de tiempo para determinar la variación de la corriente en función del tiempo y con esto determinar la estabilidad de los electrocatalizadores. El potencial utilizado en cada una de las curvas cronoamperométricas fue el potencial de medio pico o media onda que es el potencial entre el inicio de la oxidación y el potencial de la corriente máxima registrada en los voltamperogramas de electrooxidación para cada alcohol. Este potencial fue aplicado durante 30 minutos. Todas las cronoamperometrías fueron obtenidas en ausencia de oxígeno, ya que las disoluciones fueron burbujeadas con nitrógeno durante 15 minutos.

2.3.4 Adsorción de moléculas

La determinación de los parámetros cinéticos para la electrooxidación de los alcoholes empleados (metanol, etanol, etilenglicol y glicerol) se realizó a partir de curvas de adsorción utilizando la técnica de voltamperometría lineal a diferentes concentraciones de los alcoholes (0.1, 0.5, 1 y 3 M) y a una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} . Una vez obtenidos las voltamperometrías lineales de adsorción se realizó el ajuste matemático para cada una de ellas con una ecuación obtenida a partir del desarrollo matemático

que describe la adsorción de moléculas electroquímicamente activas sobre un electrodo para un proceso irreversible.⁵⁶

$$i = \frac{F^2}{RT} n(1-\alpha)n_{\alpha}v\Gamma_o \exp\left\{\frac{(1-\alpha)n_{\alpha}F}{RT}(E - E_p)\right\} \exp\left\{-\exp\left\{\frac{(1-\alpha)n_{\alpha}F}{RT}(E - E_p)\right\}\right\}$$

Dónde:

i: corriente de oxidación (A)

F: Constante de Faraday (96500 C/mol)

R: Constante universal de los gases (8.314472 J/mol K)

n: numero de electrones transferidos

α: coeficiente de transferencia

n_α: coeficiente de ancho de pico a media altura

v: velocidad de barrido (V/s)

Γ_o: moleculas adsorbidas (moles)

E: Potencial (V)

E_p: Potencial de pico (V)

Para la evaluación de la ecuación anterior se ingresó en el programa Origin donde se utilizó un método de ajuste de ecuaciones mínimos cuadrados de donde se obtuvieron los valores de los parámetros de *α*, *n_α* y el número de moléculas adsorbidas sobre la superficie del electrodo. En la tabla 1 se presentan los parámetros que utilizados para el cálculo de los valores deseados con la ayuda de datos experimentales y la inicialización de valores para los parámetros desconocidos.

Parámetros	Tipo de variable	Observaciones
Potencial de pico	Constante	Obtenido de los resultados experimentales.
Velocidad de barrido	Constante	Obtenido de los resultados experimentales.
Número de electrones	Constante	Depende de la reacción de oxidación bajo estudio
Coefficiente de transferencia	Variable	Valor para iniciar la iteración: 0.5
Coefficiente de ancho de pico a media altura	Variable	Valor para iniciar la iteración: 0.2
Moléculas adsorbidas	Variable	Valor para iniciar la iteración: 1×10^{-8}

Tabla 1.- Parámetros utilizados para el cálculo teórico de las curvas de adsorción.

Los resultados del ajuste matemático a los valores experimentales se presentan de manera gráfica en el Anexo 1.

2.3.5 Electrooxidación de alcoholes en presencia de oxígeno

La capacidad para electrooxidar alcoholes en medio alcalino por parte de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C, estos fueron realizadas las pruebas convencionales para evaluar la reacción catódica de reducción de oxígeno en ausencia y en presencia de alcoholes con el siguiente procedimiento: Inicialmente fue burbujeado oxígeno puro a una disolución de KOH 0.3 M para obtener una saturación de oxígeno en ésta. Una vez llegado a este punto y sin dejar de burbujear se procedió a realizar la reducción de oxígeno sobre los electrocatalizadores depositados en un electrodo de disco rotatorio, utilizando una ventana electroquímica de 1 V (de 0.6 a -0.6 V vs. NHE) a diferentes velocidades de rotación (0, 100, 225, 400, 625, 900 y 1600 RPM). Una vez realizada la reducción de oxígeno a una velocidad de rotación de 1600 RPM y manteniendo constante este valor de rotación, se realizó la adición de los alcoholes (metanol, etanol, etilenglicol y glicerol) en la disolución saturada de oxígeno con un aumentando gradualmente la concentración de los alcoholes (5 mM, 10 mM, 20 mM, 50 mM, 100 mM, 200 mM, 500 mM, 1 M y 2 M). Los resultados de reducción de oxígeno y de la electrooxidación de los alcoholes en medio alcalino saturado con

oxígeno fueron obtenidos a partir de la técnica electroquímica de voltamperometría lineal a una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} .

2.3.6 Celda de combustible nanofluídica sin membrana del tipo air-breathing (AB-MNFC, Air-breathing Membranless Nanofluidic Fuel Cell)

Una vez evaluados los electrocatalizadores sintetizados Cu@Pd/C y Cu@Pt/C en media celda como ánodos presentando resultados favorables, fue necesario evaluar su desempeño en una celda de combustible. Se optó por una celda de combustible nanofluídica sin membrana del tipo air-breathing (AB-MNFC) debido a su diseño simple, fácil montaje de los electrodos y rápida operación, ya que al no contar con una membrana de intercambio iónico se pueden probar una amplia gama de combustibles. Los componentes que conforman la AB-MNFC se describen a continuación. Los electrodos utilizados en la AB-MNFC son de nanoespuma de carbón (carbon nanofoam Marketech International, Inc.) ya que este tipo de estructura de carbón permite el flujo en tres dimensiones a través de los electrodos y presentan un área superficial de $446.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ medida en un análisis BET.⁵⁷ La superficie de los electrodos de nanoespuma de carbón fue impregnada con los electrocatalizadores anódicos sintetizados Cu@Pd/C y Cu@Pt/C, y con el electrocatalizador catódico comercial Pt/C utilizando la técnica de spray llegando a la cantidad de 1mg de catalizador impregnado para cada uno de los electrodos (Fig. 3c). Las dimensiones de los electrodos utilizados fueron de 20 x 3 x 0.1 mm de largo, ancho y altura, respectivamente. Otro componente importante de la AB-MNFC son los dos platos o placas de soporte, el plato o placa superior presenta una ventana de 10 x 1 mm por donde llegará el oxígeno proveniente del aire al cátodo (air-breathing) y dos entradas adicionales para el suministro de las disoluciones del oxidante y del combustible (Fig. 3d), respectivamente.⁵⁷ La placa inferior o del fondo presenta una salida para los subproductos de las reacciones de oxidación (Fig. 3a). Los resultados obtenidos en corriente y potencia en la AB-MNFC fueron normalizados con el área superficial de la sección transversal (0.02 cm^2).⁵⁷ Las dos placas que conforman la AB-MNFC fueron construidos a partir de polimetilmetacrilato (PMMA) y sobre de estas se realizaron las entradas, la salida, los orificios de los tornillos y la ventana con el uso de un control numérico computacional (CNC homemade 2.5 ejes operado con un software de control Mach3 CNC). Una película de elastómero de silicón (300 μm de espesor, Silastic[®] Dow Corning) fue producida y cortada usando un plotter de corte

Silhouette® (Fig. 3b). La película polimérica fuera colocada a lo largo de los electrodos y entre las placas con la finalidad de sellar la AB-MNFC y para orientar la entrada de las disoluciones que contienen el oxidante y el combustible así como la salida de los subproductos de la reacción.⁵⁷

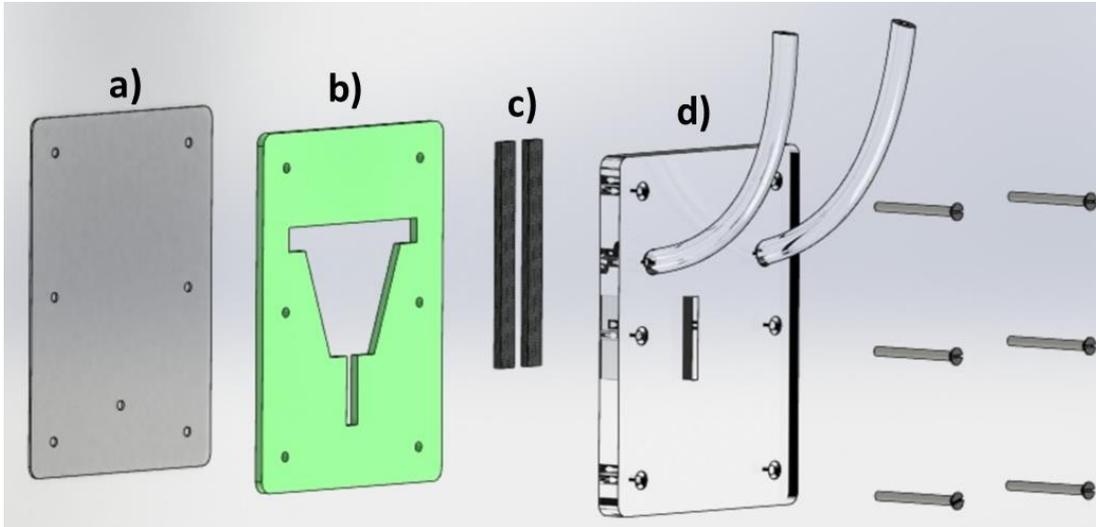


Figura 3- Componentes de la celda de combustible microfluídica sin membrana tipo air-breathing a) tapa inferior de PMMA, b) empaque de sellado Silastic®, c) electrodos de nanoespuma de carbón y d) tapa superior de PMMA.

La celda de combustible nanofluídica sin membrana del tipo air-breathing basa su funcionamiento en tres puntos fundamentales:

1. Una ventana en la tapa superior por donde el oxígeno del aire llega al cátodo donde se reduce para funcionar como agente oxidante, con este concepto se incrementa la densidad de corriente de la celda así como el voltaje de circuito abierto.⁵⁷
2. Los electrodos de nanoespuma de carbón que contienen los electrocatalizadores donde el combustible en el ánodo y el agente oxidante en el cátodo pasa a través del electrodo (alta porosidad del electrodo) incrementando área de contacto entre los fluidos y el electrocatalizador dando como resultado la densidad de corriente en la celda y el voltaje de circuito abierto se incrementa.⁵⁷

3. El combustible en el ánodo y el agente oxidante en el cátodo son suministrados con flujo laminar lo que permite la formación de una interfase líquida debido a que fluidos no se mezclan al entrar en contacto. Esto favorece el rendimiento de la celda ya que con la interfase líquida formada se evita el uso de una membrana de intercambio iónico y disminuye el efecto del crossover del combustible hacia el cátodo debido a que en la interfase líquida solo hay subproductos de reacción.⁵⁷

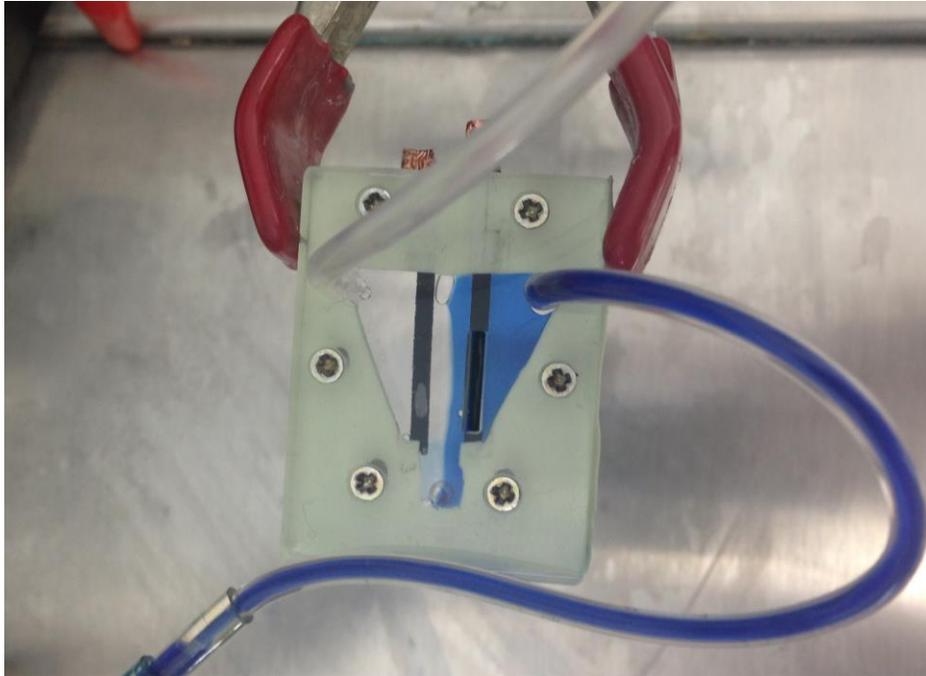


Figura 4.- Formación de la interfase líquida en la AB-MNFC entre dos fluidos con flujos laminares.

Las disoluciones que contenían el combustible fueron suministradas en la AB-MNFC con la ayuda de bombas de inyección de fluidos (bomba de inyección de una sola jeringa Cole Parmer 115 VAC) y para el suministro de la disolución que contenía el oxidante fue utilizado una bomba de jeringa Harvard Apparatus PHD. Los combustibles fueron probados con el siguiente procedimiento: Primero, el etanol fue inyectado en la AB-MNFC y el rendimiento de la celda fue probado con pruebas de corriente-voltaje y con pruebas de estabilidad al valor del voltaje donde se presenta el máximo en densidad de potencia y al valor del voltaje donde se presenta el máximo en densidad de corriente durante 30 minutos. Posteriormente, fue detenido el flujo de etanol y la disolución que contenía el metanol fue suministrada a un flujo constante durante 5

minutos antes de iniciar la evaluación de AB-MNFC para asegurar que la celda se encontraba libre de etanol. Una vez transcurrido ese tiempo, fue ajustado el flujo de las disoluciones a su valor óptimo se procedió evaluar nuevamente el rendimiento y la estabilidad de la AB-MNFC en presencia de metanol como combustible. Este procedimiento fue repetido de manera continua para la evaluación de la AB-MNFC usando los combustibles de etilenglicol, glicerol y la mezcla de combustible (multi-combustible).

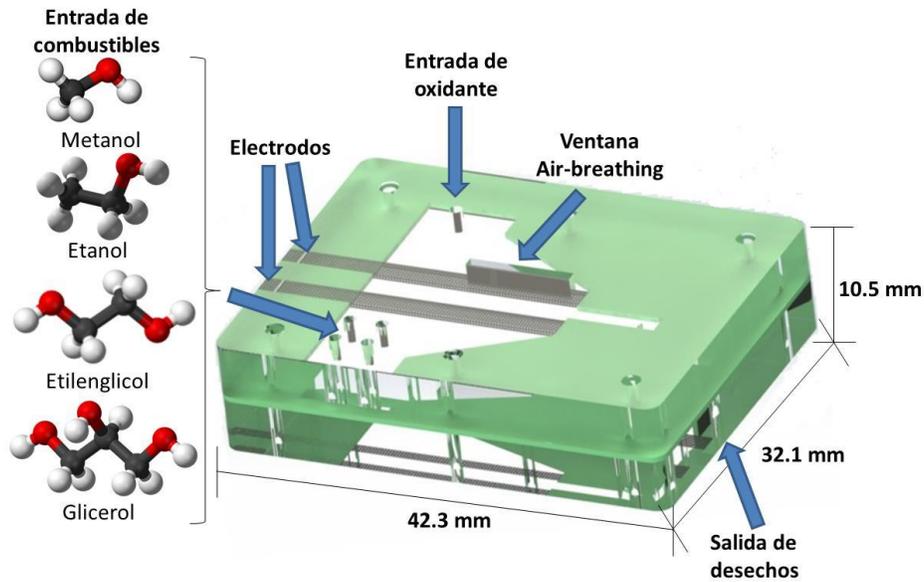


Figura 5.- Celda de combustible nanofluídica sin membrana del tipo air-breathing.

Los flujos en la alimentación del combustible y del oxidante en la AB-MNFC variaron dependiendo de la densidad y de la viscosidad de fluido. Los flujos que presentaron los mejores valores en corriente y en potencia en la AB-MNFC se presentan a continuación para todos los combustibles utilizados.

Disolución suministrada al ánodo			Disolución suministrada al cátodo		
Combustible	Electrolito soporte	Flujo (mL hr ⁻¹)	Oxidante	Electrolito soporte	Flujo (mL hr ⁻¹)
Etanol 0.1 M	KOH 0.3M	6	Aire + Oxígeno (ac: sat.)	KOH 0.3M	3
Metanol 0.1 M	KOH 0.3M	12	Aire + Oxígeno (ac: sat.)	KOH 0.3M	12
Etilenglicol 0.1 M	KOH 0.3M	3	Aire + Oxígeno (ac: sat.)	KOH 0.3M	6
Glicerol 0.1M	KOH 0.3M	6	Aire + Oxígeno (ac: sat.)	KOH 0.3M	4
Multi-combustible*	KOH 0.3M	6	Aire + Oxígeno (ac: sat.)	KOH 0.3M	3

*para realizar el multi-combustible fueron tomados 5 mL de cada uno de los combustibles y mezclados.

Tabla 2.- Parámetros de flujo en la AB-MNFC utilizando el electrocatalizador Cu@Pd/C como ánodo.

Disolución suministrada al ánodo			Disolución suministrada al cátodo		
Combustible	Electrolito soporte	Flujo (mL hr ⁻¹)	Oxidante	Electrolito soporte	Flujo (mL hr ⁻¹)
Etanol 0.1 M	KOH 0.3M	2	Aire + Oxígeno (ac: sat.)	KOH 0.3M	2
Metanol 0.1 M	KOH 0.3M	2	Aire + Oxígeno (ac: sat.)	KOH 0.3M	5
Etilenglicol 0.1 M	KOH 0.3M	2	Aire + Oxígeno (ac: sat.)	KOH 0.3M	4
Glicerol 0.1M	KOH 0.3M	2	Aire + Oxígeno (ac: sat.)	KOH 0.3M	4
Multi-combustible*	KOH 0.3M	2	Aire + Oxígeno (ac: sat.)	KOH 0.3M	4

*para realizar el multi-combustible fueron tomados 5 mL de cada uno de los combustibles y mezclados.

Tabla 3.- Parámetros de flujo en la AB-MNFC utilizando el electrocatalizador Cu@Pt/C como ánodo.

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización fisicoquímica

3.1.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción para los materiales base Pd y para los materiales base Pt se presentan en la figura 6a y 6b, respectivamente. En la Fig. 6a el difractograma correspondiente al electrocatalizador comercial Pd/C muestra los picos clásicos de una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC, siglas en inglés) a valores de ángulo $2\theta = 40.3, 46.78, 68.22, 82.12$ y 86.94° que corresponden con los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente.^{31, 58, 59} De igual manera que para el electrocatalizador comercial Pd/C, el electrocatalizador comercial Pt/C presenta un difractograma característico de una estructura cristalina FCC (Fig. 5b) en donde los picos de Pt se encuentran en los valores de $2\theta = 39.5, 45.9, 67.34,$ y 81.34° correspondientes con los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311)⁶⁰⁻⁶², respectivamente. Para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C los difractogramas debería presentar los mismos picos característicos de una estructura cristalina FCC de paladio y platino, respectivamente. Sin embargo, los difractogramas para ambos electrocatalizadores presentan un desplazamiento en todos sus picos hacia valores de 2θ mayores en comparación con los picos presentes en los difractogramas de los electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C, respectivamente. Además, los valores de 2θ para cada uno de los picos en los difractogramas de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C se encuentran entre los valores de 2θ que corresponden a los picos de los electrocatalizadores Pd/C y Pt/C, respectivamente, y el Cu metálico (Fig. 6a y 6b). En el difractograma para el electrocatalizador Cu@Pd/C, los valores de ángulo 2θ para el desplazamiento de los picos son $41.41, 48.30, 70.95$ y 85.85° que corresponden con los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311),³¹ respectivamente. Para el electrocatalizador Cu@Pt/C los valores de ángulo 2θ para el desplazamiento de los picos en el difractograma son $40.87, 47.22, 69.54$ y 83.98° que corresponden con los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) respectivamente.^{32, 63, 64} Es importante resaltar que en los difractogramas para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C no se presentan picos asociados con el Cu metálico (JCPDS Card #04-0836).^{29, 31, 32, 64-66}

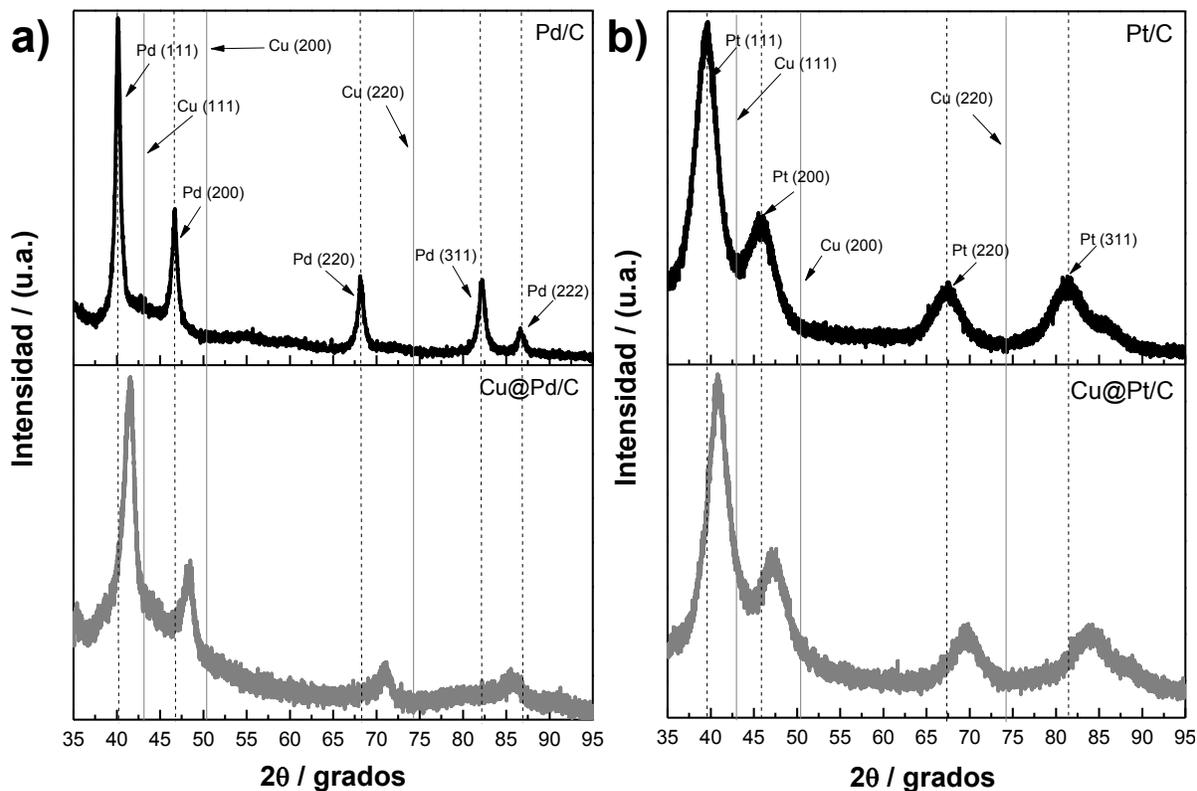


Figura 6.- Patrones de difracción de los electrocatalizadores a) base Pd y b) base Pt.

El tamaño de cristal fue calculado a partir del pico correspondiente al plano cristalino (220) utilizando de la ecuación de Scherrer³¹ para todos los electrocatalizadores utilizados. Los valores obtenidos para los electrocatalizadores Cu@Pd/ y Cu@Pt/C fueron de 14.7 y 2.9 nm; y los tamaños de cristal para los electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C fueron de 10.7 y 3 nm, respectivamente. Los parámetros de red para todos los electrocatalizadores utilizados fueron calculados con la ecuación de Bragg y los resultados se presentan en la tabla 4.

Materiales base Pd	Parámetro de red (Å)	Materiales base Pt	Parámetro de red (Å)
Pd/C	3.8898 ⁶⁵	Pt/C	3.9200 ⁶⁷
Cu@Pd/C	3.7483 ³¹	Cu@Pt/C	3.8287 ⁶⁴
Cu	3.6149 ^{66, 68}	Cu	3.6149 ^{66, 68}

Tabla 4.- Parámetros de red para los electrocatalizadores base Pd y base Pt.

Los parámetros de red para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presentan valores menores a los valores de los electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C, respectivamente; pero valores de parámetros de red mayores que el valor del Cu metálico. El cambio en los valores de parámetro de red así como el desplazamiento de los picos en los difractogramas para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C se debe al tipo de estructura core-shell formada en el material, ya que inicialmente los átomos que forman el core (Cu) son sustituidos por los átomos que forman el shell (Pd y Pt) y posteriormente comienzan el crecimiento del espesor de la capa del shell. Por lo tanto, los átomos de Pd y Pt que formarán el shell crecerán con una distorsión en su estructura cristalina FCC debido al su formación inicial a partir de la estructura cristalina FCC de Cu.

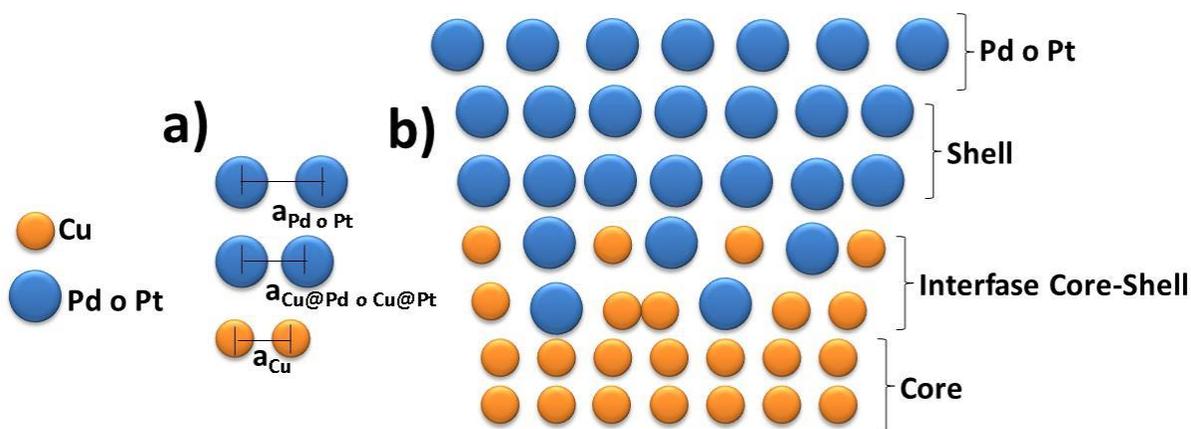


Figura 7.- Esquema del a) cambio en el parámetro de red y b) crecimiento del shell a partir de la estructura cristalina del core.

Es importante señalar que los iones de Pd y Pt fueron reducidos en la estructura cristalina del Cu por un proceso de reemplazo por reducción (redox-replacement) debido a las diferencias en potencial de reducción, donde el elemento con un potencial de reducción más positivo va a tender a su forma reducida y el elemento con un potencial de reducción más negativo va a tender a su forma oxidada cuando se encuentra presentes en la misma reacción.

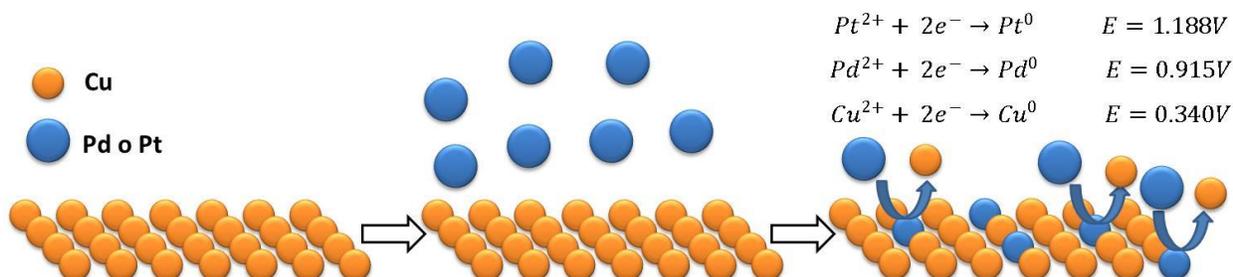


Figura 8.- Esquema del proceso de reemplazo por reducción (redox-replacement).

Todo lo anterior es evidencia de la formación de una estructura tipo core-shell en las partículas de los electrocatalizadores sintetizados donde el core es el Cu y el Shell es el Pd³¹ o el Pt,^{32, 64} descartando la formación de una mezcla física de ambos metales (Pd y Cu o Pt y Cu).⁶⁹ Además, si las partículas formaran en su superficie una estructura bimetalica o aleación se podrían observar los picos característicos del Cu en los difractogramas,^{32, 63} pero en los difractogramas de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C no aparecen.

3.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las micrografías para el electrocatalizador Cu@Pd/C con la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) permitieron observar que existen dos tipos de morfología en las nanopartículas (Fig. 9), las cuales son a) nanopartículas semiesféricas y b) nanopartículas tipo barra (nanobarras). El tamaño promedio para las nanopartículas semiesféricas es de 10 nm de diámetro y para las nanobarras core-shell son de 10 nm de longitud.³¹ Es posible observar con claridad la estructura tipo core-shell en las diferentes micrografías presentadas en la figura 9 para ambas morfologías obtenidas y cabe resaltar que los tamaños de partícula son homogéneos para las nanopartículas de éste material.

Muestra	Tamaño de partícula (nm)	Tamaño de cristal calculado (nm)
Pd/C	20	14.752
Cu@Pd/C	10	10.719

Tabla 5.- Tamaños de partícula para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Pd/C

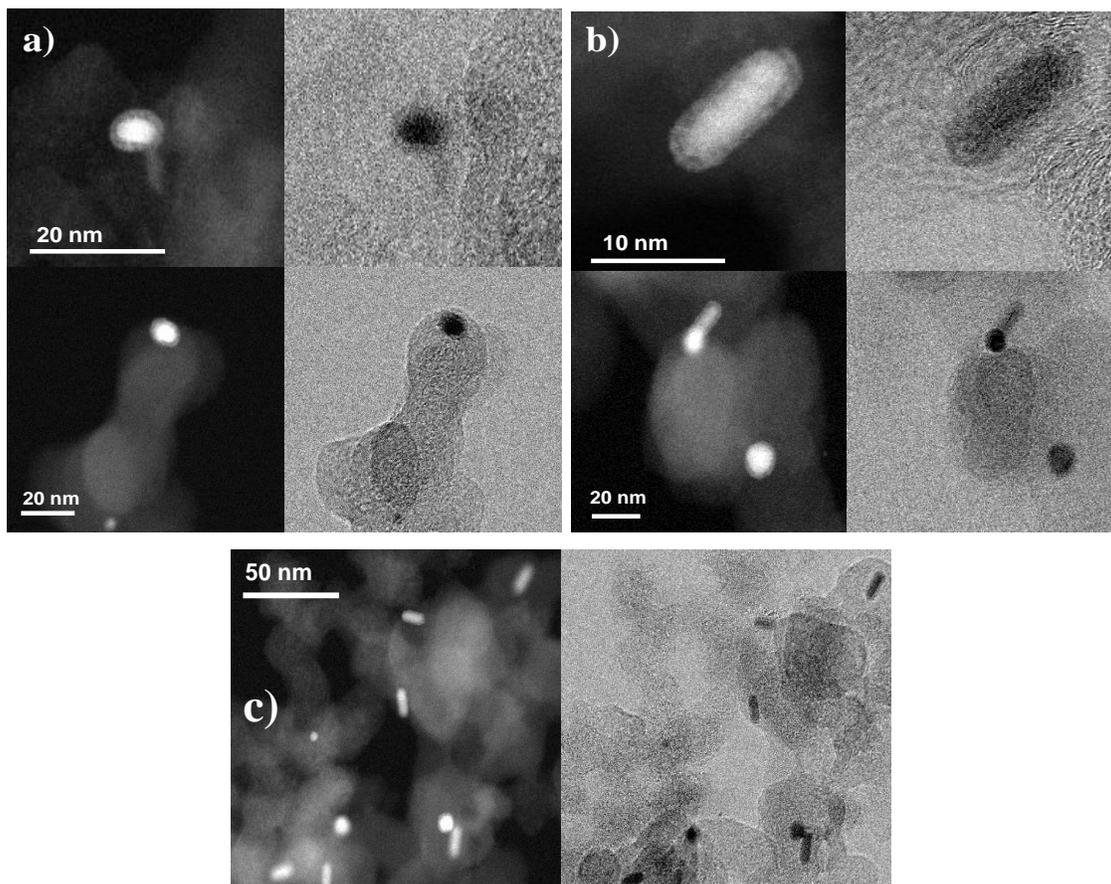


Figura 9.- Micrografías HR-TEM para el electrocatalizador Cu@Pd/C con a) nanopartículas semiesféricas estructura tipo core-shell, b) nanobarras con estructura tipo core-shell y c) distribución de las nanopartículas.

Para el caso del electrocatalizador Cu@Pt/C, las micrografías obtenidas con la técnica de HR-TEM presentan una morfología para las partículas del tipo semiesféricas con tamaños de partícula de alrededor de 5 nm de diámetro.⁶⁴ Además, se puede observar de manera clara en la Fig. 10b la morfología tipo core-shell en las nanopartículas y una buena distribución de las nanopartículas sobre el soporte (Fig. 10a).

Muestra	Tamaño de partícula (nm)	Tamaño de cristal calculado (nm)
Pt/C	****	3
Cu@Pt/C	5	2.9

Tabla 6.- Tamaños de partícula para los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Pt/C

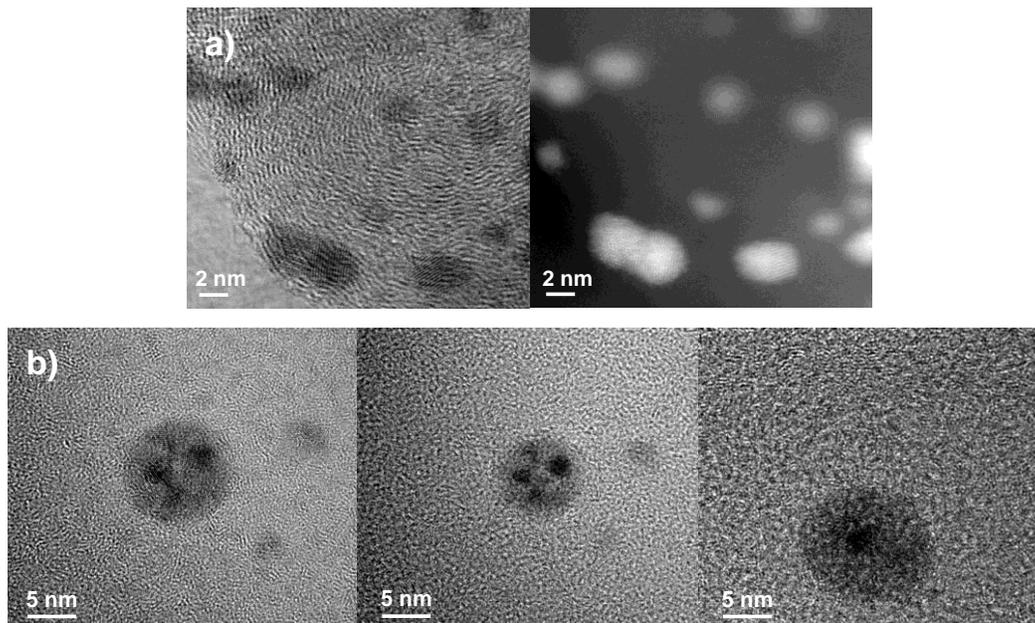


Figura 10.- Micrografías HR-TEM para el electrocatalizador Cu@Pt/C con la a) distribución de las nanopartículas y b) nanopartículas semiesféricas tipo core-shell.

A partir del método de síntesis para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C fueron obtenidas las morfologías semiesféricas y en barra de las nanopartículas debido a que el uso del polivinilporrolidona (PVP) como surfactante durante la síntesis de los materiales forma micelas definiendo la forma y el tamaño de las partículas^{31, 64} donde el ácido ascórbico ligado a la superficie de esta micelas reduce los iones de Cu que se encuentran en el centro de las micelas para la formación del core. Posteriormente y como, los iones de Pd (al igual que los iones de Pt) se reducen sobre los átomos de Cu por proceso de reemplazo por reducción (redox-replacement, Fig. 8), como ya se había mencionado anteriormente, dando como resultado la estructura tipo core-shell.^{31, 64}

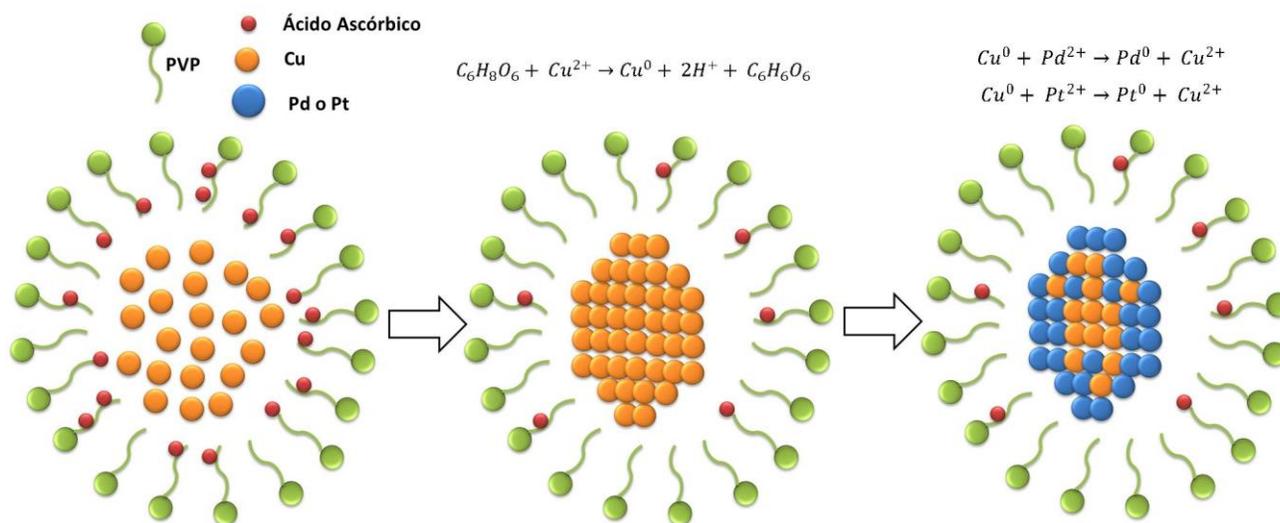


Figura 11.- Esquema de reducción de iones metálicos dentro de las micelas de PVP.

3.1.3 Análisis de la composición química por espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF)

El análisis de la composición química elemental por la técnica de espectroscopia de dispersión de energía (EDS) fue realizada para determinar los elementos químicos presentes en las partículas de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C. En la figura 12 se muestra la composición elemental de las a) nanobarras y nanopartículas semiesféricas material base Pd y la composición elemental de las b) partículas esféricas para el material base Pt. La relación elemental obtenida entre Pd/Cu fue de 78/22% para las nanobarras y 84/16% para las nanopartículas semiesféricas; y la relación elemental entre Pt/Cu fue de 55/45%. El mayor contenido de Pd y Pt en la superficie de las nanopartículas era de esperarse debido a que estos elementos forman el shell sobre el core de Cu, confirmando una vez más la estructura tipo core-shell.

En el caso específico de las nanopartículas del electrocatalizador Cu@Pt/C se puede observar que la proporción entre el Pt y el Cu es muy similar, esto puede estar relacionado a que en las nanopartículas seleccionadas para éste análisis no tuvieron la cantidad de Pt suficiente durante la síntesis para formar completamente el shell pero esto no significa que la estructura tipo core-shell no se forme ya que hay más evidencia que lo sustenta.

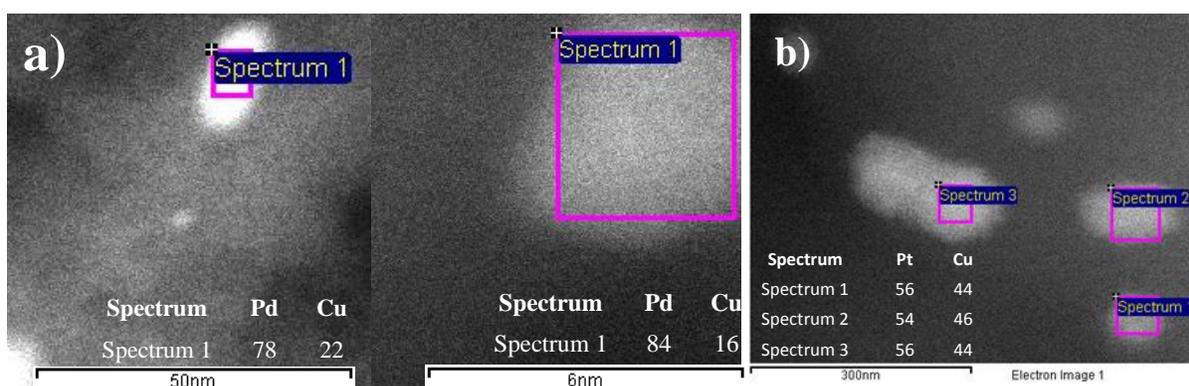


Figura 12.-Análisis químico por EDS en nanopartículas de los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

El análisis de la composición química por espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF) realizado para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C indicó la existencia de una mayor composición en masa de Pd y Pt en los materiales sintetizados en

comparación con Cu (Tabla 7) y en ambos resultados se presenta una cantidad de 60% en masa de Pd y Pt lo que significa que la reducción en la cantidad de metal noble fue del 40% en ambos materiales. Además, de acuerdo a los análisis EDS y XRF la composición química de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presentan homogeneidad en la cantidad de Pd-Cu³¹ y Pt-Cu dando como resultado que el método de síntesis químico para la obtención de estos materiales es reproducible.

Muestra	XRF (% masa)	EDX (% elemental)	
		Core-Shell Semiesférico	Core-Shell barra
Pd/C	100 Pd	****	****
Cu@Pd/C	60/40 Pd/Cu	84/16 Pd/Cu	78/22 Pd/Cu
Pt/C	100 Pt	****	****
Cu@Pt/C	60/40 Pt/Cu	55/45 Pt/Cu	****

Tabla 7.- Composición química de las nanopartículas para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.

3.1.4 Análisis de la composición química superficial a lo largo de las partículas (Linescan)

Para corroborar la presencia de los elementos Pd y Pt en la superficie de las nanopartículas de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C fue realizado un análisis químico por EDS pero en modo de escaneo lineal (linescan) en función del diámetro o ancho de las nanopartículas. En la Fig. 13a es posible observar el escaneo lineal a lo largo de la superficie de una nanopartícula del electrocatalizador Cu@Pd/C donde los resultados muestran una mayor cantidad de Pd (señal en rojo) confirmando que el Pd se encuentra formando el shell de las nanopartículas y corroborando la obtención de una estructura del tipo core-shell. De igual manera, para las nanopartículas del electrocatalizador Cu@Pt/C fue realizado el mismo escaneo lineal en la superficie a lo ancho de las nanopartículas (Fig. 13b), donde los resultados obtenidos muestran que en la superficie de éstas nanopartículas hay una mayor cantidad de Pt (señal en verde) corroborando que el Pt se encuentra formando el shell en las nanopartículas del material y, del mismo modo que el electrocatalizador Cu@Pd/C, el electrocatalizador Cu@Pt/C presenta una estructura del tipo core-shell en sus nanopartículas.⁶⁴

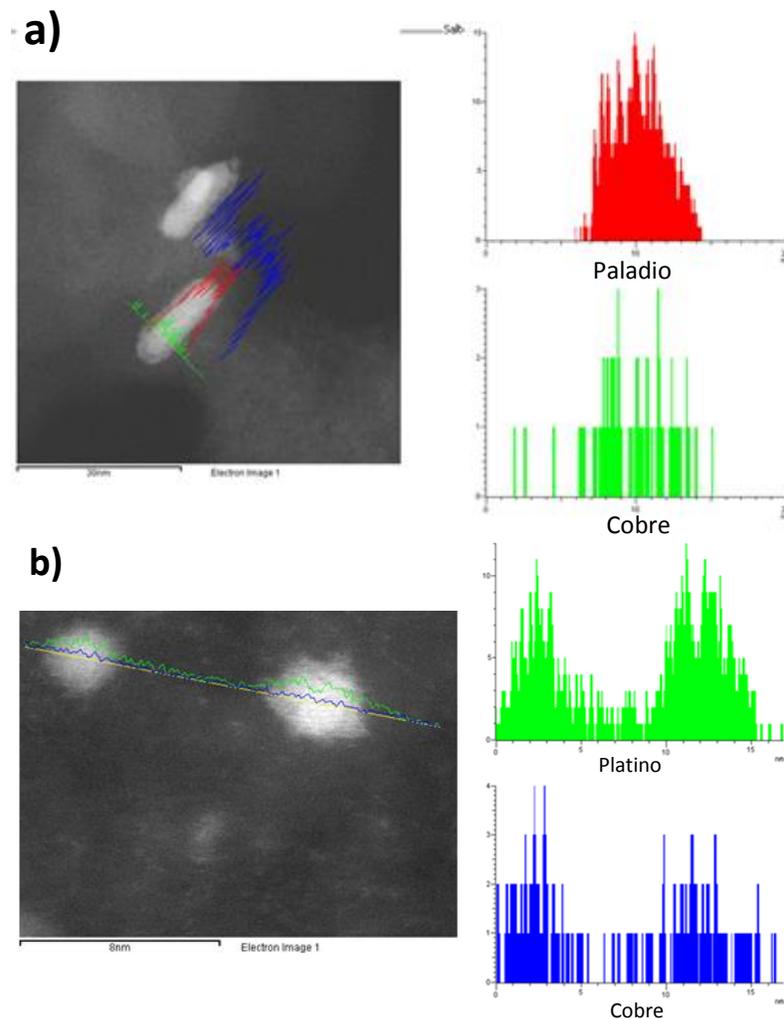


Figura 13.- Análisis de la composición química tipo linescan en nanopartículas de los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

3.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la figura 14 se muestra el análisis termogravimétrico (TGA) realizado a los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C con la finalidad de determinar la cantidad de fase activa (metal) y la cantidad de soporte presentes en estos electrocatalizadores. Como se puede observar, para el electrocatalizador Cu@Pd/C (línea negra) se presenta una pérdida de peso que comienza a 50°C y que continua hasta 150°C la cual está relacionada con la desorción de agua fisisorbida en el electrocatalizador.^{70, 71} Posteriormente se observa a 200°C el inicio de un nuevo proceso de pérdida de peso que finaliza con una abrupta disminución en el peso de la muestra a una temperatura de 425°C. En este rango de temperaturas se presenta la evaporación del agua

quimisorbida; además de presentarse la degradación del soporte (carbón) que da lugar a la formación de diversos compuestos gaseosos (NH_3 , CO , CO_2 , y CH_4)^{70, 72} y de impurezas que aún se encuentran en el electrocatalizador provenientes del proceso de síntesis (PVP, inicio de degradación alrededor de 300°C)⁷³. A partir de 500°C y hasta 800°C el porcentaje de pérdida de peso es constante y eso da como resultado que únicamente se encuentre en el porta muestras la fase metálica del electrocatalizador (Pd y Cu), presentando un 18% en peso aproximadamente del total de la muestra utilizada. El resultado es una composición del electrocatalizador Cu@Pd/C fase activa-soporte del 20-80. Para el caso del electrocatalizador Cu@Pt/C (línea gris), la curva termogravimétrica muestra una pérdida de peso que comienza a 50°C y que continua hasta 150°C la cual está relacionada con la desorción de agua fisisorbida en el electrocatalizador.^{70, 71} Posteriormente se observa a 200°C el inicio de un nuevo proceso de pérdida de peso y que finaliza con una abrupta disminución en el peso de la muestra a una temperatura de 360°C . En este rango de temperaturas se presenta la evaporación del agua quimisorbida; la degradación del soporte (carbón)^{70, 72} y de impurezas.⁷³ A partir de 500°C hasta 800°C el porcentaje de peso es constante presentando un 22% en peso aproximadamente del total de la muestra relacionado con la fase activa del material utilizado dando como resultado una composición del electrocatalizador Cu@Pt/C de fase activa-soporte del 20-80.

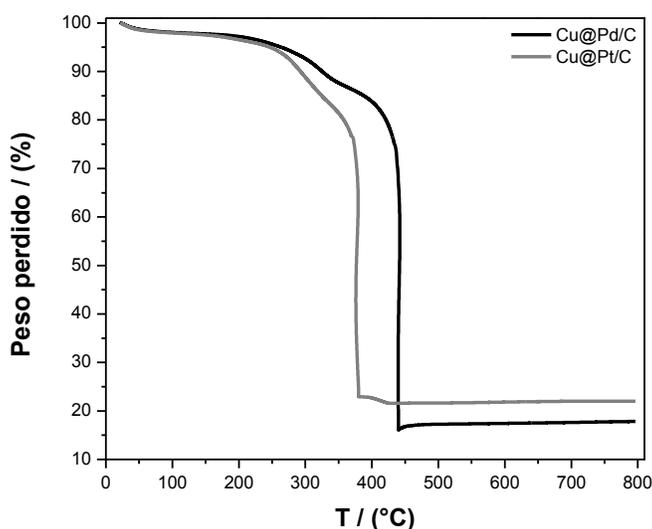


Figura 14.- Análisis termogravimétrico para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.

3.1.6 Disminución en la cantidad de paladio y platino con una estructura tipo core-shell y su impacto en el costo de los electrocatalizadores

Con los resultados del análisis termogravimétrico y los de composición elemental en porcentaje de masa es posible calcular cuánto Pd y Pt contiene cada uno de los electrocatalizador así como el costo para poder obtener una cierta cantidad de éstos materiales en comparación con sus homónimos comerciales.

Se debe tomar una base de cálculo que es el masa del electrocatalizador deseada, del análisis termogravimétrico tenemos que los electrocatalizadores core-shell de Pd y Pt sintetizados presentan una proporción del 80-20 (soporte-fase activa) y del análisis químico por XRF el porcentaje de esa fase activa (Pd-Cu o Pt-Cu) es de 60-40. Por lo tanto el cálculo para los electrocatalizadores tipo core-shell es:

Inicialmente se obtiene la cantidad de fase activa del electrocatalizador con los resultados de TGA

$$\text{masa de la fase activa} = \text{base de calculo}(g) * \frac{\% \text{ de fase activa}}{100}$$

Posteriormente se obtiene la cantidad de Pd o Pt en la fase activa con los resultados de XRF

$$\text{masa Pd o Pt} = \text{masa de la fase activa}(g) * \frac{\% \text{ de Pd o Pt en el material}}{100}$$

Una vez obtenido la cantidad de Pd o Pt en el material se procede con el cálculo del costo para obtener el electrocatalizador en función de la base de cálculo inicial

$$\text{costo del electrocatalizado} = \text{masa de Pd o Pt}(g) * \frac{1 \text{ onza}}{23.3495 \text{ g}} * \frac{\text{precio del metal}}{1 \text{ onza}}$$

A continuación se presenta tabla 4 con los costos de obtención de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C en comparación con sus homólogos comerciales Pd/C y Pt/C, respectivamente, utilizando diferentes bases de cálculo:

Base de cálculo (g)	Masa de fase activa (g) (TGA)		Masa de Pd (g) (XRF)		Costo del electrocatalizador			
	Cu@Pd/C (20-80)	Pd/C (20-80)	Cu@Pd (40-60)	Pd (100)	Dólares		Pesos Mexicanos	
					Cu@Pd/C	Pd/C	Cu@Pd/C	Pd/C
1	0.2	0.2	0.12	0.2	\$ 2.54	\$ 4.24	\$ 44.21	\$ 73.69
10	2	2	1.2	2	\$ 25.44	\$ 42.40	\$ 442.14	\$ 736.90
100	20	20	12	20	\$ 254.40	\$ 423.99	\$ 4,421.39	\$ 7,368.98
1000	200	200	120	200	\$ 2,543.95	\$ 4,239.92	\$ 44,213.88	\$ 73,689.80

Tabla 8.- Disminución de costos en materiales base Pd con estructura tipo core-shell.

Base de cálculo (g)	Masa de fase activa (g) (TGA)		Masa de Pd (g) (XRF)		Costo del electrocatalizador			
	Cu@Pt/C (20-80)	Pt/C (20-80)	Cu@Pt (40-60)	Pt (100)	Dólares		Pesos Mexicanos	
					Cu@Pt/C	Pt/C	Cu@Pt/C	Pt/C
1	0.2	0.2	0.12	0.2	\$4.75	\$7.92	\$82.62	\$137.70
10	2	2	1.2	2	\$47.54	\$79.23	\$826.22	\$1,377.03
100	20	20	12	20	\$475.38	\$792.31	\$8,262.19	\$13,770.32
1000	200	200	120	200	\$4,753.85	\$7,923.08	\$82,621.90	\$137,703.16

Tabla 9.- Disminución de costos en materiales base Pt con estructura tipo core-shell.

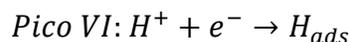
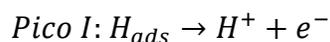
Con los electrocatalizadores sinterizados Cu@Pd/C y Cu@Pt/C con una relación soporte-fase activa de 80-20, se obtiene una disminución del 40% en la cantidad de metal noble en ambos casos dando como resultado una disminución en el costo del material en comparación con electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C con una relación soporte-fase activa de 80-20.

A continuación se presentan los resultados de la caracterización electroquímica donde se demuestra que la disminución en la cantidad de Pd y Pt en los electrocatalizadores tipo core-shell no limita la actividad electrocatalítica para la electrooxidación de alcoholes.

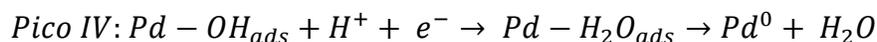
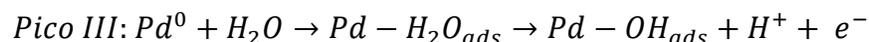
3.2 Caracterización electroquímica

3.2.1 Perfiles ácidos y alcalinos

Los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Pd/C fueron evaluados por la técnica de voltamperometría cíclica para obtener los perfiles de éstos materiales en medio ácido (0.5M H₂SO₄) y en medio alcalino (0.3M KOH) de acuerdo con las figuras 15a y 15b, respectivamente. En la figura 15a, se puede observar la respuesta electroquímica típica de un material base Pd en medio ácido. En el perfil ácido es posible observar diferentes zonas en el voltamperograma como la zona de adsorción/desorción de protones que se presenta entre los valores de potencial de 0 y 0.3 V vs. NHE y corresponden con los picos I y VI cuando el barrido de potenciales es hacia adelante y hacia atrás, respectivamente.



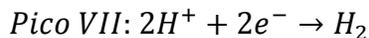
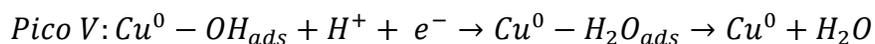
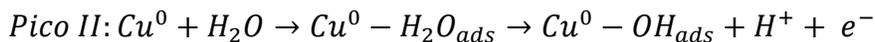
El inicio de la formación de óxidos de Pd, que corresponde con el pico III, se presenta en un potencial de 0.7 V vs. NHE y continúa hasta 1.2 V vs. NHE durante el barrido de potenciales hacia adelante. El pico IV está relacionado con reducción de óxidos de Pd que inicia en un potencial de 0.7 V vs. NHE y finaliza en 0.5 V vs. NHE³¹ cuando el barrido de potenciales es hacia atrás.



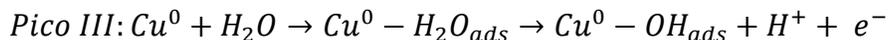
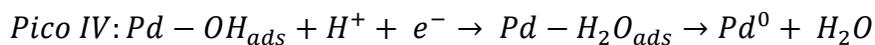
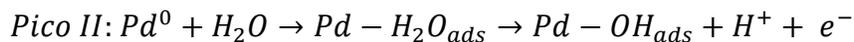
El voltamperograma que describe el comportamiento en medio ácido del electrocatalizador Cu@Pd/C presenta picos adicionales como el observado cuando el barrido de potenciales es hacia adelante a un valor de potencial de 0.57 V vs. NHE el cual se relaciona con la formación de óxidos de Cu^{31, 40, 74} (Pico II) y un segundo pico que se encuentra en cuando el barrido de potenciales es en sentido catódico a un potencial de 0.4 V vs. NHE que se relaciona con la reducción de óxidos de Cu (Pico V).

³¹ Estos picos corroboran la presencia de Cu metálico en el electrocatalizador Cu@Pd/C.³¹ Por último, a un potencial de -0.04 V vs. NHE se presenta la evolución o

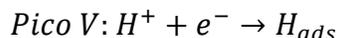
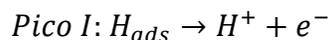
formación de hidrógeno molecular cuando el barrido de potenciales en hacia atrás (Pico VII).



El voltamperograma de la Fig. 15b muestra el perfil en medio alcalino para los catalizadores base Pd. En el perfil alcalino se observa un pico en el barrido de potenciales hacia adelante a -0.05 V vs. NHE que se asocia con la formación de óxidos de Pd (Pico II) y en el barrido de potenciales hacia atrás se observa un pico en un rango de potenciales de entre -0.16 a -0.02 V vs NHE que está relacionado con la reducción de los óxidos de Pd (Pico IV). Un segundo pico en el barrido de potenciales hacia adelante se encuentra localizado en 0.19 V vs NHE es atribuido a la oxidación de Cu en el electrocatalizador Cu@Pd/C^{31, 75} (Pico III).



Los picos I y V representan la desorción y adsorción de protones en el barrido de potenciales hacia adelante y hacia atrás, respectivamente.



Los voltamperogramas de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Pd/C en medio alcalino fueron utilizados para calcular el área electrocatalítica activa (ECSA) de los electrocatalizadores, la cual fue utilizada para normalizar todos los experimentos obtenidos en la celda electroquímica. La ECSA fue obtenida como el cociente de la carga necesaria para reducir los óxidos de Pd (Q, unidad: μC y obtenida del pico de reducción de óxidos de Pd) y la carga teórica ($405 \mu\text{C cm}^{-2}$) requerida para reducir una monocapa de óxidos de Pd ($ECSA = \frac{Q_{reducción.PdO}}{405 \mu\text{C cm}^{-2}}$).⁷⁶ La ECSA calculada para los

perfiles alcalinos (Fig. 15b) fueron de 14.049 y 2.756 cm² para los electrocatalizadores Pd/C y Cu@Pd/C, respectivamente.³¹ Es importante mencionar que antes de cada una de las oxidaciones para cada combustible utilizado se calculó la ECSA para normalizar de los resultados en corriente obtenidos.

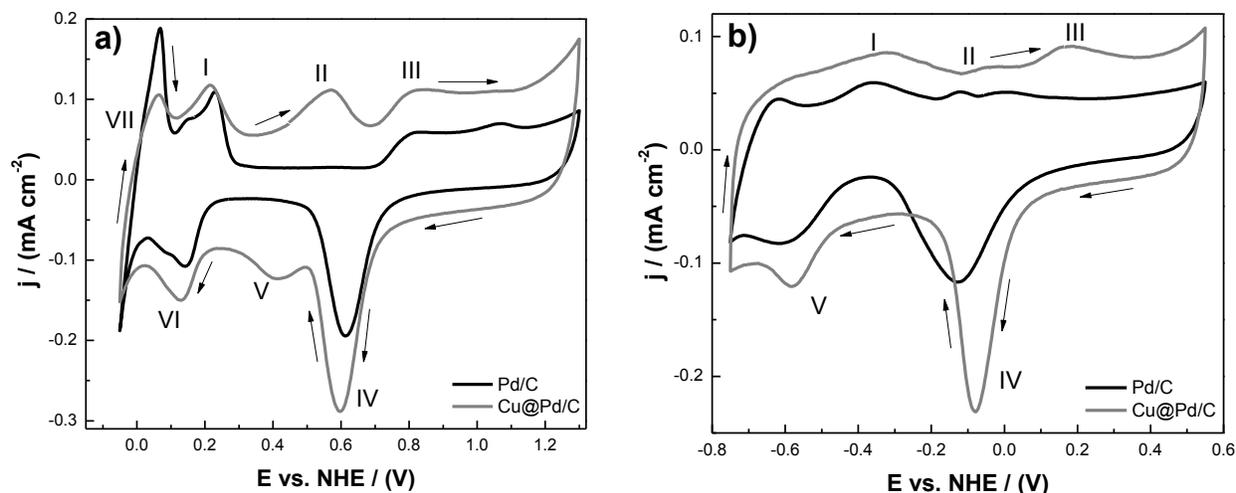
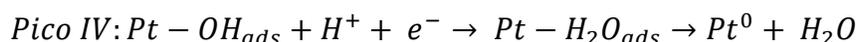
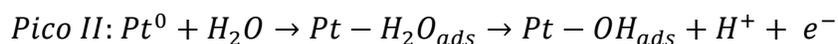
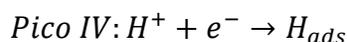
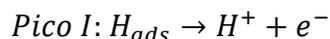


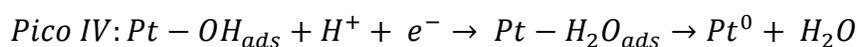
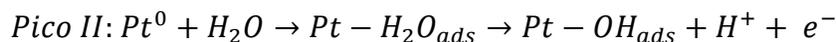
Figura 15.- Perfiles en a) H₂SO₄ 0.5 M y b) KOH 0.3 M para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Pd/C.

Los voltamperogramas donde se muestran los perfiles en medio ácido (0.5M H₂SO₄) y en medio alcalino (0.3M KOH) para los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Pt/C se muestran en la figura 16. El perfil en medio ácido (Fig. 16a) presenta diferentes zonas en el voltamperograma. Para el electrocatalizador Pt/C la zona de adsorción/desorción de protones que va desde 0 a 0.27 V vs. NHE (desorción: Pico I y adsorción: Pico IV), también se observa la zona de inicio de formación de óxidos de Pt a un potencial de 0.73 V vs. NHE (Pico III). Además, la zona de reducción de óxidos de Pt se ve representada por un pico de reducción que se encuentra entre 0.37 y 0.88 V vs. NHE (Pico IV).

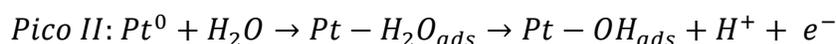
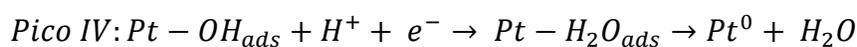
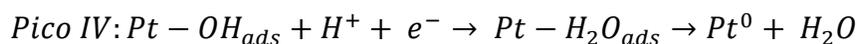
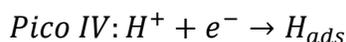
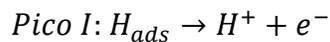


Para el electrocatalizador Cu@Pt/C la zona de adsorción/desorción de protones se presenta al mismo rango de potenciales (de 0 a 0.27 V vs. NHE) en comparación con el electrocatalizador Pt/C pero el inicio de la formación de óxidos de Pt en el

electrocatalizador Cu@Pt/C se encuentra en 0.45 V vs. NHE (Pico II) y presenta un desplazamiento hacia potenciales negativos en comparación con el potencial de inicio de formación de óxidos de Pt para el electrocatalizador Pt/C que se encuentra en 0.73 V vs. NHE. El pico de reducción que corresponde a los óxidos de Pt para el electrocatalizador Cu@Pt/C se encuentra entre 0.42 y 0.89 V vs. NHE (Pico IV) y es muy similar en su rango de potenciales en comparación con el electrocatalizador Pt/C. En el voltamperograma que representa al perfil en medio ácido del electrocatalizador Cu@Pt/C no se presentan picos de oxidación y reducción de óxidos de Cu.



La figura 16b muestra el perfil en medio alcalino de los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Pt/C. En este perfil se observa la adsorción/desorción de protones entre los valores de potencial de -0.800 a -0.430 V vs. NHE (desorción: Pico I y adsorción: Pico IV) para los dos electrocatalizadores aunque para el electrocatalizador Pt/C presenta picos más definidos para la adsorción de protones. La zona relacionada con la reducción de óxidos de Pt se encuentra entre los valores de potencial de -0.390 a 0.210 V vs. NHE (Pico IV) para el electrocatalizador Pt/C; pero para el electrocatalizador Cu@Pt/C el pico de reducción de óxidos de Pt se encuentra entre los potenciales que van de -0.39 a 0.06 V vs. NHE (Pico IV). Para el caso de inicio de la formación de óxidos de Pt, el electrocatalizador Cu@Pt/C presenta un desplazamiento hacia potenciales más negativos en el potencial de formación de óxidos el cual inicia en -0.28 V vs. NHE (Pico II), en tanto para el electrocatalizador Pt/C el inicio de la formación de óxidos de Pt el potencial es de -0.02 V vs. NHE.



Lo anterior se puede relacionar con el aumento en la actividad electrocatalítica del electrocatalizador Cu@Pt/C en medio alcalino ya que a bajos potenciales puede formar óxidos de Pt o adsorber aniones OH⁻ dando como resultado que la superficie del electrocatalizador Cu@Pt/C exista oxígeno disponible para reoxidar las moléculas que queden adsorbidas sobre la superficie del electrocatalizador después de una primera electrooxidación y de este modo disminuir el envenenamiento del electrocatalizador Cu@Pd/C. Los voltamperogramas de los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Pt/C en medio ácido se utilizaron para calcular el área electrocatalítica activa (ECSA) de los electrocatalizadores para normalizar todos los experimentos obtenidos en la celda electroquímica. La ECSA fue obtenida como el cociente de la carga necesaria para adsorción de protones (Q, unidad: μC) y la carga teórica ($210 \mu\text{C cm}^{-2}$) requerida para la adsorción de protones sobre la superficie del electrodo ($ECSA = \frac{Q_{\text{adsorción } H^+}}{210 \mu\text{C cm}^{-2}}$).⁷⁷ La ECSA calculada para los perfiles ácidos (Fig. 15a) fueron de 8.2095 y 3.0557 cm^2 para los electrocatalizadores Pt/C y Cu@Pt/C, respectivamente.⁶⁴ Cabe mencionar que antes de cada una de las oxidaciones para cada combustible utilizado se calculó la ECSA para normalizar de los resultados en corriente obtenidos.

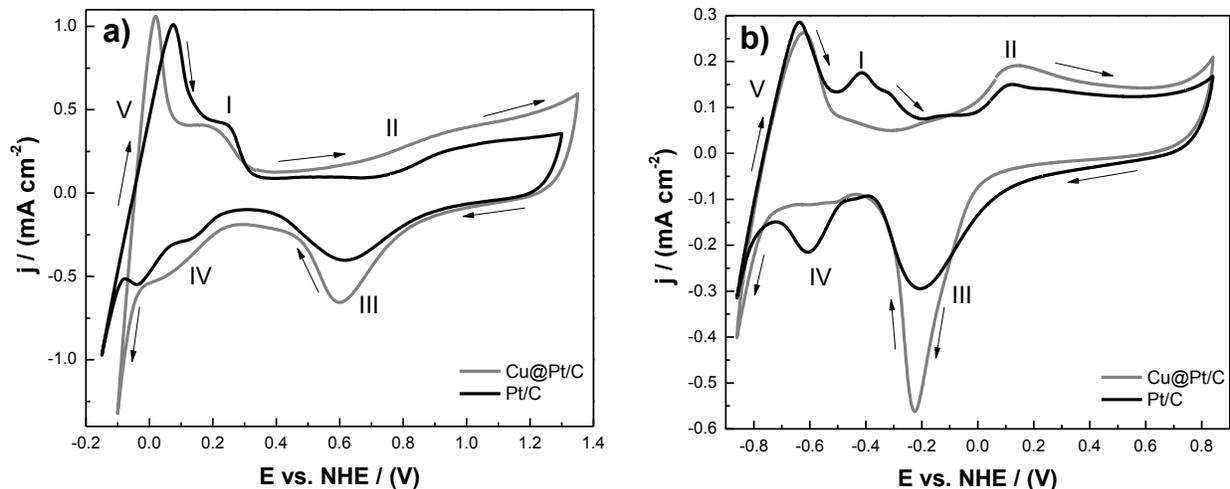


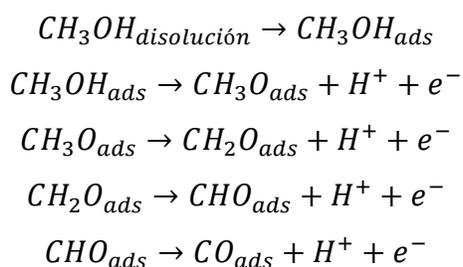
Figura 16.- Perfiles en a) H_2SO_4 0.5 M y b) KOH 0.3 M para los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Pt/C.

Los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C fueron probados para la electrooxidación de diferentes moléculas orgánicas de cadena corta como metanol, etanol, etilenglicol y glicerol con la finalidad de utilizar los materiales como ánodos y las moléculas orgánicas como combustibles en una celda de combustible. A continuación se presentan los resultados de electrooxidación en media celda para cada uno de ellos.

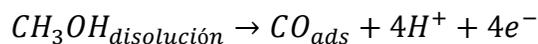
3.2.2 Electrooxidación de Metanol

La actividad electrocatalítica de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C fue evaluada para la electrooxidación de metanol a diferentes concentraciones (0.1, 0.5, 1 y 3 M) y comparada con los resultados obtenidos con los electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C, respectivamente. En la figura 17 se presenta la electrooxidación de metanol a una concentración de 0.1 M para los electrocatalizadores Cu@Pd/C, Cu@Pt/C y sus homólogos comerciales Pd/C y Pt/C, respectivamente. La electrooxidación del metanol para todas las concentraciones evaluadas está representada por dos picos y estos se pueden observar en todos los voltamperogramas para ambos electrocatalizadores (Anexo 1, Fig. 46 y 47). El primer pico (Pico I) se presenta cuando el barrido de potenciales es realizado hacia adelante y es posible observar que éste es muy ancho debido a que se lleva a cabo el proceso de oxidación del metanol en donde se presenta la formación de diferentes intermediarios de reacción debido a las diferentes etapas de la reacción. El segundo pico (Pico II) se presenta cuando el barrido de potenciales es realizado hacia atrás el cual presenta una forma aguda y está relacionado con el proceso de desorción de CO de acuerdo a los valores de potencial en los que se presenta ⁷⁸⁻⁸⁰ en los voltamperogramas.

A continuación se sugiere un mecanismo de reacción para la electrooxidación de metanol en medio alcalino.⁴⁵



Dando como resultado una reacción global con cuatro electrones transferidos.



En los voltamperogramas (Fig. 17) se puede observar que el electrocatalizador comercial Pd/C presenta una mayor densidad de corriente en el pico I en comparación con el electrocatalizador Cu@Pd/C para todas las concentraciones evaluadas pero para el electrocatalizador Cu@Pt/C la densidad de corriente es mayor en comparación con el electrocatalizador Pt/C en todas las concentraciones utilizadas (Anexo 1, Fig. 46 y 47). Con respecto al potencial de inicio de oxidación para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Pt/C presenta el mismo valor que es alrededor de -0.1 V vs. NHE para todas las concentraciones. Para el caso del electrocatalizador Cu@Pt/C, el potencial de inicio de oxidación se presenta un valor de -0.35 V vs. NHE, aproximadamente, el cual está desplazado hacia potenciales negativos en comparación con el potencial de inicio de oxidación para el electrocatalizador Pt/C que presenta un valor aproximado de -0.23 V vs. NHE en todas las concentraciones de metanol. Además, los potenciales de pico (pico I) para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presentan un desplazamiento hacia potenciales de más negativos en comparación con los potenciales de pico obtenidos con los electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C para todas las concentraciones todas las concentraciones de metanol utilizadas.

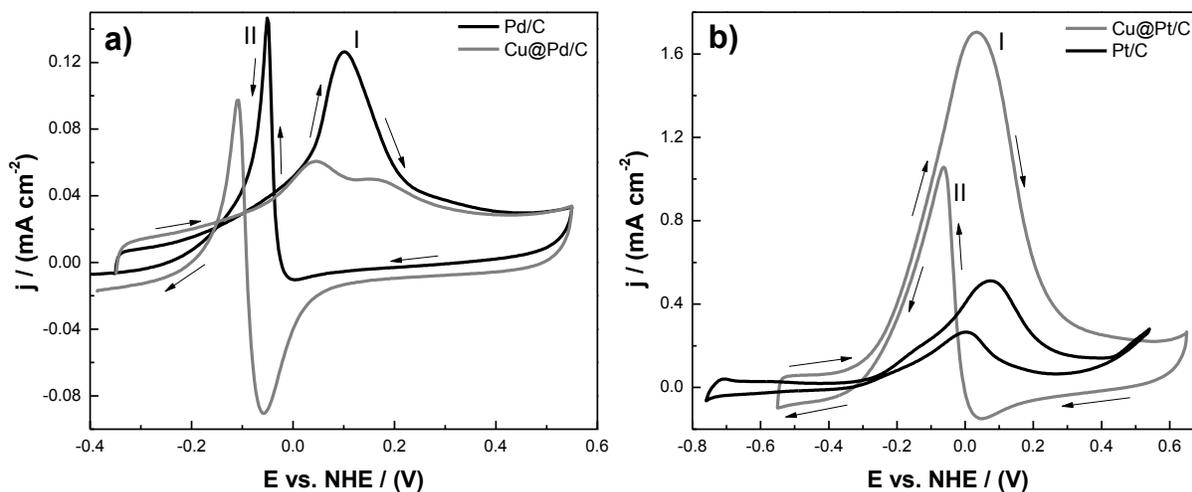


Figura 17.- Electrooxidación de metanol 0.1 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

En la figura 18 se pueden observar de manera más clara la diferencia entre los potenciales de pico y las densidades de corriente de pico para los electrocatalizadores Cu@Pd/C, Cu@Pt/C, Pd/C y Pt/C. Para el electrocatalizador Cu@Pd/C los valores de potencial de pico presentan un desplazamiento hacia valores negativos con respecto al electrocatalizador Pd/C con diferencias que van de 54 mV hasta 130 mV a las concentraciones de metanol de 0.1 y 3 M, respectivamente (Fig. 18a, línea negra). En el caso de los valores de densidad de corriente de pico (Fig. 18a, línea gris), se observa que los valores obtenidos con el electrocatalizador Pd/C son mayores (hasta 2 veces) con los valores del electrocatalizador Cu@Pd/C. Para el electrocatalizador Cu@Pt/C los potenciales de pico de oxidación (Fig. 18b, línea negra) presentan un desplazamiento hacia valores negativos en comparación con los potenciales de pico de oxidación para el electrocatalizador Pt/C y las diferencias van desde 42 hasta casi 100 mV para las concentraciones de 0.1 y 3 M, respectivamente. Además, los valores de potencial de pico de oxidación para el electrocatalizador Cu@Pt/C presentan un valor constante de 0.147 V vs. NHE cuando se utiliza metanol a las concentraciones de 0.5 y 1 M. Los resultados de densidad de corriente de oxidación (Fig. 18b, línea gris), donde se muestra claramente que las densidades de corriente de oxidación para el electrocatalizador Cu@Pt/C son mayores en comparación con los resultados de densidad de corriente de oxidación para el electrocatalizador Pt/C para todas las concentraciones de metanol utilizadas. La diferencia más significativa en densidad de corriente entre los dos electrocatalizadores es de 3.7 veces mayor para el electrocatalizador Cu@Pt/C en comparación con el electrocatalizador Pt/C a la concentración de 1 M.

Con los resultados de potenciales de pico, así como resultados de los potenciales de inicio de oxidación es posible mencionar que existe un incremento en actividad electrocatalítica para la oxidación de metanol por parte de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C debido a que presentan una ganancia termodinámica. Con respecto a los resultados de densidad de corriente, el electrocatalizador Cu@Pt/C también presenta un incremento en la actividad electrocatalítica debido a una ganancia en la cinética para la electrooxidación del metanol.

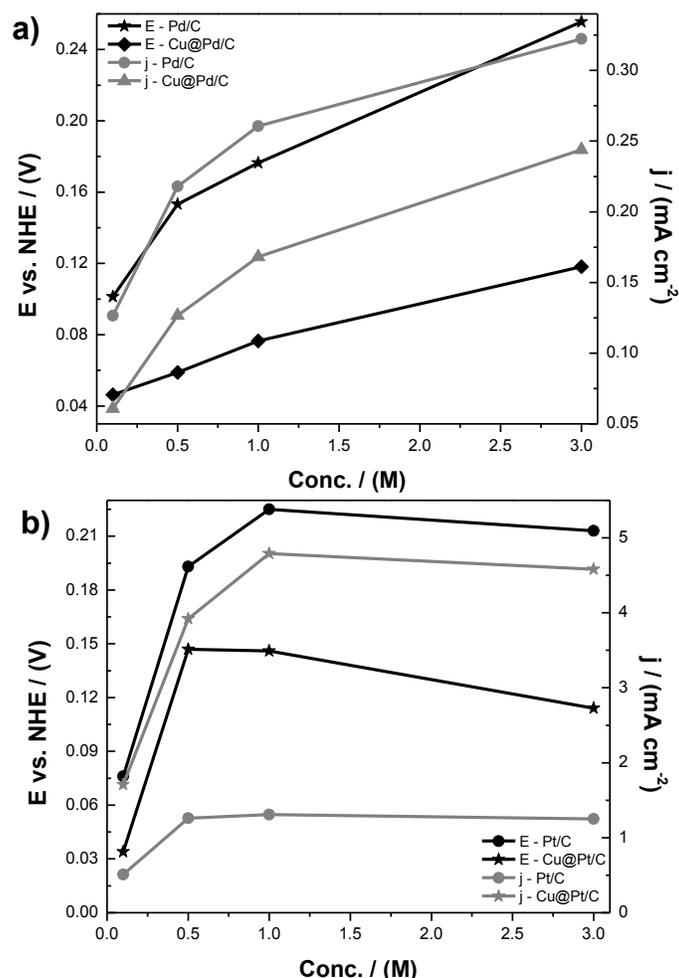


Figura 18.- Potenciales de pico y densidades de corriente de pico para la electrooxidación de metanol en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) base Pd y b) base Pt.

En la figura 19 se muestra la oxidación de metanol a diferentes concentraciones en medio alcalino utilizando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C. En los voltamperogramas para el electrocatalizador Cu@Pd/C (Fig. 19a) se puede observar un incremento en la densidad de corriente de pico relacionada directamente con el aumento de la concentración de metanol en el electrolito sin presentar una disminución de la densidad de corriente de oxidación que podría estar relacionada con un envenenamiento del electrodo debido a especies adsorbidas en la superficie. En la figura 19b se muestra la electrooxidación de metanol a diferentes concentraciones para el electrocatalizador Cu@Pt/C donde es posible observar que la densidad de corriente de oxidación incrementa a medida que aumenta la concentración de metanol hasta llegar a la concentración de 3 M donde la densidad de corriente disminuye en su valor e inclusive es menor que el valor de densidad de corriente de oxidación que se obtiene a la concentración de metanol de 1 M. A altas concentraciones de metanol como 3 M

puede existir un envenenamiento del electrocatalizador Cu@Pt/C debido a la cantidad de especies adsorbidas sobre su superficie ya que el pico II se encuentra desplazado hacia potenciales más positivos e inclusive el potencial de oxidación para el pico I y el pico II es prácticamente el mismo por lo que se podrían estar llevando a cabo procesos de oxidación y desorción de CO al mismo tiempo.

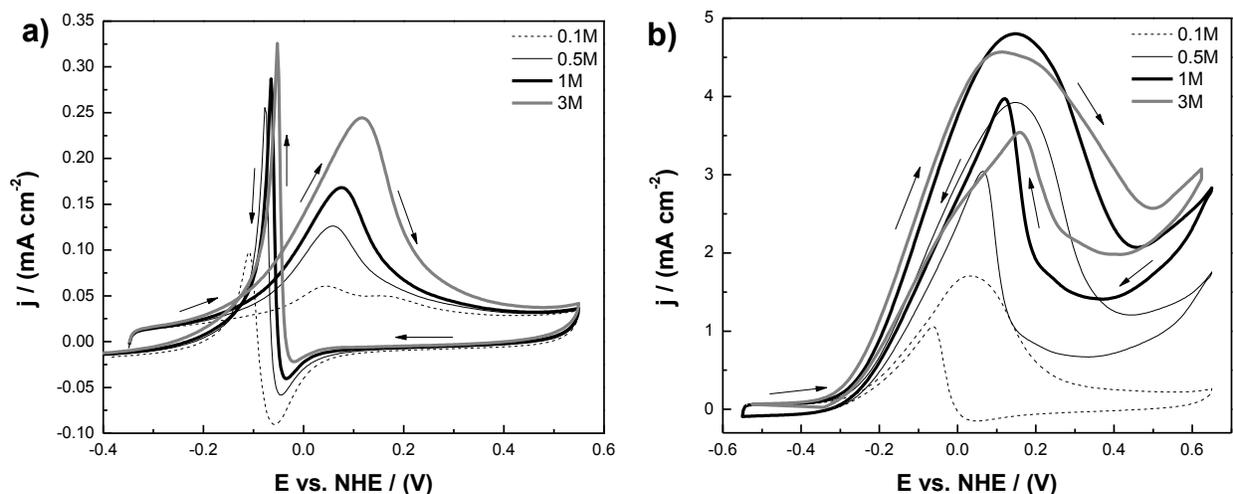


Figura 19.- Electrooxidación de metanol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

Los resultados de cronoamperometría (Fig. 20a) muestran que la densidad de corriente que se obtiene de la oxidación de metanol utilizando el electrocatalizador Cu@Pd/C incrementa a medida que es aumentada la concentración de metanol corroborando los resultados obtenidos en los voltamperogramas. De igual manera, los resultados de cronoamperometría y los resultados en los voltamperogramas para el electrocatalizador Cu@Pt/C (Fig. 20b) coinciden en que la densidad de corriente de oxidación presenta una disminución en su valor para la concentración de metanol de 3 M. Esto se debe a que a partir de una concentración de 3 M existe un envenenamiento del electrocatalizador Cu@Pt/C por los subproductos obtenidos a partir de la primera oxidación de metanol y que se encuentran adsorbidos sobre la superficie del electrocatalizador. Además se puede observar que la densidad de corriente de oxidación se mantiene constante a lo largo del tiempo sin presentar un decaimiento significativo en su valor lo que resulta en una buena estabilidad el electrocatalizador para la electrooxidación de metanol en medio alcalino.

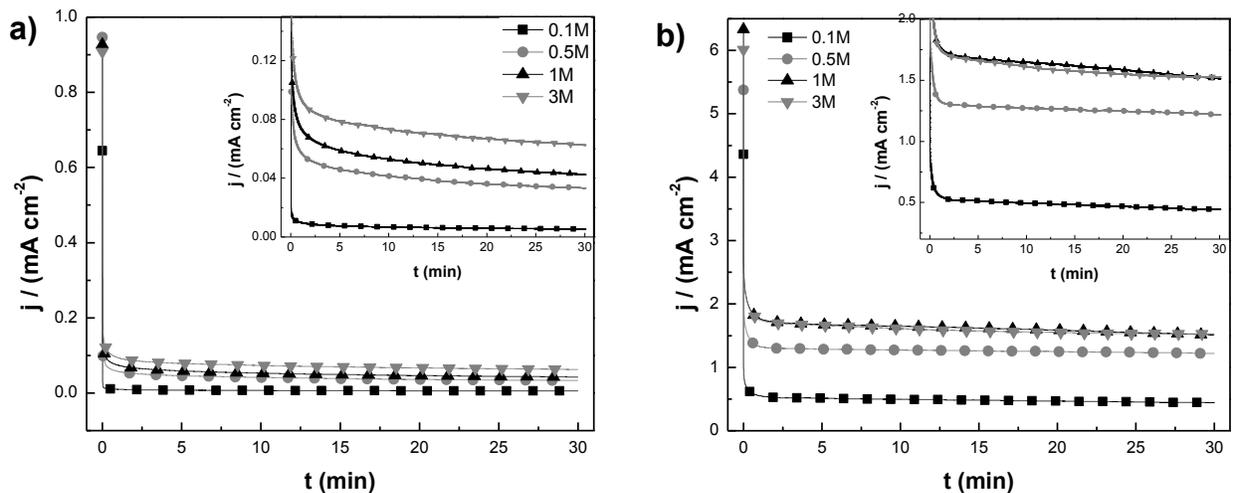


Figura 20.- Cronoamperometrías para la electrooxidación de metanol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

Otra medida para determinar el grado de envenenamiento de un electrocatalizador es el cociente de la corriente de pico en el barrido hacia adelante i_f (Pico I) y la corriente de pico en el barrido hacia atrás i_b (Pico II). Si el cociente es mayor a 1 significa que el electrocatalizador es tolerante a la acumulación de especies carbonosas y un importante parámetro que indica la efectividad para remover especies adsorbidas que pueden envenenar la superficie del electrocatalizador.^{30, 33, 38, 61, 63, 81} Los resultados del cociente i_f/i_b para el caso de la electrooxidación de metanol usando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C se presentan en la tabla 10. Es posible observar que existe una tendencia debido a que a medida que la concentración de metanol aumenta, la capacidad del electrocatalizador Cu@Pd/C para remover especies adsorbidas se incrementa favoreciendo la renovación de sitios activos para continuar con la electrooxidación de metanol.

Concentración (M)	Cociente $\frac{i_f}{i_b}$	
	Cu@Pd/C	Cu@Pt/C
0.1	0.63	1.63
0.5	0.50	1.68
1	0.60	1.87
3	0.75	2.94

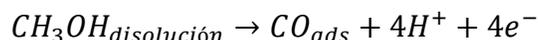
Tabla 10.- Relación de cocientes de corrientes de pico para la electrooxidación de metanol en medio alcalino utilizando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.

Para que la reacción de oxidación del metanol se lleve a cabo, inicialmente debe existir un proceso de adsorción de la molécula de metanol sobre la superficie del material. La ecuación propuesta por Laviron ⁵⁶ que describe la adsorción de especies electroactivas sobre la superficie de un electrodo.

$$i = \frac{F^2}{RT} n(1-\alpha)n_{\alpha}v\Gamma_o \exp\left\{\frac{(1-\alpha)n_{\alpha}F}{RT}(E - E_p)\right\} \exp\left\{-\exp\left\{\frac{(1-\alpha)n_{\alpha}F}{RT}(E - E_p)\right\}\right\}$$

A partir de ecuación de Laviron, los resultados obtenidos se ajustaron a una curva de adsorción experimental (Anexo1) con la finalidad de obtener los parámetros cinéticos relacionados con la reacción de electrooxidación de metanol en medio alcalino como el número de moléculas adsorbidas sobre la superficie del electrodo (Γ_o), el coeficiente de transferencia electrónica (α) y el coeficiente de ancho de pico a media altura (n_{α}).

De acuerdo con el mecanismo sugerido anteriormente para la reacción de electrooxidación de metanol en medio alcalino, ⁴⁵ la reacción global presenta cuatro electrones transferidos:



La cantidad de moléculas adsorbidas de metanol sobre los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C se muestran en la Fig. 21. Los resultados obtenidos a partir de la adsorción de moléculas sobre la superficie del electrocatalizador Cu@Pd/C (Fig. 21a) muestran que al aumentar la concentración de metanol se incrementa el número de moléculas adsorbidas dando como resultado que la densidad de corriente de oxidación se incremente ya que corriente de oxidación es directamente proporcional a la cantidad de moléculas adsorbidas sobre la superficie del electrocatalizador Cu@Pd/C. Esto se puede corroborar con los resultados obtenidos en las voltamperometrías (Fig. 19a y 20a) donde se observa éste incremento de corriente en función del aumento de la concentración de metanol. Además, el electrocatalizador Cu@Pd/C no presenta envenenamiento debido a que no existe una disminución en los valores de número de moléculas adsorbidas al aumentar la concentración. Para el caso del electrocatalizador Cu@Pt/C (Fig. 21), el número de moléculas adsorbidas también presenta un

incremento en su valor a medida que la concentración de metanol aumenta, pero en la concentración de 3 M se observa que esa tendencia de en los valores no presenta un aumento lineal. Este cambio se puede relacionar con los resultados de las figuras 19b y 20b donde la densidad de corriente de oxidación disminuye a la concentración de 3 M, lo que significa que a pesar de que exista un incremento de moléculas de metanol adsorbidas sobre el electrocatalizador, la cinética de la reacción de oxidación se ve disminuida debido a que los subproductos de la primera reacción de oxidación quedan adsorbidos sobre la superficie del electrocatalizador Cu@Pt/C bloqueando sitios activos presentando un efecto de envenenamiento a altas concentraciones.

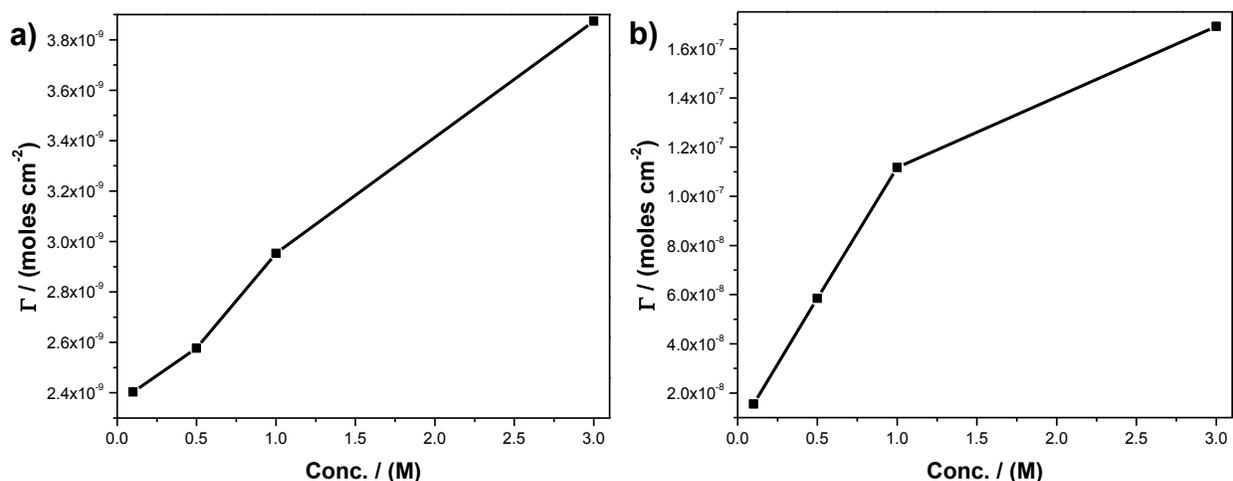


Figura 21.- Número de moléculas adsorbidas para la electrooxidación de metanol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

Los resultados del coeficiente de transferencia electrónica (α) y el coeficiente de ancho de pico a media altura (n_α) se presentan en la tabla 11 para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C. Los resultados para el coeficiente de transferencia electrónica presenta un valor prácticamente constante de 0.5 relacionando con una simetría entre productos y reactivos en la reacción evitando la tendencia hacia alguno de ellos dando como resultado que la cinética de transferencia de electrones no sea una etapa controlante en la reacción de electrooxidación de metanol en ambos electrocatalizadores. Para el caso del coeficiente de ancho de pico, los resultados para el electrocatalizador Cu@Pd/C muestran un incremento en su valor al aumentar la concentración. Lo anterior se relaciona con un incremento en el ancho del pico de oxidación de metanol a medida que aumenta la concentración y por consiguiente al aumento de la carga necesaria para llevar a cabo la oxidación de metanol y de sus

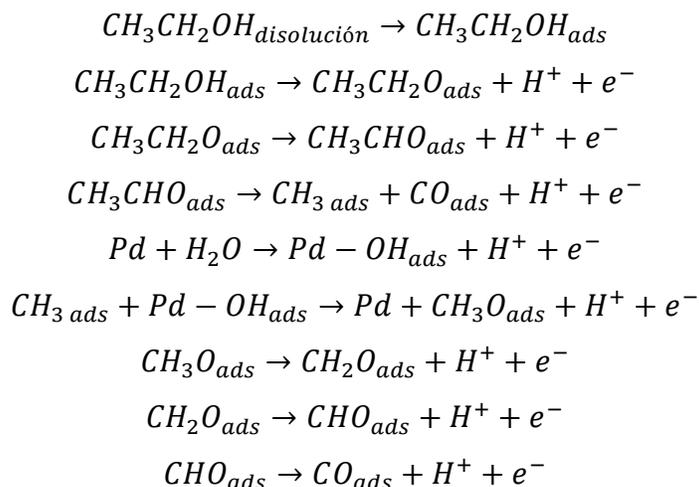
intermediarios de reacción. Este aumento en la carga significa que necesita más energía para poder llevar a cabo la oxidación de metanol y esto se puede relacionar con la contribución cinética a la oxidación de metanol por parte del electrocatalizador Cu@Pd/C que es menor en comparación con el electrocatalizador comercial Pd/C. Para el caso del electrocatalizador Cu@Pt/C, los resultados del coeficiente de ancho de pico muestran un incremento y posteriormente una disminución en su valor al aumentar la concentración de metanol. Lo anterior se relaciona con cambios en el ancho del pico de oxidación de metanol que está relacionado con un cambio en la cantidad de carga necesaria para llevar a cabo diferentes procesos como la oxidación moléculas adsorbidas de metanol, la oxidación de los intermediarios de reacción y la adsorción de CO en la superficie del electrocatalizador Cu@Pt/C.

Conc.(M)	Cu@Pd/C		Cu@Pt/C	
	α	$n\alpha$	α	$n\alpha$
0.1	0.5001	0.275	0.500	0.337
0.5	0.5	0.281	0.500	0.426
1	0.5001	0.369	0.500	0.379
3	0.5	0.415	0.499	0.273

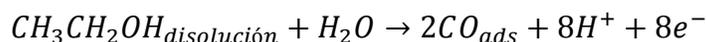
Tabla 11.- Parámetros cinéticos en la electrooxidación de metanol para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.

3.2.3 Electrooxidación de Etanol

La electrooxidación de etanol a una concentración de 0.1 M en medio alcalino (KOH 0.3 M) para los electrocatalizadores Cu@Pd/C, Cu@Pt/C y sus homólogos comerciales Pd/C y Pt/C, respectivamente, se muestra en la figura 22. Los voltamperogramas para la electrooxidación de etanol (Anexo 1, Fig. 48 y 49) presenta dos picos de oxidación, el primer de ellos (Pico I) se presenta cuando el barrido de potenciales es realizado hacia adelante donde es posible observar que este pico es muy ancho, el cual está relacionado con la oxidación de etanol y la formación de diferentes intermediarios de reacción debido a las diferentes etapas de la reacción de oxidación. El segundo (Pico II) se presenta cuando el barrido de potenciales es realizado hacia atrás presentando una forma aguda está relacionado con en la formación de CO porque el pico II es una desorción de CO de acuerdo a los valores de potencial en los que se presenta.⁷⁸⁻⁸⁰ A continuación se sugiere un mecanismo de reacción para la electrooxidación de metanol en medio alcalino.⁴⁵



El resultado es una reacción global con ocho electrones transferidos:



En cada uno de los voltamperogramas (Anexo 1, Fig. 48 y 49) los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presentan una mayor densidad de corriente de oxidación en el pico I en comparación con la densidad de corriente de oxidación que presenta los

electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C, respectivamente. Con respecto a los potenciales de inicio de oxidación, el electrocatalizador Cu@Pd/C presenta un valor de potencial alrededor de -0.3 V vs. NHE para todas las concentraciones de etanol evaluadas. El valor del potencial de inicio de oxidación para el electrocatalizador Pd/C es no se puede observar claramente debido a que el pico de oxidación es muy ancho y es difícil determinar el inicio de la reacción. Los valores de potencial de inicio de oxidación para el electrocatalizador Cu@Pt/C presentan un desplazamiento de 75 mV hacia potenciales negativos en comparación con los valores potencial de inicio de oxidación para el electrocatalizador Pt/C. Además, el potencial de inicio de oxidación para el electrocatalizador Cu@Pt/C se mantiene constante para todas las concentraciones evaluadas y presenta un valor de -0.36 V vs. NHE. Los potenciales de pico para el electrocatalizador Cu@Pd/C presentan un desplazamiento valores negativos en comparación con los valores de potencial de pico para el electrocatalizador Pd/C. Para el electrocatalizador Cu@Pt/C los valores de potencial de pico son muy similares a los obtenidos con el electrocatalizador Pt/C para la electrooxidación de etanol. Además, los picos I y II se presentan a los mismos valores los cuales son -0.02, 0.113, 0.117 y 0.193 V vs. NHE para las concentraciones de 0.1, 0.5, 1 y 3 M, respetivamente. Por la forma del pico II que se presenta a altas concentraciones (Anexo 1, Fig. 49) y por los potenciales a los que se presenta éste pico, posiblemente se lleven a cabo al mismo tiempo procesos de oxidación de etanol y sus intermediarios así como la desorción de CO.

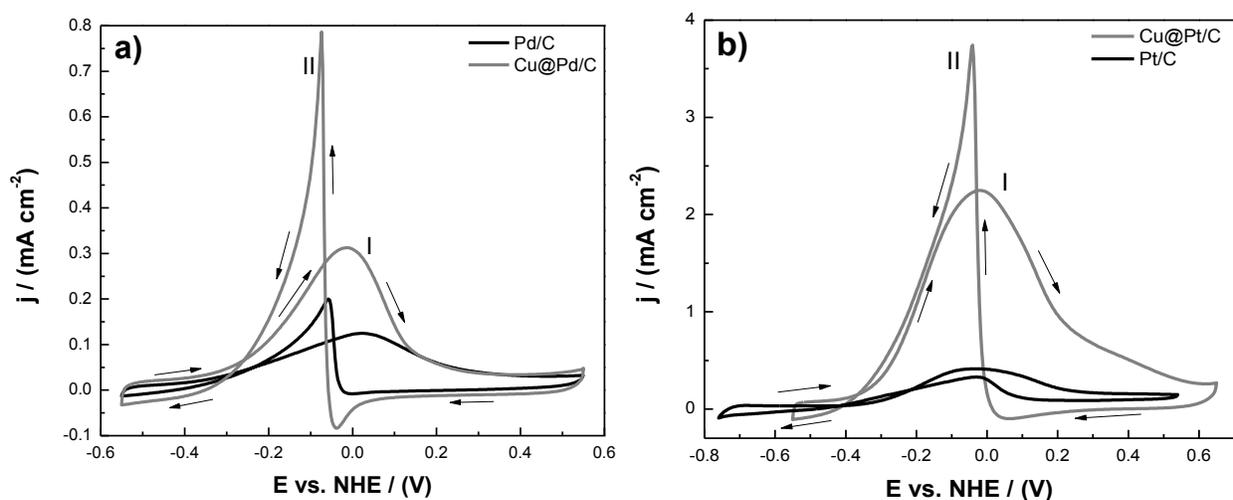


Figura 22.- Electrooxidación de etanol 0.1 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

Las diferencias en los valores para los potenciales de pico de oxidación y las densidades de corriente de oxidación antes mencionadas para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C en comparación con los electrocatalizadores Pd/C y Pt/C se pueden observar claramente en la figura 23. Los potenciales de pico de para el electrocatalizador Cu@Pd/C oxidación (Fig. 23a, línea negra) presentan un desplazamiento hacia potenciales más negativos a medida que aumentamos la concentración y estos desplazamientos van de 39 hasta 180 mV para las concentraciones de 0.1 y 3 M, respectivamente, cuando son comparados con los valores de potencial de pico de oxidación de electrocatalizador Pd/C. Por lo tanto, el electrocatalizador Cu@Pd/C presenta un incremento en la actividad electrocatalítica debido a la ganancia termodinámica para la electrooxidación del etanol. De igual manera, Los valores obtenidos en densidad de corriente de pico (Fig. 23a, línea gris) son mayores para el electrocatalizador Cu@Pd/C en comparación con los valores del electrocatalizador Pd/C en todas las concentraciones evaluadas e inclusive llegan a ser mayores hasta por 2.55 veces. Por lo tanto, el electrocatalizador Cu@Pd/C presenta un incremento en la actividad electrocatalítica debido a una ganancia cinética para la electrooxidación del etanol. Para el electrocatalizador Cu@Pt/C los potenciales de pico de oxidación no presentan gran variación cuando son comparados con los potenciales de pico del electrocatalizador Pt/C (Fig. 23b, línea negra) e inclusive a la concentración de 3 M el electrocatalizador Pt/C presenta un potencial de pico ligeramente más negativo en comparación con el electrocatalizador Cu@Pt/C pero no tiene relevancia ya que el desplazamiento es mínimo. Además, los voltamperogramas del electrocatalizador Pt/C no presenta una buena actividad electrocatalítica para la electrooxidación del etanol (Anexo 1, Fig. DD) y esto se presenta de manera más significativa a altas concentraciones (1 y 3 M) por lo que es difícil determinar sus potenciales de pico de oxidación de manera clara. Los valores en densidad de corriente de oxidación obtenidos para el electrocatalizador Cu@Pt/C (Fig. 23b, línea gris) son mayores en comparación con los valores de las densidades de corriente de oxidación para el electrocatalizador Pt/C para todas las concentraciones de etanol evaluadas. Además, la densidad de corriente de oxidación para el electrocatalizador Cu@Pt/C se incrementa cuando la concentración de etanol aumenta en el electrolito. Las diferencias en los valores de densidades de corriente de oxidación son 5.2, 3.98, 3.78 y 4.45 veces mayores para el electrocatalizador Cu@Pt/C en comparación con el electrocatalizador Pt/C para las concentraciones de 0.1, 0.5, 1 y 3 M, respectivamente. Por lo tanto el

electrocatalizador Cu@Pt/C presenta un incremento en la actividad electrocatalítica al mostrar una ganancia en la cinética para la electrooxidación del etanol.

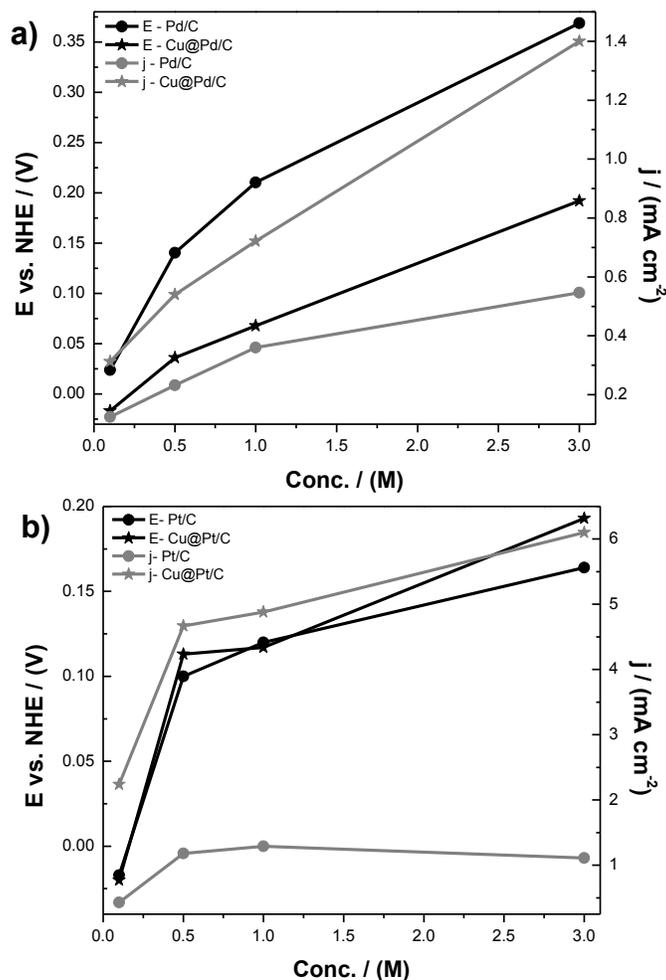


Figura 23.- Potenciales de pico y densidades de corriente de pico para la electrooxidación de etanol en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) base Pd y b) base Pt.

En los voltamperogramas que muestran la electrooxidación de etanol a diferentes concentraciones (Fig. 24a) es importante resaltar que para el electrocatalizador Cu@Pd/C la densidad de corriente de pico presenta un incremento a medida que la concentración de etanol es aumentada sin presentar algún efecto por envenenamiento debido a las especies adsorbidas en la superficie del electrodo. En los voltamperogramas para el electrocatalizador Cu@Pt/ (Fig. 24b), al igual que en caso del electrocatalizador Cu@Pd/C, se observa claramente como la densidad de corriente de oxidación se incrementa a medida que aumenta la concentración de etanol, inclusive a valores altos de concentración como 3 M sin presentar una disminución en sus valores. Ambos electrocatalizadores no presentan envenenamiento por efecto de la

adsorción de especies sobre su superficie debido a que la densidad de corriente de oxidación no presenta disminución en sus valores conforme la concentración de etanol aumenta.

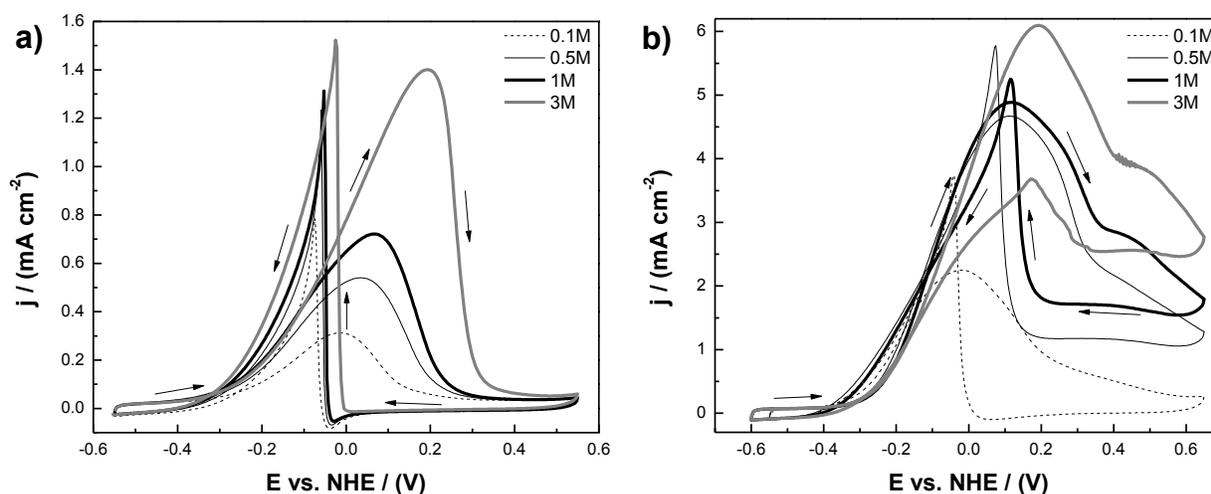


Figura 24.- Electrooxidación de etanol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

Los resultados de cronoamperometría (Fig. 25) para el electrocatalizador Cu@Pd/C muestran que la densidad de corriente incrementa a medida que aumenta la concentración de etanol en el electrolito y se observa como la densidad de corriente es mucho mayor a una concentración de 3 M en comparación con las densidades de corriente obtenidas a bajas concentraciones. En la figura 25a que la densidad de corriente de oxidación es constante a lo largo del tiempo presentando una buena estabilidad el electrocatalizador para la electrooxidación de etanol en medio alcalino. Los resultados de la cronoamperometría para el electrocatalizador Cu@Pt/C (Fig. 25b) no muestran un comportamiento clásico de la densidad de corriente constante en función del tiempo a partir de la concentración de 0.5 M. Lo anterior no significa que el electrocatalizador Cu@Pt/C está oxidando de manera rápida el etanol que se encuentra adsorbido sobre su superficie y que la difusión del etanol del seno del fluido hacia la interfase electrodo/electrolito es muy lenta en comparación con la velocidad de oxidación del etanol.

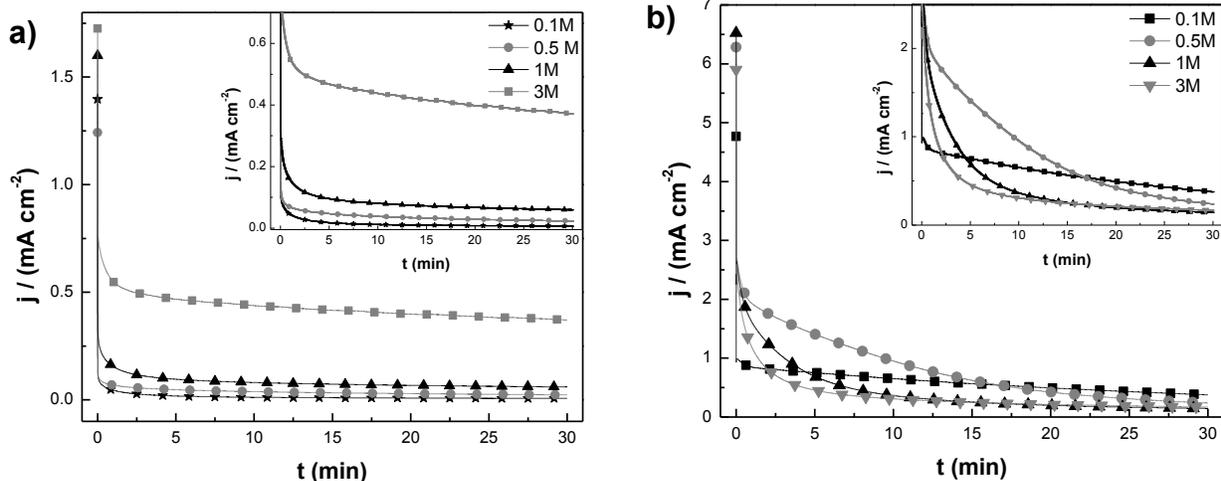


Figura 25.- Cronoamperometrías para la electrooxidación de etanol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

Para determinar la tolerancia de los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Cu@Pd/C a la acumulación de especies carbonosas adsorbidas en su superficie del electrocatalizador^{30, 33, 38, 61, 63, 81} e indica la efectividad para removerlas y de este modo evitar un envenenamiento de la superficie del electrocatalizador se utilizó el criterio del cociente (i_f/i_b) de la corriente de pico en el barrido hacia adelante i_f y la corriente de pico en el barrido hacia atrás i_b . Los resultados del cociente de corrientes de pico para la electrooxidación de etanol usando para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C se presentan en la tabla 12, donde es posible observar que a medida que la concentración de etanol aumenta en el electrolito ambos electrocatalizadores presentan la capacidad de remover especies adsorbidas sobre su superficie se incrementa y de este modo disminuyendo el envenenamiento y promoviendo la electrooxidación de etanol.

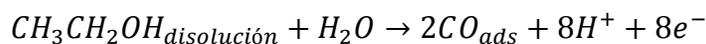
Concentración (M)	Cociente $\frac{i_f}{i_b}$	
	Cu@Pd/C	Cu@Pt/C
0.1	0.40	0.60
0.5	0.44	1.03
1	0.67	1.40
3	0.98	5.45

Tabla 12.- Relación de cocientes de corrientes de pico para la electrooxidación de etanol en medio alcalino utilizando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.

Para que la reacción de oxidación del etanol se lleve a cabo, es necesario que las moléculas de etanol se encuentren adsorbidas sobre la superficie del material. La ecuación propuesta por Laviron ⁵⁶ que describe la adsorción de especies electroactivas sobre la superficie de un material fue utilizada para la obtención de los resultados teóricos que fueron ajustados a una curva de adsorción experimental (Anexo1) con la finalidad de determinar los parámetros cinéticos relacionados con la reacción de electrooxidación de etanol en medio alcalino como el número de moléculas adsorbidas sobre la superficie del electrodo (Γ_o), el coeficiente de transferencia electrónica (α) y el coeficiente de ancho de pico a media altura (n_α).

$$i = \frac{F^2}{RT} n(1-\alpha)n_\alpha v \Gamma_o \exp \left\{ \frac{(1-\alpha)n_\alpha F}{RT} (E - E_p) \right\} \exp \left\{ -\exp \left\{ \frac{(1-\alpha)n_\alpha F}{RT} (E - E_p) \right\} \right\}$$

La reacción global sugerida anteriormente en el mecanismo de reacción para la electrooxidación de etanol en medio alcalino, ⁴⁵ presenta ocho electrones transferidos y esta sirvió para el cálculo de los parámetros cinéticos:



La cantidad de moléculas adsorbidas sobre la superficie del electrocatalizador Cu@Pd/C se muestra en la Fig. 26a donde es posible observar que al aumentar la concentración de etanol el número de moléculas adsorbidas se incrementa casi constantemente. Estos resultados muestran un comportamiento similar a los presentados en la Fig. 24a ya que en los dos casos la corriente se incrementa al aumenta la concentración de etanol y eso se debe a que la corriente es directamente proporcional a la cantidad de moléculas adsorbidas. Además, no se presenta un envenenamiento del electrocatalizador Cu@Pd/C al oxidar etanol a altas concentraciones ya que no existe la disminución en la cantidad de moléculas adsorbidas. Los resultados que muestran la cantidad de moléculas de etanol adsorbidas sobre la superficie del electrocatalizador Cu@Pt/C (Fig. 26b) son similares a los resultados del electrocatalizador Cu@Pd/C porque el número de moléculas adsorbida se incrementa al aumentar la concentración de etanol pero a la concentración de 3 M es posible observar que el número de moléculas adsorbidas es

casi igual que el valor obtenido para una concentración de etanol de 1 M. Esto se debe a que existen intermediarios de la reacción de oxidación de etanol adsorbidos sobre la superficie del electrodo que impiden la adsorción de más moléculas de etanol.

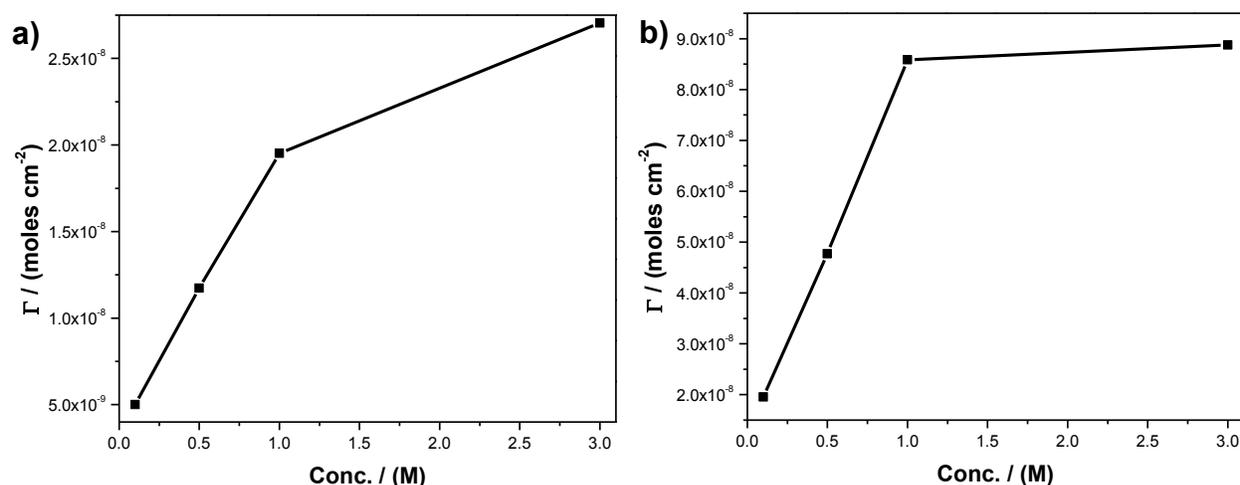


Figura 26.- Número de moléculas adsorbidas para la electrooxidación de etanol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

En la tabla 13 se presentan los resultados del coeficiente de transferencia electrónica (α) y el coeficiente de ancho de pico a media altura (n_α). El coeficiente de transferencia electrónica para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presentan un valor prácticamente constante de 0.5 relacionando con una simetría entre productos y reactivos en la reacción dando como resultado que la cinética de transferencia de electrones no sea una etapa controlante. Para el caso del coeficiente de ancho de pico, los resultados del electrocatalizador Cu@Pd/C muestran una disminución en el valor del coeficiente de ancho de pico al aumentar la concentración obteniendo un ancho de pico muy similar a medida que la concentración aumenta cambiando únicamente la altura del pico. Por lo tanto, la cantidad de carga necesaria para llevar a cabo el proceso de oxidación de etanol y de sus intermediarios de reacción es muy similar en todas las concentraciones y esto se relaciona con el incremento en la cinética de oxidación de etanol que se mencionó anteriormente. Para el caso del electrocatalizador Cu@Pt/C, los resultados del coeficiente de ancho de pico muestran un incremento y posteriormente una disminución en su valor al aumentar la concentración de etanol. Lo anterior se relaciona con cambios en el ancho del pico de oxidación de etanol que está relacionado con un cambio en la cantidad de carga necesaria para llevar a cabo diferentes procesos como la oxidación moléculas adsorbidas de etanol, la oxidación de

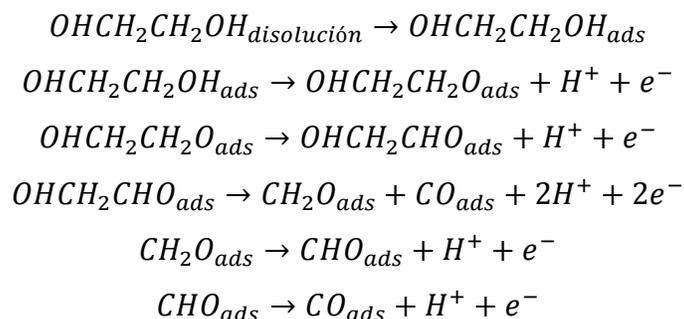
los intermediarios de reacción y la adsorción de CO en la superficie del electrocatalizador Cu@Pt/C.

Conc.(M)	Cu@Pd/C		Cu@Pt/C	
	α	$n\alpha$	α	$n\alpha$
0.1	0.500	0.499	0.500	0.315
0.5	0.499	0.469	0.500	0.333
1	0.500	0.436	0.499	0.286
3	0.499	0.305	0.499	0.290

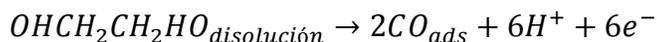
Tabla 13.- Parámetros cinéticos en la electrooxidación de etanol para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.

3.2.4 Electrooxidación de Etilenglicol

La figura 27 muestra los voltamperogramas para la electrooxidación de etilenglicol a una concentración de 0.1 M en medio alcalino (KOH 0.3 M) para los electrocatalizadores Cu@Pd/C, Cu@Pt/C y sus homólogos comerciales Pd/C y Pt/C, respectivamente. Además, La actividad electrocatalítica de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C fue evaluada para la electrooxidación de etilenglicol a diferentes concentraciones (Anexo 1, Fig. 50 y 51). Todos los voltamperogramas para la electrooxidación de etilenglicol muestran dos picos de oxidación, el primer de ellos (Pico I) se presenta cuando el barrido de potenciales es realizado hacia adelante donde es posible observar que este pico es muy ancho y el segundo (Pico II) se presenta cuando el barrido de potenciales es realizado hacia atrás presentando una forma aguda. El pico I es más ancho en comparación con el pico II lo que significa que la cantidad de carga (Q) relacionada con la reacción que se presenta en el pico I es mayor con respecto a el pico II. Además, el pico I presenta una forma característica de un pico de oxidación y el pico II presenta la forma de una desorción. Por lo tanto, el pico I está relacionado con la oxidación de etilenglicol donde se presenta la formación de diferentes intermediarios de reacción debido a las diferentes etapas de la reacción de oxidación del etilenglicol y finalizan con la formación de CO porque el pico II es una desorción de CO de acuerdo a los valores de potencial en los que se presenta.⁷⁸⁻⁸⁰ A continuación se sugiere un mecanismo de reacción para la electrooxidación de metanol en medio alcalino.⁴⁵



El resultado es una reacción global con 6 electrones transferidos:



En el voltamperograma de la Fig. 27a se observa en la que la densidad de corriente de oxidación es ligeramente mayor para el electrocatalizador Pd/C en comparación con el electrocatalizador Cu@Pd/C. Pero a medida que aumenta la concentración de etilenglicol en el electrolito (desde 0.5 M hasta 3 M), los mayores valores de densidad de corriente de oxidación son obtenidos por el electrocatalizador Cu@Pd/C (Anexo 1, Fig. 50). Cabe mencionar que los valores de potencial de inicio de oxidación para los dos electrocatalizadores son similares (-0.2 V vs. NHE) en todas las concentraciones evaluadas, pero los valores de potencial de pico de oxidación presentan un desplazamiento hacia potenciales más negativos para el electrocatalizador Cu@Pd/C en comparación con el electrocatalizador Pd/C para todas las concentraciones evaluadas. Con respecto al electrocatalizador Cu@Pt/C, los voltamperogramas de la Fig. 27b muestran que la densidad de corriente de oxidación para el electrocatalizador Cu@Pt/C es mayor en comparación con el electrocatalizador Pt/C; y a medida que aumenta la concentración de etilenglicol la densidad de corriente se incrementa (Anexo 1, Fig. 51). Los valores de potencial de inicio de oxidación de etilenglicol para el electrocatalizador Cu@Pt/C presentan un importante desplazamiento hacia valores negativos en comparación con los potenciales de inicio de oxidación para el electrocatalizador Pt/C. Las diferencias más significativas en el desplazamiento de los potenciales de inicio de oxidación son de 190 y 150 mV para las concentraciones de etilenglicol de 0.1 y 3 M. De igual manera, los potenciales de pico de oxidación para el electrocatalizador Cu@Pt/C presentan un desplazamiento hacia valores negativos en comparación con los potenciales de pico de oxidación para el electrocatalizador Pt/C.

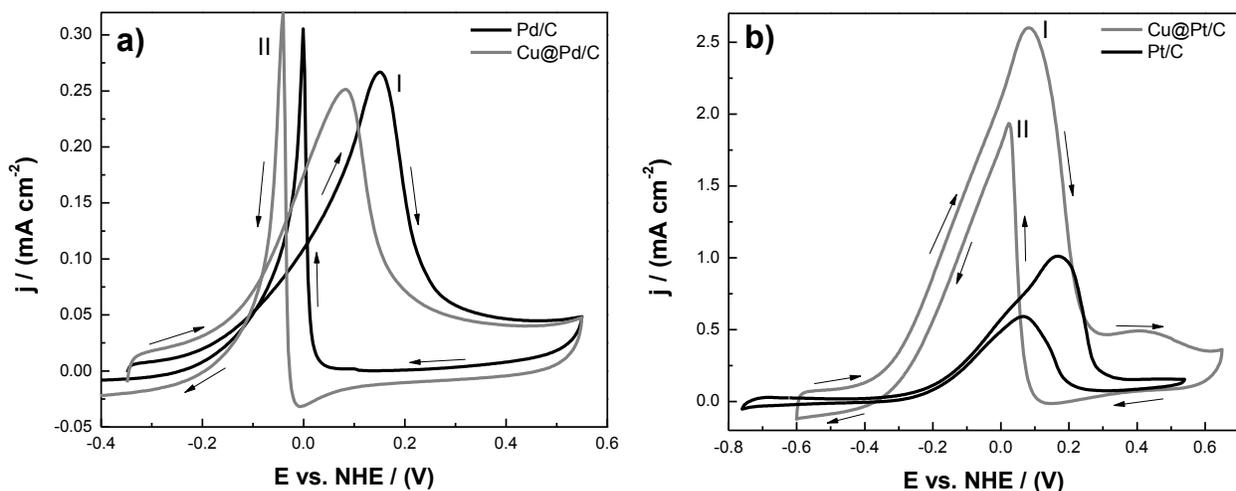


Figura 27.- Electrooxidación de etilenglicol 0.1 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

Como se mencionó anteriormente, el electrocatalizador Cu@Pd/C presentó un desplazamiento en el potencial de pico de oxidación hacia potenciales negativos que son de 70, 74, 60 y 40 mV para las concentraciones de 0.1, 0.5, 1 y 3 M, respectivamente, con respecto al electrocatalizador Pd/C (Fig. 28^a, línea negra), obteniendo una ganancia termodinámica para la electrooxidación del etilenglicol utilizando el electrocatalizador Cu@Pd/C. Con respecto a los valores de densidad de corriente de pico, el electrocatalizador Cu@Pd/C a partir de concentraciones de 0.5 hasta 3 M presenta un incremento en los valores de densidad de corriente que son desde 1 hasta 1.8 veces mayores en comparación con los valores de densidad de corriente de pico para el electrocatalizador Pd/C (Fig. 28a, línea gris). Por lo tanto, el electrocatalizador Cu@Pd/C presenta una ganancia termodinámica y cinética para la electrooxidación del etilenglicol en comparación con el electrocatalizador Pd/C. Los potenciales de pico de oxidación para el electrocatalizador Cu@Pt/C presentan un desplazamiento a valores más negativos en comparación con los resultados obtenidos para el electrocatalizador Pt/C (Fig. 28b, línea negra). Las diferencias en estos desplazamientos de los potenciales de pico van de 85 a 115 mV para las concentraciones de 0.1 y 3 M, respectivamente. Los resultados de potenciales de pico de oxidación en conjunto con los potenciales de inicio de oxidación de etilenglicol determinan que existe un incremento en la actividad electrocatalítica del electrocatalizador Cu@Pt/C para la electrooxidación de etilenglicol debido a que se presenta una ganancia termodinámica. Los valores de densidad de corriente de oxidación (Fig. 28b, línea gris) para el electrocatalizador Cu@Pt/C son mayores en comparación con los resultados de densidad de corriente de oxidación para el electrocatalizador Pt/C todas las concentraciones de etilenglicol evaluadas. Las diferencias en densidades de corriente de oxidación entre los dos electrocatalizadores son de 2.6, 3.4, 3.5 y 3.4 veces mayores para el electrocatalizador Cu@Pt/C en comparación con el electrocatalizador Pt/C a las concentraciones de 0.1, 0.5, 1 y 3 M, respectivamente; dando como resultado que el electrocatalizador Cu@Pt/C presente un incremento en la actividad electrocatalítica debido a la obtención de una ganancia en la cinética para la electrooxidación del etilenglicol.

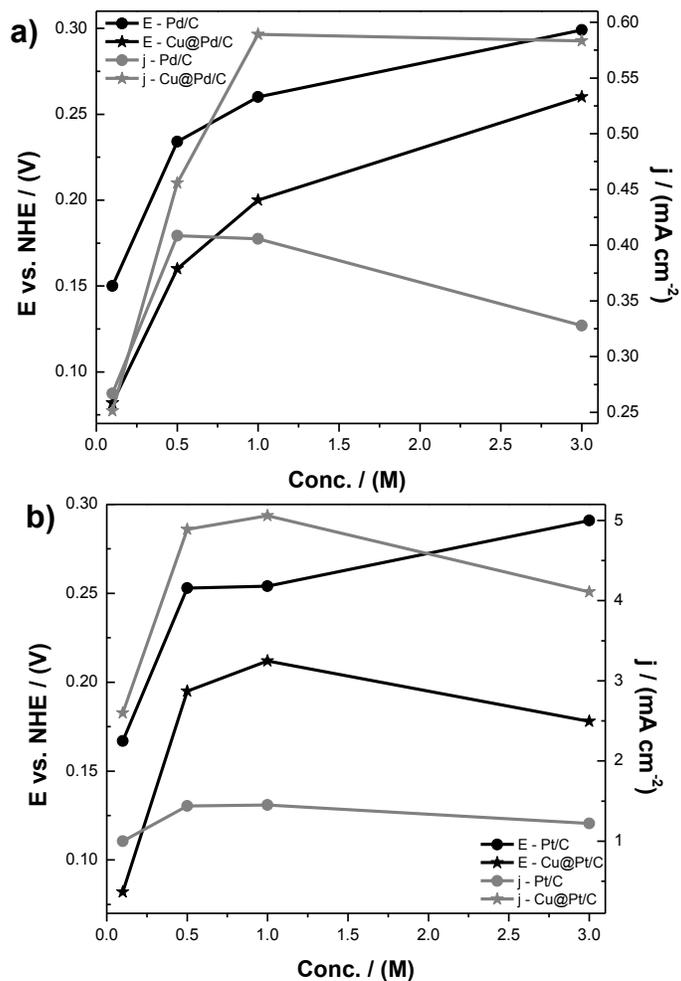


Figura 28.- Potenciales de pico y densidades de corriente de pico para la electrooxidación de etilenglicol en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) base Pd y b) base Pt.

La figura 29a muestra los voltamperogramas para la electrooxidación de etilenglicol a las diferentes concentraciones evaluadas utilizando como electrocatalizador Cu@Pd/C donde es posible observar como la densidad de corriente de oxidación se incrementa a medida que aumenta la concentración de etilenglicol pero al llegar a la concentración de 3 M la densidad de corriente ya no presenta un incremento e inclusive presenta una disminución. La figura 29b muestra los voltamperogramas para la electrooxidación de etilenglicol a las diferentes concentraciones utilizadas para electrocatalizador Cu@Pt/C. Los resultados muestran claramente que la densidad de corriente de oxidación incrementa a medida que aumenta la concentración de etilenglicol. Pero cuando es utilizada la concentración de 3 M, la densidad de corriente de oxidación presenta una disminución en su valor tanto que es menor al valor de densidad de corriente de oxidación que se obtiene a la concentración de etilenglicol de 0.5 M. La disminución de la densidad de corriente de oxidación para la concentración de etilenglicol 3 M se debe

a que existen intermediarios de la reacción de oxidación de etilenglicol adsorbidos sobre los electrodos impidiendo la adsorción de más moléculas de etilenglicol.

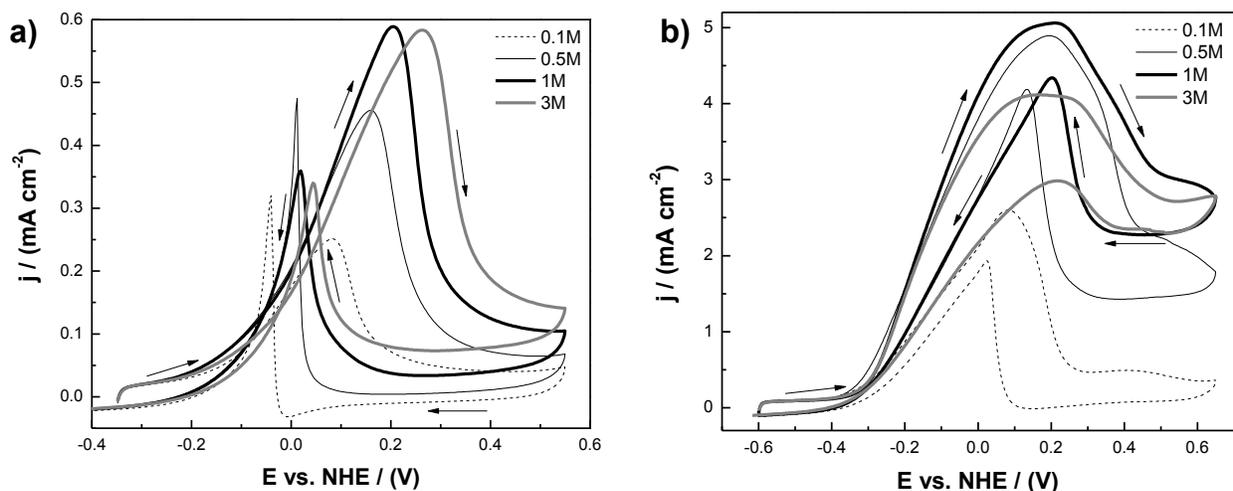


Figura 29.- Electrooxidación de etilenglicol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

La disminución en la densidad de corriente de oxidación a la concentración de 3 M también se puede observar en la figura 30 donde los resultados de las cronoamperometrías para el electrocatalizador Cu@Pd/C muestran la misma disminución en la densidad de corriente de oxidación de manera más clara para la concentración de 3 M. Esto se debe a que a partir de una concentración mayor a 1 M, existe la disminución de moléculas de etilenglicol adsorbidas sobre la superficie del electrocatalizador por el efecto de la adsorción de intermediarios de la reacción de oxidación del etilenglicol en la superficie del electrodo, impidiendo la adsorción de las moléculas de etilenglicol. El mismo comportamiento se presenta en el electrocatalizador Cu@Pt/C donde los resultados de cronoamperometría presentan una densidad de corriente de oxidación menor para una concentración de etilenglicol 3 M en comparación con la concentración de etilenglicol 1 M.

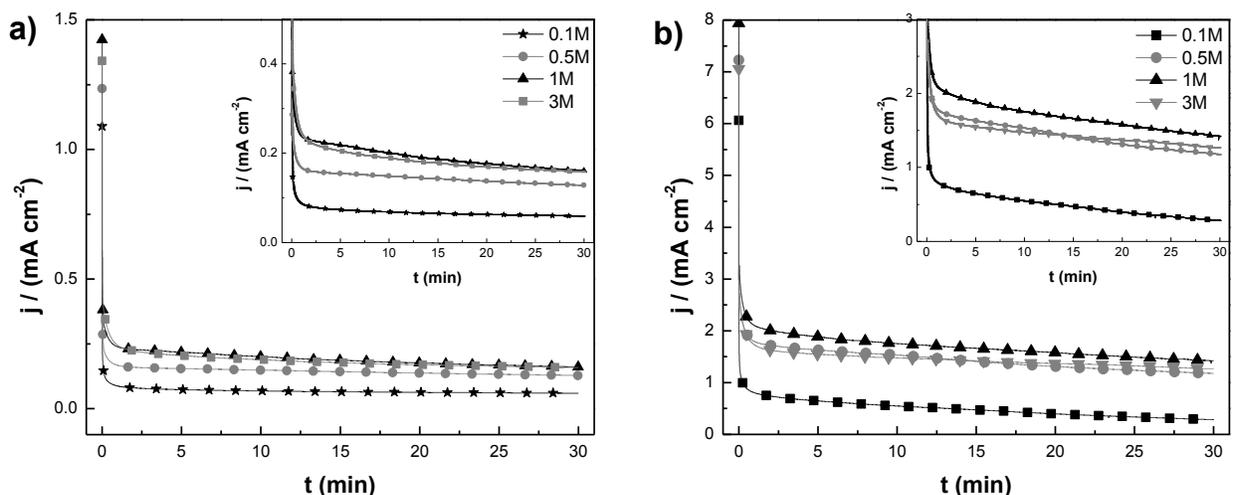


Figura 30.- Cronoamperometrías para la electrooxidación de etilenglicol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

Para determinar la tolerancia a la acumulación de especies carbonosas^{30, 33, 38, 61, 63, 81} fue utilizado el criterio del cociente de la corriente de pico en el barrido hacia adelante i_f y la corriente de pico en el barrido hacia atrás i_b . Para el electrocatalizador Cu@Pd/C, los resultados del cociente de corrientes para la electrooxidación de etilenglicol se presentan en la tabla 14. Los cocientes de la corriente de pico muestran que a medida que la concentración de etilenglicol aumenta los valores del cociente de corrientes se incrementan; por lo tanto el electrocatalizador Cu@Pd/C tiene la capacidad de remover especies adsorbidas sobre su superficie. Con respecto al electrocatalizador Cu@Pt/C los resultados el cociente de corrientes presentan valores mayores a 1, por lo tanto presenta la capacidad de remover especies adsorbidas sobre su superficie disminuyendo el envenenamiento y promoviendo la electrooxidación de etilenglicol. Esto se podría contradecir con lo antes mencionado donde se puede observar la disminución de la densidad de corriente por efecto del envenenamiento del electrodo a altas concentraciones de etilenglicol pero estos cocientes están relacionados con la capacidad de oxidar la molécula de etilenglicol donde evidentemente los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presenta una buena actividad electrocatalítica.

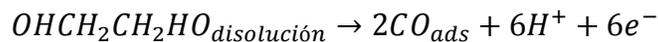
Concentración (M)	Cociente $\frac{i_f}{i_b}$	
	Cu@Pd/C	Cu@Pt/C
0.1	0.79	1.34
0.5	0.97	1.78
1	1.83	2.48
3	2.20	6.52

Tabla 14.- Relación de cocientes de corrientes de pico para la electrooxidación de etilenglicol en medio alcalino utilizando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.

Es necesario que las moléculas de etilenglicol se encuentren adsorbidas sobre el electrocatalizador para que se lleve a cabo la reacción de oxidación del etilenglicol y una ecuación propuesta por Laviron⁵⁶ describe la adsorción de especies electroactivas sobre la superficie de un material.

$$i = \frac{F^2}{RT} n(1-\alpha)n_\alpha v \Gamma_o \exp \left\{ \frac{(1-\alpha)n_\alpha F}{RT} (E - E_p) \right\} \exp \left\{ -\exp \left\{ \frac{(1-\alpha)n_\alpha F}{RT} (E - E_p) \right\} \right\}$$

Los resultados teóricos fueron ajustados a una curva de adsorción experimental (Anexo1) con la finalidad de determinar los parámetros cinéticos relacionados con la reacción de electrooxidación de etanol en medio alcalino como el número de moléculas adsorbidas sobre la superficie del electrodo (Γ_o), el coeficiente de transferencia electrónica (α) y el coeficiente de ancho de pico a media altura (n_α). Para realizar los cálculos fue utilizada la reacción global de seis electrones transferidos que fue sugerida anteriormente en el mecanismo de reacción para la electrooxidación de etanol en medio alcalino.⁴⁵



La cantidad de moléculas adsorbidas sobre el electrocatalizador Cu@Pd/C son presentadas en la Fig. 31, donde se observa que al incrementar la concentración de etilenglicol aumenta la cantidad de moléculas adsorbidas pero este comportamiento solo se presenta hasta una concentración de 1 M ya que a la concentración de 3 M se observa una pequeña disminución en el valor relacionado con la cantidad de moléculas adsorbidas. Esta disminución en la cantidad de moléculas adsorbidas está relacionada

con la adsorción de intermediarios de reacción sobre la superficie del electrodo impidiendo la adsorción de nuevas moléculas de etilenglicol. Estos resultados concuerdan con los resultados que se muestran en las Fig. 29a y 30a, esto se debe a que la corriente es directamente proporcional a la cantidad de moléculas adsorbidas sobre el electrocatalizador Cu@Pd/C. Con el electrocatalizador Cu@Pt/C sucede el mismo fenómeno donde el número de moléculas adsorbidas (Fig. 31b) sobre el electrodo a bajas concentraciones (0.1 y 0.5 M) presenta un incremento y a la concentración altas (1 y 3 M) se observa una disminución considerable. Esta disminución en la cantidad de moléculas adsorbidas está relacionada con la adsorción de intermediarios de reacción sobre la superficie del electrodo impidiendo la adsorción de nuevas moléculas de etilenglicol sobre la superficie del electrocatalizador Cu@Pt/C. Los resultados anteriores concuerdan con los resultados que se muestran en las Fig. 29b y 30b, donde la densidad de corriente de oxidación de etilenglicol aumenta a medida que se incrementa la concentración de etilenglicol pero solo hasta 0.5 M ya que para la concentración de 1 M la densidad de corriente es similar a la obtenida a 0.5 M y para la concentración de 3 M se observa una disminución. Esto se debe a que la corriente es directamente proporcional a la cantidad de moléculas adsorbidas sobre los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.

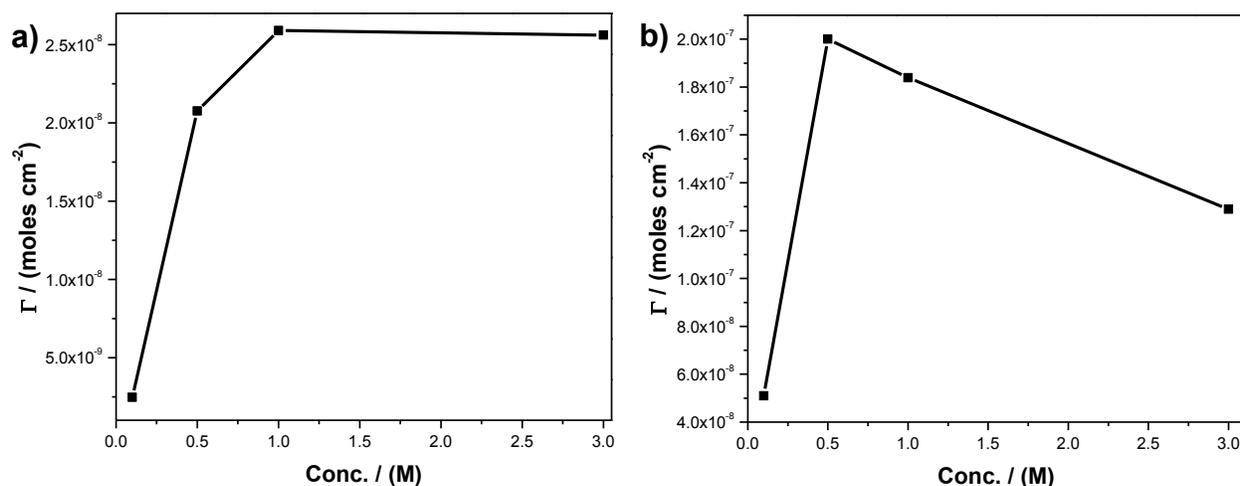


Figura 31.- Número de moléculas adsorbidas para la electrooxidación de etilenglicol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

En la tabla 15 se presentan los resultados del coeficiente de transferencia electrónica (α) y el coeficiente de ancho de pico a media altura (n_α). El coeficiente de transferencia electrónica presenta un valor prácticamente constante de 0.5 relacionando con una

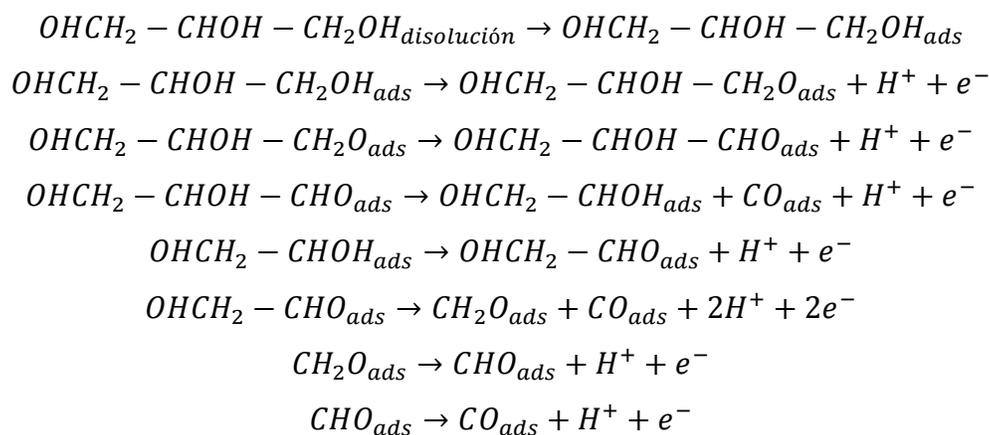
simetría entre productos y reactivos en la reacción dando como resultado que la cinética de transferencia de electrones no sea una etapa controlante. Para el caso del coeficiente de ancho de pico, los resultados de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C muestran una disminución en el valor del coeficiente de ancho de pico al aumentar la concentración obteniendo un ancho de pico muy similar a medida que la concentración aumenta cambiando únicamente la altura del pico. Por lo tanto, la cantidad de carga necesaria para llevar a cabo el proceso de oxidación de etanol y de sus intermediarios de reacción es muy similar en todas las concentraciones y esto se relaciona con el incremento en la cinética de oxidación de etanol que se mencionó anteriormente.

Conc.(M)	Cu@Pd/C		Cu@Pt/C	
	α	$n\alpha$	α	$n\alpha$
0.1	0.500	0.364	0.500	0.334
0.5	0.5	0.335	0.5	0.228
1	0.499	0.282	0.5	0.240
3	0.499	0.233	0.499	0.258

Tabla 15.- Parámetros cinéticos en la electrooxidación de etilenglicol para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.

3.2.5 Electrooxidación de Glicerol

La electrooxidación de glicerol a una concentración de 0.1 M en medio alcalino (KOH 0.3 M) para los electrocatalizadores Cu@Pd/C, Cu@Pt/C, Pd/C y Pt/C, se muestra en la figura 32. Los voltamperogramas para la electrooxidación de glicerol (Anexo 1, Fig. 52 y 53) presenta dos picos de oxidación, el primer de ellos (Pico I) se presenta cuando el barrido de potenciales es realizado hacia adelante donde es posible observar que este pico es muy ancho, el cual está relacionado con la oxidación de glicerol y la formación de diferentes intermediarios de reacción debido a las diferentes etapas de la reacción de oxidación. El segundo (Pico II) se presenta cuando el barrido de potenciales es realizado hacia atrás presentando una forma aguda está relacionado con en la formación de CO porque el pico II es una desorción de CO de acuerdo a los valores de potencial en los que se presenta.⁷⁸⁻⁸⁰ A continuación se sugiere un mecanismo de reacción para la electrooxidación de metanol en medio alcalino.⁴⁵



El resultado es una reacción global con 8 electrones transferidos:



En los voltamperogramas (Fig. 32a) se puede observar que la densidad de corriente de oxidación del pico I para para el electrocatalizador Cu@Pd/C es mucho mayor en comparación con las densidades de corriente de oxidación del pico I obtenidas para el electrocatalizador Pd/C para todas las concentraciones de glicerol utilizadas (Anexo 1, Fig. 52). Además, los potenciales de inicio de oxidación de glicerol para el

electrocatalizador Cu@Pd/C se encuentran alrededor de -0.1 V vs NHE que es un valor de potencial desplazado 100 mV hacia valores más negativos en comparación con los potenciales de inicio de oxidación que presenta el electrocatalizador Pd/C para la oxidación del glicerol. De igual manera, los valores de potencial de pico se para el electrocatalizador Cu@Pd/C se encuentran desplazados hacia potenciales más negativos en comparación con los potenciales de pico para el electrocatalizador Pd/C para todas las concentraciones de glicerol evaluadas. Para el electrocatalizador Cu@Pt/C, Los voltamperogramas (Fig. 32b) muestran claramente que la densidad de corriente de oxidación presenta un gran incremento en comparación con la densidad de corriente de oxidación para el electrocatalizador Pt/C en todas las concentraciones de glicerol evaluadas. Además, los potenciales de inicio de oxidación de glicerol para el electrocatalizador Cu@Pt/C se encuentra desplazado hacia potenciales negativos (160 mV) en comparación con el potencial de inicio de oxidación de glicerol para el electrocatalizador Pt/C, y presenta un valor constante de -0.350 V vs. NHE para todas las concentraciones de glicerol (Anexo 1, Fig. 53). De igual manera, los potenciales de pico de oxidación para el electrocatalizador Cu@Pt/C presentan un desplazamiento hacia valores negativos en comparación con los potenciales de pico de oxidación para el electrocatalizador Pt/C.

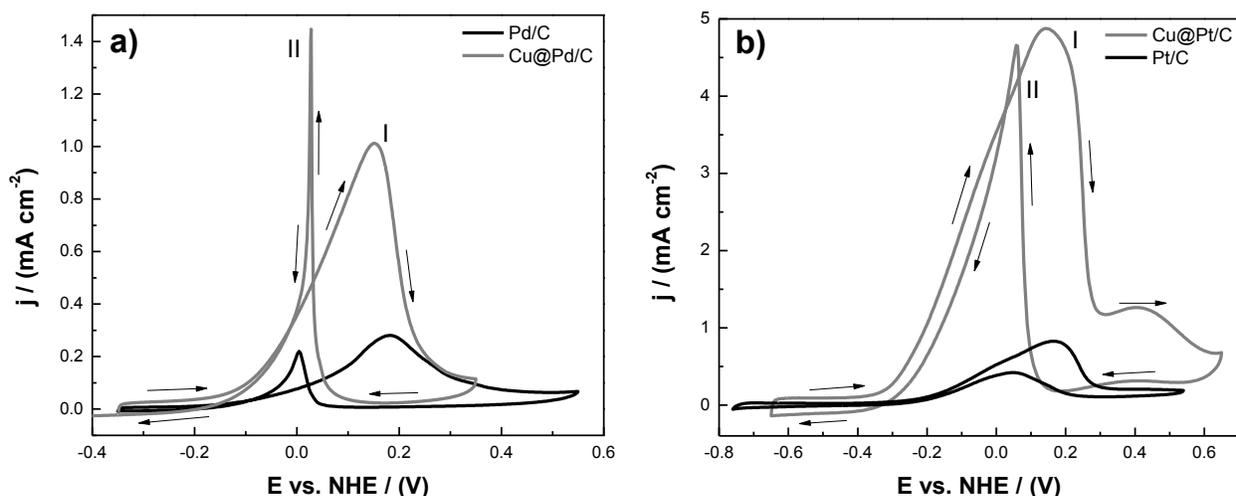


Figura 32.- Electrooxidación de glicerol 0.1 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C

Los potenciales de pico y las densidades de corriente de oxidación de glicerol se presentan en la figura 33. Los potenciales de pico de oxidación (Fig. 33a, línea negra) presentan claramente un desplazamiento hacia potenciales negativos para el electrocatalizador Cu@Pd/C cuando se comparan con el electrocatalizador Pd/C. Éste

desplazamiento va desde su menor diferencia que son 10 mV a una concentración de glicerol de 0.5 M hasta 70 mV a una concentración de glicerol de 3 M. Por lo tanto el electrocatalizador Cu@Pd/C presenta un incremento en la actividad electrocatalítica debido a que se obtiene una ganancia termodinámica en la electrooxidación del glicerol. Además, las diferencias en densidad de corriente de pico se presentan en la figura 33a (línea gris) para ambos electrocatalizadores donde los valores de densidad de corriente para el electrocatalizador Cu@Pd/C son 3.7, 4.6, 4.9 y 5 veces mayores en comparación con los valores del electrocatalizador Pd/C. para las concentraciones de 0.1, 0.5, 1 y 3 M, respectivamente. Por lo tanto, el electrocatalizador Cu@Pd/C presenta un incremento en la actividad electrocatalítica relacionado con una ganancia en la cinética para la electrooxidación del glicerol. Los potenciales de pico para la electrooxidación de glicerol para el electrocatalizador Cu@Pt/C presentan un desplazamiento a hacia valores negativos en comparación con los resultados obtenidos en potencial de pico de oxidación para el electrocatalizador Pt/C (Fig. 33b, línea negra). Este desplazamiento va desde 24 mV hasta 70 mV para las concentraciones de 0.1 y 3 M, respectivamente. Este desplazamiento de los potenciales de pico de oxidación para electrocatalizador Cu@Pt/C hacia valores negativos representa un incremento en la actividad electrocatalítica debido a la obtención de una ganancia termodinámica en la electrooxidación del glicerol. Los valores para en densidad de corriente de pico para la oxidación de glicerol con el electrocatalizador Cu@Pt/C presentan mayores valores en comparación con los resultados en densidad de corriente de pico para el electrocatalizador Pd/C (Fig. 33b, línea gris). Las densidades de corriente de pico para el electrocatalizador Cu@Pd/C son 5.9, 5.7, 5.0 y 4.6 veces mayores que las densidades de corriente de pico para el electrocatalizador Pd/C para las concentraciones de glicerol de 0.1, 0.5, 1 y 3 M, respectivamente. Con el incremento en las densidades de corriente de pico para el electrocatalizador Cu@Pd/C se obtiene un aumento en la actividad electrocatalítica ya que se presenta una contribución cinética para la electrooxidación del glicerol.

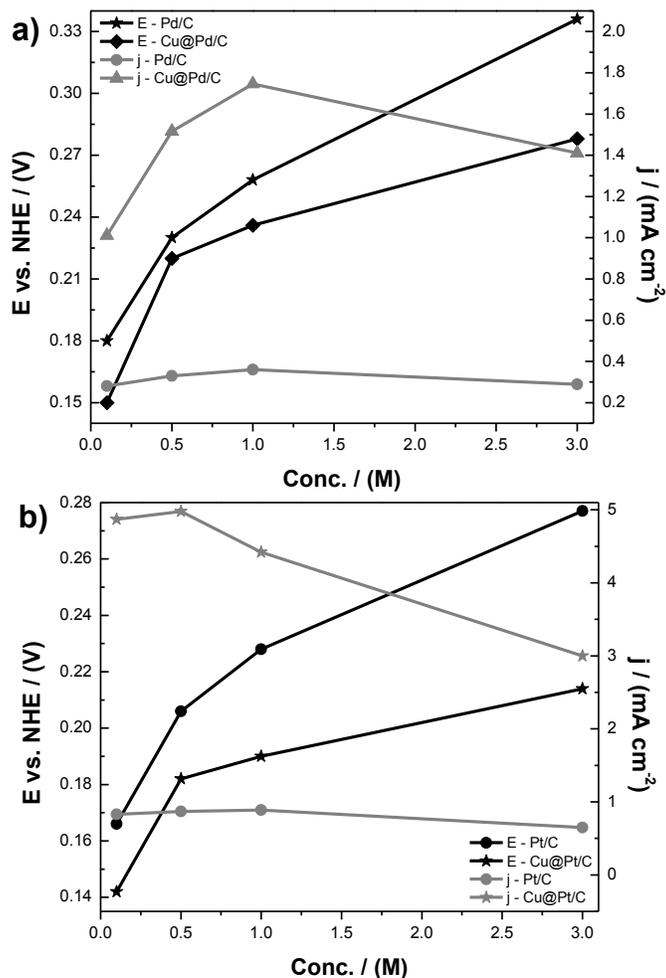


Figura 33.- Potenciales de pico y densidades de corriente de pico para la electrooxidación de glicerol en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores a) base Pd y b) base Pt.

Los voltamperogramas para la electrooxidación de glicerol a diferentes concentraciones utilizando al material Cu@Pd/C como electrocatalizador muestran en la figura 34. Es posible observar que la densidad de corriente de oxidación incrementa a medida que aumenta la concentración de etilenglicol hasta una concentración de 1 M (Fig. 34a), pero a la concentración de 3 M la densidad de corriente presenta una disminución en su valor. Los voltamperogramas para la electrooxidación de etilenglicol a las diferentes concentraciones utilizadas para electrocatalizador Cu@Pt/C se muestran en la figura 34b. En los voltamperogramas se puede observar que la densidad de corriente de oxidación incrementa cuando la concentración de glicerol aumenta. Pero una vez que se llega a la concentración de 1 M, la densidad de corriente de oxidación comienza a disminuir a tal grado que a la concentración de 3 M la densidad de corriente de oxidación presenta un menor valor de densidad de corriente de oxidación que el obtenido a la concentración de 0.5 M. la disminución en la densidad de corriente de

oxidación al aumentar la concentración de glicerol es debido a que se presenta una disminución en el número de moléculas de etilenglicol adsorbidas sobre la superficie del electrocatalizador por el efecto de la adsorción de intermediarios de la reacción de oxidación del etilenglicol en la superficie del electrodo.

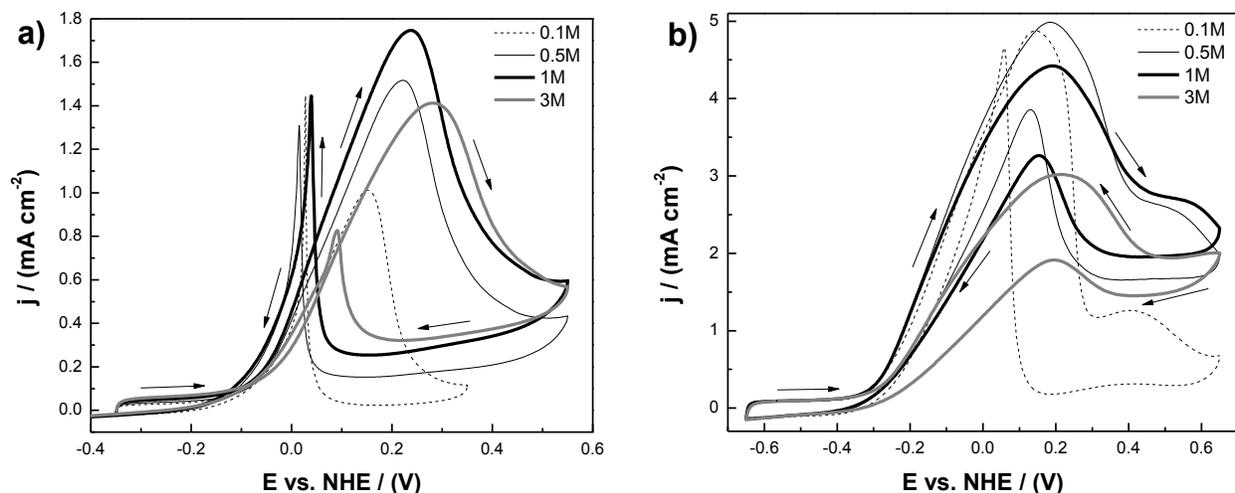


Figura 34.- Electrooxidación de glicerol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

El comportamiento anterior se puede observar de mejor manera en la figura 35a donde la cronoamperometría muestra el mismo comportamiento donde la densidad de corriente de oxidación para la concentración de glicerol de 3 M es menor que la densidad de corriente de oxidación a la concentración de glicerol de 1 M e inclusive también es menor que la densidad de corriente a la concentración de glicerol de 0.5 M. Estos resultados son debidos a que a partir de una concentración de 3 M existe una disminución de moléculas de glicerol adsorbidas sobre la superficie del electrocatalizador por efecto de la adsorción de intermediarios de reacción en la superficie del electrodo. Además, la densidad de corriente de oxidación se mantiene constante a medida que aumenta el tiempo dando como resultado que el electrocatalizador Cu@Pd/C presente una buena estabilidad para la electrooxidación de glicerol en medio alcalino a pesar de la disminución del valor de densidad de corriente a 3 M. Para el electrocatalizador Cu@Pt/C se presentan el mismo comportamiento que con el electrocatalizador Cu@Pd/C en los resultados obtenidos en las pruebas de cronoamperometría (Fig. 35b) donde se observa claramente la disminución de la densidad de corriente de oxidación a partir de la concentración de 1

M por el efecto que presentan los intermediarios de la reacción de oxidación del glicerol adsorbidos en la superficie del electrodo.

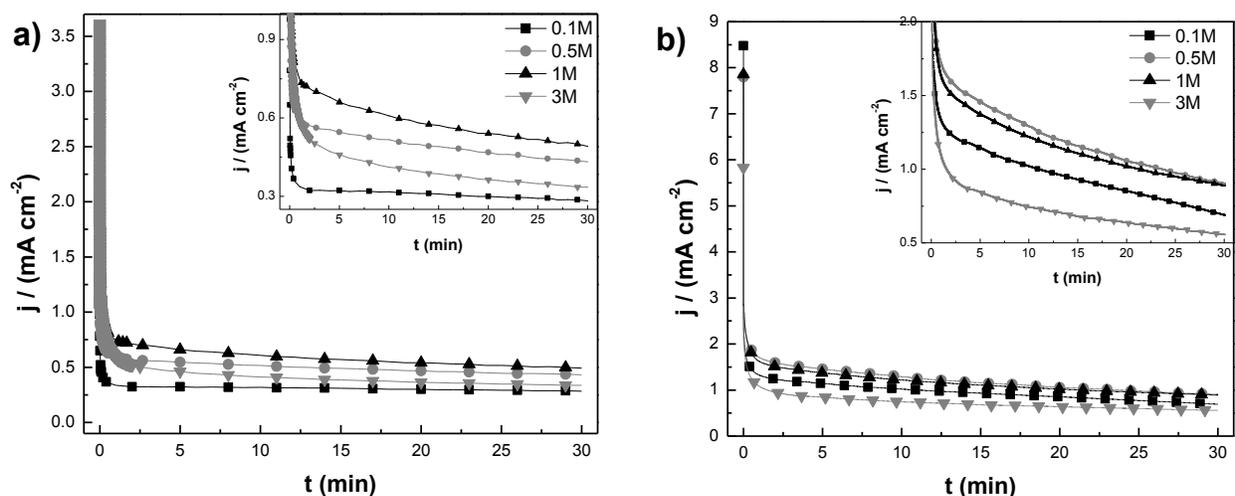


Figura 35.- Cronoamperometrías para la electrooxidación de glicerol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

Con el criterio del cociente de corrientes de pico i_f/i_b fue determinada la tolerancia a la acumulación de especies carbonosas.^{30, 33, 3830, 33, 38, 61, 63, 81} Para el electrocatalizador Cu@Pd/C, los resultados del cociente de corrientes para la electrooxidación de glicerol se presentan en la tabla 16 donde se puede observar que los valores de los cocientes de la corriente de pico muestran que los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presenta la capacidad de remover especies carbonosas adsorbidas sobre su superficie debido a que los valores de cociente de corriente de pico son altas (mayores a 1) y a medida que aumenta la concentración de glicerol el cociente de corrientes aumenta. Esto se podría contradecir con lo antes mencionado donde se puede observar la disminución de la densidad de corriente por efecto del envenenamiento del electrodo a altas concentraciones de glicerol pero estos cocientes están relacionados con la capacidad de oxidar la molécula de etilenglicol donde evidentemente los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presenta una buena actividad electrocatalítica.

Concentración (M)	Cociente $\frac{i_f}{i_b}$	
	Cu@Pd/C	Cu@Pt/C
0.1	0.70	1.05
0.5	1.32	2.28
1	1.46	3.40
3	2.80	6.52

Tabla 16.- Relación de cocientes de corrientes de pico para la electrooxidación de glicerol en medio alcalino utilizando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.

La adsorción de las moléculas de glicerol sobre el electrodo es muy importante ya que la reacción de oxidación del glicerol se lleva a cabo por un proceso de adsorción. Existe una ecuación propuesta por Laviron ⁵⁶ que describe la adsorción de especies electroactivas sobre la superficie de un material la cual fue utilizada para la obtención de resultados teóricamente que fueron ajustados a una curva de adsorción experimental (Anexo1) con la finalidad de determinar los parámetros cinéticos relacionados con la reacción de electrooxidación de etanol en medio alcalino como el número de moléculas adsorbidas sobre la superficie del electrodo (Γ_o), el coeficiente de transferencia electrónica (α) y el coeficiente de ancho de pico a media altura (n_α).

$$i = \frac{F^2}{RT} n(1-\alpha)n_\alpha v \Gamma_o \exp \left\{ \frac{(1-\alpha)n_\alpha F}{RT} (E - E_p) \right\} \exp \left\{ -\exp \left\{ \frac{(1-\alpha)n_\alpha F}{RT} (E - E_p) \right\} \right\}$$

La reacción global sugerida anteriormente en el mecanismo de reacción para la electrooxidación de glicerol en medio alcalino, ⁴⁵ presenta ocho electrones transferidos ($OHCH_2 - CHOH - CH_2OH_{disolución} \rightarrow 3CO_{ads} + 8H^+ + 8e^-$) y fue utilizada para realizar los cálculos.

La cantidad de moléculas adsorbidas sobre la superficie del electrocatalizador Cu@Pd/C se muestran en la Fig. 36a, donde es posible observar que al aumentar la concentración de glicerol se presenta un incremento en la cantidad de moléculas adsorbidas en sobre el electrocatalizador Cu@Pd/C, pero este comportamiento se presenta solo hasta la concentración de 1 M ya que a la concentración de 3 M se observa una clara y considerable disminución en la cantidad de moléculas adsorbidas.

Esta disminución en la cantidad de moléculas adsorbidas está relacionada con la adsorción de intermediarios de reacción sobre la superficie del electrocatalizador Cu@Pd/C impidiendo la adsorción de nuevas moléculas de glicerol y a que la corriente es directamente proporcional a la cantidad de moléculas adsorbidas sobre el electrocatalizador Cu@Pd/C. La cantidad de moléculas adsorbidas sobre la superficie del electrocatalizador Cu@Pt/C se muestran en la Fig. 36b; es posible observar que a medida que la concentración de glicerol aumenta, la cantidad de moléculas adsorbidas sobre el electrocatalizador Cu@Pt/C disminuye de manera considerable. Esto comportamiento debido a la adsorción de intermediarios de reacción sobre la superficie del electrocatalizador Cu@Pt/C.

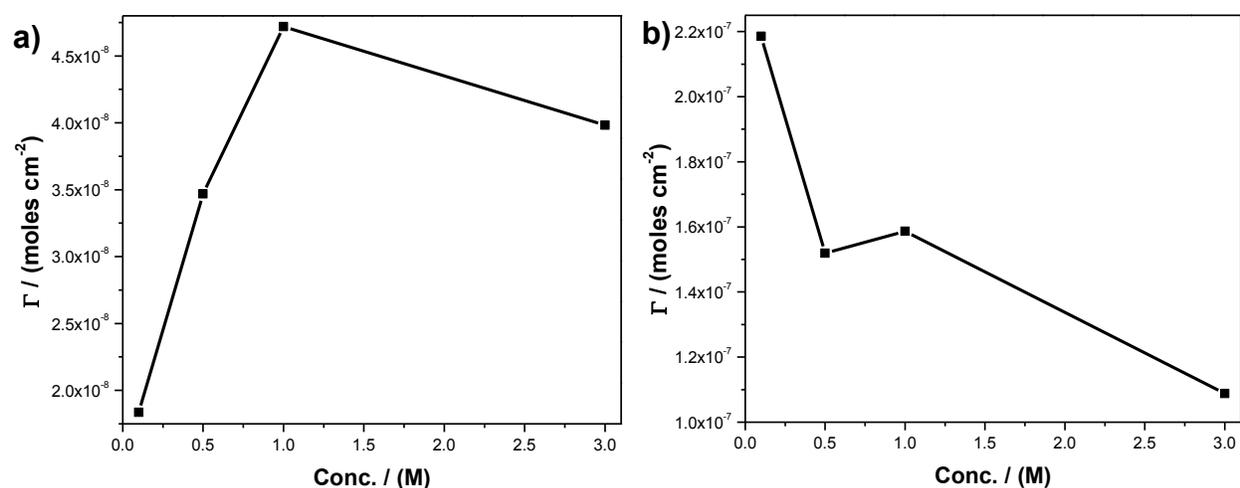


Figura 36.- Número de moléculas adsorbidas para la electrooxidación de glicerol a diferentes concentraciones en KOH 0.3 M para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

Los resultados del coeficiente de transferencia electrónica (α) y el coeficiente de ancho de pico a media altura (n_α) se presentan en la tabla 17 donde el coeficiente de transferencia electrónica presenta un valor prácticamente constante de 0.5 relacionando con una simetría entre productos y reactivos en la reacción dando como resultado que la cinética de transferencia de electrones no sea una etapa controlante. Para el caso del coeficiente de ancho de pico, los resultados de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C muestran una disminución en el valor del coeficiente de ancho de pico al aumentar la concentración obteniendo un ancho de pico muy similar a medida que la concentración aumenta cambiando únicamente la altura del pico. Por lo tanto, la cantidad de carga necesaria para llevar a cabo el proceso de oxidación de etanol y de sus intermediarios de reacción es muy similar en todas las concentraciones

y esto se relaciona con el incremento en la cinética de oxidación de etanol que se mencionó anteriormente.

Conc.(M)	Cu@Pd/C		Cu@Pt/C	
	α	$n\alpha$	α	$n\alpha$
0.1	0.500	0.455	0.500	0.325
0.5	0.500	0.383	0.5	0.211
1	0.500	0.317	0.499	0.184
3	0.5	0.315	0.5	0.181

Tabla 17.- Parámetros cinéticos en la electrooxidación de glicerol para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.

3.2.6 Electrooxidación de alcoholes en presencia de oxígeno

Con la finalidad de corroborar la actividad electrocatalítica de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C hacia la preferencia por las reacciones de oxidación de alcoholes (materiales anódicos) fueron evaluados con experimentos propios para materiales catódicos con la reducción de oxígeno (Fig. 37) y la adición de alcoholes en presencia de oxígeno (Fig. 38 y 39).

En los resultados obtenidos para la reducción, se puede observar claramente (Fig. 37) que los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presentan actividad para la reducción de oxígeno disuelto en el electrolito KOH 0.3 M y a medida que aumenta la velocidad de rotación en cada reducción de oxígeno, es posible observar que la corriente límite para la reducción de oxígeno se incrementa. Éste comportamiento era el esperado ya que a mayor velocidad de rotación se incrementa el oxígeno disponible para ser reducido debido a que la capa de difusión disminuye dando como resultado que la reacción de reducción de oxígeno se vea favorecida y las curvas presentan una clásica forma definida por un proceso controlado por difusión.

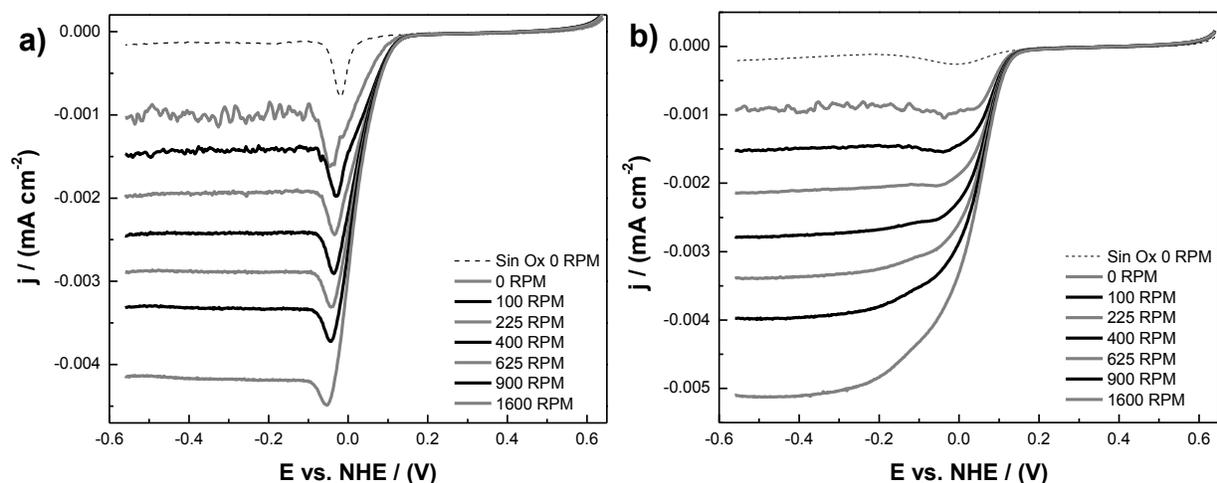


Figura 37.-Reducción de oxígeno para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

Una vez alcanzada la saturación de oxígeno y utilizando la velocidad de rotación en la que se obtiene la mayor corriente límite para la reducción de oxígeno (1600 RPM), se realizaron las adiciones de los alcoholes para determinar si los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C mostraban una preferencia por la electrooxidación de los alcoholes (Fig. 38 y 39). Los resultados muestran claramente que los

electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presenta una afinidad por la electrooxidación de todos los alcoholes a pesar de la presencia de oxígeno en la disolución debido a que a partir de muy bajas concentración (1 mM) se presenta la aparición de picos de oxidación para todos los alcoholes adicionados y a medida que se aumenta la concentración de cada uno de los alcoholes los picos de oxidación incrementan su densidad de corriente haciéndolos más fáciles de observar, dando como resultado que los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presenten una preferencia por las reacciones de oxidación de los alcoholes en lugar de la reacción de reducción del oxígeno disuelto demostrando que los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C funcionan preferentemente para la reacción de oxidación de alcoholes (ósea como materiales anódicos) que para la reacción de reducción de oxígeno.

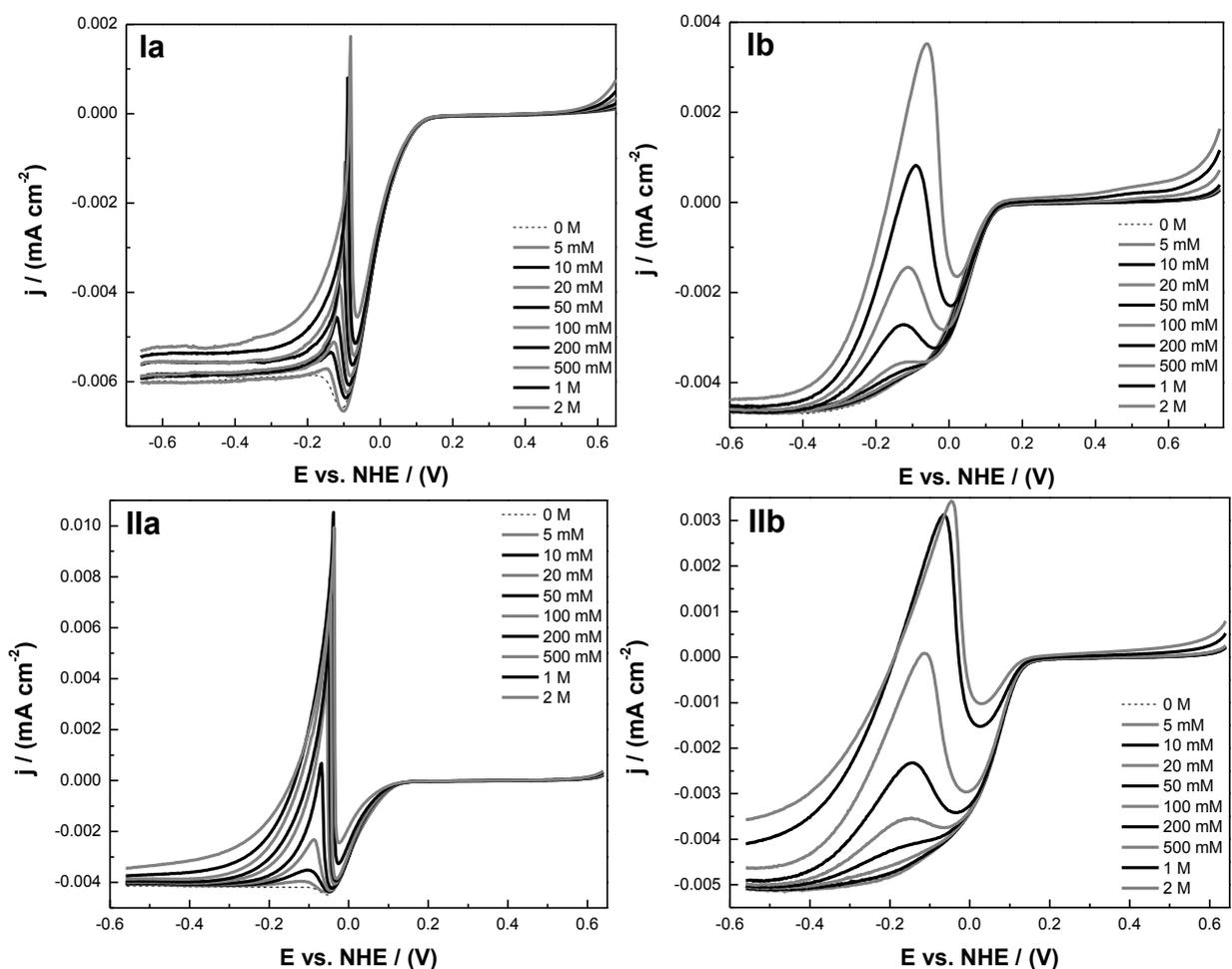


Figura 38.- Tolerancia a la adición de I) metanol y II) etanol para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

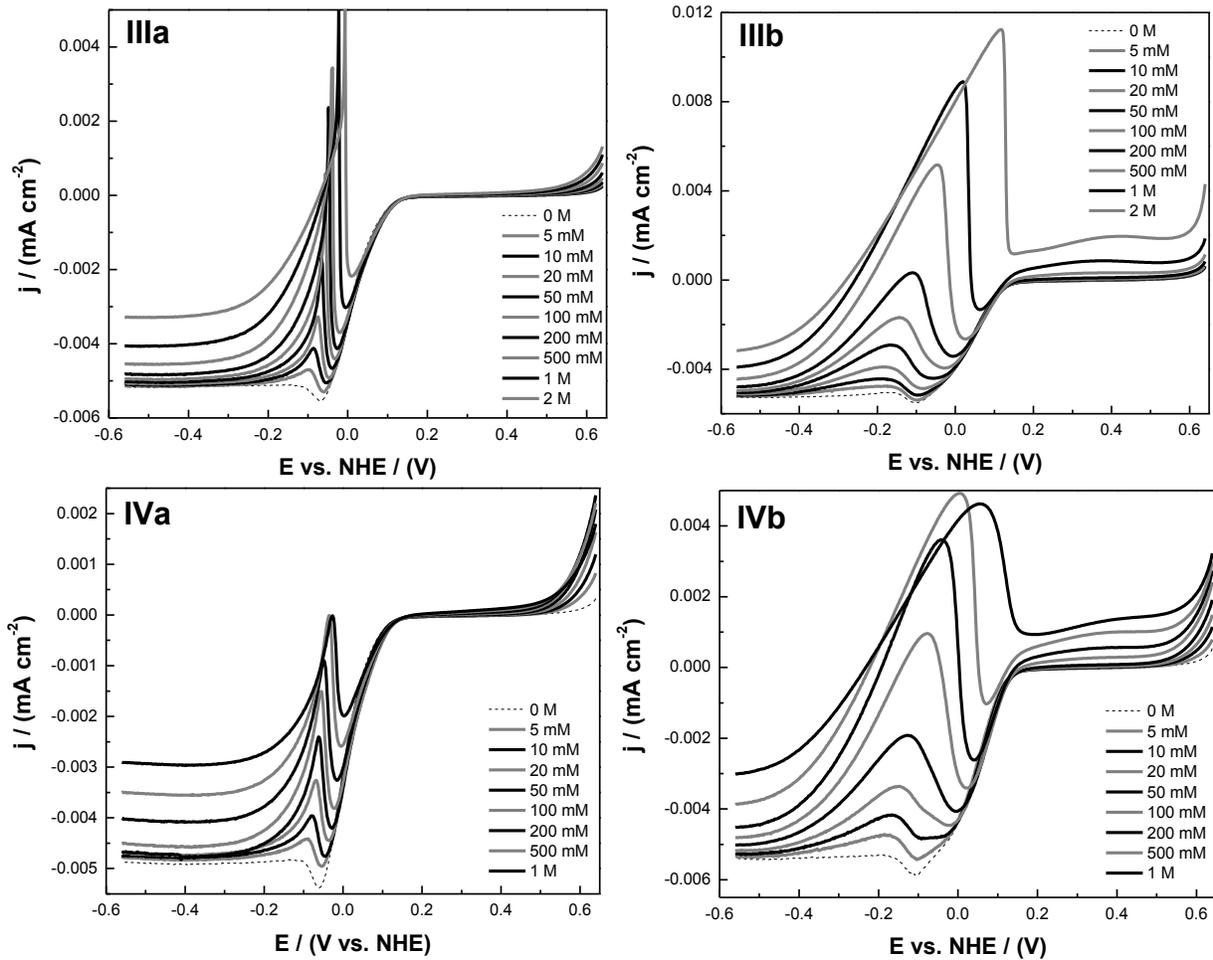


Figura 39.- Tolerancia a la adición de III) etilenglicol y IV) glicerol para los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C.

3.2.7 Pruebas en una celda de combustible nanofluídica sin membrana del tipo air-breathing (AB-MNFC)

La evaluación de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C como materiales anódicos fue realizada en una celda de combustible nanofluídica sin membrana del tipo air-breathing (Fig. 40). La concentración de todos los combustibles y de la mezcla de estos que fue utilizada durante la evaluación de la celda fue de 0.1 M. Esta concentración fue seleccionada para estudiar el efecto de la oxidación del combustible evitando la formación de burbujas de CO dentro de la celda de combustible. Las curvas de polarización obtenidas durante la oxidación de todos los alcoholes en la AB-MNFC no presentan una típica forma de una curva de polarización donde es posible observar zonas de pérdidas por activación, resistencia óhmica y por transporte de masa. La forma de la AB-MNFC presenta una zona de pérdidas por activación debidas al tipo de material utilizado y otra zona donde la caída del potencial se presenta por efecto en conjunto debida a la distancia entre los electrodos (resistencia al transporte iónico) y al transporte de masa ⁵² (concentración del combustible). Los mejores resultados en cuanto a densidad de corriente máxima y densidad de potencia en la AB-MNFC fueron obtenidos cuando fue utilizado etanol como combustible mientras que menor desempeño se obtuvo usando metanol como combustible en ambos electrocatalizadores (Fig. 40a y 40b). Los resultados anteriores pueden ser atribuidos a la alta densidad energética teórica del etanol (8000 Whkg^{-1}) ⁸²⁻⁸⁴ en comparación con las densidades energéticas del metanol (6100 Whkg^{-1}), ^{82, 84} etilenglicol (5300 Whkg^{-1}) ^{82, 84} y glicerol (5000 Whkg^{-1}). ⁸⁴ La idea de utilizar una mezcla de todos los combustibles evaluados surge al obtener una respuesta en oxidación por parte de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C para todos los alcoholes probados como combustibles y para generar el concepto de una celda de combustible que no dependiera de un solo combustible (multi-combustible). Como resultado de la oxidación de la mezcla de combustibles, los valores de densidad de corriente y densidad de potencia máxima en la AB-MNFC presentan mayores valores en comparación con la utilización de metanol como combustible.³¹

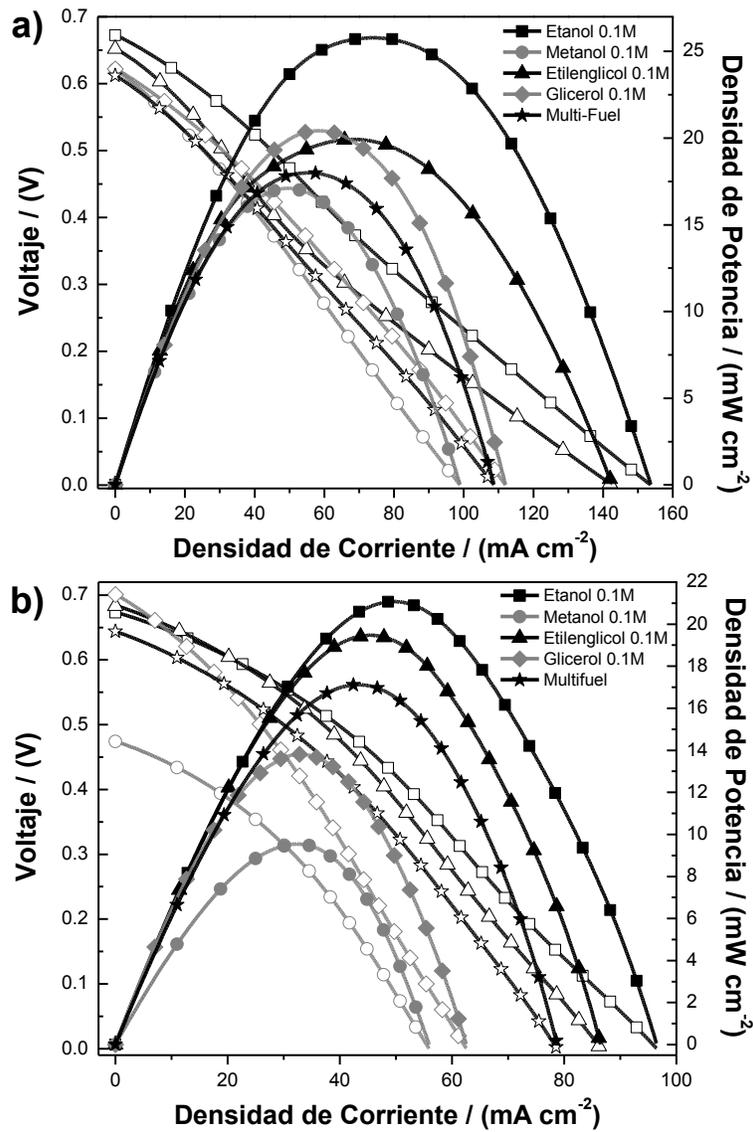


Figura 40.- Curvas de polarización y curvas de densidad de potencia en una AB-MNFC usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C como ánodo.

Los valores obtenidos de voltajes de celda así como las eficiencias en la AB-MNFC son mostrados en la tabla 18. De acuerdo con la eficiencia de voltaje de celda, los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presentan una eficiencia de voltaje de alrededor del 50% en los combustibles utilizados, excepto para el metanol utilizando el electrocatalizador Cu@Pt/C como ánodo. Estos resultados pueden ser mejorados si se aumenta la cantidad de oxígeno que puede llegar al cátodo para reducirse y también si se aumenta la concentración de los combustibles en el ánodo.

Material	Combustible	E_{cel} (V)		ϵ_E
		Teórico	Experimental	
Cu@Pd/C	Metanol	1.21	0.621	0.513
	Etanol	1.15	0.672	0.584
	Etilenglicol	1.22	0.652	0.534
	Glicerol	1.25	0.622	0.498
Cu@Pt/C	Metanol	1.21	0.474	0.392
	Etanol	1.15	0.673	0.585
	Etilenglicol	1.22	0.683	0.560
	Glicerol	1.25	0.700	0.560

Tabla 18.- Voltajes de celda y eficiencias de voltaje para la AB-MNFC utilizando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C como material anódico.

Los valores de voltaje de celda, densidad de corriente máxima y densidad de potencial máxima obtenidos en la AB-MNFC se presentan en la tabla 19 y éstos son comparados con resultados obtenidos de la literatura. Es posible observar que los resultados de los parámetros obtenidos en la AB-MNFC utilizando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C como materiales anódicos son mayores que los reportados en la literatura. El incremento en la densidad de potencia máxima y la densidad de corriente máxima, es el resultado de la mejora de algunos importantes aspectos de la celda de combustible, tal es el caso del uso de una mayor área superficial de los electrodos que están hechos de nanoespuma de carbón, el incremento en la concentración de oxígeno en el cátodo con la incorporación del oxígeno del aire y el mejoramiento de las propiedades electrocatalíticas en el ánodo usando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C core-shell con morfologías en las nanopartículas de barra y semi-esféricas.

Ref.	Ánodo	Combustible	Electrolito	Cátodo	Oxidante	Tipo de celda	OCV (V)	j_{\max} (mA cm ⁻²)	P_{\max} (mA cm ⁻²)
Maya-Cornejo ³¹	Cu@Pd/C	Metanol 0.1 M	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno _{dis}	AB-MNFC	0.621	100	17.1
Maya-Cornejo	Cu@Pt/C	Metanol 0.1 M	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno _{dis}	AB-MNFC	0.474	55.90	9.50
Jayashree ⁵⁰	Pt/Ru	Metanol 1 M	KOH 1 M	Pt	Aire	AB-μFC	1.05	120	17
Maya-Cornejo ³¹	Cu@Pd/C	Etanol 0.1 M	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno _{dis}	AB-MNFC	0.670	153.70	25.75
Maya-Cornejo	Cu@Pt/C	Etanol 0.1 M	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno _{dis}	AB-MNFC	0.673	96.50	21.05
Armenta-González ⁸⁵	PdAg/MWCNT	Etanol 3 M	KOH 1 M	Pt/C	Aire + Oxígeno _{dis}	AB-μFFC	0.950	34	14.5
Maya-Cornejo ³¹	Cu@Pd/C	Etilenglicol 0.1 M	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno _{dis}	AB-MNFC	0.652	142.55	19.95
Maya-Cornejo	Cu@Pt/C	Etilenglicol 0.1 M	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno _{dis}	AB-MNFC	0.683	86.50	19.50
Arjona ⁸⁶	AuPd/polyaniline	Etilenglicol 2 M	KOH 0.3 M	Pt/C	Oxígeno _{dis}	μFC	0.530	6.3	1.6
Maya-Cornejo ³¹	Cu@Pd/C	Glicerol 0.1 M	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno _{dis}	AB-MNFC	0.622	111.95	20.43
Maya-Cornejo	Cu@Pt/C	Glicerol 0.1 M	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno _{dis}	AB-MNFC	0.700	62.57	13.77
Dector ⁸⁷	Pd/MWCNT	Glicerol 0.1 M	KOH 0.3 M	Pt/C	Oxígeno _{dis}	μFC	0.550	5	0.7
Maya-Cornejo ³¹	Cu@Pd/C	Multi-combustible 0.1 M	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno _{dis}	AB-MNFC	0.612	108.67	18.0
Maya-Cornejo	Cu@Pt/C	Multi-combustible 0.1 M	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno _{dis}	AB-MNFC	0.644	78.75	17.17

Tabla 19.- Comparación de los parámetros obtenidos en una AB-MNFC usando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C como ánodo con los resultados reportados en la literatura.

La estabilidad de la AB-MNFC fue probada en flujo continuo para cada combustible individualmente y para la mezcla de combustibles, trabajando la celda de combustible en ciclos a los voltajes a los cuales se obtiene la máxima densidad de potencia y la máxima densidad de corriente. En la figura 41 se muestran los resultados utilizando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C. Los resultados utilizando el electrocatalizador Cu@Pd/C (Fig. 41a) como ánodo muestran los cambios en las densidades de corriente dependiendo de cada combustible; iniciando con el etanol, se observa una alta densidad de corriente. Después, el flujo con el metanol es introducido

a la celda presentando una disminución en la densidad de corriente y cuando el etilenglicol es utilizado como combustible la densidad de corriente se incrementa pero la vuelve a disminuir una vez más cuando el glicerol es introducido en la celda de combustible presentando un bajo desempeño. Una vez completados todos los combustibles de manera individual, el multi-combustible fue suministrado a la celda de combustible presentando un incremento en la densidad de corriente y un mejor desempeño en comparación con el metanol y el glicerol debido a un efecto sinérgico de todos los combustibles. Los resultados cuando es utilizado el electrocatalizador Cu@Pt/C (Fig. 41b) como ánodo muestran que La densidad de corriente para el etanol no presenta una diferencia en los valores obtenidos a partir del voltaje a la potencia máxima y del voltaje a la demanda de corriente máxima, dando un valor mayor en densidad de corriente al valor de voltaje de máxima demanda de energía. Este mismo comportamiento se presenta para el glicerol. Pero cuando el metanol es usado como combustible, la densidad de corriente al voltaje de mayor demanda de corriente es similar a la densidad de corriente al voltaje de la potencia máxima y se esperaría que el valor de densidad de corriente al voltaje de máxima demanda de corriente. Los resultados para el multi-combustible suministrado a la celda de combustible presentando un incremento en la densidad de corriente y un mejor desempeño en comparación con el metanol y el etilenglicol debido a un efecto sinérgico de todos los combustibles. Estos resultados coinciden con el comportamiento tanto en densidad de potencia máxima como el de la densidad de corriente máxima obtenidos de las curvas de polarización en la AB-MNFC para ambos electrocatalizadores.

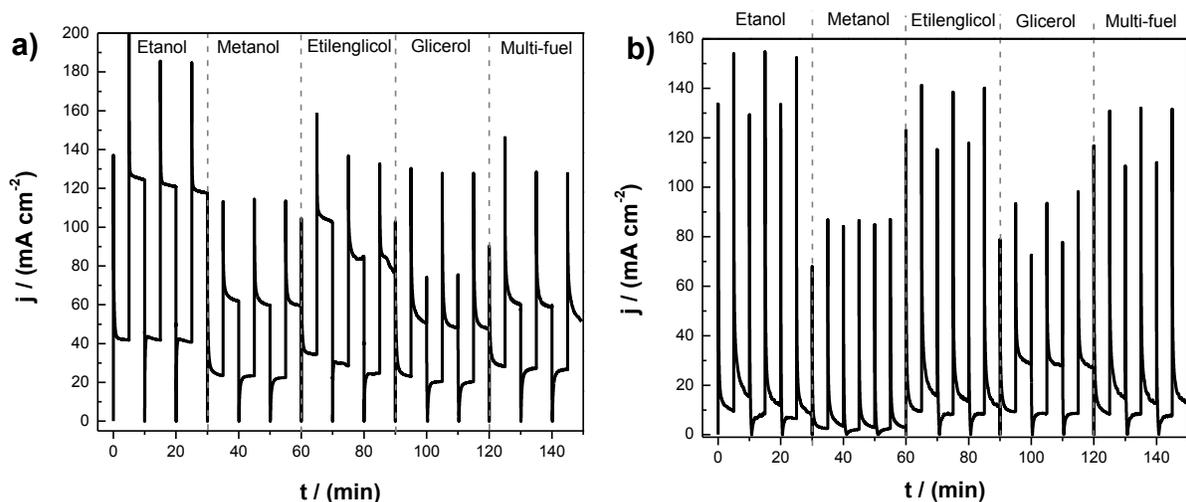


Figura 41.- Curvas de estabilidad en una AB-MNFC usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C como ánodos.

4 Uso de glicerol de desecho proveniente de la producción de biodiesel como combustible en una celda de combustible nanofluídica sin membrana del tipo air-breathing (AB-MNFC)

A partir de la producción de biodiesel se obtiene glicerol como subproducto (glicerol crudo) el cual puede ser utilizado como combustible en una celda de combustible. Durante el desarrollo de éste proyecto surge la inquietud de utilizar el glicerol crudo sin purificar como combustible en la AB-MNFC debido a los buenos resultados obtenidos por parte de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C para la electrooxidación de glicerol grado analítico con la finalidad de obtener opción que ayude al problema del almacenaje de este subproducto.

4.1 Marco actual

El método preferido para la producción de biodiesel industrial es la transesterificación alcalina. Este método utiliza grasa, manteca de cerdo, sebo o aceite vegetal y un catalizador alcalino disuelto en metanol. Diversos subproductos se derivan de los procesos de producción para la obtención de biodiesel. Los principales subproductos son glicerol y biomasa de-enrasada. Se estima que por cada 1 kg de la producción de biodiesel se obtienen 0,1 kg de glicerol crudo (10 wt.%), Mientras que la cantidad precisa de la producción de biomasa puede variar de 1 a 1,5 kg, dependiendo del contenido de aceite.⁸⁸ El residuo resultante es una rica fuente de glicerol crudo, pero debido a la presencia de contaminantes es difícil de usar sin purificarlo.⁸⁹ Una gran proporción de las impurezas en el glicerol crudo consiste de metanol sin reaccionar y jabones formados durante la reacción de transesterificación.⁹⁰ Sólo en Brasil, 2.397.272 m³ de biodiesel fueron producidos en 2010,⁹¹ generando una alta cantidad de glicerol crudo, y en consecuencia, causando nuevos problemas relacionados con su uso final. La solución más común a este problema ha sido utilizarlo para la obtención de calor de la producción de biodiesel.⁹² Sin embargo, una parte significativa aún se encuentra confinada. Nuevas alternativas para el uso del glicerol crudo como materia prima sin refinar son los siguientes: en la industria de la alimentación de productos químicos, la producción de hidrógeno y alimento para animales. Hoy en día, el alimento para animales parece ser la opción económicamente más viable, pero el glicerol crudo debe ser refinado antes de usarlo, lo que todavía implica procesos de purificación costosos.⁹³

Otra opción real para el manejo del glicerol crudo es su uso como combustible en celdas de combustible. Por primera vez el glicerol crudo (sin purificar) fue diluido en KOH (electrolito) para su uso como combustible en una celda de combustible nanofluídica sin membrana del tipo air-breathing⁶⁴

4.2 Metodología para la electrooxidación del glicerol crudo

Para la evaluación del glicerol crudo como combustible se llevaron a cabo pruebas electroquímicas en media celda y posteriormente en una AB-MNFC. La actividad electrocatalítica de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C para la electrooxidación de glicerol crudo en medio alcalino se utilizó una celda de tres electrodos que constaba de un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo y las pruebas electroquímicas (voltamperometrías cíclicas) fueron realizadas en un potenciostato BioLogic VPS. El electrodo de trabajo fue un electrodo de carbón vítreo (BASI[®] MF-2012, 3.0 mm Ø) sobre el cual fue depositada una tinta catalítica, la cual fue preparada mezclando 1 mg de electrocatalizador y 7 µL de Nafion[®] (5% wt. ElectroChem[®]) en 75 µL de alcohol isopropílico. Posteriormente la mezcla fue sonicada durante 10 minutos para su homogeneización. Finalmente fueron tomadas alícuotas de 1 µL para colocarlas en el electrodo de trabajo BASI[®] hasta que toda la superficie de carbón vítreo fuera cubierta por completo. La cantidad de alícuotas fueron de 10. El electrodo de referencia Hg/HgO en una disolución de KOH 1 M fue utilizado debido a que el electrolito soporte fue una disolución de KOH a una concentración de 0.3 M usando como reactivos agua desionizada y pellets de KOH (87%, J. T. Baker[®]) y como contraelectrodo fue usado una barra de grafito. La actividad electrocatalítica de los electrocatalizadores fue evaluada en presencia de glicerol sin purificar obtenido como subproducto del proceso de obtención del biodiesel (glicerol crudo). Este glicerol crudo fue probado a una concentración de 5% Vol usando como electrolito soporte una disolución de KOH 0.3 M y para su comparación fue utilizada una disolución de 5% Vol. de glicerol grado analítico (99.0% Sigma-Aldrich[®]) usando como electrolito soporte una disolución de KOH 0.3 M.⁶⁴

Las voltamperometrías cíclicas para obtener la oxidación del glicerol crudo y del glicerol grado analítico fueron obtenidas a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹ con una ventana electroquímica de 1 y 1.2 V a partir del potencial de circuito abierto para los

electrocatalizadores base Pd y base Pt, respectivamente.⁶⁴ Previo a cada experimento para determinar la electrooxidación del glicerol crudo y del glicerol grado analítico, los materiales fueron limpiados electroquímicamente en el electrolito soporte realizando una voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ y todos los experimentos fueron obtenidos en ausencia de oxígeno ya que las disoluciones fueron burbujeadas con nitrógeno durante 15 minutos.

El glicerol crudo y el glicerol grado analítico fueron utilizados en la AB-MNFC con el siguiente procedimiento: Inicialmente fue alimentado el glicerol grado analítico en la AB-MNFC y el rendimiento de la celda fue probado con pruebas de corriente-voltaje y con pruebas de estabilidad al valor del voltaje donde se presenta el máximo en densidad de potencia y al valor de voltaje donde se presenta máximo de densidad de corriente durante 30 minutos. Posteriormente, fue detenido el flujo de glicerol grado analítico y la disolución que contenía el glicerol crudo fue suministrada a un flujo constante durante 5 minutos antes de iniciar la evaluación de AB-MNFC para asegurar que la AB-MNFC se encontraba completamente libre de glicerol grado analítico. Lo anterior fue realizado para dos arreglos de AB-MNFC, cada uno empleando como ánodos los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C. A continuación en la tabla 20 se presentan las condiciones de operación de la AB-MNFC con los dos diferentes tipos de glicerol utilizados como combustibles⁶⁴

Ánodo	Disolución suministrada al ánodo			Disolución suministrada al cátodo		
	Combustible	Electrolito soporte	Flujo (mL hr ⁻¹)	Oxidante	Electrolito soporte	Flujo (mL hr ⁻¹)
Cu@Pd/C	Glicerol crudo 5% vol.	KOH 0.3M	4	Aire + Oxígeno (ac: sat.)	KOH 0.3M	2
	Glicerol grado analítico 5% vol.	KOH 0.3M	2	Aire + Oxígeno (ac: sat.)	KOH 0.3M	4
Cu@Pt/C	Glicerol crudo 5% vol.	KOH 0.3M	2	Aire + Oxígeno (ac: sat.)	KOH 0.3M	2
	Glicerol grado analítico 5% vol.	KOH 0.3M	2	Aire + Oxígeno (ac: sat.)	KOH 0.3M	4

Tabla 20.- Parámetros de flujo en la AB-MNFC usando glicerol crudo como combustible.

4.3 Resultados y discusión

La electrooxidación de glicerol crudo fue comparada con la electrooxidación de glicerol de grado analítico usando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C. La figura 42a muestra la actividad electrocatalítica de Cu@Pd/C para la electrooxidación de ambas muestras de glicerol. La densidad de corriente de oxidación para el glicerol grado analítico es mayor que la obtenida para el glicerol crudo debido a las impurezas que contiene el glicerol crudo provenientes de la producción de biodiesel. La conclusión obvia es que la actividad electrocatalítica para el electrocatalizador Cu@Pd/C es mayor para la oxidación del glicerol grado analítico. Sin embargo, el potencial de oxidación inicial para el glicerol crudo muestra un desplazamiento hacia valores más negativos (-0.150 V vs NHE) que el potencial de oxidación inicial para el glicerol grado analítico (-0.058 V vs NHE) a pesar de las impurezas que contiene el glicerol crudo. Se observó un comportamiento similar para el electrocatalizador Cu@Pt/C (Fig. 42b).⁶⁴ La densidad de corriente de oxidación fue mayor para el glicerol grado analítico en comparación del glicerol crudo. Pero una vez más, el potencial de oxidación inicial para el glicerol crudo fue más negativo (-0,400 V vs NHE) en comparación con el potencial de oxidación inicial para el glicerol grado analítico (-0,290 V vs NHE) a pesar de las impurezas que contiene el glicerol crudo. Es importante señalar que los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C mostraron una ganancia termodinámica para la electrooxidación del glicerol crudo en comparación con el glicerol grado analítico, lo que indica una alta tolerancia por parte de ambos electrocatalizadores hacia impurezas contenidas en glicerol crudo y la selectividad hacia la electrooxidación del glicerol.⁶⁴

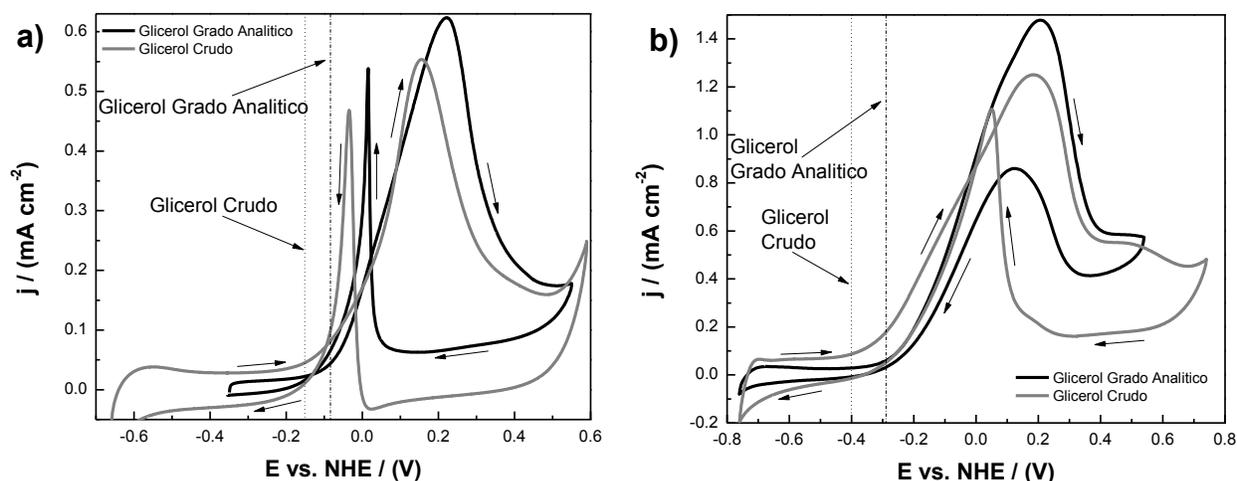


Figura 42.- Electrooxidación de glicerol crudo y glicerol grado analítico utilizando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C como ánodos.

Los voltamperogramas de la Fig. 43 muestran la electrooxidación de glicerol crudo en los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C en comparación con sus homólogos comerciales Pd/C (ETEK) y Pt/C (ETEK), respectivamente. Los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C mostraron un incremento en la densidad de corriente de oxidación en comparación con los electrocatalizadores comerciales Pd/C y de Pt/C, respectivamente, durante la electrooxidación de glicerol crudo. También el potencial de pico de oxidación para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presentó un desplazamiento hacia potenciales negativos. Además, los potenciales de oxidación inicial de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C fueron de -0.150 y -0.400 V vs NHE, respectivamente, mientras que los potenciales de oxidación inicial para los electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C presentaron valores más positivos (0.013 y -0.201 V vs. NHE, respectivamente). Es importante señalar que los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C mostraron una mejora en los potenciales de oxidación inicial de alrededor de 150 y 200 mV más negativos en comparación con sus homólogos comerciales electrocatalizadores Pd/C y Pt/C, respectivamente. El desplazamiento de los potenciales hacia valores más negativos se relaciona con la mejora de las propiedades electrónicas de los electrocatalizadores sintetizados base-Pd y base-Pt con la adición de Cu.^{29, 31} Los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presentan una alta tolerancia al envenenamiento al oxidar el glicerol crudo a pesar de las impurezas que contiene y de acuerdo a los resultados se obtiene una mejora en la

cinética y termodinámica de la electrooxidación de glicerol crudo en comparación con los electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C.

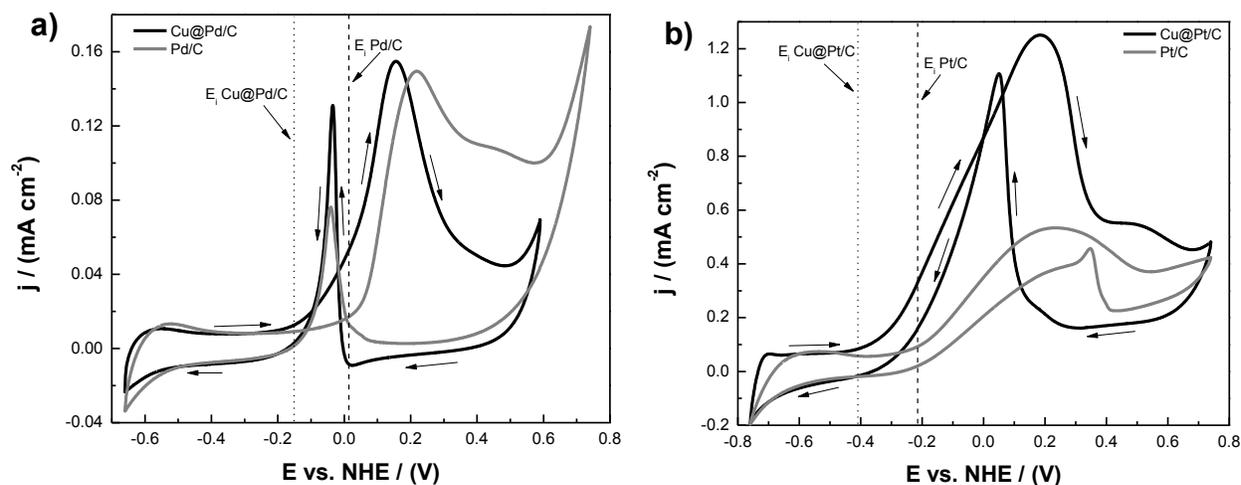


Figura 43.- Electrooxidación de glicerol crudo utilizando electrocatalizadores a) base-Pd y b) base-Pt como ánodos.

El rendimiento de una AB-MNFC fue evaluado utilizando a los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C como ánodos para el electrooxidación de glicerol grado analítico y el glicerol crudo. La figura 44a muestra los resultados obtenidos a partir de las curvas de polarización y las curvas de densidad de potencia para el electrocatalizador Cu@Pd/C utilizando glicerol crudo y glicerol grado analítico como combustibles. El potencial a circuito abierto (OCV) obtenido fue de 0.7 y 0.72 V, y la densidad de potencia fue de 17.6 y 17.4 mW cm^{-2} para el glicerol crudo y glicerol grado analítico, respectivamente. Además, la densidad de corriente obtenida en la AB-MNFC fue de 96.5 y 97.0 mA cm^{-2} para el glicerol crudo y glicerol grado analítico, respectivamente. Cuando en la AB-MNFC fue utilizado el glicerol crudo como combustible presentó una mayor densidad de potencia y densidad de corriente en comparación con los resultados obtenidos con el glicerol grado analítico.

La AB-MNFC también fue evaluada con el electrocatalizador Cu@Pt/C como ánodo, obteniendo de igual manera curvas de polarización y curvas de densidad de potencia para la electrooxidación de glicerol crudo y grado analítica (Fig. 44b). El potencial de circuito abierto (OCV) que se obtuvo fue de 0.75 y 0.79 V, y la densidad de potencia fue de 21.8 y 23.0 mW cm^{-2} para el glicerol crudo y el glicerol grado analítico, respectivamente. Con respecto a la densidad de corriente de la AB-MNFC, el valor obtenido cuando se usa el glicerol crudo como combustible fue ligeramente mayor que

cuando es usado el glicerol grado analítico como combustible y cabe resaltar que los resultados de las curvas de polarización y la densidad de potencia utilizando el electrocatalizador Cu@Pt/C como ánodo fueron similares para la electrooxidación de ambos tipos de glicerol. La electrooxidación de glicerol crudo utilizando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C como ánodos en un AB-MNFC se llevó a cabo sin limitaciones debido a que presentan una alta tolerancia a las impurezas contenidas en el combustible dando como resultado una gran selectividad para la electrooxidación de glicerol contenido en el glicerol crudo ya que los resultados obtenidos entre el glicerol grado analítico y el glicerol crudo fueron prácticamente los mismos.⁶⁴

Las curvas de polarización y las curvas de densidad de potencia de la figura 44c comparan los resultados obtenidos en la AB-MNFC para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C durante la electrooxidación de glicerol crudo. Es posible observar que el potencial de circuito abierto (OCV) para el electrocatalizador Cu@Pt/C presenta un valor más alto que el electrocatalizador Cu@Pd/C, pero la diferencia entre ellos es sólo el 0.05 V, y de igual manera el valor de densidad de potencia del electrocatalizador Cu@Pt/C fue más alto de (21.8 mW cm^{-2}) en comparación con el valor obtenido con el electrocatalizador Cu@Pd/C (17.6 mW cm^{-2}). Es importante resaltar que los resultados no presentan una diferencia significativa entre ellos y que ambos electrocatalizadores presentan una buen rendimiento para la electrooxidación del glicerol crudo.⁶⁴

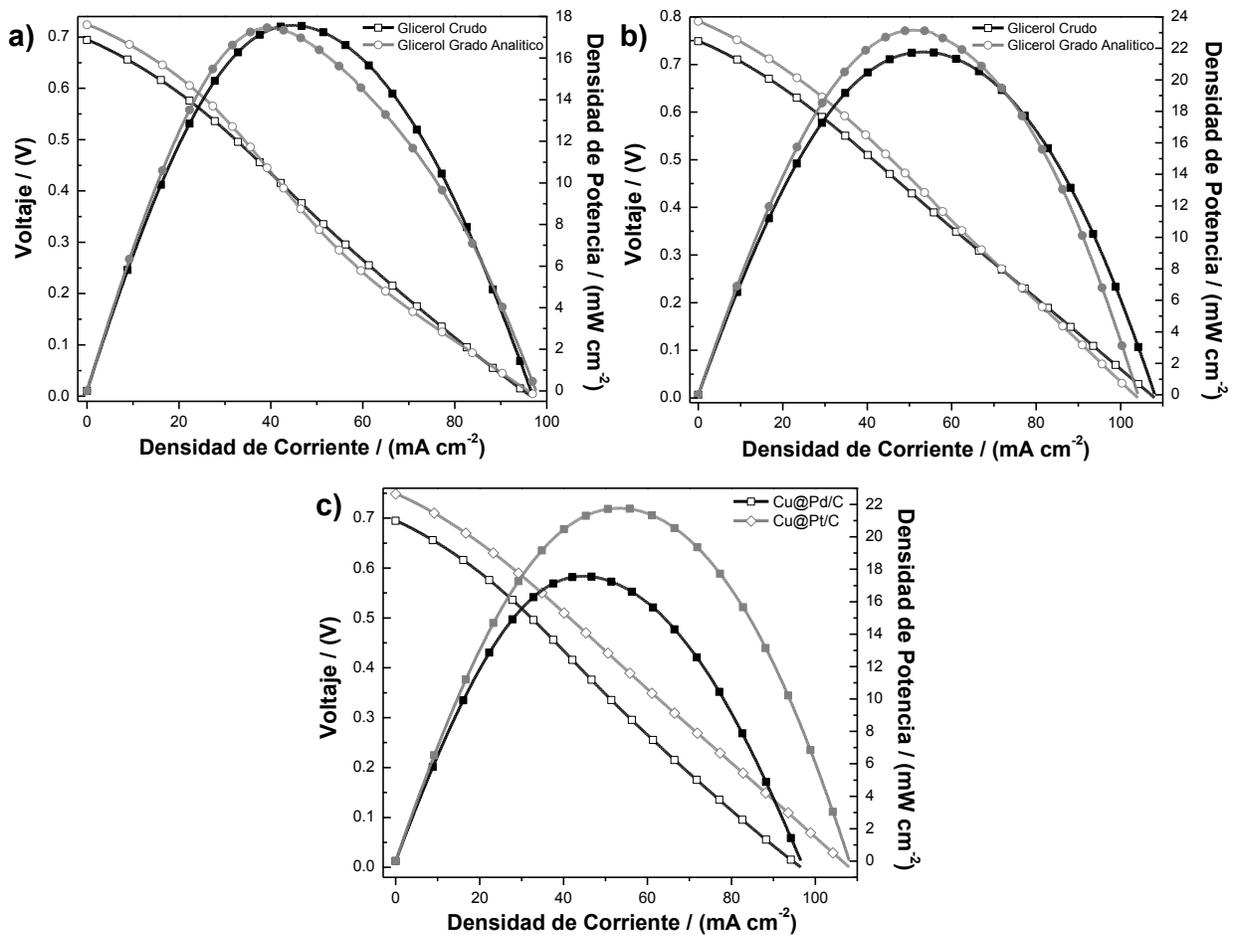


Figura 44.- Curvas de polarización y curvas de densidad de potencia en una AB-MNFC usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C b)Cu@Pt/C como ánodos y c) una comparación entre ellos para la electrooxidación de glicerol crudo.

Ánodo	Combustible	Electrolito	Cátodo	Oxidante	Tipo de celda	OCV (V)	j_{\max} (mA cm ⁻²)	P_{\max} (mW cm ⁻²)
Cu@Pd/C	Glicerol 0.1 M ³¹	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno (aq: sat.)	AB-MNFC	0.622	111.95	20.43
	Glicerol Grado Analítico 5%vol ⁶⁴	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno (aq: sat.)	AB-MNFC	0.724	97.62	17.41
	Glicerol Crudo 5%vol ⁶⁴	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno (aq: sat.)	AB-MNFC	0.695	96.54	17.56
Cu@Pt/C	Glicerol 0.1 M	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno (aq: sat.)	AB-NFC	0.700	62.57	13.77
	Glicerol Grado Analítico 5%vol ⁶⁴	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno (aq: sat.)	AB-MNFC	0.791	104.10	23.16
	Glicerol Crudo 5%vol ⁶⁴	KOH 0.3 M	Pt/C	Aire + Oxígeno (aq: sat.)	AB-MNFC	0.749	108.03	21.77

Tabla 21.- Comparación de los parámetros obtenidos en una AB-MNFC usando glicerol como combustible.

Por último, la estabilidad AB-MNFC fue evaluada en un flujo continuo (Fig. 45). Los resultados fueron obtenidos a partir del voltaje de máxima densidad de potencia y del voltaje de máxima densidad de corriente que fueron 0.35 y 0.01 V para el electrocatalizador Cu@Pd/C y 0.37 a 0.01 V que corresponden al electrocatalizador Cu@Pt/C. La densidad de corriente para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C fue constante y exhibió valores similares cuando la AB-MNFC funcionaba al voltaje de la densidad de corriente máxima (46.66 y 50 mA cm⁻², respectivamente) y cuando a la AB-MNFC fue puesta en operación al voltaje de la densidad de potencia máxima los resultados fueron 10.9 y 19.66 mA cm⁻² para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C, respectivamente. Estos valores eran de esperarse ya que la máxima densidad de potencia en la AB-MNFC se obtiene cuando el glicerol crudo es oxidado por el electrocatalizador Cu@Pt/C. La recuperación de la AB-MNFC cuando el funcionamiento cambia entre los valores de voltaje utilizados es muy rápida debido a que la densidad de corriente se mantiene constante para cada valor de voltaje utilizando después de 30 minutos.⁶⁴

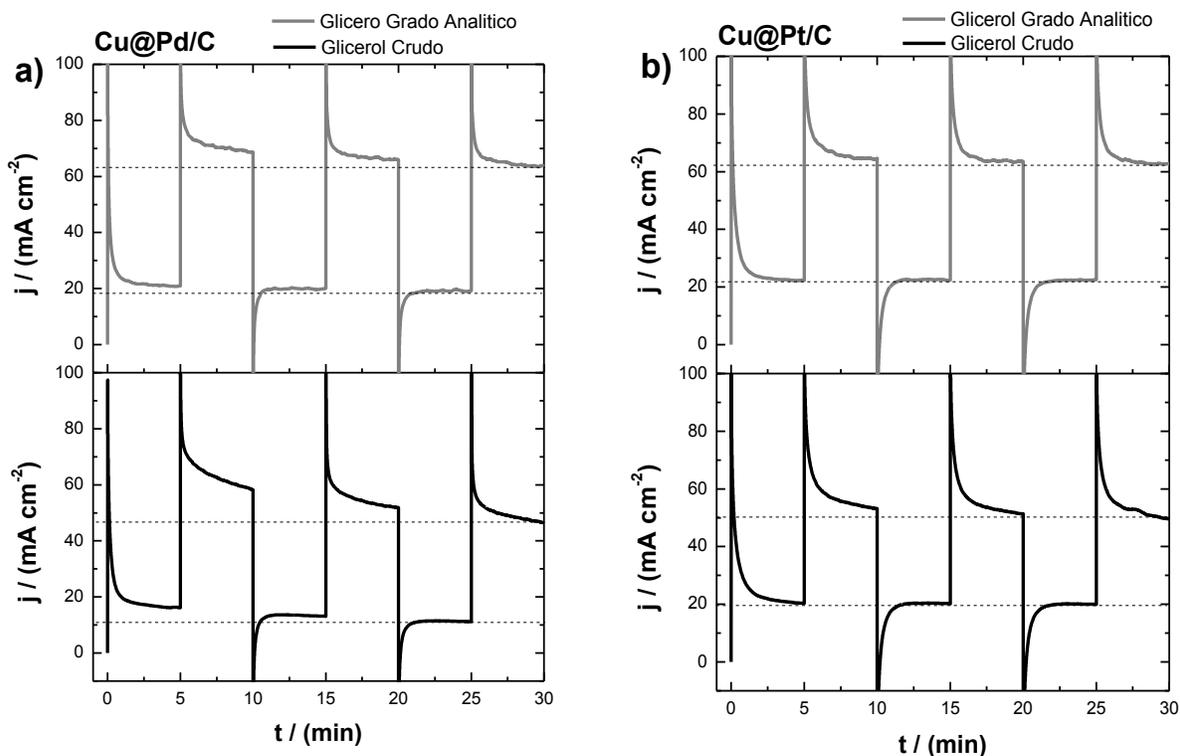


Figura 45.- Curvas de estabilidad en una AB-MNFC usando los electrocatalizadores a) Cu@Pd/C y b) Cu@Pt/C como ánodos para la electrooxidación de glicerol crudo.

5 Conclusiones

5.1 Caracterización de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C

La estructura tipo core-shell en los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C fue corroborada con los patrones de difracción que presentan un desplazamiento de los picos en los difractogramas relacionado con el cambio en los parámetros de red proveniente del crecimiento del shell (Pd o Pt) a partir de la estructura cristalina del core (Cu). Además, las micrografías de TEM y los análisis químicos sobre las partículas presentes en los electrocatalizadores muestran la estructura tipo core-shell debido a los cambios en intensidad de señal en las micrografías correspondientes a la diferencia en cantidad de elementos y a la cantidad de Pd y Pt en la superficie de las partículas.

El método de síntesis propuesto es reproducible debido a que se obtienen partículas de tamaño nanométrico con dimensiones constantes y la composición química son homogéneos en los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C.

Con el análisis termogravimétrico (TGA) y la composición química en porcentaje en masa (XRF) fue posible determinar que la estructura tipo core-shell en los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presentan una disminución del 40% en la cantidad de paladio y platino, reflejando una disminución en el costo de fabricación.

La disminución en la cantidad de Pt y Pd en los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C no afecta la actividad electrocatalítica debido a que el desplazamiento de los potenciales de inicio de reacción y potenciales de pico hacia valores más negativos, así como el incremento en la densidad de corriente de oxidación representan una ganancia termodinámica y una ganancia cinética en la electrooxidación de alcoholes.

La electrooxidación de los alcoholes utilizados en los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C posiblemente llegue hasta la etapa de obtención de CO debido a que el segundo pico de oxidación en todos los voltamperogramas está relacionado con la desorción de CO de la superficie de los electrodos.

La oxidación de los alcoholes en los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C se lleva a cabo por un proceso de adsorción y esto se demuestra cuando al aumentar la concentración de los alcoholes la densidad de corriente disminuye debido a que la cantidad de moléculas de alcohol adsorbidas en la superficie de los electrodos disminuye por un efecto en el bloqueo de sitios activos por parte de los intermediarios de reacción adsorbidos en la superficie de los electrocatalizadores, recordando que la corriente de oxidación es directamente proporcional al número de moléculas adsorbidas en la superficie del electrodo.

En general, los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presentan un bajo efecto de envenenamiento por intermediarios adsorbidos en comparación con los electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C, respectivamente. Aunque las disminuciones en densidad de corriente de oxidación son más marcadas en los electrocatalizadores base Pt a altas concentraciones de alcoholes debido a la adsorción de los intermediarios de reacción producidos durante la electrooxidación de los alcoholes.

Con la electrooxidación de los alcoholes en presencia de oxígeno se comprobó que los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presenta una preferencia por las reacciones de oxidación corroborando su uso como materiales anódicos.

Utilizando una novedosa celda de combustible nanofluídica sin membrana el tipo air-breathing (AB-MNFC) los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pd/C fueron evaluados como materiales anódicos obteniendo valores en densidad de corriente máxima y densidad de potencia máxima mayores que los reportados en la literatura hasta el momento utilizando como combustibles metanol, etanol, etilenglicol y glicerol. Además, con una mezcla de todos los alcoholes como combustible, la AB-MNFC logró funcionar e inclusive presentó mejores resultados en densidad de corriente y densidad de potencia en comparación con metanol, dando como resultado una no dependencia de los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C al uso de un combustible en particular.

El mejor electrocatalizador tipo core-shell sintetizado es el Cu@Pd/C debido a que presenta las más altas densidades de corriente y las más altas densidades de potencia en la celda de combustible nanofluídica sin membrana el tipo air-breathing (AB-MNFC).

5.2 Electrooxidación de glicerol crudo

Los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presentan una alta tolerancia a las impurezas contenidas en el glicerol crudo y por lo tanto una alta selectividad hacia la electrooxidación de glicerol debido a que los potenciales de inicio de oxidación para los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C presenta un desplazamiento hacia potenciales negativos de alrededor de 150 y 200 mV, respectivamente, en comparación con los electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C. De igual manera, los potenciales de oxidación presentan un desplazamiento hacia valores más negativos. Además, los valores de densidad de corriente de oxidación son mayores en los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C en comparación con los electrocatalizadores comerciales Pd/C y Pt/C.

El glicerol crudo y el glicerol grado analítico fueron evaluados como combustibles en una celda de combustible nanofluídica sin membrana el tipo air-breathing (AB-MNFC) utilizando a los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C como ánodos corroborando los electrocatalizadores presentan una alta tolerancia a las impurezas contenidas en el glicerol crudo (sin purificar) y por lo tanto presenta una alta selectividad hacia la electrooxidación de glicerol debido a que los resultados en densidad de potencia y en densidad de corriente utilizando los dos tipos de glicerol son similares.

Con los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Cu@Pt/C en una AB-MNFC y el uso del glicerol crudo como combustible se da un paso importante para eliminar el problema del almacenamiento de los desechos obtenidos durante la producción de biodiesel utilizándolos como combustible para la generación de energía eléctrica.

6 Bibliografía

1. E. V. Spinacé, A. O. Neto and M. Linardi, *J. Power Sources*, 2004, **129**, 121–126.
2. L. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming, *Fuel Cells*, 2001, **1**, 5-39.
3. W. J. Zhou, W. Z. Li, S. Q. Song, Z. H. Zhou, L. H. Jiang, G. Q. Sun, Q. Xin, K. Poulianitis, S. Kontou and P. Tsiakaras, *J. Power Sources*, 2004, **131**, 217–223.
4. E. Ribadeneira and B. A. Hoyos, *J. Power Sources*, 2008, **180**, 238–242.
5. Z.-B. Wang, G.-P. Yin, J. Zhang, Y.-C. Sun and P.-F. Shi, *J. Power Sources*, 2006, **160**, 37–43.
6. P. Tsiakaras, *J. Power Sources*, 2007, **171**, 107–112.
7. M. K. Jeon and P. J. McGinn, *J. Power Sources*, 2009, **188**, 427–432.
8. L. Jiang, G. Sun and X. Zhao, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 2371–2376.
9. Z. He, J. Chen, D. Liu, H. Zhou and Y. Kuang, *Diam. Relat. Mater.*, 2004, **13**, 1764–1770.
10. G. Álvarez, F. Alcaide, O. Miguel., P. L. Cabot, M. V. Martínez-Huerta and J. L. G. Fierro, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 9370–9377.
11. M. Watanabe and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, **60**, 267–273.
12. F. Hu, C. Chen, Z. Wang, G. Wei and P. K. Shen, *Electrochem Commun*, 2006, **52**, 1087–1091.
13. M. Nie, H. Tang, Z. Wei, S. P. Jiang and P. K. Shen, *Electrochem Commun*, 2007, **9**, 2375–2379.
14. Y. Pan, F. Zhang, K. Wu, Z. Lu, Y. Chen, Y. Zhou, Y. Tang and T. Lu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 2993–3000.
15. M. Yin, Q. Li, J. O. Jensen, Y. Huang, L. N. Cleemann, N. J. Bjerrum and W. Xing, *J. Power Sources*, 2012, **219**, 106–111.
16. Z. Zhang, L. Xin, K. Sun and W. Li, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 12686–12697.
17. Y. Zhao, X. Yang, J. Tian, F. Wang and L. Zhan, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **35**, 3249–3257.
18. A. Lavacchi, H. Miller and F. Vizza, eds., *Nanotechnology in Electrocatalysis for Energy*, Springer, 2013.
19. E. J. Lim, H. J. Kim and W. B. Kim, *Catal. Commun.*, 2012, **25**, 74-77.
20. C. Xu, L. Cheng, P. Shen and Y. Liu, *Electrochem. Commun.*, 2007, **9**, 997-1001.

21. X. W. Zhou, Y. L. Gan, Z. X. Dai and R. H. Zhang, *J. Electroanal. Chem.*, 2012, **685**, 97-102.
22. Y. Bai, R. Long, C. Wang, M. Gong, Y. Li, H. Huang, H. Xu, Z. Li, M. Deng and Y. Xiong, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 4228-4235.
23. C. Li, Y. Su, X. Lv, Y. Zuo, X. Yang and Y. Wang, *Sensor Actuat B-Chem*, 2012, **171-172**, 1192-1198.
24. R. Wang, H. Wang, B. Wei, W. Wang and Z. Lei, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 10081-10086.
25. V. Celorrio, M. G. Montes de Oca, D. Plana, R. Moliner, D. J. Fermín and M. J. Lázaro, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 7152-7160.
26. H. Erikson, A. Sarapuu, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón and J. M. Feliu, *Electrochim. Acta*, 2012, **59**, 329-335.
27. N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, F. M. Cuevas-Muñiz, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 15727-15733.
28. W. Zhou and J. Y. Lee, *Electrochem. Commun.*, 2007, **9**, 1725-1729.
29. J. Ledesma-García, J. Maya-Cornejo, N. Arjona, S. Rivas, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar and L. G. Arriaga, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, F1439-F1444.
30. N. V. Long, M. Ohtaki, T. D. Hien, J. Randy and M. Nogami, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 9133-9143.
31. J. Maya-Cornejo, E. Ortiz-Ortega, L. Álvarez-Contreras, N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 2536--2539.
32. A. Sarkar and A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 4725–4732.
33. H. Wang, R. Wang, H. Li, Q. Wang, J. Kang and Z. Lei, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 839-848.
34. H. Gao, S. Liao, J. Zeng, Y. Xie and D. Dang, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 2024–2030.
35. C. Hu, X. Zhai, Y. Zhao, K. Bian, J. Zhang, L. Qu, H. Zhang and H. Luo, *Nanoscale*, 2014, **6**, 2768–2775.
36. S. Hu, L. Scudiero and S. Ha, *Electrochim. Acta*, 2012, **83**, 354-358.
37. S. Hu, L. Scudiero and S. Ha, *Electrochem. Commun.*, 2014, **38**, 107-109.
38. W. D. Kang, Y. C. Wei, C. W. Liu and K. W. Wang, *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**, 162-165.

39. J. Maya-Cornejo, N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Procedia Chem.*, 2014, **12**, 19-26.
40. C. Xu, A. Liu, H. Qiu and Y. Liu, *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**, 766-769.
41. C. Z. Xu, Y. Wang, L. Xu, L. Bian, X. Ma, H. Ding, Y., *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 3110-3116.
42. D. Yang, J. Carpena-Núñez, L. F. Fonseca, A. Biaggi-Labiosa and G. W. Hunter, *Scientific Reports*, 2014, **4**, 1-5.
43. T. Bligaard and J. K. Nørskov, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 5512-5516.
44. R. Awasthi and R. N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 2103–2110.
45. H. R. Corti and E. R. Gonzalez, eds., *Direct Alcohol Fuel Cell: Materials, Performance, Durability and Applications*, Springer, 2014.
46. E. K. Tuseeva, A. A. Mikhailova, O. A. Khazova, V. A. Grinberg and K. D. Kourtakis, *Russ. J. Electrochem.*, 2005, **41**, 1316-1324.
47. N. Lia, Q. Zhoua, X. Li, W. Chua, J. Adkinsc and J. Zhenga, *Sensor Actuat B-Chem*, 2014, **196**, 314-320.
48. M. R. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, H. S. Ghaziaskar, M.-A. Poirier and C. Xu, *Fuel*, 2014, **128**, 113-119.
49. S. A. M. Shaegh, N.-T. Nguyen and S. H. Chan, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 5675-5694.
50. R. S. Jayashree, D. Egas, J. S. Spendelow, D. Natarajan, L. J. Markoski and P. J. A. Kenis, *Electrochem Solid St*, 2006, **9**, A252-A256.
51. K. S. Salloum, J. R. Hayes, C. A. Friesen and J. D. Posner, *J. Power Sources*, 2008, **180**, 243-252.
52. R. S. Jayashree, L. Gancs, E. R. Choba, A. Primak, D. Natarajan, L. J. Markoski and P. J. A. Kenis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16758-16759.
53. E. Kjeang, R. Michel, D. A. Harrington, N. Djilali and D. Sinton, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 4000-4006.
54. J. W. Lee, J. K. Hong and E. Kjeang, *Electrochim. Acta*, 2012, **83**, 430–438.
55. J. W. Lee and E. Kjeang, *J. Power Sources*, 2013, **242**, 472-477.
56. E. Laviron, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1974, **52**, 355-393.
57. E. Ortiz-Ortega, M.-A. Goulet, J. W. Lee., M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, E. Kjeang, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Lab Chip*, 2014, **14**, 4596–4598.
58. Y. Suo and I. M. Hsing, *Electrochim. Acta*, 2009, **55**, 210-217.

59. T. Teranishi and M. Miyake, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 594-600.
60. G. Gao, G. Yang, M. Xu, C. Wang, C. Xu and H. Li, *J. Power Sources*, 2007, **173**, 178–182.
61. Y. Mu, H. Liang, J. Hu, L. Jiang and L. Wan, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 22212-22216.
62. L. Yong, Y. Hao, L. Xiyang and M. Liqun, *Mater Lett*, 2013, **105**, 287–289.
63. F. Li, Y. Guo, M. Chen, H. Qiu, X. Sun, W. Wang, Y. Liu and J. Gao, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 14242-14249.
64. J. Maya-Cornejo, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, L. Álvarez-Contreras, F. J. Rodríguez Valadez, M. P. Gurrola, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Fuel*, 2016, **ID: JFUE-D-16-00764**.
65. R. Lamber, S. Wetjen and N. I. Jaeger, *Physical Review B*, 1995, **51**, 10968-10971.
66. Y.-I. Lee and Y.-H. Choa, *J. Mater. Chem. A*, 2012, **22**, 12517-12522.
67. B. Singh, E. Dempsey, C. Dickinson and F. Laffirb, *Analyst*, 2012, **1387**, 1639–1648.
68. M. E. Straumanis and L. S. Yu, *Acta Cryst.*, 1969, **25**, 676.
69. V. Radmilovic, H. A. Gasteiger and P. N. Ross-Jr, *J. Catal.*, 1995, **154**, 98-106.
70. I. Corazzari, R. Nistico, F. Turci, M. G. Faga, F. Franzoso, S. Tabasso and G. Magnacca, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2015, **112**, 1-9.
71. X. Qu, A. Wirsén and A.-C. Albertsson, *Polymer*, 2000, **41**, 4841–4847.
72. E. Lorençon, R. G. Lacerda, L. O. Ladeira, R. R. Resende, A. S. Ferlauto, U. Schuchardt and R. M. Lago, *J Therm Anal Calorim*, 2011, **105**, 953–959.
73. K. Wlodarski, W. Sawicki, A. Kozyra and L. Tajber, *Eur J Pharm Biopharm*, 2015, **96**, 237–246.
74. K. Jiang and W. B. Cai, *Appl. Catal. B.*, 2014, **147**, 185-192.
75. Z. Y. Shih, C. W. Wang, G. Xu and H. T. Chang, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 4773-4778.
76. T. Chierchie, C. Mayer and W. J. Lorenz, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, **135**, 211-220.
77. S. Trasatti and O. A. Petrii, *Pure & Appl. Chem.*, 1991, **63**, 711-734.
78. W. Ju, R. Valiollahi, R. Ojani, O. Schneider and U. Stimming, *Electrocatalysis*, 2016, **7**, 149–158.

79. W. Sugimoto, K. Aoyama, T. Kawaguchi, Y. Murakami and Y. Takasu, *Electroanal. Chem.*, 2005, **576**, 215–221.
80. Y. Wang, X. Wang and C. M. Li, *Appl. Catal. B*, 2010, **99**, 229–234.
81. P. Divya and S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 13605–13611.
82. U. B. Demirci, *J. Power Sources*, 2007, **169**, 239–246.
83. N. Fujiwara, Z. Siroma, S. Yamazaki, T. Ioroi, H. Senoh and K. Yasuda, *J. Power Sources*, 2008, **185**, 621–626.
84. M. Simoes, S. Baranton and C. Coutanceau, *Appl. Catal. B*, 2010, **93**, 354–362.
85. A. J. Armenta-González, R. Carrera-Cerritos, A. Moreno-Zuria, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García, F. M. Cuevas-Muñiz and L. G. Arriaga, *Fuel*, 2016, **167**, 240–247.
86. N. Arjona, A. Palacios, A. Moreno-Zuria, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Chem. Comm*, 2014, **50**, 8151.
87. A. Dector, F. M. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, L. A. Godínez, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 12617-12622.
88. K. T. Lee, S. Lim, Y. L. Pang, H. C. Ong and W. T. Chong, *Prog Energy Combust*, 2014, **45**, 54-78.
89. R. Ruhel, S. Aggarwal and B. Choudhury, *Green Chem.*, 2011, **13**, 3492–3498.
90. R. W. M. Pott, C. J. Howe and J. S. Dennis, *Bioresource Technol.*, 2014, **152**, 464-4670.
91. A. B. Leoneti, V. Aragão-Leoneti and S. V. W. Borges de Oliveira, *Renew. Energy*, 2012, **45**, 138-145.
92. C. A. G. Quispe, C. J. R. Coronado and J. A. Carvalho Jr, *Renew. Sust. Energy Rev*, 2013, **27**, 475-493.
93. J. M. Marchetti, V. U. Miguel and A. F. Errazu, *Fuel Process. Technol.*, 2008, **89**, 740-748.

Anexo 1

Voltametría cíclica para la oxidación de alcoholes

Voltamperogramas para la electrooxidación de metanol

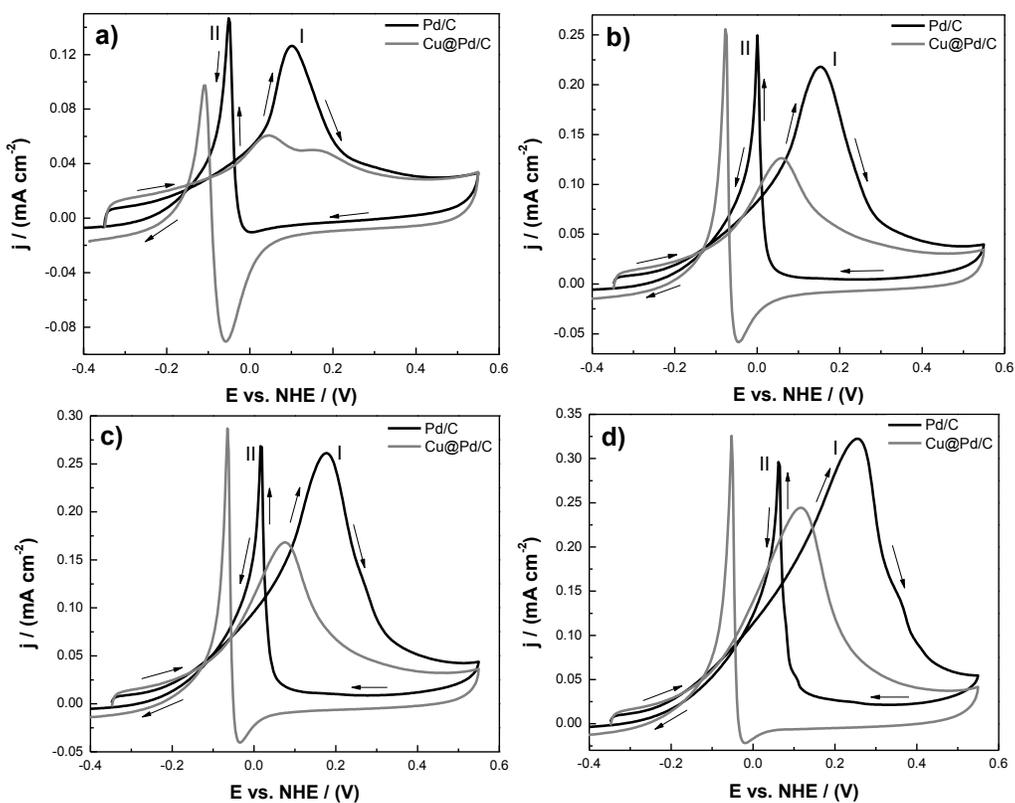


Figura 46.- Electrooxidación de metanol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Pd/C.

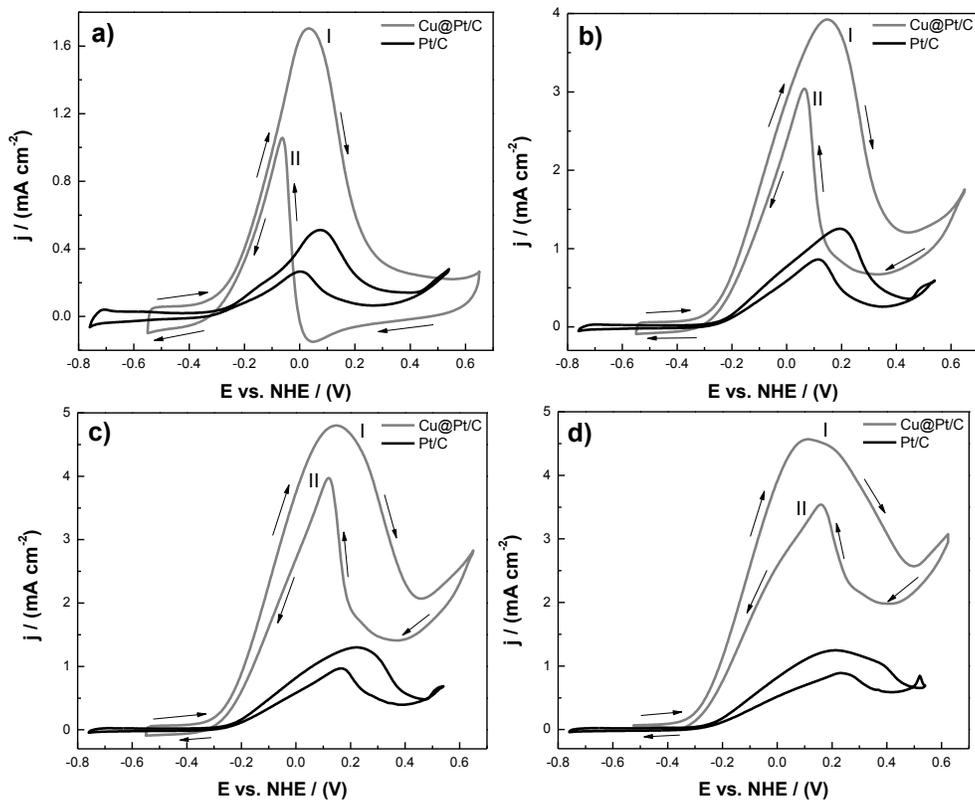


Figura 47.- Electrooxidación de metanol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Pt/C.

Voltamperogramas para la electrooxidación de etanol

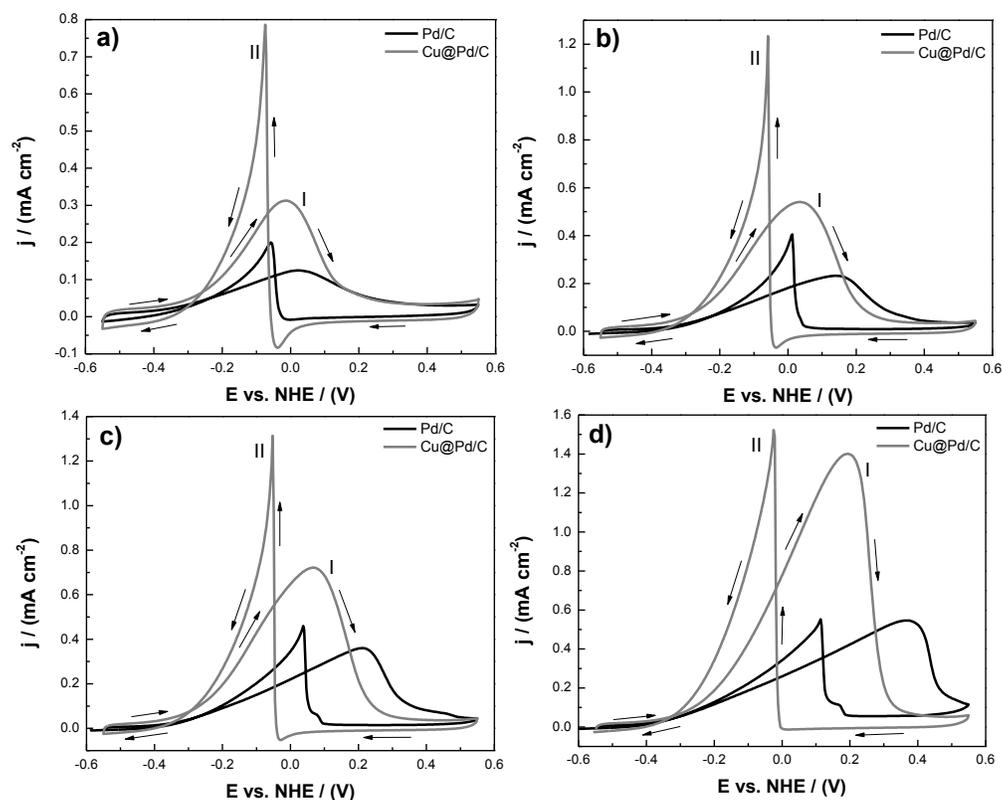


Figura 48.- Electrooxidación de etanol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Pd/C.

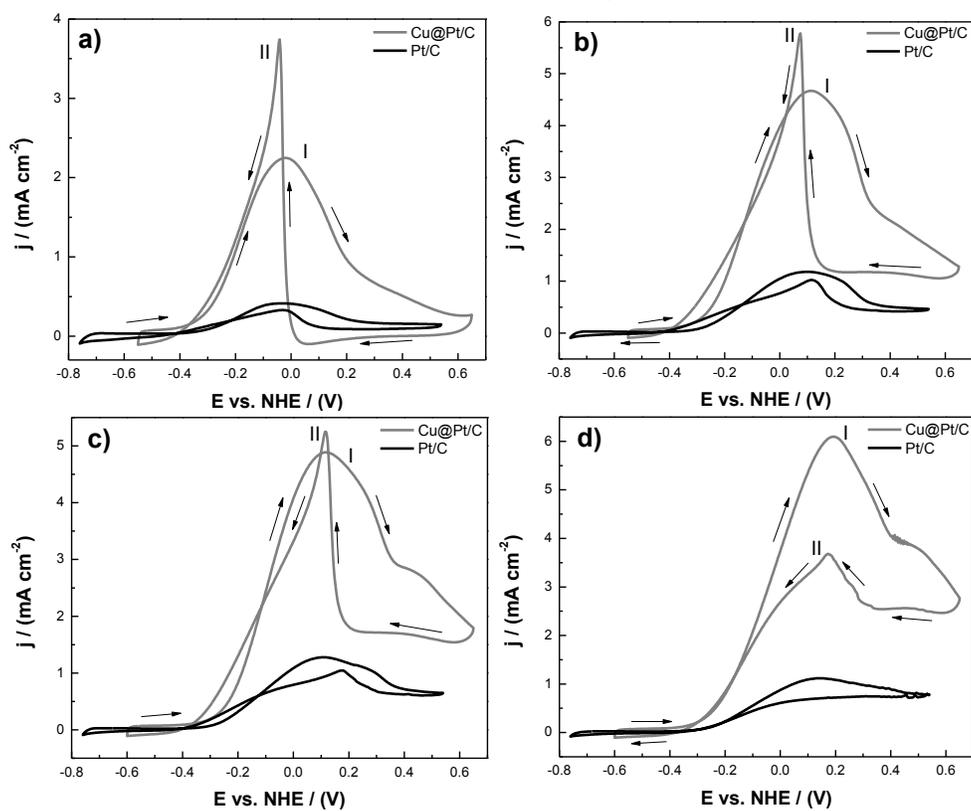


Figura 49.- Electrooxidación de etanol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Pt/C.

Voltamperogramas para la electrooxidación de etilenglicol

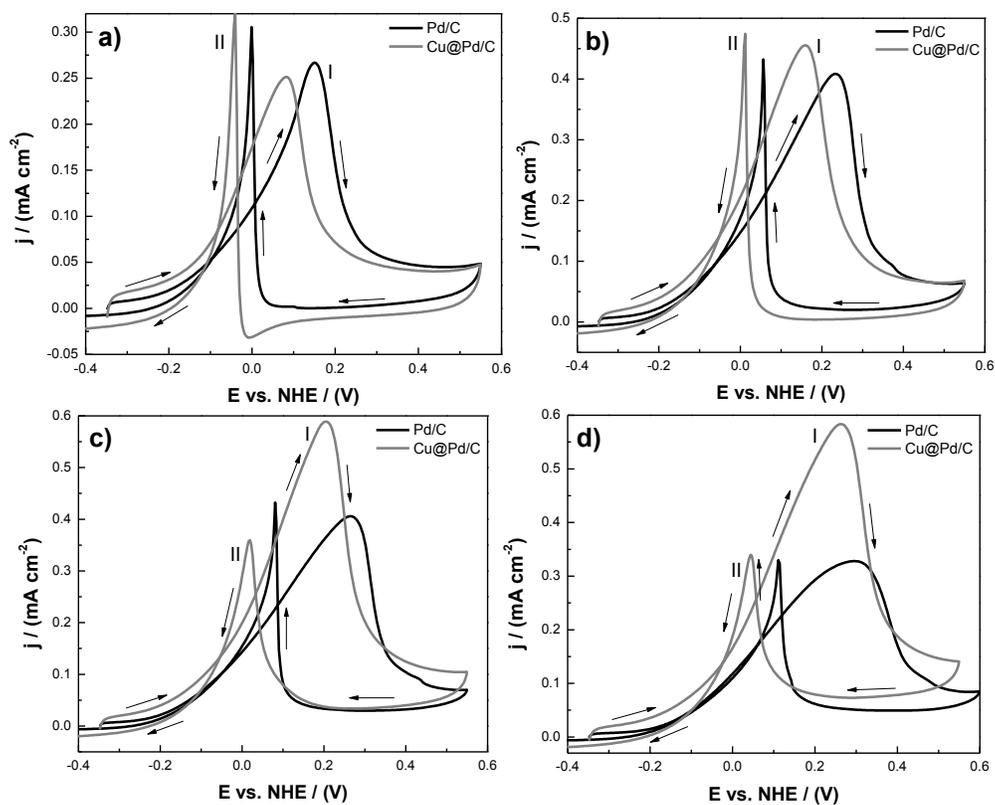


Figura 50.- Electrooxidación de etilenglicol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Pd/C.

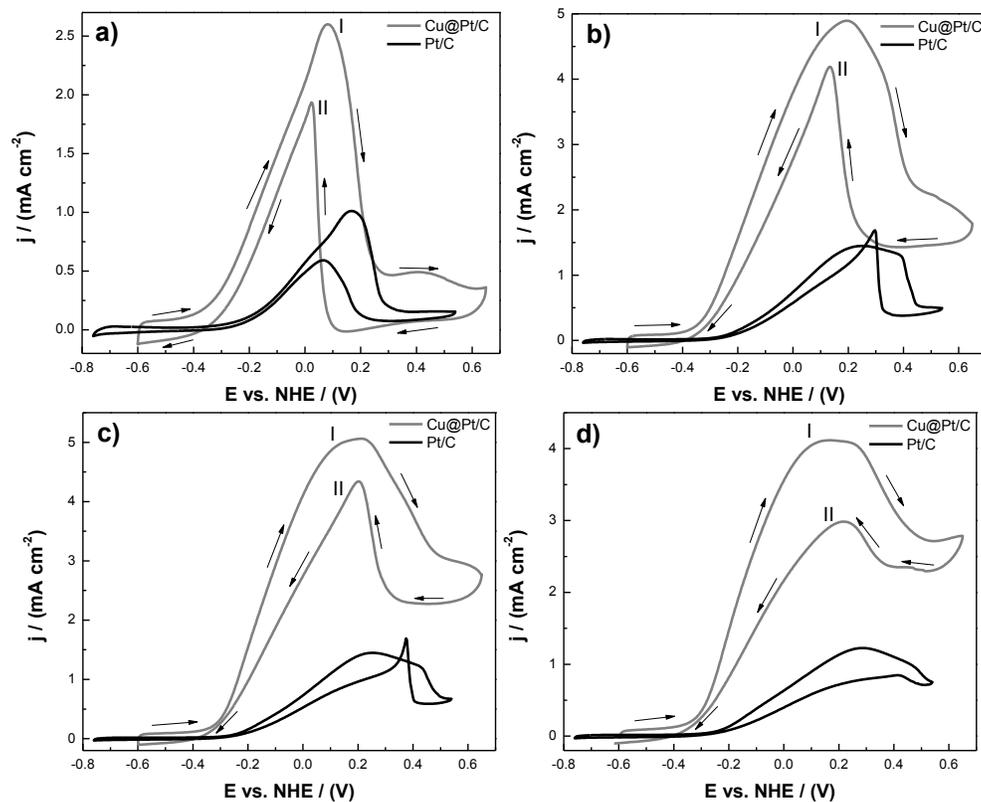


Figura 51.- Electrooxidación de etilenglicol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Pt/C.

Voltamperogramas para la electrooxidación de glicerol

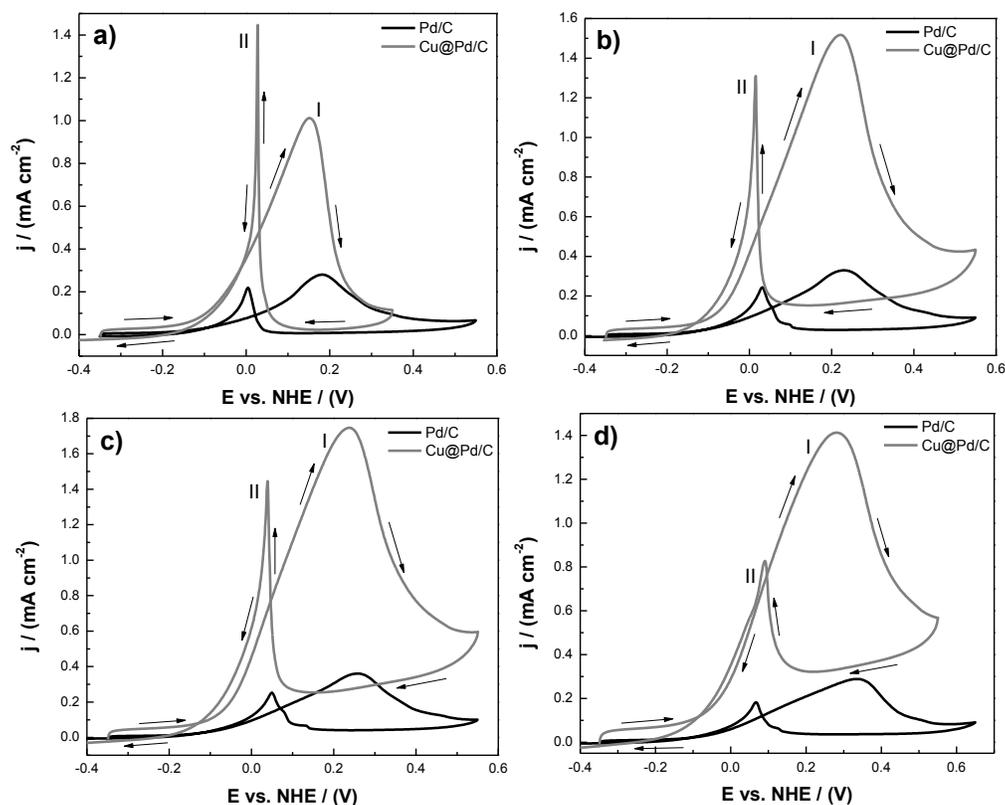


Figura 52.- Electrooxidación de glicerol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pd/C y Pd/C.

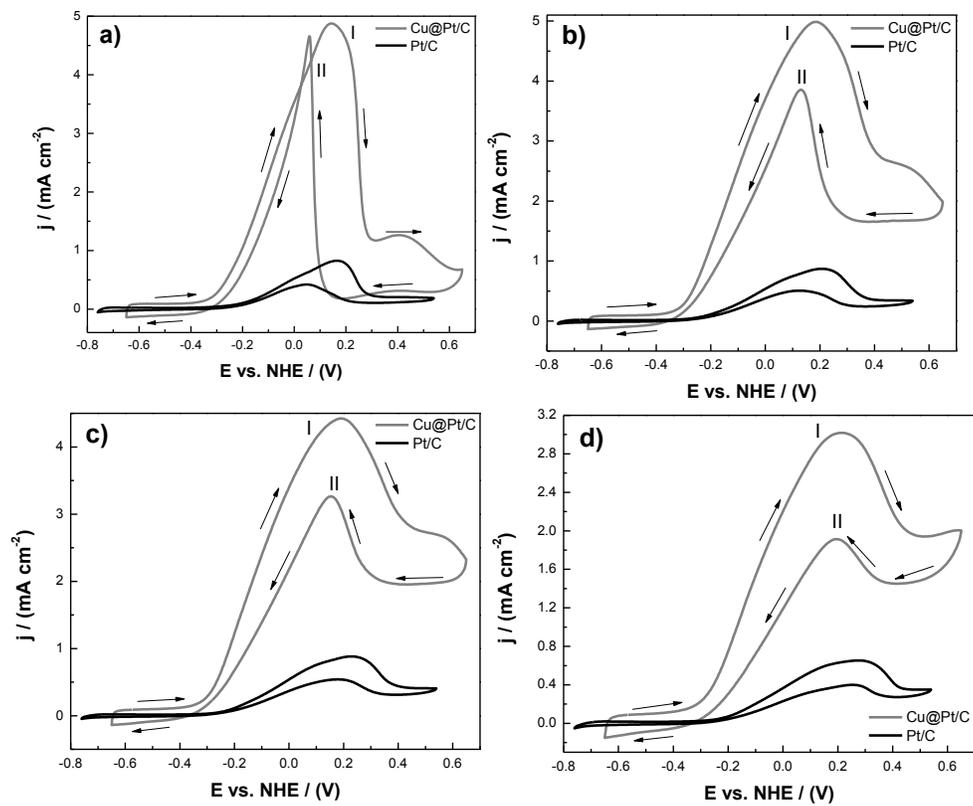


Figura 53.- Electrooxidación de glicerol para las concentraciones a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M y d) 3 M en KOH 0.3 M usando los electrocatalizadores Cu@Pt/C y Pt/C.

Anexo 2

Parámetros cinéticos

Parámetros cinéticos del electrocatalizador Cu@Pd/C

Metanol

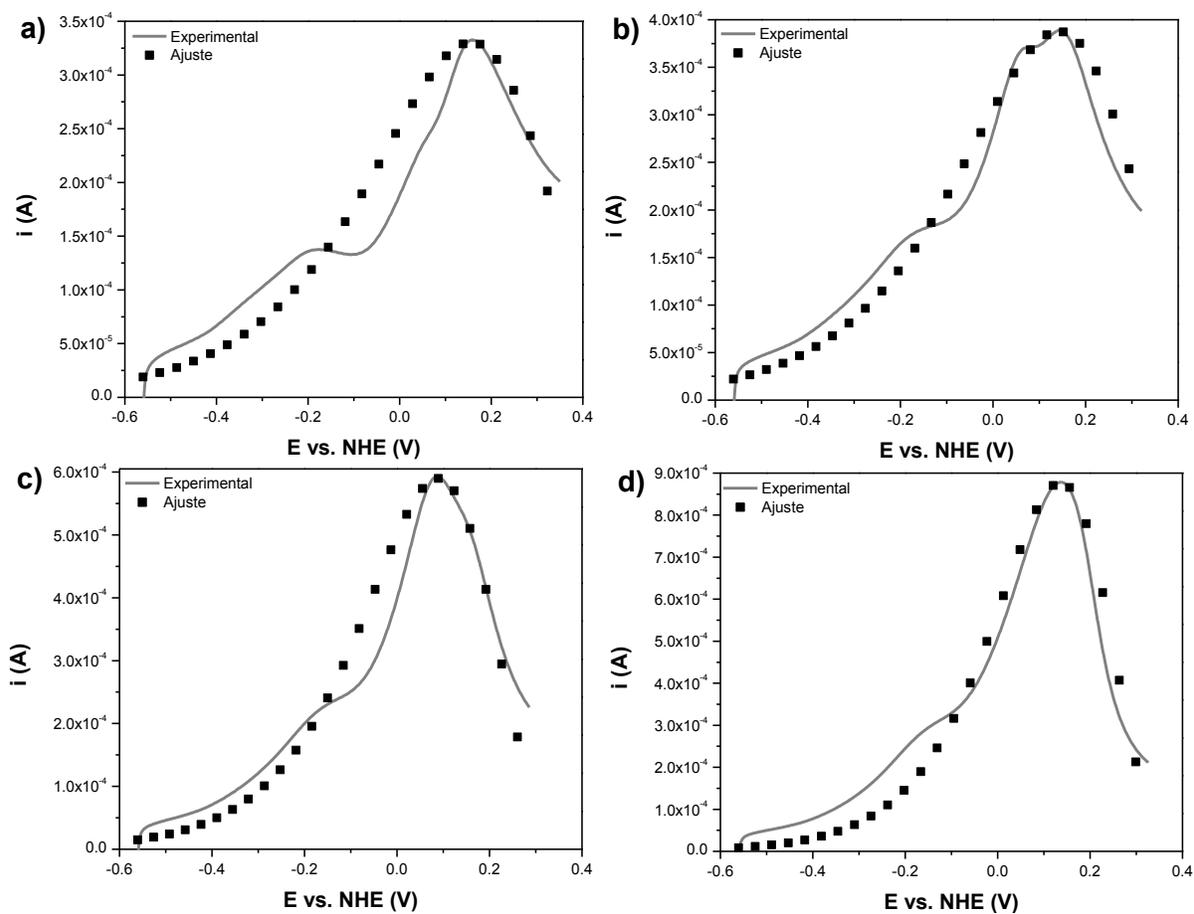


Figura 54.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de metanol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.

Vel. Barrido (mV s ⁻¹)	Concentración (M)	α	$n\alpha$	R^2
25	0.1	0.5001	0.275	0.9140
	0.5	0.5	0.281	0.9635
	1	0.5001	0.369	0.9483
	3	0.5	0.415	0.9549

Tabla 22.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de metanol para el electrocatalizador Cu@Pd/C.

Etanol

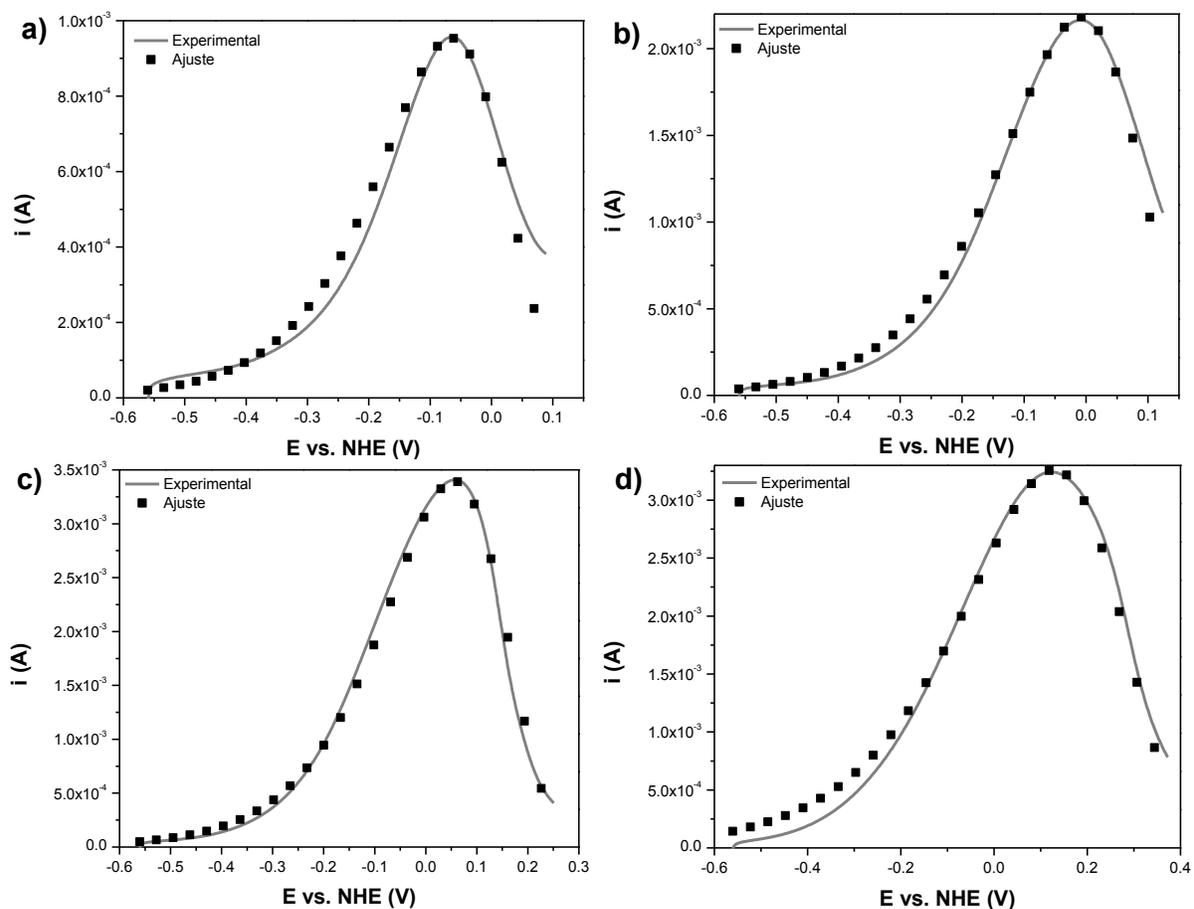


Figura 55.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de etanol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.

Vel. Barrido (mV s ⁻¹)	Concentración (M)	α	$n\alpha$	R ²
25	0.1	0.5000	0.5000	0.9639
	0.5	0.5000	0.4694	0.9881
	1	0.5000	0.4366	0.9938
	3	0.4999	0.3057	0.9895

Tabla 23.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de etanol para el electrocatalizador Cu@Pd/C.

Etilenglicol

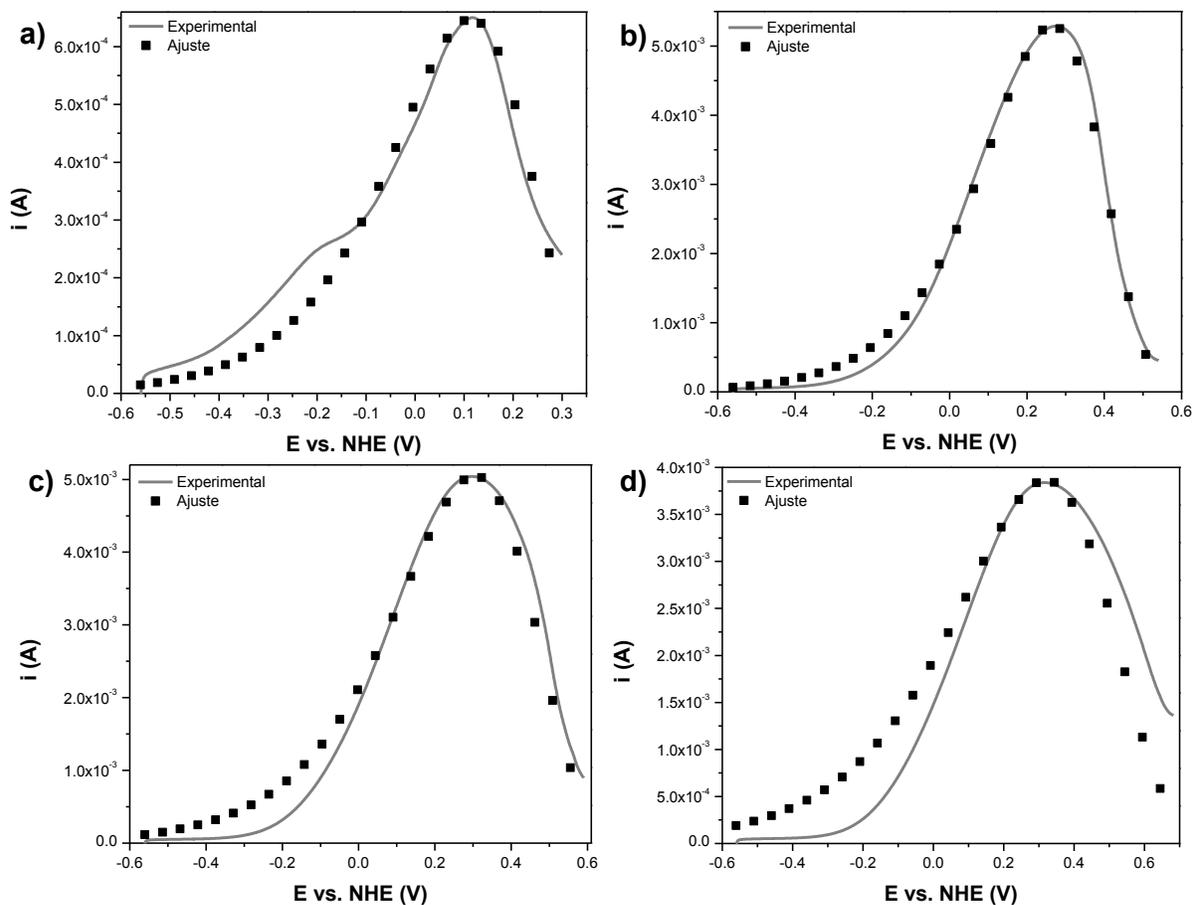


Figura 56.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de etilenglicol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.

Vel. Barrido (mV s ⁻¹)	Concentración (M)	α	$n\alpha$	R ²
25	0.1	0.5002	0.3642	0.9568
	0.5	0.5	0.3356	0.9939
	1	0.4999	0.2821	0.9759
	3	0.4999	0.2329	0.8783

Tabla 24.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de etilenglicol para el electrocatalizador Cu@Pd/C.

Glicerol

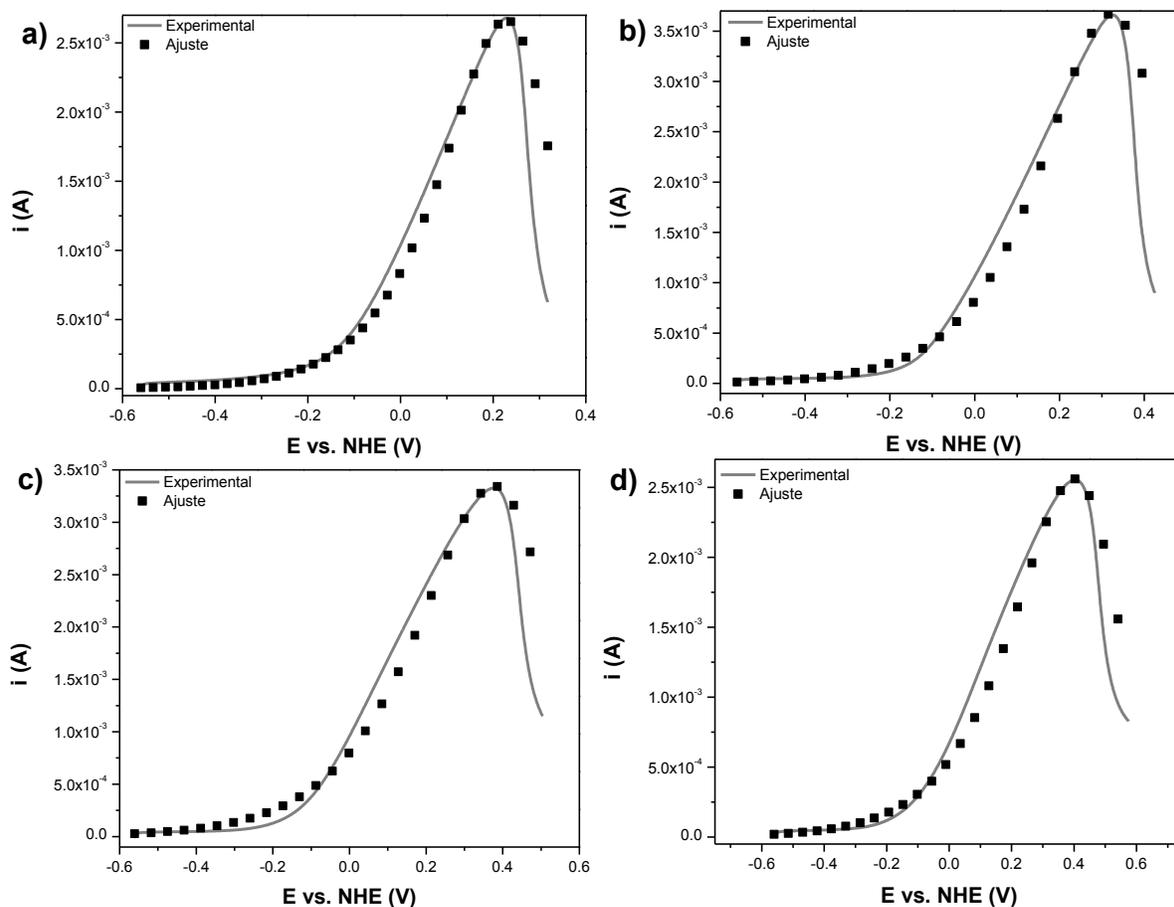


Figura 57.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de glicerol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.

Vel. Barrido (mV s^{-1})	Concentración (M)	α	$N\alpha$	R^2
25	0.1	0.5	0.4545	0.9245
	0.5	0.5	0.3829	0.9204
	1	0.5	0.3171	0.9369
	3	0.5	0.3146	0.9448

Tabla 25.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de glicerol para el electrocatalizador Cu@Pd/C.

Parámetros cinéticos para el electrocatalizador Cu@Pt/C

Metanol

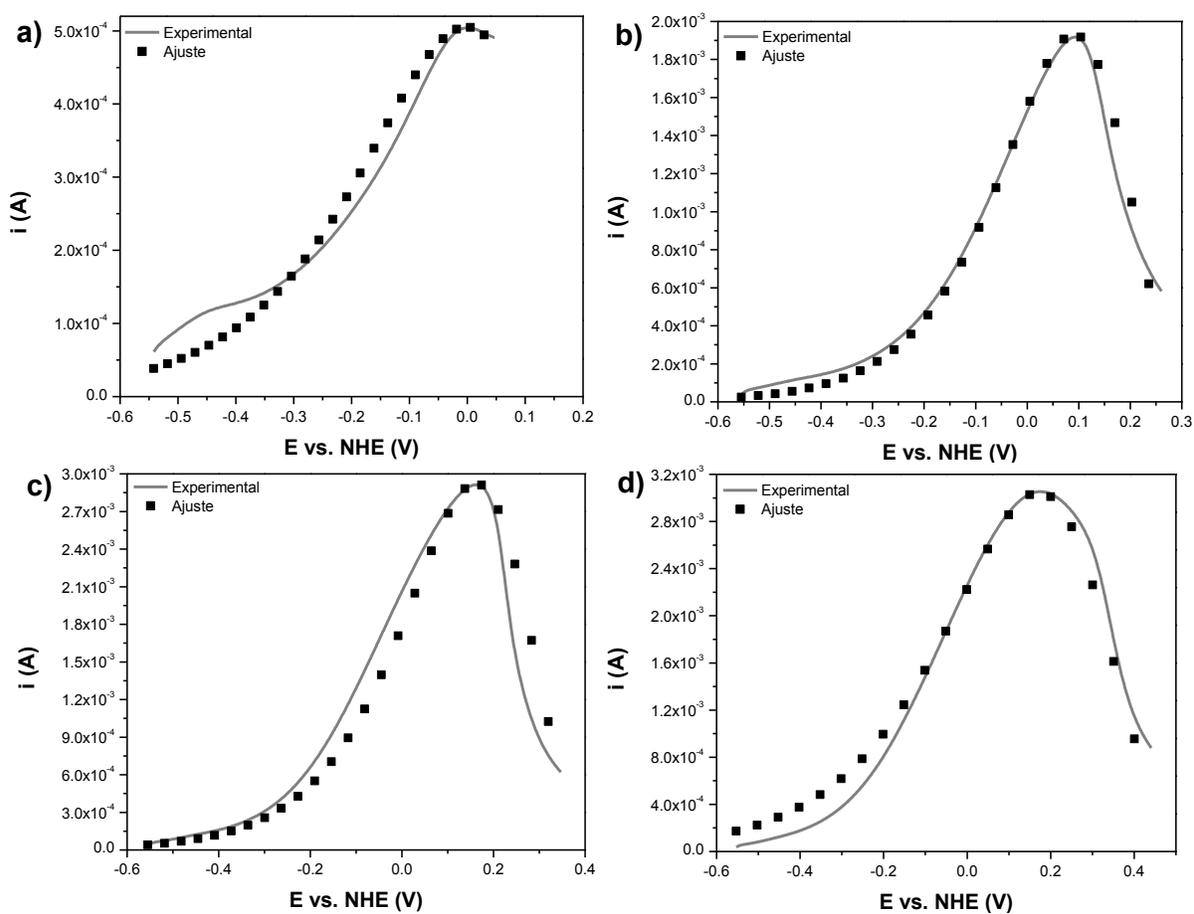


Figura 58.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de metanol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.

Vel. Barrido (mV s^{-1})	Concentración (M)	α	$n\alpha$	R^2
25	0.1	0.5002	0.3372	0.9679
	0.5	0.5000	0.4262	0.9882
	1	0.5002	0.3792	0.9362
	3	0.4999	0.2728	0.9779

Tabla 26.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de metanol para el electrocatalizador Cu@Pt/C.

Etanol

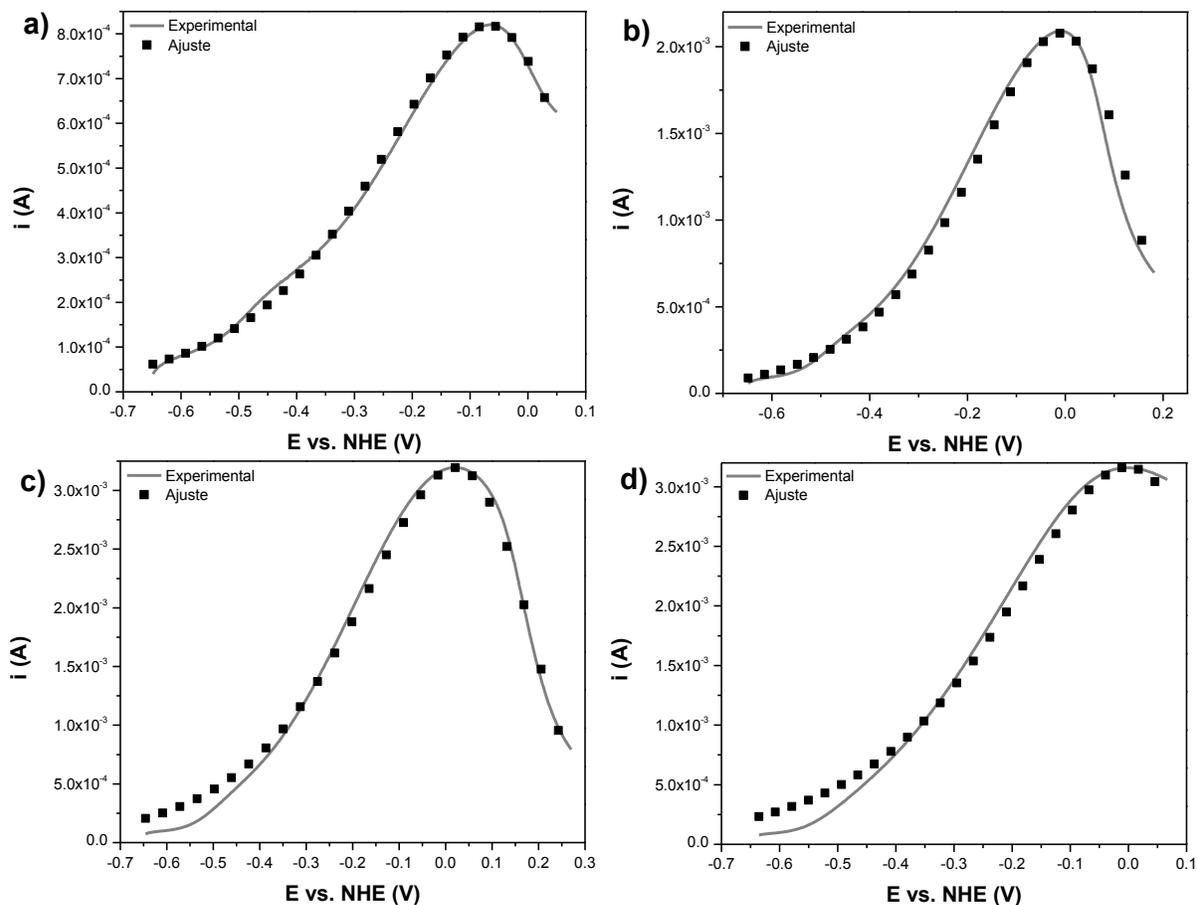


Figura 59.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de etanol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.

Vel. Barrido (mV s^{-1})	Concentración (M)	α	$n\alpha$	R^2
25	0.1	0.5000	0.3148	0.9980
	0.5	0.5001	0.3325	0.9846
	1	0.4999	0.2864	0.9930
	3	0.5000	0.2903	0.9918

Tabla 27.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de etanol para el electrocatalizador Cu@Pt/C.

Etilenglicol

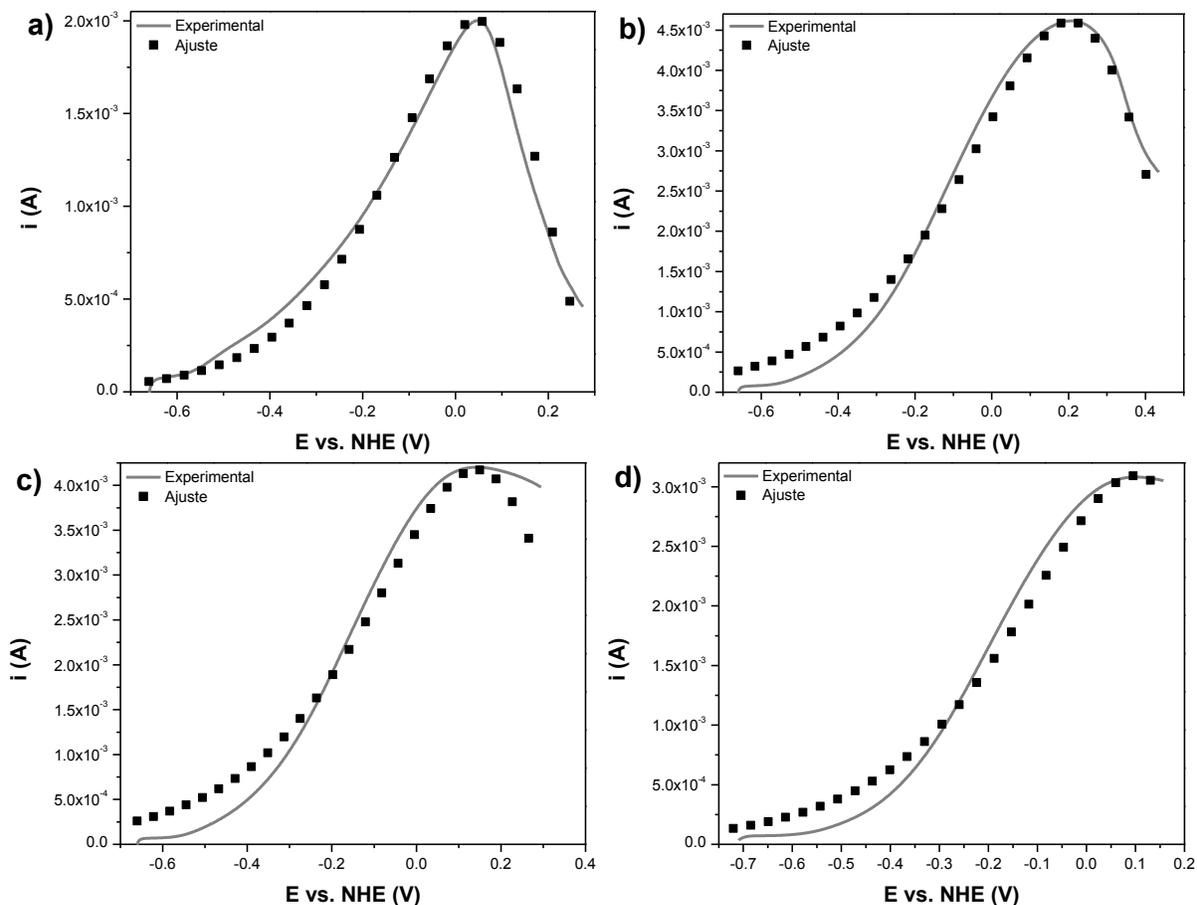


Figura 60.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de etilenglicol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.

Vel. Barrido (mV s ⁻¹)	Concentración (M)	α	$n\alpha$	R ²
25	0.1	0.5002	0.3339	0.9844
	0.5	0.5	0.2278	0.9845
	1	0.5	0.2399	0.9790
	3	0.4999	0.2580	0.9842

Tabla 28.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de etilenglicol para el electrocatalizador Cu@Pt/C.

Glicerol

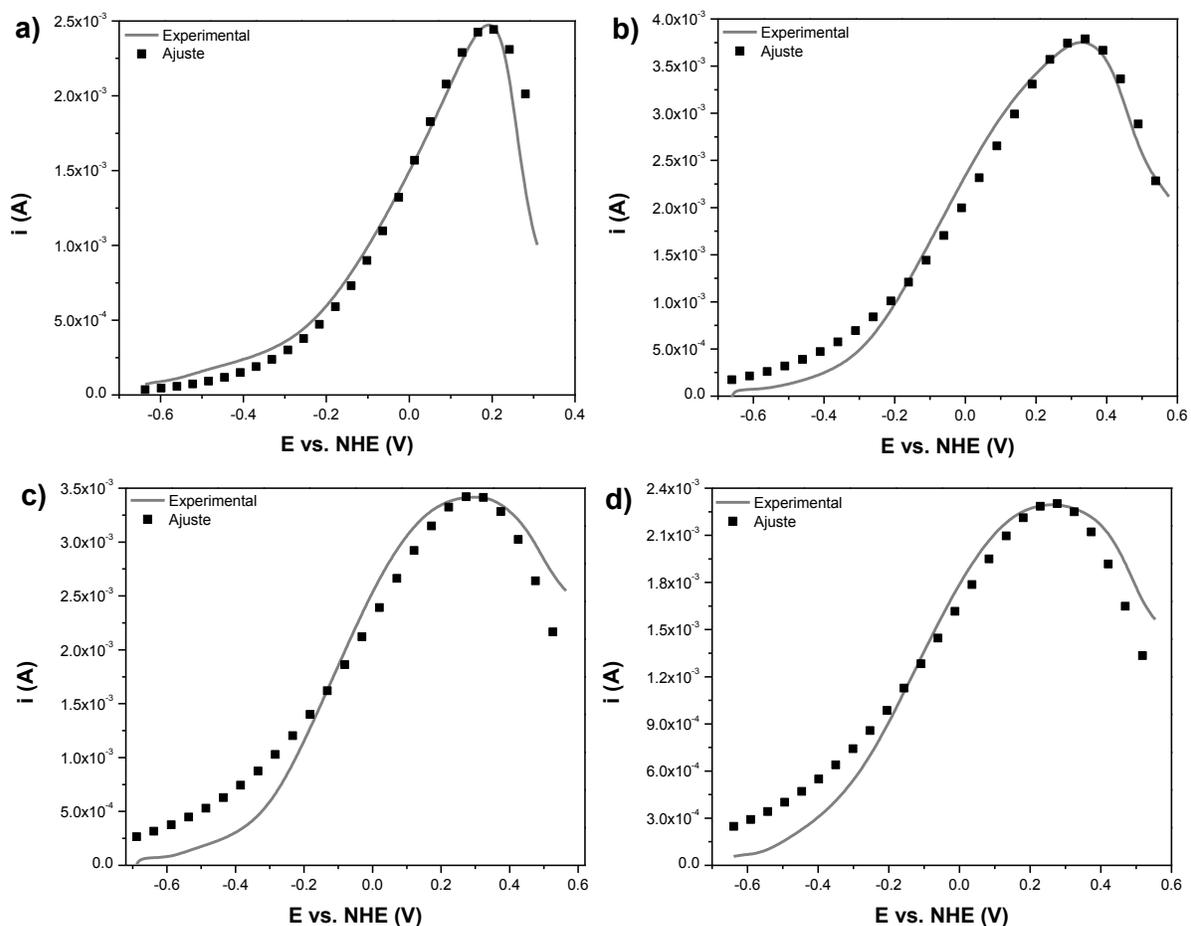


Figura 61.- Comparación de los resultados experimentales y ajustes teóricos de las voltamperometrías lineales para la adsorción y electrooxidación de glicerol a las concentraciones de a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 3 M.

Vel. Barrido (mV s^{-1})	Concentración (M)	α	$n\alpha$	R^2
25	0.1	0.5002	0.3257	0.9660
	0.5	0.5	0.2108	0.9832
	1	0.4999	0.1843	0.9613
	3	0.5	0.1810	0.9596

Tabla 29.- Parámetros cinéticos para la electrooxidación de glicerol para el electrocatalizador Cu@Pt/C.

Anexo 3

Publicaciones



New Processes and Materials Based on Electrochemical Concepts at the Microscopic Level
Symposium, MicroEchem 2013

Synthesis of Pd-Cu bimetallic electrocatalyst for ethylene glycol and glycerol oxidations in alkaline media

J. Maya-Cornejo^a, N. Arjona^a, M. Guerra-Balcázar^b, L. Álvarez-Contreras^c, J. Ledesma-García^b and L. G. Arriaga^{a*}

^aCentro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 76703 Querétaro, México.

^bDivisión de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010 Querétaro, México.

^cCentro de Investigación en Materiales Avanzados, Complejo industrial Chihuahua, 31109 Chihuahua, México

Abstract

PdCu/C (XC-72) electrocatalyst was synthesized by a chemical reduction method using ethylene glycol as reaction media, polyvinylpyrrolidone as surfactant and sodium borohydride as reducing agent. Vulcan carbon XC-72 was employed as support and added through the PdCu synthesis procedure; further, Pd commercial (Pd/C, 20% ETEK) was used for comparison purposes. Physicochemical characterization consisted in XRD, XRF, EDS and TEM analyses. TEM micrographs showed the presence of semi-spherical nanoparticles with a particle distribution around 6 nm. X-ray diffraction patterns showed the typical face-centered cubic structure of Pd materials for commercial Pd and revealed a low crystallinity for PdCu/C. The XRF analysis showed a mass metal composition of 81% Pd and 19% Cu. EDS analysis was made to single particles exhibiting an average elemental composition of 92% Pd and 8% Cu. The electrocatalytic activity of PdCu/C and Pd/C was evaluated by cyclic voltammetry experiments toward ethylene glycol and glycerol oxidations using three concentrations (0.1, 1 and 3 M) and 0.3 M KOH as electrolyte. These experiments exhibited the superior performance of PdCu compared with commercial Pd by means of current densities associated to the electro-oxidation reactions where values at least 3-fold higher than Pd/C were found.

© 2014 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>).

Peer-review under responsibility of the Sociedad Mexicana de Electroquímica

Keywords: PdCu; ethylene glycol; glycerol; electrooxidation; bimetallic nanoparticles.

*Corresponding author. Tel.: +52-442-211-6069; fax: +52-442-211-6007.

E-mail address: lariaga@cideteq.mx

1. Introduction

The principal aim for the synthesis of bimetallic electrocatalysts is related to decrease the noble metal load (i.e. Pd, Pt or Au) by using another less noble metal, mostly transition metals. It has been found that the secondary metal not only decreases the noble metal load but also enhances the electrocatalytic activity of bimetallic mixtures in terms of current density and tolerance to the carbon monoxide poisoning effect.^{2,3} Transition metals, such as Ru, Cr, Co, Ni, Ag, Au and Cu, have been studied and used as non-noble metal in Pd-based materials, showing -all of them- improvements in the electrocatalytic activity.³⁻⁶ Cu is in particular one of the most desired secondary metals because of its low cost and high availability; also, it has exhibited high activity in Pd-Cu electrocatalysts.⁷⁻¹⁰ Pd-Cu structures have attracted significant attention because they form weak metal-CO bonds, which is important to regenerate active sites during the electro-oxidation of small organic molecules.⁷ It has been proposed two mechanisms in which the CO (adsorbed in the electrocatalyst active sites) could oxidize: one of them indicates that the secondary metal is involved supplying the oxygen atoms to form carbon dioxide. The second mechanism involves changes in the bimetallic bond, wherein the electronic structure of the noble and non-noble metals is modified forming an alloy between both of them.¹ In particular, for Pd-Cu bimetallic electrocatalysts, it is found that many researches have been focused on varying the synthesis method covering chemical aqueous methods and also electrochemical processes such as electrodeposition, and only a few investigations have been concerned on tuning the shape, size and distribution of supported bimetallic Pd-Cu materials.³

In this work, we report the synthesis, physicochemical and electrochemical characterization and the evaluation of a bimetallic PdCu/C electrocatalyst prepared using a typical chemical non-aqueous reduction method based on ethylene glycol as reaction media, polyvinylpyrrolidone as surfactant and sodium borohydride as reducing agent. This electrocatalyst was tested through cyclic voltammetry experiments toward the electro-oxidation of ethylene glycol and glycerol at three concentrations: 0.1, 1 and 3 M.

2. Experimental

2.1. Synthesis of PdCu electrocatalyst

PdCu was synthesized by a previously reported chemical method,¹¹ nevertheless some modifications were made. In brief, 0.1 g polyvinylpyrrolidone (PVP, wt. 40,000, Sigma-Aldrich) used as a surfactant was placed in a round-bottom flask containing 10 mL ethylene glycol (J.T. Baker, 99.92%) as reaction media (CuSO₄, NaBH₄ and K₂PdCl₄ were dissolved separately in 2 mL water before to be added to the ethylene glycol solution), and then the flask solution was heated to 80 °C. After reaching this temperature, Cu salt (0.06 g CuSO₄, reagent grade, Sigma-Aldrich) as Cu²⁺ ions source together with 0.250 g sodium borohydride (99.0%, Sigma-Aldrich) -employed as reducing agent- were added to the flask solution and then magnetically stirred for 30 min in order to reduce Cu ions and form Cu nanoparticles. After that, 0.028 g potassium tetrachloro palladate (II) as Pd²⁺ ions source (K₂PdCl₄, 99%, Aldrich) was added to the copper solution and it was magnetically stirred for 90 min to ensure a complete reaction. Vulcan XC-72 carbon support (CABOT) was then added to the solution, and stirring was continued for another 30 min. The solution was washed several times with deionized water and dried overnight. The composition between metal mixture/support was 40/60 % mass.

2.2. Physicochemical characterization of PdCu electrocatalyst

PdCu/C electrocatalyst was characterized by X-ray diffraction using a Bruker D8 Advance diffractometer operated at 30 mA and 30 kV. TEM micrographs were acquired using a high-resolution field emission transmission electron microscope (HR-FE-TEM) JEOL JEM-2200FS coupled with an energy-dispersive X-ray (EDX) analyzer. X-ray fluorescence measurements were performed with a Bruker S2PicoFox operated at 50 kV and 600 μA in order to determine the mass composition of PdCu/C.

2.3. Electrochemical characterization

Cyclic voltammograms were collected in acidic and alkaline media to determine the electrochemical response of the commercial Pd/C and PdCu/C electrocatalysts. Electrochemical experiments were performed in a three-electrode electrochemical cell by using a BioLogic VSP Potentiostat. Glassy carbon electrodes (Basi[®]), Hg/Hg₂SO₄ saturated in K₂SO₄ and a graphite rod were used as the working, reference and counter electrodes, respectively. An electrocatalytic ink was prepared by mixing 7 μ L of Nafion (5%wt ElectroChem[®]) and 75 μ L of isopropanol per milligram of electrocatalyst, and incorporated to the glassy carbon electrode (Basi MF-2012, 3.0 mm \varnothing) by dropwise adsorption. The electrocatalytic activity of PdCu/C electrocatalyst was tested using the same cell configuration than that used for the electrochemical response. However, 0.3 M KOH (87%, J. T. Baker) was used as electrolyte. Ethylene glycol (99.92% J. T. Baker) and glycerol (99.0% Sigma-Aldrich) were used as anolyte (also denominated as “fuel” in energy conversion area) at three concentrations: 0.1, 1 and 3 M.

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical characterization.

The XRD patterns related to Pd/C and PdCu/C electrocatalysts are presented in Figure 1. Pd/C exhibited the characteristic face-centered cubic crystalline structure of Pd-based materials, where peaks located at $2\theta = 41.1$, 46.68, 68.24, 82.14 and 86.66° corresponded to planes (111), (200), (220), (311) and (222), respectively (JCPDS Card #87-0638).¹² PdCu/C showed poor crystallinity where only a small peak located at 41.16° was observed and attributed to the (111) crystallographic plane, this peak was slightly moved from the typical position of (111) Pd-materials to the (111) Cu-materials, however the poor crystallinity inhibited a strong discussion about this shift. Furthermore, it is important to remark that there were not observed peaks associated with Cu-based materials (JCPDS Card #04-0836).¹⁴

According with TEM micrographs, PdCu/C electrocatalyst revealed semi-spherical morphologies (Fig. 2a). A good particle size distribution can be observed as well as a relative good dispersion of the electrocatalyst over the carbon support (Fig. 2b). The histogram (Fig. 2c) of PdCu/C exhibited the high presence of particles with sizes of 6 nm.

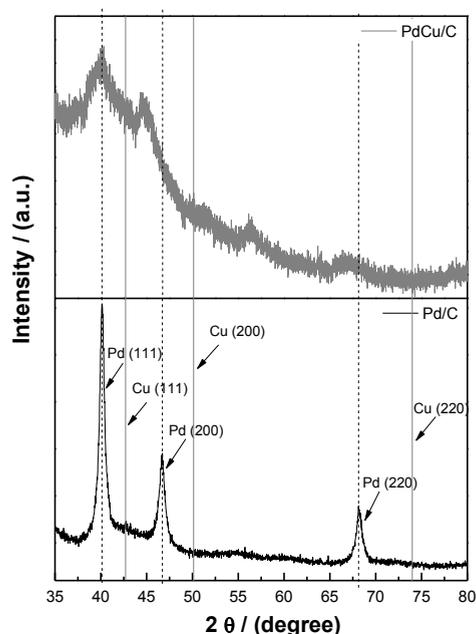


Fig. 1 X-ray diffraction patterns for PdCu/C and Pd/C, respectively.

PdCu/C electrocatalyst was analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS) (Fig 3) and X-ray fluorescence (XRF) to determine their chemical composition (Table 1). EDS analysis was performed on single nanoparticles, while the XRF analysis were obtained for a set of nanoparticles. The chemical composition of PdCu/C by EDS showed an elemental amount for Pd and Cu of 92% and 8%, respectively. Also, XRF indicated a mass composition of 81 and 19% for Pd and Cu, respectively. The composition found in both analyses suggests that Pd and Cu coexist in the same particles.

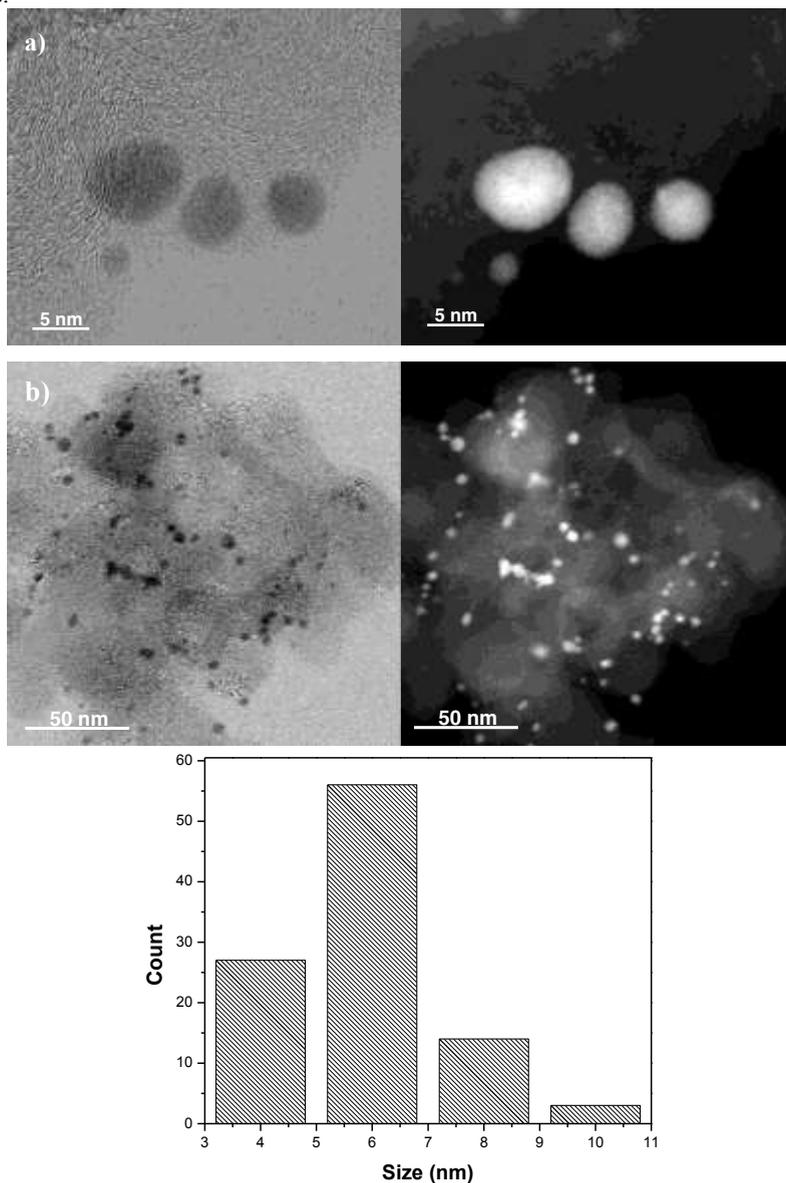


Fig. 2 HR-TEM micrograph of PdCu/C nanoparticles, a) particle size and shape, b) particle distribution and histogram.

Table 1. Mass and elemental composition of PdCu/C

Electrocatalyst	XRF (% mass Pd-Cu)	EDS (% element Pd-Cu)
PdCu/C	81-19	92-8

Spectrum	Pd (%element)	Cu (%element)
Spectrum 3	94	6
Spectrum 4	93	7
Spectrum 5	92	8
Spectrum 6	97	3
Spectrum 7	92	8
Spectrum 9	92	8

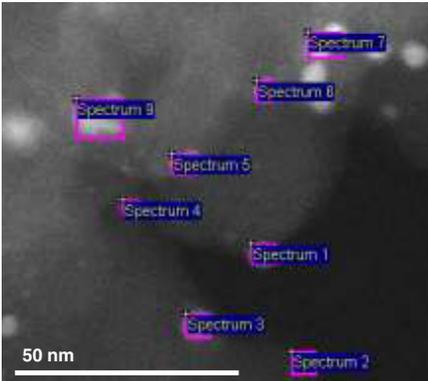
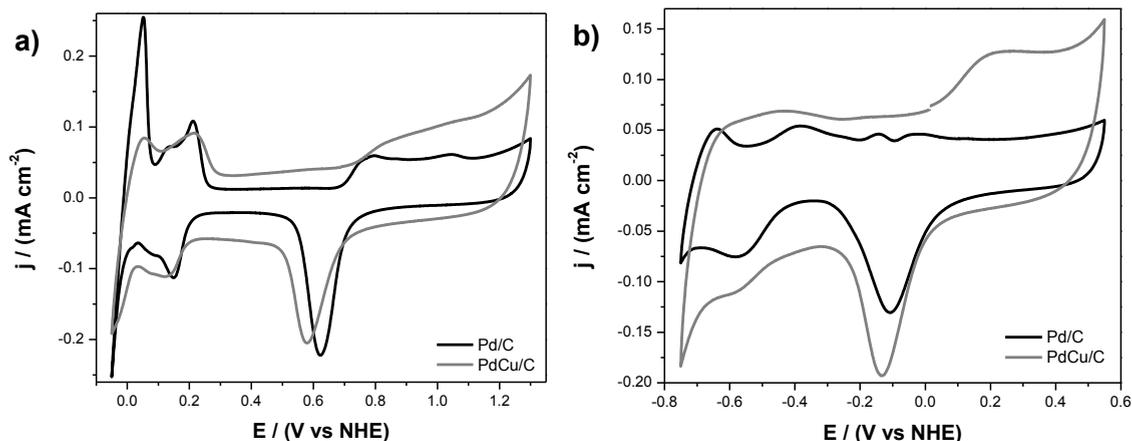


Fig. 3 HR-TEM micrograph illustrating the Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analysis for several particles.

3.2. Electrochemical characterization.

PdCu/C electrocatalyst was evaluated by cyclic voltammetry to identify the electrochemical response in acidic (0.5 M H₂SO₄) and alkaline media (0.3M KOH) and it is shown in Fig 4a and Fig 4b, respectively.

Fig. 4. Electrochemical response of PdCu/C and Pd/C in a) acidic medium (0.5 M H₂SO₄) and b) alkaline medium (0.3 M KOH). Scan rate: 50 mV s⁻¹

Cyclic voltammograms (Fig. 4a and 4b) showed the typical response of Pd-based materials. The hydrogen adsorption/desorption region occurred in a range between 0 to 0.2 V vs. NHE. The formation of Pd oxides was appear in the range between 0.7 to 1.3 V vs. NHE and the reduction of the Pd oxides occurred in a range between 0.65 to 0.55 V vs. NHE. The cyclic voltammogram in Fig. 4b shows the electrochemical profile of PdCu/C and Pd/C electrocatalysts in alkaline media. In anodic sweep it was observed peaks from -0.1 to 0.3 V vs. NHE associated with the formation of Pd oxides and in the cathodic sweep between -0.16 and -0.02 V vs. NHE appear a peak related

to the reduction of Pd oxides. In the case of PdCu/C, the region of formation of Pd oxides showed a broad peak located at 0.19 V vs. NHE, which could be attributed to the oxidation of both Pd and Cu.¹⁷ The cyclic voltammograms of PdCu/C and Pd/C in alkaline media were used to calculate the electrochemical active surface area (ECSA) to normalize all experiments conducted in the electrochemical cell. The ECSA was determined by integrating the charge needed to reduce the Pd oxides formed (Q , units: μC), assuming that a theoretical charge of $405 \mu\text{C cm}^{-2}$ which is required to reduce a full monolayer of Pd oxides¹⁸ resulting in values of 7.8025 and 1.323 cm^2 for Pd/ and PdCu/C electrocatalysts, respectively.

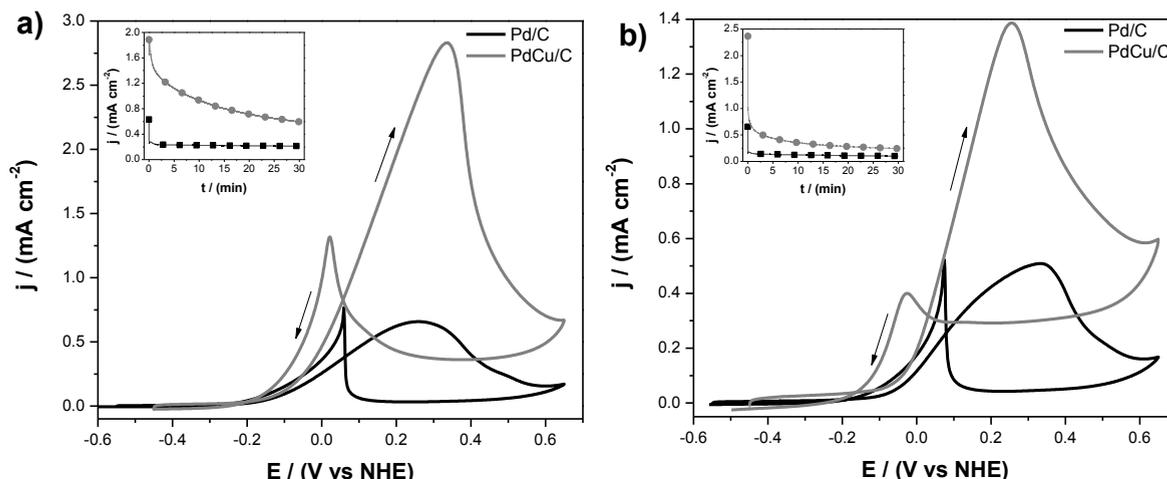


Fig. 5 Cyclic voltammograms of PdCu/C and Pd/C for the electrooxidation of a) 3 M ethylene glycol and b) 3 M glycerol using 0.3 M KOH as electrolyte. Inset: chronoamperometric curves for PdCu/C and Pd/C at -0.05 V vs. NHE.

Cyclic voltammograms illustrated in figure 5 showed the electrocatalytic activities of PdCu/C and Pd/C for the electro-oxidation of 3 M ethylene glycol (Fig. 5a) and glycerol (Fig. 5b) in alkaline media (0.3M KOH), respectively. PdCu/C exhibited better electrocatalytic properties than Pd/C for both fuels in terms of current density and stability. For the case of ethylene glycol (Fig. 5a) the peak current density related to the electro-oxidation process increased at least 3-fold higher for PdCu/C in comparison with Pd/C. On the other hand, for the case of glycerol, PdCu/C exhibited 2-fold higher peak current density than Pd/C. Moreover, chronoamperometry curves were done (Fig. 5, inset) to evaluate the stability of both electrocatalyst following the same conditions than those used for the electrooxidations through an applied potential of -0.05 V for 30 minutes. In the first seconds, the electrocatalysts presented a fast decrease of current density due to the consumption of species on the electric double layer¹⁹ followed by a constant current density. This behavior is related to diffusion-controlled processes curves. The current density for PdCu/C suffered a lower decay than Pd/C, and also the current was kept in a higher value than Pd/C which could be related to a better stability by PdCu/C compared with Pd/C.

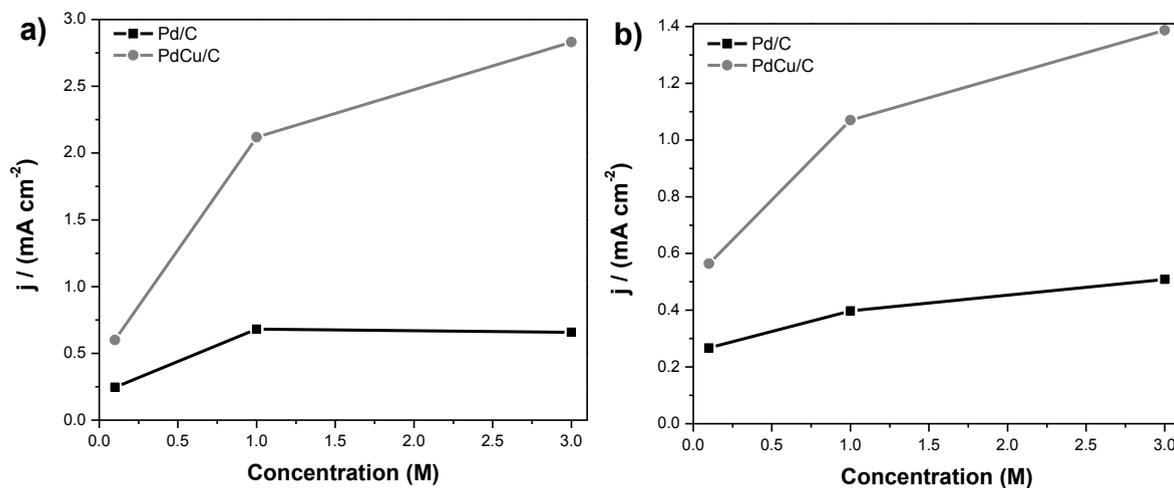


Fig. 6. Peak current densities for the electro-oxidation of a) ethylene glycol and b) glycerol as function of fuel concentration for PdCu/C and Pd/C.

In figure 6a and 6b are summarized the peak current densities related to the electro-oxidation of ethylene glycol and glycerol as function of concentrations for PdCu/C and Pd/C. PdCu/C electrocatalyst showed the highest current densities through all concentrations regardless fuels herein reported. The enhancement of the electrocatalytic activity of PdCu/C compared with Pd/C could be related with the improvement of both the electronic properties and the interaction between noble/transition metals in the PdCu/C electrocatalyst.^{8, 9, 20} It is important to remark that this improvement in the electrocatalytic activity was obtained using a cheap and fully available transition metal such is the case of copper.

4. Conclusions

PdCu/C was successfully synthesized via chemical reduction method. TEM micrographs with coupled EDS showed the presence of semi-spherical nanoparticles with a homogeneous size about 6 nm. XRF analysis corroborated the presence of copper showing a metal composition of almost 80-20 % mass rate between Pd and Cu. Then, PdCu/C as well as Pd/C were used as electrocatalysts for the electro-oxidations of ethylene glycol and glycerol at three concentrations resulting in current densities 3-fold (ethylene glycol) and 2-fold (glycerol) higher for PdCu/C electrocatalyst in comparison with commercial Pd/C electrocatalyst. This enhancement resulted from the improvement of the electronic properties in the bimetallic Pd-Cu mixture. Also, PdCu/C showed higher stability than Pd/C maintaining the 3 and 2-fold higher current density over all the time that the experiment was carried out. In summary, the use of one of the less noble metal such as copper allowed not only the use of a lower load of a relative expensive Pd metal but also enhanced its electrocatalytic properties.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge for financial support to the Mexican Council for Science and Technology (CONACYT)

References

1. Kadirgan F, Kannan AM, Atilan T, Beyhan S, Ozenler SS, Suzer S, Yörür A. Carbon supported nano-sized Pt–Pd and Pt–Co electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2009;**34**:9450–9460.
2. Wang W, Huang Q, Liu J, Zou Z, Li Z, Yang H. One-step synthesis of carbon-supported Pd–Pt alloy electrocatalysts for methanol tolerant oxygen reduction. *Electrochem Commun* 2008;**10**:1396–1399.
3. Dong Q, Zhao Y, Han X, Wang Y, Liu M, Li Y. Pd/Cu bimetallic nanoparticles supported on graphene nanosheets: Facile synthesis and application as novel electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline media. *Int J Hydrogen Energy* 2014;**39**:14669–14679.
4. Celorrio V, Montes de Oca MG, Plana D, Moliner R, Fermin DJ, Lázaro MJ. Electrochemical performance of Pd and Au-Pd core-shell nanoparticles on surface tailored carbon black as catalyst support. *Int J Hydrogen Energy* 2012;**37**:7152–7160.
5. Li C, Su Y, Lv X, Zuo Y, Yang X, Wang Y. Au@Pd core-shell nanoparticles: A highly active electrocatalyst for amperometric gaseous ethanol sensors. *Sensor Actuat B-Chem* 2012;**171-172**:1192–1198.
6. Zhou W, Lee JY. Highly active core-shell Au@Pd catalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochem Commun* 2007;**9**:1725–1729.
7. Hu C, Zhai X, Zhao Y, Bian K, Zhang J, Qu L, Zhang H, Luo H. Small-sized PdCu nanocapsules on 3D graphene for high-performance ethanol oxidation. *Nanoscale* 2014;**6**:2768–2775.
8. Hu S, Scudiero L, Ha S. Electronic effect on oxidation of formic acid on supported Pd–Cu bimetallic surface. *Electrochim Acta* 2012;**83**:354–358.
9. Hu S, Scudiero L, Ha S. Electronic effect of Pd-transitionmetal bimetallic surfaces toward formic acid electrochemical oxidation. *Electrochem Commun* 2014;**38**:107–109.
10. Yang D, Carpena-Núñez J, Fonseca LF, Biaggi-Labiosa A, Hunter GW. Shape-controlled synthesis of palladium and copper superlattice nanowires for high-stability hydrogen sensors. *Sci Rep* 2014;**4**:1–5.
11. Arjona N, Guerra-Balcázar M, Ortiz-Frade L, Osorio-Monreal G, Álvarez-Contreras L, Ledesma-García J, Arriaga LG. Electrocatalytic activity of well-defined and homogeneous cubic-shaped Pd nanoparticles. *J Mater Chem A* 2013;**1**:15524–15529.
12. Arjona N, Palacios A, Moreno-Zuria A, Guerra-Balcázar M, Ledesma-García J, Arriaga LG. AuPd/polyaniline as the anode in an ethylene glycol microfluidic fuel cell operated at room temperature. *ChemCommun* 2014;**50**:8151–8153.
13. Radmilovic V, Gasteiger HA, Ross-Jr PN. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation. *J Catal* 1995;**154**:98–106.
14. Lee YI, Choa YH. Adhesion enhancement of ink-jet printed conductive copper patterns on a flexible substrate. *J Mater Chem A* 2012;**22**:12517–12522.
15. Jiang K, Cai WB. Carbon supported Pd-Pt-Cu nanocatalysts for formic acidelectrooxidation: Synthetic screening and componential functions, *Appl Catal B-environ* 2014;**147**:185–192.
16. Xu C, Liu A, Qiu H, Liu Y. Nanoporous PdCu alloy with enhanced electrocatalytic performance. *Electrochem Commun* 2011;**13**:766–769.
17. Shih ZY, Wang CW, Xu G, Chang HT. Porous palladium copper nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of methanol in direct methanol fuel cells. *J Mater Chem A* 2013;**1**:4773–4778.
18. Chierchie T, Mayer C, Lorenz WJ. Structural changes of surface oxide layers on palladium. *J Electroanal Chem* 1982;**135**:211–220.
19. Arjona N, Guerra-Balcázar M, Cuevas-Muñiz FM, Álvarez-Contreras L, Ledesma-García J, Arriaga LG. Electrochemical synthesis of flower-like Pd nanoparticles with high tolerance toward formic acid electrooxidation. *RSC Adv* 2013;**3**:15727–15733.
20. Bligaard T, Nørskov JK. Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry. *Electrochim Acta* 2007;**52**:5512–5516.



Cite this: *Chem. Commun.*, 2015, 51, 2536

Received 5th November 2014,
Accepted 22nd December 2014

DOI: 10.1039/c4cc08529a

www.rsc.org/chemcomm

Copper–palladium core–shell as an anode in a multi-fuel membraneless nanofluidic fuel cell: toward a new era of small energy conversion devices†

J. Maya-Cornejo,^a E. Ortiz-Ortega,^b L. Álvarez-Contreras,^c N. Arjona,^{*a} M. Guerra-Balcázar,^b J. Ledesma-García^b and L. G. Arriaga^{*a}

A membraneless nanofluidic fuel cell with flow-through electrodes that works with several fuels (individually or mixed): methanol, ethanol, glycerol and ethylene-glycol in alkaline media is presented. For this application, an efficient Cu@Pd electrocatalyst was synthesized and tested, resulting outstanding performance until now reported, opening the possibility of power nano-devices for multi-uses purposes, regardless of fuel re-charge employed.

Membraneless micro/nanofluidic fuel cells (MMFCs/MNFCs) also called co-laminar micro/nanofluidic fuel cells are interesting devices which exhibit advantages over traditional fuel cells related to the exclusion of ionic exchange membranes. The main challenge in MMFCs/MNFCs is to increase the cell performance. To date, the most promising pathway has been using cell designs where fuel and the oxidant flow through micro/nanoporous electrodes.¹ Several small organic molecules can be used as fuels which exhibit different theoretical energy densities such as ethanol (8030 W h kg⁻¹), ethylene glycol (5300 W h kg⁻¹), glycerol (5000 W h kg⁻¹) and methanol (6100 W h kg⁻¹).² The ideal MMFC is that which can supply the energy requirements of small devices (*i.e.* cellphones, cameras, *etc.*) as well as batteries, using the smallest possible space to allow the miniaturization of electronic devices and, at the same time, it can be operated using different organic molecules as fuels, as a function of their availability. For this purpose, a versatile anode catalyst is needed. Metal mixtures between a noble and a non-noble metal are interesting because metal–metal interactions change the electronic structure of metals (with electron rearrangement occurring in the central d-band and in the Fermi levels)^{3,4} at the same time the catalyst cost is reduced. Copper, in particular, is cheap and

has exhibited high activity in Pd–Cu electrocatalysts.^{5–7} Furthermore, this mixture forms weak metal–CO bonds, which is important for the regeneration of active sites on the catalyst during the oxidation of small molecules.

In this work, a Cu–Pd core–shell was synthesized, characterized and tested toward electro-oxidation of methanol, ethanol, glycerol and ethylene glycol individually and mixed in alkaline media and compared with commercial Pd/C (ETEK). On the other hand, a nanofluidic fuel cell was designed, constructed and evaluated using Cu@Pd as an anode electrocatalyst for the oxidation of these fuels at room temperature.

The Cu@Pd synthesis procedure was based on a previously reported method for the synthesis of Pd nanocubes⁸ and is detailed in ESI.† In brief, polyvinylpyrrolidone (PVP), sodium bromide (NaBr) and ascorbic acid (AA) were used as the surfactant, additive and reductive agent, respectively. Copper sulfate and potassium tetra-chloropalladate were used as precursors. TEM images revealed that the Cu@Pd/C electrocatalyst is composed of two different particle morphologies: (I) core–shell semi-spherical nanoparticles and (II) core–shell rod nanoparticles (Fig. 1).

The average diameter of the core–shell semi-spherical particles was measured to be 6 nm, and the core–shell rods were found to be 10 nm in length. These unique morphologies were obtained due to the ability of PVP to define nanoparticle shape.⁸ Specifically, PVP forms micelles in solution when present at certain concentrations, which enhances its ability to associate with ascorbic acid through hydrogen bonding interactions.⁸ The ascorbic acid linked to the surface of PVP reduces the Cu ions on the surface of the micelle. After that, Pd ions engage in a redox-replacement process with the reduced Cu atoms, resulting in the core–shell morphology. The use of a bromide salt in the presence of cations such as potassium induces the formation a variety of different particle shapes, including nanobars, nanoplates and semi-spherical nanoparticles.

The elemental and mass compositions of the Cu@Pd/C electrocatalyst were determined by X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray fluorescence (XRF) experiments, respectively. EDX analysis was performed on a single nanoparticle at a time, while the XRF data were obtained for a set of nanoparticles.

^a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 76703 Querétaro, México. E-mail: larriaga@cideteq.mx, noe.arjona@yahoo.com.mx; Fax: +52 (442) 2116001, +52 (442) 1921200 ext. 6007; Tel: +52 (442) 2116069, +52 (442) 1921200 ext. 65421

^b División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010 Querétaro, México

^c Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., 31109 Chihuahua, Mexico

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c4cc08529a

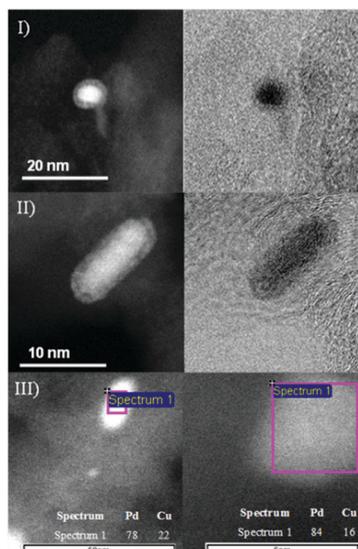


Fig. 1 HR-TEM micrographs for (I) core-shell semi-spherical nanoparticles, (II) core-shell nanorods and (III) EDX chemical composition for Cu@Pd/C.

With EDX, the Pd/Cu elemental ratio was found to be 84/16% for the semi-spherical particles and 78/22% for the nanorods. The high Pd content of the particles was expected because Pd forms the shells of the nanoparticles. By XRF the mass composition was found to be 60/40% Pd/Cu which also indicated a higher mass composition of Pd than Cu in the particles; the agreement between EDX and XRF could evidence the formation of the Cu@Pd electrocatalyst.

The XRD patterns of Pd/C and Cu@Pd/C are shown in Fig. 2. The peaks located at $2\theta = 41.1, 46.68, 68.24, 82.14$ and 86.66° are characteristic of a face-centered cubic structure for Pd and correspond to its (111), (200), (220), (311) and (222) planes (JCPDS Card #87-0638).^{9–11} In the case of Cu@Pd/C, all of the experimentally observed characteristic peaks were shifted compared to those of the Pd/C electrocatalyst (Fig. 2, black pattern).

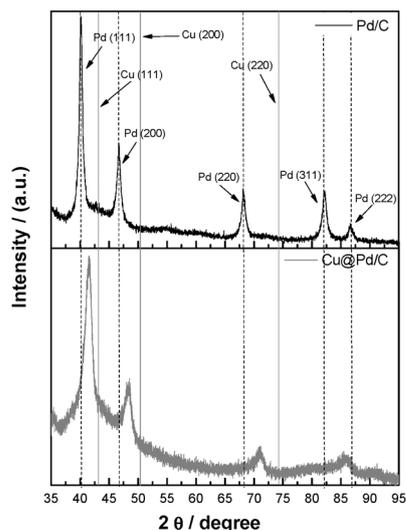


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Pd/C (black line) and Cu@Pd/C (grey line).

It is important to note that there are no peaks associated with Cu (JCPDS Card #04-0836)¹² on the XRD pattern of the Cu@Pd electrocatalyst. The average crystallite sizes were calculated using the Scherrer equation and were determined to be 14.7 and 10.7 nm for Pd/C and Cu@Pd/C electrocatalysts, respectively. The lattice parameter of the Cu@Pd/C crystallites was calculated using the Bragg equation and was found to be 3.7483 Å. The reported lattice parameter of Pd is 3.8898 Å¹³ and that of Cu is 3.61491 Å.^{12,14} The Cu@Pd electrocatalyst exhibited a larger lattice parameter than metallic Cu. This behaviour could be related to the insertion of Pd into the lattice of the crystalline Cu core by a redox-replacement process related to the formation of a non-physical mixture.¹⁴

Cu@Pd/C core-shell and Pd/C electrocatalysts were evaluated by cyclic voltammetry in acidic and alkaline media (see Fig. S1 in ESI[†]). The electrocatalytic activity of the Cu@Pd electrocatalyst was tested in 0.3 M KOH (87%, J. T. Baker) using the following fuels: methanol (99.90%, J. T. Baker), ethanol (99.90%, J. T. Baker), glycerol (99.0%, Sigma-Aldrich) and ethylene glycol (99.92% J. T. Baker) at four concentrations: 0.1, 0.5, 1 and 3 M for each fuel. For clarity purposes, herein only the evaluation at 0.1 M is shown in Fig. 3a to d, respectively. Other concentrations are shown in Fig. S2 and Table S1 (ESI[†]). Currents from electrooxidation reactions were normalized by means of electrochemically active surface area (ECSA) by integrating the charge needed to reduce a full monolayer of Pd oxides using a theoretical charge of $405 \mu\text{C cm}^{-2}$ (see Fig. S2, ESI[†]).¹⁵ The resulting areas were 14.049 and 2.756 cm^2 for commercial Pd/C and Cu@Pd/C, respectively.

According to Fig. 3 and Fig. S2 (ESI[†]) both materials were active for the electrooxidation reactions of these fuels. In general, Cu@Pd exhibited better electrocatalytic properties than Pd/C. In the case of ethanol (Fig. 3a), the peak current density over the Cu@Pd electrocatalyst was almost 3-fold higher than over Pd/C. For methanol (Fig. 3b) conversely, the current density over Pd/C was almost 2-fold higher than that measured for Cu@Pd/C. For ethylene glycol (Fig. 3c), both materials produced similar current densities. And for glycerol as fuel (Fig. 3d), Cu@Pd/C generated a

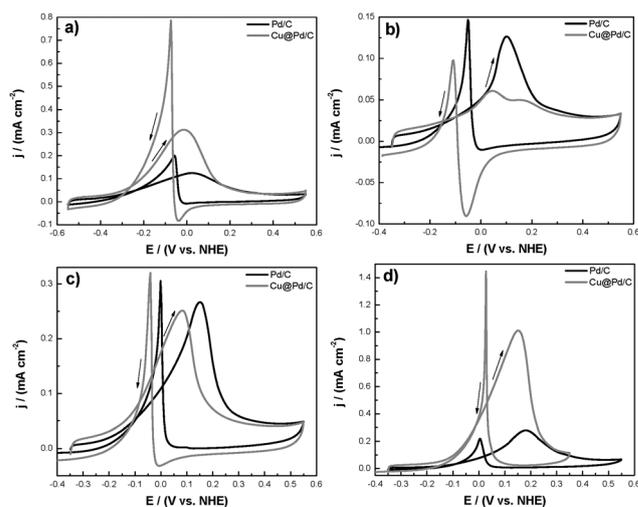
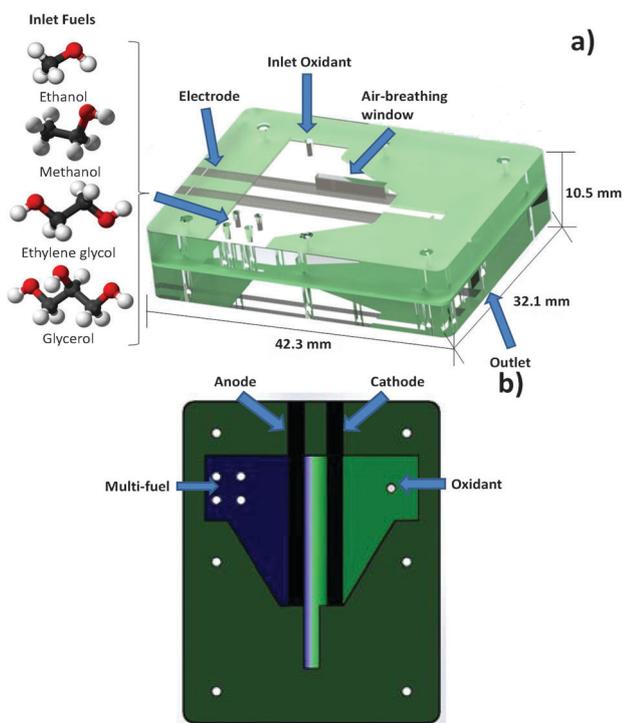


Fig. 3 Electrocatalytic activities of Cu@Pd/C and Pd/C for the electrooxidation of (a) ethanol, (b) methanol, (c) ethylene glycol and (d) glycerol at 0.1 M.

current density 4-fold higher than the output over Pd/C. The greatest improvement fostered by the Cu@Pd/C electrocatalyst was in the thermodynamic potential required for electro-oxidation to occur (Fig. 3). For the ethanol electrooxidation reaction (Fig. 3a), Cu@Pd/C and Pd/C exhibited potentials of -0.28 V and -0.18 V vs. NHE, respectively. For the methanol case (Fig. 3b), the electro-oxidation potentials were -0.07 and 0.05 V vs. NHE. In the case of ethylene glycol (Fig. 3c), Cu@Pd/C exhibited a potential of -0.1 V and Pd/C of 0 V vs. NHE. Finally, for glycerol, Cu@Pd/C showed a potential of -0.08 V and Pd/C of 0.05 V vs. NHE. In general, at 0.1 M fuel concentration, Cu@Pd/C showed a difference in onset potential greater than 100 mV compared with Pd/C. A more detailed analysis of the effect of fuel concentration was conducted and presented in the ESI† (Table S1).

The design of the membraneless nanofluidic fuel cell and its dimensions are shown in Scheme 1. This design is based on a previous report.¹⁶ Carbon nanofoam (Marketch International, Inc.) was used as the basis for the three-dimensional flow-through electrodes tested in this work. This material has a real surface area of 446.4 m² g⁻¹ as measured by BET analysis. The carbon nanofoam substrates were impregnated with the anodic and cathodic electrocatalysts by the spray technique, using 2.2 mg of Cu@Pd/C ink and 2.9 mg of Pt/C ink, respectively. The electrode dimensions were $20 \times 3 \times 0.1$ mm (length, width and height). The nanofluidic fuel cell was sandwiched by two supporting plates, as shown in Scheme 1a. The top plate (I) had an air-breathing window 10 mm \times 1 mm in size for taking in oxygen from the air and five additional inlets for the oxidant solution and the four fuel solutions (Scheme 1b). The bottom



Scheme 1 (a) Design and dimensions of the nanofluidic fuel cell and (b) inlets, outlet and anode/cathode configuration.

plate (II) had one outlet for the reaction by-products. The cell performance was normalized by the cross-sectional surface area (0.02 cm²). The full description of fabrication and operation of this multi-fuel membraneless nanofluidic fuel cell is provided in ESI† (Fig. S3).

The evaluation of the nanofluidic fuel cell is shown in Fig. 4. All of the individual fuels and the fuel mixture were tested at a concentration of 0.1 M. This concentration was selected to study the effect of the fuel nature while avoiding possible CO poisoning effects. The polarization curves showed that all systems exhibited an open circuit potential greater than 0.6 V; the highest value of 0.670 V was achieved with the use of ethanol as a fuel.

Additionally, the form of the polarization curves revealed that the optimal flow rates employed during nanofluidic fuel cell operation significantly reduced the occurrence of typical mass transport problems.¹⁷ The highest nanofluidic fuel cell performance was also obtained for the ethanol system, while the lowest was observed using methanol as a fuel. These results could be attributed to the excellent theoretical energy density of ethanol and the comparatively low energy densities of ethylene glycol, glycerol and methanol. These less energy dense fuels introduced substantial problems into the air-breathing nanofluidic fuel cell such as cross-over effects and poisoning effects.^{2,18} The values of voltage, current density and power

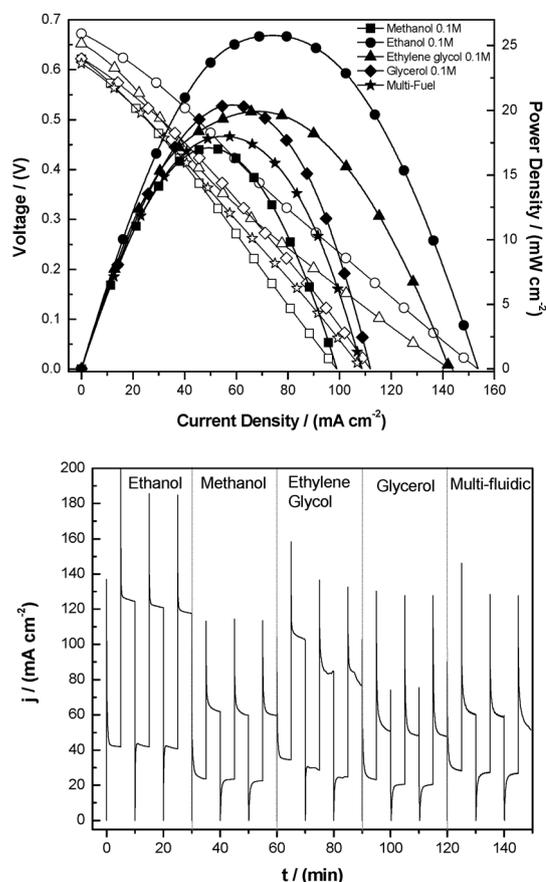


Fig. 4 Polarization and power density curves for several fuels at 0.1 M and the multi-fuel mixture used in a membraneless nanofluidic fuel cell with Cu@Pd/C as the anode at room temperature. Stability tests of device.

density measured are enumerated in Table S3 (ESI[†]), and it is observed that these values are higher than those reported to date. The superior power densities are the result of enhancing some important aspects of the cell, such as the use of high surface area electrodes made from carbon nanofoam, increasing the oxygen concentration by incorporating both air and dissolved oxygen into the system and enhancing the electrocatalytic properties of the anodic electrocatalyst by use of the novel Cu@Pd core-shell with semi-spherical and rod shapes.

Finally, the nanofluidic fuel cell stability was tested for a continuous flow of each fuel individually and the multi-fuel mixture (Fig. 4), operating the cell with charge and discharge potentials of 0.3 and 0.01 V, respectively. As shown in Fig. 4, it was possible to observe fuel-dependent changes in the current density. Starting with ethanol, a high current density was observed. After that, the flow of methanol into the cell decreased the current density; the current density increased again when ethylene glycol started to flow and decreased once more due to the introduction of low-performance glycerol. Once the complete multi-fuel was flowing through the electrode, the current density increased. The multi-fuel system showed higher current density than methanol and glycerol due to the synergetic effect of fuels together. The current density remained almost constant for every fuel over duration of 150 minutes.

The synthesis and integration of a highly active Cu@Pd core-shell electrocatalyst with semi-spherical and rod-shaped nanoparticles (6 and 10 nm, respectively) in a novel multi-fuel air-breathing nanofluidic fuel cell resulted in superior cell performances compared with those microfluidic fuel cells found in literature which employs ethanol, methanol, glycerol and ethylene glycol individually and mixed in alkaline media. These performances were obtained by employing the concept of

flow-through electrodes using high surface area ($450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) nanoporous carbon nanofoam. In addition, the cathode performance was improved by using a combination of dissolved oxygen and air as the oxygen source. We believe that with these results, a new era in nanofluidic fuel cells can begin, where a simple device can work independently of the fuel and its availability and exhibit high performance.

Notes and references

- 1 M.-A. Goulet and E. Kjeang, *J. Power Sources*, 2014, **260**, 186–196.
- 2 U. B. Demirci, *J. Power Sources*, 2007, **169**, 239–246.
- 3 S. Hu, L. Scudiero and S. Ha, *Electrochem. Commun.*, 2014, **38**, 107–109.
- 4 T. Bligaard and J. K. Nørskov, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 5512–5516.
- 5 W.-D. Kang, Y.-C. Wei, C.-W. Liu and K.-W. Wang, *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**, 162–165.
- 6 H. Wang, R. Wang, H. Li, Q. Wang, J. Kang and Z. Lei, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 839–848.
- 7 C. Xu, A. Liu, H. Qiu and Y. Liu, *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**, 766–769.
- 8 N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, L. Ortiz-Frade, G. Osorio-Monreal, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 15524–15529.
- 9 T. Teranishi and M. Miyake, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 594–600.
- 10 Y. Suo and I.-M. Hsing, *Electrochim. Acta*, 2009, **55**, 210–217.
- 11 Y.-I. Lee and Y.-H. Choa, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 12517–12522.
- 12 R. Lamber, S. Wetjen and N. I. Jaeger, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1995, **51**, 10968–10971.
- 13 M. E. Straumanis and L. S. Yu, *Acta Crystallogr.*, 1969, **A25**, 676–682.
- 14 V. Radmilovic, H. A. Gasteiger and P. N. Ross, *J. Catal.*, 1995, **154**, 98–106.
- 15 T. Chierchie and C. Mayer, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, **135**, 211–220.
- 16 E. Ortiz-Ortega, M.-A. Goulet, J. W. Lee, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, E. Kjeang, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Lab Chip*, 2014, **14**, 4596.
- 17 R. S. Jayashree, L. Gancs, E. R. Choban, A. Primak, D. Natarajan, L. J. Markoski and P. J. A. Kenis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16758–16759.
- 18 C. J. Dyer, *J. Power Sources*, 2002, **106**, 31–34.

Supplementary Information

**Copper-palladium core-shell as anode in a multi-fuel
membraneless nanofluidic fuel cell: toward a new era of small
energy conversion devices**

J. Maya-Cornejo^a, E. Ortiz-Ortega^b, L. Álvarez-Contreras,^c N. Arjona^{a**}, M. Guerra-Balcázar^b, J. Ledesma-García^b, and
L.G. Arriaga^{a*}

a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 76703 Querétaro, México. * E-mail:

larriaga@cideteq.mx **E-mail: noe.arjona@yahoo.com.mx

b División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010 Querétaro,
México

c Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., 31109 Chihuahua, Mexico.

1. Synthesis of Cu@Pd core-shell electrocatalyst

For the chemical synthesis of Cu@Pd core-shell, 0.1 g polyvinylpyrrolidone (PVP, wt. 40,000, Sigma-Aldrich), was used as surfactant, and 0.66 g ascorbic acid (99.0%, Sigma-Aldrich), employed as the reducing agent. These reagents were placed in a round-bottom flask containing 10 mL ethylene glycol (J.T. Baker, 99.92%) as reaction media and the flask was heated to 80 °C. After that, Cu salt (0.06 g CuSO₄, reagent grade, Sigma-Aldrich) was added to the solution, which was then stirred for 30 min to form the core of the electrocatalyst particles. Next, 0.25 g sodium bromide (NaBr, 99.0%, J. T. Baker) was added as additive to the mixture followed by 0.028 g potassium tetrachloropalladate (II) as the Pd²⁺ ion source (K₂PdCl₄, 99%, Aldrich). CuSO₄, NaBr and K₂PdCl₄ were each dissolved in 1 mL water before being added to the ethylene glycol solution, resulting in a total solution volume of 13 mL. The mixture was then stirred for 90 min to ensure complete reaction. Vulcan XC-72 carbon support (CABOT) was then added to the solution, and stirring was continued for another 30 min. The solution was washed several times with deionized water and dried overnight. The final metal mixture/support composition was 30/70 mass %. This composition was chosen to match the Pd loadings of the commercial Pt/C (Etek, 30 wt. %) and Pd/C (Etek, 30 wt. %) catalysts.

2. Electrochemical characterization

Cu@Pd/C core-shell and Pd/C electrocatalysts were evaluated by cyclic voltammetry in acidic media (0.5 M H₂SO₄), as shown in Fig. S1-a, and in alkaline media (0.3 M KOH), as observed in Fig. S1-b. In Figure S1-a, an electrochemical response typical of Pd-based materials was observed, where the hydrogen adsorption/desorption region occurred between 0 and 0.3 V vs. NHE. The formation of Pd oxides was observed in the region between 0.7 and 1.3 V vs. NHE, and the reduction of the Pd oxides occurred at 0.7 V vs. NHE.¹ The voltammogram of the Cu@Pd electrocatalyst contains several additional peaks: one observed in the positive sweep at 0.57 V vs. NHE is related to the formation of Cu oxides,^{2, 3} and the second peak, found in the negative sweep at 0.4 V vs. NHE, is related to the reduction of Cu oxides. These peaks corroborate the presence of Cu in the Cu@Pd electrocatalyst.

The cyclic voltammograms showed in Fig. S1-b also exhibited the typical electrochemical profile of Pd-based electrocatalysts. A peak in the anodic sweep was observed at -0.05 V vs. NHE and is associated with the formation of Pd oxides; the peak in the cathodic sweep between -0.16 and -0.02 V vs. NHE is related to the reduction of Pd oxides. A second peak in the anodic sweep, located at 0.19 V vs. NHE, is attributed to the oxidation of Cu in the Cu@Pd electrocatalyst.⁴ The cyclic voltammograms of the Cu@Pd/C and Pd/C electrocatalysts in alkaline media were used to calculate the electrochemically active surface area (ECSA) assuming the theoretical charge of 405 $\mu\text{C cm}^{-2}$ is required to reduce a full monolayer of Pd oxides.⁵ ECSAs of 14.049 and 2.756 cm² were calculated for the Pd/C and Cu@Pd/C electrocatalysts, respectively.

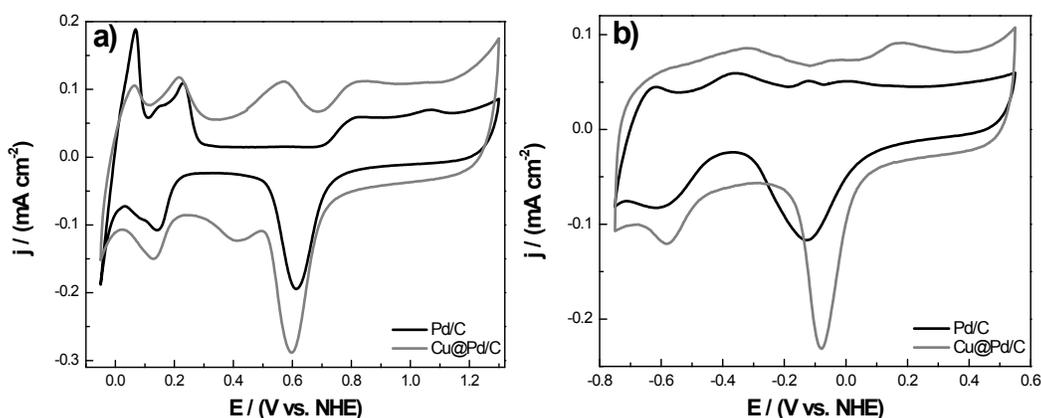


Figure S1. Cyclic voltammograms in a) acid media (0.5 M H₂SO₄) and b) basic media (0.3 M KOH) for Cu@Pd/C and Pd/C

The effect of the fuel concentrations was evaluated by cyclic voltammetry and the results for glycerol and ethylene glycol was showed in figure S2. Meanwhile, Table S1 gives a summary of the peak current densities for the electrooxidation of each of the fuels at a variety of fuel concentrations over both Cu@Pd/C and Pd/C. The Cu@Pd/C electrocatalyst yielded the highest values of current densities for ethanol and glycerol when the fuel concentration was increased to 3 M, generating densities higher by 4-fold with glycerol and 2-fold with ethanol compared to those produced by the commercial Pd/C electrocatalyst. This behavior arises from an enhancement in the electronic properties related with the interaction between noble/transition in the Cu@Pd electrocatalyst, which is in turn cause an electron rearrangement in the electronic structure due to a shifting on the central d-band (band narrowing). The electronic changes in the metal particles manifest as a modification of the surface properties of the Cu@Pd/C electrocatalyst, decreasing its binding energy.^{6, 7} Additionally, it is important to note that the Pd mass content in the Cu@Pd electrocatalyst was 40% less than commercial Pd/C.

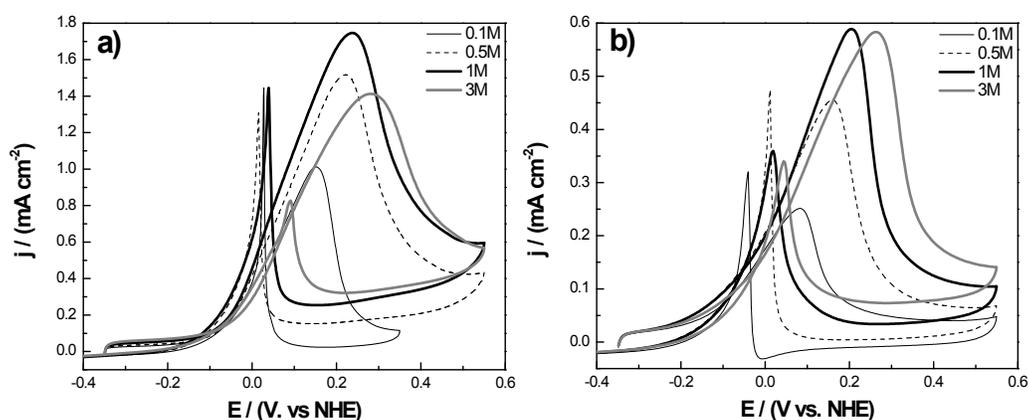


Figure S2. Electrocatalytic activity of Cu@Pd/C for a) glycerol and b) ethylene glycol conversion as a function of fuel concentration

Table S1. Peak current densities for Cu@Pd/C and Pd/C as a function of the fuel and its concentration

Concentration (M)	Catalyst	Current density (mA cm ⁻²)			
		Ethanol	Methanol	Ethylene glycol	Glycerol
0.1	Pd/C	0.13	0.13	0.27	0.28
	Cu@Pd/C	0.31	0.06	0.25	1.01
0.5	Pd/C	0.23	0.22	0.41	0.33
	Cu@Pd/C	0.54	0.13	0.46	1.52
1	Pd/C	0.36	0.26	0.41	0.36
	Cu@Pd/C	0.72	0.17	0.59	1.75
3	Pd/C	0.55	0.32	0.33	0.29
	Cu@Pd/C	1.40	0.24	0.58	1.41

3. Fabrication and operation of the membraneless nanofluidic fuel cell.

The cell components are shown in Fig. S3. This cell design is based on a previously reported, however some changes were made.⁸ It is shown in this figure that plates (S3a and S3d) for the fuel cell device were constructed of poly-(methyl-methacrylate) (PMMA), and the inlets, outlets and screw holes were made using a computer numerical control (CNC homemade 2.5 axis operated by Mach3 CNC Control Software). The window for air-breathing was placed in the top plate as well as the inlets for the different fuels (Fig. S3d). A silicone elastomer film (300 μm thick, Silastic® Dow Corning, Fig. S3b) was made and cut using a Silhouette® cutting plotter. The polymer film was placed along with the electrodes (Marketech, Inc.) between the plates (Fig. S3c) and served not only to seal the cell but also to orient the inlet solutions and the by-products towards the outlet (placed in Fig. S3a).

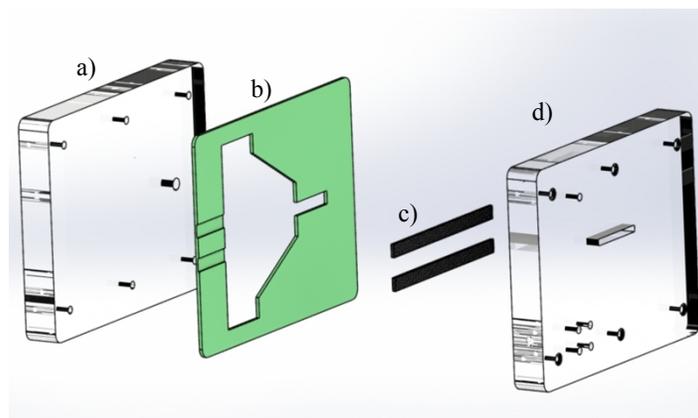


Figure S3. Components of the membraneless air-breathing nanofluidic fuel cell

The flow rates used in the air-breathing nanofluidic fuel cell changed as a function of the fuel due to the differences in their densities and viscosities. The flow rates were varied to find the optimal values presented in Table S2. The flows were pressure-driven using five syringe pumps, four being used to inject the fuels (Cole Parmer, single-syringe infusion pump, 115 VAC) and one for introducing the oxidant (Harvard Apparatus, PHD Ultra Syringe Pump Infuse/Withdraw). The fuels were tested by the following procedure: first, ethanol was injected into the nanofluidic fuel cell, the cell performance was tested, and a stability curve at high power density and high current density was evaluated for 30 minutes. After that, the ethanol flow was stopped, and the methanol solution was streamed for 5 minutes before starting the cell evaluation to ensure that the cell was free of ethanol, before again testing the cell performance and stability. This procedure was repeated for testing ethylene glycol, glycerol and the fuel mixture.

The values of power densities presented in Fig. 3 were compared with membraneless microfluidic fuel cells reported in literature which employs the fuels here presented using alkaline electrolytes and dissolved oxygen or air as oxygen source (Table S3).

Table S2 Optimal flow rates used for the different fuels in the air-breathing nanofluidic fuel cell

Fuel	Flow rate (mL hr ⁻¹)	Electrolyte	Oxidant	Flow rate (mL hr ⁻¹)
Ethanol	6	KOH 0.3M	Air + Oxygen (aq: sat.)	3
Methanol	12	KOH 0.3M	Air + Oxygen (aq: sat.)	12
Ethylene glycol	3	KOH 0.3M	Air + Oxygen (aq: sat.)	6
Glycerol	6	KOH 0.3M	Air + Oxygen (aq: sat.)	4
Multi-fuel mixture	6	KOH 0.3M	Air + Oxygen (aq: sat.)	3

Table S3 Comparison of cell voltages, current densities and power densities

	Anode	Fuel	Oxidant	Device	Cell voltage (V)	j (mA cm ⁻²)	P (mW cm ⁻²)
This work	Cu@Pd/C	Ethanol 0.1M	Air + Oxygen (aq: sat.)	AB-NFC	0.670	153.70	25.75
This work	Cu@Pd/C	Methanol 0.1M	Air + Oxygen (aq: sat.)	AB-NFC	0.621	100	17.1
Jayashree et al. ⁹	Pt/Ru	Methanol 1M	Air	AB- μ FC	1.05	120	17
This work	Cu@Pd/C	Ethylene glycol 0.1M	Air + Oxygen (aq: sat.)	AB-NFC	0.652	142.55	19.95
Arjona et al. ¹⁰	AuPd/ polyaniline	Ethylene glycol 2 M	Oxygen (aq: sat.)	μ FC	0.53	6.3	1.6
This work	Cu@Pd/C	Glycerol 0.1M	Air + Oxygen (aq: sat.)	AB-NFC	0.622	111.95	20.43
A. Dector et al. ¹¹	Pd/MWCNT	Glycerol 0.1M	Oxygen (aq: sat.)	μ FC	0.55	5	0.7
This work	Cu@Pd/C	Multi-fuel 0.1M	Air + Oxygen (aq: sat.)	AB-NFC	0.612	108.67	18.0

It is observed from Table S3 that exists few works in which the fuels here presented are successfully used in this kind of devices. The cell performances obtained through the use of the membraneless air-breathing nanofluidic fuel cell are the highest compared with those found in literature. Where for glycerol, the power density was increased almost 30-fold compared with the value reported by Dector et al.¹¹

References

1. N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, F. M. Cuevas-Muñiz, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 15727-15733.
2. C. Xu, A. Liu, H. Qiu and Y. Liu, *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**, 766-769.
3. K. Jiang and W.-B.Cai, *Appl. Catal. B*, 2014, **147**, 185-192.
4. Z.-Y. Shih, C.-H.Wang, G. Xu and H.-T. Chang, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 4773-4778.
5. T. Chierchie and C. Mayer, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, **135**, 211-220.
6. T. Bligaard and J. K. Nørskov, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 5512-5516.
7. S. Hu, L. Scudiero and S. Ha, *Electrochem. Commun.*, 2014, **38**, 107-109.
8. E. Ortiz-Ortega, M.-A. Goulet, J. W. Lee, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, E. Kjeang, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Lab Chip*, 2014, **14**, 4596.
9. R. S. Jayashree, L. Gancs, E. R. Choban, A. Primak, D. Natarajan, L. J. Markoski and P. J. A. Kenis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16758-16759.
10. N. Arjona, A. Palacios, A. Moreno-Zuria, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 8151-8153.
11. A. Dector, F. M. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, L. A. Godinez, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Int. J. HydrogenEnergy*, 2013, **38**, 12617-12622.



Support Effect in the Electrocatalytic Activity of Cu@Pd Core-Shell toward Electrooxidation of Short Chain Alcohols in Alkaline Media

J. Ledesma-García,^a J. A. Maya-Cornejo,^b N. Arjona,^c S. Rivas,^a L. Álvarez-Contreras,^d M. Guerra-Balcázar,^a and L. G. Arriaga^{b,z}

^aDivisión de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010 Querétaro, Mexico

^bCentro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 76703 Querétaro, Mexico

^cCentro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Unidad Tijuana, Tijuana 22444, Mexico

^dCentro de Investigación en Materiales Avanzados, Complejo Industrial Chihuahua, 31109 Chihuahua, Mexico

Cu@Pd core-shell particles were synthesized by a chemical method using ethylene glycol as reaction media. Carbon nanofibers (CNFs) and Vulcan carbon were employed as supports and added during the catalyst synthesis procedure. According to transmission electron microscopy, Cu@Pd core-shell particles were prepared with two different morphologies regardless of support: semi-spherical and rod-shaped nanoparticles with sizes of 6 and 10 nm, respectively. X-ray diffraction patterns were typical of a face-centered cubic structure with crystallite sizes of 8.2 and 8.8 nm for Cu@Pd/C and Cu@Pd/CNF, respectively. X-ray fluorescence analyses revealed a composition (% mass) of 60/40 for the Cu@Pd materials. Electrocatalytic activity was evaluated by cyclic voltammetry (CV) at alcohol concentrations of 0.1, 0.5, 1 and 3 M for methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol. The highest current densities (at least 3-fold) and the most negative potentials (at least 0.2 V of difference) were found through the use of nanofibers instead of Vulcan carbon. Evaluation of the electrocatalyst/support stability was performed by cyclic voltammetry (1000 cycles), showing superior stabilities for the CNF materials compared to the Vulcan supported systems, with metal losses of approximately 30%. The enhancement of the electrocatalytic activity and stability is related to the Cu@Pd metal-metal and Cu@Pd/CNFs metal/support interaction.

© 2015 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.0481514jes] All rights reserved.

Manuscript submitted June 4, 2015; revised manuscript received September 21, 2015. Published October 9, 2015.

Among the various types of carbon supports, carbon nanofibers (CNFs) have been frequently employed due to their specific characteristics, including resistance to acid/alkaline media, desirable porosity, and raised surfaces.¹ Their structural properties have led the use as supports for electrocatalysts,^{2,3} where specific interactions with metal nanoparticles provided an enhancement of electrocatalyst performance.⁴ Another important characteristic of CNFs is the graphite-like structure, which provides excellent electrical conductivity and high resistance to oxidation.^{3,5} These electrical properties, combined with metal-metal interactions, change the electronic structure of metals via electron re-arrangement effects in both the central *d*-band and at the Fermi levels.⁶⁻⁸

Enhancement of the electrocatalytic properties of metal nanoparticles supported on CNFs have been evaluated and compared against those supported on classical carbon black.⁹⁻¹¹ On the other hand, bimetallic mixtures, alloys and core-shell structures, also modify the electronic structure of metals through electron rearrangement resulting from shifting the central *d*-band (band narrowing).^{6,7} The electronic adjustments in the affected metal particles are manifested as changes to the material surface properties, particularly by decreasing its binding energy.⁸ An important goal for research in metal mixtures is the combination of precious noble metals with readily available, inexpensive non-noble metals to reduce costs while maintaining or increasing activity. The electrooxidation of short chain alcohols, such as ethanol, methanol, glycerol and ethylene glycol, in alkaline media is potentially important as the process shows faster reaction kinetics with less catalyst corrosion than processes utilizing acidic media.^{12,13} Pd-based metal-mixtures show higher activities than monometallic Pd nanoparticles during alcohol oxidation in alkaline media.¹³ Several mixtures have been prepared and tested using Pd as the primary metal in conjunction with Au, Ni, Fe, Co and Cu as the secondary metal.^{13,14} Core-shell alloy structures were found to provide the highest activity of the forms studied.¹⁵ The synthesis of well-defined Cu@Pd core-shell structures was previously reported, and their effectiveness in the electrooxidation of several alcohols was tested in a membraneless nanofluidic fuel cell (MNFCs) using Vulcan carbon as support.¹⁶ Some aspects, such as activity and durability, showed a need for enhance-

ment. With this in mind, the aim of the present work is to improve the electrocatalytic activity of well-defined Cu@Pd core-shell structures by evaluating the effects of the support on activity and stability during the electrooxidation of short chain alcohols in alkaline media. The support of choice in our work is composed of carbon nanofibers, which is compared to traditional Vulcan carbon supports. As part of the study, the supports were directly added to the synthesis solutions to enhance the interaction of the Cu@Pd nanoparticles on the support surface. These interactions may be indirectly measured by stability tests involving cyclic voltammetry (1000 cycles). These materials were also tested with various concentrations of methanol, ethanol, glycerol and ethylene glycol to determine both their electrocatalytic activities and their respective stability against CO-poisoning.

Experimental

The synthesis procedure is based on a chemical reduction method that was previously used to obtain well-defined Cu@Pd core-shell nanoparticles.¹⁶ Briefly, 0.1 g of polyvinylpyrrolidone (PVP, wt 40,000 Sigma-Aldrich) and 0.66 g of ascorbic acid (99.0%, Sigma-Aldrich) were placed in a round-bottomed flask containing 10 mL of ethylene glycol (J.T. Baker 99.92%) and heated to 80°C. Copper salt (0.06 g CuSO₄, reagent grade Sigma-Aldrich) was added to this solution and stirred for 30 minutes to form Cu nanoparticles. Subsequently, 0.25 g of sodium bromide (NaBr, 99.0% J. T. Baker) was added to the mixture, followed by 0.028 g of potassium tetrachloropalladate (II) (K₂PdCl₄, 99%, Aldrich). The mixture was stirred for 90 minutes. Carbon nanofibers from Sigma-Aldrich (BET surface area is 12.8 m² g⁻¹) or Vulcan carbon from XC72, Cabot were then added to the solutions, followed by stirring for an additional 30 minutes. Finally, these solutions were washed several times with deionized water and dried overnight. The resulting powders were characterized by X-ray diffraction using a Bruker D8 Advance diffractometer operated at 30 kV and 30 mA. X-ray fluorescence studies employed a Bruker S2 Picofox spectrometer operated at 50 kV and 600 mA. TEM and energy dispersive spectroscopy were carried out on a Philips model CM200 transmission electron microscope.

Electrochemical characterization was performed in both acidic (0.5 M H₂SO₄, 99.7% J. T. Baker) and alkaline media (0.3 M KOH,

^zE-mail: larriaga@cideteq.mx

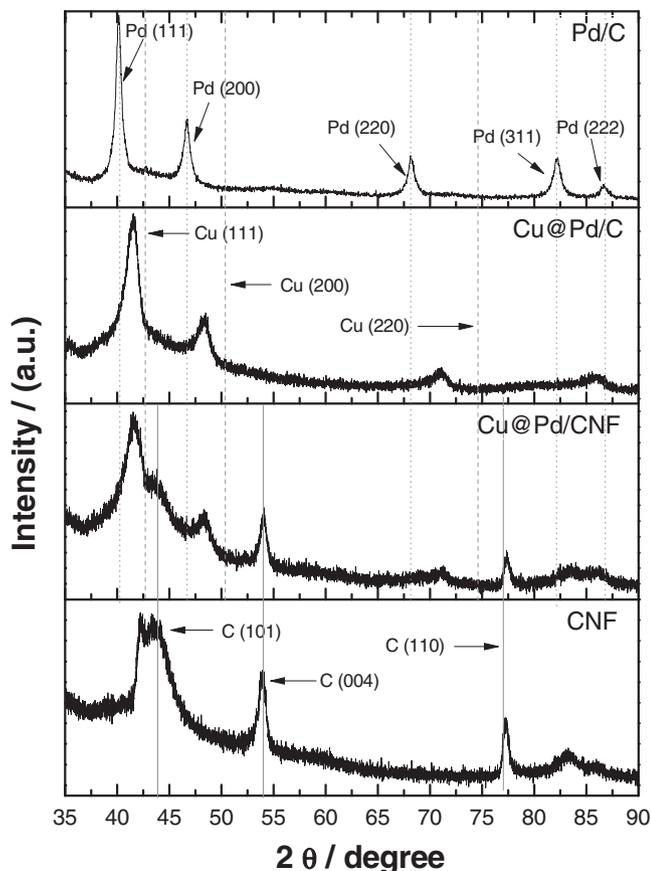


Figure 1. X-ray diffraction pattern for Pd/C, Cu@Pd/CNF and Cu@Pd/C.

87% J. T. Baker) using a BioLogic VSP Modular 5 channel Potentiostat/Galvanostat. The catalytic inks (Cu@Pd/C and Cu@Pd/CNF) were prepared using 7 μL of Nafion (5% diluted in isopropyl alcohol, ElectroChem, Inc.) as binder and 100 μL of isopropyl alcohol (99.9%, Mallinckrodt) as dispersant per milligram of catalyst. These inks were sonicated in an ultrasonic bath for 30 minutes. After that, 20 μL of the catalyst was transferred onto the working electrode surface by the drop method (approximately 0.14 mg cm^{-2}). All experiments were carried out in a typical three-electrode electrochemical cell. A glassy carbon disk electrode mounted in a CTFE cylinder (geometrical area: 0.0769 cm^2 , BASi) and a graphite rod were used as working and counter electrode, respectively. Either a saturated calomel (ALS 002056 RE-2B, BAS Inc.) or a $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ sat. K_2SO_4 (ALS 002057 RE-2C, BAS Inc.) electrode was used as the reference electrode in alkaline and acid media, respectively. All of the results were normalized against the normal hydrogen electrode (NHE). Currents were normalized by the Electrochemically Active Surface Area (EASA or ECSA) of the electrodes. The electrochemically active surface area ECSA was calculated by integrating the charge associated with the reduction peak of palladium oxides by the relation between the theoretical charge and the experimental one in alkaline media. The normalization methodology was as follow: 1) electrochemical profiles were acquired and the ECSA was calculated; 2) the electrocatalytic activity toward each fuel was determined; and 3) the electrochemical profile was obtained and the ECSA value was used to normalize the result. This procedure was employed for each fuel tested. The electrocatalytic activity and stability tests were carried out in the same cell configuration using methanol (99.9%, J. T. Baker), ethanol (99.9%, J. T. Baker), glycerol (99%, Sigma-Aldrich) and ethylene glycol (99.92%, J. T. Baker).

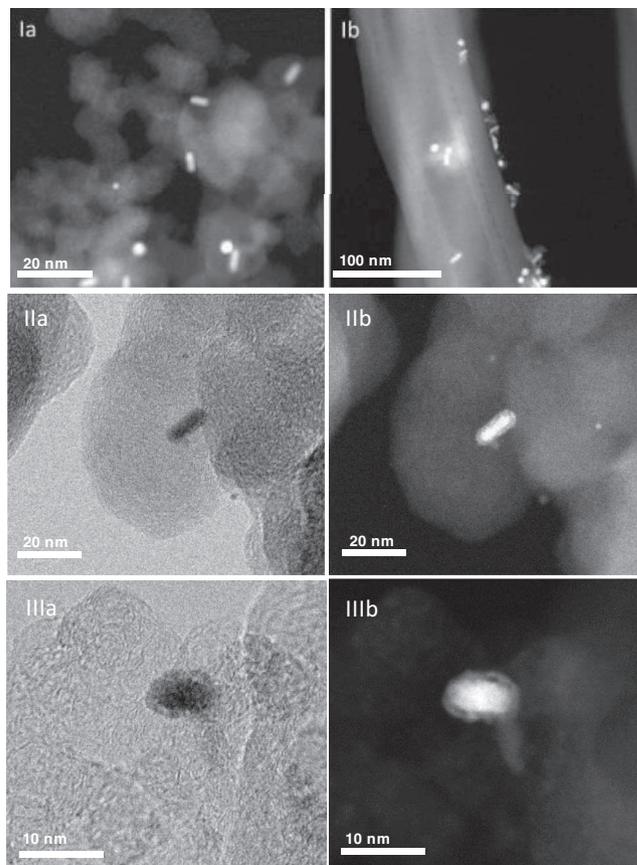


Figure 2. TEM micrographs for Cu@Pd supported in a) Vulcan carbon and b) carbon nanofibers.

Results and Discussion

The XRD patterns for commercial Pd/C (EOTEK, Pd 30%), Cu@Pd/C and Cu@Pd/CNF electrocatalysts (Pd 30% wt.) are shown in Figure 1. Peaks located at $2\theta = 41.1, 46.68, 68.24, 82.14$ and 86.66° are characteristic of the palladium face-centered cubic crystalline structure corresponding to the (111), (200), (220), (311) and (222) (JCPDS Card #87-0638)¹⁷ planes.^{18,19} Three peaks located at $2\theta = 43, 54$ and 77.5° ²⁰⁻²² in the XRD pattern of Cu@Pd/CNF were observed and corresponded to (101), (004) and (110) graphitic crystallographic planes of carbon nanofiber. The dashed lines correspond to Pd and Cu (JCPDS Card #04-0836)²³ which are labelled to show changes in the location of the crystalline planes resulting from structural changes induced by bimetallic interactions. Both the Cu@Pd/C and Cu@Pd/CNF materials exhibited shifts in all of their crystalline peaks compared to Pd and Cu, independent of the support. The presence of transition metals leads to diffraction peaks shift to higher values of 2-theta.²⁴

The lattice parameter for Cu@Pd/C was 3.7463 \AA and 3.6646 \AA for Cu@Pd/CNF. The decrease of the lattice parameter of the Cu@Pd core-shell structures as compared to pure Pd (3.8898 \AA) and Cu (3.6148 \AA)²⁵ and the fact that no reflections associated with Cu were observed, indicated that Cu is alloyed in the Pd structure. Crystallite sizes were calculated by the application of Scherrer's equation to the (111) and (200) planes, resulting in average sizes of 8.2 and 8.8 nm for Cu@Pd/C and Cu@Pd/CNF, respectively.

TEM micrographs were acquired to examine morphology and size (Figures 2 and 3, also see Figures S1, S2 and S3 presented as Supplementary Information). The micrographs shown in Figures 2a (2Ia, 2IIa and 2IIIa) correspond to Cu@Pd supported on Vulcan carbon, while the micrographs in Figures 2b (2Ib, 2IIb and 2IIIb) show carbon nanofiber supported materials. Two types of morphologies

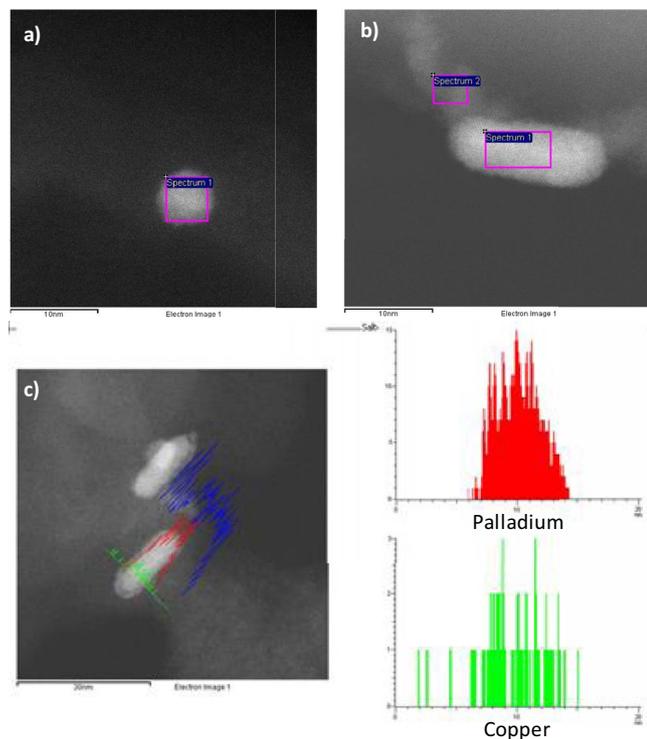


Figure 3. a) EDS semi-spherical nanoparticle b) EDS nanorod nanoparticle c) scan-line core-shell.

were observed regardless of support: semi-spherical and rod shape (Figures 21a and 21b) with particle sizes of 6 nm and 10 nm. These sizes were almost uniform, with only random semi-spherical nanoparticles (2.5 nm, Figures 21a and 21a) found. The particle distribution was slightly poor; however, no notable particle agglomeration was observed.

The EDS analysis showed the chemical composition (Figure 3 and Table I) of the two different nanoparticles shapes for Cu@Pd. The semi-spherical (Fig. 3a) and nanorod (Fig. 3b) nanoparticles exhibited the presence of copper and palladium in both nanoparticle morphologies. Furthermore, the Figure 3c presents a scan-line on a nanorod structure showed an amount of palladium higher than copper due to the palladium is in the surface of the nanoparticles. Those results support the fact of a core-shell structure for the nanoparticles of the electrocatalysts. The amount of Cu and Pd (mass % by XRF analysis, Table I) is similar for both electrocatalysts that corroborate the reproducibility of the chemical reduction method.

Electrochemical characterization consisted of acquiring the electrochemical profile of all of the electrocatalysts in both acidic and alkaline media (Figures 4a and 4b, respectively). In both cases, typical responses of Pd-based materials were observed. In acidic media, two extra peaks were found. One of these, located in the anodic sweep

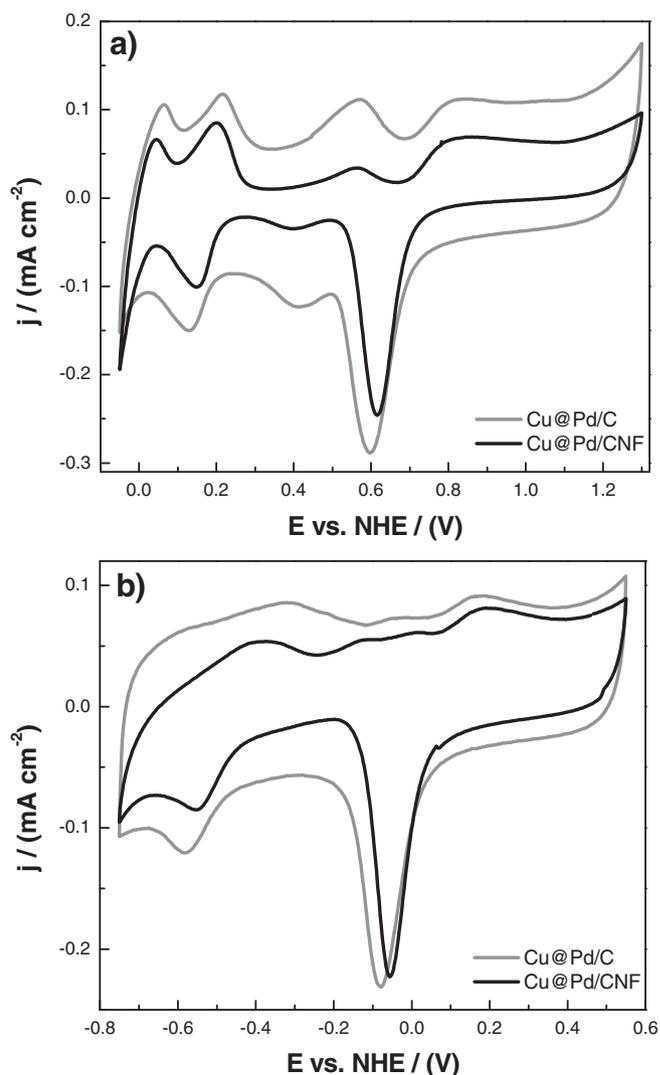


Figure 4. Cyclic voltammograms for the electrochemical profile of Cu@Pd/C (grey line) and Cu@Pd/CNF (black line) in a) 0.5 M H₂SO₄ and b) 0.3 M KOH. Scan rate: 50 mV s⁻¹.

at 0.57 V vs. NHE, was related to the formation of Cu oxides,^{26,27} while the other, located in the cathodic sweep at 0.4 V vs. NHE, was related to the reduction of Cu oxides.²⁸ In alkaline media (KOH 0.3 M), only the typical palladium response was observed. The absence of peaks related to Cu could be related to the higher stability of copper in alkaline, rather than acidic media.²⁹ Voltammograms in alkaline media were used to normalize all of the experiments by the electrochemical active surface area (ECSA). ECSA values were calculated by integrating the charge associated with the reduction peak of palladium oxides (405 $\mu\text{C cm}^{-2}$).³⁰ The resulting areas were of 4.6 m² g⁻¹ and 11 m² g⁻¹ for Cu@Pd/C and Cu@Pd/CNF, respectively. The largest areas for the Cu@Pd/CNF could be associated to the better dispersion of the catalysis on the support. The electrochemical profiles were acquired not only to show the presence of the electrocatalyst, also to do an electrochemical cleaning of surfaces in order to remove precursor remnants as PVP. The followed procedure was based in a previous report which consisted in electrochemical cleaning in acidic and basic media, the full description can be found elsewhere.^{16,31}

The electrocatalytic activity tests were performed at four concentrations (0.1, 0.5, 1 and 3 M) of the following alcohols: methanol, ethanol, glycerol and ethylene glycol. For clarity purposes, only voltammograms at 1 M are shown in Figure 5, where a comparison of the activities of Cu@Pd/C (grey line) and Cu@Pd/CNF (black

Table I. Chemical composition of Cu@Pd/C and Cu@Pd/CNF.

Electrocatalyst	Chemical composition		
	XRF / % mass	EDS / % element	
		Semi-spherical nanoparticles	Nanorods
Cu@Pd/C	40 Cu-60 Pd	16 Cu-84 Pd	22 Cu-78 Pd
Cu@Pd/CNF	35 Cu-65 Pd	18 Cu-82 Pd	21 Cu-79 Pd

Mass and elemental percentages are in a Cu-Pd proportion.

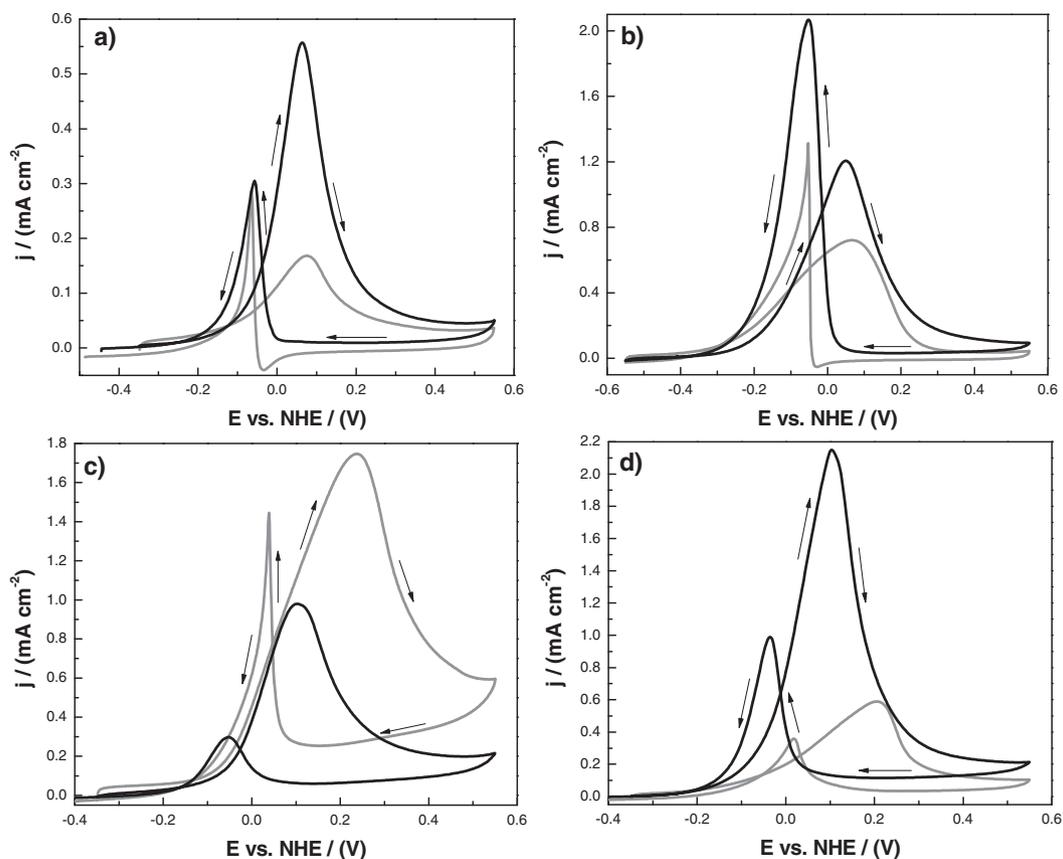


Figure 5. Cyclic voltammograms of Cu@Pd/C (grey line) and Cu@Pd/CNF (black line) electrocatalysts for the electrooxidation of 1 M a) methanol, b) ethanol, c) glycerol and d) ethylene glycol. Scan rate: 20 mV s⁻¹.

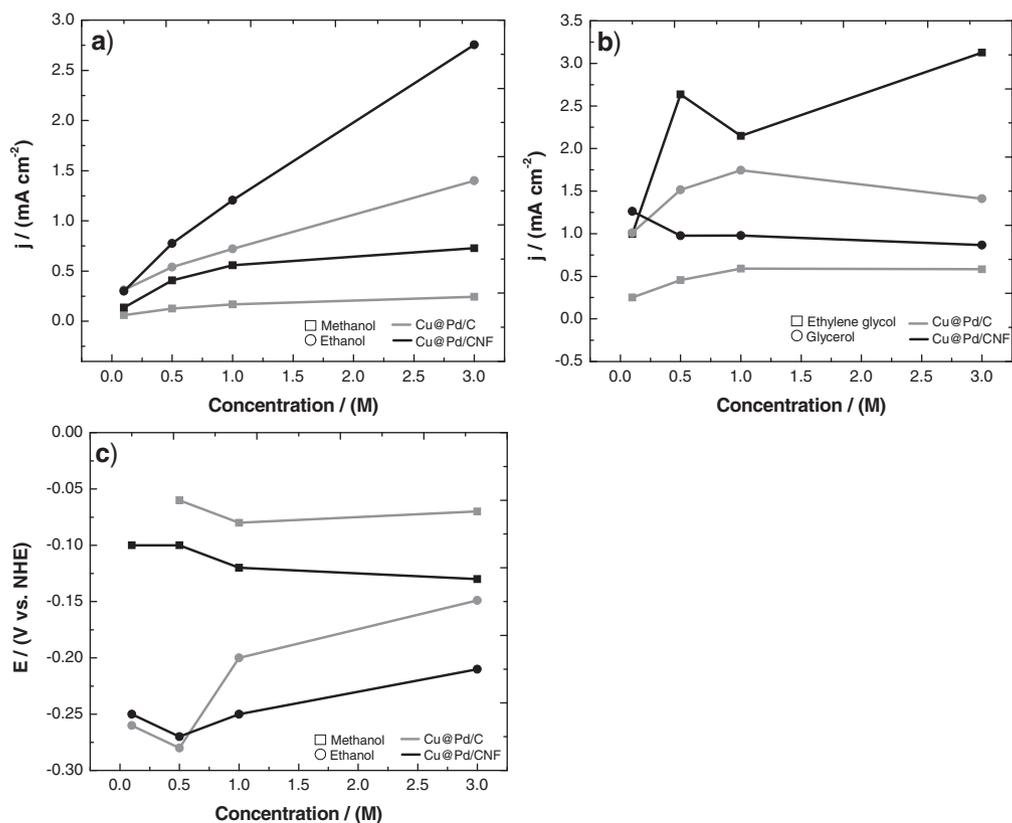


Figure 6. Peak current density vs. concentration plots for Cu@Pd/C (grey line) and Cu@Pd/CNF (black line) using a) methanol and ethanol, b) glycerol and ethylene glycol. c) Concentration effect in the onset potential for the oxidation of methanol and ethanol.

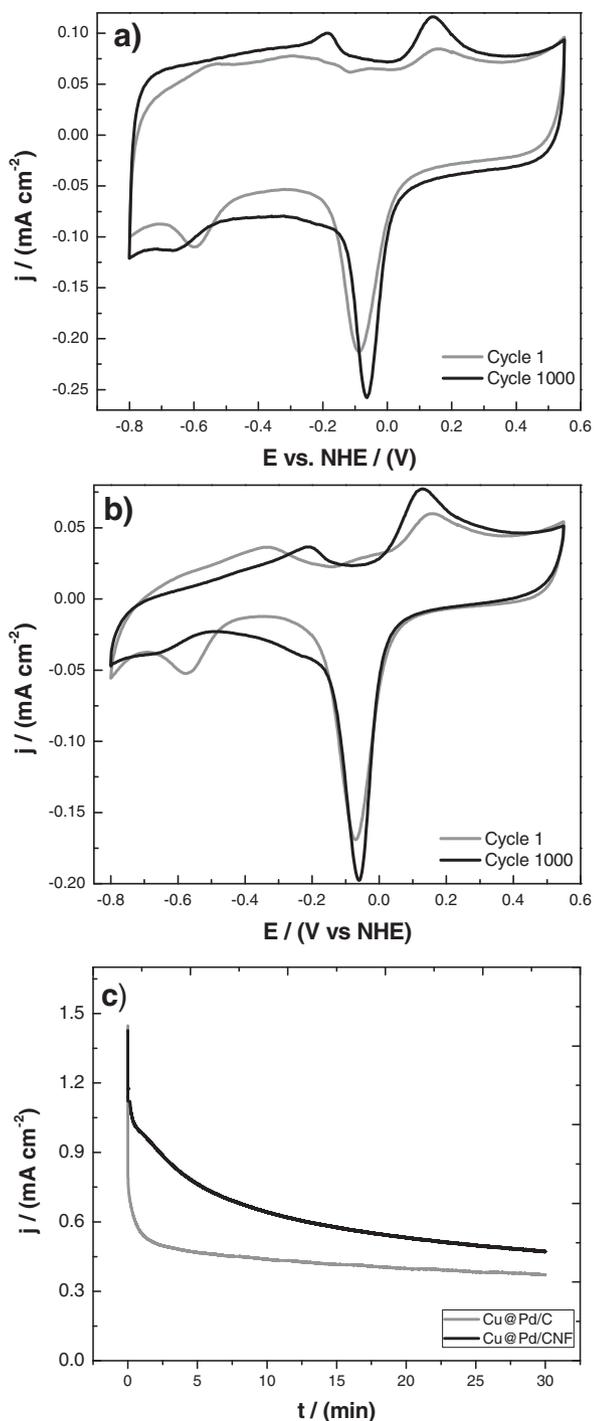


Figure 7. Stability tests carried out by cyclic voltammetry in 0.3 M KOH for a) Cu@Pd/C and b) Cu@Pd/CNF; c) Stability test using 1 M ethanol by chronoamperometry applying a voltage of 0.1 V vs. NHE.

line) are given. The use of carbon nanofibers instead of Vulcan carbon resulted in a significant increase in the current density when methanol (4-fold), ethanol (2-fold) and ethylene glycol (4-fold) were used. For glycerol, Cu@Pd/C showed a higher current density than Cu@Pd/CNF (almost 2-fold), this behavior could be related to the slower mass transport of required species to the electrical double layer of the carbon nanofiber resulting from the high viscosity of fuel compared to others used fuels. The ratio between the forward peak current and the backward peak current it is related with the surface poisoning of the catalysts by CO-like species. Figure 5 shows the differences

observed in the ratio of current densities between the backward and forward peak.³² In the case of methanol (Figure 5a), a 2:1 ratio was observed for Cu@Pd/CNF. This behavior indicates resistance to CO poisoning. However, in addition to methanol, Cu@Pd/C showed a 1:2 ratio, indicative of lower resistance to CO poisoning than observed in Cu@Pd/CNF. With ethanol (Figure 5b), both materials showed a higher negative sweep current density than positive sweep density, indicating more significant CO poisoning than seen with methanol. For glycerol (Figure 5c), Cu@Pd/C showed a 1.2:1 ratio, while the 3:1 ratio observed for Cu@Pd/CNF indicated a higher tolerance to CO poisoning. Ethylene glycol showed similar behavior to glycerol. In summary, the use of carbon nanofibers enhanced the tolerance of Cu@Pd to CO poisoning, while improving the electrocatalytic activity in terms of current density compared to materials using Vulcan carbon supports.³²

A complementary analysis of the effect of the support on the electrocatalytic activity in short-chain alcohol oxidation is shown in Figure 6. Figures 6a and 6b depict the effect of the concentration on the peak current density. In Figure 6a, the methanol (square) and ethanol (circle) data are presented, while Figure 6b gives the results for glycerol (circle) and ethylene glycol (square). In general, Cu@Pd/CNF showed higher peak current densities than Cu@Pd/C, regardless of concentration, except with glycerol, as shown in Figure 5. In Figure 6c, the effect of methanol and ethanol concentration on the onset potential is presented (glycerol and ethylene glycol showed a similar behavior). Once more, the use of carbon nanofibers as supports enhanced the potential shifting toward more negative values compared with Vulcan carbon. Furthermore, increases in the alcohol concentration did not strongly affect the onset potential in either Cu@Pd/C or Cu@Pd/CNF.

The stabilities of the Cu@Pd/C and Cu@Pd/CNF materials were tested through measurements of ECSA losses during cycling in alkaline media (0.3 M KOH) over a period of 1000 cycles (Figures 7a and 7b). After cycling, both electrocatalysts still showed typical Pd-based behavior, with ECSA losses close to 30%. This similarity is likely a result of using the same procedure to incorporate Cu@Pd onto either Vulcan carbon or carbon nanofibers. Stability was also tested by chronoamperometry (at maximum current density value), which showed similar behavior for all systems. For this reason, only one representative chronoamperometric curve (1 M ethanol) is shown in Figure 7c. For Cu@Pd/C, a fast decrease of current density was observed, which may be related to the consumption of species in the electric double layer. This behavior is indicative of a system under diffusion control. Cu@Pd/CNF exhibited a lower decrease in current density as a function of time, as was expected due to the relatively greater amount of alcohol trapped in the fibrous networks. Both Cu@Pd/C and Cu@Pd/CNF reached a constant current at almost 25 minutes, although Cu@Pd/CNF showed higher current density throughout the duration of the experiment.

Conclusions

The use of specific supports is important to enhance the electrocatalytic activity, selectivity and/or durability of metal nanoparticles. Herein, carbon nanofibers were used to support Cu@Pd core-shell structures and were compared with traditional carbon black nanoparticles. The electrocatalytic activities of Cu@Pd supported on both Vulcan carbon and carbon nanofibers were tested on alcohols bearing both simple and short chains, such as methanol, ethanol, glycerol and ethylene glycol. The use of carbon nanofibers enhanced the methanol, ethanol and ethylene glycol electrooxidation reactions in terms of the current density (4, 2 and 4-folds, respectively) and onset potential (at least 150 mV for each molecule). Moreover, the intrinsic properties of carbon nanofibers (such as surface area, chemical and electrochemical stability and electrical conductivity) improve the stability of the catalyst compared to Vulcan carbon. The stabilities of the materials were electrochemically tested through the application of 1000 cycles in alkaline media. Material losses (in terms of decreasing the electroactive area) of Cu@Pd (approximately 30%) were observed regardless of

support. In summary, the use of carbon nanofibers as supports can enhance the electrocatalytic activity of materials in the oxidation of alcohols with short chains and low viscosities making them suitable for use in energy conversion.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge for financial support to the Mexican Council for Science and Technology (CONACYT) through the grants 241601 (Ciencia Basica) and 201301-203095 (Fomix-Zacatecas).

References

- P. Serp, M. Corrias, and P. Kalck. "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis." *Appl Catal A-Gen*, **253**, 337 (2003).
- B. Singh and E. Dempsey. "Exceptional Pt nanoparticle decoration of functionalised carbon nanofibers: a strategy to improve the utility of Pt and support material for direct methanol fuel cell applications." *RSC Adv*, **3**, 2279 (2013).
- D. Sebastián, J. C. Calderón, J. A. González-Expósito, E. Pastor, M. V. Martínez-Huerta, I. Suelves et al. "Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells." *Int J Hydrogen Energy*, **35**, 9934 (2010).
- F. Alcaide, G. Álvarez, O. Miguel, M. J. Lázaro, R. Moliner, A. López-Cudero et al. "Pt supported on carbon nanofibers as electrocatalyst for low temperature polymer electrolyte membrane fuel cells." *Electrochem Commun*, **11**, 1081 (2009).
- L. Calvillo, M. Gangeri, S. Perathoner, G. Centi, R. Moliner, and M. J. Lázaro. "Effect of the support properties on the preparation and performance of platinum catalysts supported on carbon nanofibers." *J Power Sources*, **192**, 144 (2009).
- S. Hu, L. Scudiero, and S. Ha. "Electronic effect of Pd-transitionmetal bimetallic surfaces toward formic acid electrochemical oxidation." *Electrochem Commun*, **38**, 107 (2014).
- S. Hu, L. Scudiero, and S. Ha. "Electronic effect on oxidation of formic acid on supported Pd-Cu bimetallic surface." *Electrochim Acta*, **83**, 354 (2012).
- T. Bligaard and J. K. Nørskov. "Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry." *Electrochim Acta*, **52**, 5512 (2007).
- D. Sebastián, J. C. Calderón, J. A. González-Expósito, E. Pastor, M. V. Martínez-Huerta, I. Suelves et al. "Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells." *Int J Hydrogen Energy*, **35**, 9934 (2010).
- G. Hu, F. Nitze, T. Sharifi, H. R. Barzegar, and T. Wagberg. "Self-assembled palladium nanocrystals on helical carbon nanofibers as enhanced electrocatalysts for electro-oxidation of small molecules." *J Mater Chem*, **22**, 8541 (2012).
- C. E. Banks and R. G. Compton. "Exploring the electrocatalytic sites of carbon nanotubes for NADH detection: an edge plane pyrolytic graphite electrode study." *Analyst*, **130**, 1232 (2005).
- A. Sadiki, P. Vo, S. Hu, T. S. Copenhaver, L. Scudiero, S. Ha et al. "Increased Electrochemical Oxidation Rate of Alcohols in Alkaline Media on Palladium Surfaces Electrochemically Modified by Antimony, Lead, and Tin." *Electrochim Acta*, **139**, 302 (2014).
- C. Bianchini and P. K. Shen. "Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells." *Chem Rev*, **109**, 4183 (2009).
- M. A. Abdel Rahim, R. M. Abdel Hameed, and M. W. Khalil. "The role of a bimetallic catalyst in enhancing the electro-catalytic activity towards methanol oxidation." *J Power sources*, **135**, 42 (2004).
- O. O. Fashedemi and K. I. Ozoemena. "Comparative electrocatalytic oxidation of ethanol, ethylene glycol and glycerol in alkaline medium at Pd-decorated FeCo@Fe/C core-shell nanocatalysts." *Electrochim Acta*, **128**, 279 (2014).
- J. Maya-Cornejo, E. Ortiz-Ortega, L. Álvarez-Contreras, N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García et al. "Copper-palladium core-shell as an anode in a multi-fuel membraneless nano-fluidic fuel cell: toward a new era of small energy conversion devices." *Chem Commun*, **51**, 2536 (2015).
- N. Arjona, A. Palacios, A. Moreno-Zuria, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, and L. G. Arriaga. "AuPd/polyaniline as the anode in an ethylene glycol microfluidic fuel cell operated at room temperature." *Chem Comm*, **50**, 8151 (2014).
- Y. Suo and I. M. Hsing. "Size-controlled synthesis and impedance-based mechanistic understanding of Pd/C nanoparticles for formic acid oxidation." *Electrochim Acta*, **55**, 210 (2009).
- T. Teranishi and M. Miyake. "Size Control of Palladium Nanoparticles and Their Crystal Structures." *Chem Mater*, **10**, 594 (1998).
- C. Liang, W. Xia, H. Soltani-Ahmadi, O. Schlüter, R. A. Fisher, and M. Muhler. "The two-step chemical vapor deposition of Pd(allyl)Cp as an atom-efficient route to synthesize highly dispersed palladium nanoparticles on carbon nanofibers." *Chem Commun*, 282 (2005).
- D. Sebastián, M. J. Lázaro, R. Moliner, I. Suelves, A. S. Arico, and V. Baglio. "Oxidized carbon nanofibers supporting PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cells." *Int J Hydrogen Energy*, **39**, 5414 (2014).
- P. Mahanandia, J. J. Schneider, M. Engel, B. Stühn, S. V. Subramanyam, and K. K. Nanda. "Studies towards synthesis, evolution and alignment characteristics of dense, millimeter long multiwalled carbon nanotube arrays." *Beilstein J Nanotechnol*, **2**, 293 (2011).
- Y.-I. Lee and Y.-H. Choa. "Adhesion enhancement of ink-jet printed conductive copper patterns on a flexible substrate." *J Mater Chem A*, **22**, 12517 (2012).
- J. Cai, Y. Zeng, and Y. Guo. "Copper@palladiumcopper core-shell nanospheres as a highly effective electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media." *J Power sources*, **270**, 257 (2014).
- M. E. Straumanis and L. S. Yu. "Lattice parameters, densities, expansion coefficients and perfection of structure of Cu and of Cu-In alpha. phase." *Acta Cryst*, **A25**, 676 (1969).
- K. Jiang and W. B. Cai. "Carbon supported Pd-Pt-Cu nanocatalysts for formic acid-electrooxidation: Synthetic screening and componential functions." *Appl Catal B*, **147**, 185 (2014).
- C. Xu, A. Liu, H. Qiu, and Y. Liu. "Nanoporous PdCu alloy with enhanced electrocatalytic performance." *Electrochem Commun*, **13**, 766 (2011).
- Z. Y. Shih, C. W. Wang, G. Xu, and H. T. Chang. "Porous palladium copper nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of methanol in direct methanol fuel cells." *J Mater Chem A*, **1**, 4773 (2013).
- G. Vastag, E. Szöcs, A. Shaban, and E. Kálmán. "New inhibitors for copper corrosion." *Pure Appl Chem*, **73**, 1861 (2001).
- T. Chierchie, C. Mayer, and W. J. Lorenz. "Structural changes of surface oxide layers on palladium." *J Electroanal Chem*, **135**, 211 (1982).
- N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, L. Ortiz-Frade, G. Osorio-Monreal, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García et al. "Electrocatalytic activity of well-defined and homogeneous cubic-shaped Pd nanoparticles." *J Mater Chem A*, **1**, 15524 (2013).
- V. Grozovski, V. Climent, E. Herrero, and J. M. Feliu. "Intrinsic activity and poisoning rate for HCOOH oxidation at Pt(100) and vicinal surfaces containing monoatomic (111) steps." *Phys Chem Chem Phys*, **12**, 8822 (2010).