



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA



**“Valorización electroquímica del glicerol crudo en
nanomateriales basados en Pd-óxidos metálicos
con defectos tipo vacancias de oxígeno”**

TESIS PRESENTADA POR:

ISAAC VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

Agosto, 2021

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

ISAAC VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ

DIRIGIDA POR

DR. WALTER NOÉ VELÁZQUEZ ARJONA

CODIRIGIDA POR

DRA. MINERVA GUERRA BALCAZAR

SINODALES

Dr. Gabriel Trejo Córdova
Presidente

Firma

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Secretario

Firma

Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadez
Vocal

Firma

Dra. Lorena Álvarez Contreras
Vocal

Firma

Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán
Vocal

Firma

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado
Suplente

Firma

RESUMEN

El glicerol crudo como desecho de la síntesis del biodiesel ha sido considerado un problema debido a su difícil aplicación en la industria. La valorización electroquímica del glicerol crudo es una opción para este desecho porque se puede emplear sin un tratamiento previo. Para este propósito se necesitan nanomateriales altamente activos para realizar la electro-oxidación del glicerol, sin que sean desactivados por las impurezas o sean limitados por competencias de sitios activos entre los componentes del glicerol y subproductos de reacción. En el presente trabajo se sintetizaron nanomateriales bimetalicos de PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C con $\sim 81.78 \pm 4.7$ % de vacancias de oxígeno (O_v). La actividad de estos materiales hacia la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo (REOG-crudo) se comparó con los nanomateriales nobles Pd/C, Pd/C comercial y bimetalicos nobles (PdIr/C, PdRu/C, PdPt y PdAu/C). Para este propósito, el tamaño de cristalito (~ 6.7 nm), y el tamaño de promedio de partícula (~ 6.9 nm), la relación metal-soporte (~ 20 P/P%) y la composición de masa de Pd en los nanomateriales bimetalicos (~ 20 P/P%) se mantuvieron similares para evitar efectos superficiales. La actividad hacia la REOG-crudo fue analizada variando las concentraciones de combustible y electrolito, y la temperatura de trabajo. Los experimentos demostraron que los nanomateriales bimetalicos con O_v tuvieron una mejora en la densidad de corriente ($j_{\text{máx}}$) al emplear una concentración de 1.5M de KOH, mientras que los bimetalicos nobles la $j_{\text{máx}}$ se encontró con 1M de KOH. El PdFe₂O₃/C presento una $j_{\text{máx}}$ de 197.66 mA mg⁻¹ siendo hasta 1.2 y 2.5 veces superior a las obtenidas por PdAu/C y PdPt/C, esta mejora también se encontró en las pruebas de temperatura. Los materiales con la mejor estabilidad después de 500 ciclos fueron PdRu/C (97%), PdMn₂O₃/C (87%) y PdFe₂O₃/C (84%) manteniendo su corriente inicial después de 500 ciclos. Por otro lado, se encontró que la capacidad del PdFe₂O₃/C para oxidar el glicerol y el metanol que se encuentran en el glicerol crudo sin ninguna competencia de adsorción/oxidación de combustible fue la razón por la que este material mostró la actividad más alta. El PdFe₂O₃/C demostró que tiene la capacidad de desorber a los subproductos como el gliceraldehído dejando así los sitios catalíticos disponibles. La mejora en los catalizadores con óxidos metálicos fue debido a que las O_v pueden facilitar la transferencia de carga y el transporte de masa. Mientras que, pueden permitir la disminución de barreras energéticas para la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo.

Palabras clave: Glicerol crudo, electro-oxidación, vacancias de oxígeno, Pd/C, óxidos metálicos.



ABSTRACT

Crude glycerol as a waste from biodiesel synthesis has been considered a problem due to its difficult application in industry. Electrochemical valorization of crude glycerol is an option for this waste due it can be used without prior treatment. For this purpose, highly active nanomaterials are needed to carry out the electro-oxidation of glycerol, that resist poisoning by impurities or are limited by active site competition between glycerol components and reaction by-products. Bimetallic nanomaterials of PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C, PdZnO/C and PdMoO₃/C with ~ 81.78 + 4.7% oxygen vacancies (O_v) were synthesized. The activity of these materials towards crude glycerol electro-oxidation reaction (GEOR-crude) was compared with noble nanomaterials Pd/C, commercial Pd/C and noble bimetallic (PdIr/C, PdRu/C, PdPt/C and PdAu/C). The crystallite size (~ 6.7 nm), and average particle size (~ 6.9 nm), metal-support ratio (~ 20 wt.%), and mass composition of Pd in nanomaterials bimetallic (~ 20 wt.%) were kept similar to avoid surface effects. The activity towards GEOR-crude was analyzed by varying the concentrations of fuel and electrolyte and working temperature. The experiments showed that the bimetallic nanomaterials with O_v had an improvement in current density (j_{max}) when using a concentration of 1.5M of KOH, while noble bimetallic nanoparticles the j_{max} was found at 1 M KOH. PdFe₂O₃/C presented a j_{max} of 197.66 mA mg⁻¹ being up to 1.2 and 2.5 times higher than those obtained by PdAu/C and PdPt/C, this improvement was also found in temperature tests. The materials with the best stability after 500 cycles were PdRu/C (97%), PdMn₂O₃/C (87%) and PdFe₂O₃/C (84%) maintaining their initial current after 500 cycles. On the other hand, it was found that the ability of PdFe₂O₃/C to oxidize glycerol and methanol found in crude glycerol without any fuel adsorption/oxidation competition was the reason why this material showed the highest activity. PdFe₂O₃/C was shown to have the ability to desorb by-products such as glyceraldehyde, thus leaving the catalytic sites available. The improvement in metal oxide catalysts was because O_v can facilitate charge transfer and mass transport. while they can allow the reduction of energy barriers for GEOR-crude.

Keywords: Crude glycerol, electro-oxidation, oxygen vacancies, Pd / C, metal oxides.





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

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Dr. Walter Noe y a la Dra. Minerva Guerra por su gran influencia en mi desarrollo académico y profesional. También agradezco su gran disponibilidad, apoyo y sugerencias propiciados en la realización de la presente tesis. A la Dra. Lorena Alvares por haberme aceptado y recibido en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), por su ayuda, motivación y contribución directa e indirectamente para culminar este trabajo.

También se agradece el apoyo técnico del Dr. Carlos Elías Ornelas Gutiérrez, a la Dra. Anabel de la Cruz Delgado y la MSc. Lourdes Palma-Tirado de NanoTech CIMAV por el soporte técnico en las micrografías TEM. A los laboratorios de la UAQ Facultad de Ingeniería por los análisis TGA, XRF y XRD. A los técnicos Luis Gerardo Silva Vidaurri de CIMAV y Coraquetzali Magdaleno López por los análisis de XPS, y a la MSc. Cynthia Yanel Guijosa García de CIDETEQ por los experimentos de XRD.

También agradecer a mis compañeros de CIDETEQ Amairani, Adriana Soto, Kevin, Ximena, Andrés Coronel, Oscar Ambriz, Luis Torres, Jan Carlo, Alex Hernandez, por mencionar algunos, por su gran ayuda, dedicación y trabajo en conjunto en el laboratorio durante el desarrollo de la parte experimental de esta tesis. Y lo más importante agradezco que me hayan dado la oportunidad de ser su amigo.

Y sobre todo a mi madre Luz y padre Ventura por su gran apoyo y ejemplo de superación, a mi hermana Mónica y mis sobrinos por inspirarme a seguir continuando, a mis abuelos por darme sus consejos de la vida, y a M. Victoria por siempre apoyarme.

RECONOCIMIENTOS

Esta tesis estuvo financiada por el proyecto de **Ciencia de Frontera** número **39569**, y por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través de los proyectos CONACYT "Ciencia básica" # A1-S-31959.



Indicie General

I.	Introducción.....	1
II.	Justificación.....	7
III.	Hipótesis.....	8
IV.	Objetivo general	9
1.	Capítulo I. Antecedentes	10
1.1.	Conversión electroquímica del glicerol.....	10
1.2.	Electro-oxidación de glicerol en medio alcalino.....	13
1.3.	Electrocatalisis	14
1.3.1.	Diseño del electrocatalizador.....	15
1.3.2.	Metodologías para la preparación de electrocatalizadores.....	16
1.3.3.	Factores electrónicos que afectan la reacción de electro-oxidación de glicerol.....	18
1.3.4.	Catalizadores de Pd con metales preciosos	19
1.3.5.	Catalizadores de Pd con óxidos metálicos con vacancias de oxígeno	21
1.3.5.1.	Vacancias de oxígeno	21
1.3.5.2.	Vacancias de oxígeno en la oxidación de alcoholes	22
	Capítulo II.- Parte experimental.....	28
2.	Introducción.....	28
2.1.	Síntesis, purificación y caracterización de glicerol crudo	29
2.2.	Síntesis y caracterización de nanopartículas de Pd/C, PdM/C (M: Ru, Ir, Pt y Au) y PdMO _x /C (MO _x : Mn ₂ O ₃ /C, Fe ₂ O ₃ /C, ZnO y MoO ₃)	31
2.2.1.	Síntesis y caracterización del líquido iónico como medio de síntesis	31
2.2.2.	Síntesis de nanopartículas de Pd/C y Pd-M/C (M: Ru, Ir, Pt y Au)	33

2.2.3.	Síntesis de nanopartículas de PdMO _x /C (MO _x : Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , ZnO y MoO ₃) con vacancias de oxígeno	35
2.2.4.	Caracterización fisicoquímica	36
2.3.	Evaluación electrocatalítica del glicerol crudo	37
3.	Capítulo III.- Caracterización fisicoquímica	40
3.1.	Introducción.....	40
3.2.	Caracterización del glicerol crudo por espectroscopía Raman y cromatografía líquida de alta resolución	41
3.2.1.	Estudio de los componentes del glicerol crudo.....	42
3.3.	Caracterización fisicoquímica de los nanomateriales.....	46
3.3.1.	Caracterización morfológica de los nanomateriales	46
3.3.2.	Relación metal-soporte y relación metal-metal de los nanomateriales	49
3.3.3.	Caracterización estructural de los nanomateriales	51
3.3.4.	Caracterización electrónica por XPS	56
3.3.5.	Caracterización fisicoquímica de PdFe ₂ O ₃ /C con diferentes %O _V	65
4.	Evaluación electroquímica de la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo.....	69
4.1.	Introducción.....	69
4.2.	Caracterización electroquímica de los nanomateriales.	70
4.3.	Evaluación electrocatalítica para la electro-oxidación del glicerol analítico.	73
4.4.	Evaluación electrocatalítica para la electro-oxidación del glicerol crudo ..	78
4.4.1.	Efecto del electrolito soporte y velocidad de barrido.....	78
4.4.2.	Efecto de la concentración del glicerol crudo	83
4.4.3.	Efecto de la temperatura	87

4.4.4.	Espectroscopia de impedancia electroquímica en la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo	90
4.4.5.	Evaluación de diferentes %O _v en el PdFe ₂ O ₃ /C en la electro-oxidación de glicerol crudo.	93
4.4.6.	Pruebas de estabilidad	95
4.4.7.	Evaluación del efecto electrocatalítico de impurezas del glicerol crudo	97
4.4.8.	Evaluación del efecto electrocatalítico del principal intermediario de reacción.	101
3.	Conclusiones.....	105
4.	Referencias	107
5.	Perspectivas.....	126
5.1.	Estudio de la ruta de reacción de la electro-oxidación de glicerol crudo por técnicas espectro-electroquímicas.....	126
5.2.	Estudio de diferentes fuentes para la producción de biodiesel y glicerol crudo.....	126
5.3.	Preparación de materiales con diferentes %O _v en PdMn ₂ O ₃ /C	126
6.	Anexos	127

Índice de Figuras

Figura 1. Tecnologías para la valorización del glicerol como desecho de la síntesis de biodiesel[1].	3
Figura 2. Subproductos de la reacción de oxidación de glicerol.....	4
Figura 3. Principio de funcionamiento de (a) celda de combustible y (b) celda de electrólisis[1].	11
Figura 4. Estrategias de desarrollo de catalizadores que controlan el rendimiento catalítico.	14
Figura 5. Ilustración esquemática de los factores y parámetros complejos que controlan el rendimiento electrocatalítico [53].	15
Figura 6. Mecanismo de electro-oxidación de glicerol en Pd en medio alcalino.	18
Figura 7. Esquema propuesto del mecanismo bifuncional con co-catalizadores nobles.	20
Figura 8. Evaluación de PdFe, PdMn hacia la REOG en medio alcalino y determinación de los subproductos de reacción [88].	24
Figura 9. Evaluación de Pd/C y PdMo/C hacia la REOG en medio alcalino [89].	25
Figura 10. Representación esquemática de la síntesis de glicerol crudo.	29
Figura 11. Fotografía del sistema de síntesis del líquido iónico.	32
Figura 12. Espectros Raman del formiato de 2-hidroxietilamonio, etanolamina y ácido fórmico recolectados a λ 785 nm [10].	33
Figura 13. Síntesis de nanopartículas de Pd/C, Pd-M/C y PdMO _x /C.	34
Figura 14. Celda electroquímica empleada para las evaluaciones de la actividad del glicerol crudo.	39
Figura 15. Espectros Raman del glicerol crudo sintetizado y materiales de referencia empleando una λ de 785nm.	41
Figura 16. Los espectros Raman de los diferentes componentes del glicerol crudo se recolectaron a 785 nm.	43
Figura 17. Micrografías HR-TEM de Pd/C a) de campo claro y b) de campo oscuro.	46

Figura 18. Micrografías HR-TEM de campo oscuro de a) PdAu/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C y d) PdPt/C.....	47
Figura 19. Micrografías HR-TEM de campo oscuro de a) PdFe ₂ O ₃ /C, b) PdMn ₂ O ₃ /C, c) PdZnO/C y d) PdMoO ₃ /C.....	48
Figura 20. Análisis de distribución de partícula del Pd/C y nanomateriales bimetálicos.	49
Figura 21. Análisis termogravimétrico de los nanomateriales Pd/C y bimetálicos.	50
Figura 22. a) Difractogramas de rayos X de los nanomateriales Pd/C, PdAu/C, PdRu/C, PdIr/C y PdPt/C y b) ampliación de la región característica del plano (1 1 1) de Pd.....	52
Figura 23. a) Difractogramas de rayos X de los nanomateriales Pd/C, PdMn ₂ O ₃ /C, PdFe ₂ O ₃ /C, PdZnO/C y PdMoO ₃ /C y b) ampliación de la región característica del plano (1 1 1) de Pd.....	55
Figura 24. Espectros XPS de alta-resolución deconvolucionados de los niveles de núcleo Pd 3d para los materiales a) Pd/C, b) PdAu/C, c) PdRu/C, d) PdIr/C, e) PdPt/C y f) comparación de los niveles de núcleo Pd 3d para Pd/C y materiales bimetálicos.....	57
Figura 25. Espectros XPS de alta-resolución deconvolucionados de los niveles de núcleo para el co-catalizador a) Au 4f, b) Ru 4f, c) Ir 4f y d) Pt 4f.	59
Figura 26. Espectros XPS de alta-resolución deconvolucionados de los niveles de núcleo Pd 3d para los materiales a) PdMn ₂ O ₃ /C, b) PdFe ₂ O ₃ /C, c) PdZnO/C, d) PdMoO ₃ /C y e) comparación de los niveles de núcleo Pd 3d para Pd/C y materiales bimetálicos no-nobles.....	61
Figura 27. Espectros XPS de alta-resolución deconvolucionados de los niveles de núcleo para el co-catalizador a) Mn ₂ O ₃ 2P, b) Fe ₂ O ₃ 2P, c) ZnO 2P y d) MoO ₃ 3d.....	62
Figura 28. Espectros XPS de alta resolución deconvolucionados de niveles de núcleo O 1s de a) PdMn ₂ O ₃ , b) PdFe ₂ O ₃ /C, c) PdZnO/C, d)	



	PdMoO ₃ /C y c) comparación del porcentaje de vacancias de oxígeno.	63
Figura 29.	a) Difractogramas de rayos X y b) curvas TGA de los materiales PdFe ₂ O ₃ /C obtenidos a diferentes tiempos.	66
Figura 30.	Espectros XPS deconvolucionados de alta resolución de niveles centrales de a) Pd 3d, b) Fe 2p, c-e) O 1s de los materiales PdFe ₂ O ₃ /C obtenidos en diferentes tiempos de síntesis, y d) relación de tiempo de reacción y % O _v	68
Figura 31.	Voltamperograma cíclicos para los nanomateriales a) PM/C y b) PdMO _x /C en KOH 1M. Velocidad de barrido: 50 mV s ⁻¹	71
Figura 32.	Escaneos de potencial positivo obtenidos durante la reacción de electro-oxidación de glicerol de grado analítico en KOH 1 M variando la concentración de combustible de 0.1 a 1.5 M para a) Pd/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C, d) PdPt/C y e) PdAu/C. Velocidad de barrido: 20 mV s ⁻¹ . f) Comparación de la actividad a 0.5 M de glicerol.	75
Figura 33.	Escaneos de potencial positivo obtenidos durante la reacción de electro-oxidación de glicerol de grado analítico en KOH 1 M variando la concentración de combustible de 0.1 a 1.5 M para a) PdMn ₂ O ₃ /C, b) PdFe ₂ O ₃ /C, c) PdZnO/C y d) PdMoO ₃ /C. Velocidad de barrido: 20 mV s ⁻¹	76
Figura 34.	Exploraciones de potencial positivo obtenidos durante la electro-oxidación de glicerol crudo a 0.5 M como una concentración establecida y variando la concentración de KOH para a) Pd/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C, d) PdPt/C y e) PdAu/C. Velocidad de barrido: 20 mV s ⁻¹ . e) Comparación de la actividad para el efecto de la concentración de KOH.	79
Figura 35.	Exploraciones de potencial positivo obtenidos durante la electro-oxidación de glicerol crudo a 0.5 M y variando la concentración de KOH para a) PdMn ₂ O ₃ /C, b) PdFe ₂ O ₃ /C, c) PdZnO/C y d) PdMoO ₃ /C. Velocidad de barrido de: 20 mV s ⁻¹ . e) Comparación de la actividad para el efecto de la concentración de KOH.	80

- Figura 36.** Gráficos logarítmicos de la densidad de corriente máxima frente a la velocidad de barrido con glicerol crudo a 0.5 M en KOH 1 M para a) Pd/C y bimetálicos nobles y b) bimetálicos de Pd con óxidos metálicos..... 82
- Figura 37.** Exploraciones de potencial positivo obtenidas durante la electrooxidación de glicerol crudo a varias concentraciones en KOH 1 M para a) Pd/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C, d) PdPt/C y e) PdAu/C. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹. e) Comparación de actividad a 0.5 M de glicerol crudo. f) Comparación de actividad entre la $j_{m\acute{a}x}$ glicerol puro y glicerol crudo a una concentración de combustible de 0.5 M. 84
- Figura 38.** Exploraciones de potencial positivo obtenidas durante la electrooxidación de glicerol crudo a varias concentraciones de glicerol crudo en KOH 1M para a) PdMn₂O₃/C, b) PdFe₂O₃/C, c) PdZnO/C y d) PdMoO₃/C. Velocidad de barrido de: 20 mV s⁻¹. e) Comparación de actividad a 0.5 M de glicerol crudo. f) Comparación de actividad entre la $j_{m\acute{a}x}$ de glicerol puro y glicerol crudo a 1.5M de combustible. ... 86
- Figura 39.** Exploraciones de potencial positivo obtenidas durante la electrooxidación de glicerol crudo a 0.5 M en KOH 1M a varias temperaturas para a) Pd/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C, d) PdPt/C y e) PdAu/C. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹. f) Las energías de activación aparente resultantes para glicerol crudo. 88
- Figura 40.** Exploraciones de potencial positivo obtenidas durante la electrooxidación de glicerol crudo a 0.5 M en KOH 1 M a varias temperaturas para a) PdMn₂O₃/C, b) PdFe₂O₃/C, c) PdZnO/C y d) PdMoO₃/C. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹. e) Las energías de activación aparente resultantes para glicerol crudo. 89
- Figura 41.** Los espectros de impedancia de plano complejo Nyquist para Pd/C y nanomateriales bimetálicos PdM/C obtenidos al E_{inicio} se presentan para a) para glicerol de grado analítico y en b) para glicerol crudo, mientras que los obtenidos en E₂ se presentan en c) para glicerol de

- grado analítico y d) para glicerol crudo. Figura insertada: circuitos equivalentes obtenidos para todos los nanomateriales en E₂. 91
- Figura 42.** Los espectros de impedancia de plano complejo Nyquist para Pd/C y nanomateriales bimetálicos PdMO_x/C obtenidos al E_{inicio} se presentan para a) para glicerol de grado analítico y en b) para glicerol crudo, mientras que los obtenidos en E₂ se presentan en c) para glicerol de grado analítico y d) para glicerol crudo. Figura insertada: circuitos equivalentes obtenidos para todos los nanomateriales en E₂. 92
- Figura 43.** Voltamperogramas cíclicos de materiales PdFe₂O₃/C obtenidos en una solución de KOH 1 M, velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹. 93
- Figura 44.** Evaluación de la actividad electrocatalítica variando la concentración de glicerol en KOH 1M para a) PdFe₂O₃/C 1h, b) PdFe₂O₃/C 3h y c) PdFe₂O₃/C 6h. Velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. 94
- Figura 45.** Evaluación de la actividad electrocatalítica variando la concentración de glicerol crudo en KOH 1M para a) PdFe₂O₃/C 1h, b) PdFe₂O₃/C 3h y c) PdFe₂O₃/C 6h. Velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. 95
- Figura 46.** Ensayos de estabilidad para la electro-oxidación de glicerol crudo a 0.5 M en KOH 1 M a 50 °C para a) PdM/C y b) PdMO_x/C. 96
- Figura 47.** Exploraciones de potencial positivo obtenidas durante la electro-oxidación del metanol y las soluciones simuladas de glicerol crudo en medio alcalino para a) Pd/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C, d) PdPt/C y e) PdAu/C. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹. 98
- Figura 48.** Exploraciones de potencial positivo obtenidas durante la electro-oxidación del metanol y las soluciones simuladas de glicerol crudo en medio alcalino para a) PdMn₂O₃/C, b) PdFe₂O₃/C, c) PdZnO/C y d) PdMoO₃/C. 99
- Figura 49.** Comparación de actividad entre el glicerol crudo simulado, el glicerol de grado analítico y el glicerol crudo para a) Pd-M/C y b) PdMO_x/C. 100
- Figura 50.** Evaluación de la actividad electrocatalítica para la electro-oxidación de glicerol 0.5 M, gliceraldehído 0.01 M y glicerol 0.5M +

	gliceraldehído 0.01 M en KOH 1 M para a) Pd, b) PdMn ₂ O ₃ /C, c) PdFe ₂ O ₃ /C, d) PdZnO/C y e) PdMoO ₃ /C. Velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹	102
Figura 51.	Micrografías HR-TEM de campo oscuro con escalas menores a 5 nm de a) PdAu/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C y d) PdPt/C.....	127
Figura 52.	Micrografías HR-TEM de campo oscuro con escalas menores a 5 nm de a) PdFe ₂ O ₃ /C, b) PdMn ₂ O ₃ /C, c) PdZnO/C y d) PdMoO ₃ /C. ...	128
Figura 53.	Espectros XRF de los nanomateriales bimetálicos PdAu/C, PdRu/C, PdIr/C y PdPt/C.....	129
Figura 54.	Espectros XRF de los nanomateriales bimetálicos de PdMn ₂ O ₃ /C, PdFe ₂ O ₃ /C y PdZnO.	129
Figura 55.	Espectros Raman de Pd/C y PdFe ₂ O ₃ /C tomado a λ638 nm.....	130
Figura 56.	a) Voltamperograma cíclico del Pd/C comercial en KOH 1M (Velocidad de barrido de 50 mV s ⁻¹), Exploraciones de potencial positivo para Pd/C comercial obtenidos durante la electro-oxidación de a) glicerol analítico y c) glicerol crudo en KOH 1M. Velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹	132
Figura 57.	Exploraciones de potencial positivo obtenidos durante la electro-oxidación de glicerol crudo a 0.5 M y variando la velocidad de barrido para a) Pd/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C, d) PdPt/C y e) PdAu/C.	133
Figura 58.	Exploraciones de potencial positivo obtenidos durante la electro-oxidación de glicerol crudo a 0.5 M y variando la velocidad de barrido para a) PdMn ₂ O ₃ /C, b) PdFe ₂ O ₃ /C, c) PdZnO/C y d) PdMoO ₃ /C.	134

Índice de tablas

Tabla 1. Resumen de las señales Raman encontradas durante la caracterización y purificación del glicerol crudo.....	44
Tabla 2. Resumen de la caracterización fisicoquímica de los materiales bimetálicos nobles.....	54
Tabla 3. Resumen de la caracterización fisicoquímica de los materiales bimetálicos no-nobles.....	56
Tabla 4. Tamaños promedio de cristalitos y parámetros de celosía para materiales PdFe ₂ O ₃ /C obtenidos en diferentes tiempos de síntesis.	67
Tabla 5. Resumen de los parámetros de actividad de Pd/C, PdM/C y PdMO _x /C a través de la electro-oxidación de glicerol puro y crudo.....	103
Tabla 6. Valores para los espectros XPS del O1s de los materiales PdMO _x /C (MO _x : Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , ZnO y MoO ₃)	131

Lista de abreviaturas

REOG	Reacción de electro-oxidación de glicerol
REOG-crudo	Reacción de electro-oxidación de glicerol crudo
DAFC	Celdas de combustible de alcohol directo
REOE	Reacción de electro-oxidación de etanol
O_v	vacancias de oxígeno
R_{ct}	Resistencias a la transferencia de carga
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
DGFC	Celdas de combustible de glicerol directo
CNT	Nanotubos de carbono
AEM-DGFC	Celda de combustible de glicerol directo con membrana de intercambio aniónico
LIP	Líquidos iónicos próticos
E_{Inicio}	Potencial de inicio
OM	Óxidos metálicos
REOEG	Reacción de electro-oxidación de etilenglicol
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
F2HEA	Formiato de 2-hidroxietilamonio
RMN	Resonancia magnética nuclear
rpm	Revoluciones por minuto
HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
XRD	Difracción de rayos X
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X
TGA	Análisis termogravimétrico
FCC	Estructura cubica centrada en las caras
ENH	Electrodo normal de hidrogeno
j_{máx}	Densidad de corriente máxima
E_p	Potencial de pico de oxidación
E_{ap}	Energía de activación aparente
CDI	Capacitancia de doble capa
CPE	Elementos de Fase Constante
FWHM	Anchura a media altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>)

Artículos Publicados

- [1] K. Pérez-Flores, I. Velázquez-Hernández, V. Lair, L. Álvarez-Contreras, J.A. Bañuelos, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, Pd/carbon paper electrodes modified with polyaniline as co-support for sustainable energy conversion of bioethanol from *Salicornia bigelovii*, *Mater. Today Energy*. 10 (2018) 169–183.
- [2] J.A. Bañuelos, I. Velázquez-Hernández, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, Production, characterization and evaluation of the energetic capability of bioethanol from *Salicornia Bigelovii* as a renewable energy source, *Renew. Energy*. 123 (2018) 125–134.
- [3] M. Vargas-Ordaz, I. Velázquez-Hernández, J.A. Bañuelos, J. Ledesma-García, L. Álvarez-Contreras, N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, Synthesis of PtAg bimetallic material as a multi-fuel tolerant electrocatalyst and spectroelectrochemical analysis of its capability to perform the oxygen reduction, *Mater. Today Energy*. 14 (2019) 100335.
- [4] I. Velázquez-Hernández, M.T. Oropeza-Guzmán, M. Guerra-Balcázar, L. Álvarez-Contreras, N. Arjona, Electrocatalytic Promotion of Pt Nanoparticles by Incorporation of Ni(OH)₂ for Glycerol Electro-Oxidation: Analysis of Activity and Reaction Pathway, *ChemNanoMat*. 5 (2019) 68–78.
- [5] I. Velázquez-Hernández, E. Zamudio, F.J. Rodríguez-Valadez, N.A. García-Gómez, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, Electrochemical valorization of crude glycerol in alkaline medium for energy conversion using Pd, Au and PdAu nanomaterials, *Fuel*. 262 (2019) 116556.
- [6] I. Velázquez-Hernández, V. Lair, M. Cassir, L.G. Arriaga, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, Ethanol electro-oxidation and spectroelectrochemical analysis of highly active sub-10 nm PdFe₂O₃, PdPt and PdAu bimetallic nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 9758–9772.
- [7] I. Velázquez-Hernández, M. Estévez, H. Vergara-Castañeda, M. Guerra-Balcázar, L. Álvarez-Contreras, G. Luna-Bárcenas, C. Pérez, N. Arjona, H. Pool, Synthesis and application of biogenic gold nanomaterials with {1 0 0} facets for crude glycerol electro-oxidation, *Fuel*. 279 (2020) 118505.
- [8] I. Velázquez-Hernández, A. Álvarez-López, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, Electrocatalytic oxidation of crude glycerol from the biodiesel production on Pd-M (M = Ir, Ru or Pt) sub-10 nm nanomaterials, *Appl. Surf. Sci.* 545 (2021) 149055.

Capítulo de libro sometido

I. Velázquez-Hernández, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, and N. Arjona. Oxygen defects in metal oxides and their effect on the electrochemical oxidation of short-chain alcohols

Participación en congresos

- 1. Nombre del evento:** IX Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales.

Lugar: Universidad Tecnológica del Centro de Veracruz, Veracruz.

Fecha: 21 al 23 de marzo del 2018.

Tema: Estudio de la electro-oxidación de glicerol crudo con nanopartículas basadas en Pd/C, PdAu/C y Au/C sintetizados por líquidos iónicos.
- 2. Nombre del evento:** Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid-State Science (AiMES 2018).

Lugar: Cancún, México.

Fecha: 4 de octubre del 2018.

Tema: Effect of Pd/C, Au/C and PdAu/C synthesized using ionic liquids in the electro-oxidation of crude glycerol in alkaline media.
- 3. Nombre del evento:** 1^{er} SIMPOSIO Materiales Funcionales: Síntesis y Caracterización.

Lugar: Santiago de Querétaro, México.

Fecha: 17 de mayo del 2019.

Tema: Study of the use of crude glycerol as electrochemical fuels for energy conversion applications using Au, Pd and PdAu electrocatalysts.
- 4. Nombre del evento:** XXXIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 12th Meeting of the Mexican Selection of Electrochemical Society.

Lugar: Santiago de Querétaro, México.

Fecha: 2 al 6 de junio del 2019.

Tema: Síntesis de nanopartículas bimetálicas PdPt/C, Pd/Ir/C y PdRu/C a través de un método verde y evaluación de su actividad electrocatalítica para la electro oxidación de glicerol crudo.

- 5. Nombre del Evento:** VIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas A.C.
Lugar: Cuernavaca, México.
Fecha: 20 y 21 de junio del 2019.
Tema: Desarrollo de membranas PVA/PAA mediante electro-spinning para baterías metal-aire.
- 6. Nombre del Evento:** XVIII International Congress of the Mexican Hydrogen Society.
Lugar: Morelia, Mich., México.
Fecha: 1 y 4 de octubre del 2019.
Tema: Effect of the nature of hypo materials in bimetallic Pd-M/C combinations (M: Mn, Fe and Zn) in the electro-oxidation of crude glycerol in alkaline medium.
- 7. Nombre del Evento:** IX Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas.
Lugar: Santiago de Querétaro, México.
Fecha: 22 y 23 de octubre del 2020.
Actividad: Comité organizador.

Estancia de investigación

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, CIMAV, en el Departamento de ingeniería y Química de Materiales, desarrollando el proyecto de tesis presente, en el laboratorio de Química de Superficies. Con el fin de realizar pruebas de síntesis y caracterización de mezclas bimetálicas PdMO_x/C (MO_x: Mn₂O₃, Fe₂O₃, ZnO y MoO₃) durante el periodo del 25 de junio al 19 de julio del 2019, bajo la dirección de la Dra. Lorena Alvares Contreras.



Introducción

I. Introducción

La búsqueda de fuentes de energía limpias, renovables y con alta disponibilidad se vuelve cada día más urgente debido al aumento de la población, el cambio climático y el agotamiento de los combustibles fósiles [1]. México no está exento de esto, se ha estimado que las reservas probadas de petróleo disminuirán en los próximos años[2]. Además, México es uno de los 13 países que produce más emisiones de CO₂ en el mundo [2]. Por lo que existe urgentemente una necesidad de buscar fuentes alternas a los combustibles fósiles. En consecuencia, ha habido muchos intentos de reemplazar los combustibles fósiles por energía renovable a través de las bio-refinerías. La biomasa y los biocombustibles son fuentes de energía alternativas de energía renovable que podría satisfacer la demanda de energía y al mismo tiempo reducir los problema ambientales [3]. El término “bio-refinería” se emplea para describir el proceso para convertir biomasa en alimentos, biocombustibles y productos químicos de valor agregado [4]. En este sentido, la introducción de los biocombustibles en México ha sido englobada desde el 2008 por la Ley de Promoción y Desarrollo de la Bioenergía [2,5], que busca lograr la diversificación energética y el desarrollo sustentable como condiciones que garanticen el apoyo del sector agropecuario mexicano. Siendo el biodiesel uno de los biocombustibles más prometedores ya que se puede obtener a partir de lípidos naturales como aceite vegetal o grasa animal mediante procesos industriales de esterificación o transesterificación [6]. Además, el aceite de palma producido en México como materia prima para la producción de biodiesel se está convirtiendo en un factor destacado para impulsar el desarrollo regional [2,7]. Por otro lado, la producción de biodiesel abre una oportunidad para la bio-refinería ya que el glicerol es el principal subproducto en el proceso de transesterificación, produciéndose 1 mol de glicerol por cada 3 moles de biodiesel [4]. El glicerol es uno de los 12 productos químicos bio-basados más importantes en el mundo y se predice que se convertirá en el principal químico para las futuras bio-refinerías, y cabe destacar que las aplicaciones del glicerol para la síntesis de productos químicos de valor agregado ha reducido directamente el coste de la producción de biodiesel [4].

Además, la industrial del biodiesel se ha convertido en el principal productor de glicerol por encima de otras tecnologías como la producción de jabones o de ácidos grasos [4]. Por lo tanto, se espera que en futuro el consumo del glicerol aumente significativamente con los siguientes años.

Un factor importante para las aplicaciones industriales del glicerol es su pureza. El método convencional para producir biodiesel proviene del aceite vegetal con catalizador homogéneo (ácido o alcalino) [8]. El glicerol producido durante el proceso convencional incluirá impurezas tales como agua, metanol, catalizador residual, surfactantes, y varios compuestos orgánicos e inorgánicos; esta mezcla es conocida como glicerol crudo [9,10]. En consecuencia, el glicerol crudo requiere diferentes medidas de purificación y tratamientos para alcanzar el >95% de pureza para su aplicación. Sin embargo, estos procesos de purificación son costosos, y algunas industrias optan por quemar el glicerol crudo o almacenarlo como material de desecho, como consecuencia restándole valor económico al biocombustible [11]. En los últimos años se han desarrollado diferentes métodos para transformar el glicerol tales como se muestra en la **Figura 1**. Sin embargo, varios de estos procesos tienen inconvenientes, como bajos rendimientos y selectividades [1,12]. Algunos sistemas requieren costosos procesos de producción para su funcionamiento, por ejemplo, altas temperaturas y presiones, o tiempos de reacción prolongados, lo que impide que sean comercialmente factibles, aunado a eso, se requiere que el glicerol crudo sea purificado [1,12,13]. Para abordar estas desventajas y facilitar la transformación comercial del glicerol en productos químicos de valor agregado, se ha investigado la oxidación electrocatalítica del glicerol, también llamada “valorización electroquímica del glicerol” [1,14]. Otra alternativa electroquímica consiste en usarlo como combustible en celdas de combustible de alcohol directo (DAFC, por sus sigla en inglés), que son reconocidas como fuentes de energía renovables para la generación limpia de energía eléctrica [15]. El glicerol como combustible es un candidato prometedor debido a su bajo precio, la estructura triol altamente activa, alta densidad de energía volumétrica, almacenamiento simple y es amigable con el medio ambiente.



Figura 1. Tecnologías para la valorización del glicerol como desecho de la síntesis de biodiesel[1].

En este sentido, M. Simões y col. [16], informaron sobre la valorización electroquímica del glicerol, indicando que la selección del catalizador depende del objetivo industrial debido a los metales nobles como Au, Pd y Pt siguen diferentes rutas de reacción (**Figura 2**). M. S. E. Houache y col. [1], en una revisión reciente informaron un tema relacionado con la selección de catalizadores para la valorización electroquímica del glicerol, indicando que la actividad catalítica y la selectividad dependen de la naturaleza, estructura y composición de los electrocatalizadores, mientras que estos parámetros se pueden ajustar de acuerdo con el procedimiento de síntesis. También informaron que el paladio es el principal competidor del platino [1]. Por lo tanto, la selección ideal del catalizador tendrá una influencia directa en la cogeneración de productos valiosos utilizando celdas de combustible o celdas electrolíticas. Además, de todos los subproductos de tres carbonos (gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido glicérico, ácido tartrónico, ácido hidroxipirúvico y ácido mesoxálico) tienen un precio más alto que el glicerol, a veces en una proporción de 500 como el caso del ácido mesoxálico [4]. Los productos de tres cadenas (C-C-C) tienen varias aplicaciones: El ácido tartrónico, el ácido mesoxálico y el ácido glicérico se convierten principalmente en muchos productos del mercado, como emulsionantes o polímeros biodegradables [1,17]. Además, el

ácido tartrónico también sirve como un agente de administración de fármacos. La dihidroxiacetona (DHA) se utiliza ampliamente en cosméticos. El ácido glicólico sirve como un producto de cuidado personal. Y el ácido mesoxálico se utiliza como precursor en la síntesis orgánica de agentes anti-VIH [1,17].

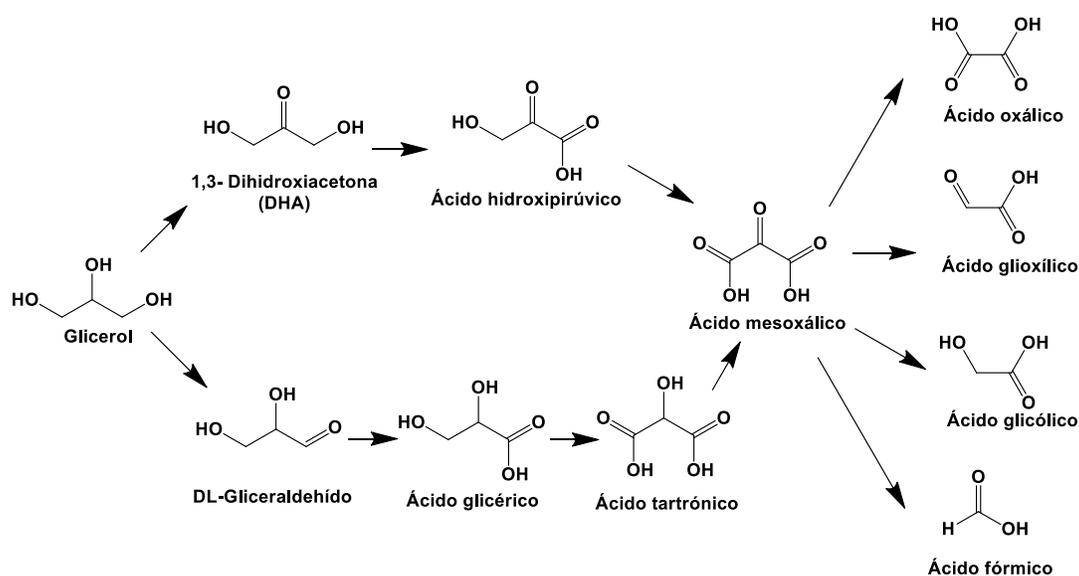


Figura 2. Subproductos de la reacción de oxidación de glicerol.

En los últimos años, el número de trabajos de investigación sobre la reacción de electro-oxidación del glicerol (REOG) ha aumentado rápidamente después del año 2010, y se han mencionado en varias revisiones [1,11–13]. Sin embargo, hay una limitada literatura en la reacción de electro-oxidación del glicerol crudo (REOG-crudo), solo se han reportado siete estudios respecto a la REOG-crudo [10,18–23], de los cuales cuatro son del grupo de trabajo y se mencionaran más adelante. En este sentido, se requieren de nanomateriales que sean activos al glicerol crudo y que no sean desactivados pese a las impurezas del glicerol crudo. Por lo que se ha propuesto al Pd, y para disminuir los costos se han preparado materiales bimetalicos de Pd con óxidos metálicos de transición baratos y abundante. Del mismo modo, los óxidos metálicos se han empleado en las reacciones de reducción/evolución del oxígeno y su uso se ha extendido en los últimos años debido a que estos óxidos metálicos han presentado una actividad similar o superior a la mostrada por los costosos metales nobles, y esta mejora ha sido el resultado de la introducción de defectos superficiales como las vacancias de oxígeno (O_v). Estas vacancias

mejoran la transferencia de electrones y disminuyen las limitaciones de transporte masivo mejorando la actividad electrocatalítica [24,25], de este tema tratará más adelante en el presente trabajo. De esta manera, se han reportado muchos óxidos metálicos de transición (TMOs) para la reducción de oxígeno y las reacciones de evolución del oxígeno [26–34]. Esto ha motivado estudiar como co-metales a los óxidos metálicos como el FeO_x , MnO_x , MoO_x y ZnO , reduciendo la carga del metal noble en la oxidación de alcoholes [35–42]. Sin embargo, existen pocas obras que tratan sobre el efecto de los defectos de oxígeno encontrados en estos óxidos metálicos en la actividad electrocatalítica. Debido a esto, recientemente en el grupo de trabajo motivó a estudiar el efectos de las vacancias de oxígeno (O_v) en la reacción de electro-oxidación de etanol (REOE), en donde un 75% de O_v presentes en el $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ mejoró la actividad hacia la REOE siendo similar a la obtenida con el bimetálico noble PdPt/C [43]. De este modo, se debe analizar el efecto de los óxidos metálicos con las vacantes de oxígeno en la vía de oxidación de combustibles líquidos como el glicerol crudo para obtener información valiosa para mejorar la actividad en comparación con los materiales bimetálicos basados completamente en metales nobles.

En la presente tesis, los materiales bimetálicos compuestos por un metal noble (Pd) y óxidos metálicos de transición baratos y abundantes (Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO y MoO_3) fueron sintetizados a través de un “método verde” con líquidos iónicos. A través de la caracterización fisicoquímica se reveló que los materiales tenían deficiencias de oxígeno, mientras que el $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ se varió el contenido de las vacantes de oxígeno (O_v , del 10 al 75%) para determinar el efecto electrocatalítico en la REOG. Además, la actividad del PdFe_2O_3 (O_v 75%) más activo junto con los electrocatalizadores PdMn_2O_3 , PdZnO y PdMoO_3 se estudiaron más a fondo y se compararon con los electrocatalizadores bimetálicos basados en metales nobles (PdRu , PdIr , PdPt y PdAu) con el objetivo de analizar el efecto de las vacancias de oxígeno en la actividad para la REOG y se desarrollen electrocatalizadores más baratos y eficientes. Para este propósito, los materiales bimetálicos se sintetizaron manteniendo un tamaño de partícula similar, y composiciones similares de metal/metal (alrededor de 4:1 Pd/M) y metal/suporte (1:4 catalizador/suporte).

Además, se realizaron los análisis Raman y electroquímicos de los componentes del glicerol crudo para dilucidar la composición de glicerol crudo y el efecto del metanol remanente sobre la actividad. La actividad de los nanomateriales se comparó con la actividad de un nanomaterial Pd/C, y se estudió el impacto de las concentraciones de combustible y electrolito de soporte, y la temperatura. Asimismo, las resistencias a la transferencia de carga (R_{ct}) se obtuvieron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para determinar los efectos electrónicos y las vacancias de oxígeno del co-metal en la REOG-crudo.

II. Justificación

El glicerol crudo como desecho de la síntesis de biodiesel se produce en una relación de 1:10. Aunado a esto, las impurezas presentes en el glicerol crudo tales como metanol, surfactantes y sales hacen difícil su aplicación. Esto ha ocasionado una sobreproducción de glicerol crudo, siendo necesario su confinamiento, provocando gastos de almacenamiento y reduciendo su costo de venta. Por lo que, la valorización electroquímica del glicerol crudo es la mejor opción debido a que puede emplearse con cero pasos de purificación. Para esto, es necesario el empleo de nanomateriales eficientes a base de Pd con óxidos metálicos (Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO y MoO_3) como co-metales promocionados con defectos en forma de vacancias de oxígeno, con el propósito de evitar una competencia entre el metanol y el glicerol por los sitios activos del catalizador, con el fin de valorizar electroquímicamente el glicerol crudo.

III. Hipótesis

La promoción de vacancias de oxígeno a los óxidos de metálicos de transición (Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO y MoO_3) como co-metales permitirá evitar una competencia entre el metanol y glicerol por los sitios activos del paladio. Lo que mejorara la estabilidad y la actividad hacia la electro-oxidación del glicerol crudo para su valorización electroquímica.

IV. Objetivo general

Determinar el efecto de las vacancias de oxígeno de los nanomateriales Pd-MO_x (MO_x: Mn₂O₃, Fe₂O₃, ZnO y MoO₃) en la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo para su valorización electroquímica.

a. Objetivos particulares

1. Síntesis y caracterización del glicerol crudo.
2. Síntesis y caracterización de nanomateriales de Pd/C, PdM/C (M: Ru, Ir, Pt y Au) con relación 80:20 metal-metal y metal-soporte como electrocatalizadores de referencia.
3. Síntesis y caracterización de nanomateriales de PdMO_x/C (MO_x: Mn₂O₃, Fe₂O₃, ZnO y MoO₃) promovidos con vacancias de oxígeno con relación 80:20 metal-metal y metal-soporte.
4. Evaluación electroquímica de los nanomateriales de Pd/C, Pd-M/C y PdMO_x/C hacia la reacción de electro-oxidación de glicerol y glicerol crudo.
5. Evaluación del efecto electrocatalítico de impurezas del glicerol crudo y principales intermediarios de reacción.

Antecedentes

1. Capítulo I. Antecedentes

1.1. Conversión electroquímica del glicerol

La valorización electroquímica es la solución más conveniente para el glicerol crudo ya que se puede realizar con pasos mínimos o sin purificación [4]. La valorización electroquímica consiste en la oxidación electrocatalítica del glicerol crudo con fines de conversión de energía y/o para la obtención de subproductos de gran valor [14]. La conversión electroquímica del glicerol es un proceso que consta de varios pasos, desde la adsorción del alcohol en la superficie del catalizador, la escisión de los enlaces interatómicos, la transferencia de carga, las reacciones entre las especies oxigenadas y los fragmentos del glicerol y la desorción el producto [44,45]. Por lo tanto, la eficiencia del ánodo depende de: (1) la interacción entre la superficie del catalizador y las moléculas del glicerol; (2) la interacción entre los fragmentos de alcohol adsorbidos resultantes y la superficie del catalizador, y (3) la formación de óxido en la superficie. En este contexto, el mecanismo de reacción, la distribución del producto obtenido y el grado de conversión de glicerol dependen significativamente de: (1) la concentración de glicerol, (2) las propiedades morfológicas y electrónicas del catalizador y (3) las condiciones de trabajo de la conversión electroquímica proceso (pH, temperatura y electrolito de soporte) [45]. Las celdas electroquímicas son dispositivos prometedores que convierten productos químicos en energía eléctrica. Un tipo de celda electroquímica son las celdas de combustible de alcohol directo (DAFC, por sus siglas en inglés), las DAFC emplean alcoholes como metanol, etanol y glicerol. La razón principal para el uso de combustibles líquidos es porque su fácil almacenamiento, manejo y transporte en contraste con el hidrogeno [46]. Las celdas electroquímicas se pueden utilizar diferentes configuraciones tales como “celda de combustible” y “electrolisis”, como se muestra en la **Figura 3**. Una DAFC convierte el glicerol en subproductos valioso y cogenera energía eléctrica a través de la reacción de electro-oxidación de glicerol que se lleva a cabo en el ánodo y la reducción del oxígeno en el cátodo[1,14,46]. Por otro lado, la “celda de electrolisis” produce valiosos subproductos en el ánodo

con la concurrente producción catódica de hidrogeno y podría combinarse con la electro-reducción de CO_2 [1,14,46].

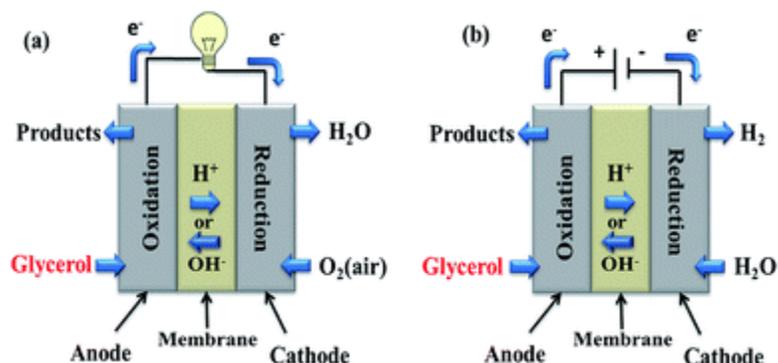


Figura 3. Principio de funcionamiento de (a) celda de combustible y (b) celda de electrólisis[1].

En recientes revisiones se ha comparado desde un punto de vista termodinámico la producción electroquímica de H_2 a partir de la electrólisis de agua y la electrólisis de glicerol, el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG^0_r) para la electrólisis de agua es 237 KJ mol^{-1} , mientras que la oxidación de glicerol en el compartimiento anódico de la celda de electrólisis es $\Delta G^0_r = 3.9 \text{ KJ mol}^{-1}$. En este sentido, ambos ΔG^0_r muestran la necesidad de una entrada de energía externa ($\Delta G > 0$) [1,12]. Esto demuestra que el uso de alcoholes y, en particular glicerol en el ánodo de una celda de electrólisis puede ser energéticamente más interesante que la oxidación del agua para la producción de H_2 . Aunado a esto, el glicerol se ha convertido en un candidato prometedor ya que es un líquido no tóxico, no volátil y no inflamable. Este poliol tiene una densidad teórica de energía de 5.0 KWh Kg^{-1} , que es similar a la obtenida por otros combustibles como el metanol (6.1 KWh Kg^{-1}) y etanol ($8,0 \text{ KWh Kg}^{-1}$)[47]. Existe una extensa literatura acerca de la electro-oxidación de glicerol, así como estudios en celdas de combustible de glicerol directo (DGFC, por sus siglas en inglés), que se ha ido incrementando con el paso de los años y han sido mencionadas en recientes revisiones [1,11,12,48]. Sin embargo, existe una limitada literatura sobre el empleo del glicerol crudo como combustible, sólo siete investigaciones informan de la actividad de los nanomateriales para la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo [10,18–23]. Zhang y col. [18], estudiaron la actividad de nanopartículas de Pt/C, Pd/C y Au/C como electrocatalizadores en una

celda de combustible de glicerol crudo directo, encontrando la tendencia catalítica: Pt/C > Pd/C > Au/C. Además, las pruebas de celdas de combustible indicaron que la concentración óptima de glicerol crudo fue de 1 M para Pt/C y Pd/C, y 3 M para Au/C usando como electrolito KOH 2M. Maya-Cornejo y col. [19], Reportaron el uso de glicerol crudo en celdas de combustible nanofluídicas, encontrando que las estructuras núcleo-coraza Cu@Pt/C mejoraron la actividad al menos 3 veces en comparación con un material comercial de Pt/C8. Qi y col. [20], informaron el uso de nanopartículas de PtCo deslocalizadas soportadas en nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) en una celda de combustible de glicerol crudo directo de membrana de intercambio aniónico. Descubrieron que el nanomaterial de PtCo distribuido puede aumentar la densidad de potencia de una celda de combustible de glicerol crudo, logrando valores superiores a los reportados para las celdas de combustible de glicerol de grado analítico. Además, el material bimetálico mostró una densidad de corriente casi 1.4 veces mayor que un Pt/CNT monometálico. Cabe destacar, que en estos trabajos indican que el platino es un material altamente activo para el glicerol crudo, lo cual no es inesperado ya que el metal precioso Pt también muestra una buena actividad para el glicerol analítico en términos de potenciales de inicio, que son más bajos que los mostrados por otros metales como Pd, como se ha informado en el grupo de trabajo [49].

Sin embargo, la tendencia global en la electrocatálisis es evitar o minimizar el uso de platino debido a su limitada actividad y durabilidad por una intoxicación rápida por CO, y por su escasez. En este sentido, Zhang y col. [23], estudiaron el efecto de las nanopartículas de Au soportadas en carbono en una celda de combustible de glicerol directo con membrana de intercambio aniónico (AEM-DGFC, por sus siglas en inglés), recientemente en el grupo de trabajo se estudió el efecto de facetas específicas del Au en la electro-oxidación de glicerol crudo [21]. Sin embargo, el Au requiere potenciales de inicio de mayor energía que Pt o Pd. Por lo tanto, el paladio se ha propuesto como una alternativa debido a que es más abundante que Pt; los materiales de Pd muestran una excelente actividad para el glicerol analítico [1,49], y de acuerdo con un trabajo previo, a pesar de que Pd presenta un potencial de inicio más bajo que Pt, muestra mayores densidades de corriente a potenciales de

pico más bajos en un electrolito alcalino KOH [49]. Además, vale la pena mencionar que el precio del Pd en los cuatro años anteriores ha aumentado significativamente debido a una falta de oferta extrema en contra de la creciente demanda del metal; no obstante, se espera que, con el aumento del suministro de metales su costo por onza comience a regresar a años anteriores [22]. En este sentido, nuestro grupo de trabajo investigó el uso de nanomateriales de Pd, Au y PdAu obtenidos por un método verde para la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo, encontrando que materiales bimetalicos de PdAu puede mostrar una actividad superior a Pd/C cuando existen efectos de "tercer cuerpo", y se encontró que la desactivación de los sitios activos del Pd durante la REOG-crudo se puede modular mediante la incorporación de un co-catalizador [10]. Además, también se estudió el efecto de los nanomateriales basados en PdRu/C, PdIr/C y PdPt/C, hacia la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo, siendo PdPt/C el nanomaterial más activo y PdRu/C más estable, esto se asoció a los posibles cambios electrónicos que pudieron modificar el centro de banda-*d* [22]. Por lo que, debido a la naturaleza compleja del glicerol crudo, se requiere el desarrollo de electrocatalizadores más eficientes y duraderos, promoviendo la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo sobre la desactivación de sitios activos por las impurezas presentadas en este combustible.

1.2. Electro-oxidación de glicerol en medio alcalino

En medios ácidos, la electro-oxidación del glicerol implica el uso del platino. La ventaja de los medios alcalinos es que la cinética de la electro-oxidación de alcoholes es más rápida que en las ácidas [11,50]. De hecho, se ha propuesto que en los medios alcalinos el primer paso de desprotonación para la electro-oxidación de alcoholes para formar la especie alcóxido fuera catalizado por la base, y que el segundo paso de desprotonación dependiera de la capacidad de la superficie del catalizador [13]. También, en medio alcalino se pueden utilizar otros metales que no sean platino para realizar esta reacción, los metales no nobles son más estables en los medios alcalino.

1.3. Electrocatalisis

La naturaleza de los electrocatalizadores anódicos hacia la REOG se rige por dos aspectos principales [51]: 1) la selectividad del catalizador para lograr los productos de reacción deseados con el máximo rendimiento y 2) una alta actividad catalítica en el dominio de potencial más bajo posible para reducir el consumo de energía eléctrica. Para cumplir con estos objetivos, se podrían emplear dos estrategias principales como se ilustra en la **Figura 4**: 1) aumentar la actividad intrínseca de cada sitio activo y 2) incrementar el número de sitios activos por masa o mayor área de superficie en el catalizador [51]. Por lo tanto, el control preciso de estos parámetros, es decir diferentes soportes de catalizador, geometría, morfología y composición de la superficie, tendrán un impacto en la adsorción de glicerol e inducirán un aumento en la actividad catalítica y también pueden provocar un cambio en la selectividad del catalizador de los materiales anódicos. Del mismo modo, la modificación de un catalizador con otros metales (para formar bimetálicos o trimetálicos) también afecta la actividad catalítica y la selectividad en comparación con el material monometálico debido a los cambios en la transferencia de electrones para la REOG.

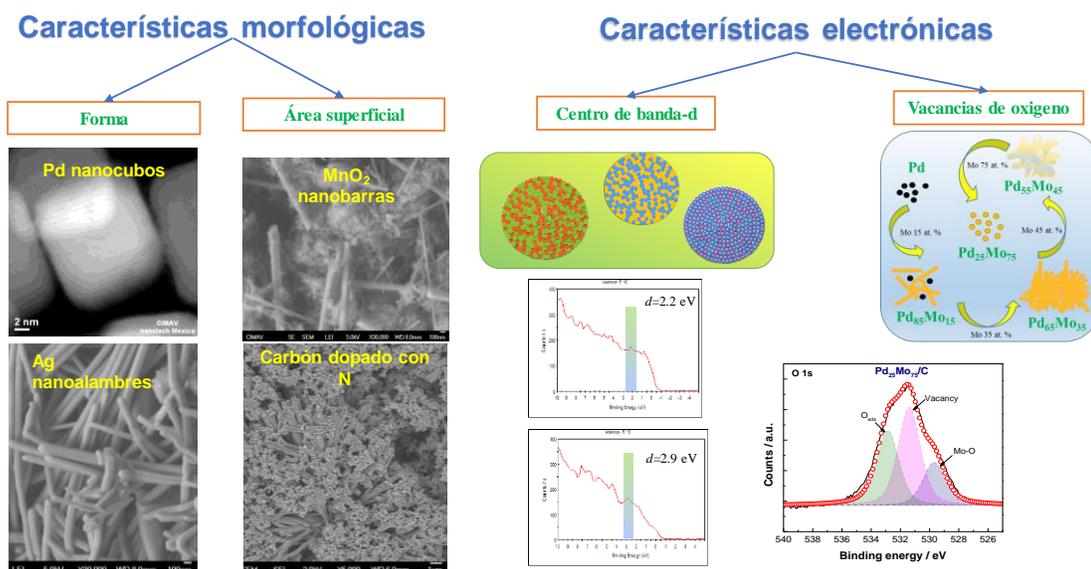


Figura 4. Estrategias de desarrollo de catalizadores que controlan el rendimiento catalítico.

1.3.1. Diseño del electrocatalizador

El desarrollo y diseño de electrocatalizadores eficientes para romper la unión de los enlaces C-C durante la electro-oxidación del glicerol es una cuestión central en la electro-oxidación. Muchos factores son conocidos por influir en la actividad del catalizador y la selectividad tales como composición química, morfología, tamaño y forma del catalizador además de las condiciones de reacción. Por lo tanto, el control preciso de estos parámetros es crucial para el diseño racional de electrocatalizadores eficientes y estables (**Figura 5**). Los esfuerzos en las estrategias del diseño de catalizadores incluyen la búsqueda de parámetros óptimos, desde los soportes de catalizadores y en las metodologías para la preparaciones de los catalizadores para el ajuste de los tamaños, morfologías y la composición de la superficie [52,53].

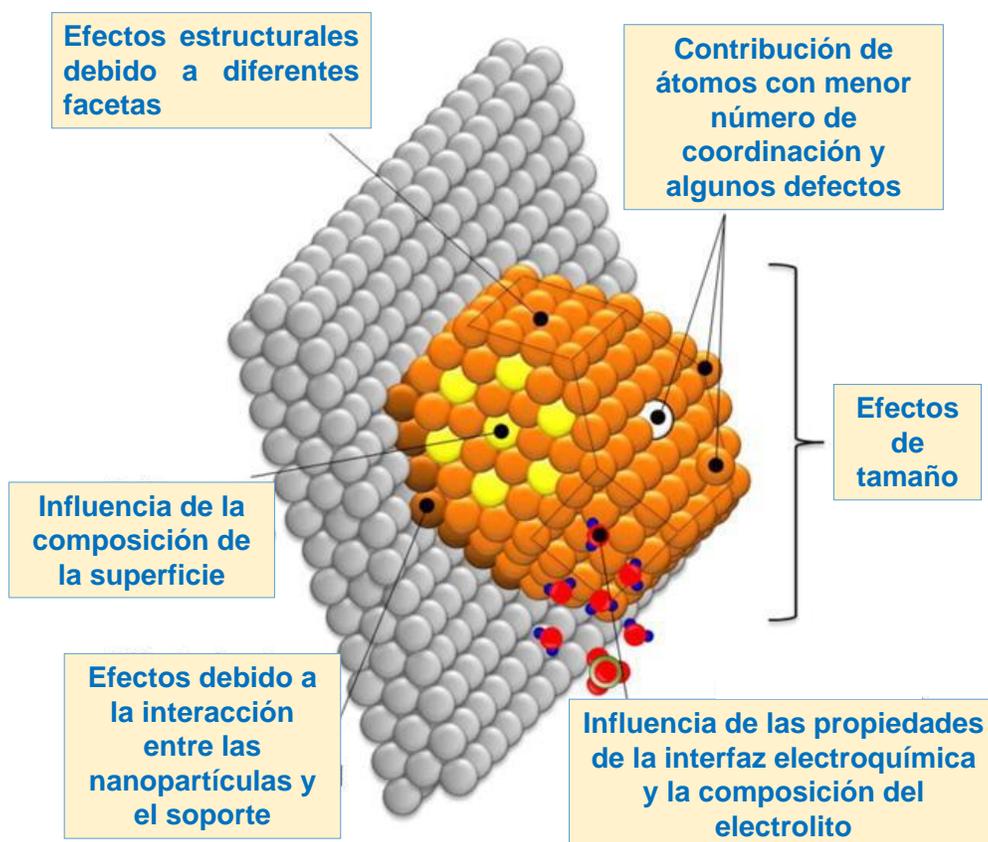


Figura 5. Ilustración esquemática de los factores y parámetros complejos que controlan el rendimiento electrocatalítico [53].

1.3.2. Metodologías para la preparación de electrocatalizadores

Actualmente es posible diseñar electrocatalizadores a nivel atómico para mejorar el rendimiento electrocatalítico, lo que permite correlacionar la estructura de la nanopartícula con la actividad. Durante la síntesis de nanopartículas, se pueden utilizar varias metodologías para reducir los iones metálicos tales como: 1) reducción por borohidruro de sodio, 2) método del poliol (reducción de alcohol), 3) reducción con ácido fórmico, 4) reducción de fase de gas, 5) descomposición térmica de precursores poliméricos (método Pechini) y 6) método de calentamiento asistido por microondas. Asimismo, se han adoptado una serie de métodos de síntesis como [52,54]:

- 1) “Método de impregnación”, en el que el soporte se mezcla con una solución precursora de metal antes de la reducción de los iones metálicos.
- 2) “Método de impregnación secuencial/coloidal”, en la que un precursor coloidal se sintetiza por primera vez preferiblemente en un disolvente orgánico en presencia de un tensioactivo adecuado antes de añadir los soportes.
- 3) “Método de microemulsión”, en la que el primer paso es la formación de las nanopartículas a través de una reacción de microemulsión de agua en aceite seguida de un paso de reducción. Una microemulsión está formada por agitación vigorosa o sonicación y es termodinámicamente estable. Las partículas de tamaño nanométrico pueden formarse espontáneamente dentro de las gotas de agua del tamaño de una micra como una microemulsión termodinámicamente estable.
- 4) “Método Sol-Gel derivado”, en el que los catalizadores son preparados por la hidrólisis de acetilacetonato de los precursores de sal metálica en presencia de hidróxido de amonio tetra metilo seguido de evaporación de solución para formar xerogel y luego tratamiento térmico bajo atmósfera controlada.

Las estrategias para aumentar la actividad de Pd hacia la REOG revela que hay cuatro estrategias comúnmente adaptadas para el diseño de catalizadores: 1) el uso de soportes de carbono de alta área superficial y/o soportes de óxidos metálicos reducibles; 2) la afinación de la estructura del catalizador y la morfología que incluye

estructuras mesoporosas, bidimensionales y tridimensionales con facetas preferenciales; 3) la adición de átomos de un segundo o tercer metal en la superficie del catalizador; y 4) la afinación de las condiciones de reacción tales como pH, electrolítico, cationes y aniones. Además, existe otra estrategia que consiste en el desarrollando electrocatalizadores con tensioactivos y aditivos seleccionados para promover un efecto de tercer cuerpo [55,56]. Este efecto ha sido probado por nuestro grupo de trabajo desarrollando materiales basados en Pd mediante el uso de líquidos iónicos próticos (LIP) [10,55,57]. Aunado a esto, se desean métodos verdes de síntesis para el desarrollo de nanomateriales, permitiendo aumentar la sostenibilidad y el carácter verde de los sistemas de conversión de energía. En este sentido, varios nanomateriales han sido sintetizados utilizando líquidos iónicos como alternativa a los métodos típicos de reducción acuosa.

Los líquidos iónicos se definen como sales que tienen un punto de ebullición inferior de 100 °C o menos, son disolventes neotéricos debido a la facilidad para modificar sus propiedades cambiando la naturaleza o longitud de la catión/anión[58]. En comparación con los disolventes tradicionales, los líquidos iónicos muestran ciertas ventajas, tales como presiones de vapor bajas, buena estabilidad térmica, estabilidad química y alta conductividad iónica [59]. Estas propiedades los hacen ideales para ser utilizados en la química verde [60]. Los LIP son aquellos que implican una transferencia de protones durante la reacción de síntesis, y debido a su carácter verde, estos se han utilizado en el grupo de trabajo para la síntesis de nanopartículas metálicas actuando como un medio “todo en uno” (solvente, plantilla y estabilizador) promoviendo la formación de polvos catalíticos más limpios, evitando el uso de postratamientos [57,61].

En un trabajo anterior, se demostró que el uso del PIL formato de 2-hidroxietilamonio actuó como un “todo en uno” para la síntesis de Pd y Pd-NiO [55]. Estos materiales fueron empleados como electrocatalizadores para la reacción electro-oxidación de etanol, exhibiendo una alta actividad electrocatalítica, en donde la mejora de la actividad se relacionó con la tolerancia a la intoxicación por CO debido a efectos del tercer cuerpo [55]. En otro trabajo, se sintetizaron nanomateriales de Pd/C, Au/C y bimetalicos de PdAu utilizando el formato de 2-hidroxietilamonio, en donde

presentaron mayor actividad que un Pd/C comercial para electro-oxidación de etanol [55] y, una mejor actividad en contraste con un Pt/C comercial para electro-oxidación de sorbitol debido a su capacidad natural para desorber los intermediarios [57]. Además, nuestro grupo de trabajo recientemente prepararon nanomateriales basados en PdFe₂O₃/C con vacancias de oxígeno, y nanomateriales de PdAu/C y PdPt/C, con cambios electrónicos que pueden modificar el centro de banda-*d*. Estos materiales fueron probados hacia la reacción de electro-oxidación de etanol presentando una alta actividad [43].

1.3.3. Factores electrónicos que afectan la reacción de electro-oxidación de glicerol

En general, las reacciones de electro-oxidación de alcoholes implican diferentes pasos (**Figura 6**) las cuales pueden ser afectadas dependiendo de la naturaleza del catalizador: adsorción de grupos hidroxilos, adsorción del alcohol, ruptura de los enlaces interatómicos, la transferencia de carga electrónica, la reacción entre las especies oxigenadas y fragmentos a partir del alcohol, y productos de reacción de desorción [47,62].

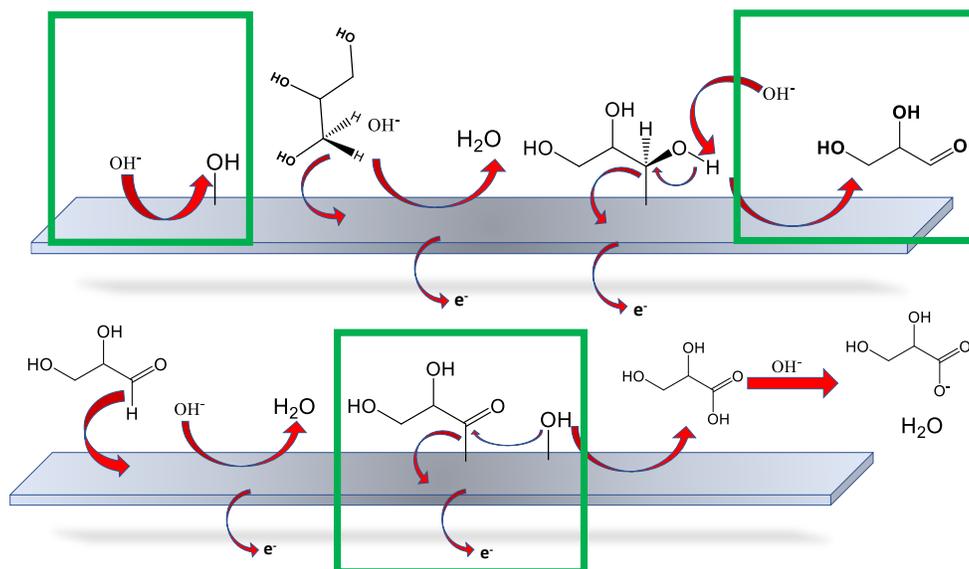


Figura 6. Mecanismo de electro-oxidación de glicerol en Pd en medio alcalino.

1.3.4. Catalizadores de Pd con metales preciosos

Sobre la base del principio Sabatier, la adsorción de las especies de reacción no podría ser demasiado intensa para limitar la desorción del producto o demasiado débil para restringir la activación del reactivo [63]. Trabajos anteriores indicaron que la energía de adsorción está fuertemente relacionada con la estructura electrónica de los átomos de la superficie de los electrocatalizadores. Por estas razones, la modulación de la energía de adsorción ajustando las estructuras electrónicas de superficie es un enfoque práctico para mejorar la actividad catalítica de los electrocatalizadores. Recientemente, los investigadores han explotado muchas estrategias para preparar electrocatalizadores altamente eficientes, incluido el control de la faceta del cristal, la aleación, los heteroátomos de dopaje, la ingeniería de defectos y/o la ingeniería de interfaces [64].

La adición de un co-catalizador al Pd puede inducir cambios en las energías de adsorción, permitiendo adsorber moléculas de glicerol en lugar de las impurezas. La interacción electrónica entre Pd y un co-metal puede producir cambios en su banda de valencia a través del efecto ligando y el efecto de deformación, se refieren al cambio en el centro de banda-*d* (ϵd) propuesto por Norskov y col. [65,66]. El centro de banda-*d* se puede vincular a la energía de unión de la superficie envenenada o a los intermediarios [66,67]. En este sentido, se han estudiado combinaciones bimetalicas como PdRu, PdIr, PdPt y PdAu para la oxidación de alcoholes [16,43,68–72]. En este sentido, el Ru como co-catalizador en la REOG ha demostrado promover una disminución en el potencial de inicio (E_{Inicio}), y un aumento de la densidad de corriente [73–75]. La mejora de la actividad puede asociarse a la existencia de sitios de alta energía en su superficie, que son favorables para la adsorción de grupos hidroxilo (OH^-) [74,75]. El iridio como co-metal facilita la activación de moléculas de agua interfaciales, lo que resulta en una reducción del potencial de oxidación porque la presencia de sitios favorecidos para adsorber especies OH^-_{ads} . La existencia de estas especies es necesaria para una mayor transferencia de electrones de intermedios adsorbidos a subproductos de cadena más corta [70,76]. El metal precioso Pt como co-metal muestra mejoras de actividad durante la oxidación de alcoholes debido a cambios en las propiedades

electrónicas, donde el centro de banda-d del Pd aumenta debido a la proximidad de átomos de Pt [66,71,77]. Por otro lado, en los materiales de PdAu la composición de la aleación superficial tiene un efecto insignificante en la actividad catalítica, pero la mejora de la actividad en la REOG se debe a la presencia de sitios de oro no aleados en la superficie del catalizador, donde el glicerol se adsorbe en los átomos de Pd y las especies OH^- se adsorben en los átomos de Au, permitiendo la oxidación de las especies intermediarias de oxidación del glicerol a bajos potenciales debido al mecanismo bifuncional (**Figura 7**) [10,16,78]. La mejora de la actividad en la REOG por presencia del Au también se atribuyó a los efectos electrónicos, relacionados con la transferencia de carga de Pd a Au, debido a la electronegatividad más alta de Au (2.54) que Pd (2.20) [79]. La introducción de átomos de Au en la red de Pd podría modular la fuerza de unión de los adsorbatos en la superficie del Pd: el cambio descendente del centro de banda-*d* de Pd en relación con el nivel de Fermi debería debilitar la unión de las especies intermediarias de oxidación (Pd-Glicerol), facilitando la oxidación del glicerol de la desorción de especies intermediarias de la superficie del Pd y colocando sitios disponibles de Pd para la adsorción de glicerol y especies OH^- , mejorando así la oxidación del glicerol [12,79].

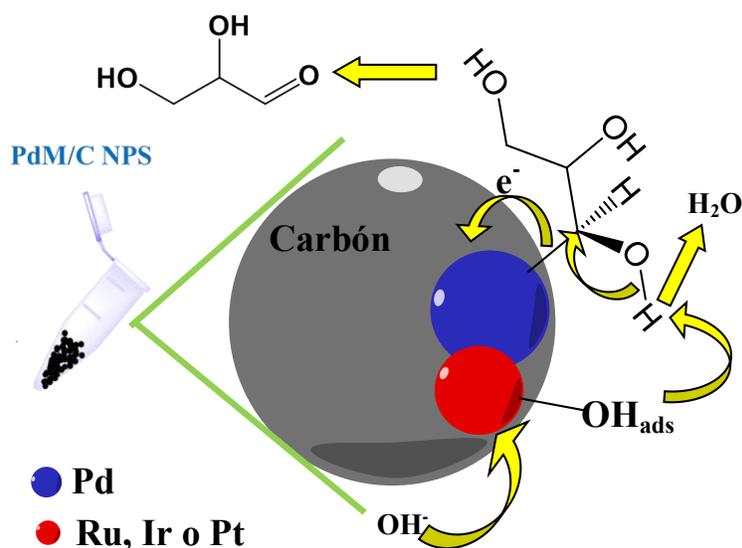


Figura 7. Esquema propuesto del mecanismo bifuncional con co-catalizadores nobles.

1.3.5. Catalizadores de Pd con óxidos metálicos con vacancias de oxígeno

1.3.5.1. Vacancias de oxígeno

Las vacancias de oxígeno (O_v), una clase especial de defectos puntuales, son uno de los defectos superficiales más comunes debido a su baja energía de formación, y son los más ampliamente estudiados ya que son promotores de una serie de nuevas propiedades en los óxidos metálicos (MO_x) [80,81]. Por otro lado, las O_v juegan un papel esencial en la catálisis principalmente porque proporcionan niveles de energía adicionales en el material, actuando como sitios de reacción específicos para algunas moléculas. Además, las O_v podría actuar como captador de electrones para promover la transformación del gas oxígeno en radicales superóxido, modificando la velocidad química que depende de la carga de los electrones o huecos, al tiempo que aumenta la conductividad eléctrica de los materiales [82]. Además, las O_v en la superficie puede atraer fuertemente moléculas reactivas y, por lo tanto, cambiar su estado de oxidación. Estos efectos mejoran el rendimiento catalítico de los óxidos metálicos (OM) que contienen O_v [83]. En electroquímica, las O_v aumentan la conductividad iónica mediante la formación de complejos de defectos entre los iones O_v y los aceptores con el consiguiente aumento del campo coercitivo, y mediante la difusión a través de la red [84].

Las O_v se clasifican dentro de los defectos de dimensión cero y su presencia y concentración están relacionadas con la naturaleza del material (vacancias intrínsecas) o pueden ser inducidas durante la síntesis (vacancias extrínsecas) generalmente mediante varios procedimientos de modificación [85]. A partir de diferentes tipos de oxígeno en la red, se promueven diferentes vacantes. Se espera que las O_v modifiquen la disposición ideal y periódica del cristal, modificando también la estructura electrónica como consecuencia de la salida de oxígeno y así, la modificación de la carga a ser redistribuida en la red que reducirá la valencia del cationes vecinos [83]. Los cambios en la estructura pueden producir modificaciones de propiedades como conductividad, contenido de sitios activos, procesos de adsorción/desorción, ángulo de contacto, conductividad eléctrica, entre otros.

Más recientemente, se descubrió que las O_v tiene una gran influencia en la actividad catalítica y electrocatalítica. En la electrocatálisis hay dos procesos de gran importancia, 1) la adsorción y desorción de especies del grueso de la solución hacia y desde el electrodo y 2) la transferencia electrónica. Estos dos procesos pueden modificarse por la presencia de O_v en el material electrocatalítico. La presencia de O_v provoca un cambio en el ángulo de contacto y, por lo tanto, la humectabilidad de la superficie del electrocatalizador, este cambio está relacionado con el aumento de la adsorción de OH^- en la superficie [86]. En el caso de la electro-oxidación de alcoholes, la adsorción de OH^- se considera uno de los pasos limitantes. Por otro lado, la conductividad eléctrica de los OM se mejora con la presencia de O_v , lo que permite una mejor transferencia de electrones. Sin embargo, son pocos los trabajos en los que se estudió el efecto de las O_v sobre la electro-oxidación de alcoholes. En este sentido, los óxidos metálicos se utilizan como soporte/co-catalizador para electrocatalizadores de metales nobles como Pd debido a las ventajas de las O_v para promover la transferencia de electrones durante la reacción electrocatalítica. Así mismo, los óxidos metálicos han sido reconocidos como excelentes materiales de soporte y co-catalizadores porque pueden potenciar la electro-oxidación del alcohol no solo a través de la transferencia mejorada de electrones por las O_v , sino también por un efecto sinérgico con el metal noble, logrando un mecanismo bifuncional [87].

1.3.5.2. Vacancias de oxígeno en la oxidación de alcoholes

Los óxidos metálicos de Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO y MoO_3 han sido estudiadas en las reacciones de electro-oxidación de alcoholes [42,88,89]. Sin embargo, Pd Fe_2O_3/C , Pd Mn_2O_3/C y Pd MoO_3/C solo han sido estudiadas en la reacción de electro-oxidación glicerol puro [88,89]. En cuanto a los nanomateriales basados en los óxidos de manganeso como co-catalizador en la REOG la literatura es limitada [12,90,91]. C. Xu y col. [92], estudiaron el efecto del Mn_3O_4 como co-catalizador en la REOG, encontraron que el Pd- Mn_3O_4/C presentaba una densidad de corriente máxima de 65 mA cm^{-2} , siendo 3.1 y 3.6 veces superior a las obtenidas por los catalizadores Pt/C y Pd/C, respectivamente. L.M. Palma y col. [88], estudiaron el

efecto de los óxidos de Mn sobre el catalizador Pd₅₃Mn₄₇/C en la REOG, encontraron que el material bimetalico presentaba densidades de corriente máximas hasta 2 veces mayores que las del Pd/C. Además, utilizando técnicas espectroscópicas y cromatografía de alta resolución (HPLC), descubrieron que el co-catalizador dirige la reacción hacia los subproductos de glicerato, glicolato y formiato (**Figura 8**). Además, el manganeso es un elemento muy abundante en la tierra y también es vulnerable a la oxidación en presencia de humedad y oxígeno [93]. Los óxidos de manganeso han sido objeto de estudio, ya que estos óxidos tienen varios estados de transición, y también se han aplicado como catalizadores heterogéneos en diversas aplicaciones [92,94–96]. Esto puede estar relacionado con la capacidad del Mn para formar óxidos con estados de oxidación variables y su capacidad de almacenamiento de oxígeno en la red cristalina y el rendimiento catalítico puede estar relacionado con el contenido de Mn^N/Mn⁻¹ [96]. Por lo tanto, el rendimiento catalítico y el mecanismo de reacción con los óxidos de manganeso están influenciados por su estructura cristalina, morfología superficial y microestructuras. El Mn tiene varios óxidos estables como MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO₂, así como Mn₅O₈ metaestable [96].

Más recientemente, el Fe₂O₃ se utilizó como co-catalizador para la reacción de electro-oxidación de etanol, donde se hizo hincapié en el efecto de las vacancias de oxígeno del óxido de hierro cuando se utiliza como electrocatalizador. La síntesis de PdFe₂O₃/C se realizó utilizando el formiato de 2-hidroxiethylamonio [43]. En este método, se utilizan Na₂PdCl₄ y FeSO₄·7H₂O como precursores en una proporción de 80/20, respectivamente. Con el fin de obtener diferentes porcentajes de vacantes de oxígeno en electrocatalizadores PdFe₂O₃/C se evaluaron diferentes tiempos de reacción, manteniendo las demás variables constantes, fue 24 h el tiempo que produjo la mayor cantidad de vacancias de oxígeno (75%), las cuales se caracterizaron por XPS. La corriente obtenida por el material PdFe₂O₃C tiene la misma actividad que el catalizador compuesto de metales nobles. Sin embargo, el inicio potencial de PdFe₂O₃ es -0.51 V, menor que el obtenido para la mezcla de PdPt, lo que puede estar relacionado con la facilidad para adsorber especies de OH⁻ en las superficies de los electrocatalizadores que tienen vacantes de oxígeno.

Además, en otra investigación el PdFeO_x/C se estudió en la REOG siendo este material más activo que el Pd/C monometálico, en donde el PdFeO_x/C dirigió la reacción hacia los productos glicerato, glicolato y formato (**Figura 8**) [88]. Aunque en este estudio no se relacionó el efecto de las vacantes de oxígeno con la actividad.

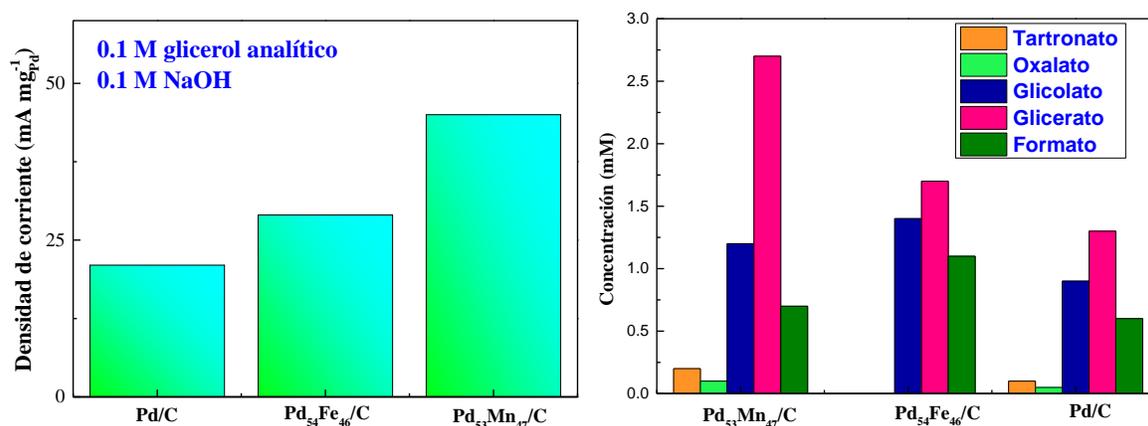


Figura 8. Evaluación de PdFe, PdMn hacia la REOG en medio alcalino y determinación de los subproductos de reacción [88].

Hay pocos informes sobre el uso de óxidos de molibdeno como co-catalizadores de Pd, a pesar de que el óxido de molibdeno tiene la ventaja de ser barato y ambientalmente benigno [97]. Recientemente en el grupo de trabajo se estudió una serie de diferentes contenidos de Mo en catalizadores Pd-MoO_x se sintetizaron y evaluaron en la reacción de electro-oxidación de etilenglicol (REOEG). Una de las contribuciones más importantes del óxido de molibdeno como co-catalizador de REOEG es la presencia de vacantes de oxígeno debido a una estructura deficiente en oxígeno [39]. Además, los óxidos de molibdeno son OM versátiles y altamente ajustables con una amplia variedad de aplicaciones, y se puede encontrar en varias estequiometrias, desde MoO₃ estequiométrico completo, con una banda prohibida amplia (> 2.7 eV), hasta óxidos reducidos más conductores en forma de MoO_{3-x} (2 < x < 3) y finalmente, con una forma semimetálica de MoO₂ con un bandgap significativamente reducido. Induciendo vacancias de oxígeno, los iones de Mo⁶⁺ pueden reducirse a Mo⁵⁺ y finalmente a Mo⁴⁺ (MoO₂) [39]. En dicho estudio informado, se evaluó el efecto de diferentes concentraciones (los materiales tenían composiciones atómicas entre 85 y 25 Pd at. %) de óxido de molibdeno sobre la actividad electrocatalítica para REOEG. Al modificar el contenido de óxido de

molibdeno en los electrocatalizadores Pd-MoOx, se observaron importantes diferencias en las propiedades obtenidas, partiendo de diferentes tamaños y morfologías. Además, el parámetro de la red cambió a valores más altos con el aumento del contenido de Mo, donde la expansión de la red podría estar relacionada con una vecindad cercana entre los átomos de Pd y Mo. De esta manera, la expansión de la red se puede atribuir a la presencia de óxidos de Mo como MoO₃ y MoO₂. Probablemente uno de los efectos más importantes en los materiales de Pd-MoOx obtenidos fue la incorporación de O_v, los cuales fueron confirmados por XPS analizando los espectros de O 1s. Además, cabe destacar que solo se ha encontrado una publicación del estudio del efecto de los óxidos de molibdeno en la REOG, en donde el Pd₃Mo/C obtuvo una densidad de corriente de hasta casi 2.5 veces que el Pd/C monometálico (**Figura 9**), en dicho estudio, no se relacionó el efecto de las O_v en la REOG [89].

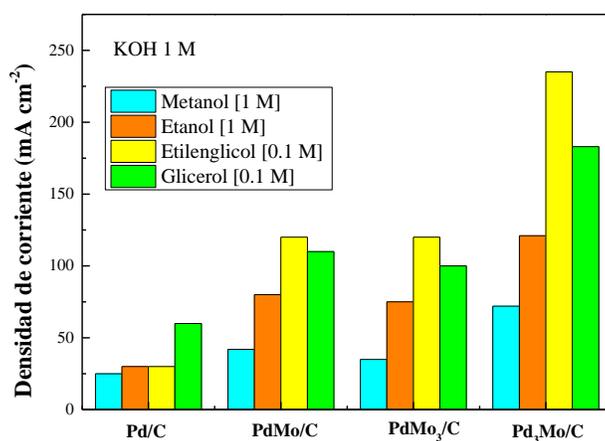


Figura 9. Evaluación de Pd/C y PdMo/C hacia la REOG en medio alcalino [89].

El ZnO es un material semiconductor de tipo *n* abundante, de bajo costo, respetuoso con el medio ambiente, no tóxico para la humanidad y de importancia industrial con una banda prohibida directa de 3.37 eV [98]. En una revisión reciente, se menciona que el ZnO ha sido ampliamente estudiado durante las últimas décadas debido a varias de sus propiedades, y que se han aplicado en varios dispositivos a nanoescala [98]. Entre los diversos defectos observados en el ZnO, las O_v son importantes debido a que se considera que son los defectos de la energía de formación más baja en ZnO y, por lo tanto, su presencia en el ZnO nominalmente

no dopado es altamente probable y reconocible[98,99]. En segundo lugar, se acepta generalmente, tanto a través de estudios experimentales como de enfoques teóricos, que estos defectos tienen uno de los efectos más importantes y cruciales sobre la modificación del ZnO [98,99].

Desde el punto de vista de la síntesis, el estado y la concentración de los defectos intrínsecos dentro del ZnO se deciden por las condiciones y procesos de formación, incluida la temperatura, la presión parcial de zinc y oxígeno[98,99]. Hasta ahora, se han informado numerosos métodos para preparar nanopartículas y películas de ZnO (incluida la precipitación etanólica, el método hidrotermal, la pulverización catódica) [100]. Estos procesos suelen requerir temperaturas superiores a 700 K [100]. Por lo tanto, todavía existe un gran desafío para sintetizar directamente ZnO con concentración de defectos controlable, en este sentido la síntesis de óxidos metálicos es una metodología viable para sintetizar materiales con deficiencias de oxígeno. El óxido de Zinc se cristaliza en dos formas principalmente, wurtzita hexagonal y blenda de Zinc cúbica. La estructura wurtzita es más estable en condiciones estándar y por lo tanto es más común. La forma de blenda de Zinc puede ser estabilizada al formar el ZnO en sustratos con estructura cúbica enrejada [101]. En ambos casos, el centro del Zinc y el oxígeno son tetraédricos, la más característica geometría del Zn(II). Los parámetros de red son $a = 3.25 \text{ \AA}$ y $c = 5.2 \text{ \AA}$; con una proporción $c/a \sim 1.6$, cercano al valor ideal de una celda hexagonal $c/a = 1.633$ [101]. Se ha encontrado escasa literatura de la aplicación de ZnO con vacancias de oxígeno en la electro-oxidación de alcoholes. Matin y col. [42], prepararon materiales de PdZnO/C con O_v en la electro-oxidación de metanol en medio alcalino, donde la incorporación de las O_v mejoró la transferencia de carga, lo que resultó en una mejora en la actividad en términos de densidad de corriente y de potenciales de inicio respecto al Pd monometálico,

Como puede observarse existe una limitada literatura del efecto de los cambios electrónicos (que pueden desplazar los centros de banda- d), así como las vacancias de oxígeno y su efecto en la reacción de electro-oxidación de glicerol y una nula literatura en la REOG-crudo, por lo que es necesario el desarrollo de materiales más eficientes y que no se desactiven pese a la presencia de impurezas en el glicerol

crudo. Además, con el uso de óxidos metálicos como co-catalizadores se disminuye la carga de Pd, y estos OM con vacancias de oxígeno favorecerán la actividad electrocatalítica hacia la REOG-crudo.

Parte experimental

Capítulo II.- Parte experimental

2. Introducción

En el presente capítulo se aborda la metodología de la síntesis y caracterización del glicerol crudo que se llevó por medio de una reacción de transesterificación en medio alcalino impulsada por el método de cavitación para mejorar el rendimiento y los tiempos de reacción. Después se describe la síntesis y caracterización de líquido iónico prótico formiato de 2-hidroxietilamonio que funcionó como un sistema “todo en uno” (solvente, plantilla y estabilizador). Posteriormente se menciona la síntesis de las nanopartículas de PdM/C (donde M: Ru, Ir, Pt y Au) y de PdMO_x/c (donde MO_x: Mn₂O₃/C. Fe₂O₃/C. ZnO y MoO₃). En esta sección se describe la caracterización fisicoquímica de las nanopartículas y su evaluación hacia la reacción de electro-oxidación del glicerol crudo.

2.1. Síntesis, purificación y caracterización de glicerol crudo

En este apartado, se seleccionó el método de transesterificación alcalina para la producción de biodiesel y glicerol crudo debido a su simplicidad y alta eficiencia de conversión [17]. La representación esquemática de la síntesis de glicerol crudo se presenta en la **Figura 10**. Para este propósito, la materia prima empleada fue el aceite vegetal “1-2-3®”, que consiste en una mezcla de aceites de girasol y canola, se usó metanol con una relación molar de alcohol/aceite de 6:1 y 1% en peso de hidróxido de potasio (KOH) como catalizador para producir el metóxido. Además, se utilizó un procesador ultrasónico (Misonix Sonicator S-4000) para acelerar la reacción de transesterificación mediante cavitaciones que disminuyen el tiempo de reacción a 30 minutos [102].

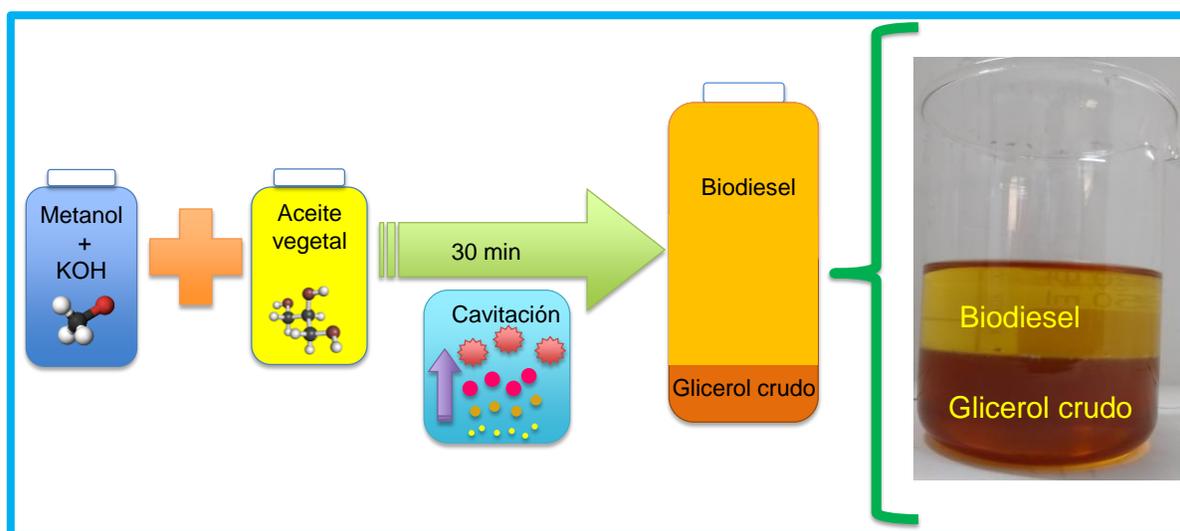


Figura 10. Representación esquemática de la síntesis de glicerol crudo.

Las cavitaciones producen microburbujas finas, donde el colapso asimétrico de las burbujas de cavitación interrumpe el límite de fase, mientras que el impacto de los líquidos crea microjets, lo que conduce a una emulsificación intensiva del sistema [102]. Los cambios de energía y temperatura durante el proceso de transesterificación fueron controlados por el software Ultrasonic PC Control. El biodiesel y el glicerol crudo se separaron por sedimentación durante 24 h para asegurar la separación total de las fases. La coloración del glicerol crudo resultante se representa en la fotografía que se muestra en la **Figura 10**.

El glicerol crudo sintetizado se utilizó para las pruebas electroquímicas y electrocatalíticas; sin embargo, la purificación se llevó a cabo para analizar la naturaleza y la cantidad de los elementos recuperados (materia que no reacciona electroquímicamente, surfactantes, metanol y colores), esto con el fin de explicar el comportamiento electrocatalítico en los diferentes materiales. El método de purificación fue seleccionado de la literatura [103], y consistió en la separación de fases a través de cambios de pH. De este modo, el primer paso consistió en añadir una solución concentrada de ácido sulfúrico (98%, EMSURE®) a un vial que contenía glicerol crudo hasta alcanzar un pH=2 para protonar los surfactantes y formar sus respectivos ácidos grasos. Después, la mezcla de glicerol /ácidos grasos se separó por sedimentación con un embudo de separación y se dejó reposar la solución por 24h. Más tarde, el pH de la solución de glicerol crudo se neutralizó con KOH (86%, Macron™ Fine Chemical) y se filtró para eliminar los sólidos resultantes. Posteriormente, el agua y el metanol restantes encontrados en el glicerol crudo se extrajeron usando un evaporador rotativo (control IKA® RV 10) aplicando vacío y temperatura (100 °C). El glicerol purificado resultante y los restos se mantuvieron en viales para su posterior caracterización mediante espectroscopía Raman.

El glicerol crudo y los elementos recuperados se estudiaron mediante espectroscopia Raman y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) empleando como estándar glicerol de grado analítico ($\geq 99\%$, Millipore®). Los análisis por E-Raman se llevaron a cabo mediante un espectroscopio HORIBA XploRA (Jobin Yvon) con un detector de carga acoplada CCD (por sus siglas en inglés) y una rejilla holográfica de 1200 gr. Mm^{-1} . El ancho de la ranura fue de 100 μm , el orificio confocal se ajustó a 300 μm . La detección de la dispersión Raman se logró con el uso de un espectrómetro Czerny-Turner cruzado asimétrico, una cámara CCD retroiluminada (1024 \times 256 píxeles) enfriada con nitrógeno líquido a -50 °C y un láser de 90 mW a 785 nm como línea de excitación. El rayo láser se enfocó utilizando un objetivo de microscopio Olympus 10X, y con esta configuración, una resolución de 2 cm^{-1} fue logrado. Además, los espectros Raman fueron tratados estadísticamente (filtrados y suavizados) utilizando un método polinomial que emplea el método Savitzky-Golay que emplea

el software LabSpec6®. Los análisis de HPLC se realizaron en un Agilent 1260 Infinity con una columna Zorbax Eclipse XDB-C18, una fase móvil basada en hexano y 2-propanol con una tasa de 4:5 (V/V), mientras que el tamaño de la muestra fue de 20 μL y se inyectó en un caudal de 1 mL min^{-1} .

2.2. Síntesis y caracterización de nanopartículas de Pd/C, PdM/C (M: Ru, Ir, Pt y Au) y PdMO_x/C (MO_x: Mn₂O₃/C, Fe₂O₃/C, ZnO y MoO₃)

2.2.1. Síntesis y caracterización del líquido iónico como medio de síntesis

El paladio y los materiales bimetálicos basados en paladio se sintetizaron en un líquido iónico prótico de formiato de 2-hidroxietilamonio (F2HEA) que funciona como un medio de reacción “todo en uno”, esto quiere decir que funciona como disolvente, estabilizador y agente reductor. La síntesis de este líquido iónico se ha preparado en varias investigaciones en el grupo de trabajo[43,55,57]. Entonces, el líquido iónico se preparó mediante una reacción de Brønsted ácido-base, se empleó una relación molar 1:1 de etanolamina y ácido fórmico en atmosfera de N₂ y a 0°C para evitar la formación de subproductos no deseados debido a que la reacción es exotérmica. Se calculó para sintetizar 50 mL de F2HEA ($\rho = 1.2 \text{ g cm}^{-3}$, 107.11 g mol^{-1}) por síntesis, por lo que se repitió 4 veces para tener un volumen total de 200 mL para preparar todos los electrocatalizadores. Por tanto, se colocaron 33.5 mL (0.55 mol) de etanolamina ($\geq 99.9\%$, $\rho = 1.012 \text{ g cm}^{-3}$, 61.08 g mol^{-1} , Sigma-Aldrich) en una celda enchaquetada con 5 bocas a una temperatura inicial de 14 °C para evitar la solidificación (**Figura 11**). Luego, se añadió un total de 20.93 mL (0.55 mol) de ácido fórmico ($\geq 98\%$, $\rho = 1.2183 \text{ g cm}^{-3}$, 46.03 g mol^{-1} , Sigma-Aldrich), primeramente 1 mL de ácido fórmico, e inmediatamente se redujo a la temperatura deseada (0°C) y se añadieron gota a gota el resto del ácido fórmico usando una bomba peristáltica SPETEC Perimax 12/4. Finalmente, se obtuvo un líquido incoloro, inodoro y viscoso como se observa en la fotografía insertada de la **Figura 11**, el líquido iónico se almacenó a -18 °C hasta su uso. La formación de este líquido iónico ha sido típicamente confirmada por resonancia magnética nuclear (RMN, por sus siglas en inglés)[55,57]; sin embargo, en este documento se reporta la caracterización por espectroscopía Raman con el objetivo de utilizar una técnica

más disponible y barata que RMN, las condiciones para la caracterización fueron las mismas que las empleadas para la caracterización de glicerol crudo.

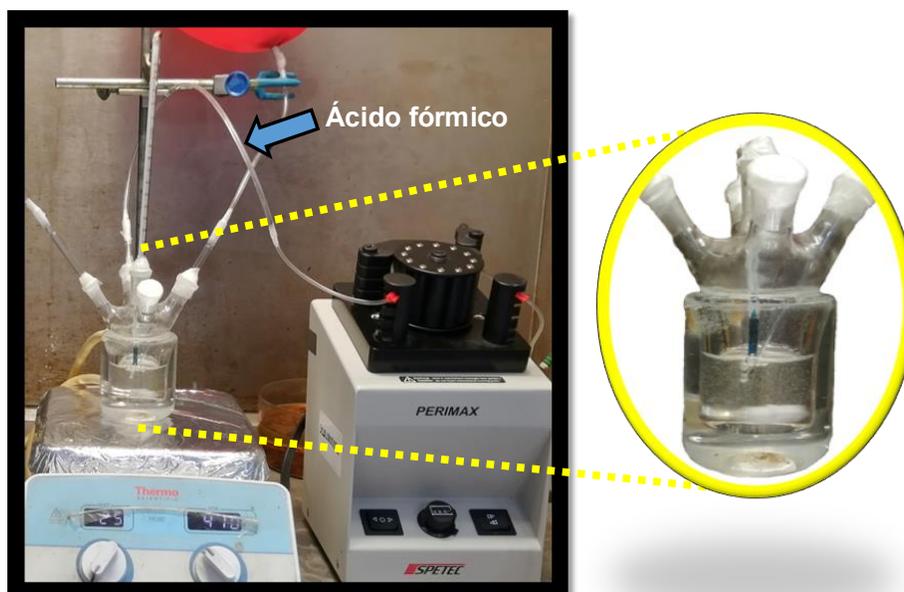


Figura 11. Fotografía del sistema de síntesis del líquido iónico.

La E-Raman se empleó para corroborar la formación del F2HEA (**Figura 12**) que funcionó como medio de reacción “todo en uno” para la síntesis de electrocatalizadores. Los espectros Raman del ácido fórmico y la etanolamina se ajustaron bien a los encontrados en la literatura[104,105]. Para el caso del líquido iónico, se encontraron vibraciones de los grupos funcionales de ambos precursores (ácido fórmico y etanolamina), pero muchos de ellos presentaron modificaciones tales como cambios o disminuciones de intensidad debido a la formación de sus contrapartes iónicas. Entonces, el enlace $\nu(\text{C-N})$ apareció en el rango de 900 a 1100 cm^{-1} , mientras que el enlace $\nu(\text{N-H})$ del catión 2-hidroxietilamonio apareció entre los números de onda de 3100 a 3500 cm^{-1} [10]. Este último enlace mostró una menor intensidad para el líquido iónico que para la etanolamina, lo que se atribuyó a la formación del ion NH_3^+ [10]. Por otro lado, las vibraciones del grupo $\delta(\text{C-H})$ del formiato y el grupo $\gamma(\text{CH}_2)$ del 2-hidroxietilamonio ubicado entre los números de onda de 1100 a 1500 cm^{-1} se encontraron ligeramente desplazadas a bajas frecuencias en comparación con los precursores debido a la formación del líquido

iónico. Otra modificación observada en el espectro Raman del líquido iónico fue la disminución de la intensidad de los grupos $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{C=O})$ que se asociaron con la formación de iones de formiato [10]. Además, se ha caracterizado típicamente el líquido iónico por resonancia magnética nuclear (RMN, por sus siglas en inglés) [55,57]; sin embargo, se caracterizó por Espectroscopia Raman por ser una técnica más barata y disponible que RMN, estos resultados se pueden encontrar en una investigación reciente [10].

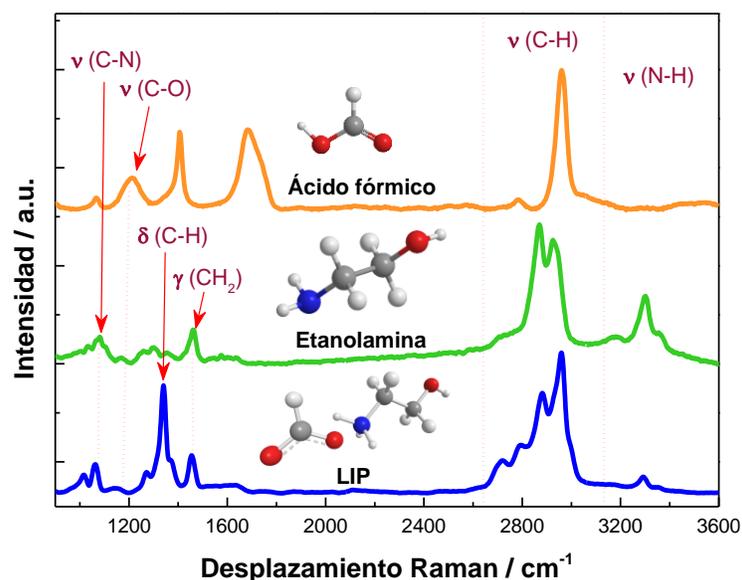


Figura 12. Espectros Raman del formiato de 2-hidroxiethylamonio, etanolamina y ácido fórmico recolectados a $\lambda 785 \text{ nm}$ [10].

2.2.2. Síntesis de nanopartículas de Pd/C y Pd-M/C (M: Ru, Ir, Pt y Au)

Las nanopartículas fueron preparadas mediante un método de reducción química verde basado en el uso de líquido iónico F2HEA, que actúa como medio de reacción, estabilizador y agente reductor. En la **Figura 13** se muestra el procedimiento general de la síntesis, los tiempos de reacción fueron cortos para el uso de los metales nobles. Además, estos tiempos dependen en gran medida de la naturaleza de los metales [10,43,57]. Por otro lado, recientemente se ha sugerido un mecanismo de reacción en la síntesis de nanomateriales con el líquido iónico F2HEA [57]: En primera los precursores metálicos son disociados en el líquido iónico, después los iones metálicos (M^+) podrían estar rodeados de aniones formato

(HCOO^-) debido a la atracción de las cargas opuestas, lo que puede generar cambios de color en la solución. En segundo lugar, el ion formiato (HCOO^-) puede oxidarse a CO o CO_2 , mientras que los iones M^+ se reducen a su forma cero Valente, en este paso puede ocurrir la formación de gases. Finalmente, el ión 2-hidroxiethylamonio podría desempeñar un papel como estabilizador interactuando con las nanopartículas metálicas, dificultando el proceso de crecimiento; esto puede ser debido a que los pares solitarios de las especies de nitrógeno se adsorben fuertemente en la superficie del metal, y el grupo etilo evita la aglomeración a través de la estabilización estérica [57]. Además, recientemente se ha informado sobre la síntesis de nanopartículas de Pd/C, PdPt/C, PdAu/C y PdFe₂O₃/C (con vacancias de oxígeno) con una relación de metal-soporte de 1:4 y una relación metal-metal de entre el Pd y el co-catalizador de 4:1 [43]. Sin embargo, se realizaron ligeros cambios para obtener nanopartículas con tamaños inferiores a 10 nm, esto sirvió de partida para los cálculos de la síntesis de los materiales bimetálicos.

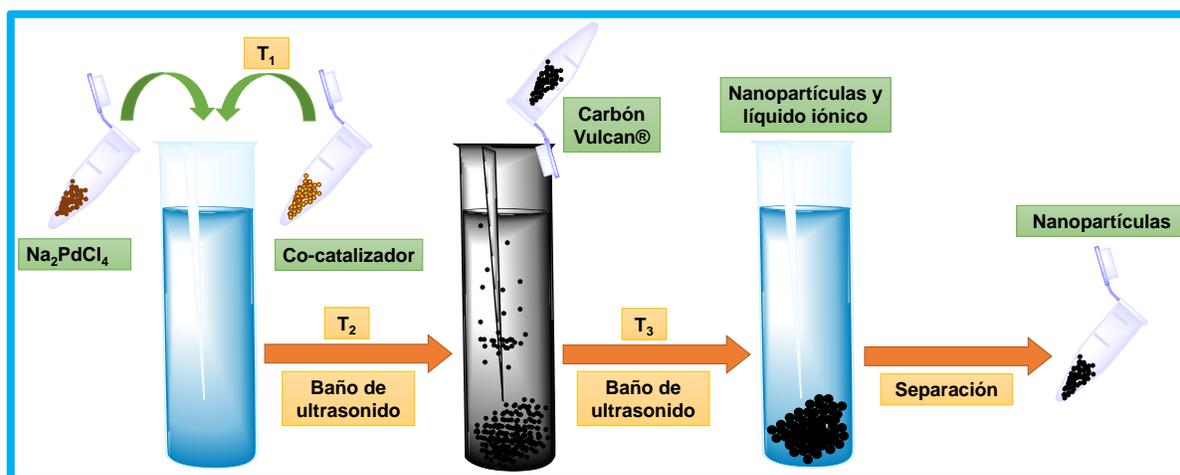


Figura 13. Síntesis de nanopartículas de Pd/C, Pd-M/C y PdMO_x/C.

En este sentido, primero se preparó el Pd/C como electrocatalizador de referencia, se añadieron 50 mg de Na_2PdCl_4 (98%, Sigma-Aldrich) a un vial que contenía 10 mL de líquido iónico, después el vial se colocó en baño de ultrasonido por 10 min. Cabe mencionar que después de 3 min, la coloración del líquido iónico se oscureció drásticamente, lo que indica la formación de nanopartículas de Pd. Se siguió una metodología similar para los materiales bimetálicos para obtener relaciones de

masa de 1:4 entre co-metal y Pd, las masas necesarias fueron 20 mg para $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.995%, Sigma-Aldrich), y 50 mg para $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 37.5\%$, Sigma-Aldrich), $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.8%, Sigma-Aldrich), y/o $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.98%, Sigma-Aldrich), que se adicionaron simultáneamente con 90 mg del precursor de Pd a cada vial que contenía 10 mL de líquido iónico. Después se adicionaron 70 mg de carbón Vulcan (Cabot® XC-72R) para tener una relación 1:4 metal-soporte para Pd/C. Mientras que, para los nanomateriales bimetálicos esta relación de masa se logró utilizando 130 mg de carbón Vulcan porque se utilizó una mayor concentración de precursores. Las soluciones resultantes se dejaron bajo sonicación durante 30 minutos antes de mantenerse a $-18\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Además, este procedimiento se implementó para promover la formación de un enlace covalente coordinado entre los iones metálicos y los grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie del soporte de carbón Vulcan, donde el par de electrones libres del oxígeno pueden ser aceptados por los iones metálicos completando su reducción, estabilizándolos mientras forman un compuesto de metal/carbón. Finalmente, los catalizadores se recuperaron mediante varios lavados con agua, los materiales se recuperaron por centrifugación a 4500 rpm durante 1 hora para finalmente secarse a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante la noche. Las composiciones en masa se determinaron por fluorescencia de rayos X de reflexión total y las composiciones en masa/atómicas de estos análisis se resumen en el siguiente capítulo.

2.2.3. Síntesis de nanopartículas de PdMO_x/C (MO_x : Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO y MoO_3) con vacancias de oxígeno

Como se mencionó anteriormente, también se pueden obtener materiales con vacancias de oxígeno por el método de reducción química con el líquido iónico formiato de 2-hidroxietilamonio [43]. Para la síntesis de los materiales bimetálicos con vacancias de oxígeno ($\%O_v$) se siguió una metodología parecida a los materiales bimetálicos basados en metales nobles, pero con cambios en los tiempos de reposo (T_1 y T_2 de acuerdo con la **Figura 13**). Primeramente, se añadieron 150 mg de los precursores $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma-Aldrich), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99.4%, J.T. Baker), $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98 %, Sigma-Aldrich) y/o $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma-

Aldrich) a un vial que contenía 10 mL de líquido iónico y se colocó en ultrasonido por 30 min. Posteriormente se dejaron en reposo por 24 horas y en refrigeración a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Acorde a un trabajo previo [43], el efecto del reposo del co-metal tuvo un efecto en el porcentaje de vacancias de oxígeno, por tal motivo se seleccionaron tiempos de reposo de 1, 3, 6, y 24 h en refrigeración a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ para los precursores de Fe. Posteriormente, se añadieron 50 mg del precursor de Pd a los viales manteniéndolo bajo sonicación por 10 min. Después se añadieron 130 mg de carbón Vulcan® (Cabot® XC-72) a los materiales bimetalicos. La mezcla resultante se colocó en ultrasonido por 30 minutos y se dejaron en reposo por 24 h en refrigeración a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Finalmente, los materiales se recuperaron y lavaron como se mencionó en la **sección 2.2.2**.

2.2.4. Caracterización fisicoquímica

Los electrocatalizadores de Pd/C y los materiales bimetalicos se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) usando un aparato Bruker D8 Advance operado a 30 kV y 30 mA. Las características morfológicas se determinaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) JEOL-JEM2200. El contenido de masa metálica entre el electrocatalizador y el soporte y las composiciones bimetalicas se obtuvieron respectivamente utilizando un equipo TA Instruments modelo Q500 con aire como atmósfera y una rampa de temperatura de 10°C . La caracterización por fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) se realizó en el equipo S2 PICOFOX marca Bruker© con un tubo de rayos X de 50 W metal-cerámico, máx. 50 Kv, 600 μA air cooled, Mo K target, empleando hierro y galio como patrones. Los espectros de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) se registraron usando un equipo XPS Specs Focus 600 con un ánodo de aluminio ($K\alpha = 1486.6\text{ eV}$, 300 W) como la radiación de rayos X. Además, se trataron los espectros XPS, y la señal adventicia de C 1s se corrigió a 284.5 eV. La desviación resultante se utilizó para corregir las señales de los otros elementos. Además, se utilizó un algoritmo Shirley para la eliminación de fondo, y se utilizó una disposición lineal 1: 1 de las funciones gaussiana-lorentzian para ajustar las señales

espectrales, para esto se usó el software OriginLab®. Se obtuvieron tamaños de partículas y distribución de tamaños de partículas que miden los diámetros de al menos 30 nanopartículas por nanomaterial. El software libre ImageJ® se utilizó para estos fines.

2.3. Evaluación electrocatalítica del glicerol crudo

Los experimentos se llevaron a cabo en un potenciostato/Galvanostat GAMRY Reference3000 utilizando una celda electroquímica con una disposición de tres electrodos (**Figura 14**). Se utilizó un electrodo de calomel saturado (SCE, +0.241 V vs. ENH) para medios alcalinos y una varilla de grafito como contraelectrodo. Como electrodo de trabajo se emplearon placas de carbón vítreo (SPI supplies®, 1.56 cm²), y para este propósito, antes de cambiar de nanomaterial las placas se pulieron empleando alúmina ($d = 0.05 \mu\text{m}$) hasta tener un acabado tipo espejo, y después se les dio un tratamiento electroquímico por voltamperometría cíclica en medio ácido 0.5 M empleando una ventana de potencial de 0 a 1.3 V vs Hg/Hg₂SO₄ por 100 ciclos a 50 mV s⁻¹. Los catalizadores sintetizados se depositaron en las placas de carbón vítreo a través de tintas catalíticas. Para todos los materiales, las tintas catalíticas se prepararon mezclando los polvos catalíticos con Nafion® y 2-propanol como aglutinante y dispersante, respectivamente. Las tintas catalíticas se prepararon usando 15 μL de Nafion® y 100 μL de 2-propanol por miligramo de catalizador. Además, el contenido de metal/soporte determinado a partir de TGA se empleó para normalizar todos los experimentos electroquímicos mediante la carga total de catalizador. De esta manera, la cantidad total de electrocatalizadores mono y bimetalicos depositados en los electrodos fue de 156.5, 117.7, 127.7, 148.6 y 149.80 μg para Pd/C, PdRu/C, PdIr/C y PdPt/C, respectivamente. Mientras que para PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C fueron de 115.5, 109.5, 109.6 y 100.2 μg .

Los voltamogramas cíclicos en medio alcalino (KOH) sin combustible se realizaron primero para todos los electrocatalizadores para determinar sus características electroquímicas. Estos voltamogramas se obtuvieron utilizando 1 M de KOH (86%, Macron™ Fine Chemicals) como electrolito acuoso, y mediante la aplicación de una

ventana de potencial de 0.65 a 0.64 V vs. ENH para todos los electrocatalizadores. Además, estos experimentos se realizaron en un entorno rico en N_2 (99.999%, Infrac) utilizando 50 mV s^{-1} como velocidad de barrido por 30 ciclos, y todos los voltamperogramas mostrados corresponden al último ciclo.

La actividad electrocatalítica hacia la REOG-crudo fue evaluada por voltamperometría cíclica en condiciones alcalinas. La actividad electrocatalítica se evaluó en función de la concentración (0.1 a 1.5 M) de glicerol puro (99.7%, BDH®) y glicerol crudo. El efecto del electrolito de soporte (0.1 a 1.5 M KOH), la velocidad de barrido (20 a 100 mV s^{-1}) y la temperatura (10 °C a 50 °C) también se estudiaron. Los voltamperogramas cíclicos se realizaron en un rango potencial de 0.56 a 0.54 V vs. ENH con una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} durante 10 ciclos en un entorno saturado de N_2 , siendo los resultados encontrados corresponden al último ciclo. También se realizó una comparación de actividad para la electro-oxidación de glicerol de grado analítico y glicerol crudo usando un electrocatalizador comercial Pd/C (FuelCellStore, 20% en peso, tamaño de partícula $\sim 6 \text{ nm}$) para determinar la mejora de la actividad por los materiales preparados en el presente trabajo.

Como se reportó el glicerol crudo contiene típicamente metanol como remanente, y se encuentra en porcentajes más bajos al 20 % P/P. Por esta razón, se llevaron a cabo experimentos electroquímicos con la simulación de un glicerol crudo para determinar la selectividad de los nanomateriales para oxidar el glicerol en lugar del metanol como remanente. Las soluciones simuladas de glicerol crudo se prepararon mezclando glicerol puro y metanol (99.7%, BDH®) en contenidos de glicerol de 95, 90 y 85 %V/V.

Las pruebas de estabilidad de los nanomateriales para la REOG-crudo (0.5 M en 1 M KOH a 50 °C) se llevaron a cabo potenciodinámicamente mediante voltamperometría cíclica. Los experimentos se llevaron a cabo en un rango potencial de 0.56 a 0.54 V, la velocidad de barrido fue de 100 mV s^{-1} , y el número de ciclos fue de 500. La estabilidad se calculó dividiendo la corriente encontrada cada 50 ciclos entre la corriente obtenida en un ciclo inicial estable (i_0), que iba del ciclo 2 al 10. Los espectros de impedancia electroquímica (EIS) se obtuvieron en diferentes potenciales (E_{Inicio} y E_2 , que representan los potenciales máximos de inicio y de

media onda de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para glicerol crudo a 50 °C. El rango de frecuencia fue de 30 000 Hz a 0.3 Hz, con 8 puntos por década y una tensión de CA de 10 mV rms. Los espectros de impedancia se analizaron con el programa Zview®.

Finalmente, la formación de aldehídos podría bloquear sitios activos disminuyendo la actividad. Así, se realizaron experimentos electroquímicos en tres condiciones con el objetivo de determinar el efecto del gliceraldehído como un posible subproducto formado: 1) la prueba de control oxidando 0.5 M de glicerol puro, 2) evaluación de la electro-oxidación de gliceraldehído (DL-gliceraldehído $\geq 90\%$, Sigma-Aldrich) al 0.01 M, y 3) evaluación de la actividad en la mezcla 0.5 M glicerol + 0.01 M de gliceraldehído en KOH 1M.

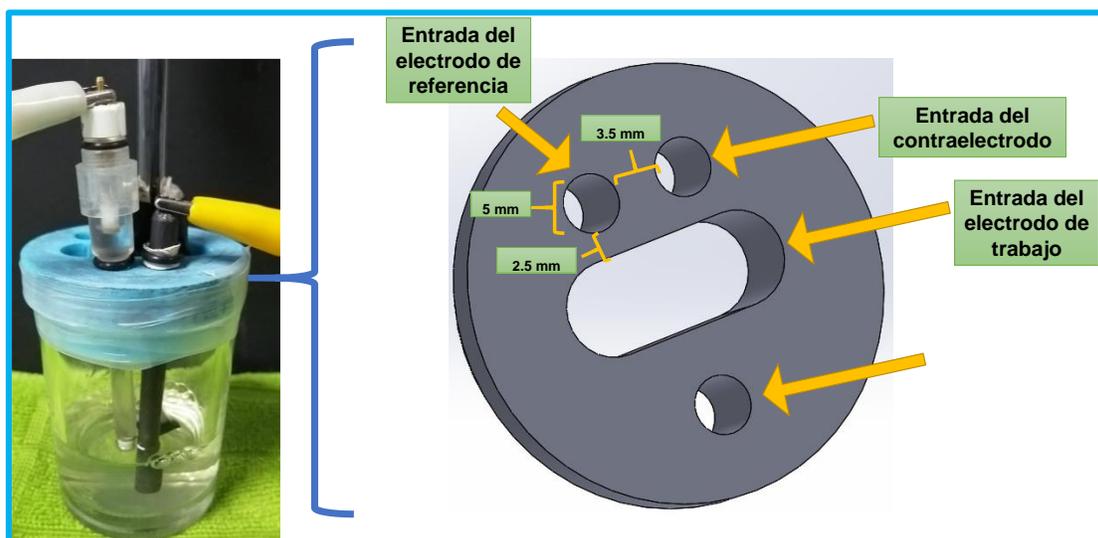


Figura 14. Celda electroquímica empleada para las evaluaciones de la actividad del glicerol crudo.

Caracterización fisicoquímica

3. Capítulo III.- Caracterización fisicoquímica

3.1. Introducción

En el presente apartado se estudió el glicerol crudo sintetizado por el método de transesterificación, a través de espectroscopia Raman y HPLC se determinó que se compone mayoritariamente de glicerol (95%) y en una menor cantidad de metanol y surfactantes. Por otro lado, la caracterización fisicoquímica de los materiales reveló que estos presentan misma forma y tamaño nanométrico por debajo de 10 nm. Además, los análisis por TGA y XRF reveló que los nanomateriales tienen una relación metal soporte cercano al 80:20, y una relación metal-metal de cercano al 80:20. Mientras que los análisis por XRD y XPS demostraron que los nanomateriales PdM/C (M: Ru, Ir, Pt y Au) presentan modificaciones electrónicas que pudieran modificar el centro de banda-*d*. Los nanomateriales PdMO_x/C (MO_x: Mn₂O₃/C, Fe₂O₃, ZnO y MoO₃) presentaron un porcentaje entre 75 y 88 % de O_v. Los cambios electrónicos o las O_v podrían modificar las energías de adsorción del glicerol (presente en el glicerol crudo) y por tanto disminuir las barreras energéticas para la REOG-crudo.

3.2. Caracterización del glicerol crudo por espectroscopía Raman y cromatografía líquida de alta resolución

La Espectroscopia Raman (E-Raman) es una técnica utilizada típicamente para determinar los modos vibratorios de las moléculas, aunque también se pueden observar modos rotacionales y otros modos de sistemas de baja frecuencia [106]. La espectroscopia Raman se basa en la dispersión inelástica de fotones, conocida como dispersión Raman. Se utiliza una fuente de luz monocromática, generalmente a partir de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano. La luz láser interactúa con vibraciones moleculares, fonones u otras excitaciones en el sistema, lo que resulta en la energía de los fotones láser que se desplazan hacia arriba o hacia abajo. El cambio de energía proporciona información sobre los modos vibratorios en el sistema [106]. En este sentido, el glicerol crudo sintetizado por una reacción de transesterificación se caracterizó a través de esta técnica, los espectros Raman del glicerol crudo, glicerol y metanol grado analítico se muestran en la **Figura 15**. La lista de las señales encontradas por la espectroscopia Raman se resumen en la **Tabla 1**.

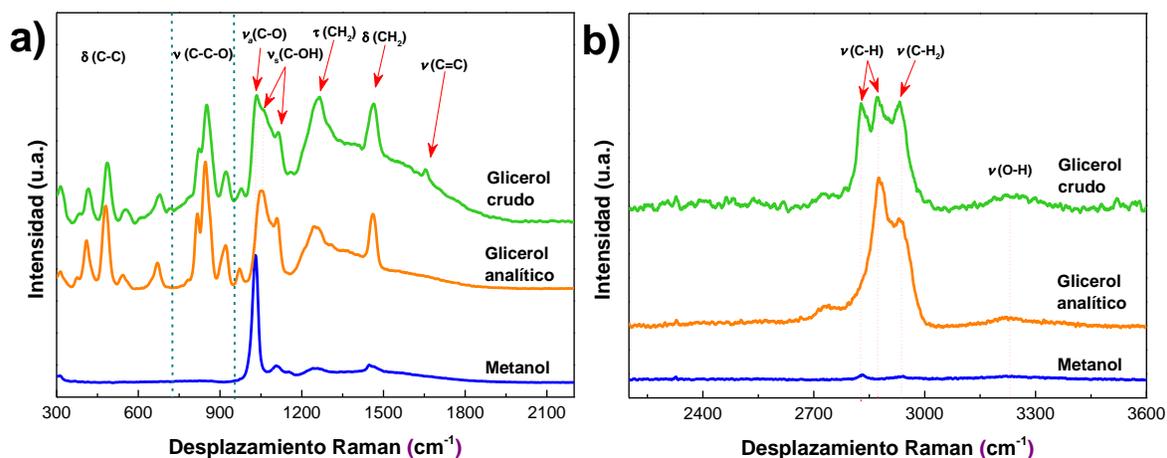


Figura 15. Espectros Raman del glicerol crudo sintetizado y materiales de referencia empleando una λ de 785nm.

El espectro Raman de glicerol crudo presentó las señales características de un glicerol de grado analítico. De este modo, se encontró que las bandas observadas en el rango de 300 a 600 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del esqueleto (C-C-

C) [107]. Mientras que las bandas encontradas entre 1000 y 1100 cm^{-1} fueron asignadas a las vibraciones de los enlaces C-OH de los carbonos C_1 y C_3 , respectivamente [107]. Las vibraciones de los grupos C-H se detectaron entre 1200 y 1500 cm^{-1} , mientras que las señales alrededor de 1100 cm^{-1} se asignaron a las vibraciones de los enlaces $\nu(\text{C-OH})$ del carbono C_2 . Estas últimas señales diferían de las encontradas en el glicerol analítico, y podría estar relacionado con el efecto de la presencia del metanol remanente [10]. Además, el glicerol crudo mostró una señal débil entre 1600 y 1700 cm^{-1} que se puede relacionar con las vibraciones de los grupos $\nu(\text{C=C})$ de los surfactantes [108]. Las señales observadas a 1600 y 1700 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los grupos $\nu(\text{C-H})$ y $\nu(\text{O-H})$ que se pueden relacionar a los surfactantes y glicerol, respectivamente [107,108]. Por otro lado, a frecuencias más altas se encontraron las vibraciones de los grupos $\nu(\text{C-H})$ y $\nu(\text{O-H})$, en donde el glicerol crudo mostró la contribución del glicerol y el metanol (**Figura 15b**).

Por otro lado, la presencia de glicerol en el glicerol crudo se determinó por HPLC, (**Tabla 1**). El tiempo de retención (TR) para el glicerol analítico se encontró en el minuto 1.36, encontrando un 100% del área relativa. Para el caso del glicerol crudo, su tiempo de retención se encontró en el minuto 1.39, encontrando áreas relativas de hasta el 90%, mientras que el resto se atribuyó a los ácidos grasos libres, que se detectaron en el minuto 3.51 [10].

3.2.1. Estudio de los componentes del glicerol crudo

En los capítulos siguientes sobre la electro-oxidación de glicerol crudo, el glicerol crudo se utilizó sin ningún método de purificación. Sin embargo, como se mencionó en la sección de metodología, el glicerol crudo se purificó para analizar la naturaleza y la cantidad de los elementos recuperados para explicar las tendencias catalíticas. Los espectros Raman se muestran en la **Figura 16** y el resumen de las señales encontradas se muestran en la **Tabla 1**. Primeramente, se separaron los surfactantes en forma de ácidos grasos libres por el cambio del pH (**Figura 16a**), el espectro Raman de los ácidos grasos presentaron las señales características del aceite vegetal utilizado para la síntesis de biodiesel. Además, estos espectros están

de acuerdo con los encontrados en la literatura [108]. Entonces, las vibraciones que están en el rango de 800 y 1200 cm^{-1} se relacionaron con las vibraciones del esqueleto $\nu(\text{C-C})$, mientras que las vibraciones encontradas entre 1200 y 1400 cm^{-1} se asignaron a los grupos $\nu(\text{C-H})$. Las señales Raman de los grupos $\nu(\text{C=C})$ y $\nu(\text{C=O})$ se ubicaron entre 1600 y 1700 cm^{-1} , y los grupos $\nu(\text{C-H})$ se encontraron en frecuencias de hasta 2800 cm^{-1} [108].

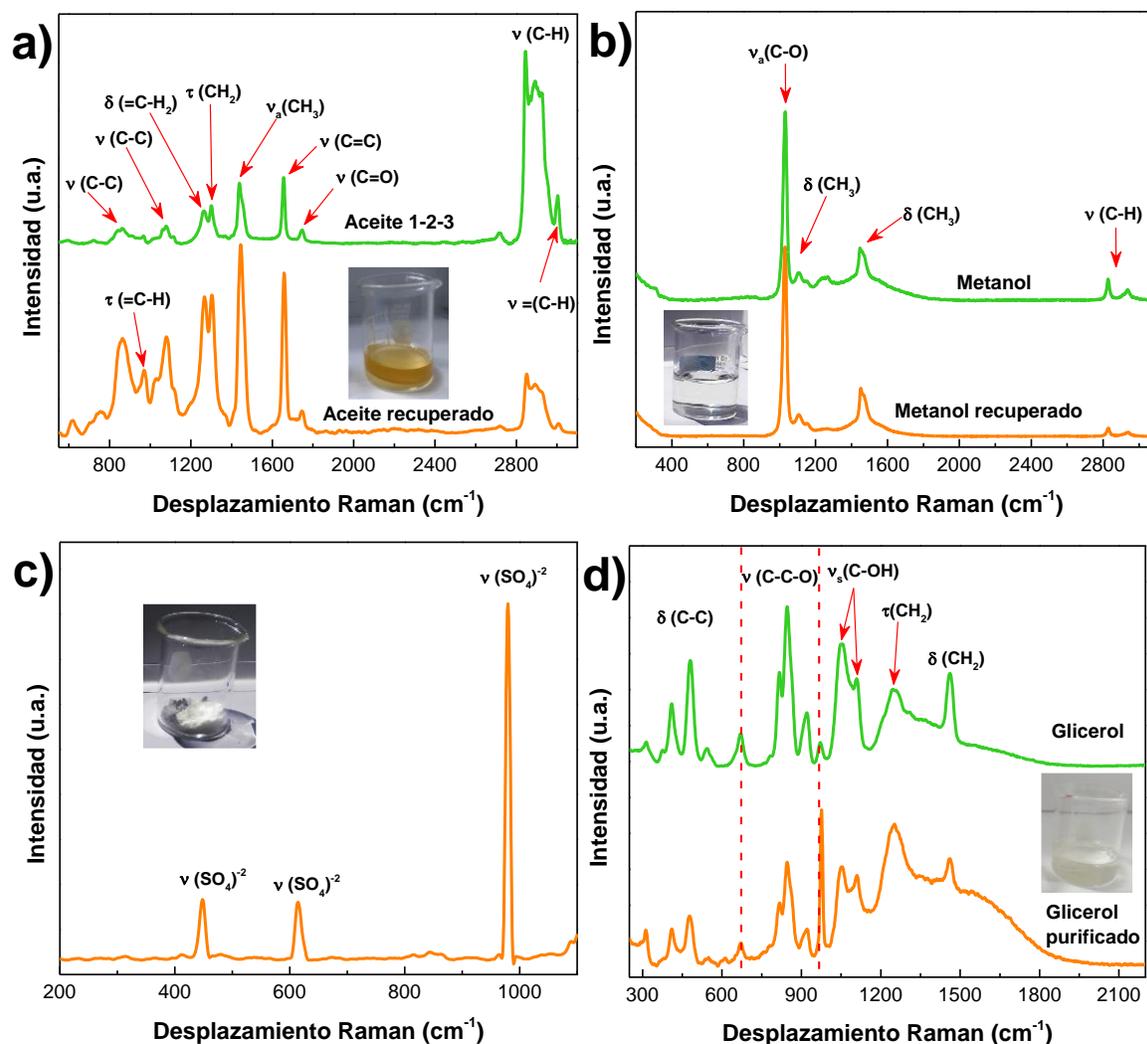


Figura 16. Los espectros Raman de los diferentes componentes del glicerol crudo se recolectaron a 785 nm.

De manera similar, se detectó metanol remanente de la síntesis durante la purificación del glicerol crudo (**Figura 16b**). El espectro Raman del metanol remanente coincidió con el espectro control del metanol de grado analítico.

Brevemente, se encontraron señales a 1029 cm^{-1} que se asignaron a las vibraciones de los grupos $\nu(\text{C-O})$, mientras que las vibraciones de los grupos $\delta(\text{CH}_3)$ y $\nu(\text{C-H})$ se ubicaron en los rangos de 1100 a 1460 cm^{-1} y 2800 a 2950 cm^{-1} , respectivamente [109].

Tabla 1. Resumen de las señales Raman encontradas durante la caracterización y purificación del glicerol crudo.

Ácidos grasos (cm^{-1}):		Asignaciones:	Glicerol (cm^{-1}):			Asignaciones:
Recuperado	Comercial		Crudo	Purificado	Analítico	
863	866	$\nu(\text{C-C})$	417, 485, 679	411, 479, 671	410, 480, 671	$\delta(\text{C-C})$
969	962	$\tau(=\text{C-H})$	823, 850, 922	813, 849, 925	813, 848, 919	$\nu(\text{C-C-O})$
1079	1079	$\nu(\text{C-C})$	979	973	972	$\rho(\text{CH}_2)$
1267	1263	$\delta(\text{CH}_2)$	1034	-	-	$\nu_a(\text{C-O})$
1302	1302	$\tau(\text{CH}_2)$	1063	-	1064	$\nu_s(\text{C-OH})$
						C_1 y C_3
1444	1439	$\delta(\text{CH}_3)$	1113	1111	1111	$\nu_s(\text{C-OH})$
		$\delta(\text{CH}_2)$				C_2
1657	1655	$\nu(\text{C=C})$	1266	1244	1265	$\tau(\text{CH}_2)$
1747	1746	$\nu(\text{C=O})$	1464	1461	1461	$\delta(\text{CH}_2)$
2850	2844	$\nu(\text{C-H})$	1654	-	-	$\nu(\text{C=C})$
2891	2889		2823, 2871	-	2874	$\nu(\text{C-H})$
3007	3003	$\nu(=\text{C-H})$	2932	-	2937	$\nu(\text{CH}_2)$
Metanol (cm^{-1}):		Asignaciones:	3223	-	3325	$\nu(\text{OH})$
Remanente	Analítico		Símbolos:			
1029	1030	$\nu_a(\text{C-O})$	n = estrechamiento			
1106	1107	$\delta(\text{CH}_3)$	τ = flexión de torsión			
1451	1448		δ = dobleteo			
2828	2831	$\nu(\text{C-H})$	ν_s = estrechamiento simétrico			
2937	2941	$\nu(\text{CH}_3)$	ν_a = estrechamiento asimétrico			
Sólidos (cm^{-1}):		Asignaciones:	ρ = flexión de balanceo			
447, 614, 979		$\nu(\text{SO}_4)^{-2}$				
análisis por HPLC						
Glicerol analítico (min)		Glicerol crudo (min)		Ácidos grasos libres (min)		
1.36		1.39		3.51		

Los espectros Raman de los sólidos extraídos de la solución de glicerol presentaron vibraciones de grupos sulfato en el rango de 400 a 1000 cm^{-1} (**Figura 16c**). Estos

sulfatos se pueden encontrar principalmente en forma de sulfato de potasio, ya que el hidróxido de potasio se utilizó con fines de neutralización [110]. Finalmente, el espectro Raman del glicerol purificado mostró las bandas características de un glicerol de grado analítico (**Figura 16d**). Sin embargo, se encontraron algunos cambios en las intensidades en el rango de 900 a 1200 cm^{-1} , y pueden estar relacionados con la presencia de agua, ya que el glicerol se recuperó en una solución acuosa.

El análisis Raman junto con los pesos de los compuestos recuperados indicó que el glicerol crudo producido está compuesto por 95% en peso de glicerol, 4% en peso de metanol y 1% en peso de aceites y tensioactivos sin reaccionar. Por lo tanto, la principal contribución que puede producir cambios en la actividad es el metanol y los aceites debido a los sulfatos no tienen una contribución electroquímica más allá del cambio de pH y la conductividad iónica. Además, este apartado recientemente fue publicado en un estudio sobre la valorización electroquímica del glicerol crudo con materiales basados en Pd/C y PdAu/C [10].

3.3. Caracterización fisicoquímica de los nanomateriales

3.3.1. Caracterización morfológica de los nanomateriales

Primeramente, se estudió las características morfológicas del Pd/C como material de referencia y los nanomateriales bimetálicos mediante microscopía electrónica de alta-resolución (HR-TEM, por sus siglas en inglés). Se encontró que el Pd/C presentó una forma hemisférica (**Figura 17**) con tamaño nanométrico, esto se puede observar mejor en la micrografía de campo oscuro HR-TEM insertada en la **Figura 17a**. Además, la síntesis de nanomateriales con el líquido iónico F2HEA permite obtener materiales con esta forma y de tamaño nanométrico como se ha reportado en varias investigaciones en el grupo de trabajo.

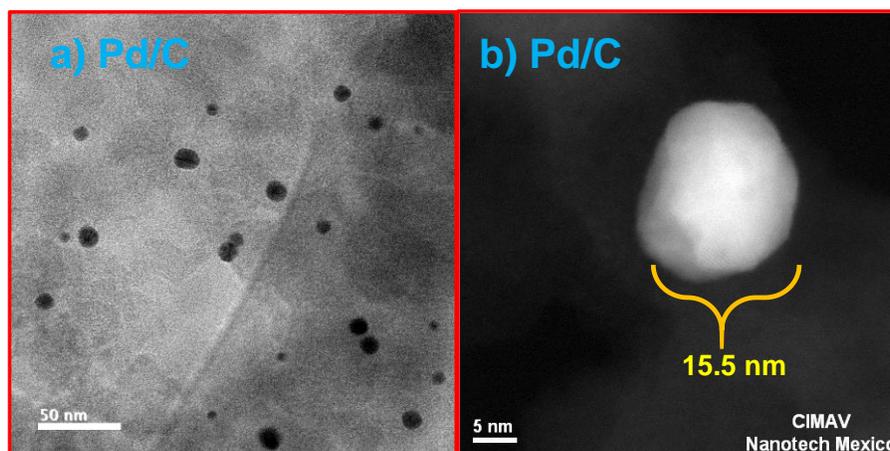


Figura 17. Micrografías HR-TEM de Pd/C a) de campo claro y b) de campo oscuro.

Por otro lado, Se encontró que todos los nanomateriales bimetálicos también presentaban una forma hemisférica con tamaños nanométricos (**Figura 18**). Tanto el Pd/C monometálico como los materiales bimetálicos basados en metales nobles (Au, Ru, Ir y Pt) presentaron una distribución baja de partículas en el soporte de carbón Vulcan con cierto grado de aglomeración. Esta baja distribución puede ser debido al medio de reacción en el que se llevó a cabo la síntesis [22,43]. Además, en las micrografías HR-TEM de campo oscuro con escalas menores de 5 nm (**Anexo I**) demostraron el tamaño nanométrico de los materiales.

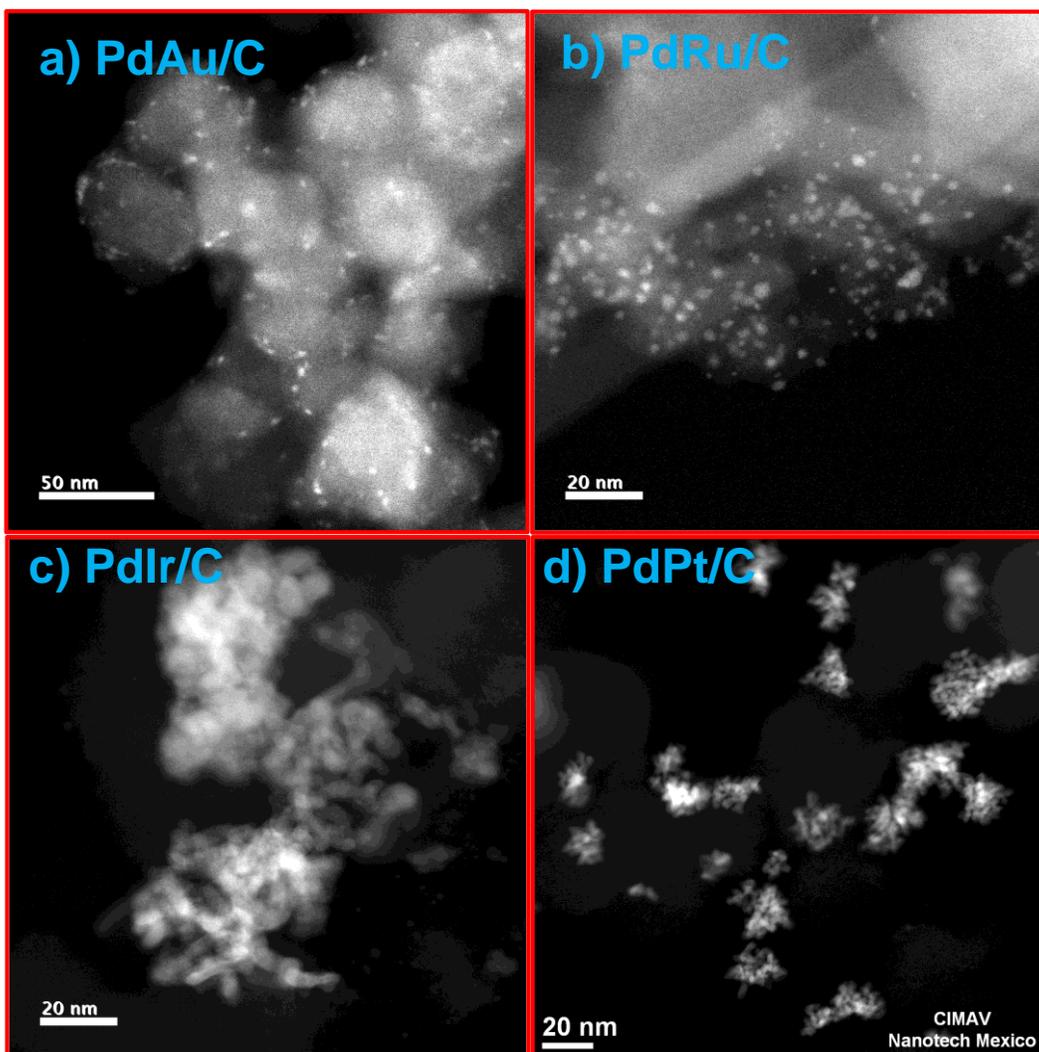


Figura 18. Micrografías HR-TEM de campo oscuro de a) PdAu/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C y d) PdPt/C.

Por otro lado, se encontró que todos los materiales bimetalicos basados en metales no-nobles (Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO y MoO_3) también presentaban una forma hemisférica con tamaños nanométricos (**Figura 19**) así como una baja distribución de partículas en el soporte con cierto grado de aglomeración, las micrografías HR-TEM de campo oscuro con escalas menores de 5 nm demostraron el tamaño nanométrico de los materiales (**Anexo II**). Las imágenes HR-TEM de campo oscuro de los materiales indicaron que estos estaban constituido por dos tipos de partículas bien distinguidas, las partículas más brillantes estaban relacionadas con el Pd debido a su mayor conductividad electrónica, mientras que las partículas opacas se asociaron con los óxidos metálicos [43].

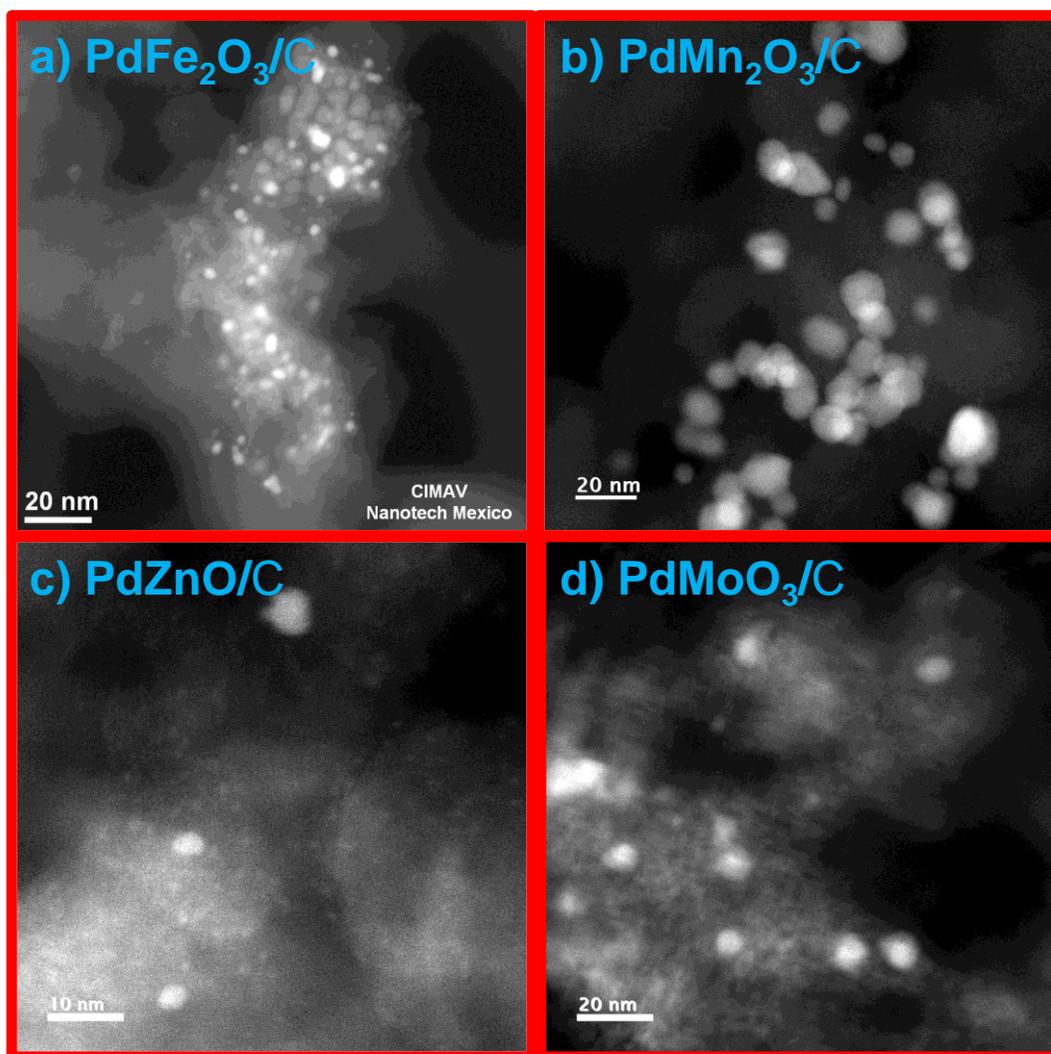


Figura 19. Micrografías HR-TEM de campo oscuro de a) PdFe₂O₃/C, b) PdMn₂O₃/C, c) PdZnO/C y d) PdMO₃/C.

El análisis de la distribución del tamaño de partícula (**Figura 20**) reveló que el Pd/C tiene un tamaño medio de partícula de 9.7 ± 1.1 nm, mientras que los nanomateriales bimetálicos basados en metales nobles (Au, Ru, Ir y Pt) mostraron tamaños de partícula entre 5 y 6 nm. Los nanomateriales basados en metales no nobles (Fe₂O₃, Mn₂O₃, ZnO y MoO₃) presentaron tamaños de partícula entre 6 y 10 nm. En resumen, los tamaños de partícula indicaron que todos los materiales tenían tamaños de partícula promedio de 7 ± 1.7 nm, encontrándose en el orden de la escala sub <10 nm, lo cual es importante para descartar "efectos de tamaño" durante la evaluación electrocatalítica.

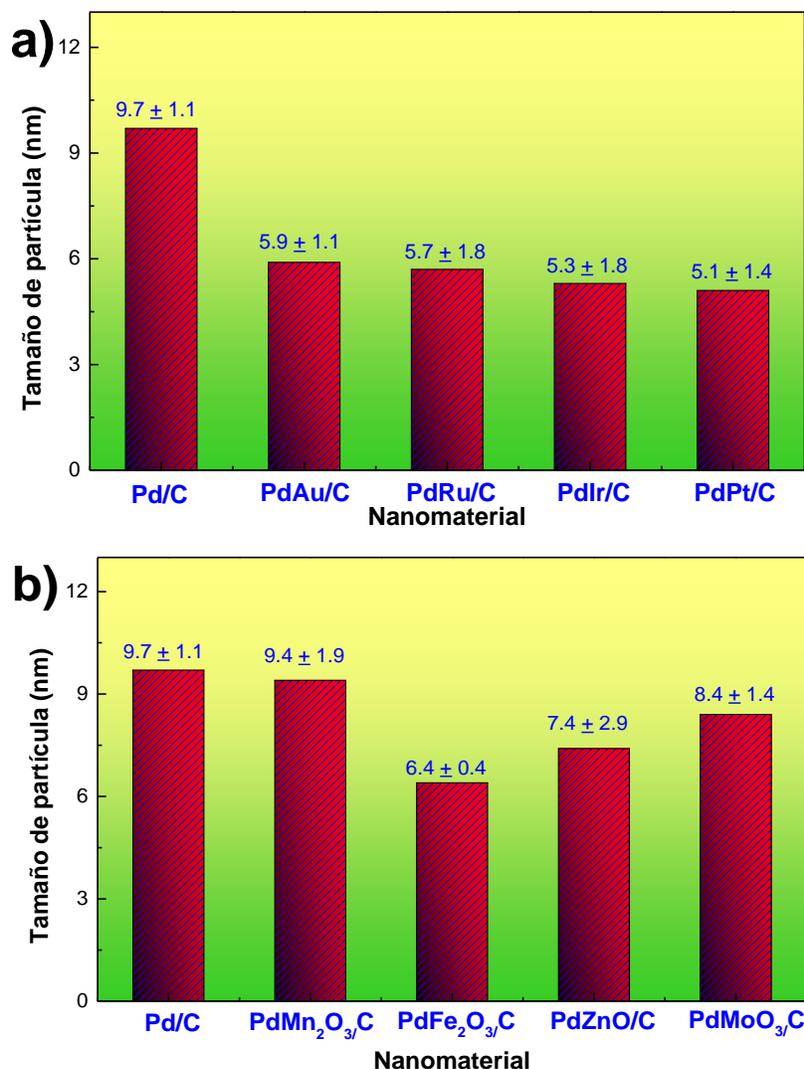


Figura 20. Análisis de distribución de partícula del Pd/C y nanomateriales bimetálicos.

3.3.2. Relación metal-soporte y relación metal-metal de los nanomateriales

El contenido de masa de la relación metal/soporte se determinó a partir del análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés). Estos contenidos metálicos se utilizaron para controlar la carga en masa de Pd depositada en los electrodos de carbón vítreo para evitar efectos de superficie durante la evaluación electrocatalítica. Entonces, los termogramas obtenidos para este fin mostraron dos o tres principales pérdidas de peso (**Figura 21**). La primera pérdida se encontró al rededor 100 °C y se asoció con la descomposición del agua restante [55]. Las pérdidas de peso encontradas entre 150 y 200 °C se asociaron a la descomposición

del líquido iónico residual debido a que tiene un punto de ebullición de 180 °C [111]. Mientras que, la descomposición del soporte de carbón Vulcan se produjo entre 400 y 600 °C [57]. Después de esta temperatura, el peso remanente corresponde al contenido metálico. De este modo, los porcentajes metálicos residuales para todos los nanomateriales fueron de $18.23 \pm$ del 3.21% (**Tabla 2** y **Tabla 3**). Además, la presencia de restos de líquido iónico residual es relevante debido a que las especies orgánicas podrían bloquear la adsorción de ciertas especies (efectos del tercer cuerpo) mejorando la actividad electrocatalítica [10].

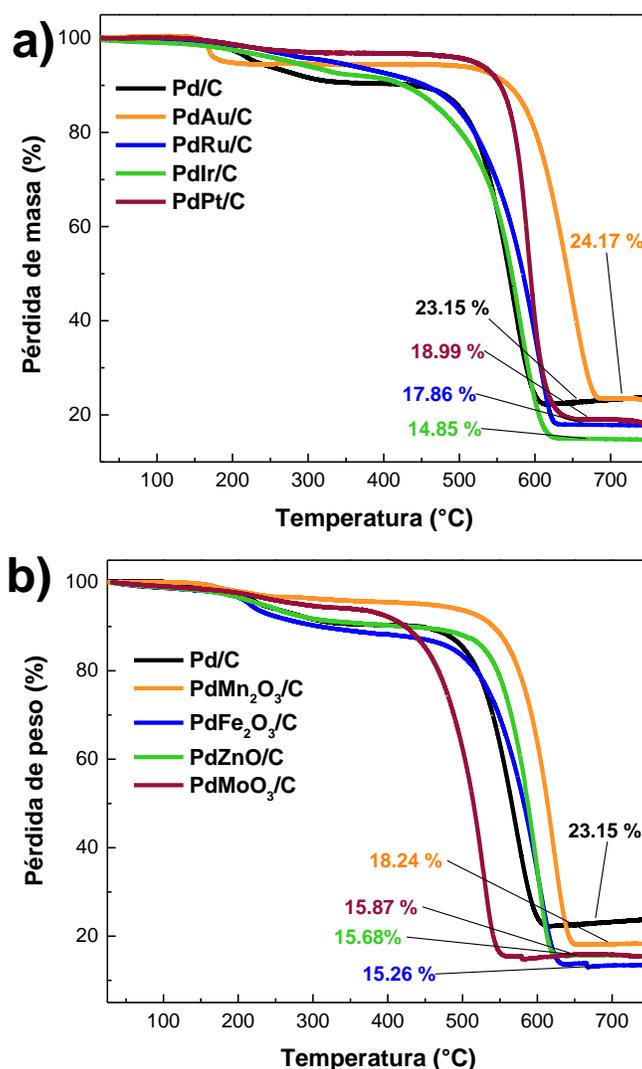


Figura 21. Análisis termogravimétrico de los nanomateriales Pd/C y bimetálicos.

Además, en relación con la composición bimetalica (**Anexo III, Tabla 2 y 3**), los nanomateriales PdAu, PdRu, PdIr y PdPt presentaron porcentajes de masa de co-

catalizador de 19.1 ± 4.62 % P/P. Mientras que los nanomateriales PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C presentaron un porcentaje de masa promedio del segundo metal de 25.84 ± 3.84 % P/P. Por lo tanto, el parecido en las relaciones metal/soporte, el contenido de metal/metal y el tamaño medio de partículas permite comparar el efecto del co-metal durante la evaluación electrocatalítica en la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo. Por otro lado, los espectros muestran principalmente los elementos de Pd y el co-metal, no se observan otros remanentes de la síntesis o precursores metálicos no deseados.

3.3.3. Caracterización estructural de los nanomateriales

Todos los nanomateriales mostraron el patrón de difracción de rayos X típico de los materiales cero-valentes de Pd y se muestran en las **Figura 22 y Figura 23**. Primeramente, el nanomaterial de referencia Pd/C presentó las típicas reflexiones en los grados θ de 39.82° , 46.36° , 67.91° , 81.85° y 86.43° asignados a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2) característicos de una estructura cúbico-centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés), estos valores se pueden encontrar en la tarjeta de difracción # 46-1043 [112]. En cuanto a los nanomateriales bimetálicos, el PdAu/C presentó reflexiones relacionados con especies de oro (**Figura 22a**), sugiriendo la existencia de fases cristalinas parcialmente segregadas, se encontraron reflexiones para el Pd en los grados θ de 39.72° , 46.21° , 67.76° , 81.8° y 86.28° . Mientras que para el Au se encontraron en 38.01° , 44.3° , 64.59° y 77.57° , que se pueden asignar a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) que son características de una estructura FCC típica de materiales de Au cero-valentes (tarjeta de difracción # 4 -0784) [57]. Por otro lado, PdIr/C, PdRu/C y PdPt/C presentaron también patrones de difracción relacionados con el Pd, el PdIr/C presentó los picos de difracción en 39.9° , 46.2° , 67.9° , 81.9° y 86.3° [20,36]. PdRu/C mostró los mismos picos a 39.7° , 46.2° , 67.8° , 81.8° y 86.4° [75]. Mientras que, el PdPt/C reveló los picos de difracción relacionados con Pd en 40.0° , 46.0° , 67.5° , 81.4° y 86.3° [114]. Además, se obtuvieron los valores de los tamaños promedio de cristalito empleando la ecuación de Scherrer aplicado a los picos de difracción (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0). En este

sentido, el nanomaterial Pd/C presentó un valor promedio de 8.8 nm, mientras que la adición de un segundo metal noble causó una disminución de este tamaño de cristalito, como se presenta en la **Tabla 2**.

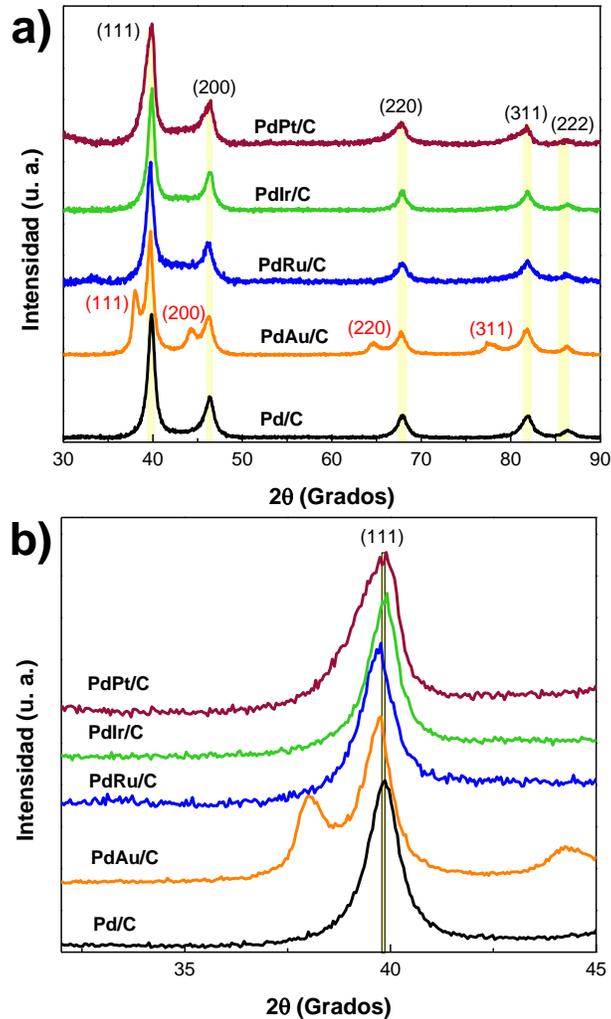


Figura 22. a) Difractogramas de rayos X de los nanomateriales Pd/C, PdAu/C, PdRu/C, PdIr/C y PdPt/C y b) ampliación de la región característica del plano (1 1 1) de Pd.

En cuanto a los parámetros de red obtenidos a través de la Ley Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), donde, n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, θ es el ángulo entre los rayos incidentes. Los planos de dispersión de los nanomateriales bimetallics exhibieron una expansión de red en contraste con el nanomaterial de referencia Pd/C (**Tabla 2**). Los parámetros reportados para una estructura FCC de los metales Ir y Pt son 3.8394 y 3.9231 Å (tarjetas de cristal # 6–598 y # 04–0802 para una estructura fcc

de Ir⁰ y Pt⁰, respectivamente), mientras que los valores reportados para los valores *a* y *c* para Ru son 2.7058 y 4.2819 Å (tarjeta de cristal # 6–663 para una estructura de Ru hexagonal). Por lo tanto, la expansión de red podría vincularse a la inclusión de átomos de co-metal en la red cristalina del Pd [68,113,115]. Además, la incorporación de estos co-metales nobles provocó cambios en las posiciones 2-θ, que se observan principalmente en las reflexiones (1 1 1) (**Figura 23b**), y pueden correlacionar con las interacciones electrónicas entre Pd y el co-metal [116]. Por esta razón, los cambios electrónicos fueron estudiados por XPS. Además, estos resultados indicaron que los nanomateriales bimetalicos tienen un cierto porcentaje de una fase aleación [114,117,118]. El porcentaje de aleación no se calculó porque la aproximación del Vegard es controvertida y no siempre confiable. Además, estas interacciones entre Pd y los co-metales pueden inducir cambios en el centro de banda-*d* [1,119], lo que podría modificar las energías de adsorción tanto del glicerol como de los intermediarios en la superficie del catalizador, cambiando la actividad electrocatalítica.

Por otro lado, los patrones de difracción de XRD de los materiales PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C se muestran en la **Figura 23**. Al igual que el nanomaterial PdAu/C el PdFe₂O₃/C exhibe planos no sólo relacionados con paladio, sino también planos relacionados con el hierro, lo que sugiere la existencia de fases cristalinas separadas. La presencia de reflexiones (220), (311), (400), (422), (511) y (440) y su ubicación respectiva de 29.81°, 35.41°, 39.75°, 53.26°, 56.94° y 62.49° a 2-θ grados sugieren la posible formación de Fe₃O₄ (tarjeta de difracción # 65-3107) o γ-Fe₂O₃ (tarjeta de difracción # 039–1346) [40]. Estas dos especies tienen bandas Raman específicas, γ-Fe₂O₃ muestra tres bandas a 350, 500 y 700 cm⁻¹, mientras que Fe₃O₄ muestra sólo una banda a 667 cm⁻¹ [120]. A través de la espectroscopia Raman (**Anexo IV**) y XRD se encuentra que γ-Fe₂O₃ con una estructura de cierre cúbico cerrado (CCC) es la especie de hierro que formó el electrocatalizador PdFe₂O₃/C. Además, el análisis de XRD del PdFe₂O₃/C exhibió las reflexiones (111), (200) y (220) situadas en 39.75°, 46.25° y 67.68° a 2-θ grados correspondientes a la estructura FCC de Pd metálico.

Tabla 2. Resumen de la caracterización fisicoquímica de los materiales bimetálicos nobles.

Propiedad fisicoquímica	Pd/C	PdAu/C	PdRu/C	PdIr/C	PdPt/C
Difracción de Rayos-X (XRD)					
Tamaño promedio de cristalito (nm)	8.8 ± 1.0	5.7 ± 0.9 (Pd), 4.9 ± 1.5 (Au)	6.6 ± 0.8	8.1 ± 1.0	5.2 ± 0.8
Parámetro de red (Å)	3.9291	3.944 (Pd), 4.1146 (Au)	3.9315	3.9306	3.9472
Cambios en reflexiones (1 1 1) (2 θ grados)	0	1.39 (Pd),	0.12	0.02	0.14
Fluorescencia de reflexión total de rayos-X (TXRF)					
Composición de masa Pd (%)	100	77	79.94	76.83	85.93
Composición de masa del segundo metal (%)	0	23	20.06	23.14	14.07
Composición atómica de Pd (%)	100	85	75.12	72.2	80.74
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)					
Tamaño de partícula (nm)	$9.7 + 1.09$	5.9 ± 0.1	5.7 ± 0.83	5.3 ± 0.83	5.1 ± 0.37
Análisis termogravimétrico (TGA)					
Carga metálica (% máx.)	23.15	24.17	17.86	14.85	18.99
Composición de carbón Vulcan (% P/P)	76.85	75.83	82.14	85.15	81.01

Además, el PdMn₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C mostraron los mismos planos cristalinos presentados por Pd/C. El PdMn₂O₃/C mostró la reflexiones situadas en 39.8°, 46.3°, 67.84°, 81.76° y 86.4° a 2- θ grados, el PdZnO/C presentó planos cristalinos situados a 39.75, 46.25, 67.74, 81.76 y 86.20 a 2- θ grados, y el PdMoO₃/C exhibió planos cristalinos a 39.80, 46.30, 67.83, 81.81 y 86.25 a 2- θ grados, característicos también de una estructura FCC de paladio metálico. No se observaron señales relacionadas con Mn, Zn y Mo lo que podría estar relacionado con la concentración de estos metales es lo suficientemente pequeño como para no ser observado por XRD o que se encuentran en forma amorfa [39].

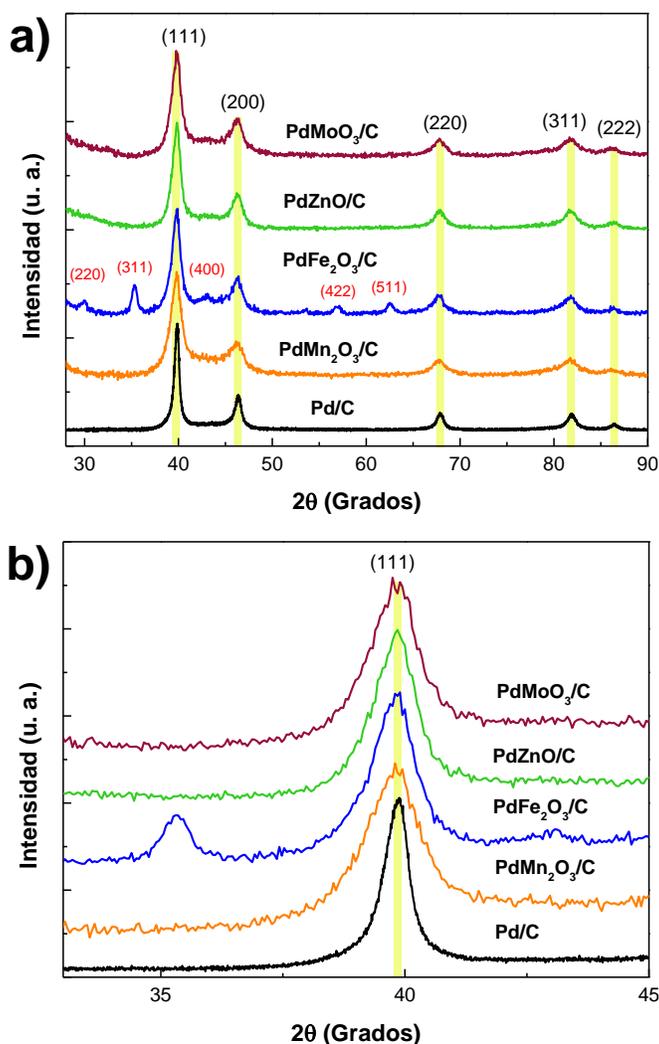


Figura 23. a) Difractogramas de rayos X de los nanomateriales Pd/C, PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C y b) ampliación de la región característica del plano (1 1 1) de Pd.

Adicionalmente, también se utilizaron patrones XRD para determinar los tamaños promedios de cristalitas y parámetros de red utilizando la ecuación del Scherrer y la ley de Bragg, respectivamente (**Tabla 3**). Todos los materiales bimetálicos mostraban tamaños promedios de cristalito entre 5.8 y 6.7 nm que son menores que el Pd/C monometálico (8.8 nm). Por lo tanto, se puede afirmar que se encontraron tamaños de cristalito de Pd sub<10 nm para los nanomateriales bimetálicos basados en metales no-nobles, de este modo el tamaño promedio de cristalino de los materiales bimetálicos no-nobles fue de 6.4 ± 0.36 nm. Con respecto a los parámetros de red, al igual que en los nanomateriales bimetálicos nobles presentaron cambios con respecto al Pd/C monometálico (3.9291 Å). Los

nanomateriales PdFe₂O₃/C, PdMn₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C presentaron parámetros de red más grandes, indicando que la ampliación de la red de Pd podría estar relacionado con la incorporación de cierta cantidad de átomos de co-metal y/o a la proximidad entre el Pd y el co-metal.

Tabla 3. Resumen de la caracterización fisicoquímica de los materiales bimetálicos no-nobles.

Propiedad fisicoquímica	Pd/C	PdMn ₂ O ₃ /C	PdFe ₂ O ₃ /C	PdZnO/C	PdMnO ₃ /C
Difracción de Rayos-X (XRD)					
Tamaño promedio de cristalito (nm)	8.8 ± 1.0	6.7 ± 0.8	6.6 ± 1.0 (Pd) 13 ± 1.7 (Fe)	5.8 ± 1.1	6.6 ± 1.2
Parámetro de red (Å)	3.9291	3.9372	3.3995 (Pd) 4.1779 (Fe)	3.9410	3.9363
Fluorescencia de reflexión total de rayos-X (TXRF)					
Composición de masa Pd (%)	100	82	82	85	80
Composición de masa del segundo metal (%)	0	18	18	15	20
Composición atómica de Pd (%)	100	70.16	70.51	77.69	78.29
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)					
Tamaño de partícula (nm)	9.7 ± 1.09	5.95 ± 0.75	9.17 ± 0.64	6.46 ± 0.44	6.95 ± 0.18
Análisis termogravimétrico (TGA)					
Carga metálica (% máx.)	23.15	18	15	16	16
Composición de carbón Vulcan (% P/P)	76.85	82	85	84	84

3.3.4. Caracterización electrónica por XPS

Los cambios electrónicos en los nanomateriales se estudiaron por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés). Los espectros XPS de alta resolución deconvolucionados se muestran en la **Figura 24**. El espectro XPS para el Pd/C como material de referencia presentó varios picos para el Pd 3d (**Figura 24a**), los cuales estaban principalmente relacionados con los dobletes de los niveles centrales de 3d_{5/2} (335.4 eV) y 3d_{3/2} (340.9 eV) de un Pd⁰ [121]. Mientras

que los dobletes más pequeños se relacionaron con las especies Pd^{2+} y Pd^{4+} formadas muy probablemente por el contacto del nanomaterial con el aire [121].

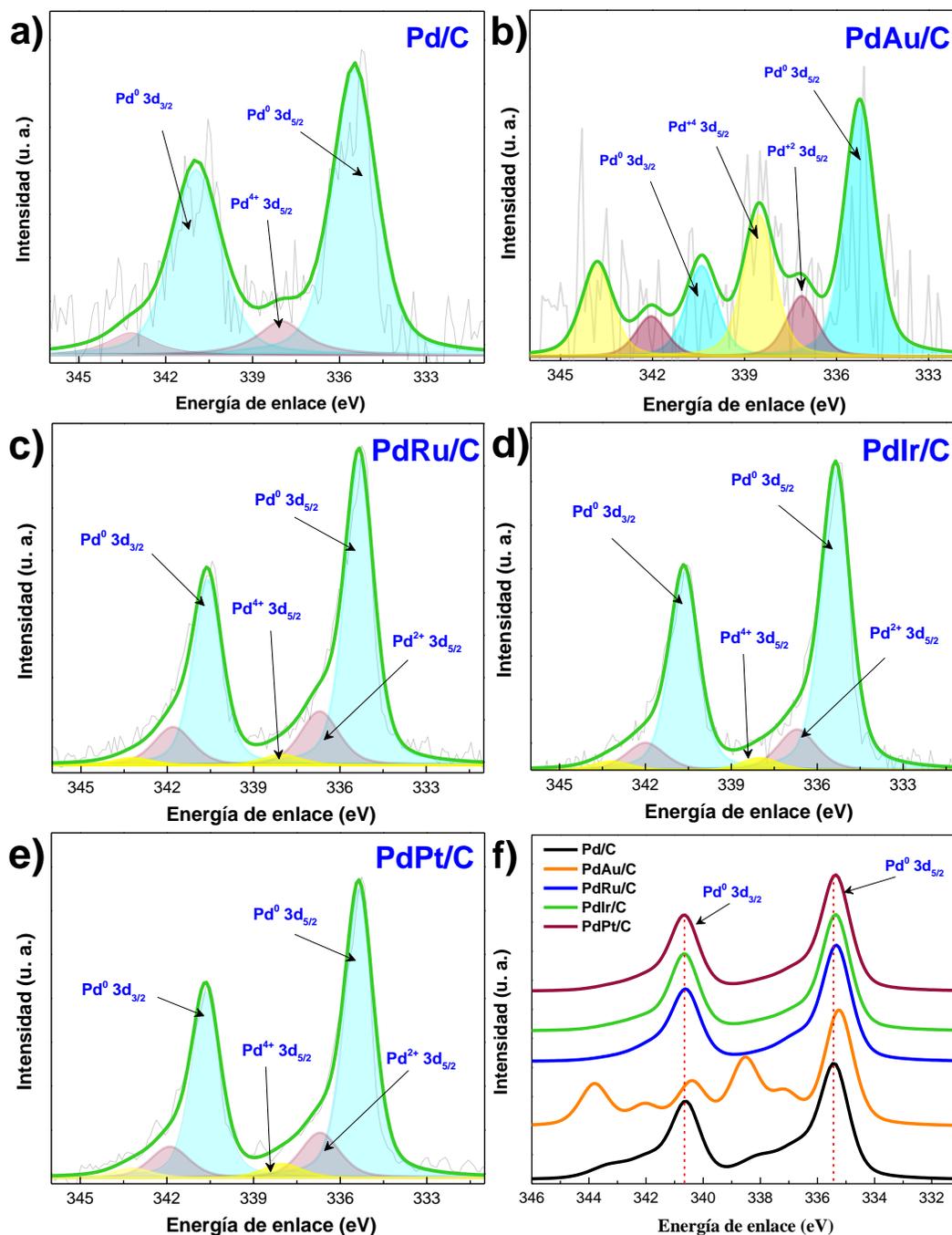


Figura 24. Espectros XPS de alta-resolución deconvolucionados de los niveles de núcleo Pd 3d para los materiales a) Pd/C, b) PdAu/C, c) PdRu/C, d) PdIr/C, e) PdPt/C y f) comparación de los niveles de núcleo Pd 3d para Pd/C y materiales bimetalicos.

Por otro lado, los niveles centrales de Pd 3d de los nanomateriales bimetalicos nobles mostraban dobletes a las energías de unión correspondientes al Pd⁰. En este sentido, el nanomaterial PdAu/C mostró una señal principal a 335.2 eV (**Figura 24b**), presentando un desplazamiento de 0.2 eV hacia energías más bajas, mientras que la relación entre los picos 3d_{5/2} y 3d_{3/2} estaba por debajo de 0.66; no obstante, el desplazamiento de energía de enlace y la modificación de la relación de área entre los picos 3d_{5/2} y 3d_{3/2} ya se han notificado para los catalizadores de PdAu, y esto se ha atribuido a una transferencia de electrones entre los átomos del Pd y Au, lo que ha llevado a modificaciones electrónicas de los átomos del Pd [43,57]. Por otro lado, el nanomaterial PdRu/C presentó los niveles de núcleo de Pd⁰ 3d_{5/2} y 3d_{3/2} a 335.3 eV y 340.6 eV, respectivamente (**Figura 24c**). Además, el ligero desplazamiento de la energía de enlace de 0.1 eV en el nivel de núcleo 3d_{5/2} en comparación con el material de referencia Pd/C podría implicar modificaciones electrónicas superficiales en el Pd causadas por su interacción con el segundo metal (Ru). Sin embargo, los nanomateriales PdIr/C y PdPt/C presentaron los mismos niveles de núcleo Pd⁰ 3d_{5/2} y 3d_{3/2} a 335.4 y 340.7 eV, respectivamente (**Figura 24d y e**).

En cuanto los espectros XPS de alta-resolución deconvolucionados relacionados al segundo metal se presentan en la **Figura 25**. El espectro XPS de alta-resolución deconvolucionado de nivel de núcleo de Au 4f indicaba que Au se presenta sólo en forma cero-valente debido a que sólo presentaba dos señales en 84.0 y 87.7 eV [57,122], que son características de las señales Au⁰ 4f_{7/2} y 4f_{5/2}, respectivamente (**Figura 25a**). El espectro XPS de alta-resolución del nivel de núcleo para Ru 3p (**Figura 25b**) fue resuelto en tres dobletes, el primer doblete encontrado a 487.9 y 463.3 eV fue atribuido a los niveles de núcleo 3p_{1/2} y 3p_{3/2} de Ru metálico. El segundo doblete encontrado en 486.8 y 461.4 eV correspondía a una especie de Ru⁴⁺ asignada al óxido de rutenio (RuO₂), mientras que el tercer doblete se asoció a especies de Ru⁶⁺ (RuO₃) [123,124]. El espectro XPS de alta-resolución del Ir 4f (**Figura 25c**) fue deconvolucionado en dos dobletes a 64.47 y 61.57 eV asociados a los niveles de núcleo Ir⁰ 4f_{5/2} y 4f_{7/2}, respectivamente. Mientras que, el segundo doblete encontrado en 65.5 y 62.39 eV correspondió a la especie IrO₂. El porcentaje

resultante de dividir el área bajo la curva de Ir^0 entre IrO_2 fue del 66.7%, lo que indica que Ir se encuentra principalmente como Ir^0 metálico [125,126]. Por otro lado, el espectro XPS para Pt (**Figura 25d**) presentó señales relacionadas con los niveles de núcleo $4f_{7/2}$ (71.3 eV) y $4f_{5/2}$ (74.6 eV), que son característicos de Pt^0 . Además, los niveles de núcleo de Pt^{2+} (72.5 eV) y Pt^{4+} (74 eV) también se presentaron a una tasa más baja [25, 27].

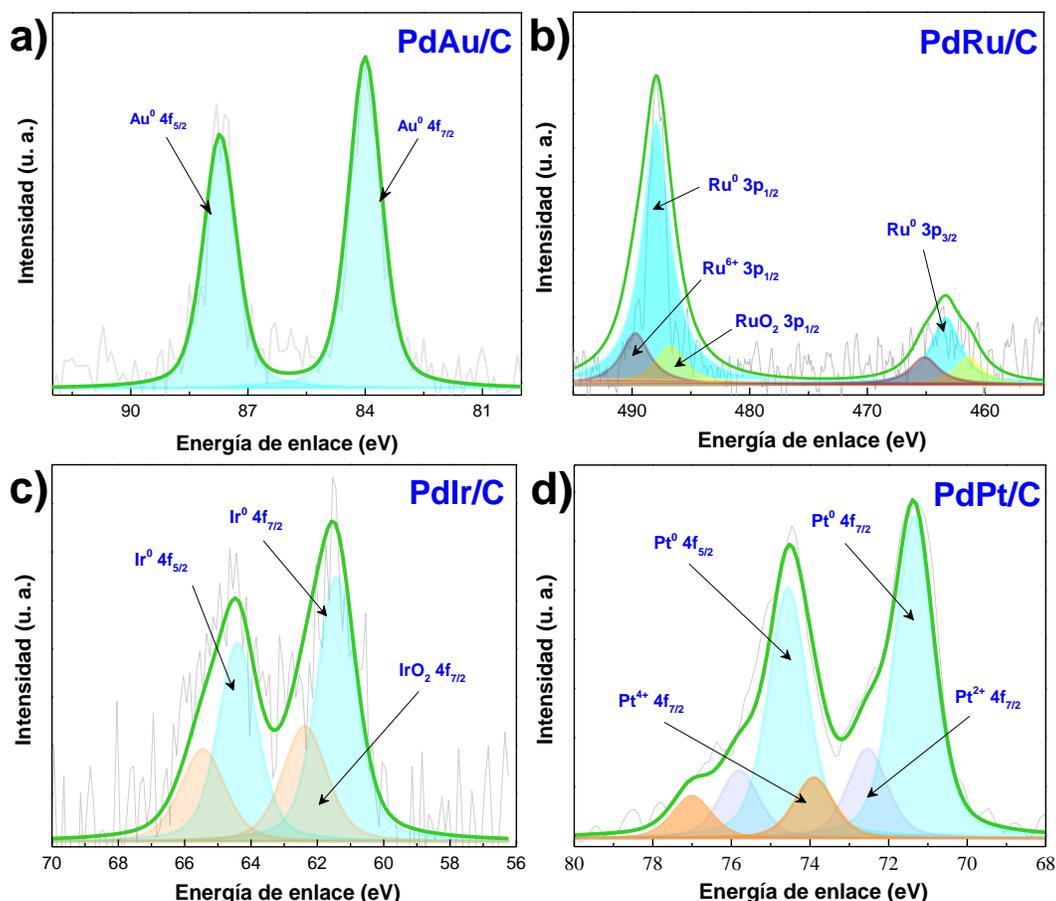


Figura 25. Espectros XPS de alta-resolución deconvolucionados de los niveles de núcleo para el co-catalizador a) Au 4f, b) Ru 4f, c) Ir 4f y d) Pt 4f.

Los espectros deconvolucionados XPS de alta resolución de los nanomateriales $\text{PdMn}_2\text{O}_3/\text{C}$, $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$, PdZnO/C y PdMoO_3/C presentaron las mismas señales que el Pd/C monometálico, mostrando una contribución importante de Pd^0 en lugar de óxidos de Pd y se muestran en la **Figura 26**. En este sentido, los nanomateriales PdMnO_x/C , $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$, PdZnO/C y PdMoO_3/C presentaron la señal $\text{Pd}^0 3d_{5/2}$ a 335.3, 335.3, 335.4 y 335.3 eV, respectivamente [127]. Estos valores son muy

parecidos a la señal presentada por el Pd/C, lo que implica que existe una baja interacción electrónica entre Pd y el co-metal no-noble, esta baja interacción puede estar relacionada con la baja cantidad de co-catalizador [128]. También se observaron dos dobletes más pequeños y, según sus posiciones, se relacionaron con las especies Pd²⁺ y Pd⁴⁺, que se formaron debido a la exposición de la muestra al aire [127].

Los espectros XPS deconvolucionados de alta resolución del segundo metal se muestran en la **Figura 27**. El espectro XPS deconvolucionado de alta resolución del nivel de núcleo 2p de Mn₂O₃ se muestra en la **Figura 27a**. Debido a la división de la órbita giratoria, la señal de Mn 2P se divide en dos picos distinguibles correspondientes a Mn 2P_{3/2} y Mn 2P_{1/2} [129]. El material de Mn₂O₃ mostró tres pares de dobletes en 655.2/643.5, 653.4/641.7 y 651.8/640.1 eV, y estaban relacionados con las especies Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺, respectivamente [130–132]. La presencia de la especie Mn³⁺ se considera favorable porque puede incrementar la actividad electrocatalítica mediante la ocupación de un solo electrón en el orbital-σ* (eG) [130–132]. Por otro lado, el espectro XPS deconvolucionado de alta resolución del núcleo 2p del Fe (**Figura 27b**) presentó solo un doblete a 711.2 y 724.8 eV, correspondiente a las especies Fe³⁺, mientras que sus satélites se encontraron a 719.2 y 733 eV, lo que indica que Fe estaba en forma de Fe₂O₃ [133], este estado de oxidación está en concordancia con el obtenido por espectroscopía XRD y Raman. El espectro XPS deconvolucionado de alta resolución del núcleo 2p de Zn (**Figura 27c**) presentó un doblete a 1045.2 y 1022.1 eV correspondientes a las especies Zn²⁺ 2p_{1/2} y Zn²⁺ 2p_{3/2}, respectivamente. Esto indica que el segundo metal está en forma de óxido de acuerdo con otros estudios [42]. El siguiente espectro XPS deconvolucionado de alta resolución corresponde al núcleo 3d del Mo (**Figura 27d**), el espectro presentó un doblete a 232.8 (Mo⁶⁺ 3d_{5/2}) y 235.8 eV (Mo⁶⁺ 3d_{3/2}); además, este material presentó señales atribuidas a las especies Mo⁴⁺ en 228.7 (Mo⁴⁺ 3d_{5/2}) y 232.3 eV (Mo⁴⁺ 3d_{3/2}), debido a que la especie Mo⁶⁺ estaba en mayor proporción se asignó el catalizador como PdMoO₃/C [39,134].

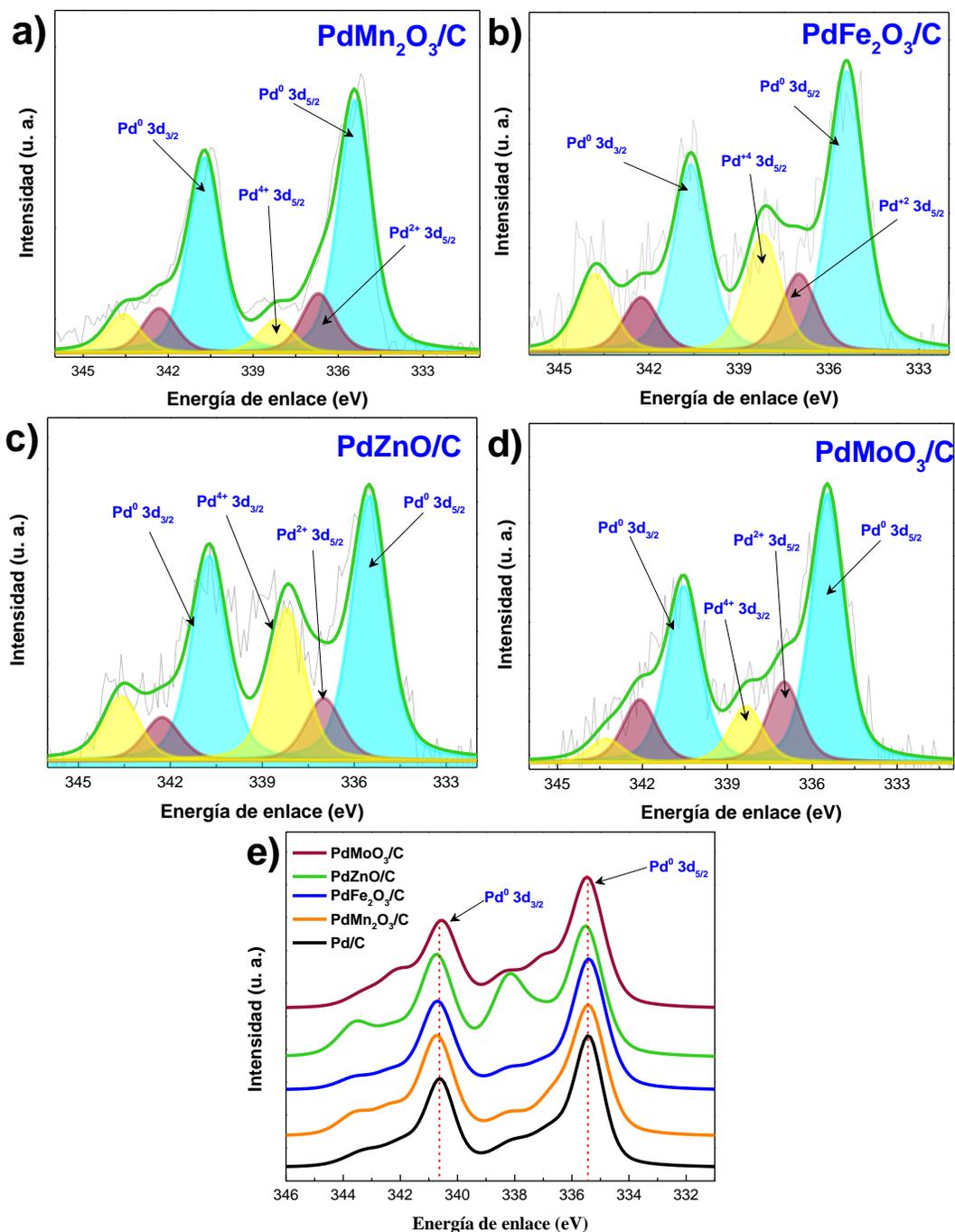


Figura 26. Espectros XPS de alta-resolución deconvolucionados de los niveles de núcleo Pd 3d para los materiales a) $\text{PdMn}_2\text{O}_3/\text{C}$, b) $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$, c) PdZnO/C , d) PdMoO_3/C y e) comparación de los niveles de núcleo Pd 3d para Pd/C y materiales bimetalicos no-nobles.

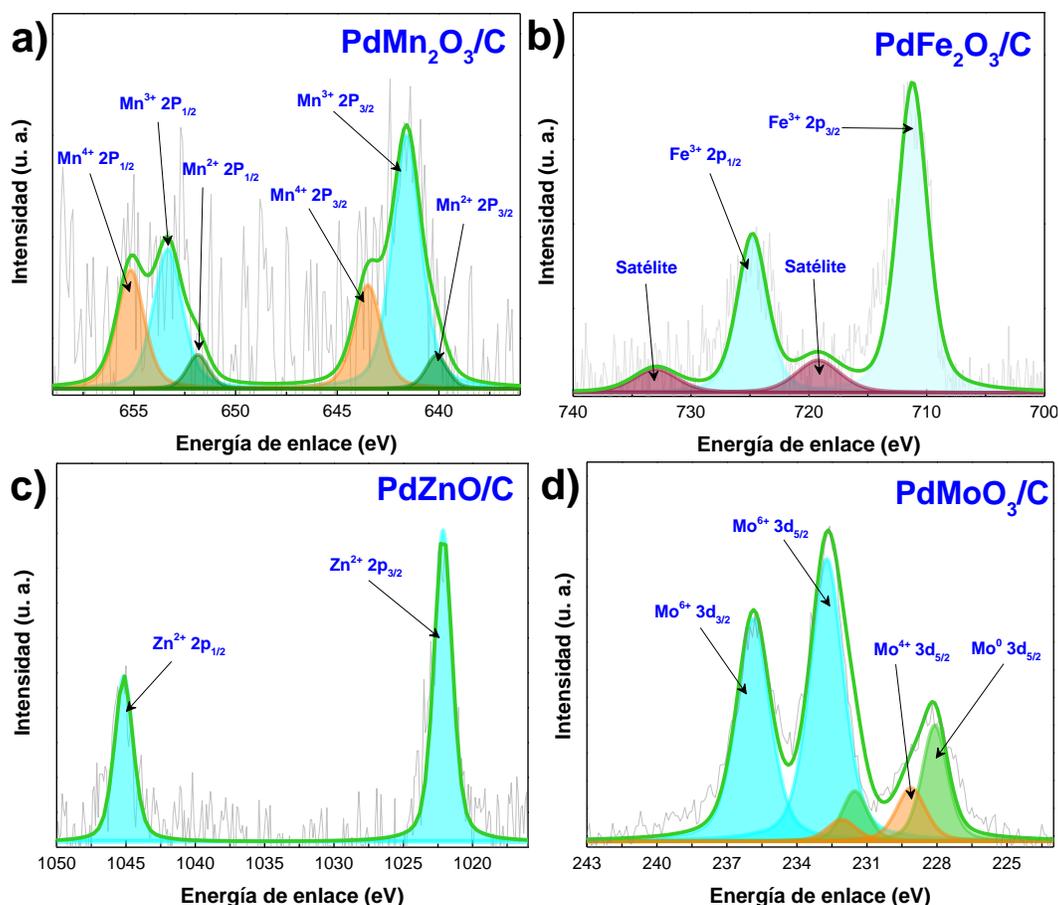


Figura 27. Espectros XPS de alta-resolución deconvolucionados de los niveles de núcleo para el co-catalizador a) Mn_2O_3 2P, b) Fe_2O_3 2P, c) ZnO 2P y d) MoO_3 3d.

Debido a que el segundo metal de las electrocatalizadores bimetalicos se encuentran en su forma de oxido, se puede obtener información valiosa de su espectro XPS del O 1s (**Figura 28**). El espectro XPS deconvolucionado de alta resolución de nivel central de O 1 del Mn_2O_3 (**Figura 28a**) presentó señales en 532.1 (C-O) y 533.2 eV (C-OH), que son características de las especies de oxígeno que se encuentran en el soporte de carbono Vulcan® [57]. Este espectro XPS también presentó una señal a 534 eV correspondiente al agua adsorbida [135]. Además, se encontraron señales a 530.4 y 531.5 eV, que están relacionadas con el oxígeno de la red (O_L) y las vacancias de oxígeno (O_V), respectivamente [134,136]. De esta manera el espectro XPS deconvolucionado de nivel central de O1 del $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ (**Figura 28b**) presentó señales características de especies de oxígeno encontradas en 532.4 y 533.5 eV, que son características de los enlaces C-O y C-OH, respectivamente. Este espectro XPS también presentó una señal a una energía de

enlace más alta correspondiente a H₂O (534.2 eV) [137]. Además, las señales encontradas a 530 y 531.5 eV están relacionadas con el oxígeno de la red (O_L) y las vacancias de oxígeno (O_V), respectivamente [133,138].

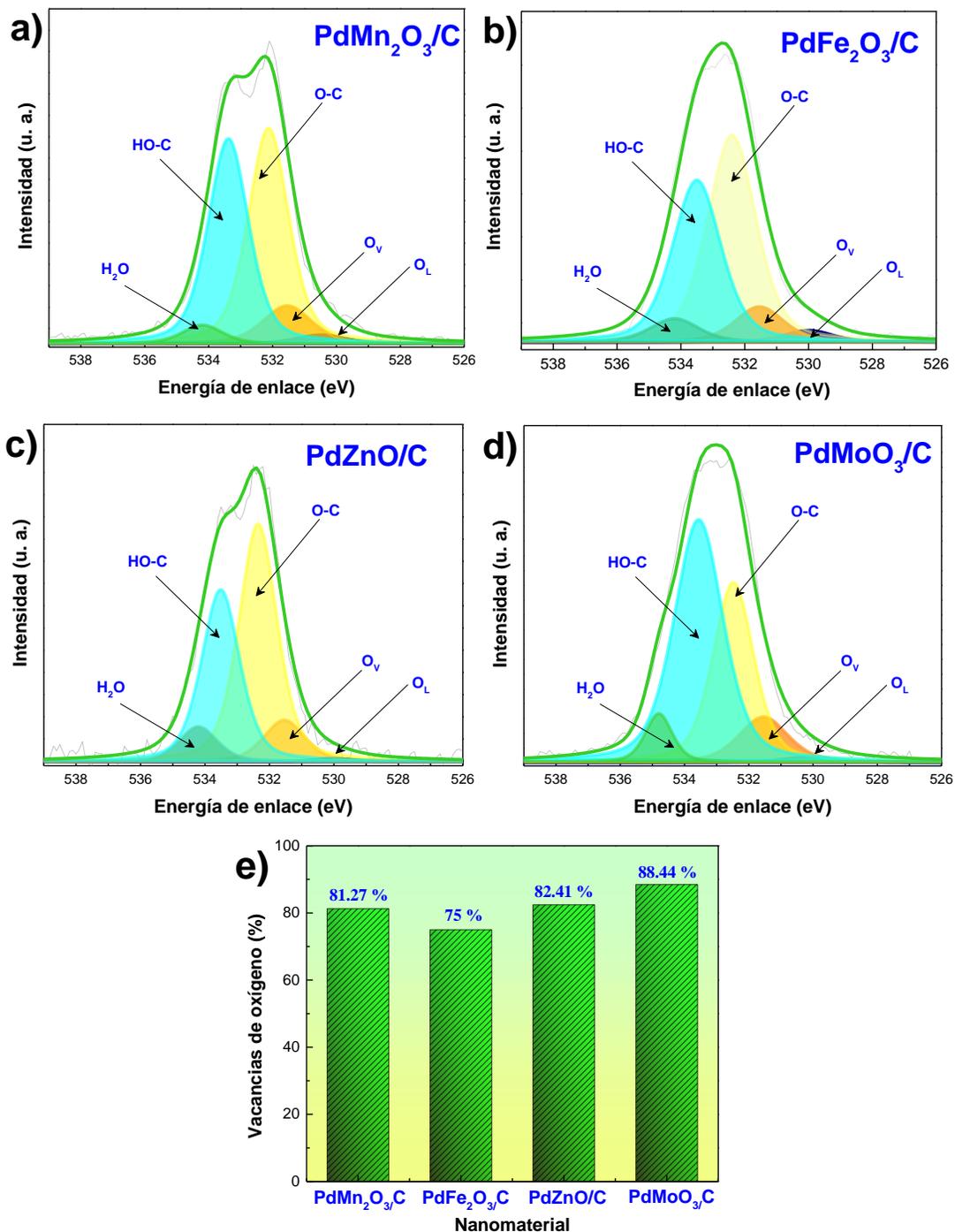


Figura 28. Espectros XPS de alta resolución deconvolucionados de niveles de núcleo O 1s de a) PdMn₂O₃, b) PdFe₂O₃/C, c) PdZnO/C, d) PdMoO₃/C y e) comparación del porcentaje de vacancias de oxígeno.

El espectro XPS deconvolucionado de alta resolución del pico O1 del PdZnO/C (**Figura 28c**) presenta señales a 532.4 y 533.5 eV que son asignados a los enlaces C-O y C-OH, respectivamente. Este espectro XPS también presentó una señal a una energía de unión más alta correspondiente a H₂O (534.2 eV). Además, el pico encontrado a 530 eV corresponde a los aniones de oxígeno de la red (O_L) en la estructura de wurtzita, y el pico encontrado a 531.5 eV se ha atribuido a los iones O^x (O⁻² y O⁻) en las regiones deficientes en oxígeno causadas por las vacantes de oxígeno [139]. Recientemente, nuestro grupo informó la presencia de vacantes de oxígeno en materiales Pd-MoO₃, que mejoró la actividad para la reacción de electro-oxidación de etilenglicol [134]. De manera similar, las especies de MoO₃ presentadas en el material PdMoO₃/C (**Figura 28d**) mostraron una banda característica de vacantes de oxígeno (O_v = 531.3 eV), y otra señal asignada a los átomos de oxígeno unidos a átomos de metal (O_L, 530.4 eV) [39,134]. Las señales ubicadas entre 532.3, 533.4 y 534.4 eV se atribuyeron al carbono adventicio (CO), a especies hidroxilo de moléculas de agua adsorbidas en la superficie y al agua molecular adsorbida, respectivamente [39,134]. El porcentaje de las vacantes de oxígeno se calcularon a partir de la suma de las áreas bajo la curva O_v + O_L (**Anexo V**) [136]. De esta manera, se concluye que los materiales bimetálicos no-nobles tienen abundantes vacantes de oxígeno (**Figura 28e**) que pueden facilitar la transferencia de carga y el transporte de masa. mientras que pueden permitir la disminución de barreras energéticas para la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo [136].

Como resumen, los resultados de XPS mostraron que, entre estos catalizadores, el nanomaterial PdAu/C y PdRu/C fueron los materiales que presentaron cambios más evidentes en los niveles núcleo de Pd 3d asociados con la modificación de sus propiedades electrónicas, donde este cambio puede modificar el centro metálico de la banda-*d*. Estas alteraciones electrónicas pueden modificar la energía de adsorción tanto del glicerol como de los intermedios. De esta manera, los cambios electrónicos, y la capacidad de Au, Ru e Ir para actuar como co-catalizadores, promoviendo procesos bifuncionales (rompiendo moléculas de agua y, por lo tanto, proporcionando especies OH⁻ a la reacción) puede resultar en una mejora de la

actividad electrocatalítica para la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo. Mientras que, los nanomateriales basados en metales no-nobles presentaron vacancias de oxígeno debido a una estructura deficiente de oxígeno y, por lo tanto, la evaluación de la actividad proporcionará información sobre el impacto del uso de metales nobles como co-catalizadores altamente activos, el impacto de posibles cambios en el centro de la banda-*d* en los nanomateriales bimetálicos nobles, y el impacto del uso de materiales con vacantes de oxígeno.

3.3.5. Caracterización fisicoquímica de PdFe₂O₃/C con diferentes %O_v

Se sintetizaron varias nanopartículas de PdFe₂O₃/C con el objetivo de cambiar el contenido de las vacancias de oxígeno para estudiar su efecto sobre la actividad de electro-oxidación del glicerol crudo en medio alcalino. El cambio principal se realizó en el tiempo de reacción, el tiempo de 24h corresponde para el PdFe₂O₃/C que se reporta en la comparación con los otros co-catalizadores basados en óxidos metálicos, para obtener diferentes %O_v el tiempo de reacción se redujo a 1, 3 y 6 h. Los polvos catalíticos resultantes se marcaron como PdFe₂O₃/C 1h, PdFe₂O₃/C 3h y PdFe₂O₃/C 6h. En este sentido, los patrones de XRD de los materiales de PdFe₂O₃/C (**Figura 29a**) mostraron picos de difracción en posiciones similares cambiando solo el ancho de los picos. De acuerdo con las posiciones de estas señales, algunos picos se indexaron a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) de una estructura FCC del paladio metálico (cristalino tarjeta # 05-0681), mientras que otras señales fueron asignadas a los planos (220), (311), (400), (422), (511) y (440) de una estructura cúbica de óxido de hierro (Fe₂O₃, tarjeta cristalina # 039-1346). Los tamaños de cristalito y los parámetros de la red se calcularon utilizando la ecuación de Scherrer y la ley de Bragg respectivamente, y los valores resultantes se muestran en la **Tabla 4**. El aumento del tiempo de almacenamiento de 1 h a 6 h dio como resultado una disminución del tamaño de los cristalitos sin afectar la formación de Fe₂O₃; se encontraron tamaños de cristalito de Pd de 6.6 a 7.2 nm para estos materiales, mostrando un tamaño medio de 6.9 ± 0.3 nm, que es consistente con el valor encontrado para el material PdFe₂O₃ reportado con el tiempo de reacción de 24h. Se encontró un caso similar para los tamaños de

cristalitos de Fe_2O_3 . Por otro lado, las curvas TGA (**Figura 29b**) de los materiales $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ mostraron promedio de contenido metálico de $18.67\% \pm 0.87$, las pérdidas de masa están de acuerdo con los reportados en los materiales anteriores, primero la pérdida de agua ($100\text{ }^\circ\text{C}$), después el líquido iónico residual y finalmente el soporte de carbón Vulcan.

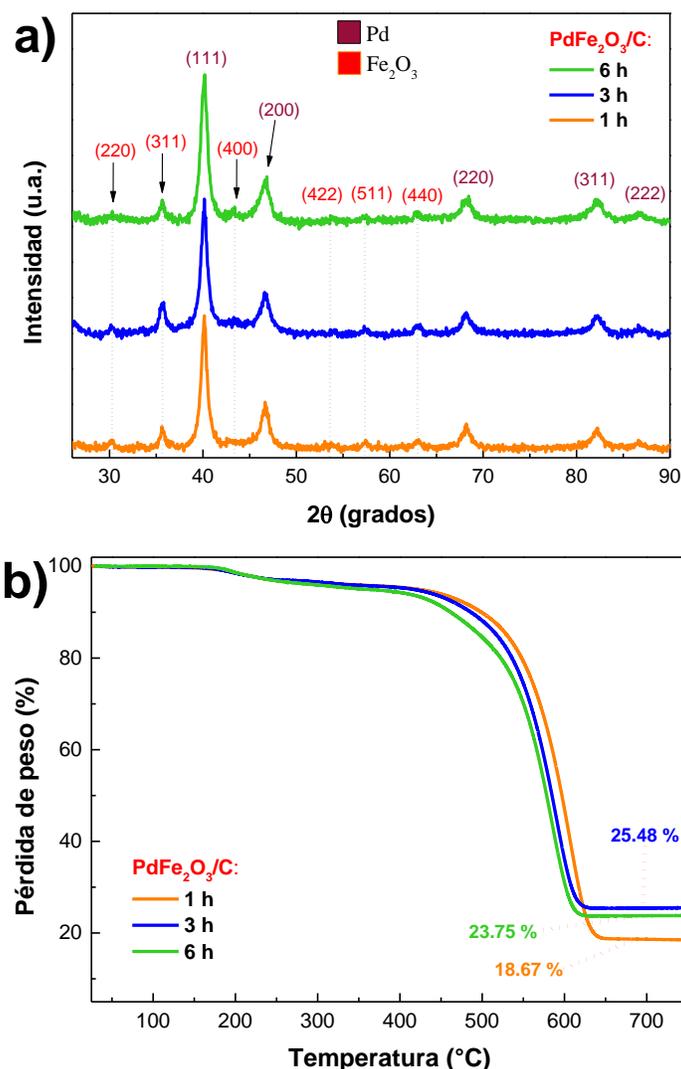


Figura 29. a) Difractogramas de rayos X y b) curvas TGA de los materiales $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ obtenidos a diferentes tiempos.

Los espectros XPS de alta resolución de niveles de núcleo 3d de Pd de los materiales $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ se muestran en la **Figura 30**. En general, todos los materiales presentaron un mayor contenido de Pd en su forma de valencia cero (**Figura 30a**), mientras que la presencia de óxidos de paladio también se confirmó con los picos

relacionados con los niveles centrales de Pd^{2+} y $\text{Pd}^{4+} 3d_{5/2}$ [127]. La presencia de estos óxidos puede estar relacionada con la exposición de los polvos catalíticos al aire [127]. Los espectros XPS de alta resolución de Fe 2p (**Figura 30b**) indicaron que el hierro en forma de Fe^{3+} predominaba en los polvos catalíticos, confirmando la presencia de hierro en forma de Fe_2O_3 . Además, la presencia de una señal a 714 eV asignada a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ apareció en estos materiales, lo que indica que el uso de tiempos de almacenamiento inferiores a 24 h promovió una menor conversión del precursor de sulfato de hierro a la especie de óxido de hierro [133]. Los espectros XPS deconvolucionados de los niveles centrales de O 1s de los materiales PdFe_2O_3 (**Figura 30c-e**) se encontraron varios picos y se asignaron a las especies de oxígeno que se encuentran en el soporte de carbono de Vulcan, como las que se encuentran en 532.4 y 533.5 eV, que son características de los enlaces C–O y C–OH. Mientras que, la señal encontrada en 534.2 eV se asoció con H_2O [137], y las señales encontradas en 530 y 531.5 eV al oxígeno reticular (O_L) y a las vacancias de oxígeno (O_V) respectivamente [133,138]. En este sentido, el tiempo de reacción está en relación con la cantidad de vacancias presentes en el $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ (**Figura 30d**), donde el tiempo de reacción de 24 h resultó en 75% de O_V .

Tabla 4. Tamaños promedio de cristalitos y parámetros de celosía para materiales $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ obtenidos en diferentes tiempos de síntesis.

$\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$	XRD	
	Tamaño promedio de cristalito (nm)	Parámetro de red (Å)
1 h	7.2 (Pd) and 12.5 (Fe_2O_3)	3.9031 (Pd), 4.3826 (Fe_2O_3)
3 h	7 (Pd) and 10.8 (Fe_2O_3)	3.9031 (Pd), 4.3589 (Fe_2O_3)
6 h	6.6 (Pd) and 10.9 (Fe_2O_3)	3.8985 (Pd), 4.3767 (Fe_2O_3)

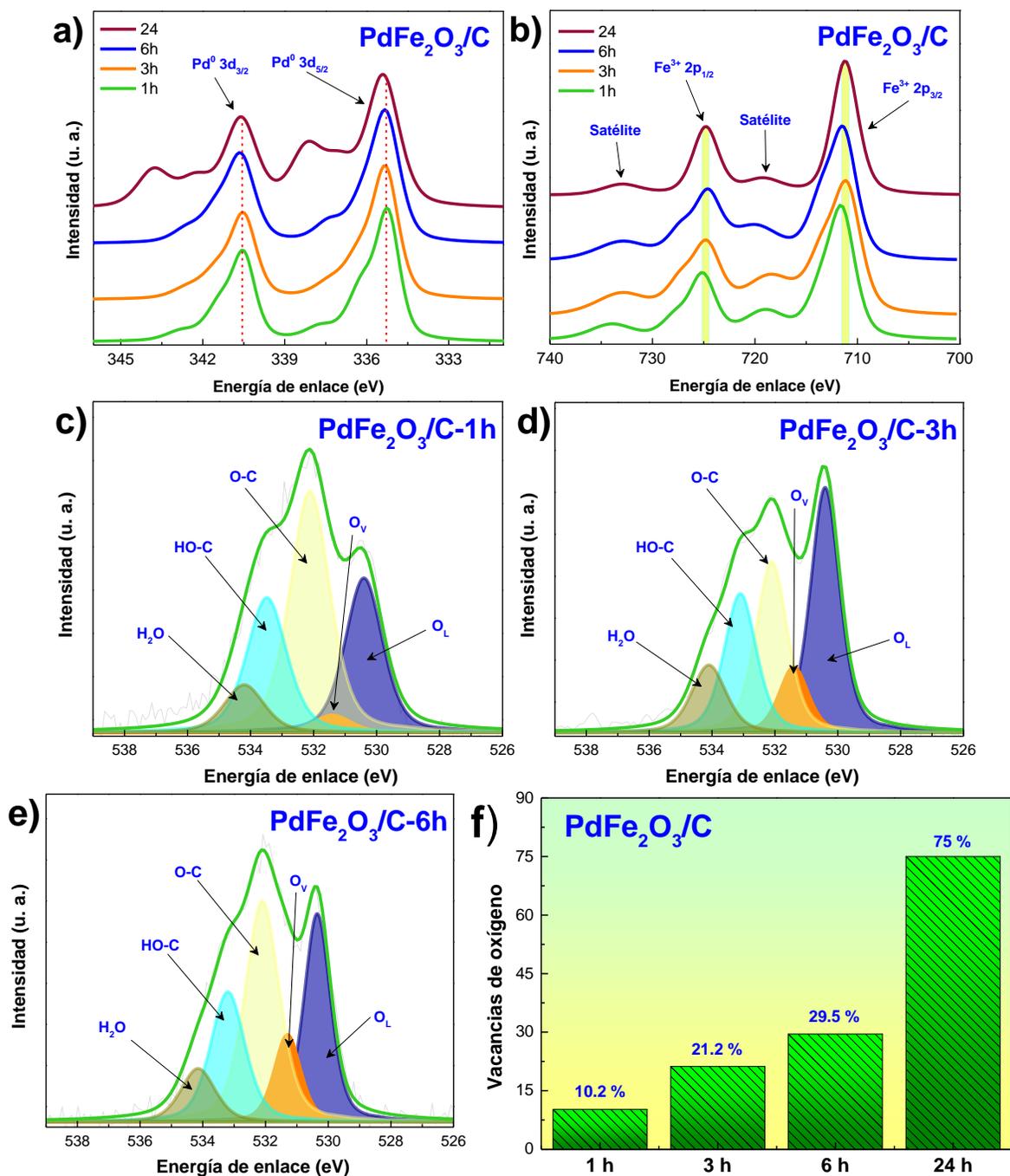


Figura 30. Espectros XPS deconvolucionados de alta resolución de niveles centrales de a) Pd 3d, b) Fe 2p, c-e) O 1s de los materiales PdFe₂O₃/C obtenidos en diferentes tiempos de síntesis, y d) relación de tiempo de reacción y % O_v.

Evaluación electrocatalítica del glicerol crudo

4. Evaluación electroquímica de la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo

4.1. Introducción

Los nanomateriales se probaron hacia la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo, a través de la caracterización fisicoquímica se descartó los efectos de tamaño, forma, carga metálica y relación metal-metal. Por lo que el efecto de los cambios electrónicos y vacancias de oxígeno serán estudiadas en la REOG-crudo. Se llevaron a cabo pruebas de concentración de glicerol puro por voltamperometría cíclica, después se estudió el efecto del electrolito de soporte, la velocidad de barrido, concentración del combustible y la temperatura en la REOG-crudo. Así mismo se determinó la R_{ct} a través de EIS y las pruebas de estabilidad a 50 °C por voltamperometría se realizaron. En todos los materiales se estudió el efecto de un glicerol crudo simulado para elucidar la presencia del metanol en el glicerol crudo. En los materiales PdMO_x/C se estudió el efecto del subproducto gliceraldehído para estudiar la capacidad del material por desorber este intermediario y explicar la estabilidad de estos.

4.2. Caracterización electroquímica de los nanomateriales.

Primeramente, se caracterizó los nanomateriales por voltamperometría cíclica en medio alcalino empleando KOH 1M como electrolito de soporte y los voltamperogramas se presentan en la **Figura 31**. Además, en los perfiles de los materiales bimetalicos no se observan señales del segundo metal, y todos los nanomateriales mostraron tres regiones características de un electrocatalizador de Pd [77,140,141]: 1) la región de adsorción/desorción de hidrógeno de -0.4 a -0.66 V vs. ENH; 2) la región capacitiva encontrada de -0.4 a -0.3 V vs. ENH; 3) la zona vinculada a la formación y reducción de óxidos metálicos de -0.3 a 0.64 V vs ENH [18,134].

Adicionalmente, se observan ciertas diferencias entre los voltamperogramas cíclicos por el efecto del segundo metal. Para el caso de los bimetalicos nobles, el PdAu/C presentó un pico de reducción ubicado en -0.155 V que se relaciona también con la reducción de óxidos de Pd. Este pico sufrió un cambio con respecto al Pd/C monometálico (-0.152 V), y se relacionó con los cambios electrónicos causados por la presencia de la fase de aleación PdAu o cercanía de los átomos de Au. Además, el Au también es conocido por ser altamente activo para reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés) [57,122] y, por lo tanto, se esperaba que cambiara el potencial de inicio (E_{inicio}) hacia valores más positivos en comparación con el valor obtenido por Pd/C (0.08 V frente a. 0.04 V). Por otro lado, Las regiones de desorción de hidrógeno y las de reducción de oxígeno mostraron alteraciones relacionadas con modificaciones electrónicas. Para la región de hidrógeno, la reacción principal que surge en esos potenciales durante el barrido hacia adelante es la reacción de oxidación del hidrógeno (HOR, por sus siglas en inglés). Por lo tanto, los cambios en los potenciales de oxidación para esta reacción hacia potenciales más bajos pueden estar relacionados con la presencia de especies Ir, Ru y Pt, que son electroactivas para esta reacción [113,118,142]. No obstante, el Pt es un material altamente activo para ORR y, por lo tanto, puede ser responsable de los posibles cambios observados en el pico de reducción [43,68,71,118]. En este sentido, el PdPt/C presentó potenciales de inicio más positivos (0.18 V) que PdIr/C y PdRu/C. Por otro lado, el nanomaterial PdRu/C

presentó cambios en esta región en contraste con Pd/C. El pico de reducción se desplazó a 0.15 V, mientras que el pico de oxidación se desplazó a 0.08 V. Estos cambios se atribuyeron a la existencia de Ru, que interactúa con los grupos hidroxilos (OH^-) para formar especies Ru-OH en potenciales más bajos. Además, estas especies pueden actuar como electrones y conductores de protones, dando lugar a la electro-oxidación de intermediarios como CO [28,36]. La incorporación de Ir en el material PdIr/C mejoró la capacidad de adsorción/desorción de las especies de hidrógeno. Además, el carácter oxofílico de Ir cambió la formación de óxidos Pd hacia potenciales más negativos, mientras que la reducción de los respectivos óxidos pasó a mayores potenciales de oxidación en contraste con Pd/C [72,142].

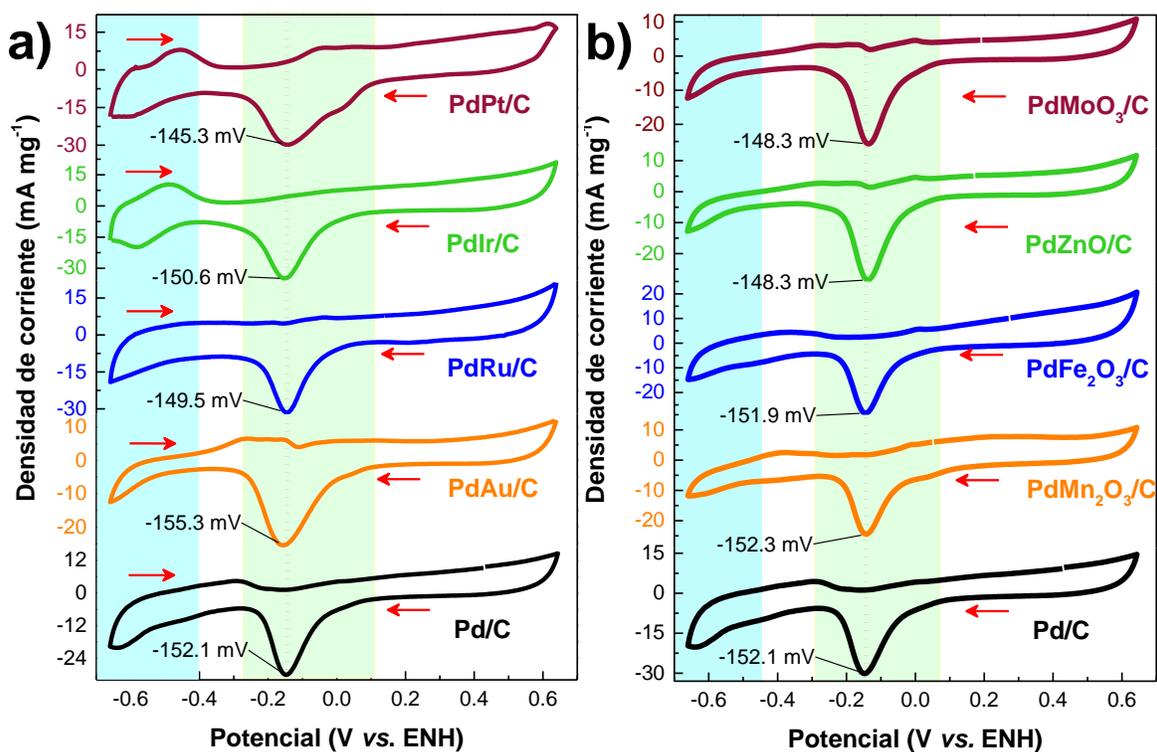


Figura 31. Voltamperograma cíclicos para los nanomateriales a) PM/C y b) PdMO_x/C en KOH 1M. Velocidad de barrido: 50 mV s⁻¹.

Para el caso de los nanomateriales bimetalicos PdMn₂O₃/C y PdFe₂O₃/C (**Figura 31b**) los voltamperogramas no muestran ciertas diferencias respecto al Pd debido al efecto del segundo metal en forma de óxidos, se observa que el pico de reducción no se desplazó con respecto al Pd/C. Mientras que el pico de reducción (-0.148 V vs. ENH) de PdZnO/C y PdMoO₃/C se desplazó a potenciales más positivos que el

Pd/C, se ha sugerido que estos cambios positivos podrían estar relacionados con una unión más débil de las especies OH^- en la superficie del catalizador[143]. Además, las especies individuales de Mo han mostrado típicamente una actividad limitada para las reacciones evolución de oxígeno; por lo tanto, el cambio potencial de reducción hacia valores menos positivos observados para el PdMoO_3/C [39]. En este sentido, a pesar de que los perfiles electroquímicos muestran características basadas en Pd, la presencia del segundo metal en forma de óxidos está indirectamente determinada por cambios en las zonas relacionadas con la reducción de oxígeno.

Los voltamperogramas cíclicos a 1 M KOH como electrolito se utilizaron para calcular la superficie electroquímicamente activa (EASA, carga teórica de PdO: $405 \mu\text{C cm}^{-2}$) [144]. Las áreas electroactivas resultantes fueron 0.56, 0.62, 0.5, 0.71 y 0.55 cm^2 para Pd/C, PdRu/C, PdIr/C, PdPt/C y PdAu/C. Mientras que para PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C fueron de 0.65, 0.75, 0.75 y 0.66 cm^2 . Por lo que el parecido en áreas electroactivas permite descartar los efectos de la superficie, estas áreas se utilizaron para los resultados de EIS que se mencionan más adelante.

4.3. Evaluación electrocatalítica para la electro-oxidación del glicerol analítico

Se estudió la reacción de electro-oxidación de glicerol (REOG) con el fin de comparar la actividad entre el glicerol analítico y el glicerol crudo. La actividad del glicerol se ensayó en función de la concentración desde 0.1 hasta 1.5 M de glicerol analítico empleando como electrolito de soporte una solución de KOH 1M. Todos los electrocatalizadores presentaban un pico de oxidación bien definido en la exploración hacia adelante (sentido anódico) y hacia atrás (sentido catódico) tales como se muestran en la **Figura 32 y Figura 33**. El pico de oxidación que se encuentra en la exploración hacia adelante está relacionado con la oxidación de las especies de glicerol quimisorbidas (actividad), mientras que la intensidad del pico que se encuentra en la exploración hacia atrás proporciona información sobre la eficiencia de reactivación del electrocatalizador (estabilidad) [145,146]. Además, la naturaleza de este pico no se discutirá en la presente tesis ya que sale de los objetivos; sin embargo, no se descarta el estudio de la naturaleza de este pico en futuras publicaciones. Conjuntamente, las obras relacionadas con este tema se pueden encontrar en otros lugares [146,147].

En el tema de conversión de energía tres parámetros son importantes durante la evaluación electroquímica: 1) la densidad de corriente máxima (marcada como $j_{\text{máx}}$); 2) el potencial de pico de oxidación (que influye en la densidad de potencia máxima de las pilas de combustible); y 3) el potencial de inicio (marcado como E_{inicio}). Entonces, el Pd/C como electrocatalizador de referencia presentó la densidad de corriente máxima a una concentración de 0.5 M (**Figura 32a**), y a concentraciones de combustible más altas no hubo aumento en la $j_{\text{máx}}$, esto podría estar relacionado con una posible saturación de moléculas de glicerol adsorbidas en los sitios activos del electrocatalizador Pd [78]. Con fines comparativos, el Pd/C comercial mostró un aumento de la densidad de corriente hasta 1 M de glicerol (163 mA mg^{-1}), mientras que a 1.5 M de glicerol la densidad de corriente disminuyó (**Anexo VI**). Por otro lado, la desaparición de la región de desorción de hidrógeno a potenciales bajos (de -0.56 a -0.4 V vs ENH) en todos

los voltamperogramas indica que las especies adsorbidas de glicerol están presentes en la superficie de todos los catalizadores basados en Pd, y esto bloquea el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno [148]

Siguiendo con la evaluación, los nanomateriales bimetálicos nobles presentaron una mayor actividad a 1M de glicerol analítico, de acuerdo con la $j_{\text{máx}}$, se encontró la siguiente tendencia: PdPt/C > PdRu/C > PdAu/C > PdIr/C > Pd/C (**Tabla 5**). En este sentido la adición de un segundo metal al Pd promovió que los catalizadores bimetálicos tuvieran una mayor tolerancia a la adsorción de moléculas de glicerol, esto puede estar relacionado con cambios electrónicos como el centro de banda-*d* y al mecanismo bifuncional del segundo metal, que pudiera modificar la energía de adsorción [149]. De esta manera, los nanomateriales bimetálicos pueden operar a concentraciones de glicerol más altas (1M de glicerol) que el Pd/C monometálico (0.5 M de glicerol) porque los cambios electrónicos pueden permitir a estos catalizadores realizar mejor la reacción catalítica: la quimiosorción de moléculas de glicerol, su transferencia de electrones durante la reacción de oxidación y la desorción de productos.

Por otro lado, las tendencias de densidad actuales dependían del catalizador (**Figura 32f**). Para el Pd/C monometálico, la $j_{\text{máx}}$ aumentó de 0.1 a 0.5 M de glicerol y luego, la j_{max} con el uso de 1 y 1.5 M de glicerol. El aumento de la $j_{\text{máx}}$ puede estar relacionado con una mayor cantidad de moléculas de glicerol disponibles para ser oxidadas, lo que permite una mayor transferencia de electrones y, por lo tanto, una mayor densidad de corriente. Por otro lado, la disminución de la $j_{\text{máx}}$ a mayores concentraciones de glicerol se puede atribuir a la saturación de sitios activos, donde la alta cantidad de moléculas de glicerol puede desplazar a los grupos OH⁻ encontrados cerca de los sitios activos, desfavoreciéndose la adsorción química de moléculas de glicerol disminuyendo la densidad actual. Como se mencionó, en los nanomateriales bimetálicos, Au, Ru e Ir pueden proporcionar grupos OH⁻ de la disociación del agua (por un mecanismo bifuncional), mejorar la adsorción química de una mayor cantidad de moléculas de glicerol y, por lo tanto, la densidad actual aumenta. Por lo tanto, la diferencia en las tendencias observadas con el aumento de la concentración de

glicerol indica que la incorporación de Au, Ru, Ir y Pt tiene un efecto beneficioso sobre la actividad electrocatalítica.

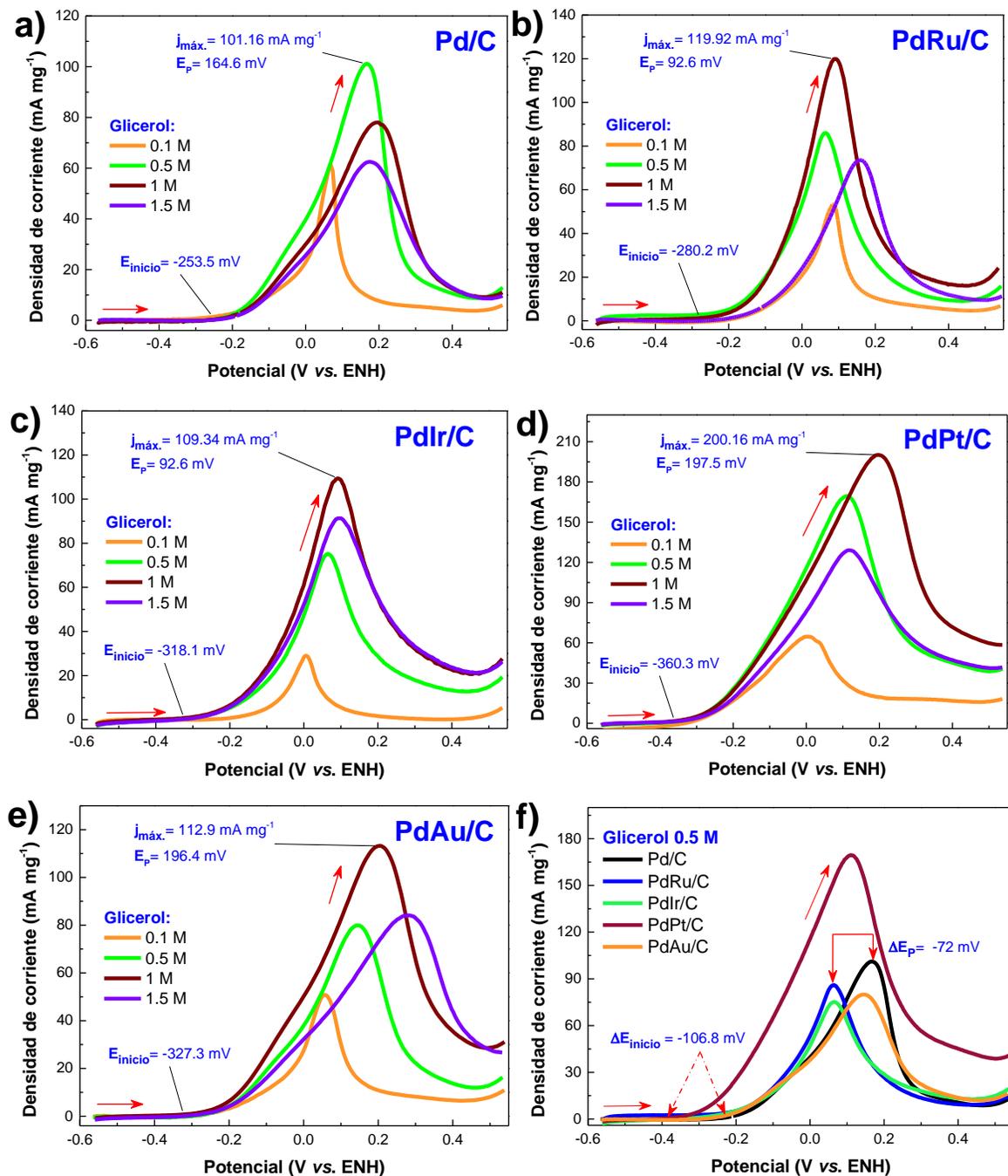


Figura 32. Escaneos de potencial positivo obtenidos durante la reacción de electro-oxidación de glicerol de grado analítico en KOH 1 M variando la concentración de combustible de 0.1 a 1.5 M para a) Pd/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C, d) PdPt/C y e) PdAu/C. Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1} . f) Comparación de la actividad a 0.5 M de glicerol.

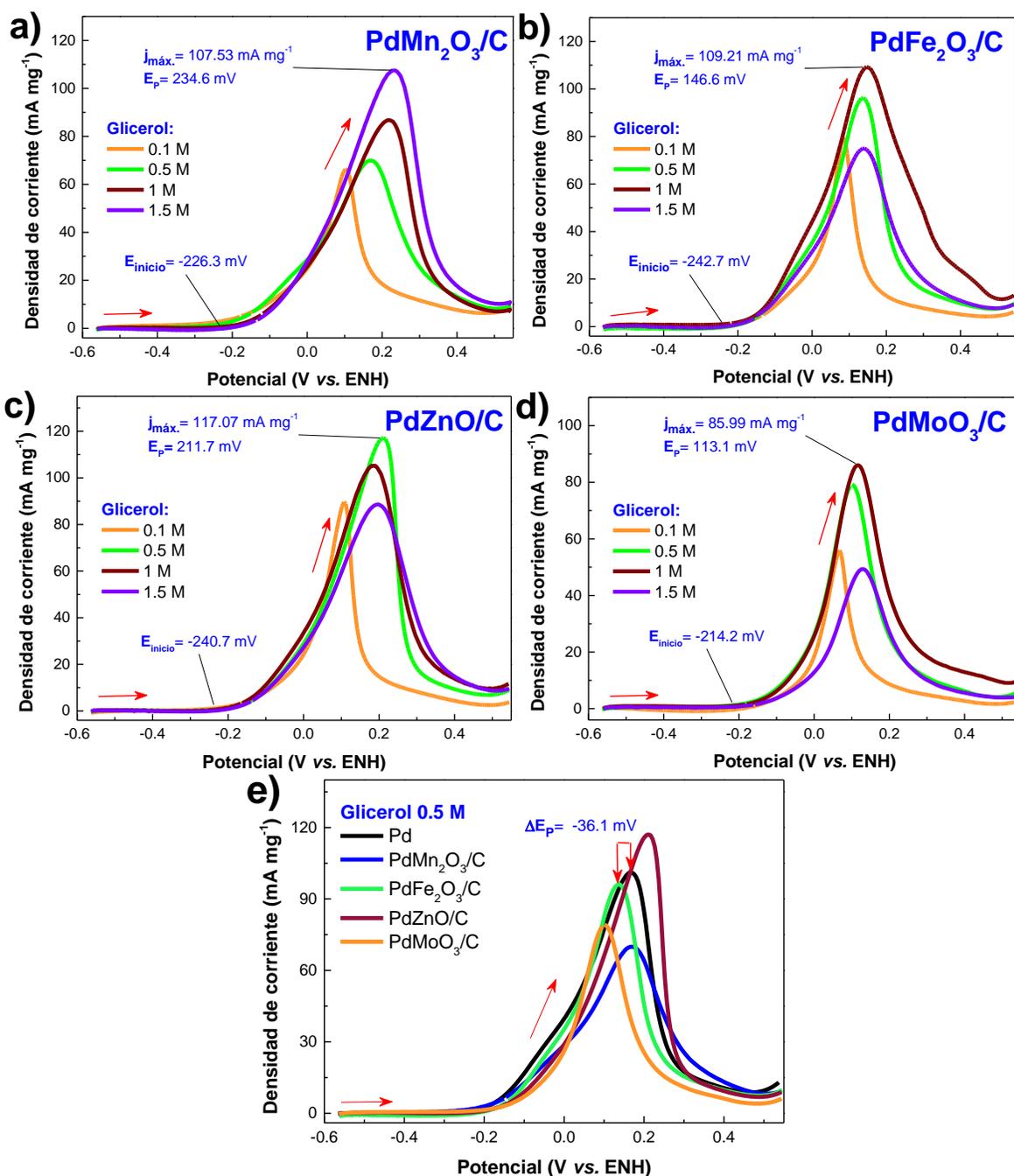


Figura 33. Escaneos de potencial positivo obtenidos durante la reacción de electro-oxidación de glicerol de grado analítico en KOH 1 M variando la concentración de combustible de 0.1 a 1.5 M para a) PdMn₂O₃/C, b) PdFe₂O₃/C, c) PdZnO/C y d) PdMoO₃/C. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹.

El siguiente parámetro estudiado fue el potencial de inicio (E_{inicio}), el cual está definido como el potencial al que se produce el aumento de corriente relacionado con el proceso de electro-oxidación, proporciona información sobre el trabajo

eléctrico necesario para superar las barreras termodinámicas y cinéticas de la reacción [122]. El E_{inicio} se estimó eliminando primero la corriente capacitiva (fondo) y luego trazando dos líneas. Una primera línea se traza en la región capacitiva (eje X), y una segunda línea se traza en la región de la corriente farádica (eje Y), el punto donde es la intersección de ambas líneas es considerado como el potencial de inicio [57]. De esta manera, el nanomaterial Pd/C mostró un E_{inicio} de -253.5 mV vs ENH a 0.5 M. Los nanomateriales PdRu/C y PdIr/C presentaron valores de E_{inicio} más negativo que Pd/C, siendo 26.7 y 64.6 mV más negativos (**Figura 32f**). Sin embargo, PdPt/C y PdAu/C fueron los materiales que presentaron el valor de E_{inicio} más negativo (-360.3 y -327.3 mV vs ENH, respectivamente), indicando que la incorporación de Pt o Au facilitó el inicio de la REOG. Además, otro parámetro importante es el potencial de pico de oxidación (E_p) [122]. El E_p se refiere a la energía necesaria para llegar a la $j_{\text{máx}}$, lo más deseable es obtener la E_p más baja [122], en este sentido PdRu/C y PdIr/C fueron los materiales que menos energía requirieron (**Figura 32f**). Por lo tanto, la incorporación de un metal noble en los nanomateriales basados en Pd dio lugar a una mejora de la actividad, que se atribuye a la excelente capacidad de Au, Ru, Ir y Pt para adsorber las especies OH^- , ayudando a la adsorción de glicerol y su electro-oxidación [74,78,150].

En cuanto a la REOG con los nanomateriales de Pd con los óxidos metálicos el PdMn₂O₃/C presentó un incremento en la $j_{\text{máx}}$ conforme se aumentaba la concentración de combustible (**Figura 33e**), mientras PdFe₂O₃/C y PdMoO₃/C presentaron una $j_{\text{máx}}$ a una concentración de 1M de glicerol, el PdZnO/C mostró la $j_{\text{máx}}$ a una concentración de 0.5 M. En términos de $j_{\text{máx}}$ la tendencia resulto en PdZnO/C > PdFe₂O₃/C > PdMn₂O₃/C > Pd/C > PdMoO₃/C. La adición de un segundo metal en forma de óxidos al Pd promovió que los catalizadores tuvieran una mayor tolerancia a la adsorción de moléculas de glicerol, esto puede estar relacionado con las vacancias de oxígeno y al mecanismo bifuncional de los óxidos metálicos para adsorber especies OH^- [12]. De esta manera, los nanomateriales bimetálicos pueden operar a concentraciones de glicerol más altas (1M de glicerol), aunque el PdZnO/C presentó la j_{max} a 0.5M, gracias a la

deficiencia de oxígeno fue el material que presentó la mayor $j_{\text{máx}}$. Esto es debido a que las O_v favorecen las transferencias de carga disminuyendo las energías de adsorción. Los E_{inicio} mostrados por los bimetálicos no-nobles fueron muy similares al mostrado por el Pd/C que fue de 253.5 mV vs ENH (**Figura 33**). Mientras que los E_p del PdFe₂O₃/C y PdMoO₃/C fueron 18.3 y 51.5 mV más negativos que el Pd/C. En consecuencia, la mejora de la actividad para la electro oxidación del glicerol no solo se relacionó con cambios en la reacción termodinámica (potencial de inicio) y cinética (densidad de corriente máxima), sino también en la capacidad de eliminar especies envenenadas para liberar sitios activos. De esta manera, la actividad mejorada que muestran los materiales bimetálicos se puede atribuir a los cambios electrónicos debido a las interacciones Pd-MO_x/C, como se observó por la voltamperometría cíclica en medio alcalino, que puede atribuirse a la presencia de las vacancias de oxígeno, modificando la energía de unión de los adsorbatos [134].

4.4. Evaluación electrocatalítica para la electro-oxidación del glicerol crudo

4.4.1. Efecto del electrolito soporte y velocidad de barrido

El electrolito de soporte KOH no sólo proporciona conductividad iónica al sistema electroquímico, sino que también participa activamente durante la reacción catalítica. Las especies OH⁻ facilitan la adsorción del glicerol en los sitios activos y, la consecuente ruptura de la molécula a productos de cadena más corta. Además, la determinación de la concentración óptima de KOH permite aumentar la concentración de alcohol porque a concentraciones más bajas de electrolito de soporte, los sitios activos del catalizador pueden ser saturados por moléculas de glicerol no absorbidas, impidiendo la transferencia de electrones y, por lo tanto, la densidad de corriente [122,151,152]. Debido a las impurezas del glicerol crudo este puede comportarse diferente dependiendo del pH y de la concentración del electrolito de soporte, por lo que esto motivó a estudiar el efecto de la concentración de KOH y, para ello, se seleccionó una concentración de glicerol crudo de 0.5 M como concentración de trabajo.

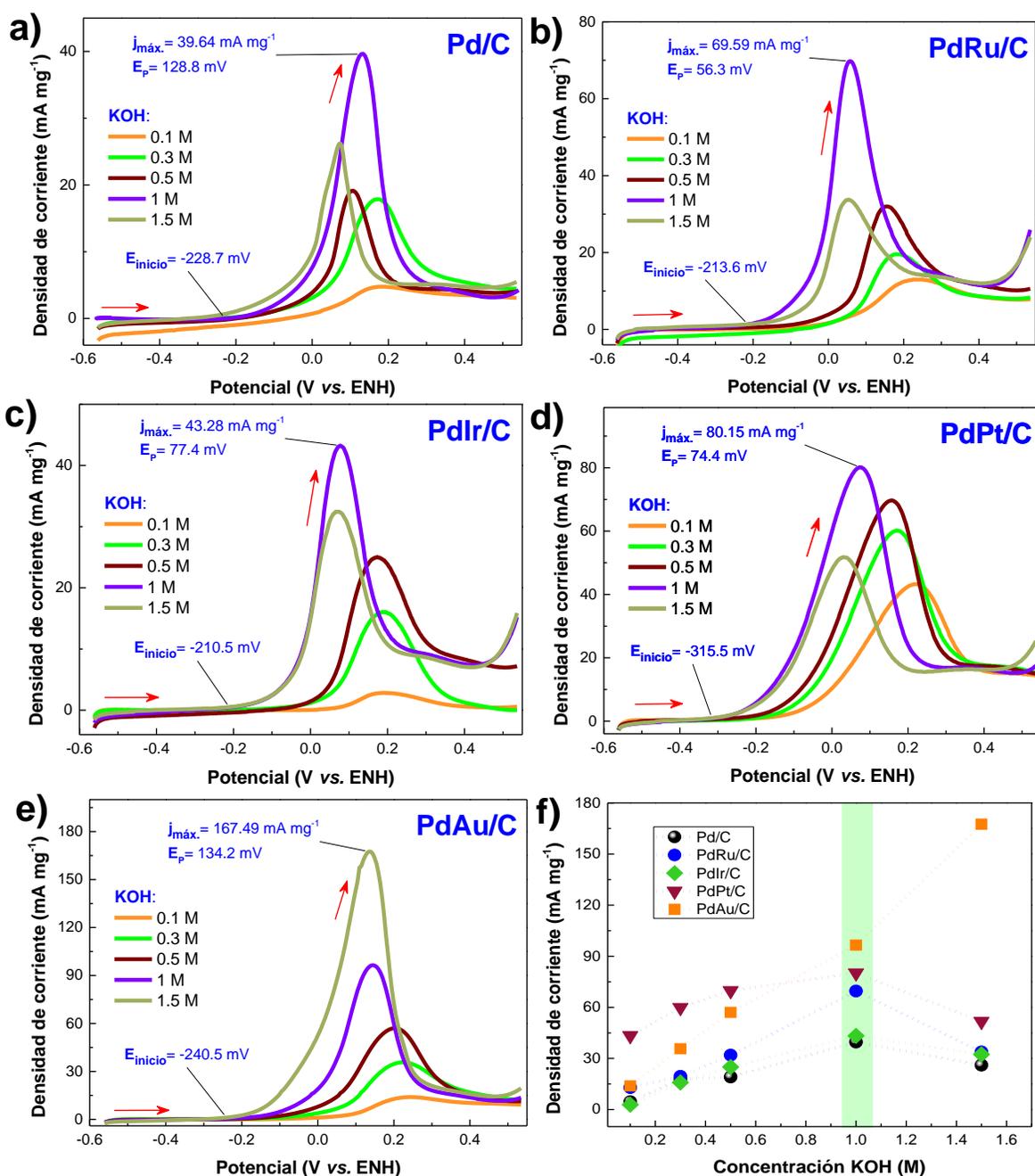


Figura 34. Exploraciones de potencial positivo obtenidos durante la electro-oxidación de glicerol crudo a 0.5 M como una concentración establecida y variando la concentración de KOH para a) Pd/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C, d) PdPt/C y e) PdAu/C. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹. e) Comparación de la actividad para el efecto de la concentración de KOH.

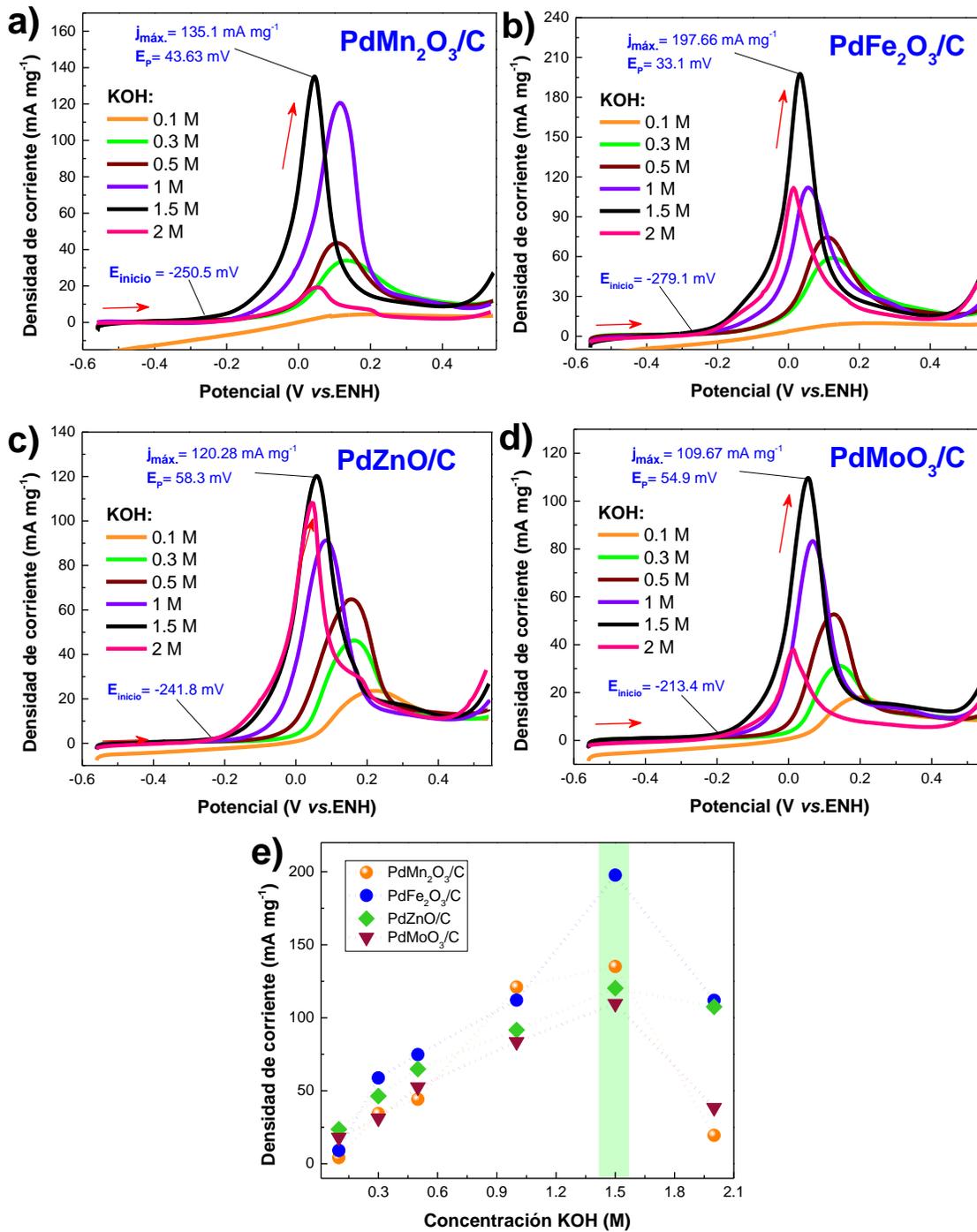


Figura 35. Exploraciones de potencial positivo obtenidos durante la electro-oxidación de glicerol crudo a 0.5 M y variando la concentración de KOH para a) PdMn₂O₃/C, b) PdFe₂O₃/C, c) PdZnO/C y d) PdMoO₃/C. Velocidad de barrido de: 20 mV s⁻¹. e) Comparación de la actividad para el efecto de la concentración de KOH.

Los electrocatalizadores Pd/C, PdRu/C, PdIr/C y PdPt/C mostraron densidades de corriente máximas a 1 M KOH (**Figura 34**), mientras que PdAu/C mostro la $j_{\text{máx}}$ a 1.5 M de KOH, y esto podría estar asociado con una mejora cinética debido a un aumento en la adsorción de las especies OH^- en los sitios activos del catalizador [78]. Sin embargo, la $j_{\text{máx}}$ disminuyó a concentraciones más altas debido a una posible saturación de los sitios activos por los grupos OH^- en lugar de moléculas de combustible. El PdAu/C mostró una densidad de corriente máxima a 1.5M de KOH, que fue de $167.49 \text{ mA mg}^{-1}$ que fue de 2.1, 3.9, 2.4 y 4.3 veces más grandes que los obtenidos por PdPt/C, PdIr/C, PdRu/C y Pd/C, respectivamente (**Figura 34e**). En cuanto el E_{Inicio} , los materiales presentaban valores más negativos a concentraciones de 1 M y 1.5 M DE KOH. Además, el E_{Inicio} de los materiales se desplazó a valores más positivos en comparación con los obtenidos en el GEOR que se considera por las impurezas presentadas en el glicerol crudo.

Los materiales PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C mostraron las $j_{\text{máx}}$ en una concentración de KOH a 1.5 M (**Figura 35**), el PdFe₂O₃/C presentó una $j_{\text{máx}}$ de $197.66 \text{ mA mg}^{-1}$ siendo la más alta incluyendo a los obtenidos con los nanomateriales bimetálicos nobles. Los materiales PdMn₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C también presentaron $j_{\text{máx}}$ superiores a la de Pd/C, PdRu/C, PdIr/C y PdPt/C. El incremento en la $j_{\text{máx}}$ podría estar asociado con el efecto de las vacancias de oxígeno y con una mejora cinética debido a un aumento en la adsorción de las especies OH^- en los sitios activos del catalizador [78]. Sin embargo, la $j_{\text{máx}}$ disminuyó a 2M de KOH debido a una posible saturación de los sitios activos por los grupos OH^- en lugar de moléculas de combustible. En cuanto el E_{Inicio} , los materiales presentaban valores más negativos a concentraciones de 1.5 M y 2 M DE KOH. Además, el E_{Inicio} de los materiales fueron similares a los obtenidos en el GEOR a pesar de las impurezas presentadas en el glicerol crudo.

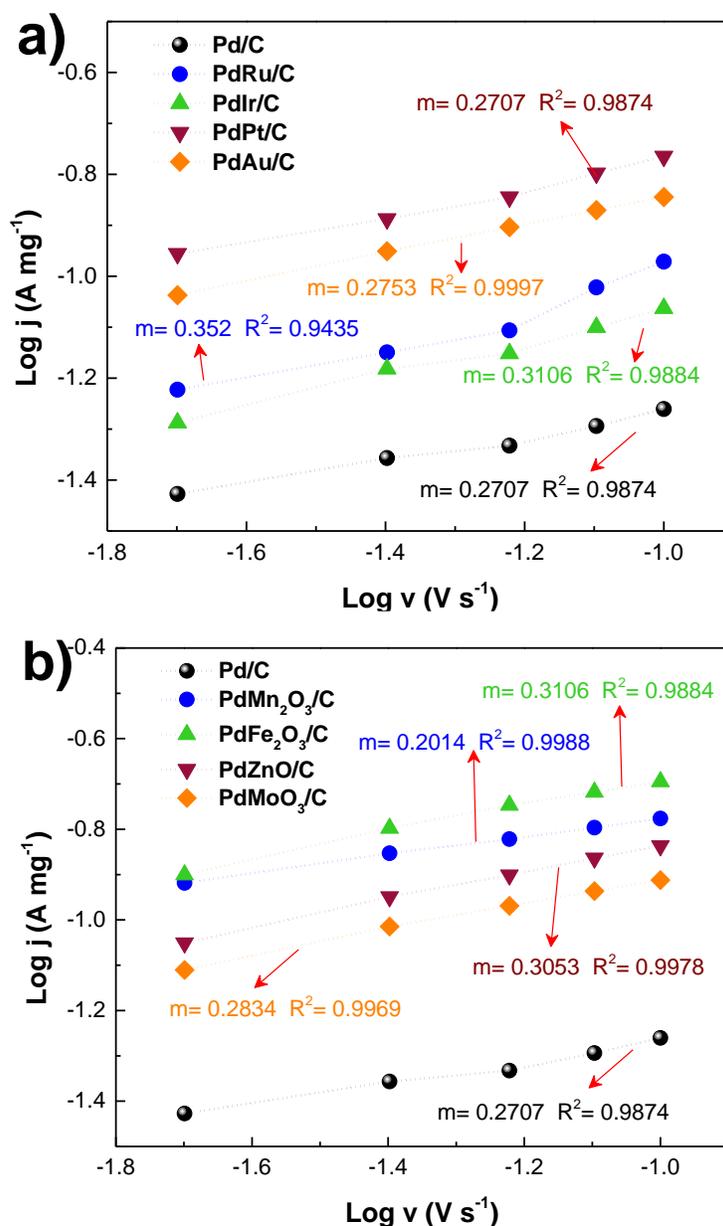


Figura 36. Gráficos logarítmicos de la densidad de corriente máxima frente a la velocidad de barrido con glicerol crudo a 0.5 M en KOH 1 M para a) Pd/C y bimetalicos nobles y b) bimetalicos de Pd con óxidos metálicos.

El efecto de la velocidad de barrido en la REOG-crudo también se evaluó para 0.5 M de glicerol crudo en KOH 1M, los gráficos se muestran en el **Anexo VII**. Se obtuvo una tendencia lineal para todos los casos (**Figura 36**), lo que sugiere que la reacción está controlada principalmente por difusión [77,122]. Las pendientes de los ajustes lineales fueron 0.27, 0.35, 0.31, 0.27 y 0.27 para los electrocatalizadores Pd/C, PdRu/C, PdIr/C, PdPt/C y PdAu/C, respectivamente (**Figura 36a**). Mientras que

para PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C las pendientes fueron de 0.20, 0.31, 0.31 y 0.28, respectivamente (**Figura 36b**). En la literatura se ha informado que los valores de 1 y 0.5 son típicos de la adsorción y reacciones controladas por difusión. En este caso, los valores de pendiente para todos los nanomateriales indicaron que el GEOR crudo es una reacción compleja, lo que significa que pueden producirse diferentes fenómenos como diferentes mecanismos de difusión, reacciones paralelas y/o sucesivas, y una posible combinación de procesos que pueden ser controlados por adsorción y/o difusión [122].

4.4.2. Efecto de la concentración del glicerol crudo

La mejor concentración de electrolito de soporte es de 1M de KOH, debido a que el glicerol crudo a concentraciones más altas de KOH se vuelve más difícil de manejar, ya que la solución se hace viscosa debido a los surfactantes presentes en el glicerol crudo. El efecto de la concentración de glicerol crudo se estudió desde 0.1 M a 1.5 M en medio alcalino, los voltamperogramas se muestran en la **Figura 37**. Se encontró que la densidad de corriente de Pd/C y de bimetálicos nobles incrementaba con el aumento de la concentración de glicerol crudo (**Figura 37a-e**), siendo 1.5 M la mejor concentración para Pd/C, PdRu/C, PdIr/C y PdPt/C, mientras que para PdAu/C fue de 1M. A partir de estos voltamperogramas se observa que PdPt/C era el nanomaterial con la $j_{\text{máx}}$ más alta, los resultados se muestran en la **Tabla 5**. Este comportamiento es diferente al presentado en la REOG puro, que puede estar relacionado con la naturaleza del glicerol crudo ya que se compone de dos especies electroactivas (glicerol y metanol), lo que podría sugerir que hay un efecto sinérgico sobre la oxidación de estas dos especies, por lo que un glicerol simulado será estudiado más adelante para entender este efecto. En términos del E_{Inicio} el aumento de la concentración de 0.5 M a 1.5 M facilitó la reacción y, por lo tanto, el E_{Inicio} de todos los materiales se desplazó a valores más negativos. Para el PdPt/C, el E_{Inicio} se desplazó de 0.32 a 0.37 V, siendo este el potencial más favorable, que era el que se presentaba durante la electro-oxidación de glicerol puro.

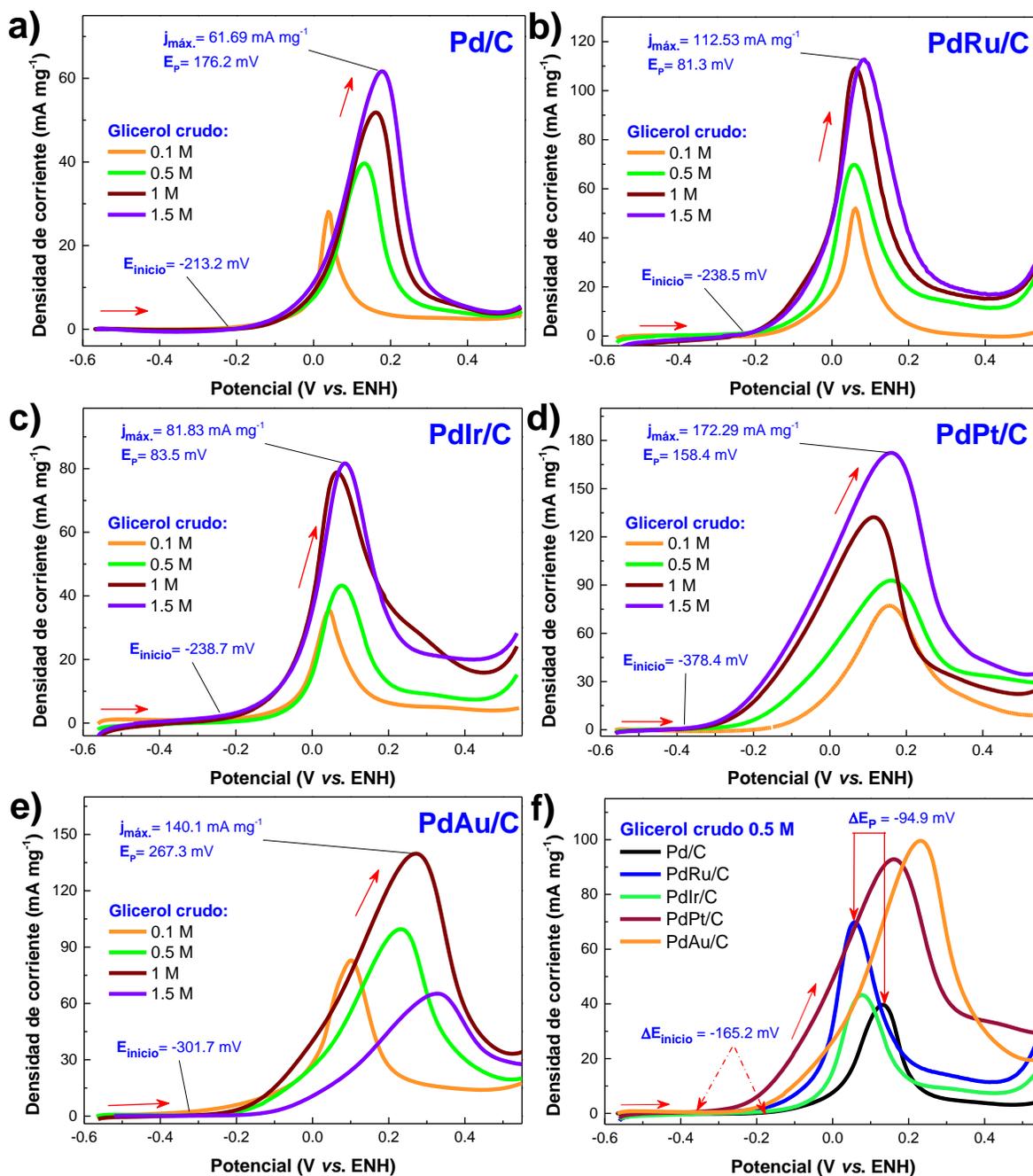


Figura 37. Exploraciones de potencial positivo obtenidas durante la electro-oxidación de glicerol crudo a varias concentraciones en KOH 1 M para a) Pd/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C, d) PdPt/C y e) PdAu/C. Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1} . e) Comparación de actividad a 0.5 M de glicerol crudo. f) Comparación de actividad entre la $j_{\text{máx}}$ glicerol puro y glicerol crudo a una concentración de combustible de 0.5 M.

La comparación de actividad entre estos materiales indicó que la incorporación de Pt en el material PdPt/C dio lugar a una mejora de la E_{inicio} , $j_{\text{máx}}$ y en el potencial máximo de oxidación (E_p) a diferencia de Pd/C como se observa en la **Figura 37f**.

Además, la comparación de actividad entre glicerol crudo y puro a 1.5 M (**Figura 37f**) indicaba que la presencia de metanol y glicerol en el glicerol crudo aumentaba la densidad de corriente en los nanomateriales PdRu/C, PdAu/C y PdPt/C, mientras que su presencia disminuyó la densidad de corriente de Pd/C y PdIr/C. Estos comportamientos pueden surgir de una posible competencia para adsorber por separado cada molécula de combustible [10], que puede tener un efecto favorable o desfavorable en la actividad. En general, estos resultados indicaron que la existencia de otros adsorbatos en el glicerol crudo podría modificar el factor de cobertura superficial y, como resultado, la tasa de reacción electroquímica [12].

Por otro lado, la evaluación electrocatalítica de la REOG-crudo en KOH 1 M en función de la concentración (**Figura 38**) se evaluó también para los bimetálicos de Pd con óxidos metálicos. El PdMn₂O₃/C presentó la mayor densidad de corriente en 0.5 M de glicerol crudo, mientras que PdFe₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C mostraron la $j_{\text{máx}}$ a 1.5 M de combustible. No obstante, el Pd/C comercial (**Anexo VI**) presentó la $j_{\text{máx}}$ (63.96 mA mg⁻¹) en una concentración de glicerol crudo al 0.5M, que en comparación con la $j_{\text{máx}}$ obtenida en el glicerol puro (163.34 mA mg⁻¹) disminuyó considerablemente, esto puede ser debido a que exista una competencia entre el metanol y glicerol (presentes en el glicerol crudo) por los sitios activos del catalizador [22]. De esta manera, se encontró la siguiente tendencia: PdMn₂O₃/C (120.43 mA mg⁻¹) > PdFe₂O₃/C (120.22 mA mg⁻¹) > PdZnO/C (112.58 mA mg⁻¹) > PdMoO₃/C (87.25 mA mg⁻¹) > Pd/C_{comercial} (63.96 mA mg⁻¹) > Pd/C (61.7 mA mg⁻¹). Cabe señalar que el PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C, PdZnO/ y PdMoO₃/C aumentaron o mantuvieron la densidad de corriente máxima aun cuando se cambió de combustible por el glicerol crudo a pesar de las impurezas presentes en el. Esto se puede asociar a los defectos superficiales en forma de vacancias de oxígeno, y debido a que los óxidos metálicos pueden tener una influencia en la actividad, esta se podría relacionar con la presencia de mayor grupos OH⁻, que pueden formarse fácilmente en la superficie, oxidando a los intermediarios adsorbidos [143]. En cuanto a los E_{inicio} , los valores permanecieron constantes a pesar del uso de glicerol crudo como combustible. Por otro lado, el metanol remanente es un componente electroactivo,

que podría participar también en la reacción y, por lo tanto, se evaluó su electro-oxidación.

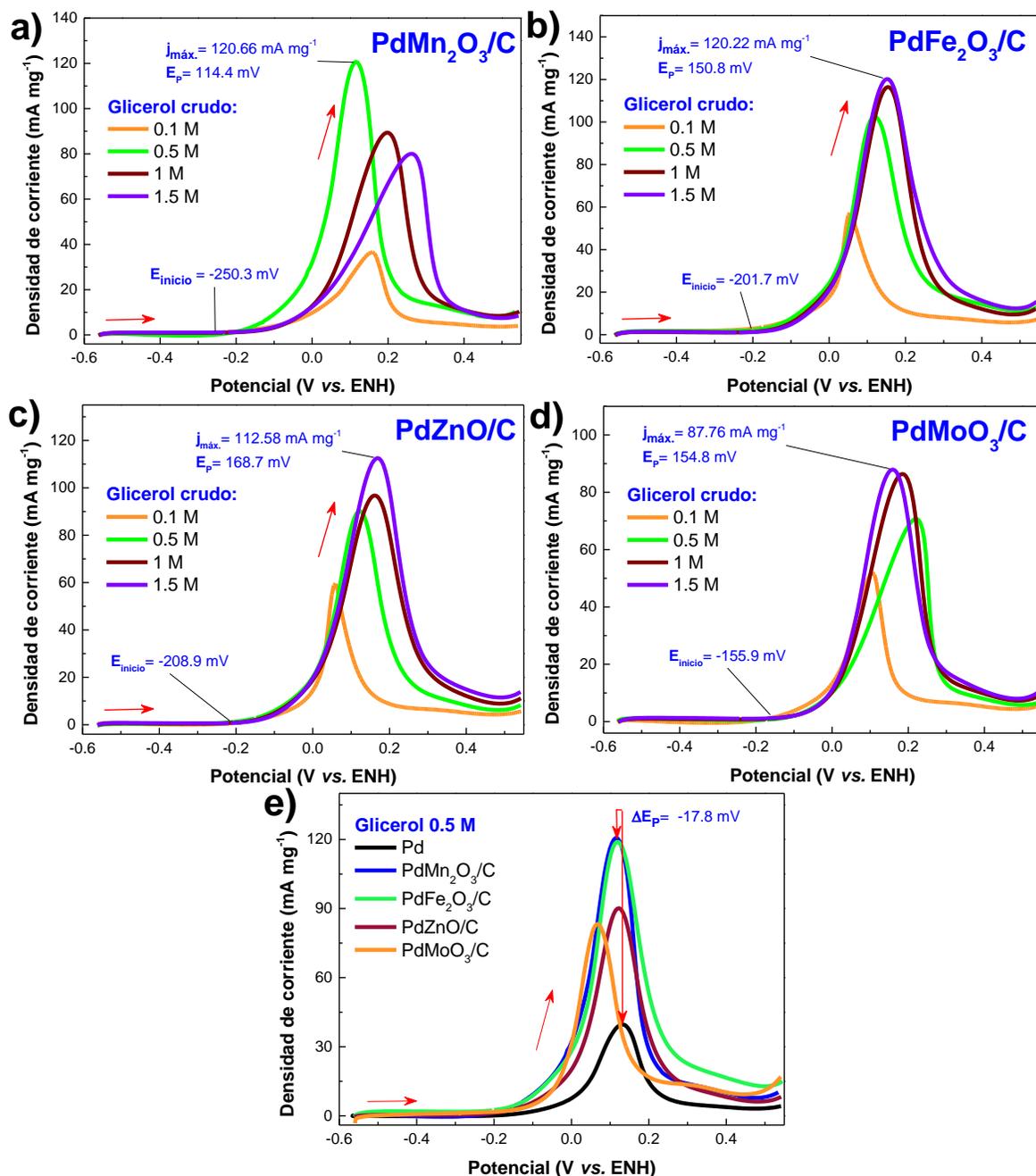


Figura 38. Exploraciones de potencial positivo obtenidas durante la electro-oxidación de glicerol crudo a varias concentraciones de glicerol crudo en KOH 1M para a) PdMn₂O₃/C, b) PdFe₂O₃/C, c) PdZnO/C y d) PdMoO₃/C. Velocidad de barrido de: 20 mV s⁻¹. e) Comparación de actividad a 0.5 M de glicerol crudo. f) Comparación de actividad entre la $j_{\text{máx}}$ de glicerol puro y glicerol crudo a 1.5M de combustible.

4.4.3. Efecto de la temperatura

La temperatura aumentó la densidad de corriente durante la REOG-crudo a 0.5 M de glicerol crudo en KOH 1M (**Figura 39 y Figura 40**). En este sentido, los nanomateriales siguieron la siguiente tendencia: PdFe₂O₃/C > PdPt/C > PdMn₂O₃/C > PdAu/C > PdRu/C > PdZnO/C > PdIr/C > PdMoO₃/C > Pd/C. Además, estos voltamperogramas se utilizaron para determinar las energías de activación aparente (E_{ap}) [51,54]. Por lo tanto, se construyó un gráfico tipo Arrhenius para el glicerol crudo (**Figura 39f y Figura 40e**). Las energías de activación se calcularon para 5 potenciales seleccionados, y los errores estándar para las energías de activación se presentan en las gráficas. El Pd/C presentó una E_{ap} de 20.26 KJ mol⁻¹ para el glicerol crudo, mientras que los materiales bimetálicos presentaron E_{ap} de 19.89, 18.17, 16.98 y 31.33 KJ mol⁻¹ para los nanomateriales de PdRu/C, PdIr/C, PdPt/C y PdAu/C, respectivamente. Por otro lado, los nanomateriales PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C presentaron una E_{ap} de 26.44, 21.67, 17.48 y 11.22 KJ mol⁻¹, respectivamente. En este sentido, una menor energía de activación indica que se requiere un menor trabajo eléctrico para llevar a cabo la reacción. De esta manera, la evaluación de la actividad en función de la temperatura demuestra que el material PdFe₂O₃/C es el más activo hacia la reacción de electro-oxidación de glicerol pese a las impurezas e intermediarios de reacción del glicerol crudo. Aunado a ello, la adición de un segundo metal en forma de óxido puede ser beneficioso para el proceso de electro-oxidación de glicerol crudo, ya que, este puede remover con mayor facilidad los CO_{ads}. La mejora en la actividad puede estar asociado a la presencia de metanol y/o un posible efecto sinérgico de la presencia de metanol, y glicerol. Además, las energías de activación menores a 50 KJ mol⁻¹ se asocian a reacciones irreversibles en las que la difusión tiene una gran influencia en la reacción electrocatalítica [153]. Por lo tanto, la difusión influyó en gran medida en el Bulk del de la solución de glicerol crudo, siendo estos resultados corroborados con los realizados a diferentes velocidades de barrido.

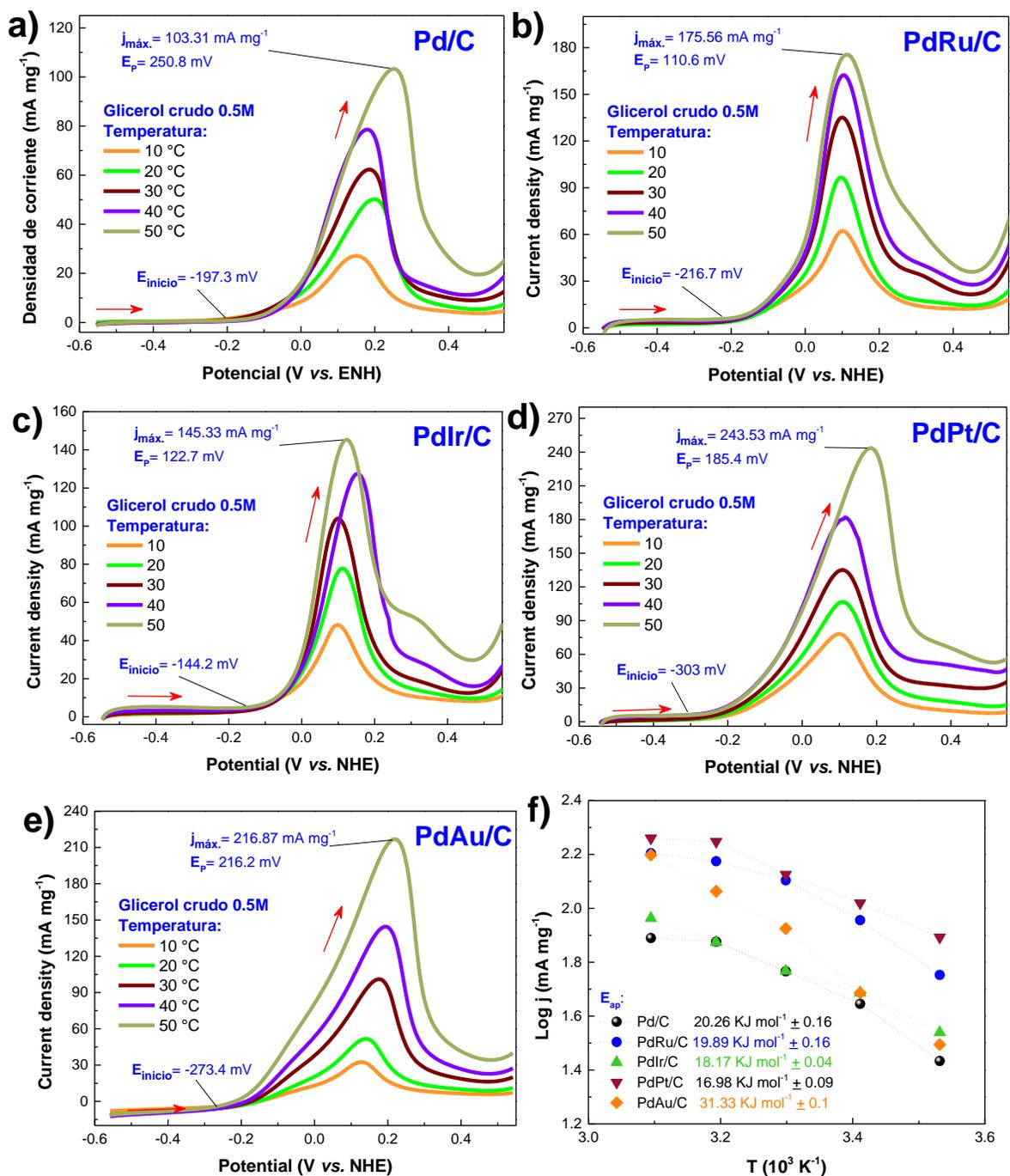


Figura 39. Exploraciones de potencial positivo obtenidas durante la electro-oxidación de glicerol crudo a 0.5 M en KOH 1M a varias temperaturas para a) Pd/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C, d) PdPt/C y e) PdAu/C. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹. f) Las energías de activación aparente resultantes para glicerol crudo.

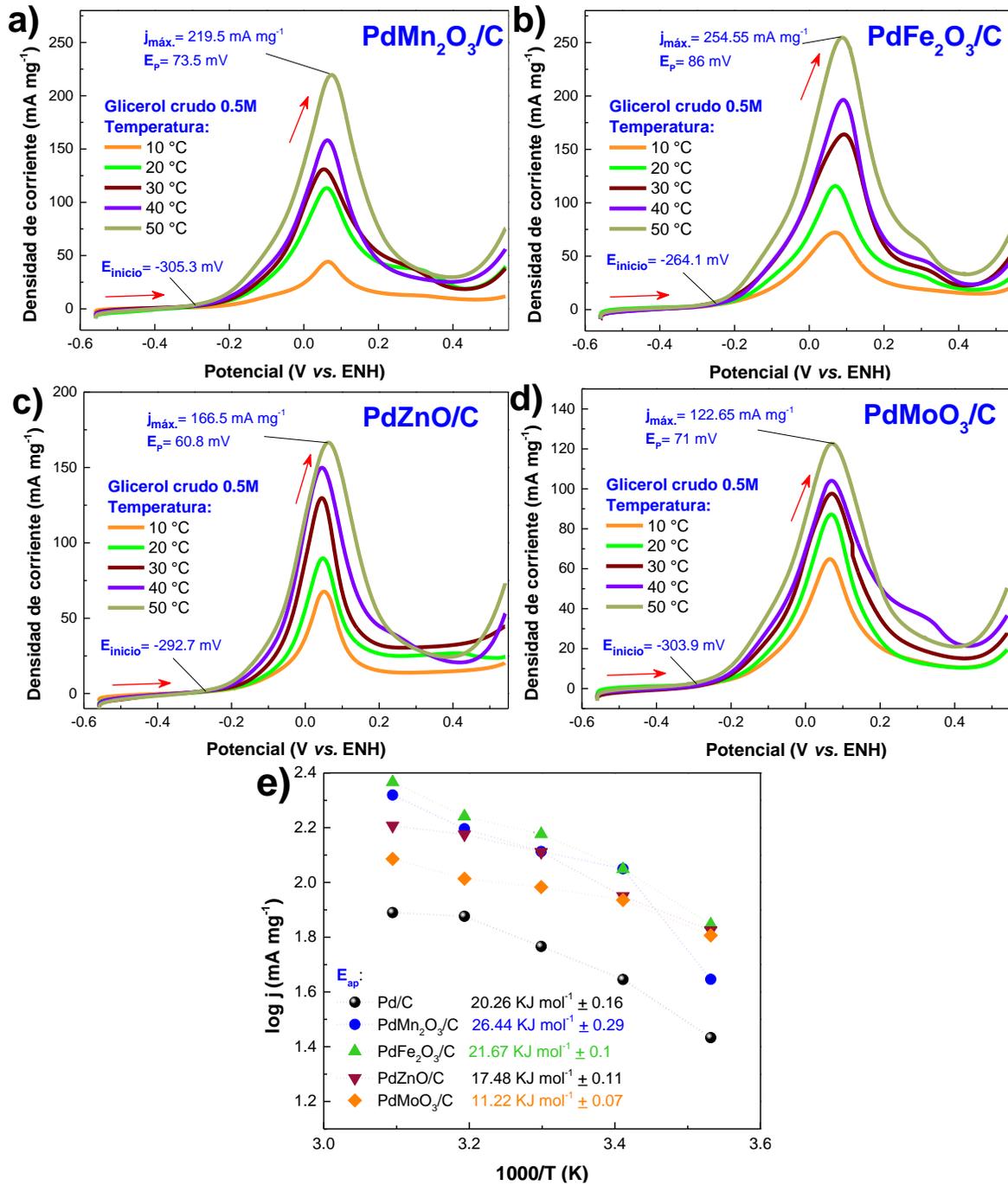


Figura 40. Exploraciones de potencial positivo obtenidas durante la electro-oxidación de glicerol crudo a 0.5 M en KOH 1 M a varias temperaturas para a) PdMn₂O₃/C, b) PdFe₂O₃/C, c) PdZnO/C y d) PdMoO₃/C. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹. e) Las energías de activación aparente resultantes para glicerol crudo.

4.4.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica en la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) proporciona información sobre la contribución eléctrica de los nanomateriales desde una resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) [154]. Por lo tanto, los espectros de impedancia electroquímica de glicerol puro y crudo se registraron a 0.5 M de combustible, 1 M KOH y 50 °C. Los espectros EIS se obtuvieron en dos potenciales, el E_{Inicio} y el segundo el potencial de media onda (E_2) como se ilustra en la **Tabla 5**. Independientemente del potencial analizado, los gráficos de Nyquist presentaban dos semicírculos, el primero encontrado en las frecuencias más altas se atribuye a la difusión de especies, mientras que el segundo semicírculo (en las frecuencias más bajas) se ha correlacionado con entre R_{ct} y la capacitancia de doble capa (CDI, por sus siglas en inglés). El semicírculo observado en las frecuencias más altas se ha atribuido a procesos de difusión relacionados con la geometría del electrodo, lo que significa que la especie electroactiva se mueve a través de los poros de carbón Vulcan [22,155]. Esto no se observó en el E_{Inicio} porque hay una baja demanda de especies electroactivas en esta condición, porque en este potencial está comenzando la reacción de oxidación (**Figura 41** y **Figura 42**). Entonces, a una frecuencia intermedia, apareció un acoplamiento RC y se vinculó a CDI y a la R_{ct} , esta carga es característica de los procesos electroquímicos y, por lo tanto, podría estar correlacionada con las etapas primarias de la electro-oxidación de reacción de glicerol [22,155].

En el potencial E_2 , el diámetro del semicírculo disminuyó para la pareja CDI- R_{ct} n(**Figura 41c-d** y **Figura 42c-d**), lo que indica una R_{ct} inferior, porque la reacción es favorable en estos potenciales [75,156]. El circuito equivalente utilizado fue un R1-W1-R2CPE1 (CPE: Elementos de Fase Constante). El W_s corresponde a un proceso de difusión de Warburg [157]. Con respecto a los espectros de EIS en el potencial E_{Inicio} , los valores más altos de R_{ct} correspondían al electrodo Pd/C tanto para glicerol como para glicerol crudo. En conclusión, la actividad superior presentada por PdFe₂O₃/C, PdAu/C, PdPt/C y PdRu/C se debe a una mejora de la transferencia de electrones.

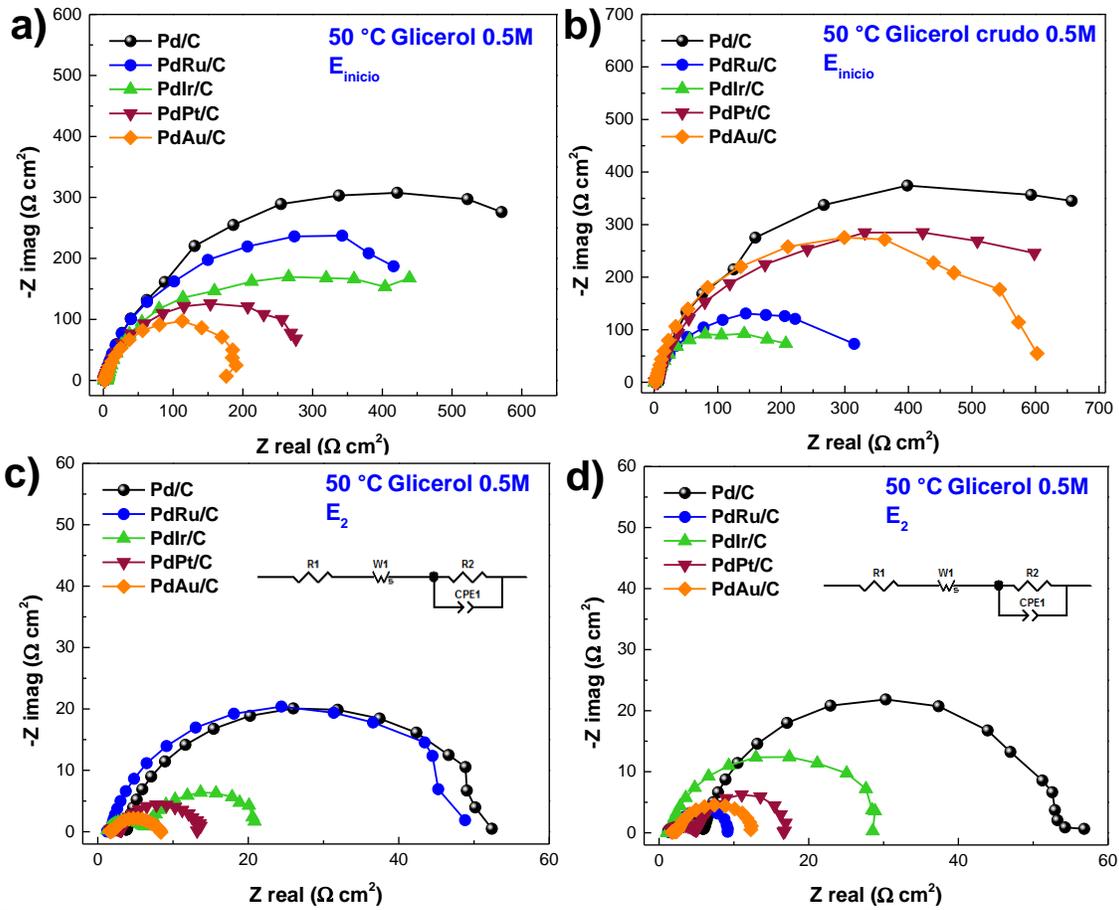


Figura 41. Los espectros de impedancia de plano complejo Nyquist para Pd/C y nanomateriales bimetalicos PdM/C obtenidos al E_{inicio} se presentan para a) para glicerol de grado analítico y en b) para glicerol crudo, mientras que los obtenidos en E_2 se presentan en c) para glicerol de grado analítico y d) para glicerol crudo. Figura insertada: circuitos equivalentes obtenidos para todos los nanomateriales en E_2 .

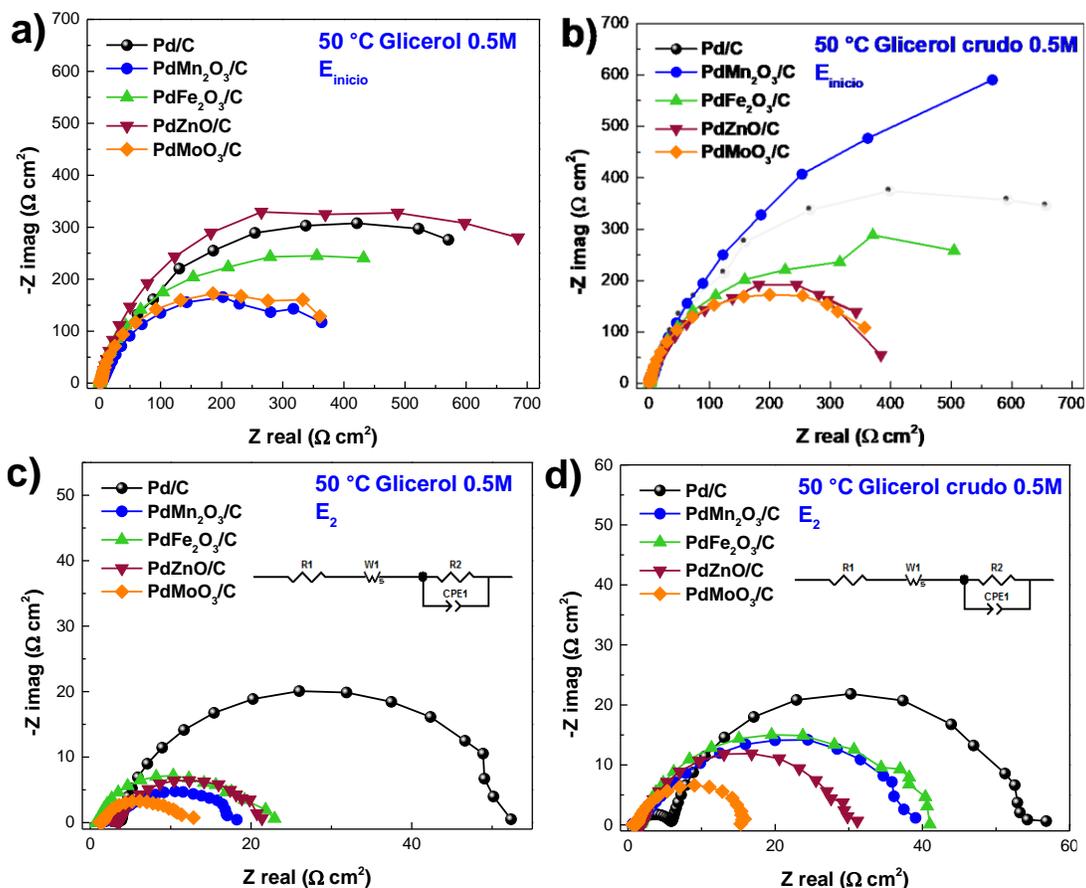


Figura 42. Los espectros de impedancia de plano complejo Nyquist para Pd/C y nanomateriales bimetalicos PdMO_x/C obtenidos al E_{inicio} se presentan para a) para glicerol de grado analítico y en b) para glicerol crudo, mientras que los obtenidos en E₂ se presentan en c) para glicerol de grado analítico y d) para glicerol crudo. Figura insertada: circuitos equivalentes obtenidos para todos los nanomateriales en E₂.

4.4.5. Evaluación de diferentes %O_v en el PdFe₂O₃/C en la electrooxidación de glicerol crudo.

Los perfiles electroquímicos fueron obtenidos usando como electrolito de soporte el KOH 1M (**Figura 43**), los materiales mostraron las características electroquímicas típicas de los materiales de Pd, mostrando la formación de óxidos de Pd y su reducción en la zona que comprende -0.3 a 0.6 V, y las reacciones de hidrógeno en la zona de -0,7 a -0,3 V [18,55,134]. Las densidades de corriente del pico de reducción de óxidos de Pd disminuyen hasta un 37%, que podría ser debido a los menores tiempos de reacción o a al menor % O_v.

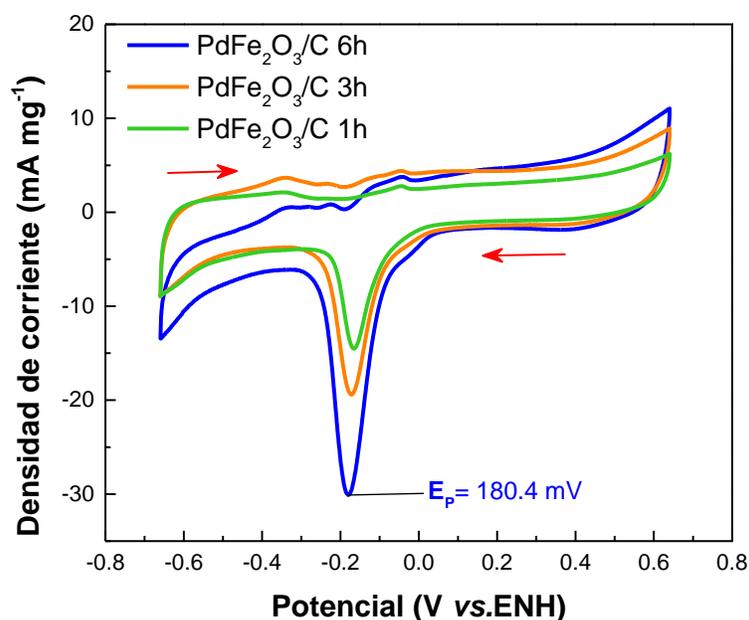


Figura 43. Voltamperogramas cíclicos de materiales PdFe₂O₃/C obtenidos en una solución de KOH 1 M, velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹.

Por otro lado, la evaluación de la actividad electrocatalítica a diferentes concentraciones de glicerol y glicerol crudo en KOH 1 M como electrolito se presenta en la **Figura 44**. Todos los materiales mostraron la mayor densidad de corriente a una concentración de glicerol al 1M. En términos de potenciales de inicio, no se encontraron desplazamientos significativos entre los materiales. El PdFe₂O₃/C 1h presentó un E_{inicio} de -208.9 mV vs ENH y una densidad de corriente máxima de 106.97 mA mg⁻¹. El PdFe₂O₃/C 3h presentó un E_{inicio} de -214 mV vs ENH y una j_{máx} de 107.97 mA mg⁻¹ y el PdFe₂O₃/C 6h presentó un E_{inicio} de 173.7 mV vs ENH y una

$j_{\text{máx}}$ de $103.47 \text{ mA mg}^{-1}$. No obstante, el $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 24h presentó una densidad de corriente máxima de $109.21 \text{ mA mg}^{-1}$, por lo que no se observan diferencias significativas en la REOG puro por la cantidad del % de O_v .

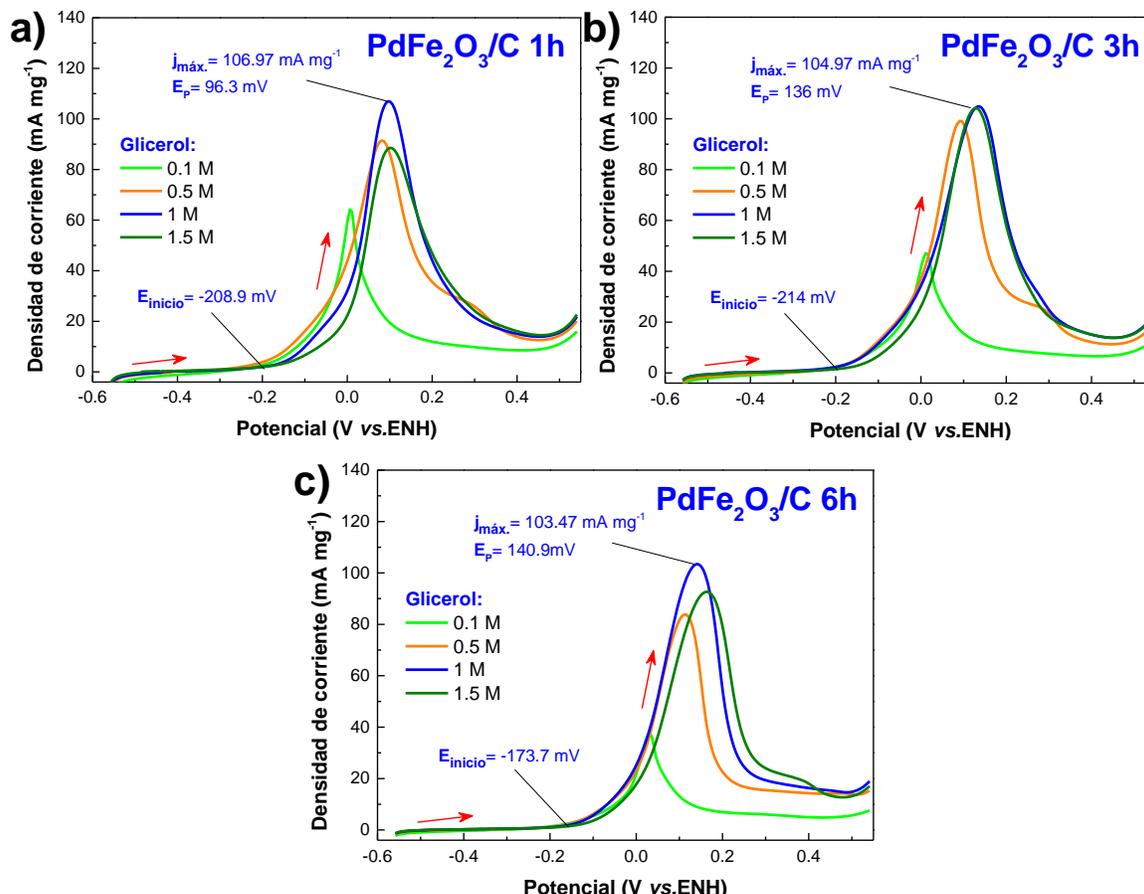


Figura 44. Evaluación de la actividad electrocatalítica variando la concentración de glicerol en KOH 1M para a) $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 1h, b) $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 3h y c) $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 6h. Velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} .

Sin embargo, en la REOG-crudo (**Figura 45**) los materiales presentaron densidades de corriente máxima de 72.89 , 79.53 y 83.04 mA mg^{-1} para el $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 1h, $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 3h y $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 6h, respectivamente, mientras que el $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 24h mostró la mayor $j_{\text{máx}}$ de $120.22 \text{ mA mg}^{-1}$ (1.6 veces más que la $j_{\text{máx}}$ por $\text{PdFe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 1h). En cuanto a los E_{inicio} no se observaron diferencias significativas. De esta manera, la mejora en la actividad electrocatalítica se atribuyó a la presencia de vacantes de oxígeno, que como se mencionó pueden facilitar la transferencia de carga y el transporte de masa pese a las impurezas presentadas en el glicerol crudo [24,158].

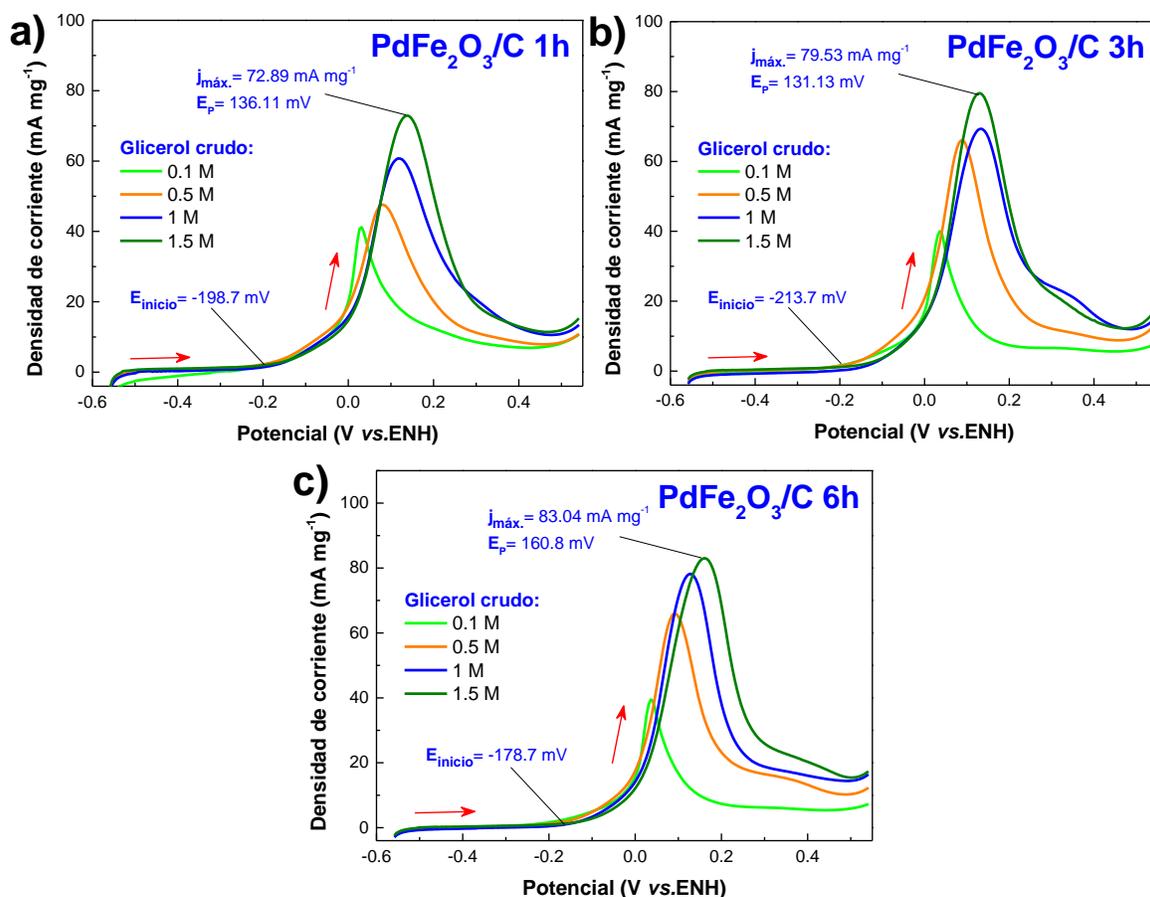


Figura 45. Evaluación de la actividad electrocatalítica variando la concentración de glicerol crudo en KOH 1M para a) PdFe₂O₃/C 1h, b) PdFe₂O₃/C 3h y c) PdFe₂O₃/C 6h. Velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹.

4.4.6. Pruebas de estabilidad

Los experimentos potenciodinámicos realizados en glicerol crudo de 0.5 M y 1 KOH M a 50 °C (**Figura 46**) indicaron que el Pd/C resultó ser el material con la estabilidad más baja, mostrando una pérdida de actividad después de 100 ciclos, además PdIr/C mostró una pérdida de actividad equivalente. Esta pérdida de actividad puede estar relacionada con la desactivación de sitios activos debido al bloqueo por aceites remanentes o por especies adsorbidas en metanol/glicerol que desfavorecieron los pasos de oxidación posteriores. Los materiales con la mejor estabilidad después de 500 ciclos retuvieron la corriente inicial en un 75, 97, 87 y 84 % para PdPt/C, PdRu, PdMn₂O₃/C y PdFe₂O₃/C, respectivamente

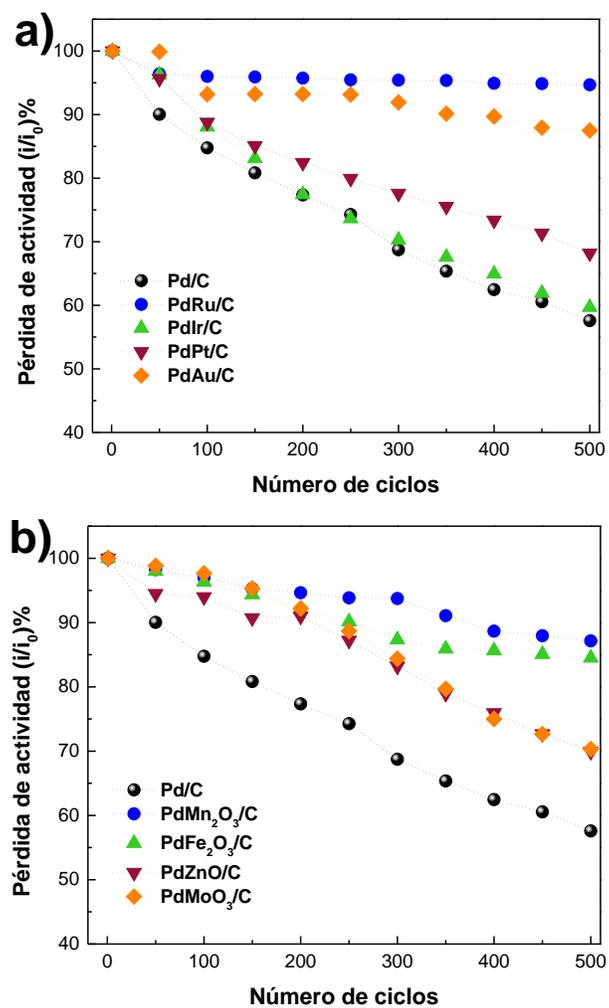


Figura 46. Ensayos de estabilidad para la electro-oxidación de glicerol crudo a 0.5 M en KOH 1 M a 50 °C para a) PdM/C y b) PdMO_x/C.

4.4.7. Evaluación del efecto electrocatalítico de impurezas del glicerol crudo.

Como se mencionó, el metanol es un elemento electroactivo presente en el glicerol crudo que puede participar en la reacción. En consecuencia, su electro-oxidación fue estudiada con el objetivo de analizar el impacto de la relación volumétrica entre glicerol y metanol para una mejor interpretación de la competencia de adsorción que podría estar ocurriendo durante la REOG-crudo. Todos los nanomateriales mostraron actividad para la electro-oxidación de metanol, y la tendencia en términos de densidad de corriente para Pd/C y los bimetalicos nobles (**Figura 47**) fue de: PdPt/C (92.31 mA mg^{-1}) > Pd/C (36.03 mA mg^{-1}) > PdAu/C (31.59 mA mg^{-1}) > PdRu/C (30.80 mA mg^{-1}) > PdIr (17.13 mA mg^{-1}). Mientras que para los bimetalicos no nobles mostraron una actividad menor hacia metanol (**Figura 48**): Pd/C (36.03 mA mg^{-1}) > PdZnO/C (32.37 mA mg^{-1}) > PdFe₂O₃/C (31.86 mA mg^{-1}) > PdMn₂O₃/C (16.95 mA mg^{-1}) > PdMoO₃/C (12.88 mA mg^{-1}).

Con respecto a los potenciales de inicio, los nanomateriales presentaban un valor más positivo hacia la reacción de electro-oxidación de metanol que el glicerol, lo que indica que la oxidación del glicerol (presentada en el glicerol crudo) se produce primero [10,21,22]. La composición del glicerol crudo empleada en el presente trabajo tiene una relación 95:5 glicerol a metanol. Por lo tanto, simulando un glicerol crudo se evaluó en glicerol a proporciones volumétricas de metanol de 95:5, 90:10 y 85:15. En este sentido, el Pd/C mostró la densidad de corriente más alta ($101.16 \text{ mA mg}^{-1}$) en una proporción de 95:5, mientras que la $j_{\text{máx}}$ disminuyó con el aumento del contenido de metanol. Este comportamiento está recientemente relacionado con la competencia de sitios activos para quimiosorber estas especies (metanol y glicerol) [10,21,22]. Por otro lado, los nanomateriales bimetalicos presentaron densidades de corriente máximas en una proporción de 85:15, mientras que PdZnO/C y PdMoO₃/C presentaron la $j_{\text{máx}}$ en una relación de glicerol/metanol de 90:10, lo que sugiere que en todos los materiales ambas reacciones pueden estar ocurriendo sinérgicamente, y la presencia de metanol en el glicerol crudo podría no ser un factor limitante durante su electro-oxidación.

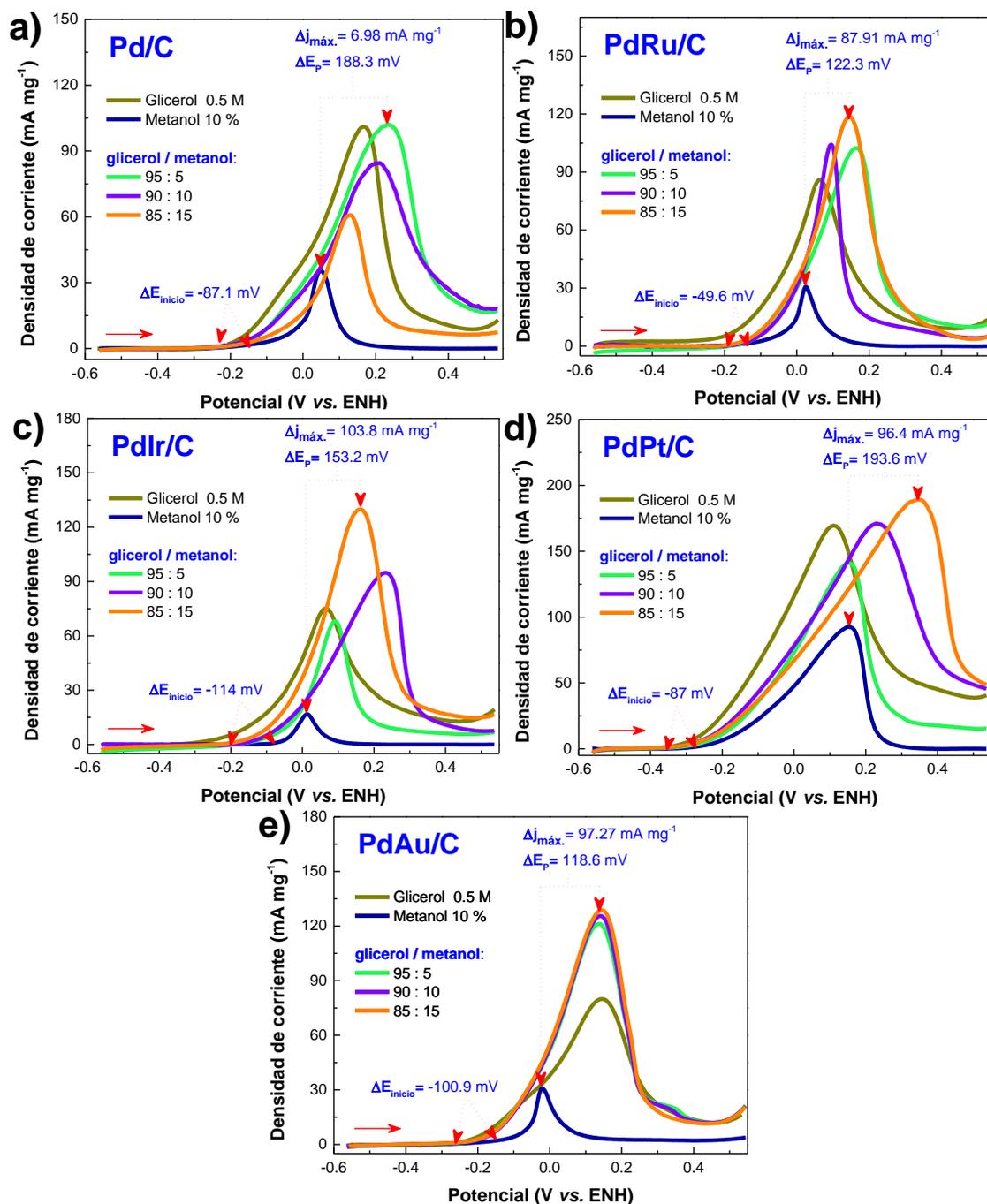


Figura 47. Exploraciones de potencial positivo obtenidas durante la electro-oxidación del metanol y las soluciones simuladas de glicerol crudo en medio alcalino para a) Pd/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C, d) PdPt/C y e) PdAu/C. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹.

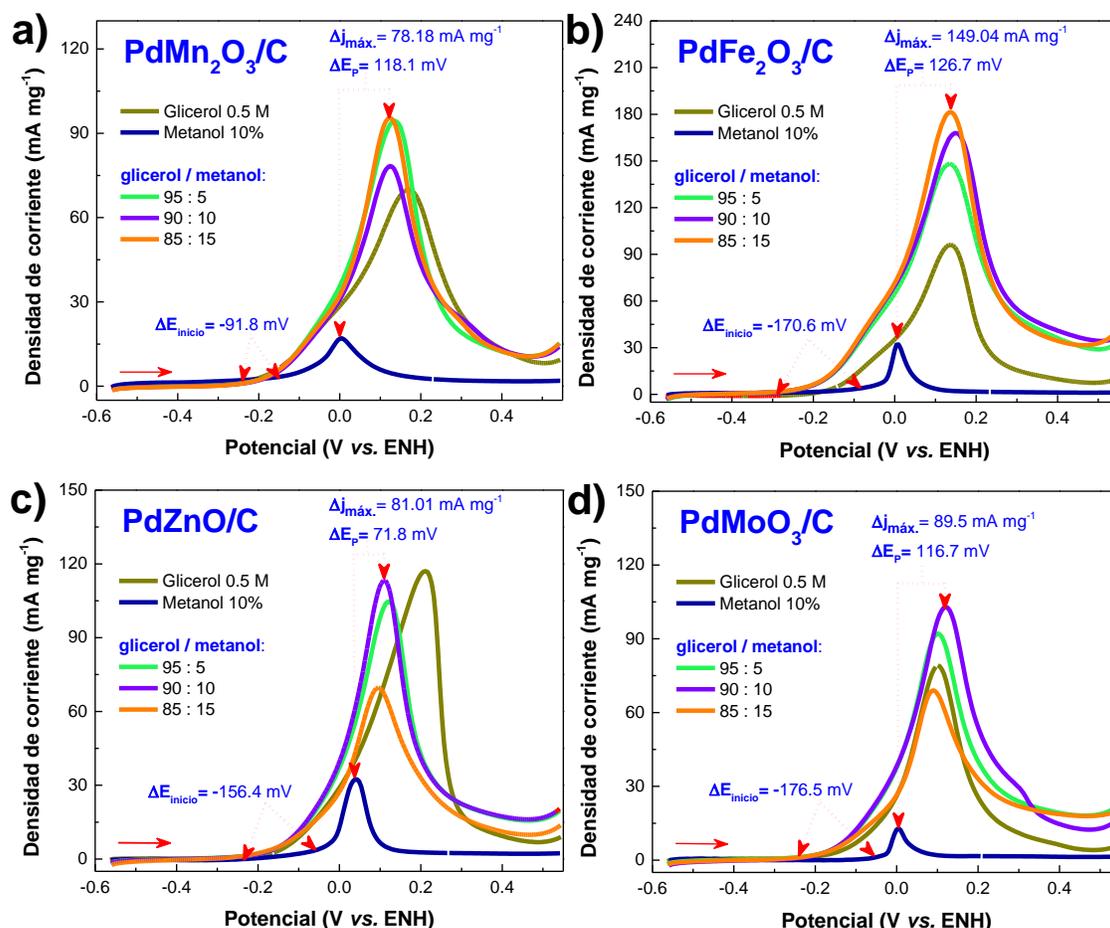


Figura 48. Exploraciones de potencial positivo obtenidas durante la electro-oxidación del metanol y las soluciones simuladas de glicerol crudo en medio alcalino para a) PdMn₂O₃/C, b) PdFe₂O₃/C, c) PdZnO/C y d) PdMoO₃/C.

En consecuencia, la mayor densidad de corriente obtenida en la simulación del glicerol crudo en contraste con el glicerol crudo (**Figura 49**) podría estar relacionado con la presencia de tensioactivos como componente residual de la producción de biodiesel. Además, las pruebas de temperatura (**Figuras 40 y 39**) demostraron que la REOG-crudo se puede mejorar con el aumento de la temperatura de funcionamiento, y esta mejora puede atribuirse parcialmente a una mejor disolución de tensioactivos en medio alcalino a 50 °C.

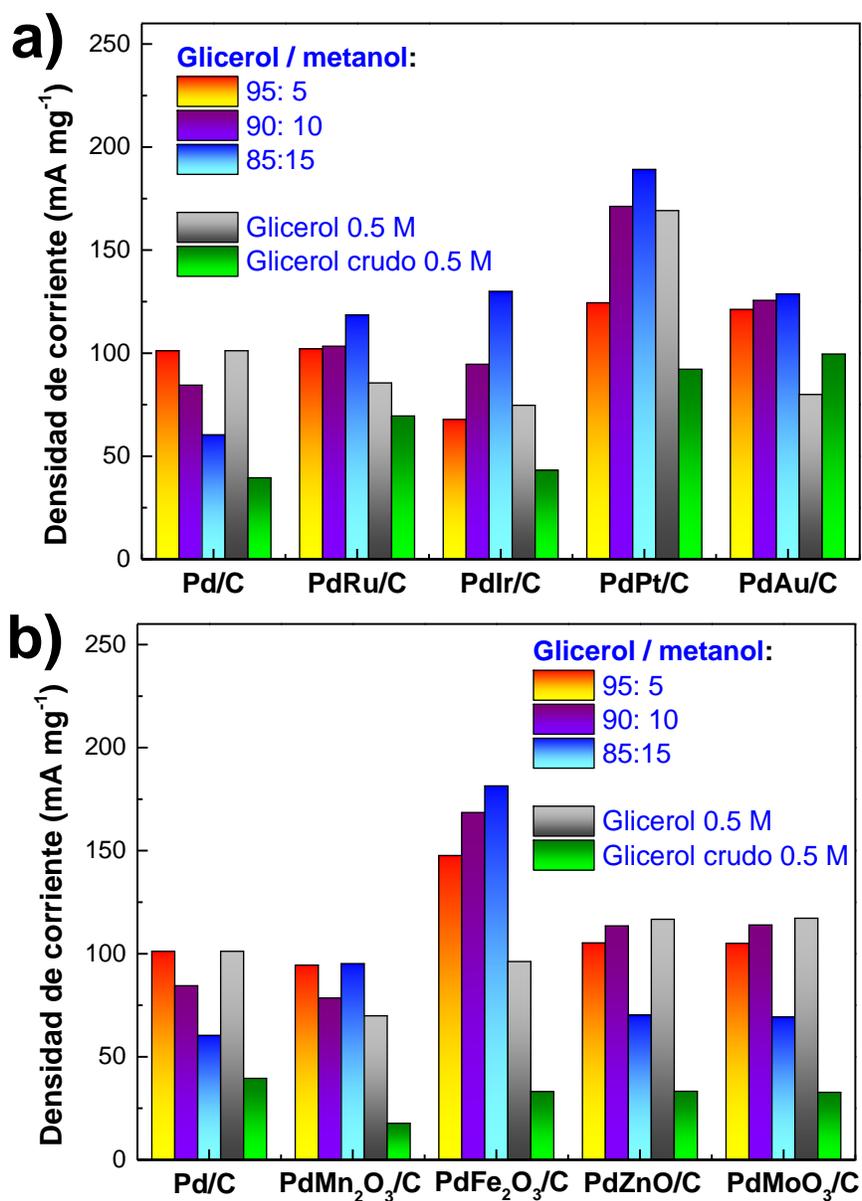


Figura 49. Comparación de actividad entre el glicerol crudo simulado, el glicerol de grado analítico y el glicerol crudo para a) Pd-M/C y b) PdMO_x/C.

4.4.8. Evaluación del efecto electrocatalítico del principal intermediario de reacción.

Está establecido que Pd tiende a formar gliceraldehído durante la reacción de electro-oxidación de glicerol [159,160]. Sin embargo, la formación de aldehídos podría bloquear sitios activos disminuyendo la actividad para aplicaciones a largo plazo. Por lo tanto, se realizaron experimentos electroquímicos en tres condiciones con el objetivo de determinar el efecto del gliceraldehído como posible subproducto formado: 1) la prueba de control oxidando glicerol 0.5 M sin gliceraldehído, 2) evaluación de la electro-oxidación de gliceraldehído 0.01 M sin glicerol y 3) evaluación de la actividad en la mezcla glicerol 0.5 M + gliceraldehído 0.01 M en KOH 1 M (**Figura 50**), se eligieron los nanomateriales PdMO_x/C (MO_x: Mn₂O₃, Fe₂O₃, ZnO y MoO₃) debido a que estos son los materiales de objeto de estudio para el presente trabajo. En este sentido, para el caso de la electro-oxidación de gliceraldehído, todos los materiales mostraron actividad para esta molécula, Pd/C, PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C mostraron $j_{\text{máx}}$ de 12.13, 22.94, 35.56, 22.59 y 16.24 mA mg⁻¹, respectivamente. Mientras que en el caso de la mezcla glicerol/gliceraldehído, los materiales PdMn₂O₃/C y PdFe₂O₃/C presentaron un efecto sinérgico, lo que resultó una mejora en la actividad, con incrementos de 58.77 y 138.6 mA mg⁻¹ por encima del gliceraldehído, esto se podría asociar al %O_v presentes en los materiales que rondan entre 75 y 81%, las O_v podrían ayudar a desorber el gliceraldehído que bloquea los sitios activos del catalizador para volver a quimisorber glicerol. Sin embargo, Pd/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C disminuyó la $j_{\text{máx}}$ en la mezcla, esto se puede asociar a una posible competencia entre la oxidación del alcohol y la adsorción de aldehído, formando CO_{ads} que están bloqueando los sitios activos y, por lo tanto, disminuyendo la densidad de corriente [161].

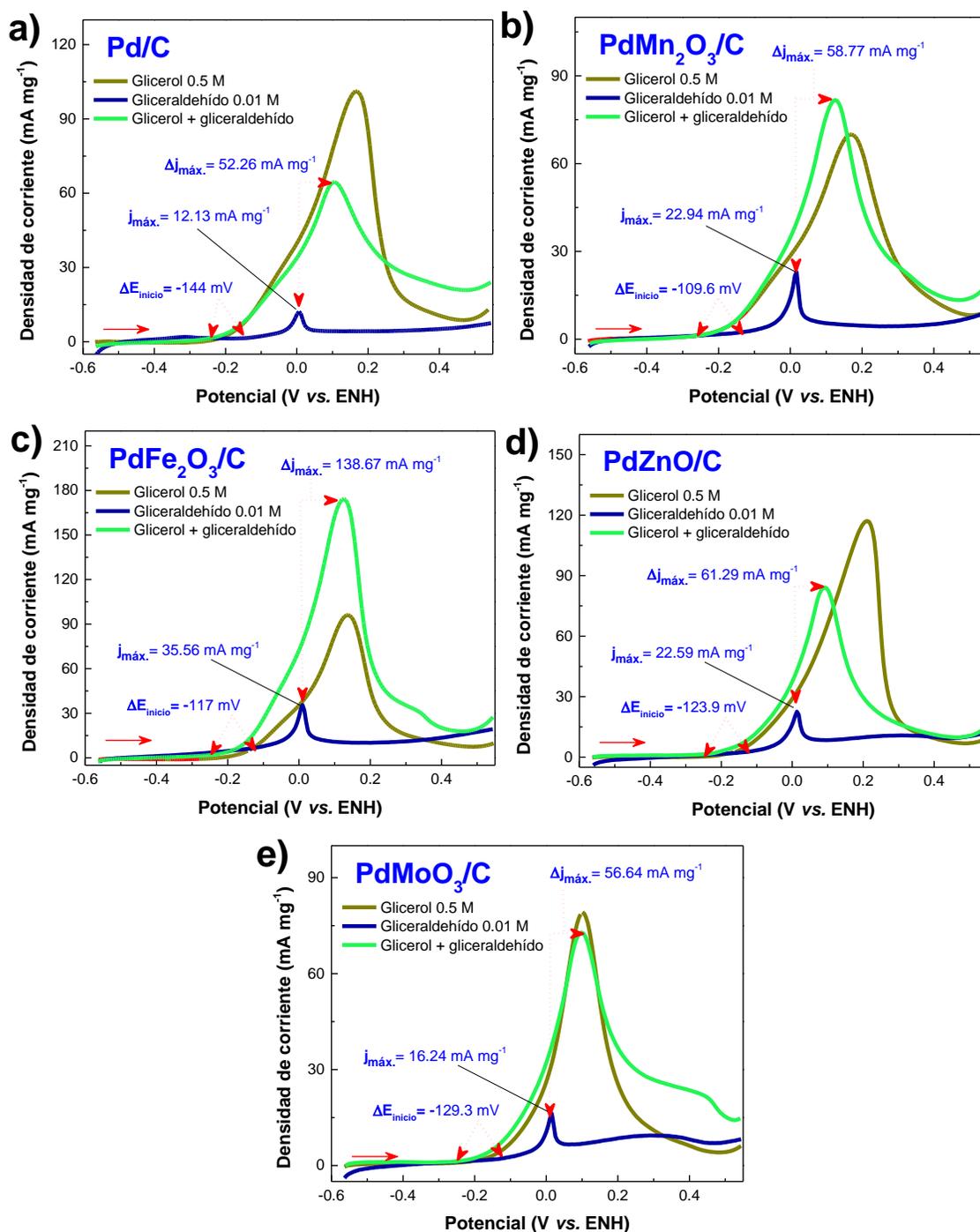


Figura 50. Evaluación de la actividad electrocatalítica para la electro-oxidación de glicerol 0.5 M, gliceraldehído 0.01 M y glicerol 0.5M + gliceraldehído 0.01 M en KOH 1 M para a) Pd, b) PdMn₂O₃/C, c) PdFe₂O₃/C, d) PdZnO/C y e) PdMoO₃/C. Velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹.

Tabla 5. Resumen de los parámetros de actividad de Pd/C, PdM/C y PdMO_x/C a través de la electro-oxidación de glicerol puro y crudo.

Material	Condiciones	Glicerol puro		Glicerol crudo	
		E _{Inicio} / V vs. ENH	J _{máx} / mA mg ⁻¹	E _{Inicio} / V vs. ENH	J _{máx} / mA mg ⁻¹
Pd/C	1 M de combustible y 1 M KOH	-0.25	101.16	-0.2	61.7
Pd/C comercial		-0.3	163.34	-0.28	59.66
PdRu/C		-0.28	119.92	-0.24	112.56
PdIr/C		-0.32	109.34	-0.24	81.83
PdPt/C		-0.36	200.16	-0.37	172.29
PdAu/C		-0.33	112.9	-0.3	140.1
PdMn ₂ O ₃ /C		-0.23	86.76	-0.25	89.18
PdFe ₂ O ₃ /C		-0.24	109.21	-0.2	135.1
PdZnO/C		-0.24	105.16	-0.21	96.68
PdMoO ₃ /C		-0.21	85.99	-0.16	103.56
Material	Condiciones	Glicerol crudo			
		E _{Inicio} /V vs. ENH	J _{máx} /mA mg ⁻¹		
Pd/C	0.5 M de combustible y 1.5 M KOH	-0.23	26.19		
PdRu/C		-0.21	33.77		
PdIr/C		-0.21	32.44		
PdPt/C		-0.32	51.78		
PdAu/C		-0.24	167.49		
PdMn ₂ O ₃ /C		-0.25	135.1		
PdFe ₂ O ₃ /C		-0.28	197.66		
PdZnO/C		-0.24	120.26		
PdMoO ₃ /C		-0.21	109.67		
Material	Condiciones	Glicerol crudo			
		E _{Inicio} /V vs. ENH	J _{máx} /mA mg ⁻¹		
Pd/C	0.5 M de combustible y 1 M KOH a 50 °C	-0.197	103.31		
PdRu/C		-0.22	175.56		
PdIr/C		-0.14	145.33		
PdPt/C		-0.30	243.53		
PdAu/C		-0.27	216.87		
PdMn ₂ O ₃ /C		-0.31	219.5		
PdFe ₂ O ₃ /C		-0.26	254.55		
PdZnO/C		-0.29	166.5		
PdMoO ₃ /C		-0.3	122.65		

Conclusiones

3. Conclusiones

El creciente interés en los biocombustibles como el biodiesel ha resultado en un aumento del glicerol crudo, por lo que la valorización electroquímica de este desecho es una alternativa prometedora. Para ello se obtuvieron nanomateriales bimetalicos de PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C con defectos superficiales tipo vacancias de oxígeno, esto fue gracias al ajuste de los tiempos de reacción durante la síntesis verde de los electrocatalizadores utilizando el líquido iónico formiato de 2-hidroxiethylamonio. Los análisis por XPS y los resultados electroquímicos indicaron que el porcentaje de O_v ($81.78 \pm 4.7 \% O_v$) tiene un impacto directo en la actividad hacia la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo. Además, la caracterización fisicoquímica reveló que todos los nanomateriales tenían una similitud en el tamaño de cristalito (~ 6.7 nm), el tamaño de promedio de partícula (~ 6.9 nm), la relación metal-soporte (~ 20 P/P%) y la composición de masa de Pd en los nanomateriales bimetalicos (~20 P/P%), para descartar los efectos superficiales. Por otro lado, los análisis por XPS demostraron que los materiales de referencia se pueden obtener principalmente en su forma cero-valente. Asimismo, la incorporación de átomos Ru, Pt y Au en los átomos Pd promovió cambios en los niveles principales de energía asociados a las modificaciones electrónicas probablemente por los cambios en el centro de la banda-*d*.

De esta manera, los nanomateriales PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C, PdMoO₃/C y PdAu/C presentaron un aumento en la densidad de corriente máxima de aproximadamente 4%, 24%, 21% y 25%, respectivamente, al emplear el glicerol crudo en comparación con el glicerol de grado analítico. Este resultado era inesperado puesto que los pocos materiales divulgados para el glicerol crudo exhibieron densidades de corriente menores a las obtenidas para el glicerol de grado analítico debido al envenenamiento de sitios activos. Por lo que, la mejora en la actividad puede relacionarse a la presencia de óxidos metálicos con deficiencias de oxígeno, que pueden facilitar la transferencia de carga disminuyendo las barreras energéticas para la REOG-crudo, así como a las modificaciones electrónicas proporcionadas

por la incorporación de un segundo metal como el Au al Pd, causando un posible desplazamiento en el centro de banda-*d*. En este sentido, el PdPt/C y PdAu/C presentaron los menores potenciales de inicio, por lo que requieren menos energía para iniciar la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo; mientras que, en los materiales con óxidos metálicos los E_{inicio} de la REOG-crudo no se desplazaron a potenciales más positivos comparados con los obtenidos en la REOG. Además, los potenciales de pico obtenidos a 0.5 M de glicerol crudo en KOH 1M (**Figura 38e**) fueron menores para los nanomateriales con óxidos metálicos en comparación con el Pd/C, esto podría deberse a que las O_v mejoran la actividad ayudando a liberar los sitios activos del catalizador.

Conjuntamente, los nanomateriales bimetalicos con O_v tuvieron una mejora en la densidad de corriente máxima al emplear una concentración de 1.5M de KOH y 0.5M de glicerol crudo, mientras que en los bimetalicos nobles la $j_{\text{máx}}$ se encontró con 1M de KOH y 0.5M de glicerol crudo. De este modo, el PdFe₂O₃/C presento una $j_{\text{máx}}$ de 197.66 mA mg⁻¹ siendo hasta 1.2 y 2.5 veces superior a las obtenidas por PdAu/C y PdPt/C, este incremento también se encontró en las pruebas de temperatura. Esto podría asociarse a que las especies oxigenadas con O_v pueden quimisorber más especies OH⁻, para después facilitar la adsorción de combustible y ayudar en la ruptura del glicerol en productos de cadenas más cortas.

De acuerdo con las pruebas de temperatura y la espectroscopia de impedancia electroquímica, los materiales PdRu/C, PdIr/C, PdPt/C, PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C, PdZnO/C y PdMoO₃/C presentaron una disminución o valores similares en las energías de activación con respecto al Pd/C para la REOG-crudo y una caída de la resistencia a la transferencia de carga. Lo que resultó en una mejora en la actividad, disminuyendo los potenciales de inicio, requiriendo menos energía para llevar a cabo la oxidación del glicerol, resultando en mayores densidades de corriente. Por otro lado, para confirmar el efecto de las deficiencias de oxígeno en el material PdFe₂O₃/C, se prepararon materiales modificando el % O_v , lo que resultó en una correlación entre la cantidad de % O_v y la densidad de corriente, siendo el material con 75% de O_v el que presentó la mayor $j_{\text{máx}}$.

Sin embargo, el Pd/C y Pd/C comercial presentaron una excelente actividad para la reacción de electro-oxidación de glicerol y metanol, por lo tanto, se concluyó que su pérdida de actividad podría estar relacionada con una competencia de los sitios activos para quimisorber las moléculas de metanol o glicerol, mostrando un efecto negativo sobre la actividad de la electro-oxidación de glicerol crudo. De este modo, el análisis de las soluciones simuladas de glicerol crudo (glicerol/metanol) reveló que la mejora de la actividad del PdFe₂O₃/C, PdMn₂O₃/C, PdPt/C y PdAu/C puede estar relacionada con un efecto sinérgico entre las moléculas de metanol y glicerol (presentes en el glicerol crudo), evitando una competencia de adsorción/oxidación, y esto podría ser la razón por la que estos materiales mostraron la actividad más alta. Mientras que las pruebas de del primer subproducto demostró que los materiales PdFe₂O₃/C y PdMn₂O₃/C tienen la capacidad de desorber los subproductos de reacción para tener sitios activos disponibles mejorando así la actividad y estabilidad. Finalmente, los materiales con la mejor estabilidad después de 500 ciclos fueron PdRu/C (97%), PdMn₂O₃/C (87%) y PdFe₂O₃/C (84%) manteniendo su corriente inicial después de 500 ciclos. Entonces, el uso de Ru, Mn₂O₃ y Fe₂O₃ como co-catalizadores permitió mantener la estabilidad después del ciclo electroquímico. Por lo tanto, la siguiente investigación debe abordarse en seguir la ruta de oxidación para determinar los subproductos de valor agregado y su aplicación en celdas de combustible para su valorización electroquímica en el área de conversión de energía.

4. Referencias

- [1] M.S.E. Houache, K. Hughes, E.A. Baranova, Study on catalyst selection for electrochemical valorization of glycerol, *Sustain. Energy Fuels*. 3 (2019) 1892–1915. <https://doi.org/10.1039/c9se00108e>.
- [2] I. Lozada, J. Islas, G. Grande, Environmental and economic feasibility of palm oil biodiesel in the Mexican transportation sector, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 486–492. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.06.034>.
- [3] T.M.I. Mahlia, Z.A.H.S. Syazmi, M. Mofijur, A.E.P. Abas, M.R. Bilad, H.C. Ong, A.S. Silitonga, Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 118 (2020) 109526. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109526>.
- [4] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, K. Rajaei, S. Tarighi, Oxidation of bio-renewable glycerol to value-added chemicals through catalytic and electro-chemical processes, *Appl. Energy*. 230 (2018) 1347–1379. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.006>.
- [5] REGLAMENTO DE LA LEY DE PROMOCIÓN Y DESARROLLO DE LOS BIOENERGÉTICOS, (2009). <http://www.ordenjuridico.gob.mx/Documentos/Federal/html/wo88439.html>.
- [6] L. Lin, Z. Cunshan, S. Vittayapadung, S. Xiangqian, D. Mingdong, Opportunities and challenges for biodiesel fuel, *Appl. Energy*. 88 (2011) 1020–1031. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.029>.
- [7] L. Enrique, Palma de aceite mexicana, *Planeación Agrícola Nac.* 2017-2030. 1 (2017) 1–14. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/257081/Potencial-Palma_de_Aceite.pdf.
- [8] V.B. Veljković, M.O. Biberdžić, I.B. Banković-Ilić, I.G. Djalović, M.B. Tasić, Z.B. Nježić, O.S. Stamenković, Biodiesel production from corn oil: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 91 (2018) 531–548. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.024>.
- [9] M. Ayoub, A.Z. Abdullah, Critical review on the current scenario and

- significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 2671–2686. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.054>.
- [10] I. Velázquez-Hernández, E. Zamudio, F.J. Rodríguez-Valadez, N.A. García-Gómez, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, Electrochemical valorization of crude glycerol in alkaline medium for energy conversion using Pd, Au and PdAu nanomaterials, *Fuel*. 262 (2019) 116556. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116556>.
- [11] C. Coutanceau, S. Baranton, R.S.B. Kouamé, Selective electrooxidation of glycerol into value-added chemicals: A short overview, *Front. Chem.* 7 (2019) 1–15. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00100>.
- [12] E. Antolini, Glycerol electro-oxidation in alkaline media and Alkaline direct glycerol fuel cells, *Catalysts*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9120980>.
- [13] S.A.N.M. Rahim, C.S. Lee, F. Abnisa, M.K. Aroua, W.A.W. Daud, P. Cognet, Y. Pérès, A review of recent developments on kinetics parameters for glycerol electrochemical conversion – A by-product of biodiesel, *Sci. Total Environ.* 705 (2020) 135137. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135137>.
- [14] M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau, Electrochemical valorisation of glycerol, *ChemSusChem*. 5 (2012) 2106–2124. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200335>.
- [15] F. Vigier, S. Rousseau, C. Coutanceau, J.M. Leger, C. Lamy, Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell, *Top. Catal.* 40 (2006) 111–121. <https://doi.org/10.1007/s11244-006-0113-7>.
- [16] M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau, Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration, *Appl. Catal. B Environ.* 93 (2010) 354–362. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.10.008>.
- [17] J. Kaur, A.K. Sarma, M.K. Jha, P. Gera, Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues, *Biotechnol. Reports*. 27 (2020) e00487. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00487>.

- [18] Z. Zhang, L. Xin, J. Qi, D.J. Chadderdon, W. Li, Supported Pt, Pd and Au nanoparticle anode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells with glycerol and crude glycerol fuels, *Appl. Catal. B Environ.* 136–137 (2013) 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.045>.
- [19] J. Maya-Cornejo, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, L. Álvarez-Contreras, F.J. Rodríguez Valadez, M.P. Gurrola, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, Electrooxidation of crude glycerol as waste from biodiesel in a nanofluidic fuel cell using Cu@Pd/C and Cu@Pt/C, *Fuel.* 183 (2016) 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.075>.
- [20] Z. Zhang, H. He, L. Xin, D. Chadderdon, J. Qi, W. Li, C. Liang, K. Sun, F. Wang, Y. Qiu, Surface dealloyed PtCo nanoparticles supported on carbon nanotube: facile synthesis and promising application for anion exchange membrane direct crude glycerol fuel cell, *Green Chem.* 15 (2013) 1133. <https://doi.org/10.1039/c3gc36955b>.
- [21] I. Velázquez-Hernández, M. Estévez, H. Vergara-Castañeda, M. Guerra-Balcázar, L. Álvarez-Contreras, G. Luna-Bárceñas, C. Pérez, N. Arjona, H. Pool, Synthesis and application of biogenic gold nanomaterials with {1 0 0} facets for crude glycerol electro-oxidation, *Fuel.* 279 (2020) 118505. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118505>.
- [22] I. Velázquez-Hernández, A. Álvarez-López, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, Electrocatalytic oxidation of crude glycerol from the biodiesel production on Pd-M (M = Ir, Ru or Pt) sub-10 nm nanomaterials, *Appl. Surf. Sci.* 545 (2021) 149055. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149055>.
- [23] Z. Zhang, L. Xin, W. Li, Supported gold nanoparticles as anode catalyst for anion-exchange membrane-direct glycerol fuel cell (AEM-DGFC), *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 9393–9401. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.019>.
- [24] R. Kashfi-Sadabad, S. Yazdani, T.D. Huan, Z. Cai, M.T. Pettes, Role of Oxygen Vacancy Defects in the Electrocatalytic Activity of Substoichiometric Molybdenum Oxide, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 18212–18222.

- <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03536>.
- [25] H. Zhou, Y. Shi, Q. Dong, J. Lin, A. Wang, T. Ma, Surface oxygen vacancy-dependent electrocatalytic activity of W₁₈O₄₉ nanowires, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 20100–20106. <https://doi.org/10.1021/jp504368v>.
- [26] L. Zhuang, L. Ge, Y. Yang, M. Li, Y. Jia, X. Yao, Z. Zhu, Ultrathin Iron-Cobalt Oxide Nanosheets with Abundant Oxygen Vacancies for the Oxygen Evolution Reaction, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1606793. <https://doi.org/10.1002/adma.201606793>.
- [27] T.Y. Ma, Y. Zheng, S. Dai, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Mesoporous MnCo₂O₄ with abundant oxygen vacancy defects as high-performance oxygen reduction catalysts, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 8676–8682. <https://doi.org/10.1039/c4ta01672f>.
- [28] W. Xu, F. Lyu, Y. Bai, A. Gao, J. Feng, Z. Cai, Y. Yin, Porous cobalt oxide nanoplates enriched with oxygen vacancies for oxygen evolution reaction, *Nano Energy*. 43 (2018) 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.022>.
- [29] D. Guo, S. Dou, X. Li, J. Xu, S. Wang, L. Lai, H.K. Liu, J. Ma, S.X. Dou, Hierarchical MnO₂/rGO hybrid nanosheets as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 5260–5268. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.070>.
- [30] Z. Li, B. Li, J. Chen, Q. Pang, P. Shen, Spinel NiCo₂O₄ 3-D nanoflowers supported on graphene nanosheets as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 16120–16131. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.219>.
- [31] C. Busacca, S.C. Zignani, A. Di Blasi, O. Di Blasi, M. Lo Faro, V. Antonucci, A.S. Aricò, Electrospun NiMn₂O₄ and NiCo₂O₄ spinel oxides supported on carbon nanofibers as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in an anion exchange membrane-based electrolysis cell, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 20987–20996. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.214>.
- [32] L.K. Wu, J. Xia, H.Z. Cao, Y.P. Tang, G.Y. Hou, G.Q. Zheng, Highly active and durable cauliflower-like NiCo₂O₄ film for oxygen evolution with

- electrodeposited SiO₂ as template, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 10813–10825. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.076>.
- [33] F. Wu, B. Feng, W. Li, H. Liu, Y. Mei, W. Hu, Efficient oxygen reduction electrocatalysis on Mn₃O₄ nanoparticles decorated N-doped carbon with hierarchical porosity and abundant active sites, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 26387–26395. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.139>.
- [34] K. Selvakumar, S.M. Senthil Kumar, R. Thangamuthu, G. Kruthika, P. Murugan, Development of shape-engineered α -MnO₂ materials as bi-functional catalysts for oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction in alkaline medium, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 21024–21036. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.088>.
- [35] A. Eshghi, E. Sadati Behbahani, M. Kheirmand, M. Ghaedi, Pd, Pd–Ni and Pd–Ni–Fe nanoparticles anchored on MnO₂/Vulcan as efficient ethanol electro-oxidation anode catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 28194–28205. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.236>.
- [36] Y. Zhao, L. Zhan, J. Tian, S. Nie, Z. Ning, MnO₂ modified multi-walled carbon nanotubes supported Pd nanoparticles for methanol electro-oxidation in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 10522–10526. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.048>.
- [37] T. Şener, U.B. Demirci, F. Gül, A. Ata, Pd-MnO₂-Fe₂O₃/C as electrocatalyst for the formic acid electrooxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 6920–6926. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.145>.
- [38] A. De, J. Datta, I. Haldar, M. Biswas, Catalytic Intervention of MoO₃ toward Ethanol Oxidation on PtPd Nanoparticles Decorated MoO₃-Polypyrrole Composite Support, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 28574–28584. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07455>.
- [39] O. Ambriz-Peláez, S. Durón, A. Olivas, R. Valdez, L.G. Arriaga, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, Effect of molybdenum content on the morphology and electronic characteristics of Pd–MoO nanomaterials and activity evaluation for ethylene glycol electro-oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 498 (2019) 143842. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143842>.

- [40] J.E. Solis-Tobías, J.A. Díaz-Guillén, P.C. Meléndez-González, N.M. Sánchez-Padilla, R. Pérez-Hernández, I.L. Alonso-Lemus, F.J. Rodríguez-Varela, Enhanced catalytic activity of supported nanostructured Pd for the oxidation of organic molecules using Γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ as co-electrocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 30301–30309. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.112>.
- [41] R. Kannan, A.R. Kim, J.S. Kim, D.J. Yoo, 3D graphene-mixed metal oxide-supported carbon[palladium] quantum dot nanoarchitectures – A facile bifunctional electrocatalyst for direct ethylene glycol fuel cells and oxygen evolution reactions, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 18033–18043. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.179>.
- [42] M.A. Matin, A. Kumar, R.R. Bhosale, M.A.H. Saleh Saad, F.A. Almomani, M.J. Al-Marri, PdZn nanoparticle electrocatalysts synthesized by solution combustion for methanol oxidation reaction in an alkaline medium, *RSC Adv*. 7 (2017) 42709–42717. <https://doi.org/10.1039/c7ra07013f>.
- [43] I. Velázquez-Hernández, V. Lair, M. Cassir, L.G. Arriaga, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, Ethanol electro-oxidation and spectroelectrochemical analysis of highly active sub<10 nm PdFe₂O₃, PdPt and PdAu bimetallic nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 9758–9772. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.005>.
- [44] S. Baranton, C. Coutanceau, Nickel cobalt hydroxide nanoflakes as catalysts for the hydrogen evolution reaction, *Appl. Catal. B Environ*. 136–137 (2013) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.051>.
- [45] J.F. Gomes, G. Tremiliosi-Filho, Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media, *Electrocatalysis*. 2 (2011) 96–105. <https://doi.org/10.1007/s12678-011-0039-0>.
- [46] B.C. Ong, S.K. Kamarudin, S. Basri, Direct liquid fuel cells: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 10142–10157. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.117>.
- [47] J.F. Gomes, A.C. Garcia, L.H.S. Gasparotto, N.E. de Souza, E.B. Ferreira, C.

- Pires, G. Tremiliosi-Filho, Influence of silver on the glycerol electro-oxidation over AuAg/C catalysts in alkaline medium: a cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy study, *Electrochim. Acta.* 144 (2014) 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.035>.
- [48] G. Dodekatos, S. Schünemann, H. Tüysüz, Recent Advances in Thermo-, Photo-, and Electrocatalytic Glycerol Oxidation, *ACS Catal.* 8 (2018) 6301–6333. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01317>.
- [49] N. Arjona, S. Rivas, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, E. Kjeang, L.G. Arriaga, Glycerol electro-oxidation in alkaline media using Pt and Pd catalysts electrodeposited on three-dimensional porous carbon electrodes, *New J. Chem.* 41 (2017) 1854–1863. <https://doi.org/10.1039/c6nj03739a>.
- [50] E. Antolini, E.R. Gonzalez, Alkaline direct alcohol fuel cells, *J. Power Sources.* 195 (2010) 3431–3450. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.145>.
- [51] Z.W. She, J. Kibsgaard, C.F. Dickens, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design, *Science* (80-.). 355 (2017). <https://doi.org/10.1126/science.aad4998>.
- [52] E.A. Monyoncho, T.K. Woo, E.A. Baranova, Ethanol electrooxidation reaction in alkaline media for direct ethanol fuel cells, in: *SPR Electrochem.*, The Royal Society of Chemistry, 2019: pp. 1–57. <https://doi.org/10.1039/9781788013895-00001>.
- [53] A.S. Bandarenka, M.T.M. Koper, Structural and electronic effects in heterogeneous electrocatalysis: Toward a rational design of electrocatalysts, *J. Catal.* 308 (2013) 11–24. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.006>.
- [54] Z. Yin, L. Lin, D. Ma, Construction of Pd-based nanocatalysts for fuel cells: Opportunities and challenges, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 4116–4128. <https://doi.org/10.1039/c4cy00760c>.
- [55] C.A. López-Rico, J. Galindo-De-La-Rosa, E. Ortiz-Ortega, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García, M. Guerra-Balcázar, L.G. Arriaga, N. Arjona, High performance of ethanol co-laminar flow fuel cells based on acrylic, paper

- and Pd-NiO as anodic catalyst, *Electrochim. Acta.* 207 (2016) 164–176. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.002>.
- [56] Y.H. Chung, S.J. Kim, D.Y. Chung, H.Y. Park, Y.E. Sung, S.J. Yoo, J.H. Jang, Third-body effects of native surfactants on Pt nanoparticle electrocatalysts in proton exchange fuel cells, *Chem. Commun.* 51 (2015) 2968–2971. <https://doi.org/10.1039/c4cc09019e>.
- [57] L.J. Torres-Pacheco, L. Álvarez-Contreras, V. Lair, M. Cassir, J. Ledesma-García, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, Electrocatalytic evaluation of sorbitol oxidation as a promising fuel in energy conversion using Au/C, Pd/C and Au–Pd/C synthesized through ionic liquids, *Fuel.* 250 (2019) 103–116. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.149>.
- [58] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, Ö. Hortaçsu, A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications, *J. Supercrit. Fluids.* 43 (2007) 150–180. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.05.013>.
- [59] X. Duan, J. Ma, J. Lian, W. Zheng, The art of using ionic liquids in the synthesis of inorganic nanomaterials, *CrystEngComm.* 16 (2014) 2550–2559. <https://doi.org/10.1039/c3ce41203b>.
- [60] Z. Li, Z. Jia, Y. Luan, T. Mu, Ionic liquids for synthesis of inorganic nanomaterials, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 12 (2008) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.01.002>.
- [61] M. Zhen, J. Yu, S. Dai, Preparation of inorganic materials using ionic liquids, *Adv. Mater.* 22 (2010) 261–285. <https://doi.org/10.1002/adma.200900603>.
- [62] A. Marchionni, M. Bevilacqua, C. Bianchini, Y.X. Chen, J. Filippi, P. Fornasiero, A. Lavacchi, H. Miller, L. Wang, F. Vizza, Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol on Pd-(Ni-Zn)/C anodes in direct alcohol fuel cells, *ChemSusChem.* 6 (2013) 518–528. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200866>.
- [63] A.J. Medford, A. Vojvodic, J.S. Hummelshøj, J. Voss, F. Abild-pedersen, F. Studt, T. Bligaard, A. Nilsson, J.K. Nørskov, From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis, *J. Catal.* 328 (2015) 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.033>.
- [64] C. Xie, D. Yan, W. Chen, Y. Zou, R. Chen, S. Zang, Y. Wang, X. Yao, S. Wang,

- Insight into the design of defect electrocatalysts: From electronic structure to adsorption energy, *Mater. Today.* 31 (2019) 47–68. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.05.021>.
- [65] B. Hammer, J.K. Norskov, Theoretical Surface Science and Catalysis — Calculations and Concepts, *Adv. Catal.* 45 (2000) 71–129. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)45013-4](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4).
- [66] E. Antolini, Palladium in fuel cell catalysis, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 915. <https://doi.org/10.1039/b820837a>.
- [67] P. Lertthahan, S. Yongprapat, A. Therdthianwong, S. Therdthianwong, Pt-modified Au/C catalysts for direct glycerol electro-oxidation in an alkaline medium, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 9202–9209. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.120>.
- [68] H. Mao, T. Huang, A. Yu, Surface noble metal modified PdM/C (M = Ru, Pt, Au) as anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *J. Alloys Compd.* 676 (2016) 390–396. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.200>.
- [69] Y. Yang, S. Yu, L. Gao, X. Wang, S. Yan, The properties of PdRu /C with respect to the electro-oxidation of methanol and ethanol, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 1270–1282. <https://doi.org/10.20964/2019.02.50>.
- [70] A.O. Neto, S.G. da Silva, G.S. Buzzo, R.F.B. de Souza, M.H.M.T. Assumpção, E. V. Spinacé, J.C.M. Silva, Ethanol electrooxidation on PdIr/C electrocatalysts in alkaline media: electrochemical and fuel cell studies, *Ionics (Kiel).* 21 (2015) 487–495. <https://doi.org/10.1007/s11581-014-1201-5>.
- [71] A.C. Garcia, C. Morais, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, G. Tremiliosi-Filho, Unexpected Activity for Glycerol Electro-Oxidation of Nanostructured Pd–Pt and Pd–Pt–Ru Catalysts, *ChemElectroChem.* 4 (2017) 1314–1319. <https://doi.org/10.1002/celec.201600742>.
- [72] C.R. Zanata, C.A. Martins, É. Teixeira-Neto, M.J. Giz, G.A. Camara, Two-step synthesis of Ir-decorated Pd nanocubes and their impact on the glycerol electrooxidation, *J. Catal.* 377 (2019) 358–366. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.07.042>.
- [73] L.M. Palma, T.S. Almeida, C. Morais, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, A.R. de

- Andrade, Effect of Co-catalyst on the Selective Electrooxidation of Glycerol over Ruthenium-based Nanomaterials, *ChemElectroChem*. 4 (2017) 39–45. <https://doi.org/10.1002/celc.201600406>.
- [74] S. Dash, N. Munichandraiah, Nanoflowers of PdRu on PEDOT for Electrooxidation of Glycerol and Its Analysis, *Electrochim. Acta*. 180 (2015) 339–352. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.020>.
- [75] H. Xu, B. Yan, K. Zhang, J. Wang, S. Li, C. Wang, Y. Shiraishi, Y. Du, P. Yang, Facile fabrication of novel PdRu nanoflowers as highly active catalysts for the electrooxidation of methanol, *J. Colloid Interface Sci.* 505 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.067>.
- [76] J.C.M. Silva, R.F.B. De Souza, M.A. Romano, M. D'villa-Silva, M.L. Calegari, P. Hammer, A.O. Neto, M.C. Santos, PtSnIr/C anode electrocatalysts: Promoting effect in direct ethanol fuel cells, *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (2012) 1146–1153. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000600021>.
- [77] W. Hong, C. Shang, J. Wang, E. Wang, Bimetallic PdPt nanowire networks with enhanced electrocatalytic activity for ethylene glycol and glycerol oxidation, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2910–2915. <https://doi.org/10.1039/c5ee01988e>.
- [78] E. Habibi, H. Razmi, Glycerol electrooxidation on Pd, Pt and Au nanoparticles supported on carbon ceramic electrode in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 16800–16809. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.127>.
- [79] M. Mougnot, a. Caillard, M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, P. Brault, PdAu/C catalysts prepared by plasma sputtering for the electro-oxidation of glycerol, *Appl. Catal. B Environ.* 107 (2011) 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.039>.
- [80] F. Gunkel, D. V. Christensen, Y.Z. Chen, N. Pryds, Oxygen vacancies: The (in)visible friend of oxide electronics, *Appl. Phys. Lett.* 116 (2020). <https://doi.org/10.1063/1.5143309>.
- [81] M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and

- remaining challenges, *Surf. Sci. Rep.* 62 (2007) 219–270. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2007.03.002>.
- [82] K. Ye, K. Li, Y. Lu, Z. Guo, N. Ni, H. Liu, Y. Huang, H. Ji, P. Wang, An overview of advanced methods for the characterization of oxygen vacancies in materials, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 116 (2019) 102–108. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.002>.
- [83] G. Zhuang, Y. Chen, Z. Zhuang, Y. Yu, J. Yu, Oxygen vacancies in metal oxides: recent progress towards advanced catalyst design, *Sci. China Mater.* 63 (2020) 2089–2118. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1305-6>.
- [84] R.A. Eichel, Structural and dynamic properties of oxygen vacancies in perovskite oxides - Analysis of defect chemistry by modern multi-frequency and pulsed EPR techniques, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 368–384. <https://doi.org/10.1039/b918782k>.
- [85] C. Ke, W. Zhu, J.S. Pan, Z. Yang, Annealing temperature dependent oxygen vacancy behavior in SnO₂ thin films fabricated by pulsed laser deposition, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 306–309. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.11.067>.
- [86] Y. Zhu, X. Zhong, S. Jin, H. Chen, Z. He, Q. Liu, Y. Chen, Oxygen defect engineering in double perovskite oxides for effective water oxidation, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 10957–10965. <https://doi.org/10.1039/d0ta04362a>.
- [87] L. Karuppasamy, C.Y. Chen, S. Anandan, J.J. Wu, High index surfaces of Au-nanocrystals supported on one-dimensional MoO₃-nanorod as a bi-functional electrocatalyst for ethanol oxidation and oxygen reduction, *Electrochim. Acta* 246 (2017) 75–88. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.040>.
- [88] L.M. Palma, T.S. Almeida, V.L. Oliveira, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, A.R. De Andrade, K. Servat, C. Morais, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, Identification of chemicals resulted in selective glycerol conversion as sustainable fuel on Pd-based anode nanocatalysts, *RSC Adv.* 4 (2014) 64476–64483. <https://doi.org/10.1039/c4ra09822f>.
- [89] F. Fathirad, A. Mostafavi, D. Afzali, Bimetallic Pd–Mo nanoalloys supported on Vulcan XC-72R carbon as anode catalysts for direct alcohol fuel cell, *Int. J.*

- Hydrogen Energy. 42 (2017) 3215–3221.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.138>.
- [90] A.C. Garcia, E.B. Ferreira, V. V. Silva de Barros, J.J. Linares, G. Tremiliosi-Filho, PtAg/MnOx/C as a promising electrocatalyst for glycerol electrooxidation in alkaline medium, *J. Electroanal. Chem.* 793 (2017) 188–196.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.11.053>.
- [91] P.M. Ejikeme, K. Makgopa, K. Raju, K.I. Ozoemena, Promotional Effects of Nanodiamond-Derived Onion-Like Carbons on the Electrocatalytic Properties of Pd-MnO₂ for the Oxidation of Glycerol in Alkaline Medium, *ChemElectroChem.* 3 (2016) 2243–2251.
<https://doi.org/10.1002/celc.201600546>.
- [92] C. Xu, Z. Tian, P. Shen, S.P. Jiang, Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 2610–2618.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.10.036>.
- [93] S. Zhu, S.H. Ho, C. Jin, X. Duan, S. Wang, Nanostructured manganese oxides: Natural/artificial formation and their induced catalysis for wastewater remediation, *Environ. Sci. Nano.* 7 (2020) 368–396.
<https://doi.org/10.1039/c9en01250h>.
- [94] A. Baylet, S. Royer, C. Labrugère, H. Valencia, P. Marécot, J.M. Tatibouët, D. Duprez, Effect of palladium on the reducibility of Mn based materials: Correlation with methane oxidation activity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 5983–5992. <https://doi.org/10.1039/b808289h>.
- [95] C.K. Remucal, M. Ginder-Vogel, A critical review of the reactivity of manganese oxides with organic contaminants, *Environ. Sci. Process. Impacts.* 16 (2014) 1247–1266. <https://doi.org/10.1039/c3em00703k>.
- [96] S.K. Ghosh, Diversity in the Family of Manganese Oxides at the Nanoscale: From Fundamentals to Applications, *ACS Omega.* 5 (2020) 25493–25504.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03455>.
- [97] A. Kagkoura, I. Tzanidis, V. Dracopoulos, N. Tagmatarchis, D. Tasis, Template synthesis of defect-rich MoS₂-based assemblies as electrocatalytic platforms

- for hydrogen evolution reaction, *Chem. Commun.* 55 (2019) 2078–2081. <https://doi.org/10.1039/c9cc00051h>.
- [98] V. Gurylev, T.P. Perng, Defect engineering of ZnO: Review on oxygen and zinc vacancies, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 4977–4996. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.031>.
- [99] N.F. Jaafar, A.M.M. Najman, A. Marfur, N.W.C. Jusoh, Strategies for the formation of oxygen vacancies in zinc oxide nanoparticles used for photocatalytic degradation of phenol under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 388 (2020) 112202. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112202>.
- [100] X. Li, J. Song, Y. Liu, H. Zeng, Controlling oxygen vacancies and properties of ZnO, *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014) 521–527. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.01.007>.
- [101] X.X. Yu, H.M. Zheng, X.Y. Fang, H.B. Jin, M.S. Cao, Effects of oxygen vacancy on optical and electrical properties of ZnO bulks and nanowires, *Chinese Phys. Lett.* 31 (2014) 1–4. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/31/11/117301>.
- [102] A. Hajinezhad, S. Abedi, B. Ghobadian, Y. Noorollahi, Biodiesel production from Norouzak (*Salvia lerifolia*) seeds as an indigenous source of bio fuel in Iran using ultrasound, *Energy Convers. Manag.* 99 (2015) 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.04.034>.
- [103] a M.M. Sakinah, Treatment of Glycerin Pitch from Biodiesel Production, *Int. J. Chem. Environ. Eng.* 2 (2011) 309–313.
- [104] R.J. Bartholomew, D.E. Irish, Raman spectral study of “neat” formic acid and aqueous and organic solutions of formic acid, *J. Raman Spectrosc.* 30 (1999) 325–334. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199904\)30:4<325::AID-JRS371>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199904)30:4<325::AID-JRS371>3.0.CO;2-5).
- [105] A.K. Badu-Tawiah, J. Cyriac, R.G. Cooks, Reactions of organic ions at ambient surfaces in a solvent-free environment, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 23 (2012) 842–849. <https://doi.org/10.1007/s13361-012-0337-7>.
- [106] G.Di. Rostron Paul, Gaber Safa, Raman Spectroscopy, Review, *Int. J. Eng.*

- Tech. Res. 6 (2016) 2454–4698. <https://doi.org/10.1002/jrs.4335>.
- [107] A. Mudalige, J.E. Pemberton, Raman spectroscopy of glycerol/D₂O solutions, *Vib. Spectrosc.* 45 (2007) 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2007.04.002>.
- [108] A.M. Miranda, E.W. Castilho-Almeida, E.H. Martins Ferreira, G.F. Moreira, C.A. Achete, R.A.S.Z. Armond, H.F. Dos Santos, A. Jorio, Line shape analysis of the Raman spectra from pure and mixed biofuels esters compounds, *Fuel*. 115 (2014) 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.038>.
- [109] R. Hester, Raman spectra of methanol solutions—I Saturated solutions of some electrolytes, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 23 (1967) 2289–2296. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80121-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80121-1).
- [110] N. Prieto-Taboada, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, M. Veneranda, E. Lama, K. Castro, G. Arana, A. Larrañaga, J.M. Madariaga, The Raman spectra of the Na₂SO₄-K₂SO₄ system: Applicability to soluble salts studies in built heritage, *J. Raman Spectrosc.* 50 (2019) 175–183. <https://doi.org/10.1002/jrs.5550>.
- [111] N. Bicak, A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate, *J. Mol. Liq.* 116 (2005) 15–18. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2004.03.006>.
- [112] A.N. Geraldes, D.F. Silva, R.F.B. de Souza, A.O. Neto, M. Linardi, M.C.L. Santos, Glycerol electrooxidation in alkaline Medium Using Pd/C, Au/C and PdAuC/C, 25 (2014) 831–840.
- [113] J. Guo, R. Chen, F.C. Zhu, S.G. Sun, H.M. Villullas, New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd₂Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 224 (2018) 602–611. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.037>.
- [114] C. Zhu, S. Guo, S. Dong, Rapid, general synthesis of pdpt bimetallic alloy nanosponges and their enhanced catalytic performance for ethanol/methanol electrooxidation in an alkaline medium, *Chem. - A Eur. J.* 19 (2013) 1104–1111. <https://doi.org/10.1002/chem.201202909>.
- [115] J. Chen, Y. Li, Z. Gao, G. Wang, J. Tian, C. Jiang, S. Zhu, R. Wang, Ultrahigh activity of Pd decorated Ir/C catalyst for formic acid electro-oxidation,

- Electrochem. Commun. 37 (2013) 24–27.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.10.001>.
- [116] J.C.M. Silva, S. Ntais, V. Rajaraman, É. Teixeira-Neto, Â.A. Teixeira-Neto, A.O. Neto, R.M. Antoniassi, E. V. Spinacé, E.A. Baranova, The Catalytic Activity of Pt:Ru Nanoparticles for Ethylene Glycol and Ethanol Electrooxidation in a Direct Alcohol Fuel Cell, *Electrocatalysis*. 10 (2019) 203–213. <https://doi.org/10.1007/s12678-019-00515-8>.
- [117] L. Ma, H. He, A. Hsu, R. Chen, PdRu/C catalysts for ethanol oxidation in anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells, *J. Power Sources*. 241 (2013) 696–702. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.051>.
- [118] M.H.M.T. Assumpção, S.G. Da Silva, R.F.B. De Souza, G.S. Buzzo, E. V. Spinacé, M.C. Santos, A.O. Neto, J.C.M. Silva, Investigation of PdIr/C electrocatalysts as anode on the performance of direct ammonia fuel cell, *J. Power Sources*. 268 (2014) 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.025>.
- [119] S.C. Sarma, S.C. Peter, Understanding small-molecule electro-oxidation on palladium based compounds-a feature on experimental and theoretical approaches, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 7864–7869. <https://doi.org/10.1039/c8dt00443a>.
- [120] V. Nikolic, M. Perovic, V. Kusigerski, M. Boskovic, A. Mrakovic, J. Blanusa, V. Spasojevic, Experimental evidence for simultaneous relaxation processes in super spin glass γ -Fe₂O₃ nanoparticle system, *J. Nanoparticle Res.* 17 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2952-2>.
- [121] F. Wang, H. Xue, Z. Tian, W. Xing, L. Feng, Fe₂P as a novel efficient catalyst promoter in Pd/C system for formic acid electro-oxidation in fuel cells reaction, *J. Power Sources*. 375 (2018) 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.055>.
- [122] L.J. Torres-pacheco, A. Osornio-villa, N.A. García-gómez, A. Olivas, C. De Investigación, P. Escobedo, C.P. Querétaro, Effect of AuM (M : Ag , Pt & Pd) bimetallic nanoparticles on the sorbitol electro-oxidation in alkaline medium, *Fuel*. 274 (2020) 117864. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117864>.

- [123] S. Kezilebieke, M. Ali, B. Shadeke, R. Gunnella, Magnetic properties of ultrathin Ni₈₁Fe₁₉ films with Ta and Ru capping layers, *J. Phys. Condens. Matter.* 25 (2013). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/47/476003>.
- [124] D.J. Morgan, Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials, *Surf. Interface Anal.* 47 (2015) 1072–1079. <https://doi.org/10.1002/sia.5852>.
- [125] S.Y. Shen, T.S. Zhao, J.B. Xu, Carbon-supported bimetallic PdIr catalysts for ethanol oxidation in alkaline media, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 9179–9184. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.018>.
- [126] B. Qin, H. Yu, J. Jia, C. Jun, X. Gao, D. Yao, X. Sun, W. Song, B. Yi, Z. Shao, A novel IrNi@PdIr/C core-shell electrocatalyst with enhanced activity and durability for the hydrogen oxidation reaction in alkaline anion exchange membrane fuel cells, *Nanoscale.* 10 (2018) 4872–4881. <https://doi.org/10.1039/c7nr09452c>.
- [127] Z. Li, X. Zhang, Y. Zhang, D. Duan, L. Di, Hydrogen cold plasma for synthesizing Pd/C catalysts: The effect of support-metal ion interaction, *Plasma Sci. Technol.* 20 (2018). <https://doi.org/10.1088/2058-6272/aa7f27>.
- [128] Z. Li, F. Gao, Y. Wang, F. Calaza, L. Burkholder, W.T. Tysoe, Formation and characterization of Au/Pd surface alloys on Pd(1 1 1), *Surf. Sci.* 601 (2007) 1898–1908. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.02.028>.
- [129] H. Antoni, W. Xia, J. Masa, W. Schuhmann, M. Muhler, Tuning the oxidation state of manganese oxide nanoparticles on oxygen- and nitrogen-functionalized carbon nanotubes for the electrocatalytic oxygen evolution reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 18434–18442. <https://doi.org/10.1039/c7cp02717f>.
- [130] E. Ortiz-Ortega, L. Díaz-Patiño, J. Bejar, G. Trejo, M. Guerra-Balcázar, F. Espinosa-Magaña, L. Álvarez-Contreras, L.G. Arriaga, N. Arjona, A Flow-Through Membraneless Microfluidic Zinc-Air Cell, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 41185–41199. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08525>.
- [131] E.S. Ilton, J.E. Post, P.J. Heaney, F.T. Ling, S.N. Kerisit, XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides, *Appl. Surf. Sci.* 366 (2016) 475–

485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.159>.
- [132] H.W. Nesbitt, D. Banerjee, Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation, *Am. Mineral.* 83 (1998) 305–315. <https://doi.org/10.2138/am-1998-3-414>.
- [133] C. Zhang, S. Liu, T. Chen, Z. Li, J. Hao, Oxygen vacancy-engineered Fe₂O₃ nanocubes: Via a task-specific ionic liquid for electrocatalytic N₂ fixation, *Chem. Commun.* 55 (2019) 7370–7373. <https://doi.org/10.1039/c9cc03221e>.
- [134] O. Ambriz-Peláez, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, N. Arjona, Synthesis of a Small Amorphous PdMo/C Nanocatalyst and Pd Nanocubes Enclosed within (100) Planes and Their Use for Ethylene Glycol Electro-oxidation, *ChemElectroChem.* 4 (2017) 728–737. <https://doi.org/10.1002/celec.201600856>.
- [135] X. Lin, S. Li, H. He, Z. Wu, J. Wu, L. Chen, D. Ye, M. Fu, Evolution of oxygen vacancies in MnO_x-CeO₂ mixed oxides for soot oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 223 (2018) 91–102. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.071>.
- [136] J. Béjar, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, N. Arjona, Synthesis of a small-size metal oxide mixture based on MoO_x and NiO with oxygen vacancies as bifunctional electrocatalyst for oxygen reactions, *Appl. Surf. Sci.* 509 (2020) 144898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144898>.
- [137] J. V. Rojas, M. Toro-Gonzalez, M.C. Molina-Higgins, C.E. Castano, Facile radiolytic synthesis of ruthenium nanoparticles on graphene oxide and carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 205 (2016) 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.12.005>.
- [138] L. Zhuang, Y. Jia, T. He, A. Du, X. Yan, L. Ge, Z. Zhu, X. Yao, Tuning oxygen vacancies in two-dimensional iron-cobalt oxide nanosheets through hydrogenation for enhanced oxygen evolution activity, *Nano Res.* 11 (2018) 3509–3518. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2050-8>.
- [139] Y. Tu, S. Chen, X. Li, J. Gorbaciova, W.P. Gillin, S. Krause, J. Briscoe, Control of oxygen vacancies in ZnO nanorods by annealing and their influence on ZnO/PEDOT:PSS diode behaviour, *J. Mater. Chem. C.* 6 (2018) 1815–1821.

- <https://doi.org/10.1039/c7tc04284a>.
- [140] K.E. Guima, L.M. Alencar, G.C. Da Silva, M.A.G. Trindade, C.A. Martins, 3D-Printed Electrolyzer for the Conversion of Glycerol into Tartronate on Pd Nanocubes, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 1202–1207. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03490>.
- [141] A. Caglar, M.S. Cogenli, A.B. Yurtcan, H. Kivrak, Effective carbon nanotube supported metal (M=Au, Ag, Co, Mn, Ni, V, Zn) core Pd shell bimetallic anode catalysts for formic acid fuel cells, *Renew. Energy.* 150 (2020) 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.104>.
- [142] Y. Qu, L. Wang, C. Li, Y. Gao, J. Kyong Sik, J. Rao, G. Yin, Quantitative pinhole on-line electrochemical mass spectrometry study on ethanol electro-oxidation at carbon-supported Pt and Ir-containing catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.215>.
- [143] H. Rivera-González, L. Torres-Pacheco, L. Álvarez-Contreras, A. Olivas, M. Guerra-Balcázar, R. Valdez, N. Arjona, Synthesis of Pd–Fe₃O₄ nanoparticles varying the stabilizing agent and additive and their effect on the ethanol electro-oxidation in alkaline media, *J. Electroanal. Chem.* 835 (2019) 301–312. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.01.044>.
- [144] A.J. Armenta-González, R. Carrera-Cerritos, M. Guerra-Balcázar, L.G. Arriaga, J. Ledesma-García, Comparative study of carbon-supported Pd and PdAg catalysts synthesised by the polyol process and reverse micelles methods, *J. Appl. Electrochem.* 45 (2015) 33–41. <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0776-x>.
- [145] I. Velázquez-Hernández, M.T. Oropeza-Guzmán, M. Guerra-Balcázar, L. Álvarez-Contreras, N. Arjona, Electrocatalytic Promotion of Pt Nanoparticles by Incorporation of Ni(OH)₂ for Glycerol Electro-Oxidation: Analysis of Activity and Reaction Pathway, *ChemNanoMat.* 5 (2019) 68–78. <https://doi.org/10.1002/cnma.201800317>.
- [146] Y. Zhao, X. Li, J.M. Schechter, Y. Yang, Revisiting the oxidation peak in the cathodic scan of the cyclic voltammogram of alcohol oxidation on noble metal electrodes, *RSC Adv.* 6 (2016) 5384–5390.

- <https://doi.org/10.1039/c5ra24249e>.
- [147] A.M. Hofstead-Duffy, D.J. Chen, S.G. Sun, Y.J. Tong, Origin of the current peak of negative scan in the cyclic voltammetry of methanol electro-oxidation on Pt-based electrocatalysts: A revisit to the current ratio criterion, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 5205–5208. <https://doi.org/10.1039/c2jm15426a>.
- [148] O.O. Fashedemi, 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 (2014) 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.194>.
- [149] E. Santos, W. Schmickler, D-Band Catalysis in Electrochemistry, *ChemPhysChem.* 7 (2006) 2282–2285. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600441>.
- [150] S.G. da Silva, E.H. Fontes, M.H.M.T. Assumpção, M. Linardi, E. Spinacé, J.C.M. Silva, A.O. Neto, Fuel cell and electrochemical studies of the ethanol electro-oxidation in alkaline media using PtAuIr/C as anodes, *Ionics (Kiel)*. 23 (2017) 2367–2376. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2088-8>.
- [151] L. Su, W. Jia, A. Schempf, Y. Lei, Palladium/titanium dioxide nanofibers for glycerol electrooxidation in alkaline medium, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 2199–2202. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.09.030>.
- [152] A.P. Nascimento, J.J. Linares, Performance of a direct glycerol fuel cell using KOH doped polybenzimidazole as electrolyte, *J. Braz. Chem. Soc.* 25 (2014) 509–516. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140018>.
- [153] S. Hebié, T.W. Napporn, C. Morais, K.B. Kokoh, Size-Dependent Electrocatalytic Activity of Free Gold Nanoparticles for the Glucose Oxidation Reaction, *ChemPhysChem.* 17 (2016) 1454–1462. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600065>.
- [154] D. Liu, J.C. Liu, W. Cai, J. Ma, H. Bin Yang, H. Xiao, J. Li, Y. Xiong, Y. Huang, B. Liu, Selective photoelectrochemical oxidation of glycerol to high value-added dihydroxyacetone, *Nat. Commun.* 10 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09788-5>.
- [155] Q. He, J. Ji, Q. Zhang, X. Yang, Y. Lin, Q. Meng, Y. Zhang, M. Xu, PdMn and

- PdFe nanoparticles over a reduced graphene oxide carrier for methanol electro-oxidation under alkaline conditions, *Ionics (Kiel)*. 26 (2020) 2421–2433. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03343-4>.
- [156] E. Habibi, E. Bidad, A. Feizbakhsh, M. Fazli, Comparative electrooxidation of C1-C4 alcohols on Pd|CC nanoparticle anode catalyst in alkaline medium, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 18416–18423. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.049>.
- [157] M.M. Barsan, E. Matei, M. Enculescu, R. Costescu, N. Preda, T.A. Enache, I. Enculescu, V.C. Diculescu, Nanostructured palladium doped nickel electrodes for immobilization of oxidases through nickel nanoparticles, *Electrochim. Acta*. 315 (2019) 102–113. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.143>.
- [158] J.H. Lee, R. Black, G. Popov, E. Pomerantseva, F. Nan, G.A. Botton, L.F. Nazar, The role of vacancies and defects in Na_{0.44}MnO₂ nanowire catalysts for lithium-oxygen batteries, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9558–9565. <https://doi.org/10.1039/c2ee21543h>.
- [159] V.K. Puthiyapura, W.F. Lin, A.E. Russell, D.J.L. Brett, C. Hardacre, Effect of Mass Transport on the Electrochemical Oxidation of Alcohols Over Electrodeposited Film and Carbon-Supported Pt Electrodes, *Top. Catal.* 61 (2018) 240–253. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-0893-6>.
- [160] M.J.S. Farias, G.A. Camara, A.A. Tanaka, T. Iwasita, Acetaldehyde electrooxidation: The influence of concentration on the yields of parallel pathways, *J. Electroanal. Chem.* 600 (2007) 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.10.009>.
- [161] G.B. Melle, E.G. Machado, L.H. Mascaro, E. Sitta, Effect of mass transport on the glycerol electro-oxidation, *Electrochim. Acta*. 296 (2019) 972–979. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.085>.

Perspectivas

5. Perspectivas

5.1. Estudio de la ruta de reacción de la electro-oxidación de glicerol crudo por técnicas espectro-electroquímicas

Los materiales más activos se determinará la ruta de oxidación a través de técnicas espectro-electroquímicas como SERS (superficie mejorada Raman) para analizar los subproductos de valor agregado, calcular los electrones transferidos y darle un realce a su valorización electroquímica en aplicaciones como electrolisis o en el área de conversión de energía. Además, se podrá estudiar las energías de adsorción a través del enlace C_1-M (M: metal).

5.2. Estudio de diferentes fuentes para la producción de biodiesel y glicerol crudo

La producción de biodiesel es a partir de triglicéridos, aceites vegetales y residuos de aceites. Este último es conocido como biodiesel de segunda generación, y la naturaleza del glicerol crudo se ve afectada por la fuente y el método de síntesis. En este sentido, es necesario evaluar este desecho para su valorización electroquímica con materiales altamente activos sin importar la naturaleza de la fuente del glicerol crudo.

5.3. Preparación de materiales con diferentes % O_v en $PdMn_2O_3/C$

El manganeso es un metal muy abundante y barato. En este sentido, el nanomaterial $PdMn_2O_3/C$ fue otro de los más activos hacia la reacción de electro-oxidación de glicerol crudo, por lo que el contenido de O_v en su estructura afectara la REOG-crudo. Es necesario calcular la cantidad de O_v óptimas para desarrollar un catalizador eficiente.

Anexos

6. Anexos

Anexo I

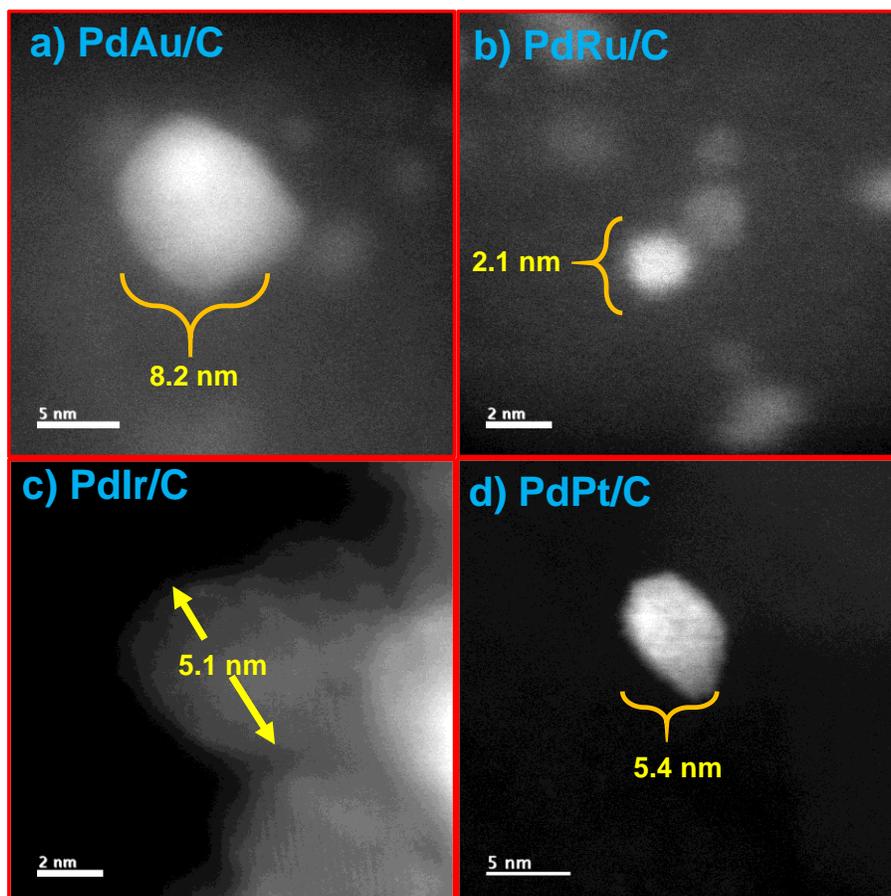


Figura 51. Micrografías HR-TEM de campo oscuro con escalas menores a 5 nm de a) PdAu/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C y d) PdPt/C.

Anexo II

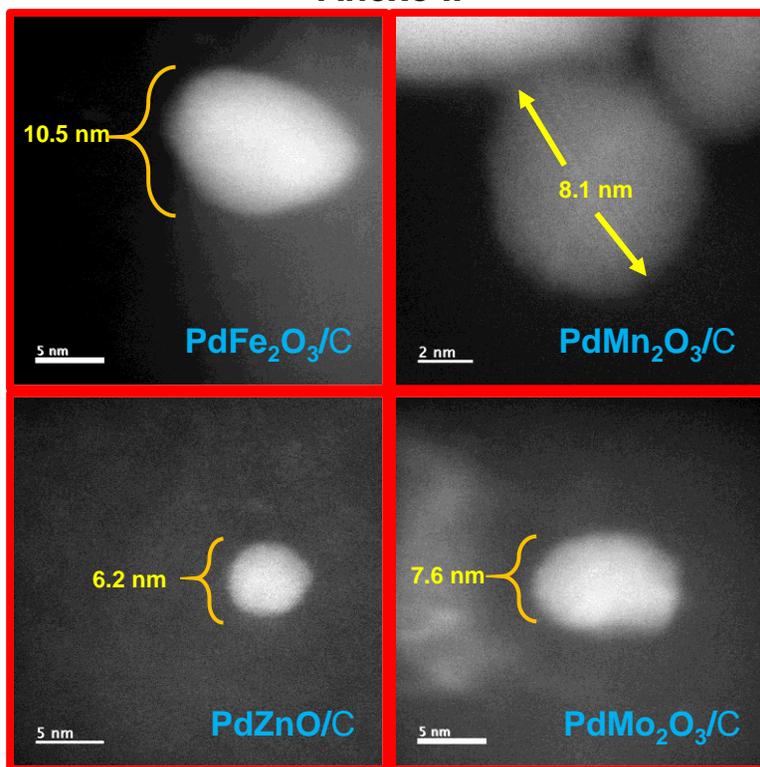


Figura 52. Micrografías HR-TEM de campo oscuro con escalas menores a 5 nm de a) PdFe₂O₃/C, b) PdMn₂O₃/C, c) PdZnO/C y d) PdMo₂O₃/C.

Anexo III

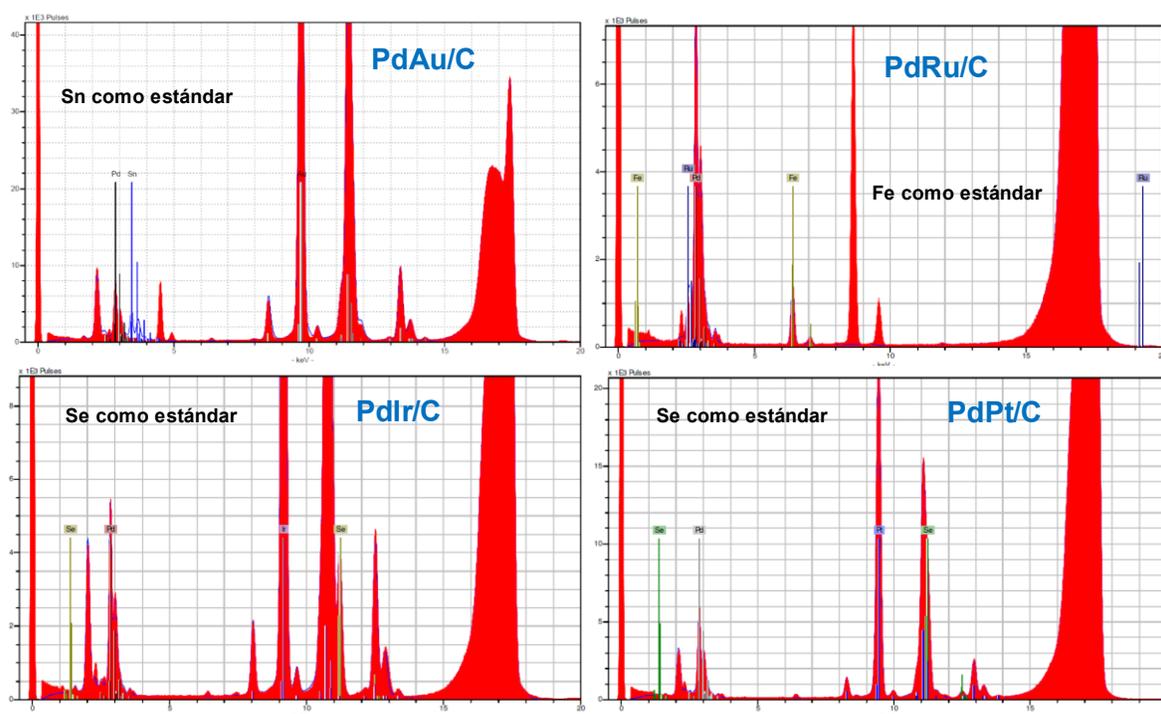


Figura 53. Espectros XRF de los nanomateriales bimetalicos PdAu/C, PdRu/C, PdIr/C y PdPt/C.

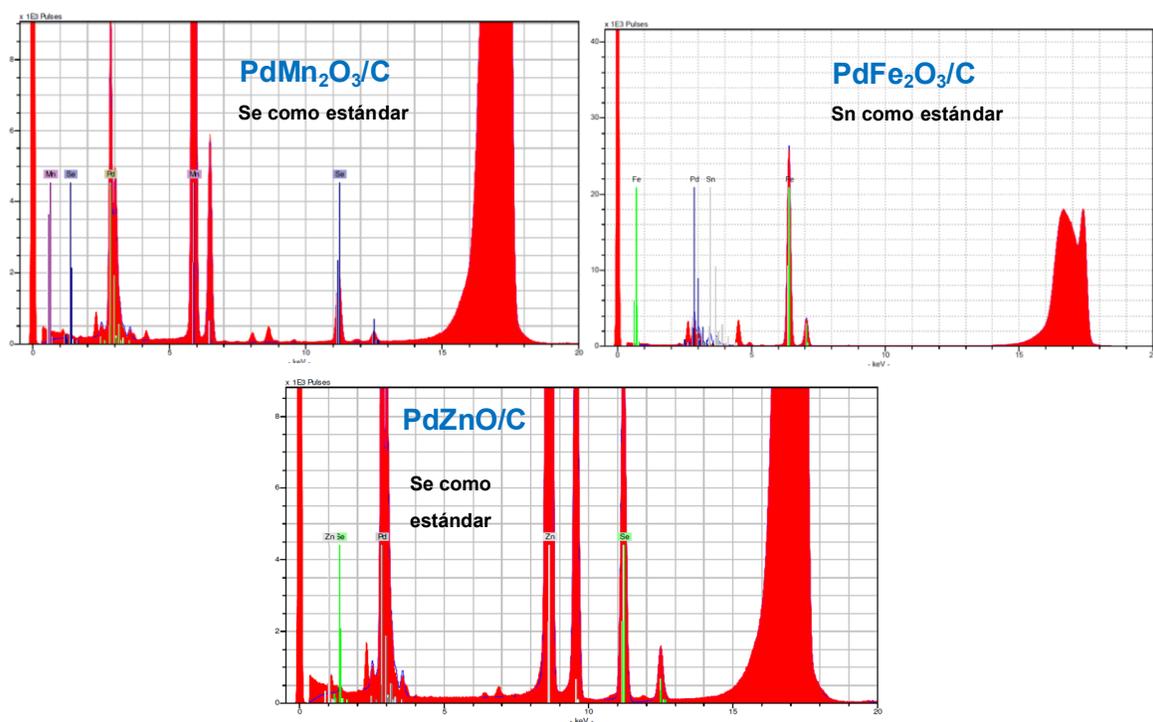


Figura 54. Espectros XRF de los nanomateriales bimetalicos de PdMn₂O₃/C, PdFe₂O₃/C y PdZnO.

Anexo IV

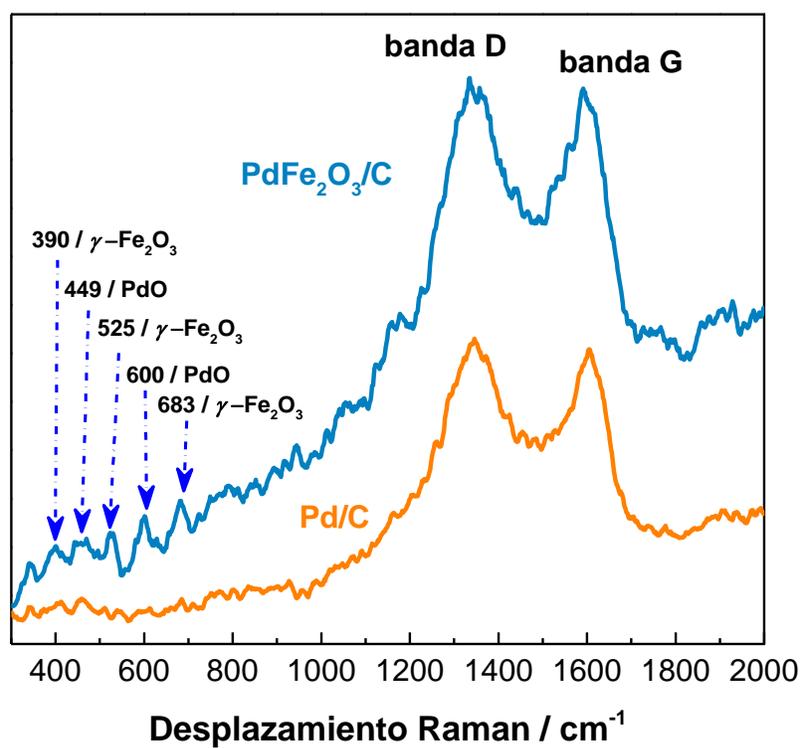


Figura 55. Espectros Raman de Pd/C y PdFe₂O₃/C tomado a λ638 nm.

Anexo V

Tabla 6. Valores para los espectros XPS del O1s de los materiales PdMO_x/C (MO_x: Mn₂O₃, Fe₂O₃, ZnO y MoO₃)

Especie	Posición (eV)	Área	FWHM
PdMn₂O₃/C			
O _L	530.48	234.59286	1.8
O _V	531.54	1017.74295	1.8
O-C	532.12	4815.73255	1.5
H ₂ O	533.38	4578.9777	1.5
HO-C	534.19	416.72881	1.5
PdFe₂O₃/C			
O _L	530	486.24	1.8
O _V	531.53	1458.22	1.8
O-C	532.4	8571.48	1.8
H ₂ O	534.2	968.17	1.8
HO-C	533.5	6687.63	1.8
PdZnO/C			
O _L	530.00	69	1.5
O _V	531.54	891.75	1.5
O-C	532.35	4753.95	1.4
H ₂ O	534.20	699.95	1.4
HO-C	533.51	3440.52	1.4
PdMoO₃/C			
O _L	530.36	190.18	1.4
O _V	531.34	699.44	1.4
O-C	532.32	6712.82	1.4
H ₂ O	533.42	6311.49	1.4
HO-C	534.37	3309.81	1.4

Anexo VI

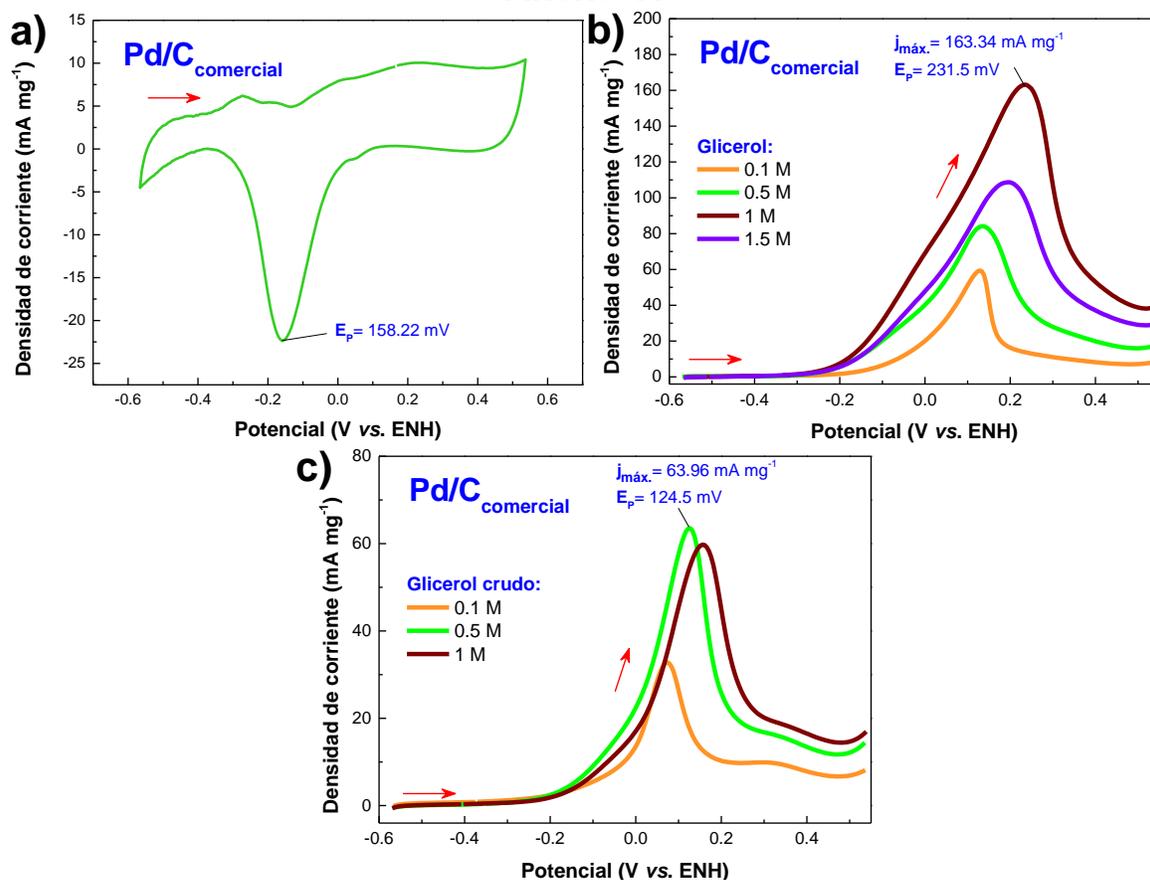


Figura 56. a) Voltamperograma cíclico del Pd/C comercial en KOH 1M (Velocidad de barrido de 50 mV s^{-1}), Exploraciones de potencial positivo para Pd/C comercial obtenidos durante la electro-oxidación de a) glicerol analítico y c) glicerol crudo en KOH 1M. Velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} .

Anexo VII

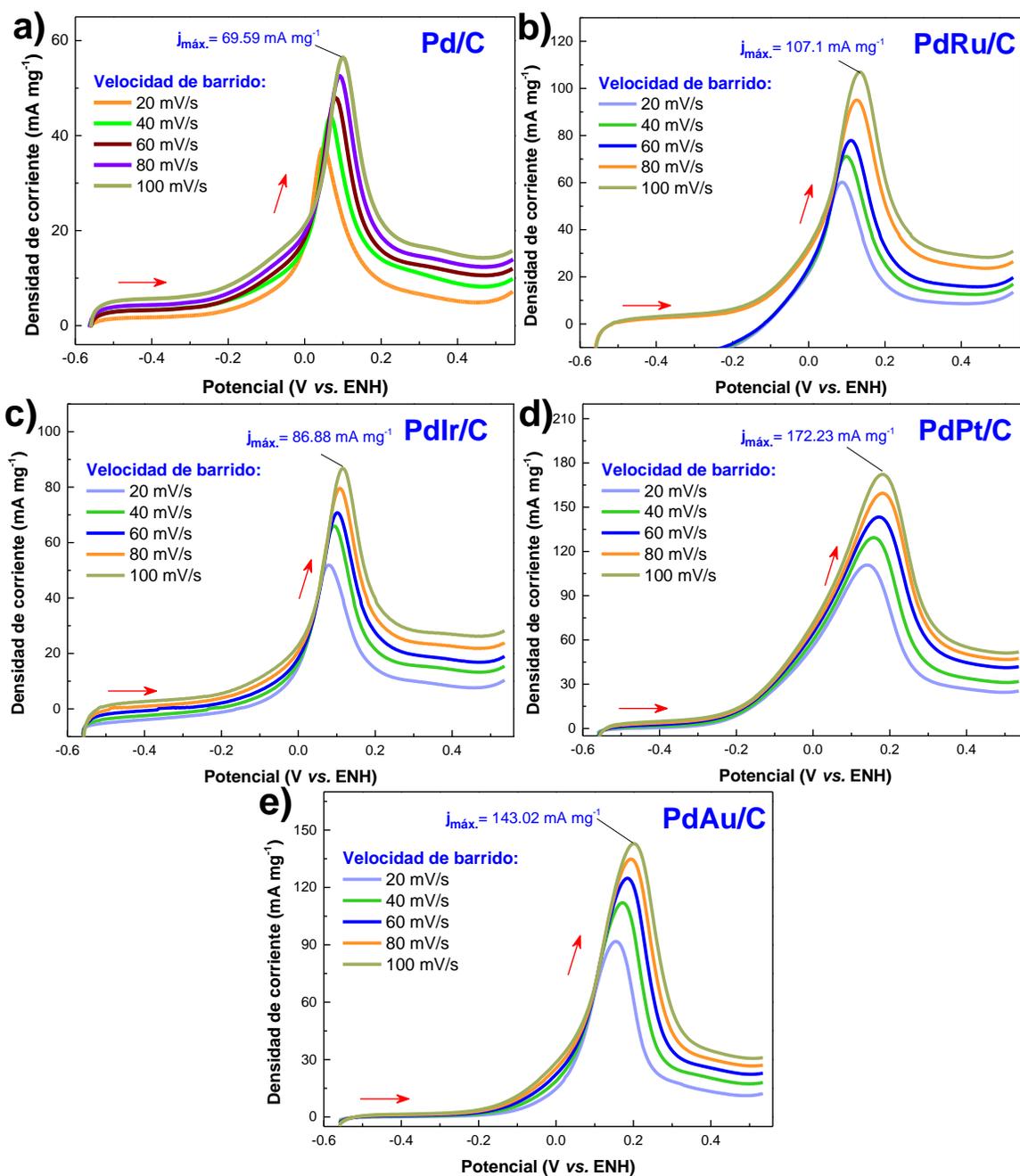


Figura 57. Exploraciones de potencial positivo obtenidos durante la electro-oxidación de glicerol crudo a 0.5 M y variando la velocidad de barrido para a) Pd/C, b) PdRu/C, c) PdIr/C, d) PdPt/C y e) PdAu/C.

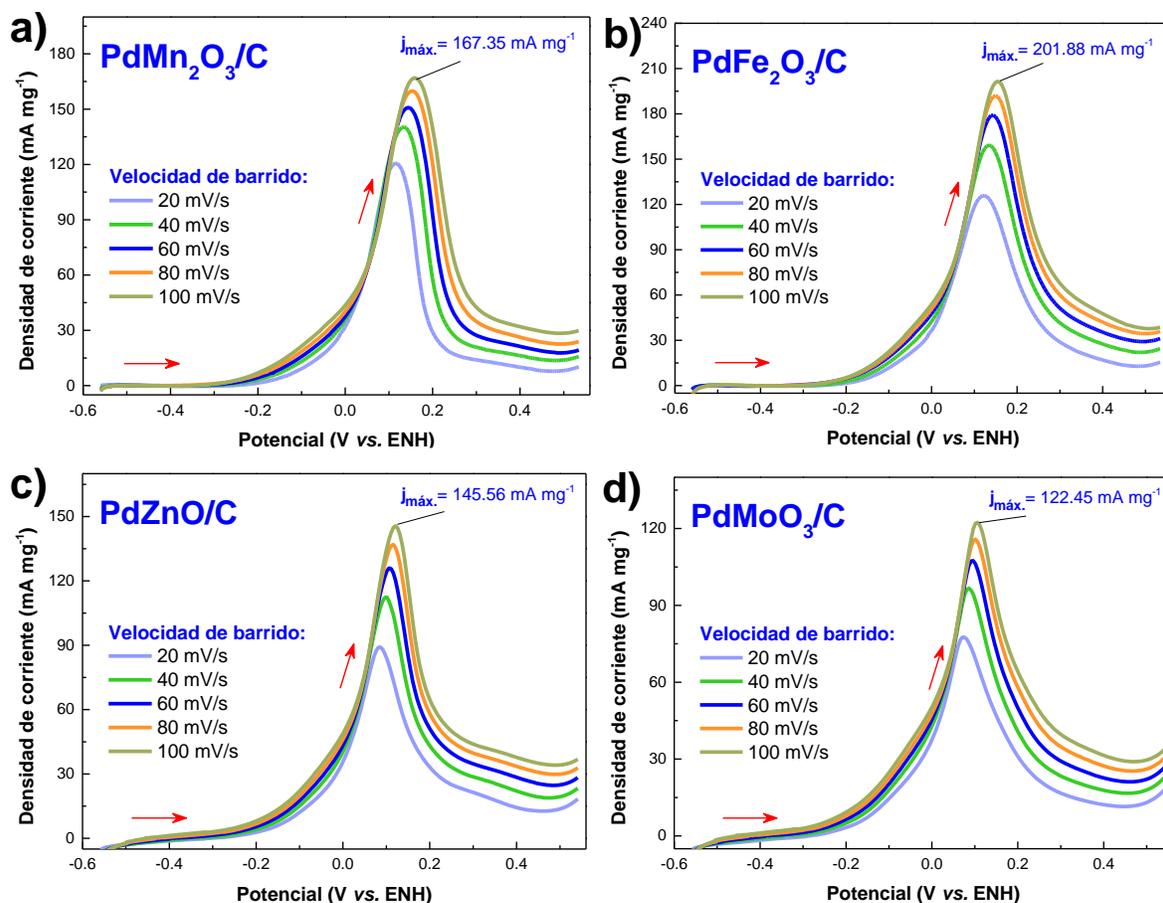


Figura 58. Exploraciones de potencial positivo obtenidos durante la electro-oxidación de glicerol crudo a 0.5 M y variando la velocidad de barrido para a) PdMn₂O₃/C, b) PdFe₂O₃/C, c) PdZnO/C y d) PdMoO₃/C.