



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Energía Renovable

**Catalizadores Anódicos de Níquel-Molibdeno para
Celdas Alcalinas de Etanol Directo**

Tesis que presenta:

Ing. Diana Andrea Brito Picciotto

En opción al título de

Maestra en Ciencias en Energía Renovable

Mérida, Yucatán. Noviembre de 2013

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Mérida, Yucatán, Noviembre 2013

Diana Andrea Brito Picciotto

La presente tesis titulada “**Catalizadores anódicos de Níquel-Molibdeno para celdas alcalinas de etanol directo**” se realizó en los laboratorios de la Unidad de Energía Renovable (CICY), el Centro de Investigaciones Avanzadas del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Mérida y el Instituto Tecnológico de Cancún.

El director de la tesis, Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández. El co-director, Dr. Luis Carlos Ordóñez López.

Director Académico

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT, por la beca 426952, indispensable para llevar a cabo mi posgrado.

Al Dr. Luis Carlos Ordóñez López por compartir su conocimiento y brindarme su confianza y apoyo en todo momento.

Al Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández por su asesoría y gran aporte en la culminación y elaboración de esta tesis.

A la Ing. Tanit Toledano por contribuir en la obtención de las mediciones MEB-EDX.

Al Dr. Ysmael Verde y a la Dra. Beatriz Escobar del Instituto Tecnológico de Cancún por colaborar en la obtención de los resultados de DRX.

A los M. C. Gustavo Martínez Tapia y Enrique Escobedo por su asistencia y soporte técnico otorgado en el laboratorio de electroquímica.

A la Lic. Julia Montilla por el apoyo administrativo a mi proyecto de tesis, estancias y congresos.

A la unidad de energía renovable – CICY

Agradecimiento a los proyectos:

Ciencia Básica 2011 CB-2011-01- 166640

FOMIX-Yucatán 2008-108160 y CONACYT LAB-2009-01 No. 123913

A mis compañeros y amigos de generación, Marisol, Zaira, Paola, Lupita, Javier, Flor, Nancy, Pepe y Mintzirani por...

A mis padres Alfredo Brito e Irma Picciotto, por su apoyo y cariño incondicional siempre.

A mis hermanos, Teresa y Alfredito, por acompañarme a la distancia.

A mi mejor amigo, Francisco Gómez

Índice

.....	1
Índice de figuras	iii
Índice de tablas.....	vi
Lista de abreviaturas.....	vii
Resumen	viii
Abstract	x
Introducción	1
Hipótesis.....	3
Objetivo general del proyecto	3
Objetivos particulares.....	3
Capítulo 1	4
Antecedentes.....	4
1.1 Celdas de Combustible	5
1.2 Celdas alcalinas de alcohol directo (ADAFc's)	6
1.2.1 Partes principales de una celda alcalina de etanol directo (ADEFC)	7
1.2.2 Mecanismo de oxidación de etanol en medio alcalino	10
1.3 Catalizadores para la ROE en medio alcalino	12
1.3.1 El níquel como catalizador.....	16
1.3.2 El molibdeno como promotor de la catálisis.....	17
Capítulo 2	21
Materiales y métodos.....	21
2.1 Funcionalización del soporte.....	22
2.2 Síntesis de electro catalizadores NiMo/C	22
2.3 Caracterización física.....	27
2.4 Caracterización electroquímica	27
2.4.1 Preparación del electrodo.....	27
2.4.2 Celda electroquímica.....	29
2.4.3 Voltamperometría Cíclica (VC).....	29

2.4.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	30
2.5. Ensamble membrana electrodo (EME)	30
2.6 Pruebas de desempeño en una ADEFC (autorespirable).....	31
Capítulo 3	33
Resultados y discusión	33
3.1 Evaluación física.....	34
3.1.1 Difracción de Rayos X.....	34
3.1.2 Resultados MEB Y EDX	40
3.2 Evaluación electroquímica	41
3.2.1 Voltamperometría Cíclica a materiales de referencia.....	41
3.2.2 Voltamperometría Cíclica a materiales NiMo/C	44
3.2.3 Electro oxidación de etanol sobre los materiales de referencia (VC)	48
3.2.4 Electro oxidación de etanol sobre materiales NiMo/C (VC).....	52
3.3 Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS).....	55
3.1.6 Curvas de desempeño a diferentes temperaturas	60
Conclusiones	68
Recomendaciones y Perspectivas	70
Referencias	71
ANEXO 1. Síntesis de catalizadores NiMo/C	77
APÉNDICE 1. Cálculo del tamaño promedio de cristal	78
APÉNDICE 3. Diagramas de Nyquist.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura química de grupos de intercambio aniónico [25].	8
Figura 1.2 Mecanismo de transporte de iones hidroxilo hidratados en solución acuosa.	8
Figura 1.3 Partes de una celda de combustible unitaria.	10
Figura 1.4 Estructura fcc del níquel.	16
Figura 1.5 Fenómenos superficiales en el electrodo de Pt-Ni (OH) ₂ [48].	17
Figura 1.6 Estructura ortorrómbica del MoO ₃ .	18
Figura 1.7 a) Estructura cristalina del bronce H _{0.9} MoO ₃ . b) Grupos OH ₂ en las terminales del octaedro.	19
Figura 2.1 Destilación en la etapa de funcionalización del soporte.	22
Figura 2.2 Figura 9 Impregnación de las sales precursoras en el soporte.	23
Figura 2.3 Métodos de impregnación empleados en la síntesis de los catalizadores.	24
Figura 2.4 Reactor tubular y sistema de control para el tratamiento térmico de las muestras.	25
Figura 2. 5 Proporciones de la tinta catalítica.	28
Figura 2.6 Celda de tres electrodos.	28
Figura 2.7 Proceso de ensamble de la celda.	31
Figura 2.8 Celda alcalina de etanol directo (autorespirable).	32
Figura 3.1 Difractograma de rayos X para el Ni/C.	34
Figura 3.2 Difractograma de rayos X para el Mo/C	35
Figura 3.3 Difractograma de rayos X para el Pd/C comercial.	36
Figura 3.4 Difractograma de rayos X obtenido para la Serie 1 (impregnación simultánea) de catalizadores NiMo/C.	37
Figura 3.5 Difractograma de rayos X obtenido para la Serie 2 (impregnación sucesiva) de catalizadores NiMo/C.	38
Figura 3.6 a) Puntos arbitrarios y líneas tomadas para el análisis de la muestra NiMo [1:3] de la serie 1 b) Espectro EDX correspondiente a la muestra NiMo [1:3] - Serie 1.	40
Figura 3.7 Voltamperometría cíclica de Pd/C en un medio de NaOH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs ⁻¹ y T= 25 °C.	42

Figura 3.8 Voltamperometría cíclica de Ni/C en un medio de NaOH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs-1 y T= 25 °C.....	43
Figura 3.9 Voltamperometría cíclica de Mo/C en un medio de NaOH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs-1 y T= 25 °C.....	44
Figura 3.10 Voltamperometría cíclica de materiales NiMo/C - Serie 1 en un medio de NaOH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs-1 y T= 25 °C	45
Figura 3.11 Voltamperometría cíclica de materiales NiMo/C - Serie 2 en un medio de NaOH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs-1 y T= 25 °C	46
Figura 3.12 Voltamperometría cíclica de PdNiMo/C en un medio de NaOH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs-1 y T= 25 °C.....	47
Figura 3.13 Voltamperometría cíclica de Pd/C en un medio de NaOH 1M +CH ₃ CH ₂ OH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs-1 y T= 25 °C	48
Figura 3.14 Voltamperometría cíclica de Ni/C en un medio de NaOH 1M +CH ₃ CH ₂ OH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs-1 y T= 25 °C.....	50
Figura 3.15 Voltamperometría cíclica de Mo/C en un medio de NaOH 1M en ausencia y presencia de CH ₃ CH ₂ OH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs-1 y T= 25 °C	51
Figura 3.16 Voltamperometría cíclica de Ni/C en un medio de NaOH 1M +CH ₃ CH ₂ OH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs-1 y T= 25 °C.....	52
Figura 3.17 VCs de catalizadores NiMo/C - Serie 1 en NaOH 1M + CH ₃ CH ₂ OH 1M.....	53
Figura 3.18 VCs de catalizadores NiMo/C - Serie 2 en NaOH 1M + CH ₃ CH ₂ OH 1M.....	54
Figura 3.19 Grafica Nyquist para los materiales NiMo/C - Serie 1 a un potencial de 0.5 V.	55
Figura 3.20 Circuito eléctrico equivalente del material NiMo/C [1:1].....	56
Figura 3.21 Grafica Nyquist para los materiales NiMo/C - Serie 2 a un potencial de 0.5 V.	57
Figura 3.22 Circuito eléctrico equivalente del material NiMo/C [1:1] - Serie 2.	58
Figura 3.23 Grafica Nyquist para los materiales Pd/C y PdNi1Mo1/C (7.5%) a un potencial de - 0.3 V.	58
Figura 3.24 Curvas de desempeño para el Pd/C a diferentes temperaturas.	60
Figura 3.25 Curvas de desempeño para el material Ni/C a diferentes temperaturas.....	61
Figura 3.26 Curvas de desempeño para el material NiMo [1:1] - Serie 1 a diferentes temperaturas.	62

Figura 3.27 Curvas de desempeño para el PdNiMo/C a diferentes temperaturas.	63
Figura 3.28 Pendiente relacionada al factor térmico en la eficiencia del ensamble Pd/C. 64	
Figura 3.29 Pendiente relacionada al factor térmico en la eficiencia del ensamble Ni/C. . 64	
Figura 3.30 Pendiente relacionada al factor térmico en la eficiencia del ensamble NiMo/C [1:1] de la Serie 1.....	65
Figura 3.31 Pendiente relacionada al factor térmico en la eficiencia del ensamble PdNi1Mo1/C.	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Clasificación de las celdas de combustible.....	5
Tabla 1. 2 Combustibles para celdas de combustible de intercambio aniónico	6
Tabla 1.3 Combustibles y su densidad energética correspondiente.....	7
Tabla 1.4. Catalizadores empleados en ADEFC [8].	15
Tabla 2.1. Parámetros del tratamiento térmico de las muestras.....	25
Tabla 2.2. Catalizadores preparados.	26
Tabla 3.1 Tamaño promedio de cristal en los materiales catalíticos analizados....	39
Tabla 3.2 Relación atómica y carga metálica para cada muestra	40
Tabla 3.3. Valores de resistencia Rct y Rs de los materiales catalíticos.	59
Tabla 3.4 Resultados del desempeño del material NiMo/C [1:1] - Serie 1 a diferentes temperaturas.	66
Tabla 3.5 Resultados del desempeño del material Ni/C a diferentes temperaturas.....	66
Tabla 3. 6 Resultados del desempeño del material Pd/C a diferentes temperaturas.....	67
Tabla 3. 7 Resultados del desempeño del material PdNiMo/C a diferentes temperaturas.	67

LISTA DE ABREVIATURAS

ADEFC	Alkaline direct ethanol fuel cell (celda alcalina de etanol directo)
AD AFC	Alkaline direct alcohol fuel cell (celda alcalina de alcohol directo)
DAFC	Direct alcohol fuel cell (celda de alcohol directo)
ROE	Reacción de oxidación de etanol
DRX	Difracción de rayos X
MEB	Microscopía electrónica de barrido
EDX	Análisis elemental por rayos X retro dispersados
VC	Voltamperometría cíclica
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
PEM	Proton exchange membrane (membrana de intercambio protónico)
DEFC	Direct ethanol fuel cell (celda de combustible de etanol directo)
AEM	Anion exchange membrane (membrana de intercambio aniónico)

RESUMEN

Durante la última década, las celdas alcalinas de etanol directo (ADEFC's) han atraído gran atención a nivel mundial, ya que parecen resolver algunos de los problemas a los cuales se enfrentan sus sistemas antecesores (celdas alcalinas y celdas de etanol directo), tales como la carbonatación del electrolito en celdas alcalinas, y el *crossover* de alcohol en celdas de etanol directo. En condiciones básicas la reacción de oxidación del etanol (*ROE*) presenta una cinética más rápida que en medio ácido y, de esta manera, es posible utilizar metales no nobles con buen desempeño [1].

De esta forma, en el presente trabajo de investigación se realizó la síntesis y evaluación de electro-catalizadores de níquel y molibdeno (NiMo) soportados en carbón (20% carga metálica) con distintas relaciones atómicas Ni:Mo, [3:1], [1:1] y [1:3]. Las muestras fueron preparadas empleando dos métodos, impregnación simultánea (*Serie 1*) e impregnación sucesiva (*Serie 2*) de sus sales precursoras. En ambos métodos la reducción se llevó a cabo bajo un sistema de reducción química con borohidruro de sodio. Los materiales sintetizados fueron posteriormente caracterizados físicamente por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y por microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDX). La actividad catalítica de los materiales sintetizados fue determinada a través de las técnicas de voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Aunado a esto, se realizaron experimentos en una celda alcalina de etanol directo (ADEFC), evaluando su desempeño bajo diferentes condiciones de temperatura (30-70 °C).

Los resultados revelaron que se logró con éxito la síntesis de los materiales NiMo/C. Asimismo, las pruebas de MEB-EDX muestran que la proporción atómica entre el Ni y Mo en los materiales sintetizados corresponde con la nominal. Por otra parte, con base en los resultados de DRX se calculó el tamaño promedio del cristalito de níquel para todos los materiales, obteniendo valores que varían entre 2 y 2.8 nm. Finalmente, de acuerdo a la caracterización electroquímica, es posible concluir que todas las muestras NiMo/C demuestran capacidad para promover la electro-oxidación del etanol, presentando un potencial de inicio de reacción en 0.5 volts, obteniéndose la corriente más alta para la muestra NiMo [1:1] de la Serie 1. En tanto que las pruebas de desempeño en la celda

ADEFC mostraron un valor de potencia máxima para el material NiMo [1:1] de la Serie 1 equivalente a 0.21 mA/cm^2 , comparable al resultado obtenido con Pd/C de 0.23 mA/cm^2 .

ABSTRACT

Alkaline direct ethanol fuel cells (ADEFC's) have recently attracted enormous attention since they seem to solve many of the foremost challenges of its predecessors such as, electrolyte carbonation and alcohol crossover. In alkaline conditions the ethanol oxidation reaction (EOR) presents a faster kinetics than in acidic medium, and it is possible to use non-noble metals with good catalytic performance [1].

Thus, the present research work is based on the synthesis and evaluation of carbon supported NiMo electrocatalysts with different atomic ratios, [3:1], [1:1] and [1:3]. Samples were prepared by the simultaneous impregnation method (*Series 1*) and, by the successive impregnation (*Series 2*) of its precursor salts. Chemical reduction was carried out with sodium borohydride solutions. The synthesized materials were physically characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray elemental analysis (EDX). Its catalytic activity was determined by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques.

Results revealed that the synthesis of the proposed materials (NiMo/C) was successfully achieved using the two methods mentioned above. SEM-EDX tests show that the atomic ratio of Ni and Mo was similar to the expected. Moreover, based on the results of XRD the average of nickel crystallite size for all the materials were calculated, obtaining values ranging between 2 and 3 nm. Finally, according to the electrochemical characterization, was possible to conclude that all NiMo/C samples, demonstrate capability to promote the electro oxidation of ethanol, obtaining an onset reaction potential at 0.5 volts. The highest current was achieved with the NiMo/C [1:1] of *Series 1*. While performance tests in ADEFC cell showed a maximum power value for the material NiMo [1:1] of Series 1 equivalent to 0.21 mA/cm², comparable to the result obtained with Pd/C of 0.23 mA/cm².

INTRODUCCIÓN

Los problemas ambientales y la creciente demanda energética mundial han impulsado la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías que utilicen fuentes de energía renovable. En este sentido, las celdas de combustible de baja temperatura, tales como las celdas de etanol directo (DEFC's, por sus siglas en inglés) se definen como dispositivos capaces de producir energía eléctrica con una alta eficiencia mediante la electro-oxidación de alcoholes. Estos sistemas electroquímicos tienen gran potencial para su uso en aplicaciones portátiles (celulares, laptops, etc.), estaciones de baja potencia (50-150 kW) y transporte [2], ya que presentan la posibilidad de usar la estructura existente de distribución, almacenamiento y transporte actuales. Un combustible líquido como el etanol, también tiene la ventaja de reducir la huella de CO₂ en la atmósfera debido a la cantidad absorbida de CO₂ como materia vegetal viva [3]. Por otra parte, posee una capacidad energética por volumen de 6.4 kWh/L, mayor que la del hidrógeno líquido y que la del metanol, los cuales tienen valores de 2.3 kWh/L y 4.3 kWh/L respectivamente a un bar de presión [1] [4].

No obstante, las celdas de alcohol requieren la solución de algunos problemas para su funcionamiento óptimo. Uno de los retos más importantes para el desarrollo de las celdas de etanol directo (DEFC's) es la necesidad de catalizadores más activos para oxidar completamente la molécula de alcohol en medio ácido (reacción anódica) [5]. Actualmente estos materiales están basados en metales nobles como el platino, con alto precio en el mercado. Otro punto a resolver es el fenómeno de permeación del alcohol desde el compartimiento del ánodo hacia el cátodo ("alcohol crossover") provocando potenciales mixtos y reduciendo así el desempeño total de la celda [6].

Diversas publicaciones indican que las reacciones de electrodo de una DAFC, tanto en el ánodo como en el cátodo, presentan una cinética más rápida en medio alcalino que en medio ácido. Además, es posible el uso de metales alternativos a los metales nobles, tales como: níquel, cobalto ó hierro. Especialmente, estos materiales presentan con gran desempeño catalítico hacia la reacción de oxidación del etanol (ROE) [3, 7].

En forma extensa se ha trabajado con catalizadores de paladio para la electro-oxidación de etanol en condiciones alcalinas [8-10]. Los resultados revelan que el Pd es hasta el

momento el metal más activo para la ROE en medio básico y que su combinación con otros metales (co-catalizadores o promotores) mejora su actividad, estabilidad y tolerancia al envenenamiento por intermediarios de reacción, principalmente el CO [8].

Zhang y colaboradores [1] llevaron a cabo la síntesis de nanopartículas de Pd-Ni, mediante un método de nano-encapsulamiento, variaron la composición de la formulación y obtuvieron tamaños medios de partícula de 3 nm. La actividad catalítica hacia la ROE se evaluó empleando una disolución de trabajo de NaOH 1M + C₂H₅OH 1M. Registraron un potencial de inicio de la reacción en - 801 mV (vs Hg/HgO), 180 mV más negativo y una densidad de corriente 33 veces mayor a lo observado en el catalizador Pd/C. Concluyeron que la formación de especies de níquel Ni(OH)₂ en la superficie del material facilita la oxidación de la molécula de etanol debido al incremento de grupos OH⁻, los cuales podrían ayudar a la regeneración de los sitios activos de paladio [11].

Por otro lado, existen varios estudios sobre la actividad promotora de óxidos metálicos [12, 13] como los óxidos de molibdeno (MoO_x), conocidos como elementos oxófilos capaces de producir iones hidroxilo durante la electro-oxidación de alcoholes, permitiendo aumentar la resistencia a CO u otros intermediarios adsorbidos en la superficie [13].

Sin embargo, la mayoría de los materiales empleados en celdas alcalinas de etanol directo involucran la aleación del paladio (metal de precio elevado en el mercado mundial) con un segundo metal, haciendo uso de promotores o catalizadores auxiliares. El alto costo de estos sistemas es actualmente un obstáculo para su despunte a nivel comercial.

De acuerdo con lo anterior, en esta tesis el Ni es evaluado como catalizador para la reacción de oxidación de etanol, empleando al Mo como elemento promotor.

HIPÓTESIS

Dada la actividad catalítica del Ni hacia la oxidación de moléculas orgánicas en soluciones de pH elevado, así como la capacidad de los óxidos de Mo para oxidar especies adsorbidas, un material de NiMo/C (20% de carga metálica) presenta una actividad catalítica comparable que la del catalizador comercial de Pd/C en celdas alcalinas de combustible de baja temperatura.

OBJETIVO GENERAL DEL PROYECTO

- Estudiar el efecto de la incorporación de Mo en materiales NiMo/C en el desempeño catalítico hacia la reacción de oxidación de etanol en un medio alcalino.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar catalizadores NiMo/C por medio del método de impregnación incipiente.
- Evaluar el efecto de la incorporación conjunta (impregnación simultanea) o en forma sucesiva (impregnación sucesiva) de las sales precursoras de los metales.
- Evaluar la estructura física de las muestras sintetizadas.
- Estudiar el desempeño catalítico de los materiales mediante diferentes técnicas electroquímicas y compararlo con respecto al catalizador de referencia Pd/C comercial.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Celdas de Combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma la energía química de un combustible en energía eléctrica, en un solo paso, sin pasar por procesos mecánicos o térmicos, como ocurre en los motores de combustión interna y otras tecnologías convencionales, por lo que resultan termodinámicamente más eficientes. Estas celdas no se agotan como sucede con una batería primaria, ni tampoco requieren una recarga de energía (batería secundaria), ya que se puede producir energía eléctrica y un poco de calor en tanto el combustible sea reabastecido. Básicamente están constituidas por dos electrodos (ánodo y cátodo) y una membrana o electrolito. Su clasificación se deriva del tipo de electrolito utilizado [2], como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1.1. Clasificación de las celdas de combustible.

Celda de combustible	Electrolito	Conductor iónico	Temperatura de operación	Combustible	Rendimiento %	Aplicación
Celdas tipo PEM	Polímero sólido	H ⁺	60-80 ° C	H ₂ puro/ alcoholes de bajo peso molecular	35-45	Transporte, portátil, estacionaria baja potencia
Alcalinas de etanol directo	KOH o NaOH	OH ⁻	50-100 ° C	H ₂ puro/etanol	40-60	Militares, espacial/Transporte y dispositivos portátiles.
Ácido fosfórico	Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	H ⁺	200-220 ° C	H ₂ puro (tolera CO ₂)	40-45	Estacionaria mediana potencia
Carbonatos fundidos	Carbonato de litio y potasio	CO ₃ ²⁻	600-700 ° C	H ₂ , CO, CH ₄ , otros hidrocarburos	45-60	Estacionaria alta potencia
Óxidos sólidos	Óxido sólido ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	O ²⁻	800-1000 ° C	H ₂ , CO, CH ₄ , otros hidrocarburos	50-65	Estacionaria alta potencia, transporte

Las celdas tipo PEM que emplean a manera de combustible alcoholes de bajo peso molecular como el metanol, etanol y etilenglicol llevan por nombre celdas de combustible de alcohol directo o *DAFC's* por sus siglas en inglés: Direct Alcohol Fuel Cells. En el caso de que se utilice como electrolito una membrana de intercambio aniónico, a estos dispositivos se les denomina “Celdas Alcalinas de Alcohol Directo” (*ADAFc's*) [8].

1.2 Celdas alcalinas de alcohol directo (*ADAFc's*)

Este tipo de celda utiliza como electrolito una membrana alcalina de intercambio aniónico (AEM), con ello se evita la formación de carbonatos (carbonatación progresiva) que puedan bloquear a los electrodos difusores de gases ya que no existen cationes en movimiento [14]. Además, no hay líquido cáustico presente; por lo tanto se minimizan los procesos de corrosión en los electrodos, garantizando de esta manera una mayor vida útil. Asimismo, la ventaja más significativa asociada con el cambio en la membrana de intercambio protónico a una de intercambio aniónico, es el incremento en la cinética de reacción tanto de la reacción de oxidación del alcohol como de la reducción de oxígeno [8]. Además, las condiciones de pH elevado permiten el uso de materiales, como el níquel [3], rutenio [15] o bien, reducir la carga metálica en los catalizadores convencionales basados en platino o el paladio [8]. Por otro lado, también en las *ADAFc* se pueden emplear como combustible los alcoholes citados en la tabla 2 [16, 17].

Tabla 1. 2 Combustibles para celdas de combustible de intercambio aniónico

Combustible	Voltaje termodinámico estándar E_0 (V)	Densidad energética por masa (kWh/kg)
Metanol	1.21	6.1
Etanol	1.15	8.0
Propanol	1.07	8.6
Etilenglicol	1.22	5.3
Borohidruro de Sodio.	1.24	9.3

El metanol y el etanol, se han proyectado como firmes candidatos para su utilización en celdas de combustible aplicadas en sistemas portátiles y de transporte [18]. Aunque el

potencial teórico de dichos alcoholes es menor al del H₂, la capacidad energética por volumen resulta mayor en estos compuestos orgánicos (tabla 1.3).

Tabla 1.3 Combustibles y su densidad energética correspondiente.

Combustible	Densidad energética por volumen (kWh/L)
Etanol	6.4
Metanol	4.3
Hidrogeno	2.3

El uso generalizado de metanol en celdas de baja temperatura es limitado por su grado de toxicidad. El uso de etanol como combustible resulta más atractivo, ya que es mucho menos tóxico y puede ser producido en grandes cantidades a partir de distintas fuentes de biomasa [19]. Además, por ser una molécula de mayor tamaño en comparación con el metanol, tiene un punto de ebullición más alto (78°C), mayor densidad energética, así como menor grado de permeación a través de las membranas [20, 21]. Sin embargo, su desventaja radica en la estabilidad termodinámica de su enlace C-C [22], haciendo difícil su ruptura a bajas temperaturas.

1.2.1 Partes principales de una celda alcalina de etanol directo (ADEFEC)

El buen funcionamiento de una celda de combustible unitaria depende en gran medida de los materiales empleados y de los diseños elegidos para su construcción. Una *ADEFEC*, consiste esencialmente de una membrana de conducción aniónica, dos electrodos (ánodo y cátodo), difusores de gases, los empaques o sellos y finalmente, los platos terminales, y en caso de una pila de combustible, los bipolares [2]. A continuación se da una breve descripción de estos componentes.

Membrana de intercambio aniónico (AEM): conduce iones OH⁻ durante el flujo de corriente, en dirección inversa a los sistemas de conducción protónica (figura 2). Estas membranas están compuestas básicamente por una cadena principal de polímero sobre la cual son enlazados grupos catiónicos (provenientes de sales cuaternarias) de forma covalente. [23, 24].

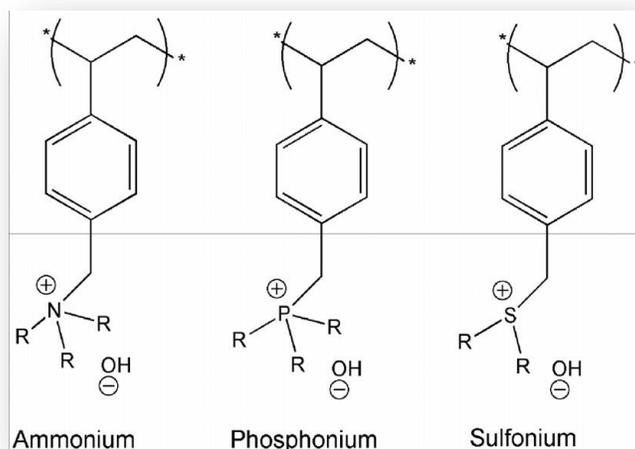


Figura 1.1 Estructura química de grupos de intercambio aniónico [25].

El mecanismo de transporte de iones hidroxilo a través de la AEM está dominado por el mecanismo de Grotthuss, en donde los iones OH⁻ se difunden sobre el conjunto de enlaces de hidrogeno de las moléculas de agua, formando o rompiendo enlaces covalentes [24]. El cruce de iones a lo largo de la membrana también se produce, según investigadores [25], mediante fenómenos de difusión y convección. El transporte difusivo ocurre en presencia de un gradiente de potencial eléctrico y el transporte por convección produce el arrastre de moléculas de agua adheridas a iones OH⁻, lo que genera el flujo convectivo de estas moléculas dentro de la membrana [25].

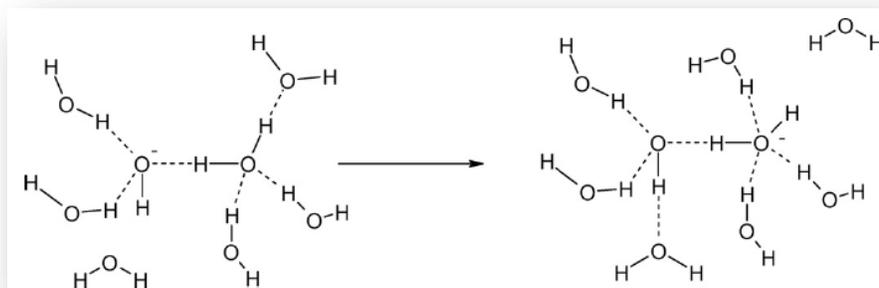


Figura 1.2 Mecanismo de transporte de iones hidroxilo hidratados en solución acuosa.

Ánodo: electrodo generalmente cubierto por una capa catalítica, sitio en donde ocurre la electro-oxidación del etanol (ROE).

Cátodo: al igual que el ánodo, este electrodo tiene una capa catalítica en donde se lleva a cabo la reducción del oxígeno, durante esta reacción son generados los iones OH^- , posteriormente transportados hacia el ánodo a través de una membrana.

Difusores de gases: usualmente están hechos de papel o tela de carbón. Su función es facilitar el acceso del combustible y el oxidante de forma homogénea sobre la capa catalítica.

Empaques: están comúnmente hechos de silicón resistente a altas temperaturas, moldeados o cortados específicamente de acuerdo con el diseño de cada pila de combustible. Su finalidad es evitar las fugas de gases reactantes dentro o fuera de la pila de combustible y evitar los cortos circuitos. Deben garantizar una operación segura a largo plazo [2].

Platos: el desempeño de una celda está determinado en gran medida por el óptimo diseño de los platos terminales y los platos bipolares. En la superficie de éstos se perforan canales por donde fluyen los materiales reactivos y el agua formada. Entre las funciones de los platos se encuentran: la distribución de los reactantes, eliminación de residuos, conducción eléctrica, y en el caso de *pilas de combustible*, formar los contactos entre las celdas individuales o unitarias, y por supuesto, mantener una temperatura de operación adecuada.

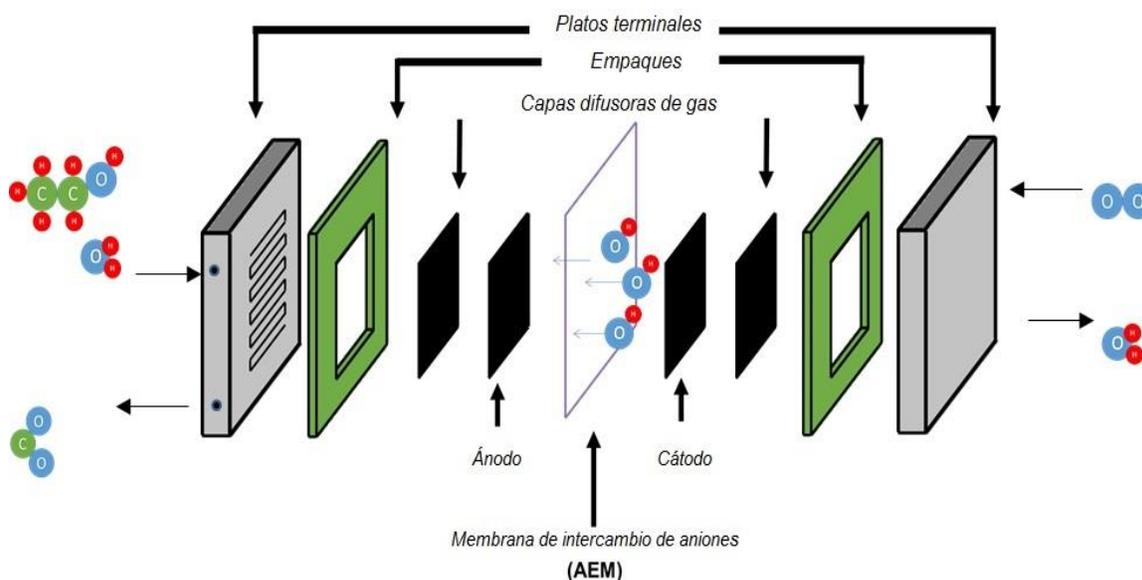
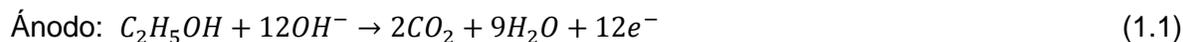


Figura 1.3 Partes de una celda de combustible unitaria.

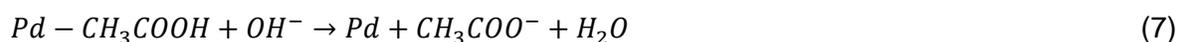
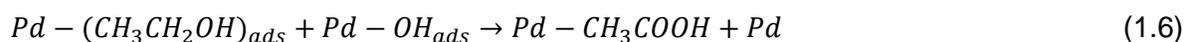
Las reacciones de electrodo (ideales) para este tipo de celdas son las siguientes:



1.2.2 Mecanismo de oxidación de etanol en medio alcalino

Desafortunadamente la reacción de oxidación del etanol (ROE) a bajas temperaturas es muy compleja y se producen intermediarios que se absorben fuertemente en los sitios activos del material electro-catalítico. Por lo tanto la oxidación es incompleta, produciéndose solo una tercera (o sexta) parte del total de electrones, disminuyendo de esta forma la potencia total de la celda [26]. Hasta el momento, la existencia de catalizadores que proporcionen una oxidación completa de la molécula de EtOH a CO₂ (ecuación 1) es aún desconocida.

Por esta razón, varias investigaciones en el área de la catálisis tienen como objetivo el diseño y mejora en la actividad de catalizadores anódicos mediante el control de las propiedades estructurales y composición a nivel atómico de estos materiales [4]. Para lograr dicho objetivo, es fundamental el estudio del mecanismo de la reacción que será catalizada. En este trabajo la reacción de oxidación de etanol sobre paladio en un sistema alcalino es estudiada en base al mecanismo propuesto por Liang y Filho [27, 28]. Estos investigadores proponen las siguientes reacciones en la superficie:



El primer paso en la oxidación del etanol es su adsorción sobre la superficie activa del paladio. Esta ruta implica la formación intermediarios como el ácido acético (ecuación 1.6) [28]. Sin embargo, el ácido acético se disocia rápidamente a iones acetato cuando se encuentra en un medio alcalino (ecuación 1.7) y tiene tendencia a disolverse en solución en lugar de seguir oxidándose. Por lo tanto, la ruta principal de oxidación de etanol en la superficie de este elemento describe una trayectoria en donde el acetato permanece como producto final en condiciones de pH elevado (medio básico) [15].

Como se ha visto, la oxidación del alcohol permanece incompleta, pues generalmente es selectivamente oxidado a iones acetato en lugar de llevar a cabo su oxidación hasta CO_2 . Esto coincide con los trabajos publicados por Zhou y colaboradores [15, 29], en donde se realizaron estudios de FTIR que reportan un bajo porcentaje de 2.5% de selectividad hacia la reacción de oxidación de etanol a carbonatos (ruptura del enlace C-C) sobre una superficie de paladio en medio básico. Para comprender esta ruta en la reacción se han realizado investigaciones que centran su estudio en los efectos que producen las condiciones de operación (temperatura, densidad de corriente de descarga y concentración de los reactivos) sobre la selectividad de la reacción de oxidación de etanol

para producir CO₂. Los resultados reportaron que el parámetro que más afecta la selectividad hacia CO₂ es la temperatura de operación. Cuando la temperatura se incrementa de 60 a 100°C la corriente obtenida por producción de CO₂ aumenta de 6 a 30.6% utilizando un ánodo de Pd/C [30].

1.3 Catalizadores para la ROE en medio alcalino

Actualmente, el paladio se encuentra como el elemento más activo para la oxidación de etanol en medios alcalinos. Sin embargo, sus limitantes como catalizador mono-metálico incluyen principalmente el envenenamiento de la superficie activa con CO y otras especies carbonosas. Por tal motivo, las investigaciones más recientes proponen la adición de distintos óxidos metálicos (CeO₂, NiO, Co₃O₄, Mn₃O₄ y MoO₃) a catalizadores de paladio con el objetivo de aumentar la oxidación de alcoholes de bajo peso molecular en soluciones alcalinas [31]. Estos compuestos han permitido lograr potenciales de inicio de reacción de oxidación de etanol más negativos, una gran actividad y mejoras en la estabilidad. Esto se debe a que las especies hidroxilo (OH⁻) se forman fácilmente en dichas superficies (óxidos metálicos) y promueven la oxidación de CO_{ads} y especies intermediarias sobre la superficie del catalizador [13].

Changwei Xu y colaboradores realizaron una investigación profunda sobre la utilización de óxidos como promotores en la electro-oxidación de alcoholes. Entre los resultados más importantes se encontró que los electro-catalizadores Pd-Co₃O₄ (2:1 relación en peso) presentan una actividad mayor hacia la oxidación de metanol que el Pd y Pt en medio básico [31]. Por otro lado el material Pd-NiO (6:1 relación en peso) presentó la actividad más alta para oxidar la molécula de etanol en la misma solución de trabajo (KOH 1.0M).

Los óxidos de molibdeno, también son conocidos como especies oxófilas, tal como las obtenidas a partir del rutenio o del estaño, pueden producir estos grupos OH⁻, capaces de oxidar especies intermediarias formadas durante la electro oxidación de los alcoholes [32]. Estas especies han sido tema de investigación en distintas publicaciones. Entre ellas destaca el estudio de Lim y colaboradores [13], en dicha publicación se presenta la preparación de catalizadores de paladio decorado con óxidos de molibdeno (mediante impregnación y posterior reducción con boro hidruro de sodio de precursores) soportados en carbón, para la electro oxidación de alcoholes en medio alcalino. Comparando la

actividad de estos materiales catalíticos, se obtuvo una mejora en la actividad de al menos 40% para la electro oxidación del metanol y 35% para el etanol con respecto al catalizador de Pd/C por sí solo [13].

Como se menciona en párrafos anteriores, la eliminación de CO_{ads} requiere de grandes sobre potenciales, un proceso difícil durante la reacción que ha sido abordado mediante la adición de óxidos metálicos o la aleación de Pd con otros metales (Ru, Au, Sn, Ni, Cu) [1, 3, 15, 22].

En el caso de las estructuras bimetalicas de PdNi/C con diámetro promedio de 2.4 a 3.2 nm. reportadas por Zhang y colaboradores [1], se observa un desempeño superior al del catalizador mono metálico de Pd/C, logrando un potencial de inicio de la reacción más negativo (180 mV) y una densidad de corriente 33 veces más alta que el obtenido con el Pd/C por sí solo. Este comportamiento es debido a que el Ni y sus distintos estados de oxidación ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiOOH , NiO) son elementos oxófilos, es decir, tienen la capacidad de generar OH_{ads} a bajos potenciales (0.36 – 0.44V vs Hg/HgO) y facilitan la desorción oxidativa de los productos intermediarios [3, 5, 8]. Por esta razón se ha utilizado al níquel como elemento promotor de la *regeneración* de sitios activos del Pd [1, 5].

Por su parte, L. Ma y colaboradores realizaron un estudio sobre materiales PdRu/C en distintas relaciones atómicas Pd:Ru para su aplicación como catalizadores anódicos en una ADEFC [15]. Concluyeron que el Ru/C por sí solo no presenta actividad catalítica hacia la oxidación de etanol en condiciones básicas, sin embargo, un material bimetalico Pd_3Ru_1 presento un desempeño considerable al obtener una densidad de potencia máxima de 176 mWcm^2 (a una temperatura de 80°C), 1.8 veces mayor que la alcanzada con un catalizador metálico de Pd/C. Otra publicación que centra su análisis en la incorporación de un segundo metal al sistema catalítico es el de Napoleão Geraldes y colaboradores, al sintetizar por irradiación de haz de electrones electro-catalizadores PdAu (Pd:Au, 90:10, 50:50 y 30:70) soportados en carbón. Los resultados indicaron un tamaño promedio de partícula entre 3 y 5 nm, además de una distribución homogénea sobre el soporte. En tanto que las pruebas electroquímicas de media celda mostraron que la relación 90:10 (% atómico) da lugar a una corriente de oxidación de etanol más alta que los materiales Pd/C y Au/C. La mejora en la actividad electro-catalítica de estos materiales puede ser atribuido a un mecanismo bifuncional, en donde las especies OH^- adsorbidas en el segundo metal (en este caso Au) cerca de sitios activos de Pd facilita la oxidación de

etanol aumentando la concentración de especies oxigenadas en la superficie del catalizador.

Sin embargo, son pocas las publicaciones que planean su investigación con el objetivo de crear sistemas catalíticos que no contengan platino o paladio en sus formulaciones. Un estudio muy innovador es presentado por Fang y colaboradores [33], en esta investigación se sintetizaron materiales RuM (M=Ni, Co, Fe) con carga metálica del 15% para la oxidación de alcoholes etanol en soluciones alcalinas. En ellos se produce una oxidación eficiente, logrando la liberación de 8 a 10 e⁻ por molécula de etanol, indicando además que el rompimiento del enlace C-C ocurre a temperaturas mayores a 70° C y en concentraciones menores a 0.5 M (pH ≤ 13).

En resumen, la tabla 1.4 muestra de algunos de los materiales que han sido utilizados como catalizadores anódicos en ADEFC's.

Tabla 1.4. Catalizadores empleados en ADEFC [8].

Catalizador	Soporte	Método de síntesis	Observaciones
Pd	Carbón Vulcan o micro esferas de carbón.	-----	Es el metal catalizador más activo para la ROE en medio alcalino [34].
Pd-NiO (CeO ₂ , ZrO ₂ , MgO, Mn ₃ O ₄)	Carbón	-----	Se agregan óxidos al Pd/Pt para aumentar la actividad catalítica [35-39].
Pd-M (M= Ru, Au, Sn y Cu)	Carbón	-----	Metales tolerantes al envenenamiento[40, 41].
Pd-(Ni-Zn)	Carbón Vulcan	Electrodeposición.	Su actividad es ligeramente superior al Pd/C [42].
Ru-Ni	Electrodos de Níquel	-----	Se utiliza Rutenio y Cobalto como aditivos [43].
Ru-Ni-Co	Electrodos de Níquel	-----	Co disminuye el potencial al que se oxida el Etanol, y el Ru incrementa la densidad de corriente[44].
Partículas de níquel/Esferas huecas de níquel.	Electrodo de carbón/ sin soporte.	Método de crecimiento de partícula empleando nano-partículas de oro. Esferas de sílice como plantilla.	La corriente de esferas huecas de níquel con pequeñas cargas metálicas de 0.10 mg.cm ⁻² , es mayor a la de partículas másicas de níquel. La estructura de las esferas forma una triple interfaz más extensa y permite que el alcohol se difunda en la capa catalítica fácilmente [45].

1.3.1 El níquel como catalizador

El níquel puro es duro y dúctil, ya que posee una estructura cubica centrada en las caras (fcc) hasta su punto de fusión (1453°C) [46].



Figura 1.4 Estructura fcc del níquel

La aplicación de níquel como catalizador de la reacción de oxidación de etanol ha sido reportada en un estudio publicado por Xu y colaboradores [47]. En esta investigación se realizó la síntesis de esferas huecas de níquel, utilizando un método de crecimiento sobre esferas de sílice con nanopartículas de oro. A su vez, partículas de níquel con tamaño promedio de 9 nm fueron sintetizadas a través de la reducción química de NiCl_2 . Los experimentos electroquímicos de media celda, en donde se estudió la electro-oxidación de metanol y etanol sobre la superficie de estos materiales en disolución alcalina revelaron gran actividad catalítica para los catalizadores que contenían esferas huecas de níquel con carga metálica de 0.10 mg cm^2 .

También se ha utilizado a las especies de Ni en electrolizadores alcalinos para la producción de hidrogeno. Subbaraman y colaboradores [48], diseñaron un arreglo en el cual grupos de hidróxido de níquel II ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) del orden de nanómetros localizados sobre la superficie de un electrodo de platino presentaron un incremento con factor de 8 en la actividad catalítica hacia la reacción de evolución de hidrogeno. Estos resultados se atribuyen al efecto bifuncional de los compuestos $\text{Ni}(\text{OH})_2$, en donde actúan como agentes promotores de la disociación del agua y producción de intermediarios de hidrogeno adsorbidos cerca de sitios de platino para su posterior conversión a H molecular [48].

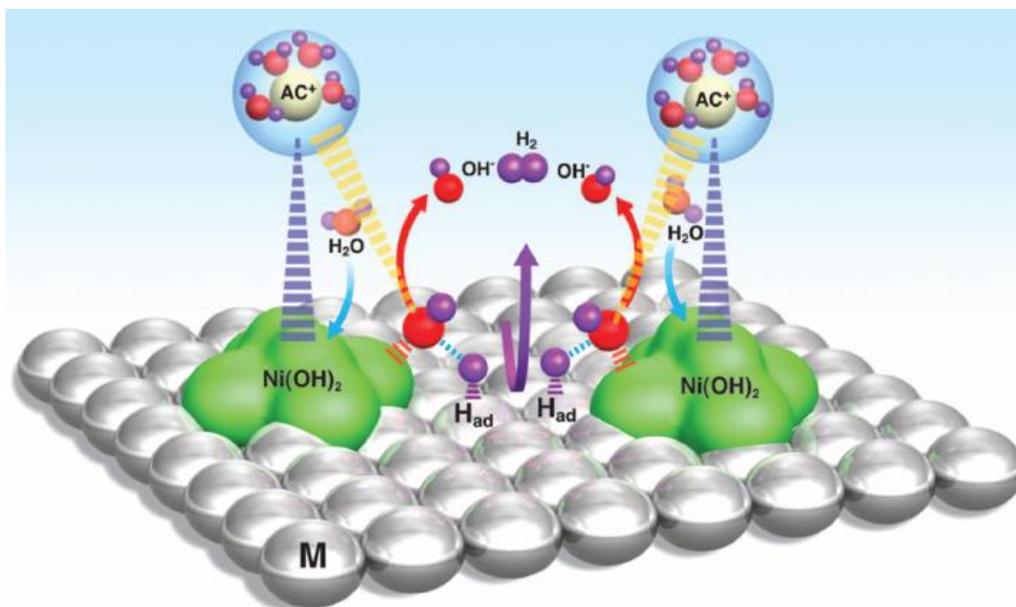


Figura 1.5 Fenómenos superficiales en el electrodo de Pt-Ni (OH)₂ [48].

En la figura 1.5 se representan esquemáticamente fenómenos de disociación de agua, formación de intermediarios M-H_{ads} y posterior recombinación de dos átomos H_{ads} (flecha morada), así como la desorción de OH⁻ a partir de la molécula de Ni(OH)₂ (flechas rojas), seguido por la adsorción de otra molécula de agua en el mismo sitio (flechas azules).

La adsorción del agua requiere cierta interacción de átomos de oxígeno con Ni (OH)₂, al mismo tiempo que átomos de H con Pt. Luego, el agua se disocia y se adsorbe H_{ads} sobre sitios activos de platino. Finalmente dos átomos H_{ads} en la superficie se combinan para formar H₂ y el ciclo se repite [48].

1.3.2 El molibdeno como promotor de la catálisis

La actividad catalítica de un material puede disminuir con el tiempo debido a un proceso llamado envenenamiento. Este fenómeno es causado por sustancias intermediarias producidas durante la reacción que se adsorben fuertemente sobre los sitios activos del catalizador. Para resolver el problema del envenenamiento por CO y otras especies carbonosas que se producen durante la oxidación de etanol, se ha propuesto la adición de elementos promotores que eviten la adsorción fuerte de los intermediarios no deseados y que a su vez faciliten su oxidación.

En definición, un promotor es un material que se añade durante la síntesis de los catalizadores para mejorar su actividad. Entre estos materiales destacan el estaño, rutenio, níquel, iridio y bismuto [3, 13, 15, 34, 49, 50]. Sin embargo, el desarrollo de materiales bimetálicos a base de Pt o Pd, como el PdRu, solo permite una entrada de menos de 100 ppm de CO en el compartimiento anódico. Para lograr una mayor tolerancia a concentraciones de CO se emplean estrategias de mitigación que consisten en pequeñas purgas de aire para remover el monóxido de carbono en la superficie. Estas estrategias a su vez tienen un impacto negativo en la arquitectura y eficiencia del sistema, por lo que las investigaciones centran sus estudios en la búsqueda y desarrollo de electrocatalizadores alternativos tales como Pt-Mo, materiales que tienen un mayor nivel de tolerancia al envenenamiento de estas sustancias. [51].

El molibdeno es un metal de transición conocido como elemento de aleación en diversos aceros, principalmente acero inoxidable 316. Tiene estados de oxidación que van desde 2+ hasta 6+, aunque existe en la naturaleza principalmente en forma de óxido de molibdeno (IV) y óxido de molibdeno (VI) [52].

Debido a su estructura ortorrómbica en capas, el MoO_3 (figura 1.6) es un compuesto de interés para distintos dispositivos electroquímicos, especialmente en celdas de combustible.

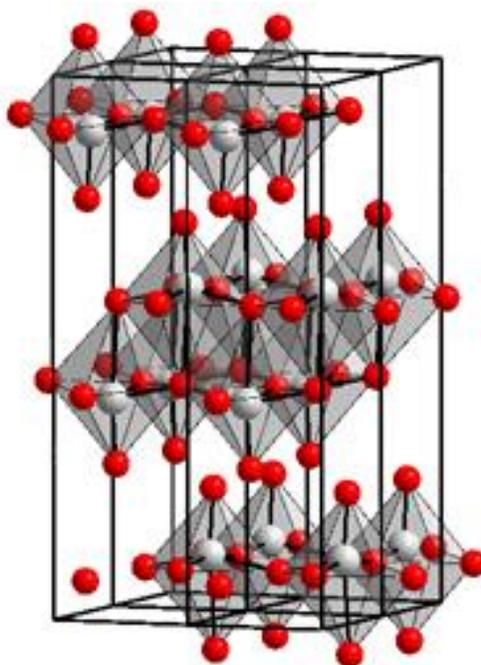


Figura 1.6 Estructura ortorrómbica del MoO_3

Cuando un hidrogeno atómico se intercala entre las capas de su estructura, se forman compuestos llamados bronce (H_xMoO_3), en donde fácilmente se adsorben especies oxigenadas OH^- , H^+ u OH_2 a los oxígenos terminales de su formación.

En la figura 1.7 a) se muestra la formación de un bronce $H_{0.9}MoO_3$, aquí el hidrogeno se incorpora entre las capas presentando grupos OH_2 en los átomos de oxigeno terminal de uno de los octaedros de MoO_6 .

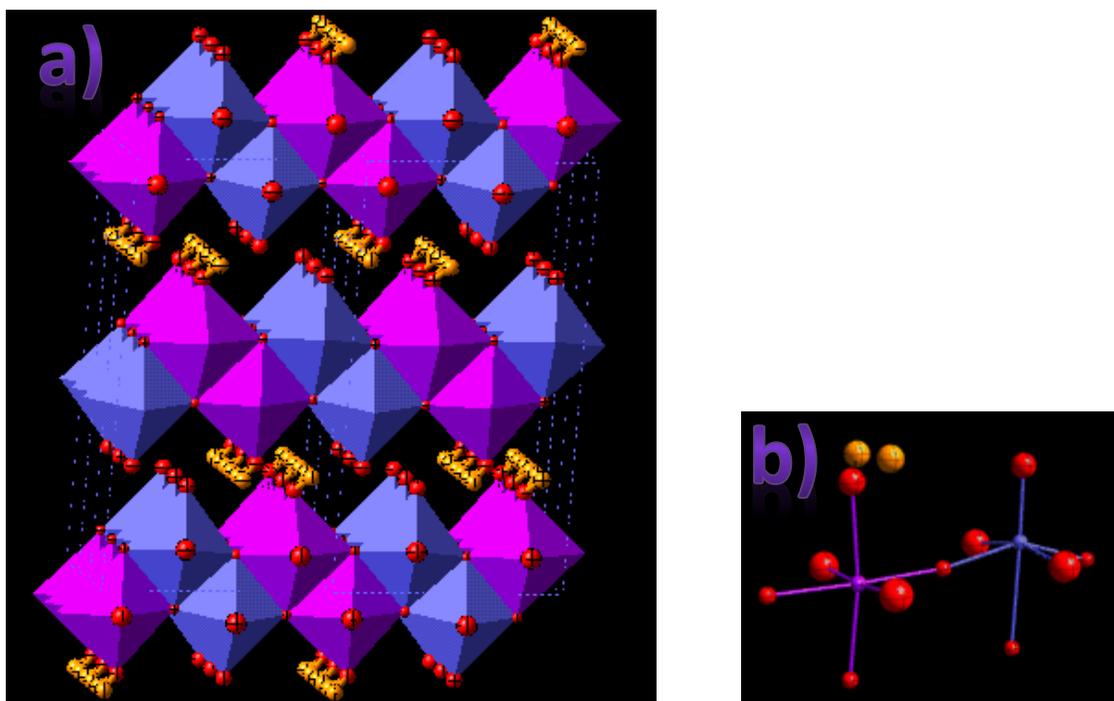


Figura 1.7 a) Estructura cristalina del bronce $H_{0.9}MoO_3$. b) Grupos OH_2 en las terminales del octaedro [53].

Dentro de sus aplicaciones, el trióxido de molibdeno se ha empleado como promotor en celdas tipo PEM que usan como combustible hidrogeno proveniente de gas natural reformado [54]. Este combustible contiene rastros de CO que envenenan los sitios activos de Pt. El molibdeno promueve la disociación del agua a menores potenciales que el platino y adsorbe especies OH^- necesarias para oxidar el CO a CO_2 , a este fenómeno se le conoce como “doble efecto catalítico”.

En resumen, el papel exacto de los óxidos como promotores de la catálisis y el mecanismo en la electro oxidación de alcoholes sobre materiales basados en platino o paladio aún no está claramente establecido. Sin embargo, se conocen las limitantes de los materiales mono metálicos antes mencionados (principalmente envenenamiento por CO y otras especies), por lo que se plantea un procedimiento en donde la adición de óxidos al sistema catalítico produce un efecto sinérgico al proveer sitios activos para la formación de especies que contienen oxígeno, aumentando la eficiencia en la conversión de productos intermediarios a CO₂ [31].

Por lo tanto, este trabajo de tesis presenta la síntesis de electro catalizadores Ni/C, Mo/C y NiMo/C con diferentes relaciones atómicas Ni:Mo, 1:3, 1:1 y 3:1, realizada mediante impregnación incipiente y posterior reducción con disolución de NaBH₄ 0.5 M, esto se realizó con el objetivo de estudiar el efecto de la incorporación de Mo en materiales NiMo/C en el desempeño catalítico hacia la reacción de oxidación de etanol en un medio alcalino. La carga metálica propuesta para cada muestra fue del 20% en peso. La determinación de la estructura superficial y composición elemental de cada muestra se llevó a cabo mediante técnicas físicas de DRX y MEB-EDX. Por otra parte, técnicas de Voltamperometría Cíclica (VC) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) fueron designadas para evaluar electroquímicamente a los materiales en un medio alcalino en ausencia y presencia de etanol. La metodología empleada para la síntesis y las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras son descritas a detalle en el siguiente capítulo.

Capítulo 2

Materiales y métodos

2.1 Funcionalización del soporte

El material utilizado como soporte en esta investigación fue carbón Vulcan XC72R de la marca CABOT ®. La funcionalización del carbón se realizó con H_2O_2 para generar grupos funcionales oxigenados que actúan como puntos de anclaje para los catalizadores metálicos, logrando de esta manera, una mejor impregnación de las sales precursoras sobre la superficie del soporte a través de mecanismos de adsorción y coordinación [55].

Este tratamiento se llevó a cabo mezclando 10 g. de soporte, 100 mL de agua desionizada y 10 mL de peróxido de hidrógeno de la marca J. T. Baker (H_2O_2 30%). La mezcla se agitó vigorosamente por 2 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se eliminó el líquido por destilación (figura 2.1) para recuperar el catalizador soportado en carbón. Por último, se recolectó la muestra humedecida y se dejó secar en la estufa a 100°C durante 8 horas.

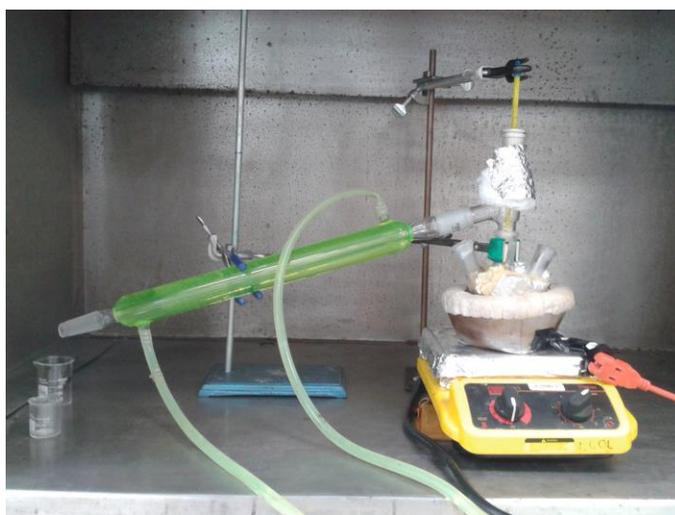


Figura 2.1 Destilación en la etapa de funcionalización del soporte.

2.2 Síntesis de electro catalizadores NiMo/C

Una vez funcionalizado el carbón, se realizó la impregnación de sales precursoras en las muestras correspondientes, preparando una solución de cloruro níqueloso ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de la empresa JALMEK y heptamolibdato de amonio tetra hidratado ($(\text{NH}_4)_7\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) de Sigma-

Aldrich. Considerando que el volumen de impregnación del carbón Vulcan es de 4 mL/g, las cantidades de sal precursora para cada metal fueron distintas de acuerdo a la relación atómica propuesta (ver anexo 1).

La impregnación se logró dispersando 4 mL de solución en forma homogénea sobre un gramo de soporte utilizando una jeringa de insulina. Luego se dejó madurar durante 24 horas a temperatura ambiente (25° C) en una caja Petri (Figura 2.2).



 **Figura 2.2 Figura 9 Impregnación de las sales precursoras en el soporte.**

Métodos de impregnación

En esta investigación se proponen dos métodos de impregnación (figura 2.3), con el objetivo de encontrar cuál de éstos resulta en una mejor dispersión del níquel y del molibdeno sobre la superficie del carbón. El primero de ellos consiste en mezclar de manera simultánea ambas sales precursoras de níquel y molibdeno en solución, llevando a cabo la impregnación por volumen de poro mediante la dispersión directa de la disolución sobre el carbón de la misma forma en que ha sido descrito en párrafos anteriores (utilizando una jeringa de insulina). A este método se le denomina impregnación simultánea y fue empleado para sintetizar la primera serie de catalizadores Ni:Mo, a los que asignamos el nombre de “Serie 1”. El segundo método definido como impregnación sucesiva, se realizó preparando las soluciones de sal precursora en forma independiente, de tal manera que el proceso de impregnación se realizó de forma consecutiva y en partes separadas. A los materiales preparados mediante impregnación sucesiva se les denominó catalizadores de la “Serie 2”.

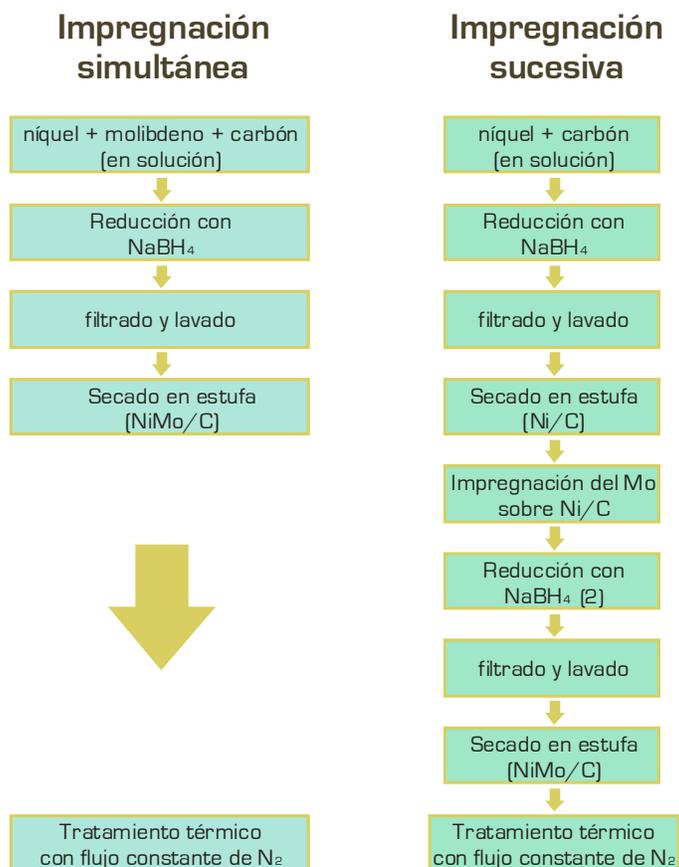


Figura 2.3 Métodos de impregnación empleados en la síntesis de los catalizadores.

Después de la impregnación y la maduración por 24 horas, la muestra se colectó y se disolvió en 100 mL de agua desionizada, agitando vigorosamente y de manera constante durante 2 horas antes de dar paso a la reducción. Luego y sin dejar de agitar, se agregaron gota a gota 100 mL de NaBH_4 0.5 M (agente reductor de marca Sigma-Aldrich) para reducir las partículas metálicas en solución directamente sobre el soporte.

Posteriormente, se filtró, se lavó numerosas veces y la muestra fue nuevamente recuperada. Finalmente se dejó secar 4 horas en la estufa a 100°C . El material obtenido se molió finamente y se sometió a un tratamiento térmico en un reactor tubular con flujo constante de nitrógeno (Figura 2.4) para lograr una reducción más completa.



Figura 2.4 Reactor tubular y sistema de control para el tratamiento térmico de las muestras.

Las condiciones empleadas para dicho procedimiento contemplaron 2 horas de residencia a una temperatura de 300°C con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min, estos valores se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Parámetros del tratamiento térmico de las muestras.

Rampa de temperatura	5° C por minuto
Temperatura final	300° C
Flujo de Nitrógeno	50 mL/min.
Tiempo de residencia	2 horas

A su vez, la tabla 2.2 presenta una lista de los distintos catalizadores preparados. Se planteó que todos los materiales sintetizados presentaran un 80% en peso de carbón y 20 % de carga metálica, la cual varía de composición de acuerdo a la relación atómica propuesta.

Tabla 2.2. Catalizadores preparados.

Catalizadores NiMo/C	Método de síntesis (Serie 1/Serie 2)	Relación atómica	Carga metálica
		Ni:Mo	
Ni3Mo1/C R= $\text{Mo}/(\text{Ni}+\text{Mo})= 0.25$	1	3:1	20%
Ni1Mo1/C R= 0.5	1	1:1	20%
Ni1Mo3/C R= 0.75	1	1:3	20%
Ni3Mo1/C R= 0.25	2	3:1	20%
Ni1Mo1/C R= 0.5	2	1:1	20%
Ni1Mo3/C R= 0.75	2	1:3	20%
<i>Catalizadores de Referencia</i>			
Pd/C (Sigma-Aldrich)	-	-	5%
Ni/C	-	1:0	20%
Mo/C	-	0:1	20%
PdNi1Mo1/C	1	1:1	7.5%

2.3 Caracterización física

La etapa esencial después de la preparación de los catalizadores es la caracterización física de los materiales. A través de esta fase de caracterización es posible asegurar que el proceso de síntesis ha sido logrado con éxito. Para ello, es necesario someter muestras pequeñas de catalizador (en polvo finamente dividido) a un estudio que incluye técnicas de análisis superficial.

a) *Difracción de Rayos X (DRX)*: Esta técnica de caracterización se utilizó para conocer la estructura y tamaños de cristal obtenidos en cada material, empleando un equipo Bruker Advance D8 con radiación Cu K α de 0.15406 nm. La intensidad de difracción fue medida entre 10° y 100° con un barrido de 0.02° cada segundo. El tamaño de cristalito se calculó por la fórmula de Debye-Scherrer (ver apéndice 1).

b) *Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis Elemental por Difracción de Rayos X (EDX)*

Estos análisis se realizaron con un microscopio electrónico Tescan-Vega 3, y un cañón de electrones operado a 20 keV acoplado al mismo instrumento de análisis. Las muestras se colocaron en un portaobjetos metálico de 1.2 cm de diámetro, cubierto por una película auto adherente de cobre sobre la que se dispersó el catalizador de forma homogénea. Después de tomar las imágenes de cada muestra, se aplicó un mapeo de Ni y Mo presentes sobre la superficie.

2.4 Caracterización electroquímica

2.4.1 Preparación del electrodo

Primero se preparó una tinta dispersando el polvo catalizador en un solvente (isopropanol), luego mediante agitación magnética se dispersó y se dejó se sometió a un baño de ultrasonido durante 20 minutos. Un ionómero (polímeros dispersados) semejante al material de la membrana (Nafion[®]) también fue añadido a la dispersión.



Figura 2. 5 Proporciones de la tinta catalítica.

Para preparar el electrodo de trabajo, se depositó con una micropipeta 3 microlitros de tinta directamente sobre un electrodo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro. El arreglo experimental para las pruebas electroquímicas estuvo conformado por una celda de 3 electrodos (figura 2.6), en donde se empleó un electrodo de referencia* de Hg/HgO (1.0 M NaOH), una barra de grafito como contra electrodo (cuya función es completar el circuito electroquímico) y como electrodo de trabajo los materiales electro catalíticos sintetizados.

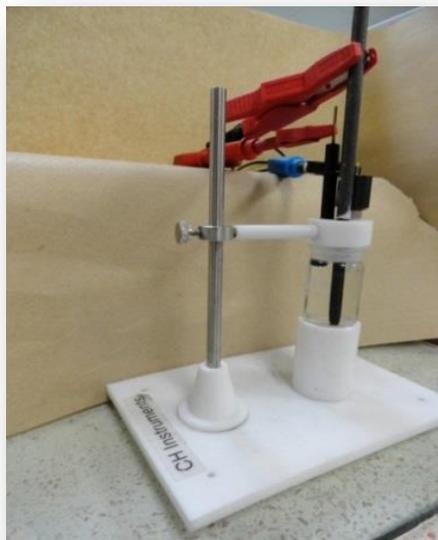


Figura 2.6 Celda de tres electrodos.

* La elección del electrodo de referencia está en función de la solución del electrolito que se utiliza en los experimentos.

** Todos los potenciales reportados en el documento están referenciados contra Hg/HgO .

2.4.2 Celda electroquímica

La actividad electroquímica de materiales anódicos puede ser estudiada *ex situ* en una celda electroquímica de tres electrodos. La oxidación de alcohol se produce en la superficie del electrodo de trabajo y tanto su velocidad y sentido es controlado con un potenciostato, variando el potencial entre el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo de referencia (RE). Cualquier corriente que fluya, se transportara solo a través del electrodo de trabajo y el contra electrodo sin perturbar el potencial del RE.

El electrolito fue burbujeado con gas N_2 durante 30 minutos antes del análisis electroquímico. Esto se realizó con el objetivo de remover el oxígeno disuelto en la solución que pudiera causar una variación en la voltamperometría cíclica.

El procedimiento para llevar a cabo las pruebas electroquímicas contempla como primer paso un proceso de limpieza electroquímica y activación de la superficie mediante voltamperometrías cíclicas en medio básico.

Activación electroquímica de la muestra

La muestra bajo análisis se sometió a un proceso de 50 ciclos recorridos en una ventana de potencial que va desde -200 a 300 mV. Esto, a una velocidad de barrido de 50 mV/s en un medio básico puro de NaOH en concentración 1M. Esta activación se realizó con la finalidad de oxidar a las especies de corta vida y estabilizar la respuesta eléctrica de los sitios activos del catalizador.

2.4.3 Voltamperometría Cíclica (VC)

Los experimentos de voltamperometría cíclica (VC) se realizaron a temperatura ambiente (25°C) en una disolución de NaOH 1M a distintas velocidades de barrido (10, 50 y 100 mVs⁻¹). Los voltamperogramas fueron obtenidos en un equipo Autolab controlado por un software Nova 1.8.

Todas las corrientes obtenidas fueron normalizadas en función de la cantidad de níquel utilizado (mA/mg de Ni).

Oxidación de Etanol sobre los materiales catalíticos

La voltamperometría cíclica puede ser utilizada para calcular el área activa de materiales como platino o paladio (ver apéndice 2). Sin embargo esta técnica de análisis fue empleada para evaluar la respuesta electroquímica de los materiales en presencia de etanol.

Las pruebas de electro-oxidación de etanol se llevaron a cabo en una disolución NaOH 1M + CH₃CH₂OH 1M a diferentes velocidades de barrido (10, 50 y 100 mV/s), en un intervalo de potencial de -1.0 a 0.9 V (vs Hg/HgO). En cada prueba se realizaron 10 ciclos de potencial para cada velocidad de barrido. Con la finalidad de evitar los procesos dinámicos de reordenamiento de la superficie presentes en el primer ciclo, los datos para el análisis fueron los correspondientes al último ciclo.

2.4.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Para obtener los espectros de impedancia se tomaron 50 señales senoidales con frecuencias que variaron en forma logarítmica en un intervalo de 10 kHz a 0.01 Hz y una amplitud de 5 mV. Esta prueba se repitió cada 100 mV en un intervalo de potencial de 0.3 a 0.5 V vs ERH empleando como medio de trabajo una disolución de 1M de NaOH 1M + 1 M de CH₃CH₂OH. Los resultados se reportaron empleando los diagramas de Nyquist (ver apéndice 3).

2.5. Ensamble membrana electrodo (EME)

Como primer paso se llevó a cabo la preparación de una tinta catalítica que se depositó en el electrodo anódico de la celda. Por cada mg de catalizador se utilizaron 10 µL de Nafion® y 10 µL de alcohol isopropílico. En un vial se mezclaron los materiales y se sumergieron en baño ultrasónico durante 30 min. Posteriormente se llevó a cabo la impregnación utilizando el método de pincel sobre el difusor (papel carbón 75T de Ballard ®.) Para los electrodos se utilizó una carga catalítica de 1 mg/cm² (0.5 mg/cm² sobre el difusor y 0.5 mg/cm² directamente sobre la membrana).

Para el cátodo se empleó la misma carga catalítica (1 mg/cm^2) en esta ocasión el catalizador que formó parte del electrodo catódico en todos los experimentos fue PtRu/C (20 % carga metálica).

Estos ensambles fueron preparados sin prensar a los electrodos difusores sobre la membrana (Fumasep FAA-3) debido a problemas con las propiedades mecánicas del mismo material (figura 2.7).

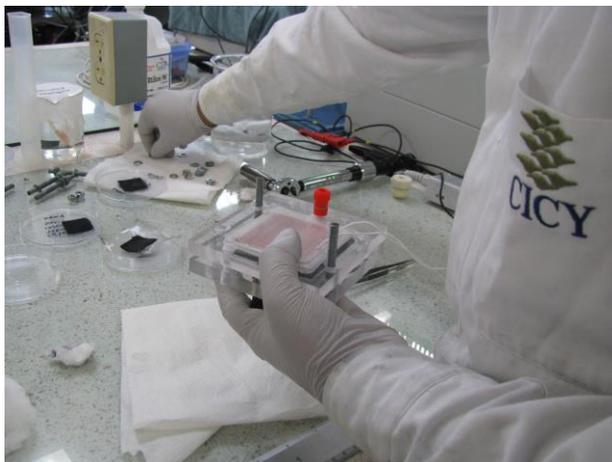


Figura 2.7 Proceso de ensamble de la celda.

En cuanto al diseño del experimento, una bomba peristáltica fue utilizada para alimentar al ánodo con etanol 1M a un flujo de 1.6 mL/min , en tanto que el cátodo al ser autorespirable no necesitó de un flujo forzado de aire/ O_2 .

2.6 Pruebas de desempeño en una ADEFC (autorespirable)

La actividad de los catalizadores anódicos Ni/C, NiMo/C [1:1] – Serie 1, Pd/C (Sigma-Aldrich) y PdNi1Mo1/C fue evaluada dentro de una celda unitaria con cátodo autorespirable, de área activa de 9 cm^2 (figura 2.8). Las curvas de desempeño (V y P vs I) fueron obtenidas después de los procedimientos de activación en la celda, utilizando una disolución de 1M de NaOH 1M + 1 M de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y estableciendo 5 ciclos de voltamperometría cíclica en una ventana de 0 a 1V y con velocidad de 10 mV/s para cada valor de temperatura: 30, 40, 50, 60 y 70° C .

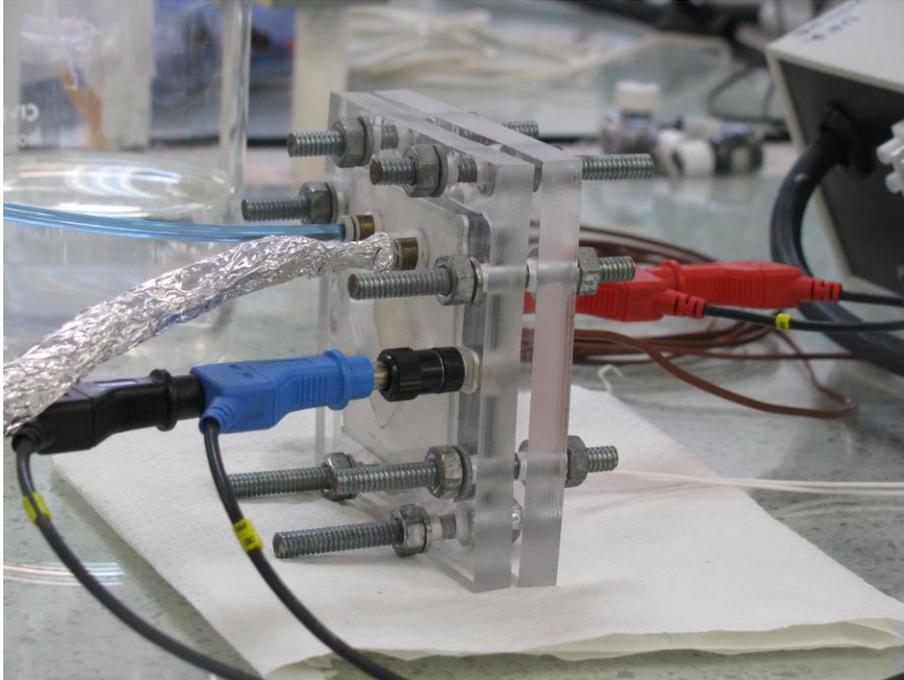


Figura 2.8 Celda alcalina de etanol directo (autorespirable).

En el siguiente capítulo se presentan los resultados de los análisis realizados tanto a los catalizadores de referencia como a los catalizadores sintetizados. La presentación se dividió en evaluación física y evaluación electroquímica de los materiales.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1 Evaluación física

3.1.1 Difracción de Rayos X

El material Ni/C en la figura 3.1 presenta una línea de difracción correspondiente a níquel metálico en 2θ igual a 43.75° el cual corresponde al plano (111) en la estructura fcc del níquel [PDF 01-077-9326]. Asimismo, se observa una línea de difracción adicional en 59.9° atribuido al plano (110) del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [PDF 00-038-0715]. La presencia del NiO en un ángulo de 79.2° también fue detectada en el difractograma [PDF 04-001-9373]. De igual manera el pico característico del material soporte (Carbón Vulcan XC72) aparece en $2\theta = 26.5^\circ$. Este análisis reveló que el níquel existe principalmente en forma de óxidos utilizando este método de síntesis (impregnación incipiente utilizando NaBH_4 como agente reductor).

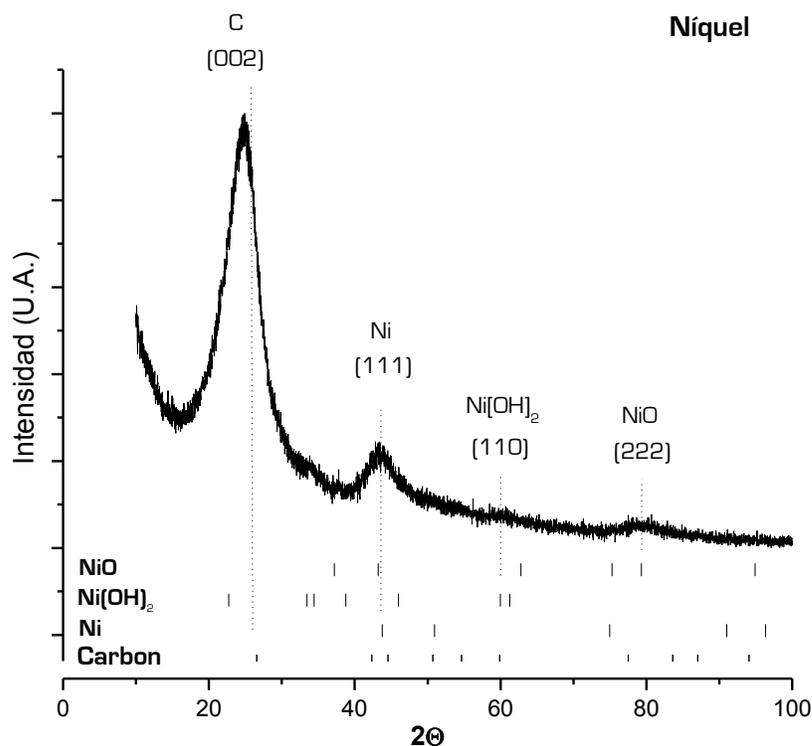


Figura 3.1 Difractograma de rayos X para el Ni/C.

Por ser de mayor intensidad, la línea de difracción relacionada a Ni metálico (111) fue utilizada para calcular el tamaño de cristal en la partícula de níquel de acuerdo a la ecuación de Scherrer. Los resultados se presentan en la tabla 3.1. Se observa que el diámetro del cristalito

para este material es de 2 nm. Este tamaño es 4.2 veces menor que el obtenido en las esferas huecas de níquel sintetizadas por Changwei Xu, esto podría representar un efecto positivo en su desempeño como catalizador, pues se sabe que la eficiencia en un catalizador está relacionada con la morfología y distribución de las especies sobre la superficie, tomando en cuenta que grandes áreas superficiales son alcanzadas en tanto el tamaño de partícula sea menor, lo que aumenta la superficie de contacto para llevar a cabo la reacción catalizada.

Por otra parte, la figura 3.2 presenta el difractograma obtenido para el Mo/C. En él es difícil distinguir picos claros probablemente debido a la presencia de diferentes óxidos con tamaños de cristal pequeños (del orden nanométrico). El MoO_3 se presenta en los picos $2\theta = 23.32, 29.3, 35.4, 45.2, 47.7$ y 49.49° , correspondientes respectivamente a los planos (002), (211), (122), (132), (004) y (223) de su estructura ortorrómbica [PDF 04-004-6459]. El $\text{Mo}_{13}\text{O}_{33}$ se puede encontrar en $2\theta = 13.7, 14.9, 15.9$ y 17.5° [PDF 01-088-2331]. Para este difractograma también se encuentran picos correspondientes al heptamolibdato de amonio en $2\theta 9.61, 12.37, 18.5, 24.7, 27, 30.3, 37.77$ y 42.83 (tarjeta 18-0117) [54].

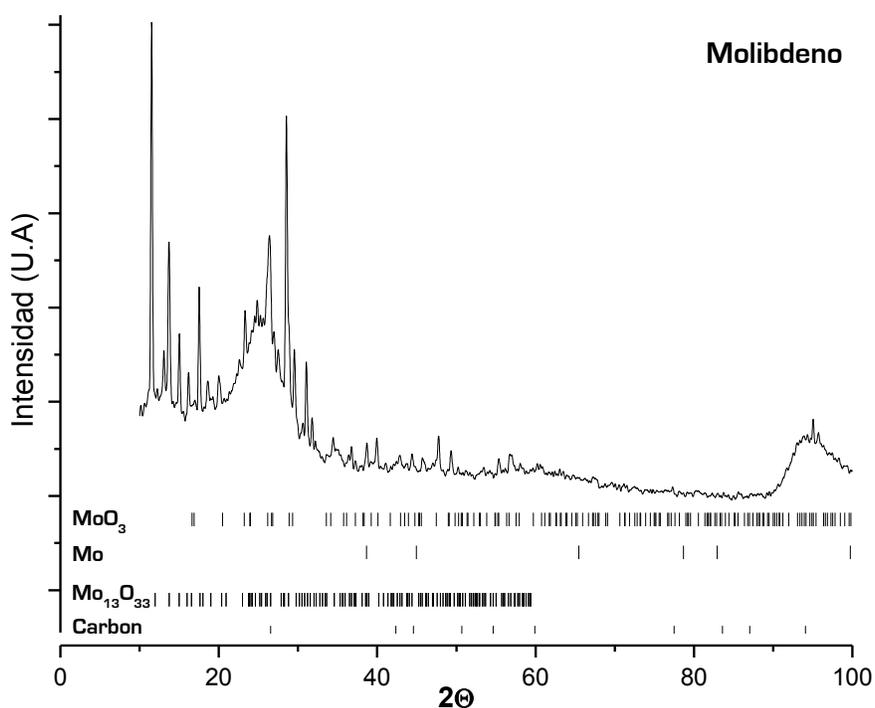


Figura 3.2 Difractograma de rayos X para el Mo/C

Estos resultados coinciden con los resultados obtenidos por otros investigadores, donde han sintetizado materiales PtMo/C para los cuales el análisis de DRX muestra óxidos de diferentes índices estequiométricos [56]. P. Justin y G. Ranga Rao utilizaron un método de síntesis por calentamiento intermitente de microondas. Sus difractogramas muestran presencia de MoO₃ en líneas de difracción en $12 < 2\theta < 81$ con intensidades bajas en comparación con Pt, concluyendo que estos óxidos de molibdeno se encontraban bien dispersos sobre el carbón Vulcan XC-72R [56].

En la figura 3.3 se presenta el difractograma de la muestra de referencia Pd/C.

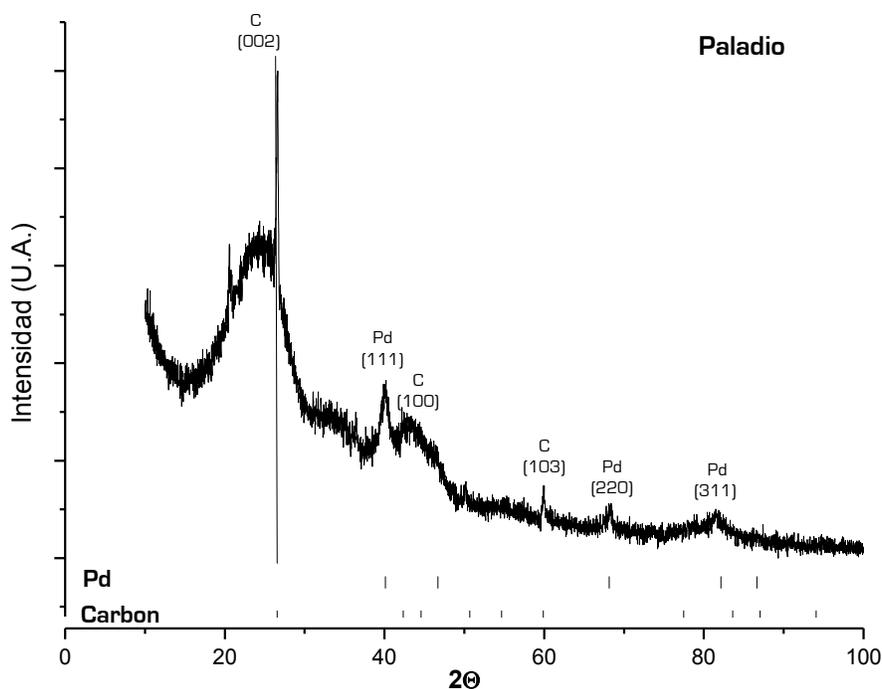


Figura 3.3 Difractograma de rayos X para el Pd/C comercial.

Para este material, se identifican líneas de difracción en $2\theta = 40.12, 68.14, 82.13^\circ$ correspondientes a los planos (111), (220) y (311) [PDF 04-001-0111] característicos de su estructura cubica centrada en las caras (fcc) del paladio. La línea de difracción que aparece alrededor de $2\theta = 26.5^\circ$ se atribuye a la estructura hexagonal del carbón (soporte del material comercial), material que muestra características de grafito [PDF 00-056-0159].

En la figura 3.4 se presentan los difractogramas obtenidos de los materiales bimetálicos NiMo/C correspondientes a la Serie 1 (impregnación simultánea).

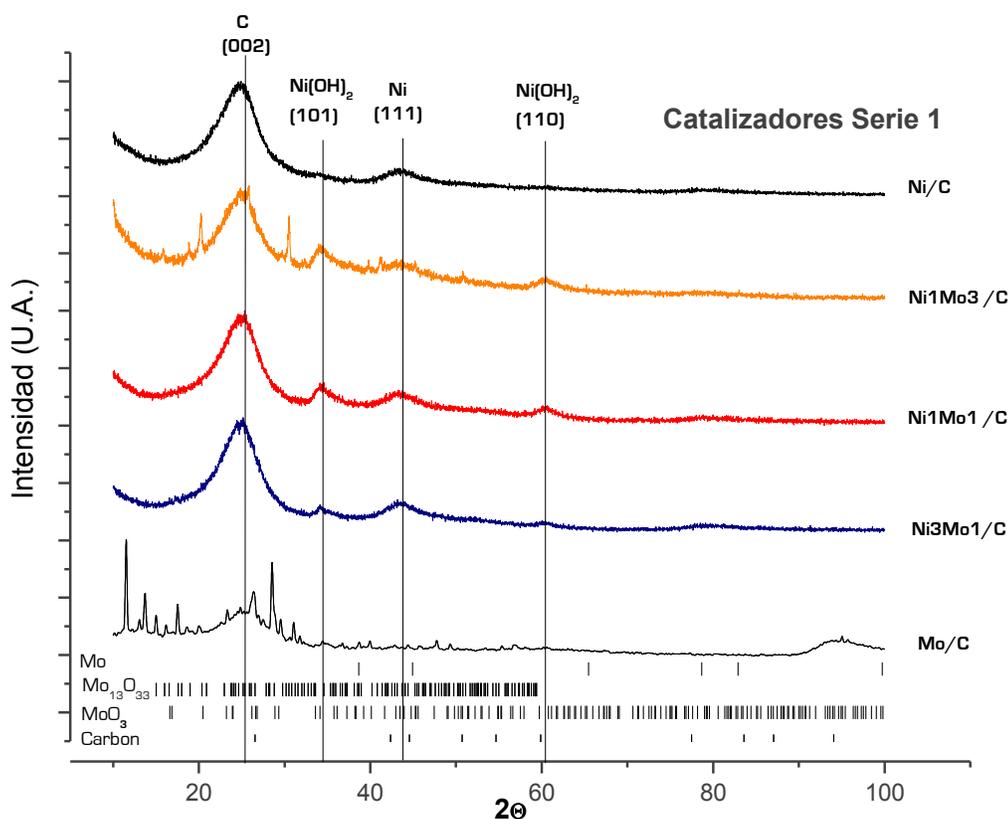


Figura 3.4 Difractograma de rayos X obtenido para la Serie 1 (impregnación simultánea) de catalizadores NiMo/C.

Todos los materiales NiMo/C presentaron líneas de difracción en $2\theta = 34.41$ y 59.9° correspondientes a los planos (101) y (110) del Ni(OH)₂ respectivamente [PDF 00-038-0715].

También se observa un pico en $2\theta = 43.75^\circ$ relacionado al plano (111) del níquel metálico. En estos materiales no se pudo apreciar de manera clara la presencia de óxidos de molibdeno probablemente a que permanecen de manera amorfa sobre el soporte. Únicamente en la muestra que contiene más molibdeno (Ni1Mo3/C) fue posible detectar la existencia de Mo₁₃O₃₃ en un ángulo $2\theta = 30.52^\circ$.

Algunos autores [12, 13, 37] han reportado que la existencia de MoO₃ da lugar a la producción de bronce de molibdeno H_xMoO₃. La formación de estos compuestos implica dos fenómenos superficiales: la adsorción de hidrogeno sobre platino o paladio y su migración hacia la

superficie del trióxido de molibdeno. Estos factores modifican la fuerza de adsorción de especies adsorbidas y pueden influir en la electro-oxidación de etanol.

Para los catalizadores de la Serie 2 (S2 o impregnación sucesiva), se obtuvieron los patrones de difracción de los siguientes materiales:

- Ni/C
- Ni1Mo3/C
- Ni1Mo1/C (S2-A) _ Primero Ni y luego Mo (orden de impregnación)
- Ni1Mo1/C (S2-B) _ Primero Mo y luego Ni (orden de impregnación)
- Ni3Mo1/C
- Mo/C

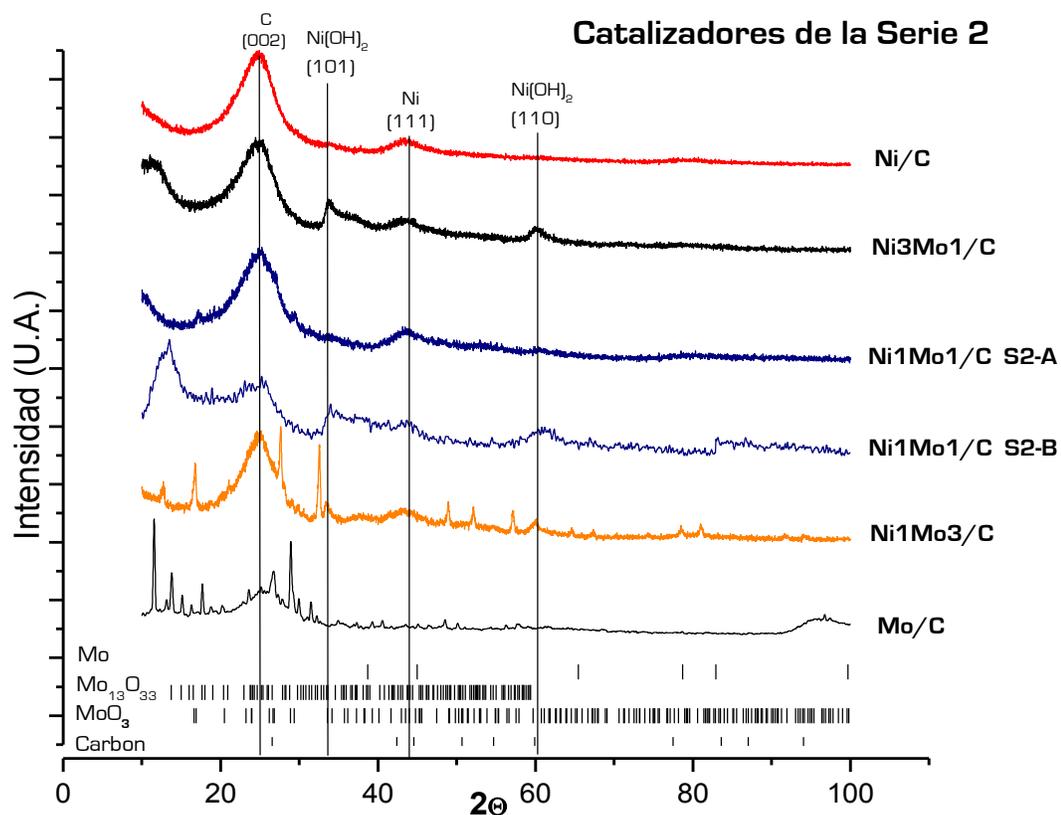


Figura 3.5 Difractograma de rayos X obtenido para la Serie 2 (impregnación sucesiva) de catalizadores NiMo/C.

En este caso, la metodología estuvo basada en la impregnación sucesiva de las sales precursoras. Las muestras de Ni₃Mo₁/C y Ni₁Mo₁/C (S2-B) presentaron líneas de difracción en $2\theta = 34.41$ y 59.9° correspondientes a los planos (101) y (110) del Ni(OH)₂ [PDF 00-038-0715]. La aparición de estas líneas indica que la superficie de los catalizadores está conformada principalmente por especies de níquel, esto puede estar relacionado a que la muestra Ni₃Mo₁/C tiene la relación $R = \text{Mo}/\text{Mo}+\text{Ni}$ más baja ($R=0.25$), en tanto que en el material Ni₁Mo₁/C (S2-B), el níquel pudo haber cubierto a las especies de molibdeno por el orden de impregnación utilizado. Por tal motivo las líneas de difracción de los óxidos de molibdeno no son tan claras y la intensidad en las líneas de níquel metálico y Ni(OH)₂ es mayor en comparación con el resto de las muestras.

Para el material Ni₁Mo₁/C (S2-A) es notable el surgimiento de líneas de difracción más claras correspondientes a óxidos de molibdeno Mo₁₃O₃₃ en $2\theta = 16.5, 27.7, 52.1, 57.3^\circ$ y MoO₃ en $2\theta = 48.9, 64.5$ y 67.3° en el material Ni₁Mo₃/C (muestra con mayor contenido de Mo). A diferencia de los catalizadores de la Serie 1, se observó una disminución en la intensidad de los picos del níquel metálico y de Ni(OH)₂, esto pudo ser originado por la posición del Mo depositado sobre especies de níquel que lo cubren. Otro punto a resaltar es que en el análisis DRX para las dos series (Serie 1/Serie 2) no se observó desplazamiento en los picos de níquel y molibdeno, lo cual indica que no se encuentran en forma de aleación, contrario a lo observado por Joon Yoo et al [57], los cuales prepararon aleaciones de NiMo soportados en Al₂O₃ para reacciones de hidrodesulfuración mediante impregnación por volumen de poros y posterior calcinación a 773 K.

Tabla 3.1 Tamaño promedio de cristal en los materiales catalíticos analizados

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)	
	Serie 1	Serie 2
Pd/C	9.37	-
PdNi ₁ Mo ₁ /C	7.72 (Pd) – 2.13 (Ni)	
Ni/C	2.00	-
Ni ₁ Mo ₁ /C	2.12	2.57
Ni ₁ Mo ₃ /C	2.10	2.10
Ni ₃ Mo ₁ /C	2.88	2.57
Ni ₁ Mo ₁ /C (S2-B)	-	2.52

3.1.2 Resultados MEB Y EDX

La figura 3.6 a) muestra la micrografía realizada al relieve de la muestra NiMo 1:3 de la Serie 1. El resto de las micrografías se presentan en el Anexo 2 del presente trabajo.

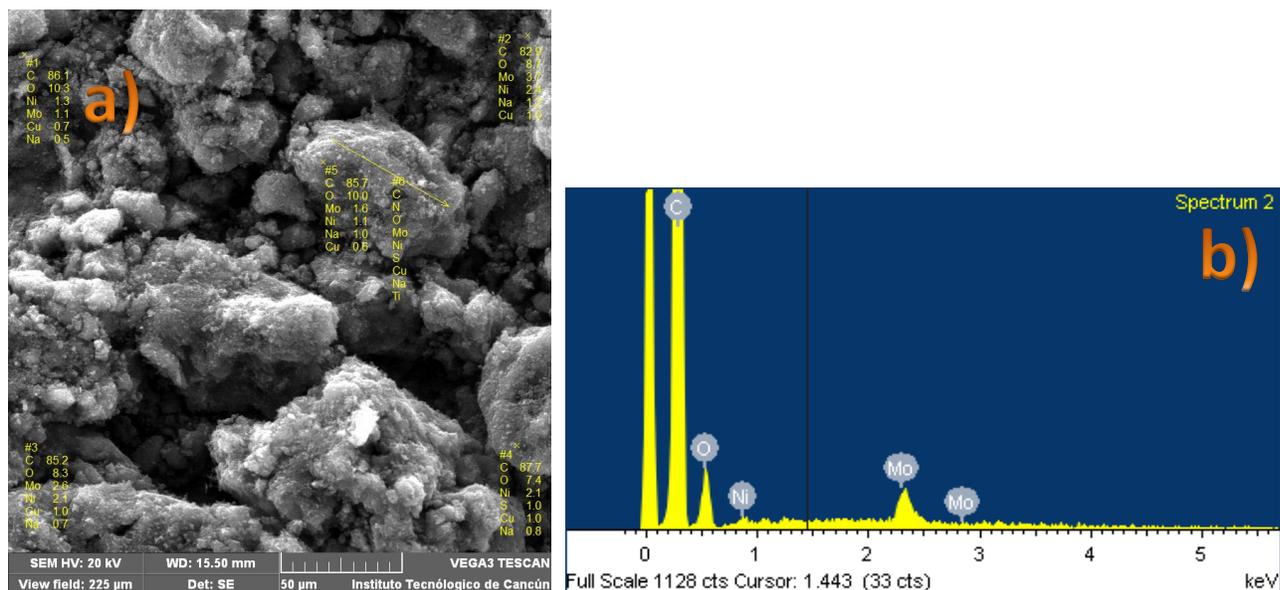


Figura 3.6 a) Puntos arbitrarios y líneas tomadas para el análisis de la muestra NiMo [1:3] de la serie 1 b) Espectro EDX correspondiente a la muestra NiMo [1:3] - Serie 1.

En la tabla 3.2 se muestran los resultados del contenido de metal y relación atómica en la superficie de cada catalizador.

Tabla 3.2 Relación atómica y carga metálica para cada muestra

Material	Relación atómica (Ni:Mo) propuesta	Relación atómica (Ni:Mo) obtenida	% de metales propuesto	% de metales obtenido
NiMo/C (Serie 1)	1:3	1.7 : 2.3	20	12.54
NiMo/C (Serie 1)	1:1	1.2 : 0.8	20	19.65
NiMo/C (Serie 1)	3:1	3.4 : 0.6	20	14.62
NiMo/C (Serie 2)	1:3	1.4 : 2.6	20	13.97
NiMo/C (Serie 2)	1:1	0.9 : 1.1	20	15.9
NiMo/C (Serie 2)	3:1	3.1 : 0.9	20	18.8
Ni/C	1:0	1 : 0	20	15.3
Pd/C	-	-	5	5.4
PdNiMo/C (Serie 1)	1:1	1.4 : 0.6	7.5	7.13

De lo observado en la tabla anterior, se observa que los porcentajes de carga metálica en los catalizadores NiMo/C alcanzaron un valor máximo de 19.65 % para el material NiMo/C [1:1] de la serie 1, en tanto que la muestra NiMo/C [1:3] de la serie 1 obtuvo un valor mínimo de 12.54 %. De acuerdo a la publicación de Caleb A. Ellefson y colaboradores sobre métodos de síntesis y aplicaciones de distintos óxidos [52], observar una disminución importante en el porcentaje de metal de molibdeno puede deberse al uso de NaBH_4 como agente reductor de heptamolibdato de amonio, pues ocasiona que esta sal precursora se hidrate, y ocasione que no se logre impregnar en el soporte. Sin embargo, también se debe tomar en cuenta que esta técnica de caracterización proporciona un análisis superficial, en el cual solo se detectan las primeras capas atómicas de la superficie por lo que no se podría cuantificar el níquel o molibdeno que se encuentra presente en capas inferiores a esta.

3.2 Evaluación electroquímica

3.2.1 Voltamperometría Cíclica a materiales de referencia

Los materiales de referencia: Pd/C, Ni/C y Mo/C fueron sometidos a experimentos de VC en el electrolito soporte (NaOH 1M) con la finalidad de observar corrientes de oxidación/reducción asociadas a cambios en los estados de oxidación de las especies en la superficie. A su vez, estas voltamperometrías sirvieron como referencia para las pruebas de VC en un medio con la presencia de etanol.

La figura 3.7 muestra el voltamperograma del catalizador comercial Pd/C realizado a una velocidad de barrido de 100 mV/s en una ventana de -1.0 a 0.9 V. En el barrido hacia potenciales positivos se observa el inicio de un pico en 0.49 V que corresponde a la formación de óxido de paladio. Después a potenciales mayores la corriente se va incrementando y comienza la reacción de evolución de oxígeno por la electrólisis del agua (1.3 V). En el barrido de regreso (hacia potenciales negativos), se distingue un pico pequeño en 0.7 V que puede ser atribuido a la formación de PdH_x [58]. También se puede apreciar un pico que inicia en -0.3 V y tiene su valor máximo en -0.4 V, el cual corresponde a la reducción de óxido de paladio a paladio, y está representado según la siguiente ecuación:



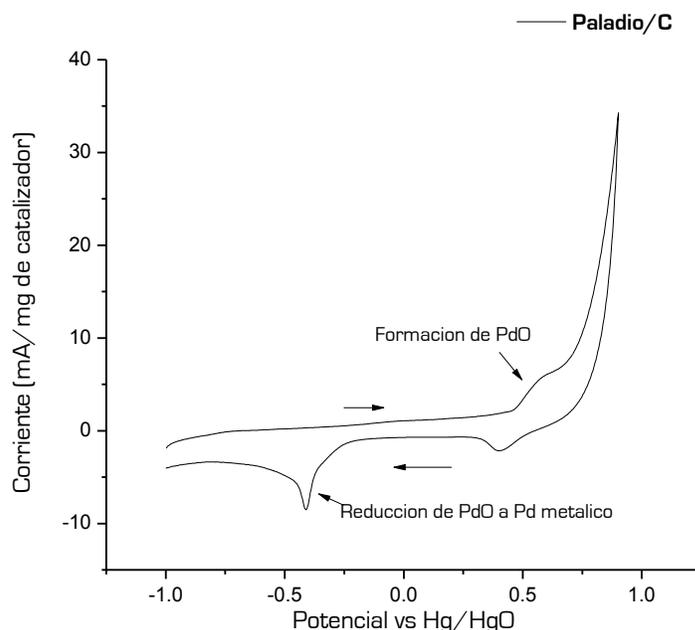


Figura 3.7 Voltamperometría cíclica de Pd/C en un medio de NaOH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ y T= 25 °C

En la figura 3.8 se presenta el voltamperograma de Ni/C. Para este catalizador, los procesos electroquímicos observados en la interfaz electrodo/electrolito fueron los siguientes:

Se identifica la adsorción de iones OH⁻ en el barrido hacia potenciales positivos en un valor aproximado de 0.3 - 0.4 V [48]. En seguida, se produce la oxidación de Ni(OH)₂ a NiOOH en un potencial de 0.5 V. En el barrido de regreso el NiOOH se reduce a Ni(OH)₂ a partir de los 0.5 con un máximo en 0.4 V. Estos procesos están representados de acuerdo a la siguiente reacción electroquímica:



De acuerdo a la literatura, la presencia de grupos OH⁻ provenientes de la disociación del agua sobre la superficie es un factor importante para llevar a cabo la reacción de oxidación de etanol [10]. Por tal motivo, varios estudios han empleado al níquel en catalizadores bimetálicos como PdNi/C [3] con el objetivo de aumentar la concentración de especies OH⁻, que a su vez, reaccionan con productos intermedios fuertemente adsorbidos en sitios activos, facilitando la oxidación y posterior desorción de estos compuestos, dejando libres los sitios catalíticos de

paladio en la superficie. Por lo tanto, el papel del níquel en la reacción de oxidación de etanol (ROE) es ampliamente conocido como promotor [3, 5].

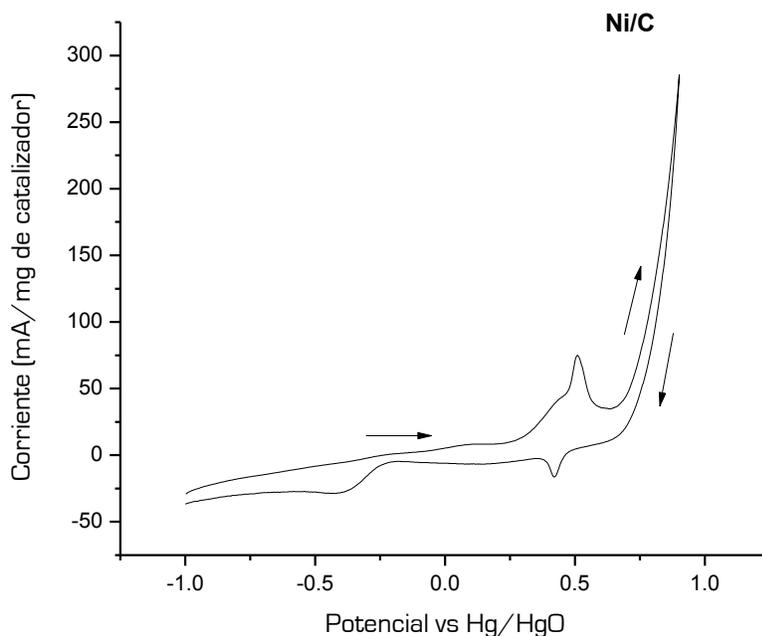


Figura 3.8 Voltamperometría cíclica de Ni/C en un medio de NaOH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ y T= 25 °C

Actualmente las publicaciones que centran su atención en el níquel como principal elemento catalizador hacia la ROE son muy pocas. En el presente estudio, el níquel fue propuesto como catalizador de la reacción de oxidación de la molécula de etanol, en tanto que el molibdeno fue seleccionado para llevar a cabo una labor promotora en el sistema.

El voltamperograma realizado a la muestra Mo/C en electrolito soporte de NaOH 1M (figura 3.9) no describe con claridad una respuesta de corriente que corresponda a la oxidación o reducción de los distintos óxidos de molibdeno presentes en la muestra. Este resultado también indica que las especies de molibdeno presentes en la superficie no tienen la capacidad de adsorber u oxidar moléculas en el medio. Por lo que su participación como promotor en la reacción de oxidación etanol e intermediarios es analizada en un medio de trabajo de NaOH 1M+ CH₃CH₂OH 1M.

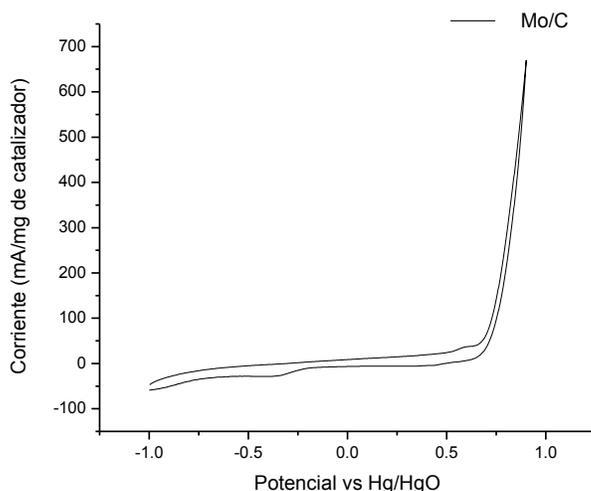


Figura 3.9 Voltamperometría cíclica de Mo/C en un medio de NaOH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ y T= 25 °C

3.2.2 Voltamperometría Cíclica a materiales NiMo/C

Serie 1 (Impregnación simultánea)

La figura 3.10 muestra los voltamperogramas de los materiales NiMo/C sintetizados de la serie 1. Las pruebas de VC fueron realizadas en una ventana electroquímica de -1.0 a 0.9 V a una velocidad de 100 mVs⁻¹. En ellas se pueden observar claramente los picos característicos del par de oxidación-reducción Ni(OH)₂ – NiOOH ubicados en los mismos potenciales que los mostrados en el material de referencia Ni/C. La corriente alcanzada en la oxidación del Ni(OH)₂ para el material Ni1Mo1/C es más elevada que los electrodos de trabajo analizados de la Serie 1 con un valor de 154 mA/mg. Este valor rebasa también la corriente obtenida con el catalizador de Ni/C. Esto se atribuye a que existe una mayor cantidad de especies de OH⁻ adsorbidas en la superficie, pues la presencia de óxidos de molibdeno (elementos oxófilos) aumenta la densidad de estas especies al ser capaces de producirlas a bajos sobrepotenciales. La adsorción de las especies hidroxilo en estos materiales se observó en un potencial de 0.3 a 0.4 V.

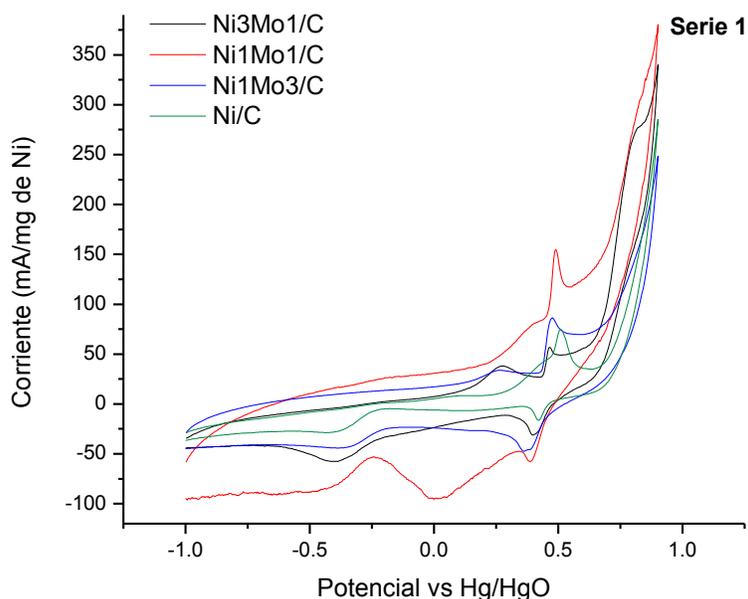


Figura 3.10 Voltamperometría cíclica de materiales NiMo/C - Serie 1 en un medio de NaOH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ y T= 25 °C

Serie 2 (Impregnación sucesiva)

La evaluación de los materiales NiMo/C de la serie 2 fue realizada en la misma ventana de potencial a una velocidad de 100 mV/s (figura 3.11). Los resultados conseguidos mediante VC para estos catalizadores exhiben un comportamiento distinto de los materiales NiMo/C pertenecientes a la serie 1, pues no es posible identificar con claridad una respuesta de corriente al potencial aplicado en los electrodos que contienen NiMo [1:3] y NiMo [3:1]. Es posible que este comportamiento se deba a que las especies de níquel presentes en el material se encuentran cubiertas por distintos óxidos de molibdeno (resultado de la impregnación sucesiva de las sales precursoras), por lo tanto el desempeño mostrado en la figura 3.11 estaría relacionado casi en su totalidad a la respuesta de estos compuestos (MoO_x) con el medio (NaOH 1M). Sin embargo, el material NiMo [1:1] vuelve a exhibir el pico de oxidación perteneciente al par $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ en un potencial de 0.5 V hacia potenciales positivos, en tanto que en el barrido hacia potenciales negativos se produce un pico de reducción de $\text{NiOOH} - \text{Ni}(\text{OH})_2$ en una región en el intervalo de potencial de 0.5 a -0.15 V.

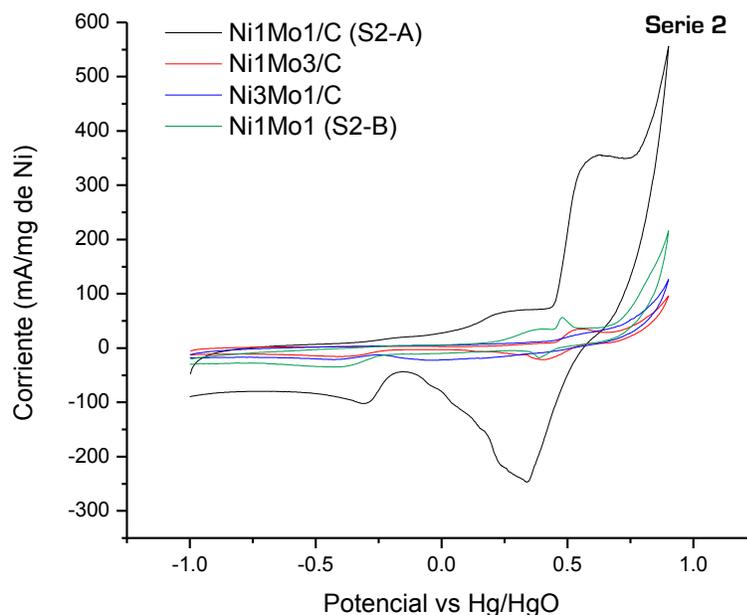


Figura 3.11 Voltamperometría cíclica de materiales NiMo/C - Serie 2 en un medio de NaOH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ y T= 25 °C

En general, la actividad catalítica de cualquier material está estrechamente relacionada a la distribución de la fase activa sobre el soporte. La distribución de la fase activa, a su vez, es afectada por varios factores, entre ellos, el orden de la impregnación de metal, la temperatura de calcinación, la composición de metales, etc. [57]. Por esta razón, se tomó al material con mayor actividad para realizar la impregnación de sales precursoras de los metales en forma inversa (impregnación de níquel sobre molibdeno), en este caso corresponde al material Ni1Mo1/C (S2-B). En la figura 3.11 también fue posible observar que dicho material presenta el pico de oxidación perteneciente al par $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ en un potencial de 0.5 V hacia potenciales positivos, obteniendo una densidad de corriente de 56 mA/mg, 3 veces menos que la alcanzada en el material Ni1Mo1/C de la serie 1. Con este resultado se establece que el orden de impregnación influye en la formación de la superficie activa de los catalizadores, obteniendo mayor cantidad de especies $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cuando se impregna al molibdeno después de la síntesis del níquel sobre el soporte. Sin embargo, la metodología de síntesis es más eficiente cuando la impregnación de las sales de estos metales se realiza de manera simultánea (Serie 1). Probablemente a que se obtiene una mejor distribución de especies de níquel y de molibdeno sobre el soporte sin dar lugar al posicionamiento de una especie sobre otra.

PdNiMo/C (Impregnación simultanea Ni:Mo / 1:1) – Serie 1

La figura 3.12 muestra las VC's de dos materiales con carga metálica distinta de PdNi1Mo1/C en un medio de NaOH 1M. Estos materiales contienen una carga metálica total de 7.5 y 6 % respectivamente sobre el soporte, de la cual el 5 % corresponde a paladio comercial y el resto a Ni:Mo en relación atómica (1:1). El análisis del material de PdNi1Mo1/C (7.5%) comienza con la identificación del par redox de las especies representativas de níquel (Ni(OH)_2 - NiOOH), la reacción de oxidación de hidróxido de níquel (II) a oxidróxido de níquel ocurre a un potencial de 0.5 V hacia potenciales positivos, mientras que la reducción de oxidróxido de níquel a hidróxido de níquel (II) se produce en el barrido inverso alcanzando una corriente máxima en 0.45 V. Siguiendo el barrido hacia potenciales negativos se distingue el pico correspondiente a la reducción de PdO a paladio metálico (ecuación 3.1), esta reacción inicia en - 0.2 V y tiene una intensidad máxima en -0.35 V. Con esto, es posible confirmar la existencia de especies de níquel y paladio sobre el material que contiene una carga metálica de 7.5% sobre el soporte. Sin embargo, para el material de PdNi1Mo1/C (6%) se observa una disminución drástica en las corrientes de oxidación – reducción de las especies, este resultado pudo deberse a que la cantidad de sales precursoras Ni:Mo impregnadas fue muy poca, y que durante el proceso de lavado y secado de las muestras se haya perdido una cantidad significativa de las mismas.

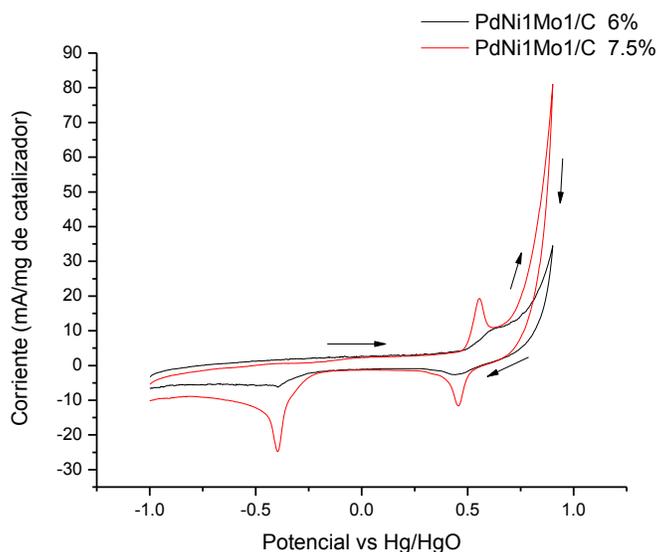


Figura 3.12 Voltamperometría cíclica de PdNiMo/C en un medio de NaOH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ y T= 25 °C

3.2.3 Electro oxidación de etanol sobre los materiales de referencia (VC)

Paladio/C

Al evaluar el catalizador de Pd/C en el medio de trabajo (NaOH 1M + CH₃CH₂OH 1M), en una ventana de potencial de -1.0 V a 0.9 V, se obtuvo el perfil para la oxidación de etanol (figura 3.13).

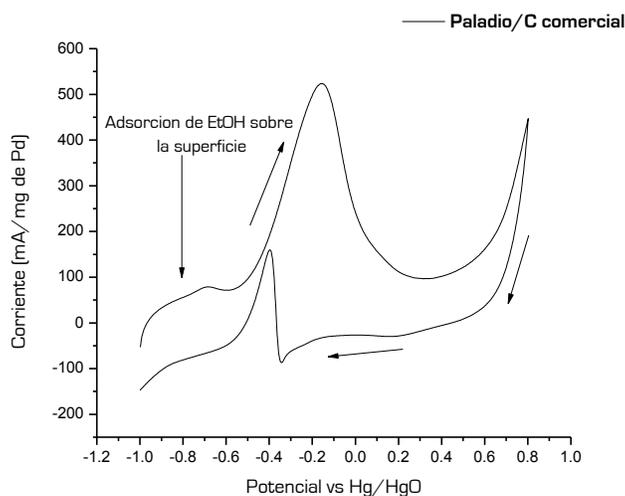


Figura 3.13 Voltamperometría cíclica de Pd/C en un medio de NaOH 1M +CH₃CH₂OH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ y T= 25 °C

El proceso comienza con la adsorción de la molécula de etanol en un sitio catalítico de paladio, esta reacción tiene lugar en una región de potencial menor a -0.4 V (barrido hacia potenciales positivos). Luego la superficie catalítica entra en contacto con la solución y se producen especies CH₃CO_{ads} u otros intermediarios que se absorben fuertemente en la superficie del Pd bloqueando de esta forma los sitios activos. A potenciales mayores a -0.4 V los iones OH⁻ provenientes del medio se adsorben sobre la superficie (ecuación 11) y dan origen a la reacción electro oxidación de etanol, la cual está representada por el incremento en la corriente, alcanzando un valor máximo de 524 mA/mg a un potencial de -0.15 V. Esto se debe a la existencia de sitios Pd-OH_{ads} adyacentes a sitios de Pd-CH₃CO_{ads}, que facilitan su oxidación hacia CH₃COOH dejando un sitio de paladio libre para adsorber nuevamente otra molécula de etanol.

Sin embargo, en potenciales mayores a -0.15 hacia valores positivos, la formación de PdO impide la adsorción de especies reactivas y da lugar a una disminución considerable de corriente. Por otro lado, siguiendo el barrido hacia potenciales negativos, el PdO previamente formado se reduce a Pd catalíticamente activo, provocando de nuevo un aumento en la corriente de oxidación de etanol, el surgimiento de este pico de oxidación puede observarse en la gráfica a un potencial de inicio de la reacción en -0.35 V, alcanzando un pico máximo de 157 mA/mg en un potencial de 0.4 V.

Níquel/C

La figura 3.14 presenta los resultados de voltamperometría cíclica de Ni/C (20 % carga metálica sobre el soporte) en el medio de trabajo. Los resultados indican que el níquel presenta actividad catalítica para oxidar al etanol en condiciones alcalinas (solución NaOH 1M + CH₃CH₂OH 1M). Esta característica es diferente de lo que ha sido previamente publicado sobre la actividad del níquel como catalizador en esta reacción. Estudios como el de Tamasauskaite –Tamasiunaite y colaboradores [59], en donde sintetizan Ni sobre titania mediante una técnica de desplazamiento galvánico reportaron la ausencia de actividad electro catalítica del níquel hacia la oxidación de etanol, metanol y borohidruro en condiciones alcalinas.

En el voltamperograma de la figura 3.14 se observa que la reacción de oxidación comienza a un potencial de 0.4 V sobre el barrido hacia potenciales positivos, obteniéndose una corriente máxima de 212 mA/mg de catalizador en 0.58 V. En el barrido hacia potenciales negativos, se observa otro pico de corriente localizado en 0.56 V con valor de corriente un poco menor (209 mA/mg) al alcanzado en el primer pico.

El comportamiento presentado por el catalizador de Ni/C, indica que se obtuvo una corriente comparable a la del catalizador comercial de Pd/C (figura 3.14), aunque el potencial requerido para iniciar la reacción bajo estudio (EOR) ocurre a potenciales más positivos. Sin embargo, la relación entre la corriente anódica y catódica (I_a/I_c) de Ni/C es menor que en el material comercial, lo que, según la literatura consultada [15], indica que la superficie de Pd es más afectada por el envenenamiento de especies intermediarias producidas durante la reacción.

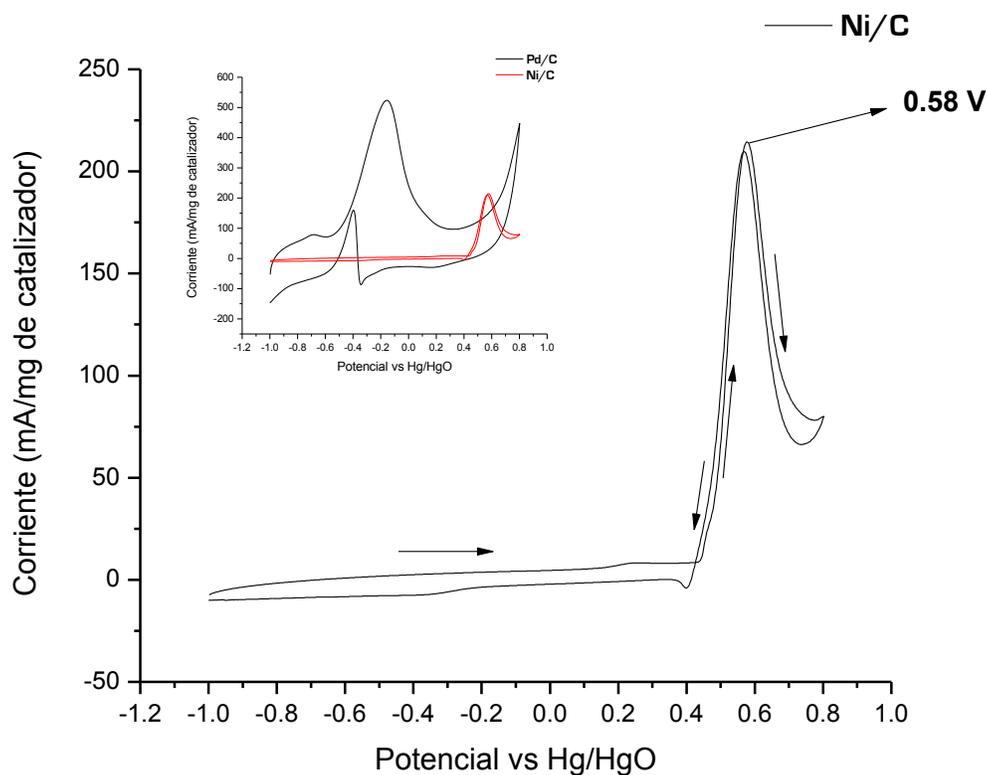


Figura 3.14 Voltamperometría cíclica de Ni/C en un medio de NaOH 1M +CH₃CH₂OH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ y T= 25 °C

Molibdeno/C

La muestra de Mo/C fue evaluada en las mismas condiciones de trabajo expuestas en párrafos anteriores. La figura 3.15 exhibe las voltamperometrías realizadas a este material en el electrolito soporte (NaOH 1M) y el medio de trabajo (NaOH 1M + CH₃CH₂OH 1M). Se puede observar un comportamiento similar en ambos voltamperogramas, por lo cual es posible confirmar que la muestra Mo/C por sí sola no presenta actividad catalítica hacia la EOR.

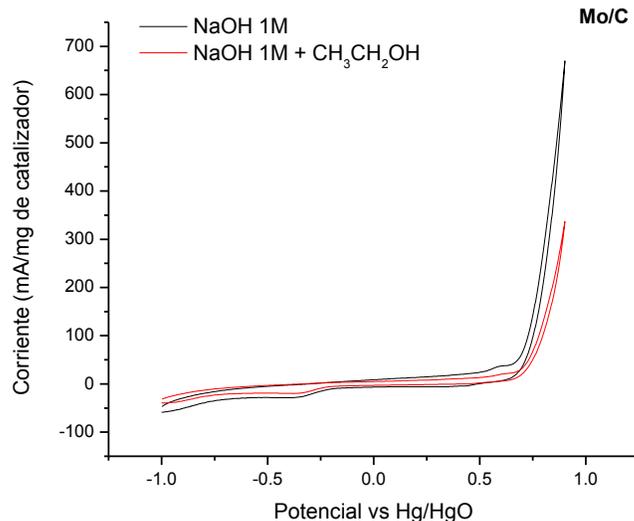


Figura 3.15 Voltamperometría cíclica de Mo/C en un medio de NaOH 1M en ausencia y presencia de CH₃CH₂OH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ y T= 25 °C

Este desempeño es de esperarse, pues ha sido reportado [56] que los óxidos de molibdeno como el MoO₃ promueven la adsorción de iones OH⁻ necesarios para oxidar algunas especies intermediarias adsorbidas en la superficie. Estas características han propiciado que el molibdeno sea propuesto en esta investigación como un agente promotor en catalizadores bimetálicos NiMo/C en diferentes relaciones atómicas, por lo que su función como tal es evaluada en conjunto en las muestras catalíticas NiMo/C de la Serie 1 y 2.

PdNi1Mo1/C (7.5%) y PdNi1Mo1/C (6.0%)

Al evaluar al catalizador trimetálico de PdNiMo/C (7.5%) en el medio de trabajo (NaOH 1M + CH₃CH₂OH 1M), en una ventana de potencial de -1.0 V a 0.9 V, se observó un potencial de inicio de la reacción en -0.3 V, con una corriente máxima de 339 mA/mg en -0.1 V (figura 3.16). Esta corriente de oxidación resulta 1.5 veces menor que la obtenida mediante el catalizador de Pd/C. Tal resultado sugiere que las especies de níquel presentes en el material, cubrieron parte de los sitios activos de paladio, pues también se identifica una trayectoria en donde se lleva a cabo la oxidación de etanol en potenciales de 0.5 V, fenómeno observado en el potencial de reacción del material de Ni/C, razón por la cual la corriente que corresponde a la oxidación del etanol sobre la superficie del paladio disminuye. Por otro lado, la muestra de PdNi1Mo1/C

(6.0%) presenta poca actividad hacia la reacción de oxidación de etanol, pues solamente es posible identificar un pico de oxidación de etanol en potenciales de 0.5 V, sugiriendo que la reacción se llevó a cabo sobre la superficie de un sitio activo de níquel. Estos resultados son consistentes con las voltamperometrías realizadas en el electrolito soporte, en donde el material PdNi1Mo1/C (6.0%) presenta picos pequeños de oxidación– reducción de las especies de níquel presentes en la muestra.

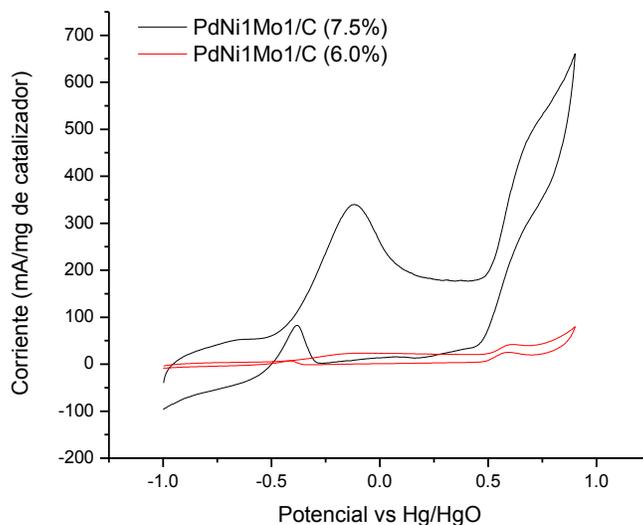


Figura 3.16 Voltamperometría cíclica de Ni/C en un medio de NaOH 1M +CH₃CH₂OH 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ y T= 25 °C

3.2.4 Electro oxidación de etanol sobre materiales NiMo/C (VC)

Serie 1 (Impregnación simultánea)

Las voltamperometrías relacionadas a la oxidación de etanol en el medio de trabajo (NaOH 1M + etanol 1M) sobre los catalizadores NiMo/C en sus distintas relaciones atómicas, se muestran en la figura 3.17. Para los materiales NiMo/C [1:1] y NiMo [1:3], se observa el inicio de la reacción de oxidación en el barrido positivo en un valor de potencial de 0.4 V, y en ambos casos su máxima densidad de corriente fue alcanzada en 0.6 V. Por otro lado, la muestra NiMo [3:1] no presentó actividad para oxidar la molécula de etanol, pues en el análisis no mostré ninguna respuesta al potencial aplicado sobre el electrodo. Con esto es posible concluir que la relación entre el incremento de especies de níquel en el material y la corriente de reacción no

es lineal, encontrando una relación atómica óptima en la muestra NiMo/C [1:1], en donde la corriente máxima obtenida es de 667 mA/mg.

Por otra parte, se encontró que la corriente es aún mayor que la observada en el catalizador Ni/C (212 mA/mg). Estos resultados indican que el catalizador bimetalico NiMo/C [1:1] será más activo que el Ni/C por si solo para su aplicación en una celda alcalina de etanol directo. Con esta información se puede confirmar que aunque el molibdeno es un elemento inactivo para la oxidación de etanol, desempeña una función promotora de la reacción incrementando la actividad de los materiales hacia la ROE, esto puede ser atribuido al aumento en la concentración de iones OH⁻ a menores potenciales y al debilitamiento de la adsorción de especies intermediarias sobre NiMo/C.

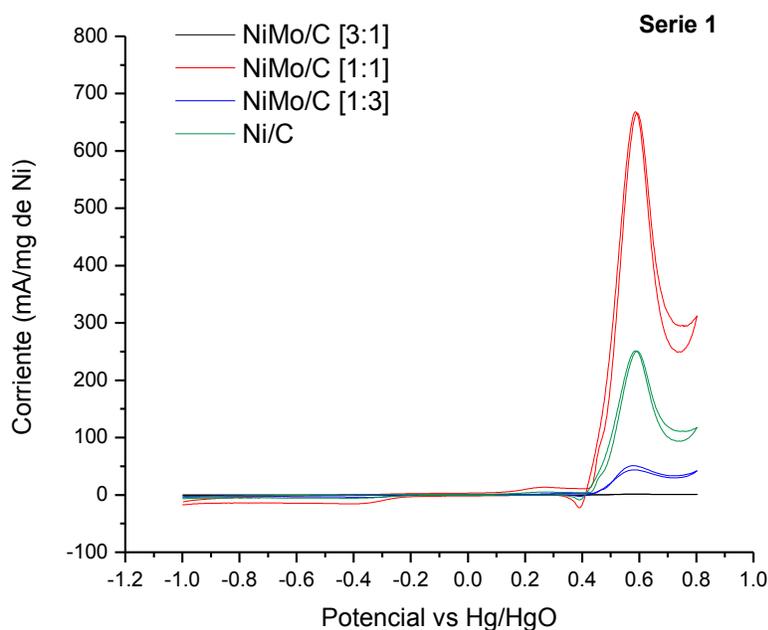


Figura 3.17 VCs de catalizadores NiMo/C - Serie 1 en NaOH 1M + CH₃CH₂OH 1M.

Serie 2 (Impregnación sucesiva)

El análisis de la actividad catalítica para la oxidación de etanol sobre los materiales NiMo/C de la serie 2 es presentado en la figura 3.18. Los picos observados en esta serie son similares a los que presento la serie 1. Los materiales NiMo/C con una relación atómica [1:1] y [1:3] vuelven a exhibir picos correspondientes a la oxidación de etanol en su superficie, oxidando la molécula de etanol en un potencial de 0.4 V, con corriente máxima en 0.58 V. Una vez más, la

muestra NiMo/C [1:1] presenta la mayor actividad obteniendo una corriente máxima de 149 mA/mg. Sin embargo, a diferencia del material NiMo/C [1:1] de la serie 1, este valor no supera a la corriente obtenida con el catalizador Ni/C (212 mA/mg). Es muy probable que esto se deba a que una mejor distribución de la fase activa sobre el soporte se logra empleando una impregnación simultánea (método de la serie 1) en vez de impregnar de forma sucesiva las sales precursoras del níquel y molibdeno sobre el carbón, ya que quizás las especies catalíticas de níquel sean cubiertas por compuestos de molibdeno, disminuyendo de esta forma el desempeño de este material hacia la reacción de oxidación de etanol (ROE).

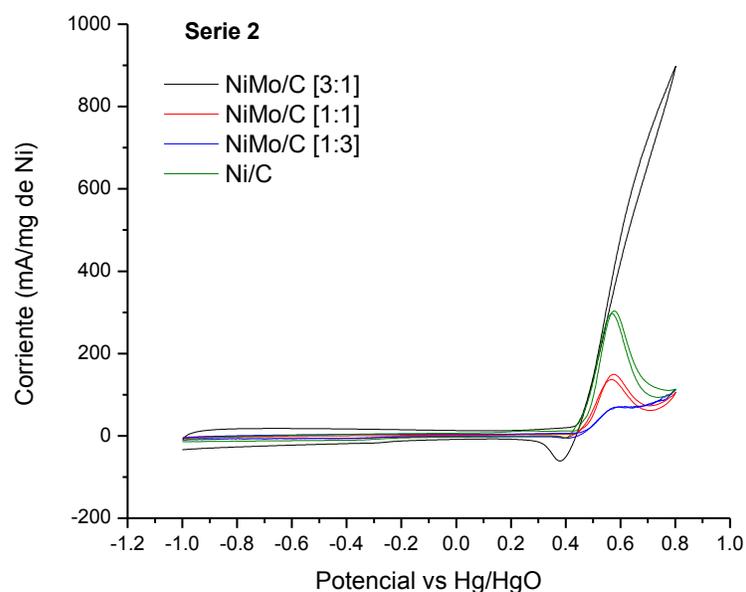


Figura 3.18 VC's de catalizadores NiMo/C - Serie 2 en NaOH 1M + CH₃CH₂OH 1M.

Al confrontar estos resultados con algunas publicaciones como la de Tarasevich y colaboradores [60], en donde emplean la impregnación simultánea como método de síntesis para preparar catalizadores bimetálicos RuNi en distintas relaciones atómicas (carga metálica del 15 %), se encuentra una mayor eficiencia en la oxidación de alcoholes de bajo peso molecular al utilizar un material Ru:Ni con relación atómica 55:45 (% atómico) como electrodo de trabajo.

Tomando en cuenta la evidencia empírica de los resultados obtenidos y la literatura consultada [3] [60], el mecanismo que se propone para describir la reacción de oxidación electroquímica del etanol en catalizadores NiMo/C es el siguiente: los óxidos de níquel que existen en la

superficie llevan a cabo la des-hidrogenación de etanol, posteriormente, las especies CO y H⁺ formadas durante la reacción migran a sitios en donde compuestos MoO_x se encuentran libres para la adsorción de estos productos intermedios, luego de su adsorción las moléculas de CO y otras especies que contienen carbón son oxidadas, como resultado se detecta un incremento en la corriente. Dicho mecanismo explica el efecto de la adición de especies oxófilas como el Mo y el Ru a un catalizador, reduciendo las probabilidades de envenenamiento en la superficie. Sin embargo, el mecanismo que ha sido propuesto es solamente una teoría que debe ser sustancialmente evidenciada y comprobada mediante investigaciones más extensas.

3.3 Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS)

Serie 1 (impregnación simultánea)

Esta técnica fue utilizada para interpretar el comportamiento de la interface electrodo/electrolito entre el electrodo de trabajo y una solución, en este caso, NaOH 1M + CH₃CH₂OH 1M. El espectro obtenido para los catalizadores de la serie 1 en un potencial DCbias de 0.5 V (potencial en donde se produce la oxidación de etanol en estos materiales) se presenta en la figura 3.19.

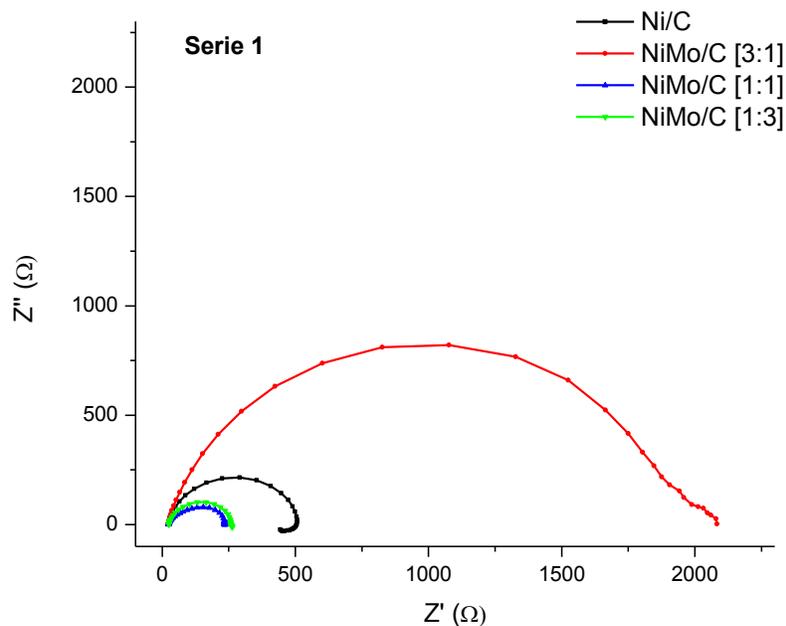


Figura 3.19 Grafica Nyquist para los materiales NiMo/C - Serie 1 a un potencial de 0.5 V.

De acuerdo al gráfico Nyquist de la figura 3.19, la resistencia óhmica para las muestras NiMo/C varía entre 21 y 25.4 Ω (ver tabla 3.3), este valor se obtuvo en el punto de intersección con la parte real del eje Z' donde no existe componente imaginaria [61]. En este caso, la resistencia óhmica depende de la conductividad del electrolito (R_s).

Por otra parte, la actividad de los catalizadores es evaluada en función de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) del material bajo análisis (intercambio de cargas con el electrodo de trabajo). El diámetro del semicírculo es proporcional al valor de R_{ct} en un material, por lo tanto, la resistencia más baja es obtenida para la muestra NiMo [1:1] con un valor de 215 Ω , lo cual es consistente con los resultados mostrados en la voltamperometría cíclica para este material, en donde se alcanza la corriente de oxidación más alta de las muestras analizadas.

Para mejorar la interpretación, los datos obtenidos en la impedancia electroquímica del sistema fueron ajustados a modelos de circuitos equivalentes empleando un programa Nova® de Autolab. A continuación se presenta el circuito equivalente que corresponde a los datos electroquímicos del material NiMo/C [1:1]

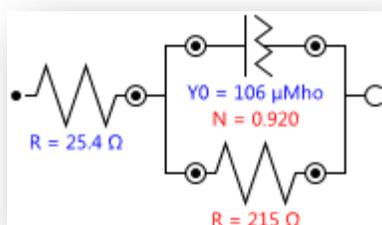


Figura 3.20 Circuito eléctrico equivalente del material NiMo/C [1:1].

El circuito equivalente obtenido tiene las características de una celda tipo Randell, en él se incluye una resistencia a la transferencia de carga conectada en paralelo con un elemento de fase constante (CPE). El elemento de fase constante puede representar un capacitor, una resistencia o un inductor, según el valor del exponente N sea 1, 0 o -1. Para el caso del material NiMo [1:1] el valor de R_{ct} se obtuvo en 215 Ω , en tanto que el elemento de fase constante tiene un exponente $N = 0.920$, por lo que se considera como un capacitor y representa la doble capa capacitiva del electrodo.

Serie 2 (impregnación sucesiva)

La figura 3.21 muestra una comparación entre las gráficas Nyquist conseguidas para las muestras NiMo/C de la serie 2. Los parámetros para la caracterización de estos materiales fueron los mismos que se emplearon en el análisis de los materiales de la serie 1.

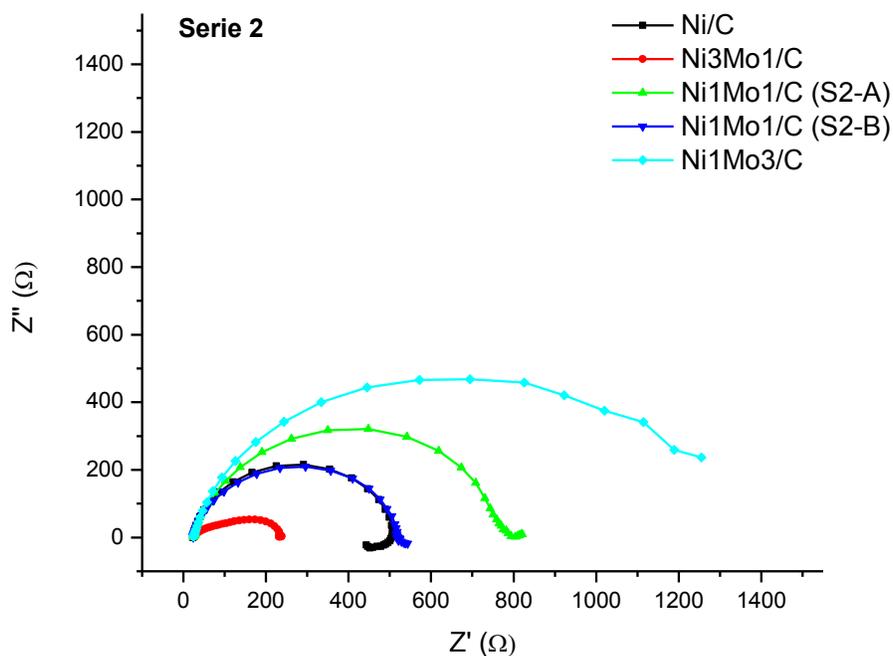


Figura 3.21 Grafica Nyquist para los materiales NiMo/C - Serie 2 a un potencial de 0.5 V.

En este espectro de impedancia se pueden identificar procesos que involucran la presencia de un semicírculo típico de un circuito Randells, como es el caso de los materiales NiMo/C [1:1] y [1:3]. Pero en el caso del electrodo que contiene la muestra NiMo [3:1] el semicírculo es muy ancho y chato, lo que indica que pueden ser dos semicírculos sobrepuestos. Esta respuesta es atribuida al surgimiento de dos procesos diferentes asociados a una interface adicional, causada por la saturación de especies OH^- en la superficie. Este fenómeno proporciona una oposición adicional a la transferencia de carga entre las especies y el catalizador, razón por la cual no se consigue observar una trayectoria típica de oxidación de etanol en la voltamperometría cíclica efectuada sobre este material (figura 3.17).

Otro punto a resaltar es el resultado obtenido sobre el catalizador NiMo/C [1:1] que vuelve a exhibir una R_{ct} menor al resto de los materiales de la Serie 2, con un valor de 840 Ω . De acuerdo al ajuste de los datos electroquímicos de este material se obtiene el siguiente circuito equivalente:

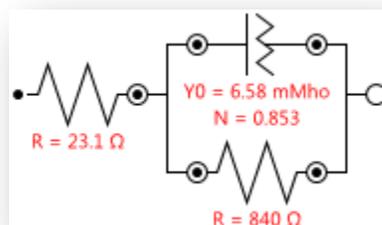


Figura 3.22 Circuito eléctrico equivalente del material NiMo/C [1:1] - Serie 2.

Al mismo tiempo, se realizaron pruebas de impedancia a los materiales de Pd/C y PdNi1Mo1/C (carga metálica de 7.5%). El espectro obtenido para los estos catalizadores en un potencial de -0.3 V (potencial en donde se produce la oxidación de etanol en estos materiales) se presenta en la figura 3.23.

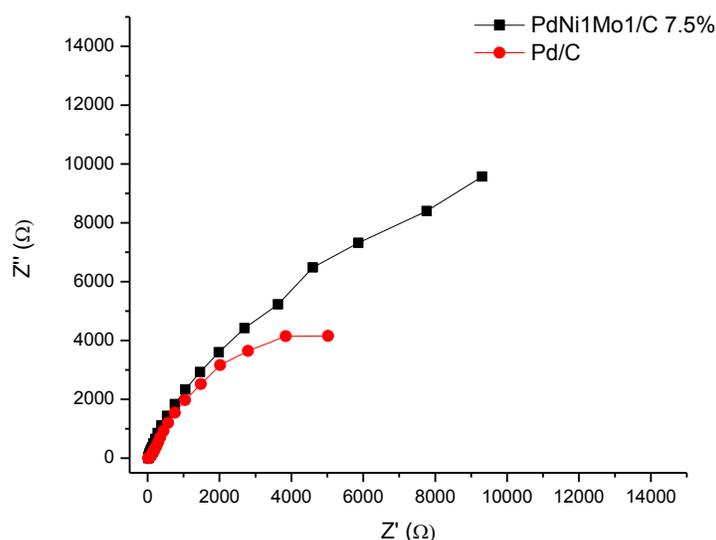


Figura 3.23 Grafica Nyquist para los materiales Pd/C y PdNi1Mo1/C (7.5%) a un potencial de - 0.3 V.

De acuerdo al grafico de Nyquist presentado en la figura 3.23, la resistencia óhmica (R_s) en el catalizador de Pd/C es de 23.38 Ω , en tanto que el valor de R_{ct} se encuentra en 5.019 k Ω . Para el material trimetálico de PdNi1Mo1/C la resistencia a la transferencia de carga aumenta en la interfaz electrodo/electrolito, pues se obtuvo un valor equivalente a $R_{ct} = 9.3$ k Ω .

Todas las observaciones realizadas en los resultados de EIS, concuerdan con el análisis voltamperométrico, en donde se presenta una mayor actividad catalítica para los catalizadores que consiguen bajos valores de resistencia a la transferencia de carga en su electrodo.

En la tabla 3.3 se resumen los datos del circuito eléctrico equivalente a 0.5 V. Se observa que la R_{ct} es menor en el material NiMo/C [1:1] – Serie 1 que el conseguido sobre Ni/C, reafirmando que la actividad del material bimetalico es mayor gracias a la acción promotora del molibdeno.

Tabla 3.3. Valores de resistencia R_{ct} y R_s de los materiales catalíticos.

Material	R_{ct} (Ω)	R_s (Ω)
Ni1Mo1/C-Serie 1	215	25.4
Ni1Mo3/C-Serie 1	256	25.4
Ni3Mo1/C-Serie 1	1750	29.6
Ni/C	757	19.7
Ni1Mo1/C-Serie 2	840	23.1
Ni1Mo3/C-Serie 2	1114	33.8
Ni3Mo1/C-Serie 2	287	27.0
Pd/C	5019	23.88
PdNi1Mo1/C (7.5%)	9300	24.98

3.1.6 Curvas de desempeño a diferentes temperaturas

Paladio/C

Actualmente este catalizador es ampliamente utilizado como material anódico en celdas alcalinas de etanol directo, motivo por el cual ha sido seleccionado como referencia en el presente proyecto de investigación. Estos dispositivos (ADEFEC) se basan en membranas de intercambio aniónico para conducir iones OH^- entre sus electrodos, sin embargo, los ionómeros que forman parte de estas membranas (AEMs) aun exhiben poca conductividad, por lo que el estado de arte para celdas alcalinas de etanol directo que emplean este tipo de membranas encuentran valores máximos de densidad de potencia en 1.6 mW/cm^2 a una temperatura de 60°C utilizando paladio como catalizador anódico en el sistema [62].

La grafica que presenta los resultados obtenidos con Pd/C se muestra en la figura 3.24. En ella es posible observar un incremento significativo en la densidad de potencia de 0.020 a 0.23 mA/cm^2 cuando se aumenta la temperatura del reactivo de 30 a 70°C .

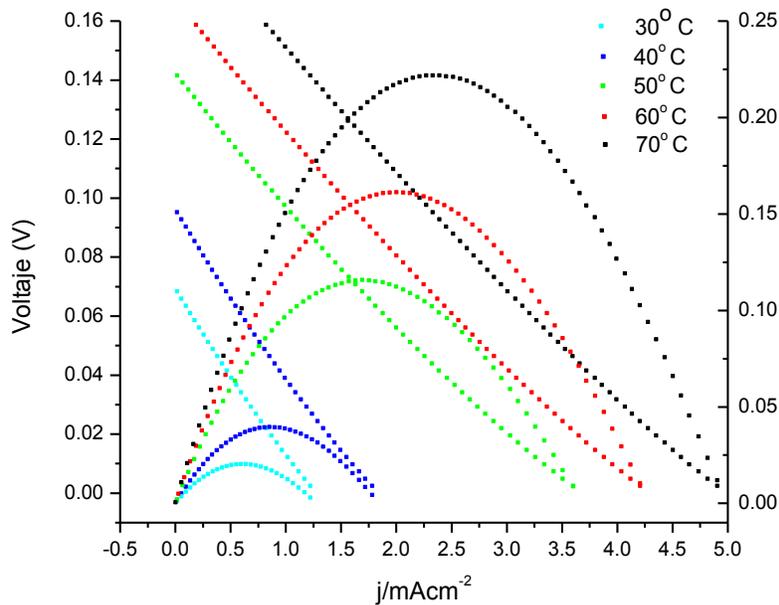


Figura 3.24 Curvas de desempeño para el Pd/C a diferentes temperaturas.

Níquel/C

La figura 3.25 que se presenta a continuación pertenece a las pruebas de CV utilizando como catalizador anódico al catalizador monometálico Ni/C

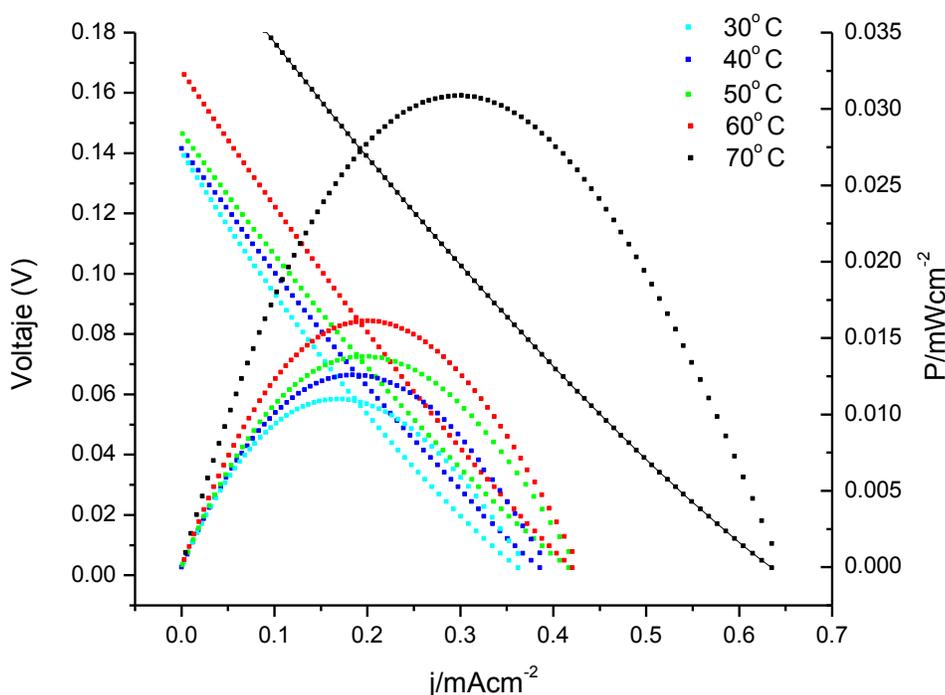


Figura 3.25 Curvas de desempeño para el material Ni/C a diferentes temperaturas.

Como era de esperarse, la actividad de este material es la más baja de todos los materiales. La potencia máxima alcanzada es 6 veces menor a la reportada con NiMo/C [1:1], a su vez, el OCP alcanzado a 70° C se encontró en 0.18 V. Sin embargo es importante notar que al realizar pruebas de desempeño en una celda unitaria la actividad no solo depende de la eficiencia del material catalizador utilizado en el electrodo sino que existen pérdidas de potencial asociadas a la conducción de iones OH^- a través de la membrana (pérdidas por resistencia óhmica) y pérdidas por concentración de los reactivos a densidades de corriente elevadas atribuidas a la ausencia de concentraciones elevadas de oxígeno y poca distribución de aire en el campo de flujo del compartimiento catódico (cátodo autorespirable) de la celda.

NiMo/C [1:1]

Se realizó la prueba de desempeño mediante voltamperometrías cíclicas de 0 a 1 V a una velocidad de 10 mV/s, el flujo de etanol hacia el compartimiento anódico fue de 1.6 mL/min variando la temperatura en un rango de 30 a 70 °C, las curvas de desempeño correspondientes al material NiMo/C [1:1] – Serie 1, se muestran en la figura 3.26.

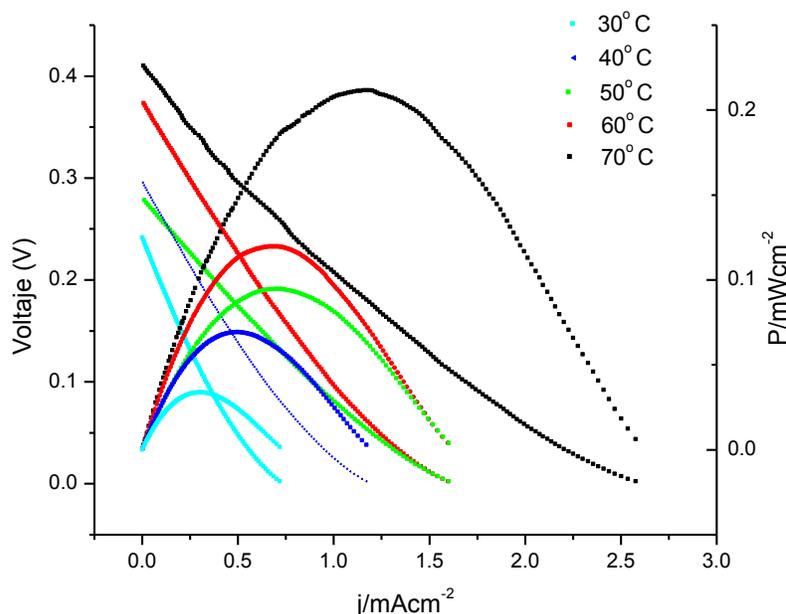


Figura 3.26 Curvas de desempeño para el material NiMo [1:1] - Serie 1 a diferentes temperaturas.

La densidad de potencia máxima alcanzada con este materia tuvo un valor de 0.21 mW/cm² a una temperatura de 70°C. Se observó que el potencial a circuito abierto (OCP) fue incrementando de manera lineal con la temperatura de operación en la celda, en este caso la medición presento un valor de OCP máximo de 0.48 V.

De acuerdo a las curvas de polarización y densidad de potencia mostradas en la figura 3.26 es posible detectar que cuando se aumentó la temperatura en el sistema, la caída en la curva de I-V es menos pronunciada, indicando que la cinética de oxidación de etanol es beneficiada a temperaturas elevadas. Sin embargo este comportamiento no es lineal, ya que según lo reportado en la literatura [4] a temperaturas mayores a 80° C se experimenta una caída en el desempeño de la celda debido a la producción acelerada de especies tóxicas (envenenamiento

de la superficie). Por lo que temperaturas entre 60 y 70° C son adecuadas para lograr una mayor eficiencia energética en la celda.

PdNiMo/C

La figura 3.27 que se presenta a continuación pertenece a las pruebas de CV utilizando como catalizador anódico al catalizador trimetálico PdNiMo/C.

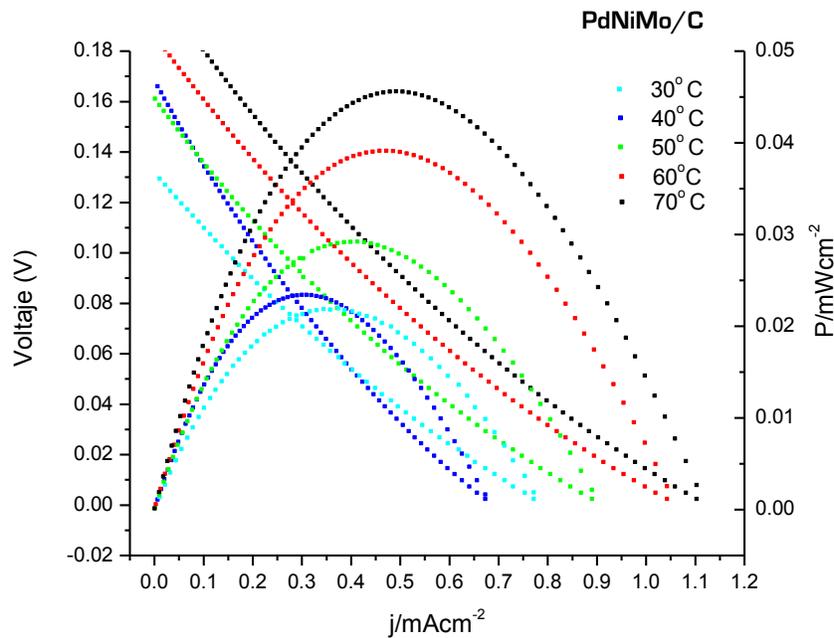


Figura 3.27 Curvas de desempeño para el PdNiMo/C a diferentes temperaturas.

Para este material también es notable el comportamiento lineal que existe entre la densidad de potencia y el incremento de la temperatura, tal como fue experimentado con muestras anteriores. El factor térmico relacionado a la eficiencia de la celda para cada ensamble se presenta a continuación:

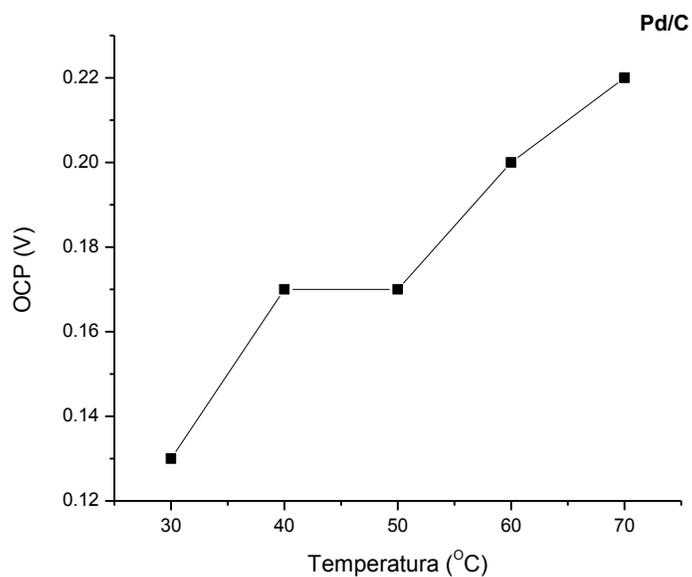


Figura 3.28 Pendiente relacionada al factor térmico en la eficiencia del ensamble Pd/C.

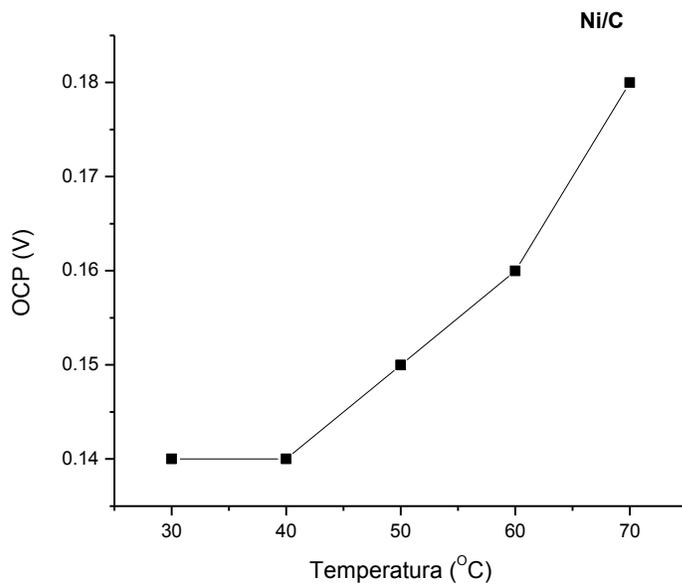


Figura 3.29 Pendiente relacionada al factor térmico en la eficiencia del ensamble Ni/C.

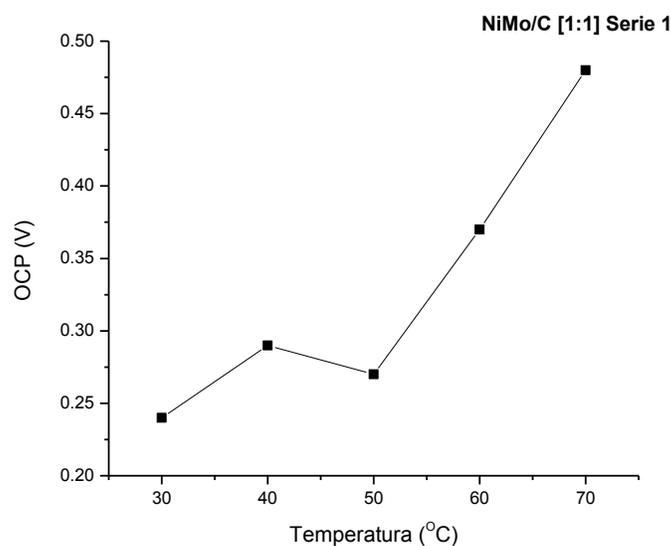


Figura 3.30 Pendiente relacionada al factor térmico en la eficiencia del ensamble NiMo/C [1:1] de la Serie 1.

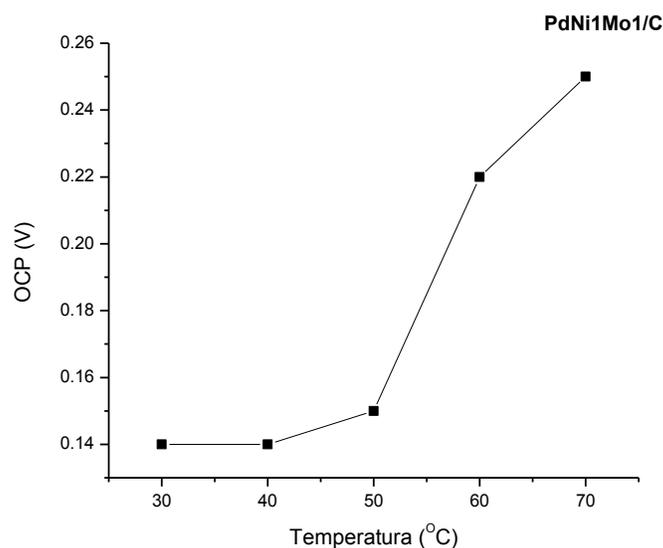


Figura 3.31 Pendiente relacionada al factor térmico en la eficiencia del ensamble PdNi1Mo1/C.

A manera de resumen, los valores del potencial a circuito abierto (OCP), densidad de corriente y potencia máxima a diferentes temperaturas de operación para los cuatro ensambles (catalizador anódico-membrana) se presentan de la tabla 3.4 a la 3.7.

Tabla 3.4 Resultados del desempeño del material NiMo/C [1:1] - Serie 1 a diferentes temperaturas.

Temperatura de operación (°C)	OCP (V)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Densidad de potencia (mW/cm ²)
30	0.24	0.29	0.03
40	0.29	0.49	0.06
50	0.27	0.70	0.09
60	0.37	0.72	0.11
70	0.48	1.18	0.21

Tabla 3.5 Resultados del desempeño del material Ni/C a diferentes temperaturas.

Temperatura de operación (°C)	OCP (V)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Densidad de potencia (mW/cm ²)
30	0.14	0.16	0.011
40	0.14	0.19	0.012
50	0.15	0.20	0.013
60	0.16	0.20	0.016
70	0.18	0.30	0.030

Tabla 3. 6 Resultados del desempeño del material Pd/C a diferentes temperaturas.

Temperatura de operación (°C)	OCP (V)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Densidad de potencia (mW/cm ²)
30	0.13	0.59	0.02
40	0.17	0.89	0.04
50	0.17	1.69	0.11
60	0.20	2.00	0.16
70	0.22	2.39	0.23

Tabla 3. 7 Resultados del desempeño del material PdNiMo/C a diferentes temperaturas.

Temperatura de operación (°C)	OCP (V)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Densidad de potencia (mW/cm ²)
30	0.14	0.35	0.021
40	0.14	0.30	0.024
50	0.15	0.39	0.032
60	0.22	0.48	0.033
70	0.25	0.51	0.045

De acuerdo a los resultados de las pruebas en la celda ADEFC fue posible identificar que el material NiMo [1:1] (Serie1) obtuvo un desempeño comparable al catalizador de Pd/C comercial, alcanzando una potencia máxima de 0.21 mA/cm². Por otro lado, la potencia más baja se presentó en el material trimetálico (0.045 mA/cm² a 70°C). También se determinó que se obtiene un incremento lineal de la potencia al aumentar la temperatura de 30° C a 70° C.

Conclusiones

En este proyecto de investigación fue posible sintetizar catalizadores NiMo/C con distintas relaciones atómicas Ni:Mo, [1:1], [1:3], [3:1], [1:0] y [0:1] mediante la reducción química de sales precursoras con disoluciones de borohidruro de sodio. La impregnación de estas sales se realizó de forma incipiente (o por volumen de poros) y la metodología para llevarla a cabo consistió en dos formas distintas de deposición: impregnación simultánea e impregnación sucesiva (síntesis de molibdeno sobre níquel) de las sales precursoras de níquel y molibdeno. Por lo tanto, se obtuvieron 2 series de catalizadores NiMo/C con sus respectivas relaciones atómicas. Para simplificar el manejo de la información, los materiales que fueron sintetizados mediante impregnación simultánea de las sales precursoras se les asignó la etiqueta de “Serie 1”, en tanto que a los preparados mediante impregnación sucesiva se les denominó “Serie 2”. Dentro de los catalizadores de la Serie 2, el material NiMo/C [1:1] también se sintetizó mediante la impregnación en orden inverso de las sales precursoras (síntesis de níquel sobre molibdeno). A partir de los análisis de DRX se determinó que el tamaño promedio de cristalito del níquel en todos los materiales sintetizados varía entre 2 y 3 nm. A su vez, esta técnica de caracterización permitió identificar la formación de especies de Ni sobre la superficie del soporte, en su mayoría compuestos $\text{Ni}(\text{OH})_2$, además de níquel metálico y óxidos de molibdeno MoO_3 , $\text{Mo}_{13}\text{O}_{33}$, entre otros. Sin embargo fue notable la disminución en la intensidad de los picos correspondientes a las especies de níquel en los catalizadores de la Serie 2, posiblemente por la impregnación sucesiva de las sales precursoras, en donde el molibdeno fue depositado al finalizar el proceso de síntesis de níquel sobre el soporte.

Por su parte, la evaluación electroquímica demostró que el material Ni/C tiene la capacidad de adsorber y electro oxidar etanol a un potencial de 0.5 V. No obstante, cuando este material es modificado con molibdeno se logra una mayor actividad hacia la reacción de etanol, obteniendo una relación atómica óptima en el material NiMo/C [1:1] de la serie 1, ya que su corriente de oxidación alcanzó un valor máximo de 667 mA/mg, más del triple de lo conseguido con el catalizador monometálico Ni/C (212 mA/mg). Al mismo tiempo los valores de resistencia que presentó el análisis de EIS son consistentes con el desempeño catalítico exhibido en las pruebas de VC, pues la resistencia a la transferencia de carga fue más baja en el material NiMo/C [1:1] de la serie 1 (215 Ω), comparado con el resto de las muestras catalíticas analizadas.

De acuerdo al análisis de VC realizada al Mo/c, este material no presentó capacidad de adsorber u oxidar a la molécula de etanol, pues no se obtuvo respuesta alguna al potencial aplicado sobre la muestra. Estos resultados confirman que el Mo/C desempeña una labor promotora y que su adición al sistema catalítico resulta en un incremento en la densidad de corriente en los materiales bimetálicos de NiMo/C. En la bibliografía, algunos autores han propuesto varios mecanismos sobre el papel que desempeña el molibdeno en el incremento de la actividad catalítica de la oxidación etanol. En comparación a estos mecanismos, se ha planteado que el incremento en la actividad de la reacción de oxidación de etanol por parte de los catalizadores NiMo/C, se debe a la oxidación de especies intermediarias adsorbidas en sitios de Ni por grupos OH localizados en sitios de Mo necesariamente adyacentes.

Los resultados electroquímicos también permitieron establecer la importancia del orden de impregnación en la actividad catalítica de los materiales. Los catalizadores de la Serie 1, en donde se impregno de manera simultánea las sales correspondientes al níquel y molibdeno obtuvieron las densidades de corrientes más altas de todos los materiales. Concluyendo que esta metodología resulta en una mejor dispersión de las especies cuando se utiliza una relación de Ni:Mo relación [1:1], logrando una superficie más activa con valores de corriente en 667 mA/mg, 4.48 veces mayor a la alcanzada mediante una impregnación sucesiva.

También se realizó un estudio del orden de impregnación de los metales, pues este proceso define la composición de los elementos sobre la superficie del soporte. De acuerdo a los resultados se logra confirmar que sintetizar los catalizadores utilizando la metodología de la Serie 2 (impregnación sucesiva) de los materiales NiMo/C resulta más eficiente cuando se deposita el molibdeno sobre las especies de níquel sintetizadas.

Con respecto a la evaluación de los materiales catalíticos en la celda ADEFC, se obtuvo una potencia máxima de 0.21 mA/cm² en el material NiMo/C [1:1] de la serie 1, comparable a la obtenida con Pd/C de 0.23 mA/cm². También se determinó que se obtiene un incremento lineal de la potencia al aumentar la temperatura de 30° C a 70° C.

Recomendaciones y Perspectivas

- Encontrar la manera de incorporar al níquel y molibdeno en la red del Pd, con el objetivo de mejorar las propiedades de adsorción y oxidación de etanol mediante la modificación de su estructura cristalina.
- Modificar el método de preparación de los electrodos, utilizando un método de spray para la impregnación de la tinta catalítica sobre el papel carbón (electrodo).
- Mejorar el proceso de ensamble membrana/electrodo. Prensado a temperatura y mayor carga metálica en los electrodos.
- Probar a los materiales en una celda unitaria que tenga un flujo constante de oxígeno en el compartimiento anódico.
- Añadir a la mezcla reactiva de etanol, un electrolito alcalino para incrementar la conductividad iónica en la membrana.

Referencias

1. **Zhang, Z.X., Le Sun, Kai Li, Wenzhen,** *Pd–Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte.* International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(20): p. 12686-12697.
2. **Alcantara, K.S.,** *Pilas de combustible: las piezas de un futuro limpio.* Ciencia, 2011: p. 26-32.
3. **Shen S. Y., Z.T.S., Xu J. B., Li Y. S.,** *Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells.* Journal of Power Sources, 2010. **195**(4): p. 1001-1006.
4. **Jochen Friedl, U.S.,** *Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells.* Electrochimica Acta, 2013.
5. **Pai-Cheng Su, H.-S.C., Tsan-Yao Chen, Chen-Wei Liu, Chih-Hao Lee, Ting-Shang Chan, Kuan-Wen Wang,** *Enhancement of electrochemical properties of Pd/C catalysts toward ethanol oxidation reaction in alkaline solution through Ni and Au alloying.* International Journal of Hydrogen Energy, 2013: p. 1-9.
6. **A. Brouzgou, A.P., P. Tsiakaras,** *PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review.* Journal of Applied Electrochemistry, 2012: p. 119-136.
7. **A. Verma, S.B.,** *Direct alkaline fuel cell for multiple liquid fuels: Anode electrode studies.* Journal of Power Sources, 2007. **174**: p. 180-185.
8. **E. Antolini, E.R.G.,** *Alkaline direct alcohol fuel cells.* Journal of Power Sources, 2010. **195**: p. 3431-3450.
9. **Ma, L., D. Chu, and R. Chen,** *Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media.* International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(15): p. 11185-11194.
10. **S. Sun, Z.J., R.J. Behm,** *Electrooxidation of ethanol on Pt-based and Pd-based catalysts in alkaline electrolyte under fuel cell relevant reaction and transport conditions.* Journal of Power Sources, 2013. **231**: p. 122-133.
11. **Wei Yu-Chen, L.C.-W., Kang Wei-Da, Lai Chien-Ming, Tsai Li-Duan, Wang Kuan-Wen,** *Electro-catalytic activity enhancement of Pd–Ni electrocatalysts for the ethanol electro-oxidation in alkaline medium: The promotional effect of CeO₂ addition.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011. **660**(1): p. 64-70.

12. **Yan Zaoxue, X.J., Jing Junjie, Zhang Mingmei, Wei Wei Yin, Shibin,** *MoO₂ nanocrystals down to 5 nm as Pt electrocatalyst promoter for stable oxygen reduction reaction.* International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(21): p. 15948-15955.
13. **Lim, E.J., H.J. Kim, and W.B. Kim,** *Efficient electrooxidation of methanol and ethanol using MoO_x-decorated Pd catalysts in alkaline media.* Catalysis Communications, 2012. **25**(0): p. 74-77.
14. **Géraldine Merle, M.W., Kitty Nijmeijer.,** *Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review.* Journal of Membrane Science, 2011. **377**: p. 1-35.
15. **L. Ma, H.H., A. Hsu, R. Chen,** *PdRu/C catalysts for ethanol oxidation in anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells.* Journal of Power Sources, 2013.
16. **Varcoe, J.R.,** *Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells 2005,* R. C. T. Slade. p. 42.
17. **C. Ponce de Leon, F.C.W., D. Pletcher, D. J. Browning, and J. B. Lakeman.,** *Fuel cells: problems and solutions.* J. Power Sources, 2006: p. 155-172.
18. **Santasalo-Aarnio, A., Tuomi S., Jalkanen K., Kontturi K., Kallio T.,** *The correlation of electrochemical and fuel cell results for alcohol oxidation in acidic and alkaline media.* Electrochimica Acta, 2013. **87**(0): p. 730-738.
19. **S.Y. Shen, T.S.Z., J.B. Xu,** *Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell.* International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**: p. 12911-12917.
20. **Santasalo, A., Vidal-Iglesias, F. J., Solla-Gullón, J., Berná, A., Kallio, T., Feliu, J. M.,** *Electrooxidation of methanol and 2-propanol mixtures at platinum single crystal electrodes.* Electrochimica Acta, 2009. **54**(26): p. 6576-6583.
21. **Varcoe, J.R., Slade, Robert C. T., Yee, Eric Lam How, Poynton, Simon D., Driscoll, Daniel J.,** *Investigations into the ex situ methanol, ethanol and ethylene glycol permeabilities of alkaline polymer electrolyte membranes.* Journal of Power Sources, 2007. **173**(1): p. 194-199.
22. **Geraldes, A.N.d.S., Dionisio Furtunato Pino, Eddy Segura da Silva, Júlio César Martins de Souza, Rodrigo Fernando Brambilla Hammer, Peter Spinacé, Estevam Vitorio Neto, Almir Oliveira Linardi, Marcelo dos Santos, Mauro Coelho,** *Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation.* Electrochimica Acta, 2013. **111**(0): p. 455-465.

23. **J.R. Varcoe, S.D.P., R.C.T. Slade**, in: **W. Vielstich, H. Yokokawa, H.A. Gasteiger**, *Hand book of Fuel Cells in Chapter 21*, J.W. Sons, Editor 2009: London. p. 322-333.
24. **Christopher G. Arges, V.R., Peter N. Pintauro**, *Anion Exchange Membrane Fuel Cells*. The Electrochemical Society Interface, Summer 2010.
25. **Merle, G., M. Wessling, and K. Nijmeijer**, *Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review*. Journal of Membrane Science, 2011. **377**(1–2): p. 1-35.
26. **Vigier, F.R., Séverine Coutanceau, Christophe Leger, Jean-Michel Lamy, Claude**, *Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell*. Topics in Catalysis, 2006. **40**(1): p. 111-121.
27. **Liang, Z.X.Z., T. S. Xu, J. B. Zhu, L. D.**, *Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(8): p. 2203-2208.
28. **Tremiliosi-Filho, G.G., E. R. Motheo, A. J. Belgsir, E. M. Léger, J. M. Lamy, C.,** *Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998. **444**(1): p. 31-39.
29. **Y. Zhou, Q.W., L. Lin, N Tian, G. Sun**, *Electrochimica Acta*, 2010. **55**: p. 7995-7999.
30. **Shen, S.Y., T.S. Zhao, and Q.X. Wu**, *Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium-based catalysts in an anion-exchange membrane fuel cell environment*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(1): p. 575-582.
31. **Changwei Xu, Z.T., Peikang Shen, San Ping Jiang** *Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄) promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media*. Electrochimica Acta, 2008. **53**: p. 2610-2618.
32. **Ordóñez, L.C.R., P. Sebastian, P. J. Ramírez, J.**, *Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation*. Catalysis Today, 2005. **107–108**(0): p. 46-52.
33. **Fang, X.W., Lianqin Shen, Pei Kang Cui, Guofeng Bianchini, Claudio**, *An in situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(5): p. 1375-1378.
34. **Jiang, L.H., A. Chu, D. Chen, R.**, *Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(1): p. 365-372.
35. **Xu, C. and P.K. Shen**, *Electrochemical oxidation of ethanol on Pt-CeO₂/C catalysts*. Journal of Power Sources, 2005. **142**(1–2): p. 27-29.
36. **Shen, P.K. and C. Xu**, *Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(1): p. 184-188.

37. **Xu, C., P.k. Shen, and Y. Liu**, *Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide*. Journal of Power Sources, 2007. **164**(2): p. 527-531.
38. **Bai, Y.W., Jianjun Xi, Jingyu Wang, Jianshe Zhu, Wentao Chen, Liquan Qiu, Xinping**, *Electrochemical oxidation of ethanol on Pt–ZrO₂/C catalyst*. Electrochemistry Communications, 2005. **7**(11): p. 1087-1090.
39. **Xu, C.S., Pei Kang Ji, Xinhe Zeng, Rong Liu, Yingliang**, *Enhanced activity for ethanol electrooxidation on Pt–MgO/C catalysts*. Electrochemistry Communications, 2005. **7**(12): p. 1305-1308.
40. **Chen, Y., L. Zhuang, and J. Lu**, *Non-Pt Anode Catalysts for Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells*. Chinese Journal of Catalysis, 2007. **28**(10): p. 870-874.
41. **He, Q.C., Wei Mukerjee, Sanjeev Chen, Shaowei Laufek, František**, *Carbon-supported PdM (M=Au and Sn) nanocatalysts for the electrooxidation of ethanol in high pH media*. Journal of Power Sources, 2009. **187**(2): p. 298-304.
42. **Bambagioni, V.B., Claudio Filippi, Jonathan Oberhauser, Werner Marchionni, Andrea Vizza, Francesco Psaro, Rinaldo Sordelli, Laura Foresti, Maria Luisa Innocenti, Massimo**, *Ethanol Oxidation on Electrocatalysts Obtained by Spontaneous Deposition of Palladium onto Nickel-Zinc Materials*. ChemSusChem, 2009. **2**(1): p. 99-112.
43. **Kim, J.W. and S.M. Park**, *Electrochemical Oxidation of Ethanol at Thermally Prepared RuO₂ - Modified Electrodes in Alkaline Media*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(3): p. 1075-1080.
44. **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, 2003. **150**(11): p. E560-E566.
45. **Xu, C.H., Yonghong Rong, Jianhua Jiang, San Ping Liu, Yingliang**, *Ni hollow spheres as catalysts for methanol and ethanol electrooxidation*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(8): p. 2009-2012.
46. **Gray, T.**, *Los elementos* 2011, Mexico: Silver Dolphin. 240.
47. **Changwei Xu, Y.H., Jianhua Rong, San Ping Jiang, Yingliang Liu.**, *Ni hollow spheres as catalysts for methanol and ethanol electrooxidation*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**: p. 2009-2012.
48. **Ram Subbaraman, D.T., Dusan Strmcnik, Kee-Chul Chang, Masanobu Uchimura, Arvydas P. Paulikas, Vojislav Stamenkovic, Nenad M. Markovic**, *Enhancing*

- Hydrogen Evolution Activity in Water Splitting by Tailoring Li⁺-Ni(OH)₂-Pt Interfaces*. Science, 2011. **334**: p. 1256 -1260.
49. **S.Y. Shen, T.S.Z., J.B. Xu**, *Carbon-supported bimetallic PdIr catalysts for ethanol oxidation in alkaline media*. Electrochimica Acta, 2010. **55**: p. 9179-9184.
 50. **Marcelo M. Tusi, N.S.O.P., Sirlane G. da Silva, Estevam V. Spinace, Almir Oliveira Neto.**, *The high activity of PtBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium*. Electrochemistry Communications, 2010. **13**: p. 143-146.
 51. **Jenny E. Hu, Z.L., Bryan W. Eichhorn, Gregory S. Jackson.**, *CO tolerance of nano-architected Pt-Mo anode electrocatalysts for PEM fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012: p. 1-8.
 52. **Caleb A. Ellefson, O.M.-F., Su Ha, M. Grant Norton**, *Synthesis and applications of molybdenum (IV) oxide*. J Mater Sci, 2011. **47**: p. 2057-2071.
 53. **Adams, S.** *Hydrogen Molybdenum Bronzes HxMoO₃*.
 54. **Mendez, H.D.H.**, *Catalizadores Anódicos de Platino – Molibdeno para Celdas de Combustible de Etanol Directo in Energia Renovable*2010, Centro de Investigacion Cientifica de Yucatan: Merida, Yucatan. p. 60.
 55. **A.R. Bonesi, M.S.M., W.E. Triaca, A.M. Castro Luna**, *Modified catalytic materials for ethanol oxidation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**: p. 5999-6004.
 56. **P. Justin, G.R.R.**, *Methanol oxidation on MoO₃ promoted Pt/C electrocatalyst*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**: p. 5875-5884.
 57. **Seung Tae Hong, D.R.P., Seung-Joon Yoo, Jae-Duck Kim and Hyung Sang Park.**, *Characterization of the active phase of NiMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts*. Res. Chem. Intermed, 2006. **32**: p. 857-870.
 58. **Ting-Hao Phan, R.E.S.**, *Polyol synthesis of palladium hydride: bulk powders vs. Nanocrystals*, in *Department of Chemistry*2009, The Pennsylvania State University: Chemical Communications. p. 3026-3028.
 59. **L. Tamasauskaite' -Tamasiunaite, A.B., A. Vaiciukeviciene, A. Selskis, V. Pakstas** *Investigation of nanostructured platinum–nickel supported on the titanium surface as electrocatalysts for alkaline fuel cells*. Journal of Power Sources, 2012. **208**: p. 242-247.
 60. **M. R. Tarasevich, Z.R.K., V. A. Bogdanovskaya, A. V. Kapustin, E. N. Lubnin, and M. A. Osina**, *Oxidation of Methanol and Other Low-Molecular-Weight Alcohols on the RuNi Catalysts in an Alkaline Environment*. Russian Journal of Electrochemistry, 2005. **41**: p. 829-839.

61. **Z.Yuan, X.**, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells, Fundamentals and Applications.*, Springer-Verlag, Editor 2010: London. p. 842.
62. **L. An, Z.H.C., L. Zeng, P. Tan, T.S. Zhao**, *Mathematical modeling of alkaline direct ethanol fuel cells.* International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**: p. 14067-14075.
63. **Skoog D. A., L.J.J.**, *Análisis Instrumental*, M.G. Hill, Editor 1994.
64. **Trasatti, S. and O.A. Petrii**, *Real surface area measurements in electrochemistry.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992. **327**(1–2): p. 353-376.

ANEXO 1. Síntesis de catalizadores NiMo/C

Tabla A1- 1 Relación atómica y peso de los metales empleados en la síntesis de los catalizadores.

Nombre	Relación atómica	Peso (mg)	
		Ni	Mo
Ni/C	1:0	80.95	0
Ni ₃ Mo ₁ /C	3:1	52.38	12.97
Ni ₁ Mo ₃ /C	1:3	13.71	30.56
Ni ₁ Mo ₁ /C	1:1	30.73	22.82
Mo/C	0:1	0	36.70

APÉNDICE 1. Cálculo del tamaño promedio de cristal

Al igual que otros tipos de radiación electromagnética, la interacción del vector eléctrico de los rayos X y los electrones de la materia por la que pasa dan lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados. En un experimento típico, la intensidad del rayo difractado es medida como función de 2θ [63]. La posición de los picos de difracción, así como los espacios atómicos son medidos de forma precisa mediante esta técnica de caracterización, lo que hace a éste el mejor método para calcular el tamaño de partículas mediante la ecuación de Scherrer (ecuación a.1).

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{a.1})$$

En donde λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la anchura corregida a la mitad del pico (radianes) y θ es el ángulo del pico máximo (radianes).

APÉNDICE 2. Determinación del área electroquímicamente activa (AEA)

El cálculo del AEA de electrodos que tienen sólo un metal es relativamente sencillo y está bien descrito para cada metal. En el caso del electrodo de platino el AEA puede ser determinada a través de la adsorción de hidrógeno del electrolito sobre la superficie del Pt [64]. Sin embargo, debemos considerar que a diferencia del Pt, el Pd exhibe una región de adsorción de hidrogeno indefinida y por lo tanto este método no puede ser utilizado con precisión para determinar el área electroquímicamente activa. En su lugar, la región de reducción de PdO_x se utiliza para determinar dicho valor (figura A.1).

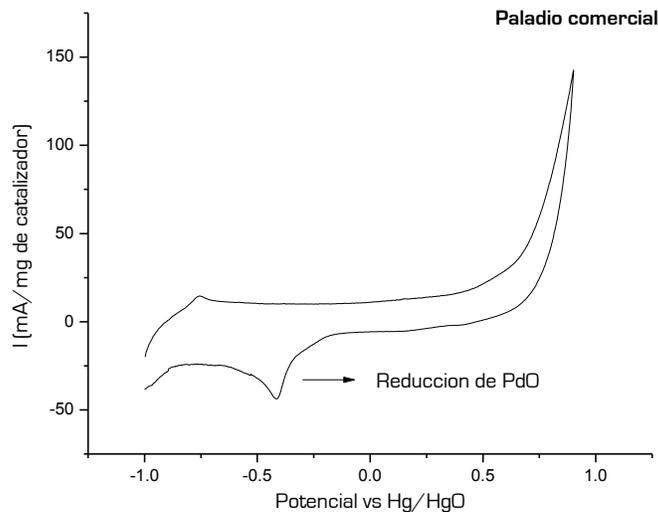
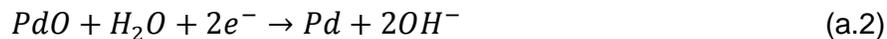


Figura A.1. VC del Pd/C en NaOH 1M a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

La reacción que ocurre en la región de reducción del PdO (-0.4V vs Hg/HgO) está representada por la ecuación:



En este método, se asume que el oxígeno es quimisorbido en la superficie del catalizador antes de empezar la evolución de O₂. Por lo que, mediante la integración de este pico se obtuvo la carga necesaria para la reducción de PdO_x (Q_{PdO}).

$$A = \frac{Q_{PdO}}{Q_{PdO, mono}} \quad (a.3)$$

En donde Q_{PdO, mono} = 405 μC cm⁻² corresponde al valor para la reducción de la monocapa del PdO_x.

APÉNDICE 3. Diagramas de Nyquist

El enfoque fundamental de todos los métodos de impedancia es aplicar una pequeña amplitud de señal con excitación sinusoidal en el sistema bajo investigación y medir su respuesta (corriente, voltaje u otra señal de interés). La impedancia es una cantidad compleja y puede ser representada en planos cartesianos así como en coordenadas polares. En coordenadas cartesianas la impedancia está dada por:

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_i(\omega)$$

Donde Z' es la parte real de la impedancia y Z'' es la parte imaginaria $j = \sqrt{-1}$

La gráfica de la parte real de la impedancia contra la parte imaginaria da una gráfica de Nyquist. La ventaja de la representación de Nyquist es que se puede hacer una interpretación cuantitativa mediante el ajuste de los datos a un circuito eléctrico equivalente. La forma de la curva también es importante al hacer la interpretación cualitativa de los datos [63].