



Centro de Investigación Científica de Yucatán Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

Catalizadores anódicos de Ni, Ni/C, Ni/PPy y Ni/PPy/C y su actividad para oxidar etanol en condiciones alcalinas

Tesis que presenta I.Q. Caleb Juárez Reyes

En opción al título de MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México. 19 de septiembre de 2016

Este trabajo se llevó a cabo en la Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán y forma parte del proyecto titulado: Preparación de nanoestructuras de polímero intrínsecamente conductor y estudio de sus propiedades en sistemas electroquímicos de energía. Bajo la dirección del Dr. Luis Carlos Ordóñez López y la codirección de la Dra. Beatriz Escobar Morales, y con financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (proyecto 181106).

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por el financiamiento otorgado mediante la beca: 337870, indispensable para la realización de este trabajo.

Al proyecto "Preparación de nanoestructuras de polímero intrínsecamente conductor y estudio de sus propiedades en sistemas electroquímicos de energía" con clave: 181106. Por el financiamiento de los materiales para la elaboración de este proyecto de tesis.

A mis asesores: el Dr. Luis Carlos Ordóñez López y la Dra. Beatriz Escobar Morales por la asesoría, los consejos, el tiempo invertido y la oportunidad de trabajar en este proyecto.

Al M. en C. José Martín Baas López por el apoyo técnico brindado en el laboratorio y la caracterización con FTIR.

A la Dra. Cinthia J. Mena Durán por los consejos y el apoyo brindado en el análisis de los resultados de DRX y XPS.

Al Dr. Alejandro Altamirano Gutiérrez por el apoyo brindado en el análisis de EIS.

A los técnicos del laboratorio de tecnología del hidrógeno: M. en C. Enrique Escobedo Hernández y al Ing. Gustavo E. Martínez Tapia por el apoyo brindado y la facilitación de los materiales y equipos utilizados.

A la Q.I. Tanit Toledano Thompson por el apoyo brindado en los análisis de MEB y EDS.

Las mediciones de DRX y XPS se realizaron en el laboratorio LANNBIO Cinvestav Mérida, bajo el apoyo de los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, y CONACYT LAB-2009-01 (No. 123913)

A los técnicos de CINVESTAV: M. en C. Daniel Aguilar Treviño por los análisis de DRX y al Ing. Wilian Cauich Ruiz por los análisis de XPS.

Al Tec. Francisco Ruiz (técnico del equipo) y el estudiante Lic. en Nanotecnología Enrique Argenis López Olvera (preparación y análisis de muestras) por el apoyo brindado en el estudio con TEM.

ii

Al comité tutorial y al comité revisor por la revisión del manuscrito y sus valiosos comentarios.

Al CICY y la unidad de Energía Renovable por las instalaciones prestadas para llevar a cabo este proyecto.

DEDICATORIA

A mi Dios, gracias por la vida brindada mediante mis padres. A mis padres (Agustina y Vicente), por el apoyo incondicional y los consejos brindados.

A mis hermanos (Esaú, Eunice, Elibshani, Jobet, Jehú, Abner, Karen y Andrea) porque siempre estuvieron animándome. La vida es más agradable con su compañía.

A mis sobrinos (Daniel, Gabriela, Gabriel, Ian y Ximena)

A mi gran compañera de aventuras, alegrías y logros. Mi querida esposa Ruth. A mis suegros (Irma y Daniel), gracias por su ayuda y el apoyo.

ÍNDICE DE FIGURAS	. vii
ÍNDICE DE TABLAS	x
LISTADO DE ABREVIATURAS	xi
RESUMEN	. xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	3
ANTECEDENTES	3
1.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO (DAFC)	3
1.2 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO ALCALINA (A-DAFC)	5
1.2.2 MECANISMO DE OXIDACIÓN DE ETANOL EN CONDICIONES ALCALINAS	7
1.3 CATALIZADORES EMPLEADOS PARA LA OER EN MEDIO ALCALINO	9
1.4 NI COMO CATALIZADOR DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ETANOL EN CONDICIONES ALCALINAS	. 11
1.4.1 MECANISMOS PROPUESTOS PARA LA OXIDACIÓN DE ETANOL SOBRE N EN UN MEDIO ALCALINO	l . 12
1.4.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES ANÓDICOS BASADOS EN NI	. 14
1.5 SOPORTES CATALÍTICOS	. 20
1.5.1 EL CARBÓN COMO SOPORTE CATALÍTICO	. 20
1.5.2 EL POLIPIRROL COMO SOPORTE CATALÍTICO	. 21
HIPÓTESIS	. 23
OBJETIVOS	. 24
Objetivo general de proyecto.	. 24
Objetivos específicos	. 24
CAPÍTULO 2	. 25
ESTRATEGIA EXPERIMENTAL	. 25
2.1 FUNCIONALIZACIÓN DEL SOPORTE CARBÓN VULCAN (CB)	. 26
2.2 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	. 26
2.2.1 SÍNTESIS DE LAS PARTÍCULAS DE NI POR EL MÉTODO DE REDUCCIÓN	
QUÍMICA	.26
2.2.2 SÍNTESIS DEL CATALIZADOR NI/C	. 27
2.2.3 SÍNTESIS DEL CATALIZADOR NI/PPY	. 28

ÍNDICE

2.2.4 SÍNTESIS DEL CATALIZADOR NI/PPY/C	. 29
2.2.5 SÍNTESIS DE NI EN UN SISTEMA DE REDUCCIÓN QUÍMICA CON HIPOCLORITO DE SODIO (NACLO)	. 30
2.2.6 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES EN UN SISTEMA DE MICROEMULSIÓ	N . 30
2.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA (VC) Y ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)	. 31
2.4 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA	. 32
2.4.1 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (ME EDS)	EB- . 32
2.4.2 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓ (TEM)	N . 32
2.4.3 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	. 32
2.4.4 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	. 33
2.4.5 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	. 33
CAPÍTULO 3	. 34
RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN	. 34
3.1 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y ESPECTROSCOPIA ELEMENTAL POR DISPERSIÓN DE RAYOS X (EDS)	. 34
3.2 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	. 43
3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).	. 44
3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) Y ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA I RAYOS X (XPS)	DE . 46
3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (VC)	. 66
3.4.1 CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL ELECTRO- ACTIVA (ECSA) 3.4.2 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA EN EL MEDIO DE TRABAJO (NAOH 1M + ETANOL 1M)	. 71 . 74
3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR EIS	. 83
CONCLUSIONES	100
ANEXOS	102
REFERENCIAS	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema de una monocelda de alcohol directo: membrana de intercambio aniónico (AEM) (1), catalizador anódico (2), catalizador catódico (3), difusores de reactivos (4), colectores de corriente con canales de flujo (5), sellos (6) y carga eléctrica (7) [25]....6 Figura 1.2 Estructura de un ensamble electrodo-membrana AEM y el transporte de iones Figura 1.3 Oxidación de etanol sobre níquel policristalino en una disolución de trabajo de etanol 1.0 M + NaOH 0.5 M a 25 °C[63]...... 13 Figura 2.3 Sistema de síntesis de las partículas de Ni. (a) Disolución que contiene NiSO4 unos minutos después de adicionar NaOH, (b) Después de adicionar NaH₂PO₂ y (c) fin de **Figura 2.4** Sistema de síntesis de PPy. (a) cámara para síntesis en atmósfera de N_{2} , (b) sistema de microemulsión creado con SDS y n-pentanol que contiene el monómero de Py, (c) 10 minutos después de adicionar el FeCl₃ y (d) PPy después de secar a 60 °C por 24 h Figura 3.1 Micrografías MEB de las esferas de Ni sintetizados con NaH₂PO₂ sin SDS... 34 Figura 3.2 Micrografías MEB de las esferas de Ni sintetizadas con NaH₂PO₂ y en un Figura 3.4 Micrografías MEB de las esferas de Ni/C sintetizados con NaH₂PO₂ sin SDS. Figura 3.5 Micrografías MEB de las esferas de Ni/C sintetizadas con NaH₂PO₂ y en un Figura 3.6 Micrografías MEB de las esferas de Ni/PPy sintetizados con NaH₂PO₂ sin SDS. Figura 3.7 Micrografías MEB de las esferas de Ni/PPy sintetizadas con NaH₂PO₂ y con Figura 3.8 Micrografías MEB de las esferas de Ni/20% de PPy/C sintetizados con NaH₂PO₂ Figura 3.9 Micrografías MEB de las esferas de Ni/20 % de PPy/C sintetizadas con NaH₂PO₂ Figura 3.11 Micrografía TEM e histograma de distribución de partícula de las esferas de Ni Figura 3.12 Micrografía TEM e histograma de distribución de partícula de las esferas de Ni Figura 3.13 Espectros de FTIR de los catalizadores sintetizados sobre PPy en este trabajo. **Figura 3.14** Difractogramas de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ como agente reductor sin SDS (Ni a), sintetizado con SDS (Ni b) y sintetizado con NaClO sin SDS (Ni c). 47 **Figura 3 15** Difractogramas de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sobre los soportes

Figura 3.16 Difractogramas de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sobre los soportes de 5, 10 y 20% de PPy/C. (a) sintetizados sin SDS y (b) sintetizados con SDS...... 49 Figura 3.18 Espectros XPS de baja resolución de los materiales de Ni. Sintetizados con NaH₂PO₂ y sin SDS (Ni a), sintetizado con NaH₂PO₂ y con SDS (Ni b) y sintetizado con Figura 3.19 Espectros XPS de baja resolución de los materiales de Ni sintetizados con NaH₂PO₂ como agente reductor sobre los soportes de C y PPy. Sintetizados sin SDS (Ni/C a y Ni/PPy a) y sintetizados con SDS (Ni/C b y Ni/PPy b)......53 Figura 3.20 Espectros XPS de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sobre los soportes de PPy/C con una carga de PPy de 5 y 20%. (a) sintetizados sin SDS y (b) sintetizados con Figura 3.22 Espectros de alta resolución para la zona de Ni 2p y O 1s. Los espectros muestran las deconvoluciones para: Ni sintetizados con NaH₂PO₂ y sin SDS (A y B), Ni

Figura 3.23 Espectros de alta resolución para la zona de Ni 2p, O 1s y C 1s. Los espectros muestran las deconvoluciones para los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sobre el soporte de CB: sin SDS (A, B y C) y con SDS (D, E y F)......59 Figura 3.24 Espectros de alta resolución para la zona de Ni 2p, O 1s y C 1s. Los espectros muestran las deconvoluciones para los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sobre el soporte de PPy: sin SDS (A, B y C) y con SDS (D, E y F).....60 Figura 3.25 Espectros de alta resolución para la zona de Ni 2p, O 1s y C 1s. Los espectros muestran las deconvoluciones para los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sobre el soporte de 5%PPy/C: sin SDS (A, B y C) y con SDS (D, E y F)......61 Figura 3.26 Espectros de alta resolución para la zona de Ni 2p, O 1s y C 1s. Los espectros muestran las deconvoluciones para los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sobre el soporte de 20%PPy/C: sin SDS (A, B y C) y con SDS (D, E y F).....62 Figura 3.27 Espectros de alta resolución para la zona de Ni 2p y O 1s. Los espectros Figura 3.28 Porcentaje de Ni, Ni(OH)₂ y NiO en los materiales sintetizados. a) con NaH₂PO₂ Figura 3.29 Espectros XPS de alta resolución de los materiales sintetizados. a) con Figura 3.30 Energía de enlace pico en los espectros XPS de los materiales sintetizados. a) Figura 3.32 Voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados con NaCIO en una disolución 1M de NaOH. A) Ni, Ni/C y Ni/PPy y B) Ni/5% de PPy/C, Ni/10% de PPy/C y Ni/20% de PPy/C......67

Figura 3.33 Voltamperogramas cíclicos una disolución 1M de NaOH de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sin SDS. A) Ni y Ni/PPy y B) Ni/C, Ni/5% de PPy/C, Ni/10% de Figura 3.34 Voltamperogramas cíclicos una disolución 1M de NaOH de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ y con SDS. A) Ni y Ni/PPy y B) Ni/C, Ni/5% de PPy/C, Ni/10% Figura 3.35 Voltamperograma cíclico del Ni comercial en una disolución 1M de NaOH..70 Figura 3.36 Resultado del análisis con el software Nova 1.9 para la carga relacionada con Figura 3.37 Voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados con NaCIO en el medio de trabajo. A) Ni, Ni/C y Ni/PPy y B) Ni/5% de PPy/C, Ni/10% de PPy/C y Ni/20% de Figura 3.38 Voltamperogramas cíclicos en el medio de trabajo de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sin SDS. A) Ni, Ni/C y Ni/PPy y B) Ni/5% de PPy/C, Ni/10% de Figura 3.39 Voltamperogramas cíclicos en el medio de trabajo de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ y con SDS. A) Ni, Ni/C y Ni/PPy y B) Ni/5% de PPy/C, Ni/10% de PPy/C y Ni/20% de PPy/C......79 Figura 3.41 Diagramas de Nyquist de los catalizadores de Ni. (A) sintetizado con NaClO, (B) sintetizado con NaH₂PO₂ sin SDS, (C) sintetizado con NaH₂PO₂ con SDS, y (D) circuito Figura 3.42 Diagramas de Nyquist de los catalizadores de Ni/C. (A) sintetizado con NaCIO, (B) sintetizado con NaH₂PO₂ sin SDS, (C) sintetizado con NaH₂PO₂ con SDS, y (D) circuitos Figura 3.43 Diagramas de Nyquist de los catalizadores de Ni/PPy. (A) sintetizado con NaClO, (B) sintetizado con NaH₂PO₂ sin SDS, (C) sintetizado con NaH₂PO₂ con SDS, y (D) Figura 3.44 Diagramas de Nyquist de los catalizadores Ni/5% de PPy/C. (A) sintetizado con NaClO, (B) sintetizado con NaH₂PO₂ sin SDS, (C) sintetizado con NaH₂PO₂ y con SDS, y Figura 3.45 Diagramas de Nyquist de los materiales de Ni/10% de PPy/C. (A) sintetizado con NaClO, (B) sintetizado con NaH₂PO₂ sin SDS, (C) sintetizado con NaH₂PO₂ y con SDS, Figura 3.46 Diagramas de Nyquist de los catalizadores de Ni/20% de PPy/C. (A) sintetizado con NaClO, (B) sintetizado con NaH₂PO₂ sin SDS, (C) sintetizado con NaH₂PO₂ y con SDS, Figura 3.47 Espectros de EIS de Ni comercial. A) Diagramas de Nyquist y B) circuito

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Datos termodinámicos asociados con la oxidación electroquímica de alcoholes
de bajo peso molecular (bajo condiciones estándar) [22,23]4
Tabla 1.2 Catalizadores para la A-DEFC [42].10
Tabla 1.3 Métodos de síntesis de esferas huecas de níquel19
Tabla 1.4 Principales ventajas de los soportes de carbón [80]20
Tabla 3.1 Resultado del análisis EDS.42
Tabla 3.2 Tamaño de cristal de los materiales sintetizados.51
Tabla 3.3 Composición (%) atómica sobre la superficie de los materiales sintetizados 56
Tabla 3.4 Resultados del análisis del voltamperograma con el software NOVA 1.971
Tabla 3.5 Áreas electro activas para los catalizadores sintetizados
Tabla 3.6 Resumen del estudio de Voltametría cíclica realizado en el medio de trabajo. 82
Tabla 3.7 Ajuste de los datos de EIS a un circuito equivalente para los catalizadores de Ni
no soportado
Tabla 3.8 Ajuste de los datos de EIS a un circuito equivalente para los catalizadores de
Ni/C y Ni/PPy
Tabla 3.9 Ajuste de los datos de EIS a un circuito equivalente para los catalizadores de
Ni/5%PPy/C y Ni/10%PPy/C
Tabla 3.10 Ajuste de los datos de EIS a un circuito equivalente para los catalizadores de
Ni/20%PPy/C
Tabla A.1 porcentaje de Ni, Ni(OH)2 y NiO en la superficie de los catalizadores. 102
Tabla A.2 Energía de enlace pico de los catalizadores sintetizados

LISTADO DE ABREVIATURAS

EOR	Reacción de oxidación del etanol
Pt	Platino
kWh	Kilo watt hora
L	Litro
PPy	Poli(pirrol)
A-DEFC	Celda de combustible de etanol directo alcalina
Ni	Níquel
Со	Cobalto
Fe	Fierro
A-DAFC	Celda de combustible de alcohol directo alcalina
DEFC	Celda de combustible de etanol directo
AEM	Membrana de intercambio aniónico
GDL	Difusores de gases
CO ₂	Dióxido de carbón
NHE	Electrodo normal de hidrogeno
V	Volts
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
NaOH	Hidróxido de sodio
SDS	Dodecilsufato de sodio
СВ	Carbón Vulcan
MEB	Microscopia electrónica de barrido
EDS	Espectroscopia elemental por dispersión de rayos X
DRX	Difracción de rayos X
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
VC	Voltamperometría cíclica
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron catalizadores de níquel soportados en carbón y materiales compuestos carbón-polipirrol. Para ello se empleó el método de síntesis de reducción química en micro-emulsión. La determinación de la actividad electrocatalítica hacia la reacción de oxidación de etanol (EOR) se realizó por las técnicas de voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica. La caracterización fisicoquímica se llevó a cabo empleando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (TEM). Los resultados indican que las esferas de Ni tienen una actividad electrocatalítica alta para la electrooxidación de etanol en condiciones alcalinas, así como una buena estabilidad. Existe una correlación entre una menor resistencia a la trasferencia de carga obtenida por el análisis con EIS, con el tamaño y la forma de las estructuras observadas en MEB. La actividad de los catalizadores se mejora con la adición del soporte de Polipirrol (PPy). Siendo el catalizador Ni/PPy el más activo para oxidar etanol en condiciones alcalinas.

ABSTRACT

In this work, we synthesize nickel catalysts supported on carbon Vulcan and carbon Vulcanpolypyrrole composite materials. The employed synthesis method was the chemical reduction in a micro-emulsion system. The electrocatalytic activity of the catalysts towards EOR in alkaline medium was determined by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The physicochemical characterization of catalysts was carried out using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Results indicate that Ni spheres had a high electrocatalytic activity and good stability for the electro-oxidation of ethanol under alkaline conditions. This activity correlates the low transfer load resistance obtained during the analysis by EIS and the size and shape of the Ni structures observed by SEM. The catalysts activity was improved with the addition of polypyrrole (PPy) to the support. Ni/PPy was the most active to oxidize ethanol under alkaline conditions.

INTRODUCCIÓN

Entre las celdas de combustible que funcionan a baja temperatura se encuentra la celda de etanol directo. En ella ocurre la reacción electroquímica de oxidación del etanol (EOR), lo que da lugar a la generación de energía eléctrica. Los alcoholes de bajo peso molecular son combustibles líquidos que pueden ser empleados como una fuente de energía para el transporte, accionar dispositivos electrónicos portátiles y aplicaciones de generación estacionaria de electricidad. Las características más importantes de estos combustibles son: su fácil manipulación, transporte, distribución y uso. A demás, poseen una alta densidad energética por volumen y una gran disponibilidad y, pueden ser obtenidos de manera sustentable a partir de biomasa residual [1]. La capacidad energética por volumen del etanol es mayor con respecto a la de metanol o hidrógeno líquido, estas son respectivamente, 6.4 kWh/L, 2.3 kWh/L y 4.3 kWh/L. Lo que implica que el etanol tiene mayor potencial para ser utilizado como combustible en celdas de combustibles [2, 3].

El platino (Pt) o materiales basados en este metal han sido ampliamente estudiados como catalizadores para aplicaciones en celdas de combustible, debido principalmente, a su alta actividad y estabilidad para la oxidación de pequeñas moléculas orgánicas en condiciones ácidas. Sin embargo, a pesar de sus notables características tiene como inconveniente su alto costo y escases. Actualmente se buscan materiales alternativos con igual o mayor actividad que el Pt. Una opción viable para la oxidación de etanol en un medio alcalino es el uso de metales no preciosos como el níquel y el empleo de soportes catalíticos alternativos como son los materiales compuestos de matriz polimérica conductora, pudiendo ser esta última el polipirrol (PPy).

El polipirrol se ha empleado exitosamente en aplicaciones como: aparatos electrónicos, electroquímicos, electrodos para baterías recargables, supercapacitores, sensores o membranas [4-9]. Además, es un polímero que ha llamado la atención debido a que presenta valores aceptables de conductividad eléctrica, es estable frente a factores ambientales, tiene propiedades redox reversibles y su síntesis es simple [4, 10-12].

Para que la celda de etanol trabaje alcanzando su máximo rendimiento, es necesario solucionar distintos retos. Por ejemplo, se buscan mejores catalizadores para oxidar completamente la molécula de etanol en medio alcalino. Los catalizadores empleados hasta

1

ahora se basan en Pd, material con un precio alto en el mercado. De esta manera se busca encontrar un catalizador que presente mayor actividad para oxidar etanol a un precio más bajo. Otro problema por resolver es la permeación del etanol a través de los compartimientos de la celda, desde el ánodo hacia el cátodo, ya que se presentan potenciales mixtos ocasionando una disminución del desempeño de la celda [13].

Cabe mencionar que la EOR presenta una cinética mayor en medio alcalino que en medio ácido. Además, existe la posibilidad de emplear metales no nobles como catalizadores anódicos en celdas de combustible de etanol directo alcalinas (A-DEFC), tales como: níquel (Ni), cobalto (Co) o Fierro (Fe). [14].

Se ha reportado que el Ni presenta un desempeño catalítico interesante para la EOR en medio alcalino [15]. De igual manera nanopartículas de Ni soportadas sobre nanotubos de carbón mostraron una alta actividad catalítica para EOR, por lo tanto su uso en una A-DAFC puede ser viable [16].También se ha determinado que la actividad del níquel para la electrooxidación de etanol en condiciones alcalinas depende de su forma: partículas porosas o micro-esferas presentan una actividad electrocatalítica y estabilidad mucho mayor que las nanopartículas de Ni [17]. Por estas razones, este trabajo se enfoca en la síntesis de esferas de níquel soportadas en materiales compuesto carbón-PPy y la evaluación de su desempeño catalítico para oxidar etanol en condiciones alcalinas. Para alcanzar estos objetivos, se utilizaron distintos métodos para la síntesis de los materiales, así como diferentes técnicas para su caracterización fisicoquímica y electroquímica.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO (DAFC).

El incremento de la población y los avances de la civilización en el siglo XX, provocaron un aumento en el consumo de energía como nunca antes se había dado. En un futuro no muy lejano, se cree que las fuentes de energías convencionales disminuirán debido a la demanda, esto ha motivado, en todo el mundo, la búsqueda de nuevas maneras de conseguir energía de forma alternativa y limpia [18]. Una de las formas de obtención de energía alternativa, es a través de dispositivos electroquímicos. Entre ellos, los más importantes son: las baterías y las celdas de combustibles, estas últimas son consideradas más amigables con el medio ambiente [19].

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible (hidrógeno, gas natural, metanol, etanol, etc.) en energía eléctrica por medio de reacciones electrocatalíticas [20-23]. Una Celda de Combustible de Alcohol Directo (direct alcohol fuel cells, DEFC por sus siglas en inglés) utiliza como combustibles los alcoholes de bajo peso molecular, ya sea en fase líquida o vapor. En la tabla 1.1 se presentan los alcoholes de bajo peso molecular comúnmente usados en estos dispositivos [24, 25]. Los alcoholes tienen características importantes como son: su fácil manipulación, almacenaje sencillo y un manejo cómodo, lo que los convierte en los combustibles líquidos y la fuente de energía alterna ideal para el transporte, la activación de dispositivos portátiles y su uso en aplicaciones estacionarias. Además poseen una alta densidad energética por volumen y una gran disponibilidad ya que pueden ser obtenidos a partir de biomasa [1].

Alcohol	ΔG_1	E ₁ vs	∆Gr	E _{celda}	We	$\Delta \mathbf{G}_{\mathbf{r}}$	E rev
	kJ mol ⁻¹	SHE	kJ mol⁻¹	v	kW h	kJ mol ⁻¹	
		v			kg⁻¹		
CH₃OH	-9.3	0.016	-702	1.213	6.09	-726	0.967
C₂H₅OH	-973	0.085	-1,325	1.145	8.00	-1,367	0.969
C₃H7OH	-171	0.098	-1,963	1.131	9.09	-2,027	0.968
1-C₄H₃OH	-409	0.177	-2,436	1.052	9.14	-2,676	0.910
CH ₂ OH – CH ₂ OH	-25.5	0.026	-1,160	1.203	5.20	-1,189	0.976
CH₂OH – CHOH -	1	-0.001	-1,661	1.230	5.02	-1,650	1.01
CH₂OH							

Tabla 1.1 Datos termodinámicos asociados con la oxidación electroquímica de alcoholes de bajo peso molecular (bajo condiciones estándar) [22,23].

En el caso de una DAFC alimentada con etanol, las reacciones que idealmente ocurren en la celda son las siguientes (E⁰ vs NHE) [26, 27]:

Ánodo: CH ₃ CH ₂ OH + 3H ₂ O → 2CO ₂ + 12H ⁺ + 12e ⁻	$E^0 = 0.084 V$	(1)
Cátodo: $3O_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 6H_2O$	E ⁰ = 1.229 V	(2)
Reacción global: $CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	E ⁰ = 1.145 V	(3)

Como muestra la ecuación (1), cuando en el ánodo ocurre la electrooxidación completa del etanol se generan 12 electrones. Sin embargo, es muy difícil llegar a oxidar completamente una molécula de etanol ya que es muy difícil romper el enlace C-C, llevándose a cabo de forma incompleta y produciéndose distintas especies intermediarias tales como: ácido acético y acetaldehído [28].

1.2 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO ALCALINA (A-DAFC)

En la figura 1.1 se muestran los componentes principales de una celda de combustible alcalina de alcohol directo (A-DAFC) que usa como electrolito una membrana de intercambio aniónico (AEM) [25]. La membrana AEM (1) es una membrana semipermeable diseñada para conducir aniones (OH) [29]. En la figura 1.2 se presenta un esquema de la función de la membrana en una celda de metanol [30]. En los diseños más empleados, se encuentra en contacto por ambos lados con una capa delgada de los catalizadores (2,3) soportados sobre material conductor de electrones, generalmente de carbono. Los difusores de gas de los reactantes (gas diffusion layer, GDL) (4) se conforman generalmente de tela o papel de carbón y permiten que el combustible líquido y el oxígeno (del aire) se distribuyan homogéneamente sobre toda el área catalítica y además, favorezcan la salida de los productos: CO_2 en el ánodo y el agua en el cátodo [31]. Los platos colectores con canales de flujo (5) son fabricados principalmente con grafito o materiales compuestos polímero-grafito y tienen campos de canales de flujo con arquitecturas que permiten distribuir homogéneamente los reactantes sobre los difusores y orientar el combustible/oxidante al GDL correspondiente. Estos platos colectores también tienen la función de colectar los electrones generados en el ánodo y conducirlos hacia el cátodo a través del circuito externo o carga (7). Los sellos (6) evitan la fuga de combustible y oxidante desde la celda [25].

Una A-DAFC es muy parecida a las DAFC, la diferencia que existe entre estas dos es la membrana que utilizan, en el caso de la A-DAFC, se utiliza una membrana polimérica de intercambio aniónico (AEM). Se clasifican en dos tipos: la membrana polielectrolítica (Tokuyama A201 y A010) y la membrana dopada polímero-alcalina (polibencimidazol dopado con KOH, PBI) [32, 33]. Además, las AEM ayudan a incrementar el desempeño de las celdas de combustible, debido a que la oxidación del etanol y otros alcoholes es más fácil en condiciones alcalinas que en condiciones ácidas [34, 35]. Una AEM permite utilizar catalizadores anódicos basados en metales no nobles, libres de platino [36] como: níquel [15], rutenio [37], níquel-rutenio [2], etc. No obstante, el electrolito se puede contaminar en la presencia de dióxido de carbono [38]. Las celdas que utilizan este tipo de membranas alcalinas, son consideradas una fuente de energía atractiva debido a que prometen energía limpia a partir de combustibles no peligrosos, ampliamente disponible y de bajo costo [1].

5



Figura 1.1 Esquema de una monocelda de alcohol directo: membrana de intercambio aniónico (AEM) (1), catalizador anódico (2), catalizador catódico (3), difusores de reactivos (4), colectores de corriente con canales de flujo (5), sellos (6) y carga eléctrica (7) [25].

Las reacciones que idealmente ocurren en una A-DAFC son las siguientes (E° vs NHE) [39].

Ánodo: CH ₃ CH ₂ OH + 12OH ⁻ → 2CO ₂ + 9H ₂ O + 12e ⁻	$E^0 = 0.084 V$	(4)
Cátodo: $3O_2 + 6H_2O + 12e^- \rightarrow 12OH^-$	E ⁰ = 1.229 V	(5)
Reacción global: $CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	E ⁰ = 1.145 V	(6)

La reacción de oxidación del etanol en medio alcalino al igual que en medio ácido, genera 12 electrones, y el transporte de iones hidróxido ocurre desde el cátodo hacia el ánodo a través de la AEM. El interés en este tipo de celdas va en aumento, debido a la fabricación de membranas alcalinas con propiedades específicas para las celdas de combustible [39, 40].



Figura 1.2 Estructura de un ensamble electrodo-membrana AEM y el transporte de iones OH⁻ [30].

1.2.2 MECANISMO DE OXIDACIÓN DE ETANOL EN CONDICIONES ALCALINAS

La EOR se lleva a cabo mediante un mecanismo de múltiples pasos, donde están involucrados distintos intermediarios de reacción que se adsorben sobre la superficie de los electrodos [41]. Para identificar los intermediarios adsorbidos sobre el electrodo y elucidar el mecanismo se han utilizado las técnicas de espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), Cromatografía de Gases (GC), Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC), Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) y Espectroscopía Electroquímica de Masas de Desorción Termina (ECTDMS) [41, 42].

La oxidación completa de etanol hacia CO₂ en medio alcalino ocurre de acuerdo a las ecuaciones 4, 5 y 6. Aunque todavía no se consigue oxidar completamente el etanol a CO₂ para que libere los 12 electrones y que no se presenten los intermediarios acetaldehído (AAL) o ácido acético (AA) (el ión acetato) [41]. Los estudios realizados recientemente demuestran que, Pd/C, tiene una actividad electrocatalítica particularmente alta para la

electrooxidación de etanol en un electrolito alcalino. A continuación, se presenta el siguiente mecanismo para la oxidación de etanol sobre Pd/C [23, 27, 43]:

$$Pd + CH_3CH_2OH \rightarrow Pd - CH_3CH_2OH$$
(7)

 $Pd - CH_3CH_2OH + 3OH^- \rightarrow Pd - CH_3CO + 3H_2O + 3e^-$ (8)

$$Pd - CH_{3}CO + Pd - OH \rightarrow Pd - CH_{3}COOH + Pd$$
(9)

$$Pd - CH_3COOH + OH^- \rightarrow Pd - CH_3COO^- + H_2O$$
(10)

El producto final de este mecanismo es la formación de ácido acético y la formación del intermediario adsorbido (Pd – CH₃CO). A continuación se presenta el siguiente esquema de reacción que supone la formación de intermediarios, se asume que ocurre de manera general ya que no se ha esclarecido el sistema de reacción para la EOR sobre las superficies de los catalizadores metálicos [35, 38, 44].

$$C_{2}H_{5}OH \leftrightarrow C_{2}H_{5}OH_{ads}$$

$$C_{2}H_{5}OH_{ads} \rightarrow CO_{ads} + CH_{x ads} + (6 - x)H^{+} + (6 - x)e^{-1}$$

$$(12)$$

$$C_{-}U_{-}OU_{-} = \sum_{i=1}^{n} CU_{-}OU_{-} = 2U_{-}^{2} + 2c_{-}^{2}$$

$$(12)$$

$$C_2H_5OH_{ads} \rightarrow CH_3CHO_{ads} + 2H^2 + 2e^-$$
(13)

$$H_2O \rightarrow OH_{ads} + CH_{x, ads} + H^+ + e^-$$
(14)

$$CH_3CHO_{ads} \leftrightarrow CH_3CHO$$
 (15)

 $CH_3CHO_{ads} \rightarrow CO_{ads} + CH_{x, ads} + (4 - x) H^+ + (4 - x) e^-$ (16)

$$CH_{3}CHO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow CH_{3}COOH + H^{+} + e^{-}$$
(17)

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow CO_2 + H^+ + e^-$$
(18)

 $CH_x + 2OH_{ads} \rightarrow CO_2 + (2-x) H^+ + (2-x) e^-$ (19)

De acuerdo al esquema, después de que el etanol se adsorbe sobre la superficie del catalizador, puede: 1. Ser descompuesto en dos especies (CO_{ads} y $CH_{x, ads}$), los cuales envenenan los sitios activos de los catalizadores porque se adsorben fuertemente, o también, 2. Puede ser oxidado y formar acetaldehído, el cual se adsorbe débilmente y puedes ser fácilmente desorbido y difundirse en la disolución.

1.3 CATALIZADORES EMPLEADOS PARA LA OER EN MEDIO ALCALINO

El problema de emplear Pt en las A-DAFC es el envenenamiento del catalizador, por eso se busca un electrodo que pueda sustituir al Pt. Entre las alternativas se encuentra el paladio (Pd). Cuando los nanocatalizadores de Pd son modificados con molibdeno (Mo), se observa una influencia remarcable sobre el desempeño catalítico en la oxidación de etanol en disoluciones alcalinas. Los oxi-hidróxidos de molibdeno ayudan en la distribución uniforme de las nanopartículas de Pd sobre la superficie del soporte de carbono. El efecto promotor del Mo en la oxidación de etanol en catalizadores de Pd y, la tolerancia al envenenamiento de los sitios activos por los intermediarios de la reacción, depende de la medida de hidratación y la oxidación de los oxihidróxido de molibdeno. [45].

Los catalizadores de Pd/C +TiO₂ (40:60), Pd/C +TiO₂ (60:40) y Pd/C +TiO₂ (80:20) mostraron la corriente normalizada más alta por carga de Pd que el catalizador de Pd/C. entre todos los catalizadores estudiados el catalizador de Pd/C +TiO₂ (40:60) mostró la corriente más alta por carga de Pd. Se puede asumir que las proporciones intermediarias de carbón y TiO₂ como soportes catalíticos podrían contribuir para incrementar la actividad hacia la EOR, ya que el TiO₂ funciona como un co-catalizador y provee las especies oxigenadas y provoca una interacción débil entre el Pd y las especies intermediarias y, por lo tanto, favorece la reacción de oxidación de etanol [46]. En un estudio realizado por Zhou et al. [47], aplicando espectroscopía FTIR en situ sobre un catalizador policristalino de Pd, se observó la baja conversión de etanol a CO₂, y se cree que el rompimiento del enlace C-C, es más fácil sobre Pd, que sobre Pt.

Xu et al. [48], observaron que las nanopartículas de Pd/C tienen una actividad catalítica más grande que las nanopartículas de Pt/C y que dicha actividad se ve mejorada con la adición de óxidos de níquel y cerio. En el caso del Pt, la actividad más alta se presenta cuando se adiciona una cantidad de 0.05 mg cm⁻² de óxido de níquel, donde se presenta una densidad de corriente de aproximadamente 50 mA cm⁻², sin embargo, esta densidad de corriente se duplica cuando se adiciona la misma cantidad de óxido de níquel sobre Pd. Con la adición de óxido de cerio a los catalizadores, la actividad se mejora cuando se adiciona una carga de 0.15 mgcm⁻², la densidad de corriente registrada es de alrededor de 30 mA cm⁻², en el caso del Pd, para el Pt, es de 15 mA cm⁻². Por lo tanto, con la presencia

de óxido de níquel la mejora de la actividad catalítica del Pd para oxidar etanol en condiciones alcalinas es mayor.

Se ha estudiado el níquel como alternativa para reemplazar al Pt o al Pd. En un estudio realizado, donde se involucraron el Pd y el Ni como catalizadores soportados en carbono se encontró que un catalizador de paladio-níquel/carbono (Pd₂Ni₃/C) exhibía una actividad superior para la EOR en medio alcalino y una mejor estabilidad comparado con el catalizador de Pd/C. Además, se observó que el Ni se distribuye uniformemente sobre el Pd y se presenta un efecto sinérgico para la EOR en medio alcalino [15]. También se determinó que la actividad del níquel depende de su estructura, es mayor cuando este metal se encuentra en forma de nanopartículas. Catalizadores basados en nanopartículas de Ni soportadas sobre nanotubos de carbón han mostrado actividades catalíticas altas para EOR en medio alcalino, por lo tanto de gran interés para su uso en celdas A-DAFC [16]. Los catalizadores que se han empleado en celdas A-DEFC se presentan en la tabla 1.2.

Catalizador	Soporte	Comentarios
Pd-M (M = Ru, Au,	Carbón	Con la presencia de los metales Ru, Au, Sn y Cu, los
Sn y Cu)		catalizadores presentan una oposición al envenenamiento por
		las especies intermediarias [49, 50].
Pd-NiO (CeO ₂ ,	Carbón	La actividad catalítica aumenta debido a la adición de óxidos
ZrO ₂ , MgO, Mn ₃ O ₄)		metálicos [48, 51-54] .
Pd	Micro esferas	Se considera el catalizador más activo para la ROE en
	de carbón	condiciones alcalina [55].
Pd-(Ni-Zn)	Carbón Vulcan	Muestra una actividad catalítica ligeramente superior al
		catalizador Pd/C [56].
Ru-Ni-Co	Electrodos de	El Co disminuye el potencial de oxidación del etanol, mientras
	níquel	que el Ru incrementa la densidad de corriente [57].
Partículas de	Electrodos de	La estructura de las esferas forma una interfaz triple más
níquel/Esferas	carbón	extensa y permite que el alcohol se difunda en la capa catalítica
huecas de níquel		fácilmente [58].

Tabla 1.2 Catalizadores para la A-DEFC [42].

1.4 NI COMO CATALIZADOR DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ETANOL EN CONDICIONES ALCALINAS

Se sugiere que la oxidación del etanol sobre el catalizador de Ni soportado en nanotubos de carbón-Ni (CNT-Ni) en medio alcalino se somete a la transformación reversible de Ni(OH)₂-NiO(OH) y después el NiO(OH) actúa como un electrocatalizador. Las nanopartículas de Ni soportadas en CNT tienen una alta actividad electrocatalítica y pueden ser de gran interés para ser utilizadas en ánodos de las celdas A-DAFCs [16].

La electrooxidación del etanol en medio alcalino sobre el electrodo de Ni/C ocurre cuando se forma la especie NiOOH. El desempeño electrocatalítico del catalizador compuesto por Pt-Ni/C es mejor que el catalizador de Pt/C debido al efecto promotor del Ni. El desempeño y la tolerancia al CO, uno de los intermediarios de la electrooxidación del etanol sobre Pt-Ni/C es también mejor que sobre Pt/C ya que el níquel mejora la actividad catalítica del platino a través del oxihidróxido de níquel (NiOOH) para la electrooxidación del etanol. Además, La capacidad electrocatalítica del Ni como soporte, es decir, la superficie plana de Ni, puede tener un papel definido, se comporta como un elemento oxofílico a potenciales altos, para eliminar las especies que envenenan a los catalizadores [59, 60].

El catalizador de NiFe-Pd/Cu tiene una actividad electrocatalítica más grande para la electrooxidación de etanol en medios alcalinos que los catalizadores Pd/Cu, Ni-Pd/Cu o Fe-Pd/Cu, respectivamente, presumiblemente debido a la alta utilización de Pd y los efectos bifuncionales del Ni y Fe [61]. Se ha demostrado que el catalizador Pd₂Ni₃/C exhibe una actividad y estabilidad superior hacia la EOR comparado con el catalizador de Pd/C. Además, los diferentes estados de oxidación del Ni (NiO, Ni(OH)₂, NiOOH), los cuales están uniformemente distribuidos alrededor del Pd, determinan el papel promotor del Ni [15]. En comparación con el electrodo liso de Ni, el electrodo basado en nanopartículas de Ni tiene facetas cristalinas dominantes y superficies ricas en NiOOH, lo que explicaría su mayor actividad para la OER. Las mediciones electroquímicas indican que el electrodo de nanopartículas porosas de Ni presentan una actividad electrocatalítica mucho mayor que el electrodo liso de Ni, así como la estabilidad para la electrooxidación de etanol en condiciones alcalinas [17].

1.4.1 MECANISMOS PROPUESTOS PARA LA OXIDACIÓN DE ETANOL SOBRE NI EN UN MEDIO ALCALINO

La oxidación de alcoholes sobre los electrodos de níquel en disoluciones alcalinas puede ocurrir mediante el siguiente mecanismo, el cual sugiere que las especies orgánicas son oxidadas mediante la formación de la especie oxi-hidróxido de níquel, tal como como se describe a continuación [34, 62]:

$$Ni(OH)_2 \rightarrow NiO(OH) + e^- + H^+$$
(20)

$$NiO(OH) + compuesto orgánico = Ni(OH)_2 + producto.$$
 (21)

Existen diferentes propuestas sobre cómo se lleva a cabo la oxidación de etanol sobre electrodos de níquel, como por ejemplo Fleischmann et al [63] indican que la reacción ocurre por medio de dos pasos. El primero involucra la conversión del níquel a especies con un número de oxidación alto. En el segundo, las especies formadas ($_{\beta}$ – NiOOH), promueve la oxidación del etanol.

$$\beta - Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow \beta - NiOOH + H_2O + e^-$$
(22)

$$4_{\beta} - \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow 4_{\beta} - \text{Ni}O\text{OH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$$
(23)

En la figura 1.3, se presentan los resultados de voltametría cíclica cuando el etanol se oxida en un electrodo de níquel policristalino en un medio alcalino. La curva de color negro representa el comportamiento del Ni en el electrolito soporte. Esta curva se genera cuando hacia potenciales positivos, el hidróxido de níquel (β – Ni(OH)₂) se oxida a oxi-hidróxido de níquel (β – NiOOH) de acuerdo a la ecuación 20 y 22, entre los potenciales (1.34 y 1.43) V vs. NHE (pico A₁). Posteriormente, hacia potenciales negativos el (β – NiOOH) se reduce para formar (β – Ni(OH)₂), de acuerdo a la ecuación 22, entre los potenciales (1.34 y 1.25) V vs. NHE. La curva roja, representa el desempeño catalítico del Ni en una disolución de trabajo de etanol 1.0 M + NaOH 0.5 M. Hacia potenciales positivos, aproximadamente a los 1.33 V empieza la oxidación del etanol, y continúa oxidándose hasta que a los 1.57 V se presenta el potencial pico de oxidación (A₂). Hacia potenciales negativos, el etanol continúa oxidándose y se presenta otro potencial pico de oxidación (A₃), a los 1.56 V. Posteriormente, hacia potenciales negativos (pico C_1), las especies oxidadas anteriormente, se reducen en los potenciales entre 1.32 y 1.28 V [63].



Figura 1.3 Oxidación de etanol sobre níquel policristalino en una disolución de trabajo de etanol 1.0 M + NaOH 0.5 M a 25 °C[63].

Barbosa et al [63], proponen el mecanismo representado en la figura 1.4 donde la oxidación de etanol ocurre en dos pasos. En una primera etapa, sobre la superficie del Ni se forman los (β – Ni(OH)₂) que posteriormente se oxidaran y formaran los (β – NiOOH) debido a los iones OH⁻ en la superficie del electrodo, de igual manera y de forma simultanea el etanol sufre un ataque por los iones OH⁻ y se oxida para formar agua y el intermediario de la reacción (etoxi, CH₃CH₂O⁻). Posteriormente el intermediario se oxida sobre el (β – NiOOH) para formar agua y un segundo intermediario de la reacción (ácido acético protonado, CH₃CO₂H₂⁺), el cual se oxida sobre el (β – NiOOH) para formar ácido acético, que posteriormente se oxida para formar acetalo debido a ceítico, que posteriormente se oxida para formar acetato debido al ataque de los iones OH⁻. Todas las reacciones mencionadas anteriormente se presentan a potenciales más grandes de 1.3 V vs. NHE.



Figura 1.4 Mecanismo de oxidación de etanol en condiciones alcalinas [63].

1.4.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES ANÓDICOS BASADOS EN NI

En décadas pasadas la síntesis de nanopartículas metálicas ha recibido considerable atención debido a las propiedades inusuales y su potencial aplicación en el campo de la óptica, electrónica, catálisis, materiales magnéticos, entre otros. Se han empleado numerosos métodos para la obtención de nanopartículas, tales como: reducción fotovoltaica, métodos sonoquímicos, extracción y reducción con disolventes, técnicas de microemulsión, procesos polialcoholicos y reducción con alcoholes. Algunos catalizadores basados en metales como níquel, cobre y hierro son relativamente difíciles de sintetizar debido a que son fácilmente oxidados.

Las nanopartículas de níquel tienen aplicaciones importantes en catalizadores, materiales conductores y magnéticos [64]. Por estas razones se busca un método para sintetizar Ni en forma de nanopartículas. A continuación, se describen los métodos empleados para este fin.

Wu *et al* [65], prepararon nanopartículas de Ni por el método de la reducción con hidrazina hidratada (método de Wu's [64]), como se describe a continuación: 0.952 g de NiCl₂ y 5.0 g de hidrazina hidratada fueron disueltos en 395.0 mL de etilenglicol. Después, se añadieron 4.0 mL de una disolución 1.0 M de NaOH y la reacción se mantuvo en agitación en un matraz tapado, por 1 h a 60 °C. El producto obtenido fue lavado con etanol y secado a vacío, a una temperatura de 30 °C por 24 h. El tamaño promedio de las nanopartículas fue de 12 nm.

En otro trabajo, Maity D. *et al* [66], sintetizaron nanopartículas esféricas de Ni a partir de la reducción del NiCl₂·6H₂O por hidrazina hidratada en una mezcla con etanol-agua (1:3) y la presencia de hidroxipropil metilcelulosa (HPMC) como agentes de protección y estabilizante, tal y como se describe a continuación: 0.2 M de NiCl₂ fue agregado a una disolución (2% p/p) de HPMC. La mezcla fue tratada por ultrasonido por 15 min para mantener una mezcla homogénea. Posteriormente, 2.0 M de hidrazina fue adicionada a la disolución anterior por goteo lento. El pH de la disolución, se ajustó a 12, empleando una disolución de NaOH. La mezcla fue tratada por ultrasonicación por 1 h a 60 °C. El precipitado fue filtrado y lavado con agua destilada y etanol. Finalmente, se secó a 50 °C en un horno a vacío. Se obtuvieron nanopartículas esféricas de Ni con un diámetro promedio de 100 nm.

Gou, Y., et al. [67] sintetizaron nanopartículas de Ni con un diámetro promedio de 35 nm empleando el método de reducción endotérmica, como se describe a continuación: el precursor NiCl₂ fue disuelto en 20 mL de etanol absoluto, seguido por la adición del resorcinareno como surfactante. El pH de la disolución se ajustó a 11 con NaOH 0.8 M. Posteriormente, la temperatura de la disolución se incrementó a 60 °C, mientras se mantenía en agitación uniforme. Después, se adicionaron 5 mL de hidrazina hidratada. Una hora después que la reacción tomó lugar, se enfrío a temperatura ambiente y se separó el precipitado por centrifugación. Posteriormente, se lavó con agua destilada y alcohol. Las nanopartículas obtenidas se secaron en un horno a vacío a 40 °C por 3 h.

Wu, S.-H. y D.-H., Chen [64] sintetizaron nanopartículas de Ni del tamaño de 9.2 nm empleando el método de reducción con hidrazina en etilenglicol, como se describe a continuación: 2.5 - 45 mM de NiCl₂ fueron disueltos en etilenglicol, seguido por la adición de una disolución 0.05 - 0.9 M de hidrazina y 1.0 M de NaOH (10 – 72 µL/mL), de forma

15

consecutiva. La disolución se mantuvo a una temperatura de 60 °C en un vaso tapado y con agitación constante por una hora. El producto obtenido fue lavado con etanol y secado a vacío, a una temperatura de 30 °C por 24 h.

Ning, M., et al. [68], lograron sintetizar esferas huecas de níquel con diámetros entre 3-8 μ m. En un método de síntesis de eliminación del soporte, como se describe a continuación: 0.50 g de polvos de Zn fueron disueltos en 5 mL de acetona. Posteriormente, fueron agregados a 100 mL de agua destilada mediante agitación vigorosa por 10 min. La mezcla de Zn y agua se mantuvo en reposos durante 40 s para separar por gravedad las esferas grandes de Zn de las esferas más pequeñas. La parte en suspensión, se transfirió a un vaso de 250 mL. Después, se adicionó una disolución de 3.0 g de NiCl₂·2H₂O en 50 mL de agua desionizada y 20 mL de amoniaco (25% v/v) en disolución. La reacción tomó un tiempo de reacción de 10 h en agitación. Finalmente, el precipitado fue recuperado por filtración, lavado con agua y secado a temperatura ambiente.

En otro trabajo, Jiao, W., et al. [69], lograron sintetizar nano esferas huecas de Ni por reducción solvotermal con un diámetro promedio de 450 nm. Como se describe a continuación: primeramente, el NiCl₂·2H₂O fue secado en un horno a vacío para remover el agua. Después, 0.23 g de NiCl₂ fueron disueltos en 30 mL de una disolución etanol/etilendiamida con una relación de volumen (4:6) bajo agitación vigorosa por 1 h. Posteriormente, 0.12 g de NaBH₄ fueron agregados a la disolución. 5 min después, la disolución se introdujo en una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón y se mantuvo a una temperatura de 150 °C por 6 h. El producto final fue recuperado por centrifugación y lavado con etanol y agua desionizada. Posteriormente, se secó en un horno a vacío a 50 °C por 6 h.

Wang, Y., Q. Zhu, and H. Zhang [70], sintetizaron micro esferas porosas de Ni con un diámetro promedio entre 2 – 3 μ m, empleando el método redox hidrotérmico en una disolución alcalina con KBH₄, como se describe a continuación: 20.0 mmol de KBH₄ y 1.0 g de NaOH fueron disueltos en 30 mL de agua desionizada, seguido por la adición de 0.35 g de esferas de Ni(OH)₂. La disolución anterior fue introducida a una autoclave revestida de teflón y, se le aplicó un tratamiento hidrotérmico a 160 °C por 48 h en un horno eléctrico. Después del tratamiento, las partículas fueron recuperadas por filtración, lavadas con agua desionizada y secadas a temperatura ambiente por 24 h.

16

En otro trabajo, Deng, Y., et al. [71], sintetizaron esferas de Ni con un tamaño promedio entre 200 y 300 nm por el método de reacción redox autocatalítica, como se describe a continuación: 20.0 g de sulfato de Ni y 3.0 g de NaOH fueron disueltos en 200 mL de agua desionizada, respectivamente. Las disoluciones fueron calentadas a 80 °C por 5 minutos y después fueron mezcladas mediante agitación vigorosa. Se produjo un coloide verdoso y se adicionaron unas gotas de polietilenglicol para mantener estable el coloide. Posteriormente, se agregó una disolución de 24.20 g de NaH₂PO₂ en 200 mL de agua a 80 °C. El precipitado fue recuperado por filtración y lavado con amoniaco y agua desionizada. El producto final fue secado en un horno a 100 °C por 2 h.

Empleando el método de microemulsión y polimerización en dispersión Jiang, J., et al. [58] sintetizaron esferas de Ni con diámetro promedio de 3.8 µm, como se describe a continuación: las esferas de Ni/poliestireno (PS) fueron sintetizadas por medio de ultrasonido por 30 minutos, en una disolución de SnCl₂ con HCl (0.044 M y 0.233 M, respectivamente). Posteriormente, la mezcla fue centrifugada y lavada con agua destilada. Después de sintetizar las esferas de PS-Sn²⁺, fueron dispersadas por ultrasonido en una disolución de PdCl₂ y HCl (1.41 x 10⁻³ M y 1.46 x 10⁻³ M, respectivamente), por 5 minutos. El precipitado fue lavado con agua desionizada, hasta que las esferas fueron del color café. Posteriormente, las esferas de PS se introdujeron en una disolución de chapado no electrolítico compuesta por: NiSO₄·6H₂O, Na₃C₆H₅O₇·2H₂O y NaH₂PO₂·H₂O (0.070 M, 0.034 M y 0.127 M, respectivamente) a 40 °C. La radiación ultrasónica se aplicó por triplicado a 10 s. Posteriormente, la disolución fue filtrada y el precipitado negro fue secado en un horno a 70 °C por 24 h.

Deng, Y., et al. [72], sintetizaron partículas esféricas de Ni con un diámetro promedio de 1 µm por el método de reducción autocatalítica, como se describe a continuación: 20.0 g de NiSO₄·6H₂O fueron disueltos en 200 mL de una disolución compuesta por 0.1 g de ácido acético y 0.15 g de ácido cítrico. 25 g de NaOH y 3 g de NaH₂PO₂·H₂O fueron disueltos en 200 mL de agua, respectivamente. Las disoluciones de Ni y alcalina fueron calentadas a 80 °C por 5 minutos y mezcladas bajo agitación vigorosa. Seguido por la adición de la disolución del hipofosfito de sodio. Finalmente, el precipitado se recuperó, se lavó con amoniaco y agua desionizada, y se secó a 100 °C en un horno a vacío por 2 h. Otro método para sintetizar Ni, es el empleado por Liu, Q., et al. [73], con el que lograron sintetizar esferas huecas de níquel con un diámetro promedio entre 50-60 nm, por el método hidrotérmico por la reacción redox del dodecilsufato de níquel Ni(DS)₂ con NaH₂PO₂ en un sistema en micelas, como se describe a continuación: el Ni(DS)₂ fue preparado mezclando una disolución acuosa de NiCl₂·6H₂O con dodecilsufato de sodio (SDS), como se describe en la literatura [74]. En el sistema de síntesis; 1 g de Ni(DS)₂ fueron agregados a 10 mL de agua desionizada y se mantuvo en agitación por 30 min. Después, 1 g de NaH₂PO₂·H₂O fuer agregado a la disolución anterior bajo agitación vigorosa. La disolución resultante fue transferida a una autoclave de 100 mL recubierto con teflón. Posteriormente, se adicionaron 1 g de NaOH y el proceso hidrotérmico se realizó a 100 °C por 14 h. Al final de proceso, la disolución fue lavada con HCl 1 M para remover los residuos alcalinos. Finalmente, el precipitado se separó por centrifugación, lavado con agua y etanol absoluto y secado a temperatura ambiente en un horno a vacío por 12 h.

Por último, el método de reacción redox de NiSO₄ y NaH₂PO₂ en un sistema de emulsión, empleado por Bao, J., et al. [75], con el cual sintetizaron esferas huecas de 300-450 nm, como se describe a continuación: 2.5 g de poliglicol fueron disueltos en 20 mL de agua desionizada. Después, 47 mg de fluoruro de amonio NH₄F, 246 mg de ácido bórico (H₃BO₃), 112 mg de NiSO₄ y 212 mg de NaH₂PO₂ fueron adicionados a la disolución anterior. Seguido por la inyección de 0.5 mL de ciclohexano dentro de 5.0 mL de la disolución anterior. La mezcla fue tratada mediante radiación ultrasónica por 30 min a una temperatura de 20 °C para crear un sistema de emulsión, y después a 75 °C para inducir la reacción de reducción. Después que la reacción termino, se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente. Finalmente, la mezcla fue separada por centrifugación, lavado con agua desionizada y secado en un horno.

En forma de resumen, en la tabla 1.3 se presentan los métodos para sintetizar partículas de Ni, las condiciones de síntesis y el tamaño de las partículas obtenidas.

Trabajos	Método de síntesis	Tamaño de las partículas	
Wu <i>et al</i> [65]	Reducción del NiCl2 con hidrazina hidratada en	Nanopartículas de12 nm	
	etilenglicol.		
Maity D. <i>et al</i> [66]	Reducción del NiCl ₂ .6H ₂ O por hidrazina hidratada	Nanopartículas esféricas de	
	en etanol-agua (1:3) y (HPMC) como agentes de	100 nm	
	protección y estabilizante.		
Gou, Y., et al. [67]	Reducción endotérmica del NiCl ₂ en etanol absoluto	Nanopartículas de 35 nm	
	y resorcinareno como surfactante.		
Wu, SH. y DH.,	Reducción de NiCl ₂ con hidrazina en etilenglicol.	Nanopartículas de 9.2 nm	
Chen [64]			
Ning, M., et al. [68]	Eliminación del soporte empleando esferas de Zn	Esferas huecas de Ni entre	
	en acetona	3-8 µm.	
Jiao, W., et al. [69]	Reducción solvotermal del NiCl ₂ ·2H ₂ O en	esferas huecas de Ni de 450	
	etanol/etilendiamida y NaBH4.	nm.	
Wang, Y., Q. Zhu,	Redox hidrotérmico en una disolución alcalina con	Esferas porosas de Ni entre	
and H. Zhang [70]	KBH4.	2 – 3 µm.	
Deng, Y., et al. [71]	Redox autocatalítico del NiSO ₄ con NaH ₂ PO ₂ .	Esferas de Ni entre 200 a	
		300 nm.	
Jiang, J., et al. [58]	Chapeado ultrasónico de Ni/poliestireno (PS) en	Esferas de Ni de 3.8 µm.	
	SnCl2, NiSO4, Na3C6H5O7 y NaH2PO2.		
Deng, Y., et al. [72]	Reducción autocatalítica de NiSO4 con NaH2PO2 en	Esferas de Ni de 1 µm.	
	ácido acético y cítrico.		
Liu, Q., et al. [73]	Hidrotérmico por la reacción redox del dodecilsufato	Esferas huecas de Ni entre	
	de níquel Ni(DS)2 con NaH2PO2 en un sistema en	50 – 60 nm.	
	micelas.		
Bao, J., et al. [75]	reacción redox de NiSO4 y NaH2PO2 en un sistema	Esferas huecas entre 300 -	
	de emulsión con poliglicol y ciclohexano mediante	450 nm.	
	radiación ultrasónica.		

En este trabajo las esferas de Ni se sintetizaron por el método redox autocatalítico del NiSO₄ con NaH₂PO₂, debido a que es el más fácil de reproducir y es el más económico en comparación con los otros métodos que emplean soportes metálicos, reducción hidrotérmico o hidrazina.

1.5 SOPORTES CATALÍTICOS

1.5.1 EL CARBÓN COMO SOPORTE CATALÍTICO

El soporte ideal debería ofrecer buena conductividad eléctrica, gran área superficial, buena resistencia a la corrosión, una buena interacción entre el soporte y el catalizador. Es por esto, que son muy importantes las propiedades del soporte, ya que el desempeño del catalizador depende de estas propiedades [76-79]. Pueden ser inertes o activos en las reacciones y, en muchos casos, pueden actuar como estabilizadores para evitar la aglomeración de los materiales que conforma la fase activa o la fase promotora. Además, pueden cooperar promoviendo la actividad de las fases activas o bien, reacciones simultáneas o favorecer efectos sinérgicos. Dentro de las propiedades más importantes del material de soporte se encuentran: la resistencia mecánica, distribución adecuada de tamaño poro, estabilidad química y térmica. Ya que los materiales de carbón pueden ser fabricados de diferentes formas y estructuras, son comúnmente seleccionados como soportes catalíticos [80]. Para mejorar la interacción de las fases activas (especies metálicas u óxidos) con el soporte, se busca una superficie con un alto número de grupos superficiales de oxígeno a través de diferentes tratamientos. [81-84]. En la tabla 1.4 se resume las ventajas de emplear un soporte de carbón para las aplicaciones catalíticas.

 Tabla 1.4 Principales ventajas de los soportes de carbón [80].

1.	Resistencia a medios ácidos y alcalinos
2.	Se pueden adaptar el tamaño de poro para reacciones específicas
3.	Carácter anfótero, esto debido a la presencia de varios grupos funcionales oxigenados
	que mejoran la adsorción de metales y de catalizadores.
4.	La estructura es estable a altas temperaturas (incluso por encima de 1000 K); excepto en
	presencia de oxígeno >500 K y para reacciones de hidrogenación >700 K
5.	Son más económicos en comparación con soportes de alúmina y sílice; los soportes
	porosos de carbón pueden prepararse de diferentes formas físicas (gránulos, extruidos,
	fibras, telas, etc.)
6.	Se puede modificar al soporte de carbón para aumentar la hidrofilicidad
7.	La fase activa puede recuperarse

El carbón activado y el negro de humo han servido como soportes en muchas formulaciones catalíticas. En particular, por su alta área superficial específica (250 m² g⁻¹), conductividad (2.77 S/cm) [85] y, bajo costo en el mercado. El carbón Vulcan (CB) XC 72 se ha empleado como soporte de Pt o sus aleaciones [86]. De igual manera, cuando un catalizador de Pt/Ru es soportado sobre carbón se mejora su actividad específica para oxidar etanol que cuando no se soporta [87].

La ventaja de emplear catalizadores soportados sobre carbón en las celdas de combustibles es incrementar la dispersión de la fase activa metálica y reducir la carga de la misma. Con la funcionalización de la superficie del carbón, se enriquece la superficie con grupos funcionales y se agregan ventajas como la reducción del tamaño de las partículas metálicas. De igual manera se aumenta la estabilidad térmica, se ha encontrado que también se mejora el desempeño, la durabilidad y la eficiencia de la celda [88, 89]. La gran área superficial específica, hace posible la dispersión uniforme de las partículas metálicas. Así mismo, mejora el contacto entre los conductores electrónicos (carbón y metal), conductores iónicos (electrolito polimérico) y los reactantes.

1.5.2 EL POLIPIRROL COMO SOPORTE CATALÍTICO

El poli(pirrol) (PPy), es un polímero que ha atraído mucha atención debido a que es un polímero intrínsecamente conductor. Tiene una conductividad de 0.714 S/cm, es estable en condiciones ácidas y cuenta con propiedades redox reversibles., Por estas razones puede mejorar la actividad de los catalizadores [90]. Estas propiedades se ven mejoradas cuando el PPy se soporta sobre el CB. Por ejemplo, en un estudio realizado en una celda microbiana, se encontró que un material compuesto de PPy/CB, presentó una densidad de potencia alta cuando ambos se encuentran presentes en el ánodo, que cuando se depositaban por separados en el ánodo de la celda [91].

López-García et al.[90], sintetizaron nanopartículas de PPy con un tamaño promedio de 50 nm, por medio de un sistema de polimerización en microemulsión. También se obtuvieron fibras con un diámetro promedio de 384 nm. Se encontró que estas estructuras favorecen la conductividad electrónica. Estas nanopartículas con Pt, presentan una actividad alta hacia la electrooxidación de etanol. En otro trabajo realizado por Liu [92], se enfocó en la

fabricación de nanoesferas compuesta de CB/PPy por medio de polimerización química oxidativa. Se encontró que la presencia de nanopartículas de CB-SO₃H, mejora en gran medida su morfología, conductividad eléctrica, y propiedades de capacitancia.

En otro estudio, realizado por Mokrane [93], se observa que el material compuesto por PPy/C, presenta una mejoría en la estabilidad térmica y electroquímica, también este material presenta mejor actividad para la reacción de reducción de oxígeno (ORR).

Debido a las propiedades que gozan los soporte de CB y PPy, además de la actividad del Ni como catalizador para oxidar etanol, se decidió sintetizar catalizadores de nanopartículas de Ni-PPy-C en este proyecto de tesis.
HIPÓTESIS

Debido a la actividad catalítica del Ni para la oxidación de etanol en disoluciones alcalinas (pH elevado), así como las buenas propiedades redox y conductoras del PPy, la conformación de un material de Ni/PPy (20% carga metálica) presenta una actividad catalítica alta en celdas de combustible alcalinas de baja temperatura, lo que se refleja en una disminución en el potencial de oxidación de etanol.

OBJETIVOS

Objetivo general de proyecto.

 Evaluar el efecto de un soporte compuesto PPy/C en la actividad del Ni para electrooxidar etanol en condiciones alcalinas.

Objetivos específicos.

- Sintetizar catalizadores de Ni, Ni/C, Ni/PPy y Ni/PPy/C por medio de los métodos de emulsión, polimerización y reducción química.
- Evaluar el efecto de la incorporación del PPy al soporte de carbón.
- Evaluar la estructura fisicoquímica de las muestras sintetizadas por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopia elemental por dispersión de rayos X (EDS), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).
- Estudiar la respuesta electro-catalítica de los materiales sintetizados por medio de voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

CAPÍTULO 2

ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

En la figura 2.1 se presenta la estrategia experimental, la cual está constituida por 4 etapas: La primera es la síntesis de los materiales (Ni, Ni/C, Ni/PPy y Ni/PPy/C); la segunda consiste en la caracterización por medio de Voltametría Cíclica (VC) para determinar si estos materiales presentan actividad catalítica para oxidar etanol en condiciones alcalinas. La tercera etapa está compuesta por una segunda caracterización electroquímica por medio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) y la caracterización fisicoquímica empleando las técnicas de microscopía electrónica de barrido y de transmisión, difracción de rayos X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).



Figura 2.1 Metodología experimental

2.1 FUNCIONALIZACIÓN DEL SOPORTE CARBÓN VULCAN (CB)

La funcionalización del soporte (CB), se realizó para incorporar grupos funcionales con oxígeno sobre la superficie del carbón, en los cuales se pueden anclar las partículas de Ni. Esta funcionalización se realizó empleando peróxido de hidrógeno (H₂O₂), ya que el H₂O₂ proporciona una mayor estabilidad que el tratamiento con ácido nítrico (HNO₃) [82]. Para ello, 2.5 g del soporte y se calcinaron a 400 °C por 3 h para su completo secado y la eliminación de impurezas de azufre. Después del tratamiento térmico, se dejó enfriar y se sometió a un tratamiento con una disolución de H₂O₂(10% p/p) a 100 °C por 3 h (figura 2.2). A continuación, se recuperó el carbón por filtración y se realizaron varios lavados con agua desionizada (18.2 MΩ). Finalmente se secó en la estufa por 12 h a 110 °C.



Figura 2.2 Sistema a reflujo para funcionalizar el soporte de carbón.

2.2 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

2.2.1 SÍNTESIS DE LAS PARTÍCULAS DE NI POR EL MÉTODO DE REDUCCIÓN QUÍMICA

Las esferas de níquel se sintetizaron por medio de la reacción de reducción química con NaH_2PO_2 en un sistema establecido por Deng, Y., et al. [71], el cual se describe a continuación:

Se pesaron 20.0 g de NiSO₄·6H₂O (98%, Aldrich) y 3.0 g de NaOH (98%, Aldrich), se disolvieron con agua desionizada. Respectivamente, NiSO₄ 0.38 M y NaOH 0.375 M. Las disoluciones fueron calentadas a 80 °C por 5 min, y después fueron mezcladas bajo agitación vigorosa. Se produjo un coloide verdoso al cual se le añadieron10 μ L de polietilenglicol para mantenerlo estable. Posteriormente, 24.2 g de NaH₂PO₂ (98%, Aldrich) fueron disueltos en un vaso que contenía 200 mL de agua a una temperatura de 80 °C (NaH₂PO₂·6H₂O, 1.37 M) y se adicionó al coloide en agitación. Después de 2 minutos de la reacción, se observó un precipitado de color gris oscuro, el cual se filtró y lavó con amoniaco en disolución (0.2 M) y agua desionizada. El producto final se secó por 3 h en un horno tubular con flujo de N₂ a una temperatura de 300 °C. En la figura 2.3 se presenta el proceso de síntesis de las partículas de Ni.



Figura 2.3 Sistema de síntesis de las partículas de Ni. (a) Disolución que contiene NiSO₄ unos minutos después de adicionar NaOH, (b) Después de adicionar NaH₂PO₂ y (c) fin de la reacción.

2.2.2 SÍNTESIS DEL CATALIZADOR NI/C

Este catalizador se sintetizó empleando el sistema de reducción química descrita en la sección anterior (2.2.1), pero esta vez la reducción se hizo sobre el soporte de CB, como se describe a continuación:

Primeramente, se formó el coloide verdoso con el NiSO₄ y el NaOH como en la sección anterior. Justo antes de adicionar el reductor (NaH₂PO₂·6H₂O) se adicionaron 500 mg del soporte de CB previamente funcionalizado en agitación constante. Finalmente, 24.20 g de

NaH₂PO₂ (98%, Aldrich) fueron disueltos en un vaso que contenía 200 mL de agua a una temperatura de 80 °C (NaH₂PO₂ 1.37 M) y se adicionó a la disolución anterior. Después de 2 minutos que la reacción tomó lugar, se observó un precipitado de color gris oscuro, este precipitado se lavó repetidamente con amoniaco en disolución (0.2 M) y agua desionizada. El producto final fue secado por 3 h en un horno tubular con flujo de N₂ a una temperatura de 300 °C.

2.2.3 SÍNTESIS DEL CATALIZADOR NI/PPY

En una primera etapa se sintetizó el polipirrol (PPy). Para ello, el pirrol (Py) fue previamente destilado a una temperatura de 120 °C, y posteriormente se sintetizó el polímero de PPy en un sistema de microemulsión, mediante la metodología establecida por López-García, F., et al. [90] (figura 2.4). Brevemente, una disolución compuesta por 12.00 g de SDS + 364 g de H₂O fueron adicionados mediante goteo lento a un matraz balón que contenía 4.00 g de n-pentanol para formar el sistema de microemulsión, el cual funciona como base para que las partículas de PPy sean sintetizadas. Posteriormente, 2110 μ L de Py fueron adicionados por goteo lento. Después, se adicionó una disolución compuesta por 0.9854 g de FeCl₃ + 20.00 g de H₂O para iniciar la polimerización. Finalmente, las partículas de PPy fueron precipitadas cuando se rompió el sistema de microemulsión con la adición de un exceso de metanol. Estas partículas se recuperaron por medio de centrifugación (3500 rpm, 15 min). Posteriormente, se realizaron lavados con metanol y agua, y las partículas obtenidas se secaron en un horno a vació a 60 °C por 24 h. En la segunda etapa de síntesis se empleó la metodología establecida en la sección anterior (2.2.2), pero esta vez el soporte fue de PPy.



Figura 2.4 Sistema de síntesis de PPy. (a) cámara para síntesis en atmósfera de N₂, (b) sistema de microemulsión creado con SDS y n-pentanol que contiene el monómero de Py, (c) 10 minutos después de adicionar el FeCl₃ y (d) PPy después de secar a 60 °C por 24 h en horno a vacío.

2.2.4 SÍNTESIS DEL CATALIZADOR NI/PPY/C

Para la síntesis de este catalizador se empleó una metodología de dos etapas. En una primera etapa se sintetizó el soporte compuesto por el PPy/C, como se describe a continuación:

Se dispersaron 0.2 g de CB en 150 mL de una disolución 0.1 M de ácido clorhídrico (HCl) por medio de sonicación a temperatura ambiente por 30 min. El monómero Py (previamente destilado, 0.6 g) contenido en un volumen de 100 mL de una disolución 0.1 M de HCl, fue adicionado a la dispersión anterior, mediante goteo lento. Posteriormente, 50 mL de una disolución 0.1 M de HCl que contenía 0.82 g de persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈) fueron agregados lentamente, mientras el sistema se mantenía en sonicación constante a una temperatura de reacción 0 - 5 °C. Después, el soporte C-PPy se filtró y se lavó con metanol y agua hasta que el filtrado llego a ser incoloro. Los materiales sintetizados fueron secados a vacío a temperatura ambiente por 24 h. Con tal de evaluar la incorporación del PPy sobre el C. Por último, se realizó la síntesis de los catalizadores de Ni/PPy/C, siguiendo la metodología establecida anteriormente en la sección 2.2.3.

2.2.5 SÍNTESIS DE NI EN UN SISTEMA DE REDUCCIÓN QUÍMICA CON HIPOCLORITO DE SODIO (NACLO)

Con el propósito de encontrar una alternativa al NaH₂PO₂, se realizó la síntesis de Ni en un sistema de reducción química, como el que se describió en las secciones anteriores, con la diferencia de que estos materiales se sintetizaron empleando NaClO como agente reductor, como se describe a continuación.

Se pesaron 20.00 g de NiSO₄ (98%, Aldrich) y 3.00 g de NaOH (98%, Aldrich), ambos fueron disueltos en vasos con 200 mL de agua desionizada, respectivamente (NiSO₄ 0.38 M y NaOH 0.375 M). Las disoluciones fueron calentadas a 80 °C por 5 min, y después fueron mezcladas bajo agitación vigorosa. Después, 10 μ L de polietilenglicol fueron adicionados para mantener estable el coloide. Posteriormente, 24.2 g de NaClO (Cloralex, comercial (43.2 % p/v)) fueron disueltos en un vaso que contenía 200 mL de agua a una temperatura de 80 °C (NaClO 1.37 M) y se adicionó al coloide en agitación. Después de 2 minutos de reacción, el precipitado se recuperó por filtración y fue lavado con amoniaco en disolución (0.2 M) y agua desionizada. El producto final se secó por 3 h en un horno tubular con flujo de N₂ a una temperatura de 300 °C.

2.2.6 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES EN UN SISTEMA DE MICROEMULSIÓN

Para llevar a cabo esta síntesis, se empleó un sistema de microemulsión formada por el SDS y n-pentanol-agua, como se describe a continuación: una disolución que contenía 5.29 g de SDS + 40 g de H₂O fueron adicionados por goteo lento a un matraz bola que contenía 2.17 mL de n-pentanol mediante una fuerte agitación. Posteriormente, se adicionó 200 mL de NiSO₄ 0.38 M a 80 °C, seguido por la adición de 200 mL de NaOH 0.375 M a 80 °C. Finalmente, se incorporaron 200 mL de NaH₂PO₂ 1.37 M a 80 °C. El precipitado fue recuperado por filtración y fue lavado y secado como se describió en la sección 2.2.1. Esta metodología se repitió para las síntesis de los catalizadores de Ni/C, Ni/PPy y Ni/PPy/C, que anteriormente ya se describieron, pero en este caso empleando el sistema de microemulsión.

2.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA (VC) Y ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

La caracterización electroquímica se realizó utilizando un equipo potenciostatogalvanostato Autolab con un módulo FRA. Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos a temperatura ambiente (25 °C). Como electrolito soporte se empleó una disolución de NaOH 1 M. Como medio de trabajo se utilizó una disolución compuesta con NaOH 1 M + etanol 1 M. El electrodo de referencia fue de mercurio-oxido de mercurio (Hg/HgO). Como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito y como electrodo de trabajo, cada uno de los materiales sintetizados depositados en un electrodo de carbón vítreo (3 mm de diámetro). Los voltamperogramas fueron obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹, en una ventana de potencial (-0.750, 0.780) V. Las corrientes obtenidas se normalizaron en función de la cantidad de níquel utilizado (mA/mg Ni) y el área superficial electro-activa (ECSA).

La tinta catalítica se preparó de la siguiente manera: se pesaron 2 mg de cada catalizador en tubos eppendorf, a los cuales se les adicionaron 30 μ L de una disolución al 5% p/v de nafion + 20 μ L de isopropanol. Posteriormente, se dispersaron en un baño ultrasónico por 15 minutos. Finalmente se depositaron 2.5 μ L de esta tinta catalítica sobre los electrodos de carbón vítreo.

Los espectros de impedancia se obtuvieron a 25 °C, registrando 200 señales senoidales con frecuencias que variaron en forma logarítmica en un intervalo de 0.1 Hz a 60 kHz y con una amplitud de 10 mV. Esta prueba se realizó utilizando la disolución de trabajo en los siguientes potenciales: 0.48, 0.52 y 0.58 V vs Hg/HgO. Los resultados se presentaron en un diagrama de Nyquist.

2.4 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

2.4.1 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB-EDS)

Para la morfología de los materiales sintetizados se analizó en un microscopio electrónico Tescan-Vega 3, con un cañón de electrones operando a 20 keV acoplado a un detector elemental marca Bruker X-Ray. Las muestras se colocaron en un portaobjetos metálico de 1.2 cm de diámetro, cubierto por una película auto adherente de cobre donde se dispersó el catalizador de forma homogénea. Las micrografías fueron tomadas con una magnificación de aproximadamente 1 Kx.

2.4.2 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Este estudio se llevó a cabo en un microscopio JOEL JEM-2010 con filamento de LaB₆ operando a un voltaje de 200 kV. Las muestras fueron dispersadas en acetona por medio de sonicación por 10 min. Posteriormente, algunas gotas del sobrenadante se depositaron sobre una rejilla de carbón para su análisis.

2.4.3 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los difractogramas de los catalizadores se obtuvieron con un difractómetro Bruker D8 Advance con una fuente de radiación de Cu K- α , λ = 1.5406 Å, un voltaje de aceleración de 40 kV y con un generador de corriente de 30 mA. El patrón de difracción fue escaneado en un intervalo de 10 a 100 ° (20) y una velocidad de 0.02° s⁻¹.

2.4.4 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Este estudio fue realizado en un espectrofotómetro K-Alpha Thermo Scientific, con una fuente monocromática de rayos X de (Al K- α) a 12 kV y 40 Watts de potencia. Antes del análisis de los espectros, las superficies de las muestras se limpiaron con un bombardeo de iones Ar⁺ a 3 kV por 15 s. Los espectros de baja y alta resolución fueron obtenidos con un paso de 1 a 0.1 eV, respectivamente. El pico del C 1s a 284.5 eV fue tomado como referencia para todos los espectros.

2.4.5 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Se prepararon pastillas compuestas por 160 mg de KBr y 1 mg de catalizador soportado en PPy previamente molido en un mortero de ágata. Posteriormente, en un pastillador de acero inoxidable y comprimiendo a 3 toneladas métricas por 14 minutos. Finalmente, se analizaron en un equipo Nicolet Protege 460 en un intervalo de frecuencia de 4000 a 400 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

3.1 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y ESPECTROSCOPIA ELEMENTAL POR DISPERSIÓN DE RAYOS X (EDS)

La caracterización morfológica de los catalizadores de Ni sintetizados por los métodos descritos en la sección 2, se presentan en las figuras de esta sección. Las figuras están compuestas por la micrografía de los catalizadores y los histogramas de distribución de tamaño de partículas, además de una ampliación en la parte superior derecha. Por ejemplo, en la figura 3.1 se presenta la micrografía de las partículas de Ni sintetizadas por la reducción química de NiSO₄ con NaH₂PO₂. Se puede observar que las partículas tienen una forma esférica muy definida, como se puede apreciar en la ampliación del recuadro rojo de la micrografía principal, donde se pueden apreciar mucho mejor las esferas de Ni. De igual manera, en la parte inferior derecha se encuentra el histograma de distribución de tamaño de las esferas, donde existe una distribución de esferas entre 50 – 790 nm. Sin embargo, el tamaño promedio de las esferas es de 0.425 \pm 0.109 µm.



Figura 3.1 Micrografías MEB de las esferas de Ni sintetizados con NaH₂PO₂ sin SDS.

De igual manera, en la figura 3.2 se presenta la micrografía de las partículas de Ni sintetizadas con NaH₂PO₂ en un sistema de microemulsión formado con el SDS y el n-pentanol. Se puede apreciar que las partículas de Ni son de forma esférica y se encuentran en forma de aglomerados. También, se puede apreciar en el histograma de distribución que podemos encontrar esferas en el rango de $0.75 - 3.75 \mu m$. Este tamaño de esferas, probablemente se debe a que las micelas formadas por la microemulsión se encuentran en un tamaño entre $0.6 - 8 \mu m$ [94]. Sin embargo, el tamaño promedio de las esferas de Ni es de: $0.754 \pm 0.24 \mu m$.



Figura 3.2 Micrografías MEB de las esferas de Ni sintetizadas con NaH₂PO₂ y en un sistema de microemulsión con SDS.

Cuando la síntesis de Ni se llevó a cabo con NaClO como agente reductor, no se favoreció la formación de esferas, figura 3.3. Las formas predominantes se encuentran en forma de rocas rectangulares y rómbicas. Probablemente se debe a que el poder reductor del NaClO es mucho menor que el de NaH₂PO₂.



Figura 3.3 Micrografías MEB de Ni sintetizado con NaCIO.

En la figura 3.4 se presenta la micrografía de la síntesis de Ni con NaH₂PO₂ sobre el soporte de CB. Las esferas de Ni se encuentras dispersas sobre el soporte, así como en forma de aglomerados de esferas. De acuerdo al histograma de distribución, se sintetizaron esferas entre $0.4 - 5.75 \mu m$, con un diámetro promedio de $1.03 \pm 0.48 \mu m$. Así mismo, en la figura 3.5 presenta las esferas de Ni sintetizadas sobre el soporte de CB en un sistema de microemulsión formada por el SDS-pentanol-agua. Se puede apreciar que algunas esferas se encuentran dispersas sobre el soporte, mientras que otras se encuentras envueltas por remanentes del surfactante. Cuando se sintetizan sin SDS se forman aglomerados de esferas de Ni sobre el CB. Con esta síntesis, se obtuvieron esferas con un diámetro entre $1.5 - 6.5 \mu m$, con un diámetro promedio de $3.03 \pm 1.0 \mu m$.



Figura 3.4 Micrografías MEB de las esferas de Ni/C sintetizados con NaH₂PO₂ sin SDS.



Figura 3.5 Micrografías MEB de las esferas de Ni/C sintetizadas con NaH₂PO₂ y en un sistema de microemulsión con SDS.

En las figuras 3.6 y 3.7, se presentan las esferas de Ni soportadas en PPy, preparadas en un sistema sin SDS y con SDS respectivamente. En la figura 3.6, las esferas de Ni se encuentran distribuidas sobre el soporte en forma de aglomerados y formando pequeñas cadenas. Se obtuvieron esferas de Ni entre $0.3 - 1.9 \mu m$, mientras que el tamaño predominante fue de $1.10 \pm 0.12 \mu m$.

Cuando las esferas se sintetizaron en un sistema de microemulsión con el SDS (figura 3.7), se obtuvieron aglomerados y cadenas más largas de esferas de Ni sobre el soporte. Se sintetizaron esferas con un tamaño entre $0.5 - 0.75 \mu m$, y de un tamaño promedio de 3.57 ± 1.43 μm .



Figura 3.6 Micrografías MEB de las esferas de Ni/PPy sintetizados con NaH₂PO₂ sin SDS.



Figura 3.7 Micrografías MEB de las esferas de Ni/PPy sintetizadas con NaH₂PO₂ y con SDS.

En la figura 3.8 se muestra la micrografía de la síntesis de Ni sin SDS, sobre el soporte de PPy/C con 20% de PPy sobre el CB. Se puede apreciar que las esferas de Ni se encuentran distribuidas sobre el soporte en forma de pequeños aglomerados y parcialmente envueltos por el soporte. Las esferas sintetizadas fueron de un tamaño entre $0.3 - 1.45 \mu m$, con un tamaño promedio de $0.646 \pm 0.33 \mu m$. Cuando la síntesis de realizó en un sistema de microemulsión formada por el SDS (figura 3.9), las esferas son de un tamaño entre $0.35 - 3.45 \mu m$, con un tamaño promedio de $2.17 \pm 0.59 \mu m$. De igual manera que cuando la síntesis se lleva a cabo en sistema sin SDS, las esferas se encuentran distribuidas sobre el soporte, formado pocos aglomerados y pequeñas cadenas.



Figura 3.8 Micrografías MEB de las esferas de Ni/20% de PPy/C sintetizados con NaH₂PO₂ sin SDS.



Figura 3.9 Micrografías MEB de las esferas de Ni/20 % de PPy/C sintetizadas con NaH₂PO₂ y con SDS.

En la figura 3.10 se presenta la micrografía de las partículas de Ni comercial (Ni nanopowder, Sigma Aldrich 577995-5G). Las partículas tienen formas esféricas, como se puede apreciar en la ampliación del recuadro rojo de la micrografía principal. De igual manera, en la parte inferior derecha se encuentra el histograma de distribución de tamaño de las esferas, donde existe una distribución de esferas entre $0.1 - 1.7 \mu m$. Sin embargo, el tamaño promedio de las esferas es de $0.473 \pm 0.016 \mu m$.



Figura 3.10 Micrografías MEB de Ni comercial.

En la tabla 3.1 se presentan los resultados del análisis elementar por EDS de los materiales sintetizados. El Ni sintetizado con NaH₂PO₂ sin SDS y con SDS, tienen el mayor contenido de Ni en su superficie, en comparación al material sintetizado con NaClO. Se puede apreciar una ligera contaminación con C (13 - 15 % p/p), probablemente provenga de la manipulación de los materiales en el proceso de síntesis. Así como la presencia de P y O. Mientras que, O y S para el Ni sintetizado con NaClO, y es aquí donde se presenta la mayor cantidad en peso de O. El porcentaje en peso de Ni sobre los soportes de C y PPy es de 13.67 y 11.27 respectivamente, para el sistema sin SDS, mientras que los materiales sintetizados con SDS contiene un porcentaje de 13.46 y 16.1. Para el material compuesto

(Ni/PPy/C, 20% de PPy sobre C), el porcentaje de Ni es de 4.45 para el sistema sin SDS y 5.2 para el sistema con SDS.

Material sintetizado		Elementos (% p/p)					Tamaño de	
		Ni	С	0	Р	S	esferas de Ni	
							(µm)	
	Ni	73.75	13.57	6.86	5.98	-	0.425 ± 0.19	
NaH₂PO₂	Ni/C	13.67	73.72	11.16	1.26	0.18	1.03 ± 0.48	
Sin SDS	Ni/PPy	11.27	73.66	14.01	0.86	0.19	1.10 ± 0.12	
	Ni/PPy/C 20%	4.45	79.45	15.25	0.58	0.26	0.646 ± 0.33	
	de PPy							
	Ni	68.13	14.21	12.62	3.85	-	0.754 ± 0.24	
NaH ₂ PO ₂	Ni/C	13.46	71.32	10.42	4.5	0.28	3.03 ± 1.0	
con SDS	Ni/PPy	16.1	54.76	16.34	5.35	0.52	3.57 ± 1.43	
	Ni/PPy/C 20%	5.2	78.2	15.94	0.39	0.27	2.17 ± 0.59	
	de PPy							
NaClO	Ni	52.22	15.63	31.90		0.25		
sin SDS								
Ni	Ni	-	-	-	-	-	0.473 ± 0.016	
comercial								

Tabla 3.1 Resultado del análisis EDS.

Entre los dos reductores empleados en este trabajo (NaClO y NaH₂PO₂), el mejor es el segundo, ya que cuando se emplea se forman las esferas de Ni. Esto se debe a que el poder reductor del NaH₂PO₂, es mucho mayor que el de NaClO. Cuando la síntesis se lleva a cabo en los dos sistemas de síntesis (sin SDS y con SDS) se forman las esferas de Ni. Sin embargo, cuando la síntesis se lleva a cabo en el sistema de reducción química sin SDS, se forman las esferas de menor tamaño (Tabla 3.1) que en un sistema con SDS-pentanol-agua, esto se debe a que las micelas formadas por la microemulsión se encuentran entre $0.6 - 8 \mu m$ [94].

3.2 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

En la figura 3.11 se muestra la micrografía de las esferas de Ni sintetizadas con NaH₂PO₂ sin SDS. Se puede apreciar que las esferas de Ni son de forma bien definida y de forma sólida. No hay una evidencia clara que indique que no son huecas. De acuerdo al histograma de distribución de partículas, las esferas sintetizadas tienen un diámetro promedio entre $0.15 - 0.85 \mu m$, y siendo el de mayor frecuencia de $0.540 \pm 0.01 \mu m$.



Figura 3.11 Micrografía TEM e histograma de distribución de partícula de las esferas de Ni sintetizadas con NaH₂PO₂ y sin SDS.

De igual manera, la figura 3.12 muestra la micrografía de las esferas de Ni sintetizadas con NaH₂PO₂ y con SDS. Donde se aprecia que las esferas de Ni son de forma esférica y sólidas como cuando no se emplea el SDS, y tampoco son huecas. Se obtuvieron esferas con un diámetro entre $0.15 - 2.15 \mu m$, y el de mayor frecuencia es de $0.321 \pm 0.01 \mu m$ de acuerdo al histograma de distribución de partículas.



Figura 3.12 Micrografía TEM e histograma de distribución de partícula de las esferas de Ni sintetizadas con NaH₂PO₂ y con SDS.

3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

Se empleó esta técnica con la finalidad de evaluar la presencia de PPy en las muestras sintetizadas que contienen este polímero, las cuales son: PPy, Ni/PPy, Ni/5%PPy/C, Ni/10%PPy/C y Ni/20%PPy/C, para los catalizadores sintetizados con NaH₂PO₂ en un sistema de microemulsión, (a) sin SDS y (b) con SDS. Los espectros de FTIR se muestran en la figura 3.13. Se pueden observar las bandas características de PPy.

Todos los espectros muestras un pico alrededor de 1720 cm⁻¹, el cual se atribuye a la vibración de tensión del enlace C=O [93, 95]. Los característicos de PPy a los 1546 cm⁻¹ y 1458 cm⁻¹, los cuales se atribuyen a la vibración de tensión del anillo de PPy, los estiramientos asimétrico y simétrico respectivamente [93, 95-100]. La vibración del enlace =C-H en el plano a 1302 cm⁻¹ [95, 98, 99]. A los 1174 cm⁻¹ por la vibración de tensión del enlace enlace C-N [93, 95-97, 100]. Así como la vibración del enlace C-H en el anillo de PPy a la frecuencia de 1041 cm⁻¹ [93, 95-97]. A los 904 y 789 cm⁻¹ debido a la vibración del enlace C-H fuera del plano [93, 95-97, 100].

También se pueden apreciar otros picos, uno a la frecuencia de 1098 cm⁻¹, el cual corresponde a la vibración de la deformación del nitrógeno protonado N-H₂, otro a 1046 cm⁻¹, el cual corresponde a la vibración de los enlaces C-H y N-H en el plano de deformación del anillo de polipirrol y, a la frecuencia de 967 cm⁻¹ que corresponde al enlace C-C, fuera del plano de deformación del anillo [93, 96, 97]. A 680 cm⁻¹ se encuentra el pico debido al balanceo del enlace C-H, así como a la frecuencia de 613 cm⁻¹ por la vibración del enlace N-H fuera del plano [93, 96, 97, 100, 101]. A la frecuencia de 1189 cm⁻¹, por la extensión de la vibración del enlace N-C [98, 99].



Figura 3.13 Espectros de FTIR de los catalizadores sintetizados sobre PPy en este trabajo. Sintetizados con NaH₂PO₂ en microemulsión: a) sin SDS y b) con SDS.

De igual manera, se pueden apreciar otros tres picos que se forman debido al ataque nucleofílico del H₂O durante la reacción de polimerización; el primero a 1680 cm⁻¹ debido a los grupos carbonilos y los otros dos a 1180 y 910 cm⁻¹ relacionados con el PPy oxidado [100, 102, 103]. Y finalmente, alrededor de los 3400 cm⁻¹ se presenta el pico que se atribuye al estiramiento del enlace N-H [95].

3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) Y ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

En la figura 3.14 se presentan los difractogramas para los distintos materiales de Ni estudiados. Sintetizados con NaH₂PO₂: a) sin SDS, b) con SDS y c) con NaClO) como agente reductor. Adicionalmente se trazaron las líneas correspondientes a las fases cristalinas de Ni metálico y NiO. En 20 igual a 43.75, 50.06, 76.63, 93.34 y 98.78° se observan las reflexiones correspondientes respectivamente a los planos (111), (200), (202), (311) y (222) de la estructura cubica centrada en las caras (fcc) del níquel (a = 0.35238 nm, JCPDS archivo No. 04-0850) [70, 104]. De la misma manera se pueden apreciar las reflexiones en 20 igual a 37.25, 43.28, 62.88, 74.40 y 79.40° correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) de la estructura cubica centrada en las caras (fcc) del NiO (JCPDS No. 47-1049) [105].

Como se puede apreciar en la figura, para los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ se presentan las fases cristalinas del Ni metálico, mientras que en los materiales sintetizados con NaClO se presentan las fases de NiO. Como se mencionó anteriormente, esto se deberá a que el poder reductor del NaH₂PO₂ es mucho mayor que el de NaClO. Por lo tanto, cuando se emplea el primero se logra reducir todo el NiSO₂ a Ni metálico.



Figura 3.14 Difractogramas de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ como agente reductor sin SDS (Ni a), sintetizado con SDS (Ni b) y sintetizado con NaClO sin SDS (Ni c).

En la figura 3.15 se presentan los difractogramas para los materiales de Ni soportados en C y PPy. Se observan las reflexiones de níquel metálico (a = 0.35238 nm, JCPDS archivo No. 04-0850) [70, 104]. También se observan tres picos característicos del fosfuro de níquel a los 42, 46 y 47° (Ni₃P, JCPDS 34-0501) [106], lo cual indica una ligera contaminación sobre los materiales sintetizados sobre carbón. Así mismo, alrededor de los 26° aparece el pico relacionado con el carbón.



Figura 3 15 Difractogramas de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sobre los soportes de C y PPy; (a) Sintetizados sin SDS y (b) sintetizados con SDS.

De igual manera, en la figura 3.16 se presentan los difractogramas de los materiales soportados en materiales compuestos PPy-carbón con un contenido en peso de 5, 10 y 20% de PPy. Donde se puede apreciar claramente las reflexiones de la especie Ni₃P, tal como se pudo apreciar en los materiales de Ni/C. Sin embargo, en este caso con mayor intensidad, lo que nos quiere decir que la formación de esta especie se ve favorecida cuando se realizad la síntesis sobre carbón, probablemente por los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del soporte. También se aprecian los patrones característicos del Ni metálico, como se describió anteriormente. Así como, alrededor de los 26° aparece el pico relacionado con el carbón.



Figura 3.16 Difractogramas de los materiales sintetizados con NaH_2PO_2 sobre los soportes de 5, 10 y 20% de PPy/C. (a) sintetizados sin SDS y (b) sintetizados con SDS.

Finalmente, en la figura 3.17 se presenta el difractograma del Ni comercial. Adicionalmente se trazaron las líneas correspondientes a las fases cristalinas de Ni metálico. En 20 igual a 43.75, 50.06, 76.63 y 93.34° se observan las reflexiones correspondientes respectivamente a los planos (111), (200) y (202) de la estructura cubica centrada en las caras (fcc) del níquel (a = 0.35238 nm, JCPDS archivo No. 04-0850). Solo se presentó la fase cristalina del Ni metálico.



Figura 3.17 Difractograma del Ni comercial.

Así mismo, se realizó la determinación de tamaño de cristalito por medio de la aplicación de la fórmula de Scherrer [107], como se describe a continuación:

$$L = (0.94 \lambda_{k\alpha 1}) / (B (2\theta) \cos \theta)$$
(24)

Donde: $\lambda_{k\alpha 1} = 0.154$ nm y B(2 θ) se encuentra en radianes. Este procedimiento se realizó empleando un software, el cual utiliza la ecuación (24.1) [108].

$$\beta = (0.94 \lambda_{k\alpha 1}) / (FWHSM X \cos \theta)$$
(24.1)

Dónde: $_{\beta}$ es el tamaño promedio de cristal, θ es la posición del pico de difracción y FWSH (S) es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra. Para calcular el ancho medio a la altura media del pico de difracción, se emplea la fórmula (25).

$$FWHM (S)_{muestra} = FWHM (S)_{medido} - FWHM (S)_{instrumental}$$
(25)

Dónde: FMHM(S) es el ancho medio a la altura del pico de difracción de la muestra. D es el parámetro de deconvolución, cambia de acuerdo al tipo de perfil del pico de difracción, para un perfil Gaussiano D = 2 y para un perfil Lorentziano D = 1. FMHM(M) es el ancho a la altura media del pico de difracción medido en el difractómetro. FMHM(I) es la contribución del ancho a la altura media originado por el instrumento y se calcula mediante la función instrumental del equipo de rayos-X. Los resultados obtenidos después de análisis se encuentran en la tabla 3.2.

Materia	Tamaño de cristal (nm)				
	Ni	11.83			
	Ni/C	14.5			
NaH ₂ PO ₂	Ni/PPy	15.0			
Sin SDS	Ni/PPy/C 5% de PPy	9.16			
	Ni/PPy/C 10% de PPy	11.5			
	Ni/PPy/C 20% de PPy	10.5			
	Ni	6.16			
	Ni/C	16.5			
NaH ₂ PO ₂	Ni/PPy	14.33			
con SDS	Ni/PPy/C 5% de PPy	8.5			
	Ni/PPy/C 10% de PPy	9.5			
	Ni/PPy/C 20% de PPy	11.5			
NaClO sin SDS	Ni	10			
Ni comercial	Ni	30.5			

Tabla 3.2 Tamaño de cristal de los materiales sintetizados.

Los resultados del análisis superficial realizado por XPS a los materiales sintetizados, se presentan en las siguientes figuras 3.18, 2.19 y 3.20. En la figura 3.18 se muestran los espectros XPS de las esferas de Ni no soportadas. Se pueden observar las señales correspondientes a los siguientes elementos: Ni en la región 2p entre la energía de enlace de 890 – 850 eV, para el O en la región 1s entre 540 – 524 eV y para el P en la región 2p entre 85 – 58 eV. Los tres picos que se encuentran entre los espectros del Ni 2p y O 1s, entre 806 – 610 eV, corresponden a los electrones Auger de Ni [109].



Figura 3.18 Espectros XPS de baja resolución de los materiales de Ni. Sintetizados con NaH₂PO₂ y sin SDS (Ni a), sintetizado con NaH₂PO₂ y con SDS (Ni b) y sintetizado con NaClO y sin SDS (Ni c).

En la figura 3.19 se presentan los espectros de XPS de baja resolución de los materiales de Ni soportados en C ó PPy. Se aprecian los picos característicos de Ni 2p, O 1s y los electrones Auger de Ni, en sus respectivas energías de enlaces. Así como el espectro característico de C en la región 1s entre la energía de enlace de 300 – 278 eV.



Figura 3.19 Espectros XPS de baja resolución de los materiales de Ni sintetizados con NaH₂PO₂ como agente reductor sobre los soportes de C y PPy. Sintetizados sin SDS (Ni/C a y Ni/PPy a) y sintetizados con SDS (Ni/C b y Ni/PPy b).

En la figura 3.20 se muestran los espectros XPS de baja resolución de los materiales de Ni soportados en los materiales compuestos PPy/C. Se aprecian las señales de Ni 2p, O 1s y

C 1s. se aprecia que la intensidad pico de C 1s es mucho mayor, debido a su alto contenido en la formulación (64% en peso). De igual manera, en la figura 3.21 se muestra el espectro XPS de baja resolución del Ni comercial. Donde, Se aprecian los picos característicos de Ni 2p, O 1s y los electrones Auger de Ni, en sus respectivas energías de enlaces. Así como el espectro característico de P en la región 2p entre 85 – 58 eV.



Figura 3.20 Espectros XPS de los materiales sintetizados con NaH_2PO_2 sobre los soportes de PPy/C con una carga de PPy de 5 y 20%. (a) sintetizados sin SDS y (b) sintetizados con SDS.



Figura 3.21 Espectros XPS de baja resolución de Ni comercial.

Las composiciones atómicas porcentuales de los materiales se encuentran en la tabla 3.3. Se puede notar que en los materiales de Ni no soportados existe la presencia de C, el cual, probablemente proviene del CO y CO₂ del medio ambiente durante la etapa de síntesis. Ya que estos gases al entrar en contacto con los metales, se adsorben sobre la superficie de los metales de igual manera como se adsorbe las especies que contienen oxígeno proveniente del agua y el aire [110, 111]. Lo que nos da como resultado la formación de hidróxidos y óxidos de Ni.

El porcentaje de Ni en la superficie de las esferas de Ni sintetizadas con NiH₂PO₂ en un sistema sin SDS es más grande que el material sintetizado en la microemulsión formada por el SDS, H₂O y n-pentanol, el sintetizado con NaClO y el Ni comercial. Sin embargo, esta

tendencia cambio para los materiales soportados sobre C, PPy y el material compuesto PPy-C, donde el porcentaje de Ni es mayor para los materiales sintetizados en el sistema de microemulsión. En el caso del material comercial, el porcentaje de Ni es más grande que el Ni sintetizado con NiH₂PO₂ en la microemulsión formada por el SDS, H₂O y n-pentanol y el Ni sintetizado con NaClO, pero menor que el Ni sintetizado con NiH₂PO₂ en un sistema sin SDS.

También se aprecia la presencia de P en los materiales de: Ni sintetizado con NiH₂PO₂ en la microemulsión formada por el SDS, H₂O y n-pentanol, Ni/PPy sintetizados con NiH₂PO₂ en los sistemas sin SDS y con SDS y el material comercial. Así como la presencia de Na solo en el material de Ni/PPy sintetizados con NiH₂PO₂ en los sistemas sin SDS. Además de la presencia de N en todos los materiales que contienen PPy.

Material sintetizado		Elementos (% atómico)						
		Ni 2p	C 1s	O 1s	Р 2р	Na 1s	N 1s	
	Ni	50.23	18.06	31.71	-	-	-	
	Ni/C	3.75	89.0.	7.22	-	-	-	
NaH ₂ PO ₂	Ni/PPy	12.05	20.08	45.31	16.69	2.66	3.21	
Sin SDS	Ni/PPy/C 5% de PPy	2.78	86.76	7.17	-	-	3.29	
	Ni/PPy/C 20% de PPy	1.62	88.31	7.97	-	-	2.1	
	Ni	13.8	33	41.92	11.28	-	-	
	Ni/C	5.28	82.24	12.48	-	-	-	
NaH ₂ PO ₂	Ni/PPy	19.17	24.96	35.56	12.64	-	7.67	
con SDS	Ni/PPy/C 5% de PPy	2.74	86.06	9.05	-	-	2.15	
	Ni/PPy/C 20% de PPy	2.57	87.37	8.94	-	-	1.12	
NaClO	Ni	28.89	32.45	38.67	-	-	-	
sin SDS								
	Ni comercial	22.37	27.1	41.33	9.2	-	-	

Para un análisis más completo y para conocer la composición de la superficie de los materiales, se realizó un estudio de alta resolución en la zona de Ni 2p, O 1s y C 1s. Posteriormente, los espectros fueron analizados con el software CasaXPS. La zona de estudio para el Ni fue en la región 2p^{3/2} y para el O y C en la región 1s, ya que las deconvoluciones en las regiones de Ni y O se estudian generalmente para determinar la cantidad de metal, hidróxido y óxidos formados [111-113].

El resultado del análisis de los espectros de XPS de alta resolución se presentan en las siguientes figuras 3.22, 3.23, 3.24, 3.25, 3.26 y 3.27. Por ejemplo, en la figura 3.22 se muestran los espectros de los materiales a base de Ni sintetizados con NaH₂PO₂; sin SDS y con SDS y con NaClO. Sobre la superficie de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ predominan los Ni(OH)₂, mientras que en el material que se sintetizo en el sistema de microemulsión formada por el SDS, además del hidróxido de Ni se encontró una cierta cantidad de Ni metálico y una cierta cantidad de agua intersticial. En el caso del material sintetizado con NaClO, la especie predominante sobre su superficie es el NiO [113-115].

En la figura 2.23 se puede apreciar que los catalizadores sintetizados sobre CB contienen en su superficie una mezcla de hidróxidos y óxidos de Ni. Para los materiales sintetizados sin SDS, la concentración de hidróxido es mucho mayor que la de óxidos. Mientras que para el material sintetizado con SDS la concentración de hidróxidos y óxidos es similar. Sobre la superficie de los materiales sintetizados sobre el soporte de PPy, los cuales se muestran en la figura 3.24, las especies que predominan son los hidróxidos y óxidos de Ni para los materiales sintetizados sin SDS. Mientras que para los materiales sintetizados con SDS, solo se encuentran los Ni(OH)₂ y un cierto porcentaje de Ni metálico.

En el caso de los materiales sintetizados sobre el soporte compuesto por 5% de PPy sobre CB, las especies presentes en su superficie son: Ni(OH)₂ y NiO para ambos sistemas de síntesis, sin y con SDS, (figura 3.25). Lo mismo ocurre para los catalizadores sintetizados sobre el soporte de 20% de PPy sobre CB, (figura 3.26). Finalmente, en la figura 3.27 se muestran los espectros de alta resolución para el material de Ni comercial, donde las especies que se encuentran en su superficie son: Ni(OH)₂ y Ni metálico.



Figura 3.22 Espectros de alta resolución para la zona de Ni 2p y O 1s. Los espectros muestran las deconvoluciones para: Ni sintetizados con NaH_2PO_2 y sin SDS (A y B), Ni sintetizado con NaH_2PO_2 y SDS (C y D) y Ni sintetizado son NaCIO (E y F).


Figura 3.23 Espectros de alta resolución para la zona de Ni 2p, O 1s y C 1s. Los espectros muestran las deconvoluciones para los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sobre el soporte de CB: sin SDS (A, B y C) y con SDS (D, E y F).



Figura 3.24 Espectros de alta resolución para la zona de Ni 2p, O 1s y C 1s. Los espectros muestran las deconvoluciones para los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sobre el soporte de PPy: sin SDS (A, B y C) y con SDS (D, E y F).



Figura 3.25 Espectros de alta resolución para la zona de Ni 2p, O 1s y C 1s. Los espectros muestran las deconvoluciones para los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sobre el soporte de 5%PPy/C: sin SDS (A, B y C) y con SDS (D, E y F).



Figura 3.26 Espectros de alta resolución para la zona de Ni 2p, O 1s y C 1s. Los espectros muestran las deconvoluciones para los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sobre el soporte de 20%PPy/C: sin SDS (A, B y C) y con SDS (D, E y F).



Figura 3.27 Espectros de alta resolución para la zona de Ni 2p y O 1s. Los espectros muestran las deconvoluciones para el Ni comercial.

En la tabla A.1 (ver anexos) se presenta el resultado del análisis en de los espectros de XPS de alta resolución, con el contenido de Ni metálico, hidróxido y óxido de Ni sobre la superficie de los materiales sintetizados. Solo en los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ se encontró la presencia de Ni metálico. Mientras que en todos los materiales se encontró la presencia de Ni(OH)₂, menos en el material sintetizado con NaClO, aquí solo se formó NiO. También se puede apreciar que la cantidad de Ni(OH)₂ aumenta conforme se aumenta la carga de PPy sobre el carbón. De esta manera, en el material de Ni/PPy es donde se encuentra la mayor cantidad de Ni(OH), en comparación con los materiales compuestos por 5% y 20% en peso de PPy sobre carbón. Esta tendencia se presentó para los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ en los sistemas: sin SDS y con SDS (ver figura 3.28)

En el caso de los materiales de Ni soportados sobre carbón, se presentan las especies de Ni(OH)₂ y NiO. Siendo el material sintetizado con NaH₂PO₂ en los sistemas: sin SDS el que contiene el mayor porcentaje de hidróxido de Ni sobre su superficie en comparación con el que se sintetizó en el sistema de microemulsión formado por el SDS, H₂O y n-pentanol. El porcentaje de Ni(OH)₂ sobre la superficie de estos materiales es mayor en el material sintetizado con NaH₂PO₂ sin SDS que el que sintetizo en el sistema con SDS (ver figura 3.28).



Figura 3.28 Porcentaje de Ni, Ni(OH)₂ y NiO en los materiales sintetizados. a) con NaH₂PO₂ y sin SDS, b) con NaH₂PO₂ y con SDS y c) sintetizado con NaClO.

El aumento en el porcentaje de Ni(OH)₂ se ve reflejado con la disminución de la energía de enlace pico, esto se debe probablemente por la interacción entre el Ni y el soporte del PPy, ya que con forme se aumente la concentración de PPy sobre el soporte de carbón, la energía de enlace pico se mueve hacia valores menores. Lo que indica que se favorece la formación de Ni(OH)₂, como se muestra en la figura 3.29 y 3.30. En la tabla A.2 (ver anexos) se encuentran los valores de las energías de enlace pico de cada catalizador.



Figura 3.29 Espectros XPS de alta resolución de los materiales sintetizados. a) con NaH_2PO_2 y sin SDS, b) con NaH_2PO_2 y con SDS y c) con NaCIO.



Figura 3.30 Energía de enlace pico en los espectros XPS de los materiales sintetizados. a) con NaH₂PO₂ y sin SDS, b) con NaH₂PO₂ y con SDS y c) con NaCIO.

3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (VC)

En esta sección se presentan los resultados del estudio de la actividad electroquímica de los distintos catalizadores de Ni sintetizados, empleando la técnica de VC en el electrolito de soporte (NaOH 1M) y en el medio de trabajo (NaOH 1M + etanol 1M). Todos los potenciales son reportados con respecto al electrodo de referencia de Hg/HgO.

Los procesos que ocurren bajo estas condiciones sobre los materiales de Ni se resumen en la figura 3.31. Como se describe a continuación: en un barrido de potencial, hacia valores positivos (\rightarrow), entre los potenciales 0.4 – 0.7 V (pico 1), el hidróxido de níquel ($_{\beta}$ – Ni(OH)₂) se oxida a oxi-hidróxido de níquel ($_{\beta}$ – NiOOH) de acuerdo a la ecuación 22. Posteriormente, hacia potenciales negativos, entre los potenciales 0.62 – -0.03 (pico 2) el ($_{\beta}$ – NiOOH) se reduce para formar ($_{\beta}$ – Ni(OH)₂), de acuerdo a la ecuación 22 en dirección contraria. Hacia potenciales más negativos (-0.16 – -0.6 V), el ($_{\beta}$ – Ni(OH)₂) se reduce a Ni metálico, de acuerdo a la ecuación 23 [16, 34, 62, 63].

$$_{\beta} - \operatorname{Ni}(OH)_{2} + OH^{-} \leftrightarrow_{\beta} - \operatorname{Ni}OOH + H_{2}O + e^{-}$$
(22)

$$Ni + 2OH^{-} \leftrightarrow_{\beta} - Ni(OH)_{2} + 2e^{-}$$
(23)



Figura 3.31 Voltamperograma cíclico de Ni en una disolución 1M de NaOH.

En la figura 3.32 se muestran los voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados con NaClO realizados en el electrolito soporte. Se puede apreciar que todos los materiales tienen la capacidad para formar NiOOH sobre su superficie, hacia potenciales positivos (\rightarrow). Posteriormente, se reduce a Ni(OH)₂ hacia potenciales negativos (\leftarrow). La reducción del Ni(OH)₂ hacia Ni metálico, solo se observa claramente en los catalizadores soportados sobre CB y PPy. La oxidación del Ni(OH)₂ ocurre entre los potenciales de 0.4 – 0.7 V, mientras que la reducción ocurre entre 0.5 – 0.2 V. En el catalizador de Ni/C se presentó la corriente pico más grande, relacionada con la formación de β – Ni(OH)₂. Seguido por el catalizador de Ni/PPy. También se aprecia que la corriente pico aumenta con forme se aumenta la carga de PPy sobre el carbón. Siendo de esta menara, el catalizador de Ni/20%PPy/C en el que se presenta la corriente pico más grande no los catalizadores que contienen 5% y 10% de PPy.



Figura 3.32 Voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados con NaClO en una disolución 1M de NaOH. A) Ni, Ni/C y Ni/PPy y B) Ni/5% de PPy/C, Ni/10% de PPy/C y Ni/20% de PPy/C.

En la figura 3.33 se muestran los voltamperogramas de los catalizadores de Ni sintetizados con NaH₂PO₂ y sin SDS. Se puede apreciar que la oxidación y la reducción del Ni(OH)₂ ocurren en los mismos potenciales que para los catalizadores sintetizados con NaClO. La reducción del Ni(OH)₂ a Ni metálicos, solo se presenta sobre las superficies de los materiales soportados sobre CB y los catalizadores compuestos Ni/5, 10 y 20% PPy/C. En estos catalizadores, la corriente pico más grande relacionada con la formación del $_{\beta}$ – Ni(OH)₂ se presentó en el catalizador que contiene 20%PPy sobre carbón, seguido por el catalizador de 10%PPy/C, 5%PPy/C y finalmente el catalizador de Ni/C. En el caso del catalizador de Ni/PPy, la corriente pico es menor que los catalizadores antes mencionados, pero mucho mayor que el catalizador de Ni, en el cual se presentó la corriente pico más baja.



Figura 3.33 Voltamperogramas cíclicos una disolución 1M de NaOH de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sin SDS. A) Ni y Ni/PPy y B) Ni/C, Ni/5% de PPy/C, Ni/10% de PPy/C y Ni/20% de PPy/C.

En el caso de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ y con SDS, la oxidación y reducción del Ni(OH)₂ ocurre en los mismos potenciales que los materiales presentados anteriormente, como se puede apreciar en la figura 3.34. Como se puede apreciar en la figura, la reducción del β – Ni(OH)₂ a Ni metálico solo ocurre sobre los materiales que contienen CB y los catalizadores compuestos Ni/5, 10 y 20% PPy/C. La corriente pico máxima sigue la misma tendencia que los catalizadores sintetizados con este reductor en el sistema sin SDS. Por lo tanto, la corriente pico más grande se presentó en el catalizador Ni/20%PPy/C y la corriente pico más baja en el catalizador de Ni.



Figura 3.34 Voltamperogramas cíclicos una disolución 1M de NaOH de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ y con SDS. A) Ni y Ni/PPy y B) Ni/C, Ni/5% de PPy/C, Ni/10% de PPy/C y Ni/20% de PPy/C.

En la figura 3.35 se presenta el voltamperograma del Ni comercial, en donde se aprecia que la oxidación del Ni(OH)₂ ocurre hacia potenciales positivos entre 0.4 - 0.7 V, posteriormente se reduce hacia potenciales negativos entre 0.5 - 0.2 V. También se nota que el Ni(OH)₂ se reduce a Ni metálico hacia potenciales más negativos entre -0.3 - -0.6 V.



Figura 3.35 Voltamperograma cíclico del Ni comercial en una disolución 1M de NaOH.

Las corrientes pico relacionadas con la oxidación de Ni(OH)₂ son mayores en los catalizadores sintetizados con NaH₂PO₂ en el sistema de microemulsión (SDS, H₂O y n-pentanol), seguido por los catalizadores sintetizados por este reductor en el sistema sin SDS y por últimos los catalizadores sintetizados con NaClO. Lo que nos dice que el mejor sistema para sintetizar los catalizadores a base de Ni es en el que se emplea el sistema en microemulsión y el mejor reductor entre los dos utilizados es el NaH₂PO₂.

Para poder comparar los catalizadores, es necesario normalizarlos. Para este fin es necesita calcular el área superficial electro activa (ECSA). Este procedimiento se describe con más detalle en la siguiente sección.

3.4.1 CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL ELECTRO- ACTIVA (ECSA)

El cálculo del área electroactiva se hace con el fin de normalizar los resultados de VC realizados en el medio de trabajo. El procedimiento realizado, es el mismo que se emplea para los catalizadores de Pt [116, 117].

Se toma como base la carga relacionada con la formación de NiOOH debido a la oxidación del Ni(OH)₂ (ecuación 22). Se toma el área bajo la curva (carga) entre el intervalo de potencial donde los átomos de $_{\beta}$ – Ni(OH)₂ son adsorbidos. Esta parte de la curva es representada en la parte sombreada de la figura 3.36 (pico 1).

La expresión de la carga de formación de Ni(OH)₂ se describe de acuerdo con:

$$Q = \int_{1}^{2} I \cdot dt = \frac{1}{V_{b}} \int_{E_{1}}^{E_{2}} I \cdot dE$$
(27)

Donde V_b es la velocidad de barrido (80 mV s⁻¹). Los resultados del análisis del voltamperograma del catalizador Ni/C sintetizado con NaH_2PO_2 y con SDS se presenta en la tabla 3.5.

Pico	E _{i pico} (V)	i _{pico} (A)	Q (A.V)	E inicio (V)	E _{fin} (V)
1	0.49	0.0011	0.00012	0.42	0.66
2	-0.30	-0.00011	1.8E-05	-0.66	-0.14
3	0.34	-0.0011	0.00022	-0.14	0.51

De la tabla 3.5, tomando los datos del pico 1, cuya área es 0.12 mA. V, por lo tanto, la carga relacionada con la formación de $_{\beta}$ – Ni(OH)₂ es igual a:

$$Q = \frac{0.12 \text{ mA. V}}{0.080 \frac{\text{V}}{\text{s}}} = 1.55 \text{ mC} = 1550 \text{ }\mu\text{C}$$



Figura 3.36 Resultado del análisis con el software Nova 1.9 para la carga relacionada con la formación del NiOOH en una disolución 1M de NaOH.

De acuerdo a la bibliografía [118-120], la carga relacionada con la formación de Ni(OH)₂ es de 514 μ C por cm² y suponiendo que todo el Ni(OH)₂ se oxidad para formar el NiOOH, el área electro activa es de:

$$514 \ \mu C \quad \rightarrow \ 1 \ cm^2$$

$$1550 \ \mu C \quad \rightarrow \ x$$

$$x = \frac{(1550 \ \mu C)(1 \ cm^2)}{514 \ \mu C}$$

$$x = 3.015 \ cm^2$$

Dividiendo entre la carga metálica de Ni, se tiene que:

$$ECSA = \frac{3.015 \text{ cm}^2}{0.019 \text{ mg}} = 158.68 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1} \text{ de Ni} = 15.87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ de Ni}$$

En la tabla 3.6 se encuentran las áreas electro activas de todos los catalizadores sintetizados. Las áreas de los catalizadores de Ni no soportado son menores que los catalizadores de Ni soportado en carbón, PPy o PPy-C, ya sea sintetizado por NaClO o NaH₂PO₂, así como el Ni comercial. Sin embargo, el Ni sintetizado NaH₂PO₂ en el sistema de microemulsión formado por el SDS tiene el ECSA más grande que los otros catalizadores de Ni no soportado.

El área electroactiva aumenta cuando los catalizadores de Ni se soportan sobre carbón, los mismo ocurre cuando se soportan sobre PPy. Sin embargo, las áreas de los catalizadores soportados en carbón son más grandes. De igual manera que los catalizadores de Ni no soportados, las áreas activas más grandes la poseen los catalizadores sintetizados con NaH₂PO₂ en el sistema de microemulsión formado por el SDS.

En el caso de los catalizadores compuestos Ni/5, 10 y 20%PPy/C sintetizados con NaClO, las áreas activas disminuyen en comparación el catalizador de Ni/C. Pero aumentan ligeramente con forme se aumenta la carga de PPy sobre carbón.

Las áreas electro activas de los catalizadores compuestos Ni/5, 10 y 20%PPy/C sintetizados con NaH₂PO₂ en ambos sistemas (sin SDS y con SDS) aumentan en comparación con el catalizador de Ni/C. Las áreas electro activas aumentan con forme se aumenta la carga de PPy sobre carbón, siendo el catalizador de Ni/20%PPy/C el que posee el ECSA más grande que todos los catalizadores sintetizados.

Los catalizadores que fueron sintetizados con NaH₂PO₂ en el sistema de microemulsión formado por el SDS, H₂O y n-pentanol poseen las áreas electro activas más grandes, lo que nos sugiere que este sistema resulto ser el mejor para sintetizar los catalizadores de Ni no soportados y soportados.

 Tabla 3.5 Áreas electro activas para los catalizadores sintetizados.

Reductor	Catalizador	ECSA (m ² g ⁻¹ de Ni)
	Ni	0.11
	Ni/C	5.56
NaClO	Ni/PPy	0.49
	Ni/PPy/C 5%	1.33
	Ni/PPy/C 10%	1.42
	Ni/PPy/C 20%	1.43
	Ni	0.19
	Ni/C	13.86
NaH ₂ PO ₂	Ni/PPy	0.62
sin SDS	Ni/PPy/C 5%	14.77
	Ni/PPy/C 10%	15.16
	Ni/PPy/C 20%	17.42
	Ni	0.27
	Ni/C	15.87
NaH ₂ PO ₂	Ni/PPy	0.59
con SDS	Ni/PPy/C 5%	16.62
	Ni/PPy/C 10%	17.40
	Ni/PPy/C 20%	17.80
Ni comercial	Ni	0.25

3.4.2 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA EN EL MEDIO DE TRABAJO (NAOH 1M + ETANOL 1M)

En esta sección se presentan los resultados del estudio por VC en el medio de trabajo, los cuales se muestran en las siguientes figuras: 3.37, 3.38, 3.39 y 3.40.

En la figura 3.37 se presentan los voltamperogramas cíclicos realizados en el medio de trabajo, para los catalizadores sintetizados con NaClO. Los catalizadores estudiados son

los de Ni y Ni soportado sobre (CB, PPy, 5% de PPy/C, 10% de PPy/C y 20% de PPy/C). Se puede apreciar que todos los catalizados tienen la capacidad de oxidar etanol en condiciones alcalinas. En el barrido hacia potenciales positivos (→) se presenta el primer pico de oxidación aproximadamente a los 0.550 V. Posteriormente, hacia potenciales negativos (←) el etanol continúa oxidándose y se presentan el segundo pico de oxidación en el mismo potencial que el pico uno. Hacia potenciales más negativos se presentan el pico relacionado con la reducción de las especies oxidadas de los catalizadores [121], aproximadamente a los 0.4 V. Este fenómeno ocurre para los catalizadores de Ni, Ni/PPy, Ni/5%,10 y20 de PPy/C. En el caso del catalizador de Ni/C, no se aprecian los picos de oxidación, solo el pico de reducción.

La oxidación del etanol se mejora cuando el Ni se soporta sobre C y PPy. Sin embargo, la densidad de corriente mayor se presenta cuando el Ni se soporta solamente sobre PPy, siendo de 9.19 mA cm⁻² mg de Ni. Además, solo en este material (Ni/PPy) presenta un tercer pico de oxidación (0.315 V), que se atribuye a la formación de NiOOH [63]. También se puede apreciar que la adición de un cierto porcentaje de PPy sobre C mejora la actividad, como se puede observar en la figura 3.29 B. La densidad de corriente pico aumenta con forme se aumenta el porcentaje de PPy, así la densidad de corriente del material que contiene 5% de PPy/C es menor que el material que contiene 20% de PPy. Esto se deba probablemente a que el PPy es un polímero conductor [90] y por lo tanto mejora la conductividad del soporte de C. Al haber más PPy, la conductividad es mucho mayor. Probablemente se deba a que este catalizador contiene el mayor porcentaje de Ni(OH)₂ en su superficie de acuerdo a los resultados obtenidos por el XPS de alta resolución, ya que este compuesto se oxida para formar $_{\beta}$ – Ni(OH)₂ [16, 34, 62] y sobre el cual se lleva a cabo la oxidación de etanol [34, 62, 63]. Por lo tanto, al haber una mayor concentración de Ni(OH)₂, se crearán más sitios activos para para la oxidación del etanol y por lo consiguiente se ve reflejado en un aumento en la densidad de corriente.



Figura 3.37 Voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados con NaClO en el medio de trabajo. A) Ni, Ni/C y Ni/PPy y B) Ni/5% de PPy/C, Ni/10% de PPy/C y Ni/20% de PPy/C.

En el caso de los materiales sintetizados con NaH_2PO_2 y sin SDS, los resultados se muestran en la figura 3.38, se puede apreciar que todos materiales sintetizados (Ni y Ni soportado sobre CB, PPy, 5% de PPy/C, 10% de PPy/C y 20% de PPy/C) tienen la capacidad de oxidar etanol.

De igual manera, los fenómenos que ocurren sobre los materiales sintetizados con NaClO ocurren para estos materiales. Hacia potenciales positivos (\rightarrow) se presenta el pico característico de la oxidación del etanol (0.550 V), el cual continúa oxidándose hacia potenciales negativos (\leftarrow) [63]. En este caso, el pico de densidad de corriente relacionado con la formación de NiOOH [63], se presenta para el material de Ni y el material de Ni/PPy, es en este último en donde se presenta la densidad de corriente mayor (8.34 mA cm⁻² mg de Ni). De igual manera, la incorporación de PPy sobre el soporte de C se ve mejorada con el aumento de PPy, de esta manera la densidad de corriente mayor se presenta en el material que contiene 20% de PPy/C, en comparación con los otros materiales que contienen 5 y 10 % de PPy.

En la figura 3.39 se presentan los resultados de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ y con SDS. De igual manera, se presentan los picos característicos hacia potenciales positivos (\rightarrow), la oxidación del etanol y hacia potenciales negativos (\leftarrow) la reducción del NiOOH a Ni(OH)₂ formados en la superficie de los catalizadores [121]. Solo en el material de Ni/PPy se presenta el pico relacionado con la formación de NiOOH hacia potenciales positivos [63].

Como se había mencionado anteriormente, se observa la mejoría debido a la adición del PPy sobre el soporte de C, en donde la densidad de corriente mayor se presenta en el material con 20% de PPy en comparación con los que contienen 5 y 10% de PPy.

De igual manera, en el material de Ni/PPy se presenta el pico de densidad de corriente mayor en comparación con todos los materiales sintetizados, ya sea con NaClO y NaH₂PO₂ (sin SDS y con SDS), el cual tiene un valor de 12.33 mA cm⁻² mg de Ni.

77



Figura 3.38 Voltamperogramas cíclicos en el medio de trabajo de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ sin SDS. A) Ni, Ni/C y Ni/PPy y B) Ni/5% de PPy/C, Ni/10% de PPy/C y Ni/20% de PPy/C.



Figura 3.39 Voltamperogramas cíclicos en el medio de trabajo de los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ y con SDS. A) Ni, Ni/C y Ni/PPy y B) Ni/5% de PPy/C, Ni/10% de PPy/C y Ni/20% de PPy/C.

En la figura 3.40 se presenta el voltamperograma del Ni comercial, donde se puede ver que este catalizador tiene la capacidad para oxidar etanol. Hacia potenciales positivos ocurre la oxidación del etanol entre 0.35 - 0.7 V. Posteriormente hacia potenciales negativos, el etanol continúa oxidándose entre 0.7 - 0.4 V. No se aprecia el pico relacionado con la oxidación de Ni(OH)₂ a NiOOH, sin embargo, a potenciales más negativos 0.42 - 0.3 V se presenta el pico relacionado con la reducción del Ni(OH)₂ en la superficie del catalizador [63].



Figura 3.40 Voltamperograma cíclico en el medio de trabajo de Ni comercial.

Entre los catalizadores de Ni no soportado, la densidad de corriente es más alta que el material comercial soló para los catalizadores sintetizados con NaH₂PO₂ en ambos sistemas de síntesis. Mientras que para el catalizador sintetizado con NaClO, la densidad de corriente es más baja que la presentada en el Ni comercial.

En la tabla 3.7 se presenta el resumen del estudio por VC para todos los materiales sintetizados. Donde se puede apreciar que el potencial de inicio de la oxidación de etanol más negativo (0.407) se presentó en el material de Ni/5% de PPy/C sintetizado con NaH₂PO₂ sin SDS. Así también, la densidad de corriente más alta se presentó en el material de Ni/PPy sintetizado con NaH₂PO₂ con SDS (12.33 mA cm⁻² mg de Ni).

Para los catalizadores de Ni no soportado los potenciales de inicio de oxidación se presentaron de la siguiente manera: el potencial más negativo se presentó en el catalizador sintetizado con NaH₂PO₂ en el sistema de reducción de microemulsión formado con el SDS, H₂O y n-pentanol (0.414 V), seguido por el potencial presentado en el catalizador sintetizado con este reductor, pero sin el sistema de microemulsión (0.427 V), le siguió el potencial presentado en el catalizador comercial (0.431 V) y finalmente el potencial más positivo presentado en el catalizador sintetizado con NaClO (0.438 V).

El potencial de inicio de oxidación del etanol para los materiales sintetizados con NaClO se presentó de la siguiente manera: el potencial más negativo se presentó en el material de Ni/C (0.424 V), seguido por el potencial presentado en los catalizadores de Ni/10 y 20%PPy/C (0.425 V), le sigue el potencial presentado en el catalizador de Ni/PPy y Ni/5%PPy/C (0.436 V) y finalmente el potencial más positivo presentado en el catalizador de Ni no soportado.

En los catalizadores sintetizados con NaH₂PO₂ en el sistema de reducción sin SDS, los potenciales de inicio de oxidación de etanol se presentaron de la siguiente manera: el potencial más negativo se presentó en el catalizador de Ni/5%PPy/C (0.407 V), seguido por el potencial presentado en el catalizador de Ni/C (0.416 V), le sigue el potencial del catalizador de Ni/PPy (0.417 V), después el potencial del catalizador de Ni/20%PPy/C (0.422 V), seguido por el potencial del catalizador de Ni no soportado (0.427 V) y finalmente, el más positivo, el que se presentó en el catalizador Ni/10%PPy/C (0.432 V).

Para los catalizadores sintetizados con NaH₂PO₂ en el sistema de microemulsión formado por el SDS, H₂O y n-pentanol, los potenciales de inicio de oxidación del etanol se comportaron de la siguiente manera: el potencial más negativo se presentó en el catalizador de Ni/PPy (0.413 V), le sigue el potencial presentado en el catalizador de Ni no soportado (0.414 V), seguido por el potencial del catalizador Ni/5%PPy/C (0.417 V), luego le sigue el

potencial presentado en los catalizadores Ni/10 y 20%PPy/C (0.418 V) y finalmente el potencial más positivo de presentó en el catalizador Ni/C (0.423 V).

Reductor	Catalizador	Potencial	Potencial pico		Densidad de corriente	
		inicio de	de EOR (V)		(mA cm ⁻² mg de Ni)	
		EOR	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico2
		(V)				
	Ni	0.438	0.594	0.584	1.42	1.46
	Ni/C	0.424				
	Ni/PPy	0.436	0.576	0.570	9.19	9.29
NaClO	Ni/PPy/C 5%	0.436	0.580	0.573	0.91	0.98
	Ni/PPy/C 10%	0.425	0.579	0.573	2.81	3.32
	Ni/PPy/C 20%	0.425	0.579	0.574	4.19	4.32
	Ni	0.427	0.588	0.586	4.34	4.89
	Ni/C	0.416	0.817	-	1.69	-
NaH ₂ PO ₂	Ni/PPy	0.417	0.610	0.606	7.90	8.34
sin SDS	Ni/PPy/C 5%	0.407	0.420	-	1.71	-
	Ni/PPy/C 10%	0.432	0.796	0.808	3.02	2.94
	Ni/PPy/C 20%	0.422	0.813	-	3.70	-
	Ni	0.414	0.636	0.634	4.80	4.79
	Ni/C	0.423	0.660	0.679	1.31	1.21
NaH ₂ PO ₂	Ni/PPy	0.413	0.611	0.608	11.59	12.33
con SDS	Ni/PPy/C 5%	0.417	0.390	-	2.36	-
	Ni/PPy/C 10%	0.418	0.802	-	2.59	-
	Ni/PPy/C 20%	0.418	0.811	-	3.59	-
Ni comercial	Ni	0.431	0.629	0.624	3.074	3.043

Tabla 3.6 Resumen del	estudio de Voltametría	cíclica realizado en	el medio de trabajo.
-----------------------	------------------------	----------------------	----------------------

3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR EIS

En esta sección se presentan los resultados del estudio por EIS realizados en el medio de trabajo para los materiales sintetizados. Los resultados se muestran en las siguientes figuras: 3.41, 3.42, 3.43, 3.44, 3.45, 3.46 y 4.47. Cada figura contiene el estudio experimental en los siguientes potenciales ($\Delta 0.480 \text{ V}$, $\Box 0.520 \text{ V} \text{ y} \circ 0.550 \text{ V}$) vs. Hg/HgO, con el objetivo de estudiar las distintas etapas en la reacción de electro-oxidación de etanol en medio alcalino, determinar y comparar la resistencia a la transferencia de carga. En cada figura se incluye también la simulación del circuito equivalente de cada material sintetizado con NaClO y NaH₂PO₂ sin SDS y con SDS. Este análisis se realizó con el fin de interpretar el comportamiento de la interface electrodo/electrolito entre el electrodo de trabajo y la disolución.

En el caso del catalizador de Ni no soportado, sintetizado con NaClO, los datos de EIS se ajustaron de acuerdo a lo siguiente: 0.480 V (circuito 2), 0.520 y 0.550 V (circuito 1). Para los catalizadores sintetizado con NaH₂PO₂, en ambos sistemas (sin SDS y con SDS), los datos se ajustaron al circuito 3, como se muestran en la figura 3.41.

La figura 3.41 muestra los resultados de la simulación de los diagramas de Nyquist de los catalizadores a base de Ni sintetizados con los 2 reductores. Se puede apreciar que el semicírculo disminuye conforme se aumenta el potencial (de 0.480 a 0.520 V). De acuerdo a la bibliografía [122, 123], el diámetro del semicírculo en una gráfica de Nyquist representa la resistencia a la transferencia de carga ($R_{ct} = R_2$). Por lo tanto, cuando se tiene un diámetro menor, se tienen una R_{ct} menor, y esto nos quiere decir que se presenta una reacción y una actividad electrocatalítica más alta. Sin embargo, cuando se va a un potencial más positivo (0.550 V), el semicírculo aumenta. Esto se puede deber a la contaminación del área activa de los catalizadores por los intermediarios de reacción, como CO y CO₂ [124-126], los cuales son los productos finales de la oxidación del etanol y, por lo tanto, pueden bloquear los sitios activos de los catalizadores. Finalmente representa una mayor resistencia a la transferencia de carga [124, 127]. Esto puede correlacionarse con la voltamperometría cíclica, ya que en este potencial (0.550 V) se encuentra la densidad de corriente pico, es el punto máximo de oxidación de etanol.

De acuerdo a la simulación en Zview, el circuito equivalente se ajusta a una celda del tipo Randell [128], el cual está constituido por una resistencia ($R_{el} = R_1$) que representa la resistencia al electrolito, seguido de una conexión en serie con un circuito constituido por un elemento de fase constante (CPE_1) unido en paralelo con una resistencia ($R_{ct} = R_2$). Este arreglo en paralelo, puede referirse a la adsorción disociativa del etanol en la superficie del catalizador [129]. Para entender cómo se comporta un CPE, y sabiendo que el ensanchamiento en el arco de los semicírculos se debe al efecto dado por este, se sabe que la impedancia de un CPE viene dada por la ecuación 28.

$$Z_{CPE}(\omega) = q^{-1}(i\omega)^{-n}$$
⁽²⁸⁾

En donde: $i = -1^{1/2}$, ω es la frecuencia, q es el valor de proporcionalidad tomando valores numéricos, y *n* es el exponente del *CPE* que caracteriza el cambio de fase. Dependiendo del valor que tenga *n* (1, 0 ó -1), el *CPE* puede representar un capacitor, una resistencia o un inductor, respectivamente. Cuando *n* tiene un valor de 0.5, se comporta como un elemento Warburg y cuando *n* tiene un valor de 0.8, se le atribuye a la distorsión de la capacitancia debida a la rugosidad del electrodo o a la acumulación/distribución de portadores de carga. Cuando tiene un valor de 0.6 se atribuye a los procesos de difusión (tabla 3.8 y 3.9) [129]. En ocasiones, cuando el valor de *n* se encuentra entre 0.9 a 0.99, se relaciona con la doble capa no ideal debido a electrodos con superficies no homogéneas [130].

De manera general, *n* puede comportarse como sigue: para valores de n = 1-a, donde 0 < a menos o igual que 0.2, el *CPE* puede interpretarse como un capacitor presentando una distorsión de la capacitancia debido a la rugosidad de los electrodos o a los fenómenos relacionados con la distribución/acumulación de portadores de carga, para $n = 0.5 \pm a$, donde 0 < a menor o igual que 0.1, el *CPE* se relaciona con la difusión con desviaciones de acuerdo a la segunda ley de Fick, para $n = 0 \pm a$, y en donde 0 < a menor o igual que 0.2, el *CPE* puede representar una resistencia distorsionada, para n < 0, el *CPE* puede relacionarse como una acumulación de energía inductiva [129].

84

En nuestro caso, para los materiales a base de Ni (figura 3.32) los valores de *CPE*₁ se mantuvieron entre 0.85 y 0.98, y por lo tanto se comportan como capacitores, debido a la doble capa no ideal formada por los electrodos con superficies no homogéneas.

Las resistencias a la transferencia de carga ($R_{ct} = R_2$), fueron menores para los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ (ver tabla 3.8 y 3.9), por lo tanto, estos materiales presentan mayor actividad para oxidar etanol en condiciones alcalinas.



Figura 3.41 Diagramas de Nyquist de los catalizadores de Ni. (A) sintetizado con NaClO, (B) sintetizado con NaH₂PO₂ sin SDS, (C) sintetizado con NaH₂PO₂ con SDS, y (D) circuito equivalente.

En la figura 3.42 se muestran los resultados para los catalizadores de Ni/C, donde a diferencia de los materiales de Ni, todos los datos de EIS se ajustaron al circuito 1 que se muestra en la figura.

El circuito 1 que está constituido por una resistencia ($R_{el} = R_1$) que representa la resistencia al electrolito, unidos en serie una conexión con un circuito constituido por un elemento de fase constante (CPE_1) unido en paralelo con una resistencia ($R_{ct} = R_2$) que representa la resistencia a la transferencia de carga. Seguido por una resistencia ($R_{el} = R_1$) que representa la resistencia al electrolito, unido en serie con un circuito constituido por un elemento de fase constante (CPE_1) unido en paralelo con una resistencia ($R_{ct} = R_2$) que representa la resistencia a la transferencia de carga. Este arreglo se relaciona con la adsorción disociativa del etanol en la superficie de los catalizadores. Como tercer miembro del circuito unido en serie, se presenta un arreglo en paralelo entre una resistencia R_3 y un segundo elemento de fase constante (CPE_2 . Este arreglo se relaciona con las reacciones faradicas debido a la oxidación de especies adsorbidas en el electrodo, como es el caso del etanol adsorbido o la presencia de grupos OH⁻ a potenciales muy positivos [129, 131]. Este último circuito contiene una resistencia unida en serie a un inductor, este arreglo se encuentra dentro del segundo circuito unido en serie.

De igual manera que los materiales de Ni, los materiales sintetizados con NaH₂PO₂ presentan menor resistencia a la transferencia de carga ($R_{ct} = R_2$) y, por lo tanto, presentan mayor actividad para oxidar etanol. También se presenta el fenómeno de disminución del diámetro del semicírculo de los diagramas de Nyquist conforme se aumenta el potencial (de 0.480 a 0.520 V), mientras que cuando se va a un potencial más positivo (0.550 V), el semicírculo aumenta debido a los procesos que ocurren, como ya se describió anteriormente.

86



Figura 3.42 Diagramas de Nyquist de los catalizadores de Ni/C. (A) sintetizado con NaClO, (B) sintetizado con NaH₂PO₂ sin SDS, (C) sintetizado con NaH₂PO₂ con SDS, y (D) circuitos equivalentes.

Para los catalizadores de Ni/PPy, los resultados se muestran en la figura 3.43, donde se puede apreciar que para el material sintetizado con NaClO el circuito equivalente en todos los potenciales de estudio, se puede ajustar con uno tipo Randell (circuito 1), con los fenómenos que ya se describieron anteriormente. Mientras que para los materiales sintetizados con NaH₂PO₂, sin SDS se ajustaron de la siguiente manera: 0.480 V (circuito 2), 0.520 y 0.550 V (circuito 3). Para los catalizadores sintetizados con este reductor en el sistema de microemulsión (con SDS), se ajustaron a este circuito (circuito 3) también.

El circuito 1 que está constituido por una resistencia ($R_{el} = R_1$) que representa la resistencia al electrolito, unidos en serie una conexión con un circuito constituido por un elemento de fase constante (*CPE*₁) unido en paralelo con una resistencia ($R_{ct} = R_2$) que representa la resistencia a la transferencia de carga. Para el circuito 2 y 3 está compuesto por el circuito tipo Randell unido a otro circuito equivalente compuesto por una resistencia ($R_{el} = R_1$) que representa la resistencia al electrolito, unido en serie con un circuito constituido por un elemento de fase constante (*CPE*₁) unido en paralelo con una resistencia ($R_{ct} = R_2$) que representa la resistencia a la transferencia de carga. Este arreglo se relaciona con la adsorción disociativa del etanol en la superficie de los catalizadores. Como tercer miembro del circuito unido en serie, se presenta un arreglo en paralelo entre una resistencia R_3 y un segundo elemento de fase constante *CPE*₂. Este arreglo se relaciona con las reacciones faradicas debido a la oxidación de especies adsorbidas en el electrodo, como es el caso del etanol adsorbido o la presencia de grupos OH⁻ a potenciales muy positivos [129, 131]. Para el circuito 3 solo tiene de más una resistencia unida en serie a un inductor, este arreglo se encuentra dentro del segundo circuito unido en serie.

En estos catalizadores también se presentan los fenómenos descritos anteriormente; la disminución del diámetro del semicírculo de los diagramas de Nyquist de 0.480 a 0.520 V y el aumento del semicírculo a un potencial de 0.550 V. De igual manera, los catalizadores sintetizados con NaH₂PO₂ presentar la mayor actividad, ya que sus resistencias a la transferencia de carga son menores.

88



Figura 3.43 Diagramas de Nyquist de los catalizadores de Ni/PPy. (A) sintetizado con NaClO, (B) sintetizado con NaH₂PO₂ sin SDS, (C) sintetizado con NaH₂PO₂ con SDS, y (D) circuitos equivalentes.

Para el catalizador Un Ni/5%PPy/C sintetizados con NaClO, los datos se ajustaron de la siguiente manera: 0.480 y 0.550 V (circuito 2), 0.520 V (circuito 1). Para los catalizadores sintetizados con NaH₂PO₂ en ambos sistemas (sin y con SDS) en todos los potenciales se ajustaron al circuito 2.

El circuito equivalente 1, es de tipo Randell, con los respectivos elementos que ya se explicaron anteriormente. Mientras que el circuito 2 está compuesto por un circuito equivalente compuesto por una resistencia ($R_{el} = R_1$) que representa la resistencia al electrolito, unido en serie con un circuito constituido por un elemento de fase constante

(*CPE*₁) unido en paralelo con una resistencia ($R_{ct} = R_2$) que representa la resistencia a la transferencia de carga. Este arreglo se relaciona con la adsorción disociativa del etanol en la superficie de los catalizadores. Como tercer miembro del circuito unido en serie, se presenta un arreglo en paralelo entre una resistencia R_3 y un segundo elemento de fase constante *CPE*₂. Este arreglo se relaciona con las reacciones faradicas debido a la oxidación de especies adsorbidas en el electrodo, como es el caso del etanol adsorbido o la presencia de grupos OH⁻ a potenciales muy positivos [129, 131]. Como último miembro en este circuito, dentro del tercer miembro se encuentra una resistencia unido en serie a un inductor.

En la figura 3.44 se muestran los resultados de los materiales compuestos por Ni/5% de PPy/C. Donde se pueden apreciar los fenómenos que ya se describieron anteriormente, cuando se hace el estudio de impedancia a potenciales más positivos. También se puede ver que la resistencia a la transferencia de carga ($R_{ct} = R_2$) es más alto para el catalizador sintetizado con NaClO que para los otros catalizadores. Por lo tanto, el catalizador sintetizado con NaH₂PO₂ en un sistema de microemulsión formado por el SDS, es el más activo para oxidar etanol. Estos fenómenos también son aplicados para los otros catalizadores de Ni/10% de PPy/C, y Ni/20% de PPy/C, los cuales se muestran en las figuras 3.45 y 3.46 respectivamente. Y de igual manera, estos resultados tienen relación con los resultados obtenidos con el estudio de voltamperometría cíclica, donde a potenciales más altos (0.550 V), es en donde se encuentra un punto intermedio de la oxidación del etanol para los materiales compuestos.



Figura 3.44 Diagramas de Nyquist de los catalizadores Ni/5% de PPy/C. (A) sintetizado con NaCIO, (B) sintetizado con NaH₂PO₂ sin SDS, (C) sintetizado con NaH₂PO₂ y con SDS, y (D) circuitos equivalentes.

En la figura 3.45 se presentan los diagramas de los catalizadores de Ni/10%PPy/C. Para el catalizador sintetizado con NaClO, los datos se ajustaron de la siguiente manera: 0.480 y 0.520 V (circuito 1), 0.550 V (circuito 2) y para los catalizadores sintetizado con NaH₂PO₂ en ambos sistemas (sin y con SDS) se ajustaron al circuito 2.

El circuito 1 y 2 está compuesto por el circuito tipo Randell unido a otro circuito equivalente compuesto por una resistencia ($R_{el} = R_1$) que representa la resistencia al electrolito, unido en serie con un circuito constituido por un elemento de fase constante (*CPE*₁) unido en

paralelo con una resistencia ($R_{ct} = R_2$) que representa la resistencia a la transferencia de carga. Este arreglo se relaciona con la adsorción disociativa del etanol en la superficie de los catalizadores. Como tercer miembro del circuito unido en serie, se presenta un arreglo en paralelo entre una resistencia R_3 y un segundo elemento de fase constante *CPE*₂. Este arreglo se relaciona con las reacciones faradicas debido a la oxidación de especies adsorbidas en el electrodo, como es el caso del etanol adsorbido o la presencia de grupos OH⁻ a potenciales muy positivos [129, 131]. Para el circuito 2 solo tiene de más una resistencia unida en serie a un inductor, este arreglo se encuentra dentro del segundo circuito unido en serie.

Para el catalizador Ni/20%PPy/C sintetizado con NaClO y con NaH₂PO₂ en ambos sistemas (sin y con SDS) se ajustaron al circuito 1 que se muestra en la figura 3.46 para todos los potenciales de estudio. Este circuito está compuesto de la siguiente manera: El circuito 1 está compuesto por el circuito tipo Randell unido a otro circuito equivalente compuesto por una resistencia ($R_{el} = R_1$) que representa la resistencia al electrolito, unido en serie con un circuito constituido por un elemento de fase constante (CPE_1) unido en paralelo con una resistencia ($R_{ct} = R_2$) que representa la resistencia a la transferencia de carga. Este arreglo se relaciona con la adsorción disociativa del etanol en la superficie de los catalizadores. Como tercer miembro del circuito unido en serie, se presenta un arreglo en paralelo entre una resistencia R_3 y un segundo elemento de fase constante CPE_2 . Este arreglo se relaciona con las reacciones faradicas debido a la oxidación de especies adsorbidas en el electrodo, como es el caso del etanol adsorbido o la presencia de grupos OH⁻ a potenciales muy positivos [129, 131]. En el último miembro de este circuito solo tiene unido una resistencia unida en serie a un inductor, este arreglo se encuentra dentro del segundo circuito unido en serie.



Figura 3.45 Diagramas de Nyquist de los materiales de Ni/10% de PPy/C. (A) sintetizado con NaClO, (B) sintetizado con NaH₂PO₂ sin SDS, (C) sintetizado con NaH₂PO₂ y con SDS, y (D) circuitos equivalentes.

Se puede percibir que la resistencia a la transferencia de carga ($R_{ct} = R_2$) va disminuyendo conforme se aumenta la cantidad de PPy sobre el soporte de C, por lo tanto, los catalizadores con 20% de PPy/C presentan la actividad más alta en comparación con los que contienen una cantidad menor de PPy. El mejoramiento de los catalizadores debido a la adición del PPy sobre el soporte de C, puede atribuirse a las propiedades que presenta el PPy. Como se dijo anteriormente, este polímero es un conductor intrínseco que conduce la electricidad a través de sus moléculas, y por lo tanto mejora la actividad catalítica de los catalizadores metálicos como el Pt, Ir, Ru y Ni. Porque los materiales presentan menor resistencia a la transferencia de carga [132-134].



Figura 3.46 Diagramas de Nyquist de los catalizadores de Ni/20% de PPy/C. (A) sintetizado con NaClO, (B) sintetizado con NaH₂PO₂ sin SDS, (C) sintetizado con NaH₂PO₂ y con SDS, y (D) circuitos equivalentes.

En la figura 3.47 se presentan los espectros de impedancia del Ni comercial. Este circuito está compuesto de la siguiente manera: El circuito 1 está compuesto por el circuito tipo Randell unido a otro circuito equivalente compuesto por una resistencia ($R_{el} = R_1$) que representa la resistencia al electrolito, unido en serie con un circuito constituido por un elemento de fase constante (*CPE*₁) unido en paralelo con una resistencia ($R_{ct} = R_2$) que representa la resistencia a la transferencia de carga. Este arreglo se relaciona con la adsorción disociativa del etanol en la superficie de los catalizadores. Como tercer miembro del circuito unido en serie, se presenta un arreglo en paralelo entre una resistencia R_3 y un segundo elemento de fase constante (*CPE*₂). Este arreglo se relaciona con las reacciones
faradicas debido a la oxidación de especies adsorbidas en el electrodo, como es el caso del etanol adsorbido o la presencia de grupos OH⁻ a potenciales muy positivos [129, 131].



Figura 3.47 Espectros de EIS de Ni comercial. A) Diagramas de Nyquist y B) circuito equivalente.

Todo el resultado del estudio por EIS para todos los materiales sintetizados se encuentran en las tablas 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11. Se encuentran separados por el reductor empleado para la síntesis, el sistema empleado y el potencial de estudio. Además de los elementos que componen cada circuito equivalente con sus respectivos valores obtenidos en el ajuste.

Catalizador	Potencial	R1	CPE1	N1	R2	CPE2	N2	R3 (Ω)	L	R4	Х ²
	E (V)	(Ω)	(F x10 ⁻⁶)		(Ω)	(F)				(Ω)	
	0.480	3.7E-6	7.5	0.89	3374	0.01	0.1	39.87	-	-	0.0005
Ni con	0.520	14.32	9.3	0.88	1599	-	-	-	-	-	0.0045
NaClO	0.550	16.85	7.9	0.90	2973	-	-	-	-	-	0.0045
Ni con	0.480	13.03	14.1	0.95	510.7	0.003	0.43	68.13	21.57	9E-6	0.0026
NaH ₂ PO ₂	0.520	12.94	16.1	0.93	379.7	0.005	0.40	47.27	17.61	4E-7	0.0022
sin SDS	0.550	13.45	16.5	0.91	438.6	0.001	0.54	104.5	17.41	6E-8	0.0009
Ni con	0.480	10.2	10.7	0.92	417.2	0.003	0.34	31.7	8.28	9E-9	0.0013
NaH ₂ PO ₂	0.520	12.97	83	0.78	146.7	0.003	0.37	14.98	2.67	1.7E-6	0.0018
con SDS	0.550	12.98	68	0.84	249.1	0.0008	0.52	62.18	42.66	49.78	0.0014
	0.480	12.6	35	0.94	668.9	9.9 E-5	0.74	196.2	-	-	0.0013
Ni	0.520	12.72	43	0.95	251.3	0.0001	0.75	146.7	-	-	0.00012
comercial	0.550	12.73	39	0.95	329.4	8.5E-5	0.76	164.6	-	-	0.00027

Tabla 3.7 Ajuste de los datos de EIS a un circuito equivalente para los catalizadores de Ni no soportado.

Catalizador	Potencial	R1	CPE1	N1	R2	CPE2	N2	R3 (Ω)	L	R4	X ²
	E (V)	(Ω)	(F x10⁻⁶)		(Ω)	(F)				(Ω)	
	0.480	9.52	1385	0.84	19.9	0.026	0.17	9.84	2.43	9.17	0.00061
Ni/C con	0.520	10.52	1206	0.84	14.2	0.021	0.22	8.51	1.61	13.14	0.00071
NaClO	0.550	11.05	1052	0.86	15.1	0.020	0.24	9.94	1.69	14.26	0.00060
Ni/C con	0.480	12.82	386	0.92	29.16	0.0036	0.46	13.27	1.93	18.09	0.00085
NaH₂PO₂	0.520	12.28	471	0.83	21.17	0.0078	0.34	12.17	0.31	7.2	0.00032
sin SDS	0.550	12.65	456	0.81	22.65	0.0062	0.37	12.63	0.19	7.12	0.00045
Ni/C con	0.480	13.14	1818	0.98	18.05	0.022	0.33	11.13	1.2E-8	0.31	0.00017
NaH ₂ PO ₂	0.520	13.17	2038	1.0	5.44	0.040	0.26	11.67	1.3E-13	0.38	0.00006
con SDS	0.550	12.99	588	1.1	6.89	0.050	0.20	5.79	3.4E-7	0.062	0.00005
	0.480	14.45	9.2	0.88	1601	-	-	-	-	-	0.0035
Ni/PPy con	0.520	13.61	24	0.93	471.1	-	-	-	-	-	0.0034
NaClO	0.550	13.64	24	0.92	571.5	-	-	-	-	-	0.0027
Ni/PPy con	0.480	2.1E-5	14	0.94	567.6	4.1E-5	0.47	14.04	-	-	0.00061
NaH ₂ PO ₂	0.520	13.08	18	0.96	213.5	0.0001	0.71	64.59	45.49	155.6	0.00025
sin SDS	0.550	12.81	20	0.94	412.5	0.0002	0.66	87.45	19.74	137.2	0.00005
Ni/PPy con	0.480	12.31	12	0.93	457.6	0.0017	0.50	28.41	6.48	6.7E-5	0.00017
NaH ₂ PO ₂	0.520	11.28	30	0.88	174.9	0.0028	0.43	14.04	0.73	2.5E-6	0.0015
con SDS	0.550	12.18	29	0.94	288.4	0.0002	0.66	75.06	38.59	134.9	0.00007

 Tabla 3.8 Ajuste de los datos de EIS a un circuito equivalente para los catalizadores de Ni/C y Ni/PPy.

Catalizador	Potencial	R1	CPE1	N1	R2	CPE2	N2	R3	L	R4 (Ω)	X ²
	E (V)	(Ω)	(F x10⁻⁰)		(Ω)	(F x10 ⁻⁶)		(Ω)			
	0.480	12.34	7.3	0.94	2677	0.0076	0.34	265.8	27.4	1.6E-8	0.00041
5% con	0.520	14.42	8	0.91	1577	-	-	-	-	-	0.0010
NaClO	0.550	13.03	6.7	0.96	1461	0.0011	0.53	115.9	53.94	1.6E-7	0.00072
5% con	0.480	12.18	578	0.94	37.01	0.0001	0.75	10.42	0.86	3.71	0.00081
NaH ₂ PO ₂	0.520	12.43	501	0.93	31.22	6.8E-5	0.82	10.43	0.25	2.2E-8	0.00017
sin SDS	0.550	12.52	383	0.95	35.48	5.3E-5	0.83	11.7	0.20	5.4E-6	0.00014
5% con	0.480	11.44	190	0.95	68.84	0.00013	0.71	16.28	0.14	3.8E-6	0.00050
NaH₂PO₂	0.520	11.17	339	0.87	59.46	0.00021	0.65	19.71	0.46	7.1E-7	0.0015
con SDS	0.550	11	306	0.87	73.77	0.00024	0.63	22.68	0.54	5.4E-7	0.0019
	0.480	11.99	21	0.99	1047	1.7E-5	0.84	984.9	-	-	0.0015
10% con	0.520	12.44	7.4	1.0	276.9	1.6E-5	0.83	1122	-	-	0.0014
NaClO	0.550	12.82	45	0.96	566	8.9E-6	0.88	1390	0.48	5.6E-8	0.00008
10% con	0.480	11.49	104	0.97	108.2	6.4E-5	0.75	21.02	0.55	7.9E-7	0.00056
NaH₂PO₂	0.520	11.83	159	0.94	60.18	6.7E-5	0.77	16.4	0.33	4.5E-7	0.0013
sin SDS	0.550	11.59	212	0.92	66.28	0.00011	0.73	14.76	0.47	3.2E-6	0.0019
10% con	0.480	9.61	660	0.79	81.97	0.00076	0.42	19.29	5.14	7.2	0.0010
NaH ₂ PO ₂	0.520	10.75	508	0.84	55.17	0.00053	0.48	25.93	2.66	18.76	0.0014
con SDS	0.550	11.72	465	0.83	76.64	0.00026	0.55	32.17	1.45	1.6E-5	0.0021

 Tabla 3.9
 Ajuste de los datos de EIS a un circuito equivalente para los catalizadores de Ni/5%PPy/C y Ni/10%PPy/C.

Catalizador	Potencial	R1	CPE1	N1	R2	CPE2	N2	R3	L	R4 (Ω)	X ²
	E (V)	(Ω)	(F x10⁻⁰)		(Ω)	(F x10⁻⁰)		(Ω)			
	0.480	13.12	12	1.0	1191	9.7E-6	0.87	217	5.73	38	0.00011
20% con	0.520	13.86	56	0.82	395.8	0.00035	1.0	64.99	6.4	143.7	0.0017
NaCIO	0.550	12.97	0.8	1.0	552.6	8.5E-6	0.88	80.6	5.4	154.7	0.00023
20% con	0.480	11	314	0.98	44.04	0.0023	0.36	54.6	15.86	250.4	0.00065
NaH ₂ PO ₂	0.520	11.4	212	1.1	14.44	0.0020	0.38	93.12	8.64	215.7	0.00073
sin SDS	0.550	10.91	166	1.1	39.68	0.0024	0.36	138.2	6.1	225.5	0.0015
20% con	0.480	10.99	280	0.94	76.41	0.00012	0.68	20.89	0.26	6.1E-7	0.0010
NaH ₂ PO ₂	0.520	10.67	15	0.80	15	0.00060	0.79	42.32	2.51	104.4	0.00038
con SDS	0.550	9.97	448	0.86	60.05	3.9E-5	0.72	14.39	0.79	1.3E-7	0.0013

 Tabla 3.10
 Ajuste de los datos de EIS a un circuito equivalente para los catalizadores de Ni/20%PPy/C.

CONCLUSIONES

La síntesis de Ni se logró de forma exitosa por medio del método de reducción química, entre los dos reductores empleados (NaH₂PO₂ y NaClO), el primero fue el que presento la capacidad reductora para sintetizar las esferas de Ni, mientras que cuando se empleó el segundo, no se obtuvieron estas estructuras. En el caso de los sistemas de síntesis empleadas (Sin SDS y Con SDS), en ambas se obtuvieron las esferas de Ni. De acuerdo al estudio con FTIR se pudo comprobar que se logró la síntesis de PPy en todos los materiales que lo contienen como soporte.

Con las micrografías obtenidas por medio de la MEB y TEM se observaron que las esferas de Ni son de tamaño micrométrico, además de que las esferas se encuentran dispersas sobre el soporte. En el sistema de síntesis donde se obtuvieron las esferas con diámetro promedio de menor tamaño (0.425 ± 0.19) fue en el que se empleó el NaH₂PO₂ como reductor en un sistema sin emplear SDS.

De acuerdo a los resultados obtenidos por DRX, Las fases cristalinas (fcc) que presentan los materiales sintetizados fueron las siguientes: Ni cuando se empleó el NaH₂PO₂ como reductor y NiO cuando se empleó el NaClO. Mientras que, los materiales compuestos (Ni/% de PPy/C) contienen una ligera contaminación con Ni₃P. Con los resultados por EDS y XPS se puede apreciar una ligera contaminación de los catalizadores con carbón, probablemente se deba a la manipulación de los catalizadores. Sin embargo, por medio del análisis de alta resolución, se encontró que las superficies de los catalizadores contienen zonas ricas de Ni(OH)₂ y NiO y solo en algunos casos Ni metálico, para los materiales sintetizados en el sistema que contiene SDS.

Mediante el estudio electroquímico por VC, se comprobó que todos los catalizadores poseen la actividad para la EOR en condiciones alcalinas, sin embargo, en los catalizadores compuestos por Ni/PPy se presentan las densidades de corrientes más altas. Sin embargo, la densidad de corriente más alta (12.33 mA cm⁻² mg de Ni), se presentó en el catalizador de Ni/PPy sintetizado con NaH₂PO₂ en el sistema de síntesis con SDS. Para los catalizadores compuestos (Ni/% de PPy/C), la actividad de los catalizadores se ve mejorada cuando se aumenta la carga de PPy. Por lo tanto, la densidad de corriente mayor se presenta con el catalizador que contiene 20% de PPy. Sin embargo, la densidad de

corriente pico es menor que el catalizador que contiene solo Ni/PPy. Por lo tanto, lo convierte en un candidato ideal para ser empleado en celdas alcalinas de etanol.

Todos los resultados obtenidos por VC se correlacionan con el estudio de EIS por medio de la actividad de los catalizadores y la resistencia a la transferencia de carga. De acuerdo a los resultados con EIS se comprobó que los todos los catalizadores presentan resistencia alta a 480 V. Después a un potencial más positivo (0.520 V), esta resistencia disminuye. Sin embargo, esta resistencia aumenta cuando se realizó el estudio a un potencial más positivo (0.550 V). Los catalizadores que poseen actividad alta para oxidar etanol, tienen una resistencia menor en comparación con los otros catalizadores que no tienen una actividad alta.

ANEXOS

Materia	al sintetizado	Ni(OH) ₂ (%)	NiO (%)	Ni metal (%)	
	Ni	100	-	-	
	Ni/C	59.69	40.31	-	
NaH ₂ PO ₂	Ni/PPy	67.03	32.97	-	
Sin SDS	Ni/PPy/C 5% de PPy	59.05	40.95	-	
	Ni/PPy/C 20% de PPy	59.63	40.37	-	
	Ni	79.56	-	20.44	
	Ni/C	57.3	42.7	-	
NaH ₂ PO ₂	Ni/PPy	75.53	-	24.47	
con SDS	con SDS Ni/PPy/C 5% de PPy		40.33	-	
	Ni/PPy/C 20% de PPy	72.1	27.9	-	
NaClO	Ni	-	100	-	
Ni comercial Ni		70.88	-	29.12	

Tabla A.1 porcentaje de Ni, $Ni(OH)_2$ y NiO en la superficie de los catalizadores.

Mater	ial sintetizado	Energía de enlace pico
		(eV)
	Ni	854.66
	Ni/C	853.68
NaH ₂ PO ₂	Ni/PPy	856.68
Sin SDS	Ni/PPy/C 5% de PPy	856.58
	Ni/PPy/C 20% de PPy	856.08
	Ni	856.28
	Ni/C	855.98
NaH ₂ PO ₂	Ni/PPy	856.78
con SDS	Ni/PPy/C 5% de PPy	856.28
	Ni/PPy/C 20% de PPy	855.08
NaClO	Ni	854.69
Ni comercial	Ni	855.88

 Tabla A.2
 Energía de enlace pico de los catalizadores sintetizados.

REFERENCIAS

- 1. Marinkovic, N. in *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, G. Kreysa, K.-i. Ota, and R. Savinell, Editors.; Springer, New York, 2014; Vol. 1, 882-888.
- 2. Tarasevich, M.R., et al., New nonplatinum electrocatalysts based on Ru for the direct oxidation of ethanol in an alkaline fuel cell. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 83, 1850-1854, 2009.
- 3. Groos, U. and D. Gerteisen in *Fuel Cell Science and Engineering*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2012, 131-145.
- 4. Beljonne David, et al. in *Handbook of Conducting Polymers,* Skotheim, T.A. and J. Reynolds, Editors.; CRC press, New York, 2007; Vol. 2, 1-3-1-39.
- 5. Schuhmann, W., Conducting polymer based amperometric enzyme electrodes. *Microchimica Acta 121*, 1-29, 1995.
- 6. Bencsik, G., et al., Conducting polymer based multifunctional composite electrodes. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters 96*, 421-428, 2009.
- 7. Valle, M.A.D., et al., Polythiophene, polyaniline and polypyrrole electrodes modified by electrodeposition of Pt and Pt+Pb for formic acid electrooxidation. *Journal of Applied Electrochemistry* 28, 943-946, 1998.
- 8. Moravcová, S., Z. Cílová, and K. Bouzek, Preparation of a Novel Composite Material Based on a Nafion® Membrane and Polypyrrole for Potential Application in a PEM Fuel Cell. *Journal of Applied Electrochemistry 35*, 991-997, 2005.
- 9. Li, Y., et al., Polypyrrole-coated conductive fabrics as a candidate for strain sensors. *Journal of Materials Science 40*, 4093-4095, 2005.
- 10. Kupila, E.L., J. Lukkari, and J. Kankare, Redox processes in thick films of polypyrrole/dodecylsulfate in the presence of alkali and tetramethylammonium chlorides. *Synthetic Metals* 74, 207-215, 1995.
- 11. Gordon, G.W., et al., in *Conductive electroactive polymers: Intelligent polymer* systems. CRC Press, London, 2009, 59-91.
- 12. Jang, J. in *Emissive Materials Nanomaterials*, Springer, Berlin Heidelberg, 2006, 189-260.
- 13. Brouzgou, A., A. Podias, and P. Tsiakaras, PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. *Journal of Applied Electrochemistry 43*, 119-136, 2013.
- 14. Verma, A. and S. Basu, Direct alkaline fuel cell for multiple liquid fuels: Anode electrode studies. *Journal of Power Sources 174*, 180-185, 2007.
- 15. Shen, S.Y., et al., Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources 195*, 1001-1006, 2010.
- 16. Suleimanov, N.M., et al., Electrooxidation of ethanol on carbon nanotubes–nickel nanoparticles composites in alkaline media. *Journal of Solid State Electrochemistry 12*, 1021-1023, 2008.
- 17. Yi, Y., S. Uhm, and J. Lee, Electrocatalytic Oxidation of Ethanol on Nanoporous Ni Electrode in Alkaline Media. *Electrocatalysis 1*, 104-107, 2010.
- 18. Smil, V., Energy in the twentieth century: resources, conversions, costs, uses, and consequences. *Annual Review of Energy and the Environment* 25, 21-51, 2000.
- 19. Winter, M. and R.J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?. *Chemical Reviews 105*, 1021-1021, 2005.

- 20. Barbir, F., in *PEM Fuel Cells*, F. Barbir, Editor.; Academic Press: Burlington, 2005, 1-16.
- 21. Vigier, F., et al., Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. *Topics in Catalysis 40*, 111-121, 2006.
- 22. Bagotsky, V.S., in *Fuel Cells problems and solutions*. John Wiley & Sons, New Yersey, 2012, 1-4.
- 23. Liang, Z.X., et al., Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. *Electrochimica Acta 54*, 2203-2208, 2009.
- 24. Lamy, C., Direct Alcohol Fuel Cells (DAFCs). Encyclopedia of Applied Electrochemistry, 321-330, 2014.
- 25. Corti, H. and E. Gonzalez, in *Direct Alcohol Fuel Cells*, H.R. Corti and E.R. Gonzalez, Editors.; Springer, Netherlands, 2014, 1-32.
- 26. Chia, Z.W. and J.Y. Lee in *Energy Production and Storage*, Crabtree RH, Editor.; John Willy Sons, Ltd, 2010, 229-250.
- 27. Lima, F.B. and D. Cantane in *Nanoenergy*, F.L. de Souza and E.R. Leite, Editors.; Springer, Berlin, Heidelberg, 2013, 125-151.
- 28. Lamy, C., E.M. Belgsir, and J.-M. Léger, Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). *Journal of Applied Electrochemistry* 31, 799-809, 2001.
- 29. Rune Bredesen, et al., in *Process Intensification for Sustainable Energy Conversion*, Gallucci, F., and Martin V. S. Annaland Editors.; John Wiley & Sons, United Kingdon, 2015, 209-231.
- 30. Lu, K., in *Materials in Energy Conversion, Harvesting, and Storage*, John Wiley & Sons, 2014, Chapter 8.
- 31. Shen, P.K., in *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, J. Zhang, Editor.; Springer, London, 2008, 355-380.
- 32. Zhao, T.S., Y.S. Li, and S.Y. Shen, Anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells: Status and perspective. *Frontiers of Energy and Power Engineering in China 4*, 443-458, 2010.
- 33. Yanagi, H. and K. Fukuta, Anion exchange membrane and ionomer for alkaline membrane fuel cells (AMFCs). *ECS transactions*, 257-262, 2008.
- 34. Antolini, E. and J. Perez, in *Electrocatalysis in Fuel Cells*, M. Shao, Editor.; Springer, London, 2013, 89-127.
- 35. Tripković, A.V., K.D. Popović, and J.D. Lović, The influence of the oxygen-containing species on the electrooxidation of the C1–C4 alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solutio*n. Electrochimica Acta 46*, 3163-3173, 2001.
- 36. Gülzow, E. in *Fuel Cell Science and Engineering*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2012, 97-129.
- 37. Ma, L., et al., *PdRu/C* catalysts for ethanol oxidation in anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources 241*, 696-702, 2013.
- 38. McLean, G.F., et al., An assessment of alkaline fuel cell technology. *International Journal of Hydrogen Energy* 27, 507-526, 2002.
- 39. Varcoe, J.R. and R.C.T. Slade, Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells. *Fuel Cells 5*, 187-200, 2005.
- 40. Danks, T.N., R.C. Slade, and J.R. Varcoe, Alkaline anion-exchange radiation-grafted membranes for possible electrochemical application in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry* 13, 712-721, 2003.
- 41. Friedl, J. and U. Stimming, Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells. *Electrochimica Acta 101*, 41-58, 2013.

- 42. Antolini, E., Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources 170*, 1-12, 2007.
- 43. Wang, E.D., J.B. Xu, and T.S. Zhao, Density Functional Theory Studies of the Structure Sensitivity of Ethanol Oxidation on Palladium Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C 114*, 10489-10497, 2010.
- 44. Xia, X.H., H.D. Liess, and T. Iwasita, Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 437, 233-240, 1997.
- 45. Chen, W. and Y. Zhang, A study of Mo-modified Pd/MWCNT catalysts for ethanol oxidation in the alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry 44*, 255-261, 2014.
- 46. Silva, J.C.M., et al., Enhanced Electrooxidation of Ethanol Using Pd/C + TiO2 Electrocatalysts in Alkaline Media. *Electrocatalysis*, 1-6, 2014.
- 47. Zhou, Z.-Y., et al., In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media. *Electrochimica Acta 55*, 7995-7999, 2010.
- 48. Xu, C., P.k. Shen, and Y. Liu, Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. *Journal of Power Sources 164*, 527-531, 2007.
- 49. Chen, Y., L. Zhuang, and J. Lu, Non-Pt Anode Catalysts for Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells. *Chinese Journal of Catalysis 28*, 870-874, 2007.
- 50. He, Q., et al., Carbon-supported PdM (M = Au and Sn) nanocatalysts for the electrooxidation of ethanol in high pH media. *Journal of Power Sources 187*, 298-304, 2009.
- 51. Xu, C. and P.K. Shen, Electrochamical oxidation of ethanol on Pt-CeO2/C catalysts. *Journal of Power Sources 142*, 27-29, 2005.
- 52. Shen, P.K. and C. Xu, Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. *Electrochemistry Communications 8*, 184-188, 2006.
- 53. Bai, Y., et al., Electrochemical oxidation of ethanol on Pt–ZrO2/C catalyst. *Electrochemistry Communications* 7, 1087-1090, 2005.
- 54. Xu, C., et al., Enhanced activity for ethanol electrooxidation on Pt–MgO/C catalysts. *Electrochemistry Communications*, 1305-1308, 2005.
- 55. Jiang, L., et al., Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 365-372, 2010.
- 56. Bambagioni, V., et al., Ethanol Oxidation on Electrocatalysts Obtained by Spontaneous Deposition of Palladium onto Nickel-Zinc Materials. *ChemSusChem 2*, 99-112, 2009.
- 57. Kim, J.-W. and S.-M. Park, In situ XANES studies of electrodeposited nickel oxide films with metal additives for the electro-oxidation of ethanol. *Journal of the Electrochemical Society 150*, E560-E566, 2003.
- 58. Jiang, J., et al., Preparation of monodisperse Ni/PS spheres and hollow nickel spheres by ultrasonic electroless plating. *Surface and Coatings Technology 201*, 7174-7179, 2007.
- 59. Bagchi, J. and S. Bhattacharya, Studies of the electrocatalytic activity of binary palladium ruthenium anode catalyst on Ni support for ethanol alkaline fuel cells. *Transition Metal Chemistry* 33, 113-120, 2008.
- 60. Chelaghmia, M., M. Nacef, and A. Affoune, Ethanol electrooxidation on activated graphite supported platinum-nickel in alkaline medium. *Journal of Applied Electrochemistry 42*, 819-826, 2012.
- 61. Lv, X., et al., Bimetallic Nickel–Iron-Supported Pd Electrocatalyst for Ethanol Electrooxidation in Alkaline Solution. *Electrocatalysis* 2, 82-88, 2012.

- 62. Fleischmann, M., K. Korinek, and D. Pletcher, The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. *J Electroanal Chem* 31, 39-49, 1971.
- 63. Barbosa, A.F.B., et al., Ethanol electro-oxidation reaction using a polycrystalline nickel electrode in alkaline media: Temperature influence and reaction mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 746, 31-38, 2015.
- 64. Wu, S.-H. and D.-H. Chen, Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. *Journal of Colloid and Interface Science 259*, 282-286, 2003.
- 65. Wu, X., et al., Nickel nanoparticles prepared by hydrazine hydrate reduction and their application in supercapacitor. *Powder Technology* 224, 162-167, 2012.
- 66. Maity, D., et al., Synthesis of HPMC stabilized nickel nanoparticles and investigation of their magnetic and catalytic properties. *Carbohydrate Polymers 98*, 80-88, 2013.
- 67. Guo, Y., et al., A novel well-dispersed nano-Ni catalyst for endothermic reaction of JP-10. *Fuel 117, Part B*, 932-938, 2014.
- 68. Ning, M., et al., Synthesis of hollow microspheres of nickel using spheres of metallic zinc as templates under mild conditions. *Journal of Materials Science*, 4411-4413, 2005.
- 69. Jiao, W., et al., Magnetic Ni and Ni/Pt hollow nanospheres and their catalytic activities for hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Materials Chemistry A 2*, 18171-18176, 2014.
- 70. Wang, Y., Q. Zhu, and H. Zhang, Fabrication and magnetic properties of hierarchical porous hollow nickel microspheres. *Journal of Materials Chemistry 16*, 1212-1214, 2006.
- 71. Deng, Y., et al., Submicrometer-sized hollow nickel spheres synthesized by autocatalytic reduction. *Materials Research Bulletin 40*, 1864-1870, 2005.
- 72. Deng, Y., et al., Preparation and microwave characterization of submicrometer-sized hollow nickel spheres. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 303, 181-184, 2006.
- 73. Liu, Q., et al., Nanometer-Sized Nickel Hollow Spheres. *Advanced Materials* 17, 1995-1999, 2005.
- 74. Moroi, Y., K. Motomura, and R. Matuura, The critical micelle concentration of sodium dodecyl sulfate-bivalent metal dodecyl sulfate mixtures in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science 46*, 111-117, 1974.
- 75. Bao, J., et al., Facile Synthesis of Hollow Nickel Submicrometer Spheres. *Advanced Materials 15*, 1832-1835, 2003.
- 76. McBreen, J., et al., Carbon supports for phosphoric acid fuel cell electrocatalysts: alternative materials and methods of evaluation. *Journal of Applied Electrochemistry 11*, 787-796, 1981.
- 77. Yahikozawa, K., et al., Electrocatalytic properties of ultrafine platinum particles for oxidation of methanol and formic acid in aqueous solutions. *Electrochimica Acta 36*, 973-978, 1991.
- 78. Kabbabi, A., et al., Particle size effect for oxygen reduction and methanol oxidation on Pt/C inside a proton exchange membrane. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 373, 251-254, 1994.
- 79. Ren, X., et al., Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory. *Journal of Power Sources 86*, 111-116, 2000.
- 80. Lam, E. and J.H.T. Luong, Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals. *ACS Catalysis 4*, 3393-3410, 2014.

- 81. Sharma, S. and B.G. Pollet, Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. *Journal of Power Sources 208*, 96-119, 2012.
- 82. Chen, W., et al., The effect of carbon support treatment on the stability of Pt/C electrocatalysts. *Journal of Power Sources 180*, 199-204, 2008.
- 83. Guha, A., et al., Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. *Carbon 45*, 1506-1517, 2007.
- 84. Kumar, S.M.S., et al., Efficient tuning of the Pt nano-particle mono-dispersion on Vulcan XC-72R by selective pre-treatment and electrochemical evaluation of hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. *International Journal of Hydrogen Energy 36*, 5453-5465, 2011.
- 85. Tang, S., et al., Review of New Carbon Materials as Catalyst Supports in Direct Alcohol Fuel Cells. *Chinese Journal of Catalysis* 31, 12-17, 2010.
- 86. Ruckenstein, E., et al., in *Metal-support interactions in Catalysis, Sintering and Redispersion.* Ed. Stevenson SA, Dumesic JA, Baker RT. K., Ruckenstein E., Editors.; 1987, 10-50.
- 87. Liu, L., et al., Carbon supported and unsupported Pt–Ru anodes for liquid feed direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta 43*, 3657-3663, 1998.
- 88. Qi, Z., Surface functionalization of carbon catalyst-support for PEM fuel cells: a review. *Fuel Cell Research Trends, Nova Science Publishers*, 381, 2007.
- 89. Fengping, H. and Pei K. S. in *Nanostructured and Advanced Materials for Fuel Cells*, CRC Press, 2013, 223-248.
- 90. López-García, F., et al., Controlled Size Nano-Polypyrrole Synthetized in Micro-Emulsions as Pt Support for the Ethanol Electro-Oxidation Reaction. *Int. J. Electrochem. Sci 8*, 3794-3813, 2013.
- 91. Yuan, Y. and S. Kim, Improved performance of a microbial fuel cell with polypyrrole/carbon black composite coated carbon paper anodes. *Bull. Korean Chem. Soc 29*, 1345, 2008.
- 92. Liu, P., X. Wang, and Y. Wang, Design of Carbon Black/Polypyrrole Composite Hollow Nanospheres and Performance Evaluation as Electrode Materials for Supercapacitors. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2, 1795-1801, 2014.
- 93. Mokrane, S., L. Makhloufi, and N. Alonso-Vante, Electrochemistry of platinum nanoparticles supported in polypyrrole (PPy)/C composite materials. *Journal of Solid State Electrochemistry* 12, 569-574, 2008.
- 94. Schulman, J.H., W. Stoeckenius, and L.M. Prince, Mechanism of Formation and Structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry* 63, 1677-1680, 1959.
- 95. Qu, B., et al., Fabrication of Pt nanoparticles decorated PPy–MWNTs composites and their electrocatalytic activity for methanol oxidation. *Synthetic Metals 160*, 732-742, 2010.
- 96. Omastová, M., M. Lazár, and S. Košina, Combined electrochemical and chemical synthesis of thick polypyrrole layers and their characterization. *Polymer International 34*, 151-156, 1994.
- 97. Furukawa, Y., et al., Raman spectra of polypyrrole and its 2,5-13C-substituted and C-deuterated analogues in doped and undoped states. *Synthetic Metals* 24, 329-341, 1988.
- 98. Selvaraj, V., M. Alagar, and K.S. Kumar, Synthesis and characterization of metal nanoparticles-decorated PPY–CNT composite and their electrocatalytic oxidation of formic acid and formaldehyde for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental 75*, 129-138, 2007.

- 99. Chen, W., et al., Magnetic and conducting particles: preparation of polypyrrole layer on Fe3O4 nanospheres. *Applied Surface Science 218*, 216-222, 2003.
- 100. Góral-Kurbiel, M., et al., Palladium Content Effect on the Electrocatalytic Activity of Palladium–Polypyrrole Nanocomposite for Cathodic Reduction of Oxygen. *Electrocatalysis* 5, 23-40, 2014.
- 101. Davidson, R.G. and T.G. Turner, An IR spectroscopic study of the electrochemical reduction of polypyrrole doped with dodecylsulfate anion. *Synthetic Metals 7*2, 121-128, 1995.
- 102. Blinova, N.V., et al., Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. *European Polymer Journal 43*, 2331-2341, 2007.
- 103. Maia, G., E.A. Ticianelli, and F.C. Nart, FTIR investigation of the polypyrrole oxidation in Na2SO4 and NaNO3 aqueous solutions. *Zeitschrift für Physikalische Chemie 186*, 245-257, 1994.
- 104. Song, H.-J., et al., Controllable synthesis of monodisperse polyhedral nickel nanocrystals. *CrystEngComm* 14, 405-410, 2012.
- 105. Yue, W. and W. Zhou, Porous crystals of cubic metal oxides templated by cagecontaining mesoporous silica. *Journal of Materials Chemistry 17*, 4947-4952, 2007.
- 106. An, Z., J. Zhang, and S. Pan, Facile aqueous synthesis and electromagnetic properties of novel 3D urchin-like glass/Ni-Ni3P/Co2P2O7 core/shell/shell composite hollow structures. *Dalton Transactions* 39, 3378-3383, 2010.
- 107. Warren, B.E., X-ray Diffraction, Courier Corporation, 1969, 27-75.
- 108. García, M.L.R., *Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5.* Universidad Nacional Autónoma, México, 2007, 1-52.
- 109. Bhatt, P., et al., Ferromagnetism above room temperature in nickeltetracyanoethylene thin films. *Journal of Materials Chemistry 19*, 6610-6615, 2009.
- 110. Kim, K.S. and N. Winograd, X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickeloxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment. *Surface Science 43*, 625-643, 1974.
- 111. Roberts, M.W., Chemisorption and reactions at metal surfaces. *Surface Science* 299, 769-784, 1994.
- 112. Roberts, M.W. in *Advances in Catalysis*, H.P. D.D. Eley and B.W. Paul, Editors.; Academic Press., 1980, 55-95.
- 113. Payne, B.P., M.C. Biesinger, and N.S. McIntyre, Use of oxygen/nickel ratios in the XPS characterisation of oxide phases on nickel metal and nickel alloy surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 185*, 159-166, 2012.
- 114. Biesinger, M.C., et al., X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surface and Interface Analysis 41*, 324-332, 2009.
- 115. Grosvenor, A.P., et al., New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Science 600*, 1771-1779, 2006.
- 116. Bio-Logic, *Technical Note #11.*
- 117. Rudi, S., et al., Comparative Study of the Electrocatalytically Active Surface Areas (ECSAs) of Pt Alloy Nanoparticles Evaluated by Hupd and CO-stripping voltammetry. *Electrocatalysis 5*, 408-418, 2014.
- 118. Machado, S.A.S. and L.A. Avaca, The hydrogen evolution reaction on nickel surfaces stabilized by H-absorption. *Electrochimica Acta 39*, 1391, 1994.
- 119. Conway, B.E. and L. Bai, Determination of the adsorption behaviour of 'overpotentialdeposited' hydrogen-atom species in the cathodic hydrogen-evolution reaction by

analysis of potential-relaxation transients. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 84*, 1841-1862, 1985.

- 120. Beden, B., et al., A voltammetric study of the formation on hydroxides and oxyhydroxides on nickel single crystal electrodes in contact with an alkaline solution. *Surface Science 162*, 822-829, 1985.
- 121. Oliveira, V.L., et al., Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium Identification of the reaction products. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 703, 56-62, 2013.
- 122. Dong, H. and L. Dong, Electrocatalytic Activity of Carbon Nanotube-Supported Pt– Cr–Co Tri-Metallic Nanoparticles for Methanol and Ethanol Oxidations. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 21, 754-757, 2011.
- 123. Li, J., et al., Direct electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide at a glassy carbon electrode modified with polypyrrole nanowires and platinum hollow nanospheres. *Microchimica Acta 171*, 125-131, 2010.
- 124. Hunsom, M. in Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds, J Yarwood, R Douthwaite and S B Duckett, Editors.; 2011; Vol. 42, 196-247.
- 125. Wagner, N. and M. Schulze, Change of electrochemical impedance spectra during CO poisoning of the Pt and Pt–Ru anodes in a membrane fuel cell (PEFC). *Electrochimica Acta 48*, 3899-3907, 2003.
- 126. Meland, A.-K. and S. Kjelstrup, Three steps in the anode reaction of the polymer electrolyte membrane fuel cell. Effect of CO. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 610, 171-178, 2007.
- 127. Kim, J.-D., et al., Characterization of CO tolerance of PEMFC by ac impedance spectroscopy. *Solid State Ionics 140*, 313-325, 2001.
- 128. Lvovich, V.F., in *Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, in *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., 2012, 49-57.
- 129. Yuan, X.-Z.R., et al. in *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*, Springer Science & Business Media, 2010, 139-192.
- 130. Ross Macdonald and William B. Johnson in *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications Second Edition.* Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald Editors.; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005, 1-26.
- 131. Datta, J., et al., A comprehensive study on the effect of Ru addition to Pt electrodes for direct ethanol fuel cell. *Bulletin of Materials Science 3*2, 643-652, 2009.
- 132. Trueba, M., S.P. Trasatti, and S. Trasatti, Electrocatalytic activity for hydrogen evolution of polypyrrole films modified with noble metal particles. *Materials Chemistry and Physics* 98, 165-171, 2006.
- 133. Malinauskas, A., Electrocatalysis at conducting polymers. *Synthetic Metals* 107, 75-83, 1999.
- 134. Shan, J. and P.G. Pickup, Characterization of polymer supported catalysts by cyclic voltammetry and rotating disk voltammetry. *Electrochimica Acta* 46, 119-125, 2000.