



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
(ENERGÍA) – (ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE)

ESTUDIO DE LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE ETANOL EN Pd-Cu SOPORTADO SOBRE
METALOPORFIRINA PARA APLICACIONES EN UNA CELDA DE BIO-COMBUSTIBLE

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M.I. SHIRLEY IRAZOQUE CASTAÑEDA

TUTOR PRINCIPAL
DR. SERGIO ALBERTO, GAMBOA, SANCHEZ, IER-UNAM
COMITÉ TUTORAL
DRA. ANA KARINA, CUENTAS, GALLEGOS, IER-UNAM
DR. SEBASTIAN, PATHIYAMATTOM, JOSEPH, IER-UNAM
DR. ALBERTO, ALVAREZ, GALLEGOS, CIICAP-UAEM
DR. BERNARDO CAMPILLO ILLANES, FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM

Temixco, Morelos. Junio del 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Pathiyamattom Joseph Sebastian

Secretario: Dra. Cuentas Gallegos Ana Karina

Vocal: Dr. Gamboa Sánchez Sergio Alberto

1^{er.} Suplente: Dr. Álvarez Gallegos Alberto A.

2^{d o.} Suplente: Dr. Campillo Illanes Bernardo Fabián

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES- UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. Gamboa Sánchez Sergio Alberto

FIRMA

DEDICATORIA

A mis padres

Vicenta Castañeda García y Alfonso Irazoque Andaney

A mis hermanos

Allan Irazoque Castañeda
Kimberly Irazoque Castañeda
Madeleine Irazoque Castañeda

A mi hijo, el amor de mi vida

Rodrigo Oliva Irazoque

A mi amor

Rodrigo Oliva González

A mis sobrinas

Eleny Mayreth Irazoque Jaimes y Yanitza Peña Irazoque

Con todo mi amor por motivarme, apoyarme a seguir adelante y no dejarme vencer por los obstáculos que se presentaron a lo largo de esta etapa de mi vida, los amo gracias y gracias a Dios.

Agradecimientos

A mi tutor **Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez** por apoyarme en el proceso del desarrollo de mi investigación de doctorado con sus conocimientos, tiempo y confianza.

A mi comité tutorial **Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos, Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph, Dr. Alberto Álvarez Gallegos, Dr. Bernardo Campillo Illanes**. Por sus conocimientos y consejos durante las diversas sesiones de evaluación durante el proceso del trabajo de investigación.

A la **Dra. Alejandra López Suarez** del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. Por su apoyo en la realización de pruebas experimentales RBS.

A los técnicos de análisis de mis resultados A la **M. en C. María Luisa Ramón García**, por su colaboración en la realización de estudios de rayos X, así como su disposición para orientarme académicamente. Al **Ing. Rogelio Morán Elvira**, por su orientación, paciencia y tiempo brindados durante el estudio de microscopía electrónica de barrido y a **Patricia Eugenia Altuzar Coello** por el apoyo en el análisis por FT-IR

Al **Instituto de Energías Renovables-UNAM** por brindarme las instalaciones y equipos requeridos para la realización de mi trabajo de investigación y propiciar un ambiente muy agradable.

A **CONACYT** por brindarme el apoyo económico y tecnológico en la realización de mis estudios de doctorado con el número (CVU/Becario):425524/263281

A los proyectos DGAPA-PAPIIT IN112217, CONACYT 128545, por el apoyo parcial para la adquisición de reactivos, pago de servicios y la realización de esta tesis.

Índice

Resumen	i
Introducción	ii
Justificación	iii
Objetivos	iii
Hipótesis	iiii
Capítulo 1 Marco teórico	1
1.1 Celdas de combustible de alcohol directo	1
1.2 Celdas de combustible de etanol directo	3
1.2.1 Celdas de combustible de etanol directo en medio ácido	5
1.2.2 Celdas de combustible de etanol directo en medio alcalino	7
Capítulo 2 Antecedentes	9
2.1 Catalizadores bimetalicos usados en celdas de combustible de etanol directo	9
2.1.1 Catalizadores a base de Paladio	10
2.1.2 Catalizadores bimetalicos de Paladio y Cobre	12
2.2 Diferentes métodos de síntesis de catalizadores	13
2.2.1 Método de polirol asistido mediante microondas	17
2.3 Soporte de catalizadores bimetalicos	19

2.3.1 Metaloporfirina como soporte	20
2.4 Caracterización fisicoquímica y estructural de catalizadores	24
2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	24
2.4.2 Difracción de rayos X (XRD)	25
2.4.3 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	28
2.4.4 Ultravioleta visible (UV-vis)	28
2.4.5 Retrodispersión de Rutherford (RBS)	30
2.5 Caracterización electroquímica de catalizadores	32
2.5.1 Voltamperometría cíclica	32
2.6 Ensamble membrana/electrodo en una celda de combustible	35
2.6.1 Componentes del ensamble membrana/electrodo.....	35
Capítulo 3 Desarrollo experimental	38
3.1 Soporte del catalizador Pd-Cu/C	39
3.2 Síntesis de los catalizadores Pd-Cu/C y Pd-Cu/TppCu por el método de poliol asistido mediante microondas	40
3.3 Caracterización electroquímica del sistema catalítico	42
3.3.1 Preparación de la tinta catalítica	42
3.3.2 sistema electroquímico empleado	44
3.4 Condiciones y desarrollo del ensamble membrana/electrodo de la celda de combustible	45

3.4.1 Activación de la membrana anionica Ami7001S	46
3.4.2 Preparación de la tinta catalítica del ensamble	47
3.4.3 Acondicionamiento del difusor para la tinta catalítica	48
3.4.4 Ensamblado electrodo/membrana/electrodo	49
3.5 Combustibles y bio-combustibles utilizados en la celda de combustible de etanol	51
Capítulo 4 Resultados y discusión	52
4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	52
4.1.1 SEM y EDS del catalizador Pd-Cu/C	52
4.1.2 SEM y EDS del catalizador Pd-Cu/TppCu	54
4.2 Difracción de rayos X(XRD) del catalizador Pd-Cu/ C	56
4.3 Ultravioleta visible (UV-vis) del catalizador Pd-Cu/TppCu	57
4.4 Espectroscopia infrarroja FT-IR del catalizador Pd-Cu/TppCu	59
4.5 Retrodispersión de Rutherford (RBS) del catalizador Pd-Cu/TppCu.....	61
4.6 Caracterización electroquímica del catalizador Pd-Cu/C y Pd-Cu/TppCu	64
4.6.1 Voltamperometría cíclica del catalizador Pd-Cu/TppCu.....	65
4.7 Evaluación del ensamble membrana electrodo con el catalizador Pd-Cu/TppCu como ánodo de la celda de combustible	66
4.7.1 Pruebas con diferentes combustibles y bio-combustibles residuales en la celda de etanol.....	77

Conclusiones	84
Aplicación	85
Bibliografía	86

Índice de figuras

Figura 1.- Tipos de celdas de combustible	1
Figura 2.- Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de etanol directo	3
Figura 3.- Diagrama de flujo de las ecuaciones en la celda de combustible de etanol directo	5
Figura 4.- Esqueleto de la porfirina	20
Figura 5.- TPP (trifenil porfirina)	23
Figura 6.- Diagrama del dispositivo experimental para RBS	31
Figura 7.- Diagrama de un voltamperograma cíclico	34
Figura 8.- Esquema de un ensamble membrana-electrodo	35
Figura 9.- Ensamble de los difusores y la membrana con el catalizador	36
Figura 10.- Procedimiento de activación carbón Vulcan XC72	38
Figura 11.- Tratamiento de mezclado para homogenización en baño ultrasónico	39
Figura 12.- Área del electrodo de trabajo cubierto con la película del material catalítico.....	40

Figura 13.- Celda electroquímica del sistema Pd-Cu/TppCu	43
Figura 14.- Sistema montado de la celda electroquímica conectado al potenciostato	44
Figura 15.- Sistema electrónico de control y caracterización auxiliado por un software	45
Figura 16.- Procedimiento para la activación de las membranas AMI7001S	46
Figura 17.- Tela de carbón tratada con teflón	47
Figura 18.- Esquema del ensamble de la celda de combustible de etanol.	48
Figura 19.- Ensamble de la celda de combustible	49
Figura 20.- Morfología del catalizador Pd-Cu/C por poliol	50
Figura 21.- Morfología del catalizador Pd-Cu/TPPCu	52
Figura 22.- Difractograma de rayos X y Patrones de difracción del catalizador Pd- Cu/C	54
Figura 23.-Espectro UV-vis de la trifenilporfirina de cobre (TPPCu)(a) y Pd- Cu/TppCu(b)	56
Figura 24.- Espectro de IR de las metaloporfirinas comercial (TppCu) y Pd- Cu/TPPCu	58
Figura 25.- Análisis de RBS del catalizador Pd-Cu/C	59
Figura 26.- Análisis de RBS del catalizador Pd-Cu/TPPCu	61
Figura 27.- Voltamperograma cíclico del catalizador Pd-Cu/C	62
Figura 28.- Voltamperograma cíclico del catalizador Pd-Cu/TppCu	64

Figura 29.- Diagrama I-V de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pt/C cátodo se utilizó 50µL de etanol 1M en KOH 1M como combustible	65
Figura 30.- Diagrama I-P de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pt/C cátodo	67
Figura 31.- Diagrama I-V de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pt-Ru/C cátodo	68
Figura 32.- <i>Diagrama I-P de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pt-Ru/C cátodo</i>	69
Figura 33.- Diagrama I-V de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pd-Cu/C cátodo	70
Figura 34.- Diagrama I-P de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pd-Cu/C cátodo	71
Figura 35.- Diagrama I-V de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pd- Cu/Al ₂ O ₃ C	72
Figura 36.- <i>Diagrama I-P de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pd- Cu/Al₂O₃C</i>	73
Figura 37.- <i>Diagrama I-V de la celda del catalizador PdCu/TppCu como ánodo y cátodo</i>	74
Figura 38.- Diagrama I-P del catalizador PdCu/TppCu ánodo y cátodo	75
Figura 39.- Diagrama I-P I-V con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pd-Cu/C.	76
Figura 40.- Diagrama I-P I-V de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pd- Cu/C en el cátodo con residuos del destilado del agave (colas)	77

Figura 41.- Diagrama I-V de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo Pd-Cu/C cátodo con residuo del destilado de agave (cabezas) como combustible	78
Figura 42.- Diagrama I-P de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo Pd-Cu/C cátodo con residuo del destilado de agave (cabezas) como combustible	79
Figura 43.- Diagrama I-V de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo Pd-Cu/C cátodo con alcohol proveniente de a fermentación de maíz como combustible	81

Índice de tablas

Tabla 1.- Densidades energéticas de diferentes combustibles	2
Tabla 2.- Resumen de las muestras obtenidas por el método de síntesis polioliol ...	41
Tabla 3.- Catalizadores probados en la celda de etanol	50
Tabla 4.- Combustibles y bio-combustibles de etanol	51
Tabla 5.- Compuestos y sus porcentajes del análisis de EDS	53
Tabla 6.- Elementos y su composición	55
Tabla 7.- Datos del IR para ambos compuestos y su respectivo valor de onda	60
Tabla 8.- Ensamblajes con diferentes catalizadores en el cátodo	66

Resumen

En este trabajo de investigación se presenta la obtención de materiales bimetalicos en forma de nanopartículas de Pd-Cu. Soportados sobre carbón Vulcan activado, así como también en metaloporfirina sintética ((5,10,15,20-Tetrafenil21*H*,23*H*-porfirina de cobre (II))(TppCu). Sintetizados por el método de poliol asistido mediante microondas. Fueron caracterizados por sus propiedades fisicoquímicas y estructurales con Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopía de dispersión de energía (EDS), Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) y Rayos γ -X, los cuales mostraron la formación de la aleación de Pd-Cu/C y la formación del Pd-Cu/TppCu con una estructura cubica cristalina. En los espectros de V-630 UV-Vis y Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) realizados al catalizador Pd-Cu/TppCu muestra una deformación en el pico 3000 cm^{-1} de longitud de onda al formar el enlace N-H con el Pd del catalizador. En la caracterización electroquímica realizada por la técnica de Voltamperometría cíclica (VC) para el catalizador bimetalico en solución 1M de KOH y 1M de etanol, muestra una excelente actividad para la electro-oxidación del etanol en medio alcalino ya que es muy estable hasta 200 ciclos con un potencial de -0.24 V vs ECS sin sufrir envenenamiento en el catalizador por CO. En la caracterización de la celda de combustible ensamblada a temperatura ambiente se obtiene un voltaje de 1.04 V a una densidad de corriente de 1.59 mA cm^{-2} , no se generaron sub-productos.

Objetivo general:

Determinar las propiedades catalíticas del sistema híbrido Pd-Cu/metaloporfirina para llevar a cabo selectivamente el proceso de electro-oxidación de etanol y bio-etanol en el ánodo de una celda de bio-combustible.

Objetivos particulares:

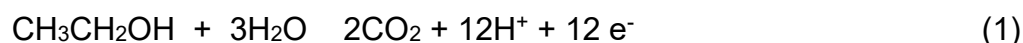
- Sintetizar catalizadores con propiedades nanoestructuradas basados en Pd-Cu soportado en metaloporfirina y carbón activado mediante el método poliol asistida mediante microondas.
- Caracterizar los catalizadores soportados por sus propiedades físicas y químicas.
- Caracterizar los catalizadores desarrollados para llevar a cabo selectivamente el proceso de electro-oxidación de etanol y bio-etanol como ocurre en el ánodo de una celda de bio-combustible.
- Evaluar el ensamble membrana-electrodo del catalizador Pd-Cu/TppCu y compararlo con el catalizador de Pd-Cu/C anódico en la oxidación de etanol y bio-etanol (residuos de agave y maíz)

Hipótesis

La actividad catalítica de un material bimetálico basado en Pd, así como la tolerancia a la contaminación por CO, originado de la electro-oxidación de etanol en medio alcalino, se ven beneficiados cuando se utiliza un soporte organometálico, como en este caso es la metaloporfirina de cobre, en lugar del carbón Vulcan.

Introducción

Una solución para resolver el problema energético y medioambiental, es utilizar celdas de combustible como fuente para obtener energía limpia sustentable. El desarrollo de celdas de combustible de etanol directo (CCED) ha atraído mucha atención para sustituir a las celdas de combustible de metanol directo (CCMD), que son más estudiadas entre celdas de combustible líquido directo [1,2]. El etanol es menos tóxico cuando está totalmente oxidado, podría producir 12 electrones por cada mol de etanol, ecuación (1).



Además de estas ventajas, se puede obtener la producción de etanol a partir de biomasa o de residuos agrícolas [3]. El desarrollo de catalizadores anódicos con alta actividad, así como la búsqueda de materiales de soporte que faciliten la dispersión del material activo, aumentando así el área superficial catalítica, son los aspectos más importantes para la obtención de una celda de combustible de alta eficiencia. En años recientes, catalizador de Pd ha mostrado un gran potencial y alta eficiencia en las CCED, debido a sus propiedades únicas como alta actividad catalítica, mayor estabilidad, y 50 veces más abundante que el Pt en la naturaleza [4]. también se ha reportado que la actividad electrocatalítica de Pd hacia la reacción de oxidación del etanol (ROE) en medio alcalino es mayor y más estable que el de Pt [5-7]. Sin embargo, la actividad del Pd para la oxidación del etanol debe ser mejorada por la adición de nuevos catalizadores que pueden mejorar las cinéticas de oxidación y reducir el envenenamiento del electrodo por especies

intermedias, la combinación de metales en transición presentan alta actividad y tolerancia al envenenamiento en la oxidación de etanol en medio alcalino, catalizadores no-metales nobles, como el Ru, Sn, Ag, Au, Co, Ni, Fe, y Cu, y debido a actividad catalítica y estabilidad en comparación con sus correspondientes monometálicos. El Cu, completa la banda d del paladio y está considerado como uno de los catalizadores de mayor conductividad eléctrica, térmica y una alta actividad catalítica en la oxidación del etanol [8-10]. Otra forma de mejorar la actividad de los metales nobles como nanocatalizadores es cargar sobre la superficie de un material de soporte adecuado, los materiales de apoyo desempeñan un papel importante para evitar la agregación y para mejorar el rendimiento de electrocatalizadores en la oxidación de alcoholes en celdas de combustible, la conductividad eléctrica, alta estabilidad química y gran superficie [11]. El carbón es el material más estudiado como soporte de catalizadores además de tener una gran área superficial y estabilidad en medio ácido y alcalino, sin embargo con los catalizadores a base de Pt genera subproductos y envenena fácilmente al catalizador con CO, se propone el estudio de las metaloporfirinas que son compuestos organometálicos presentes en la naturaleza como soporte [12-14].

En este trabajo se sintetizó el catalizador particulado de Pd-Cu/TPPCu por el método de poliol asistido por microondas y la comparación con el catalizador Pd-Cu/C, los resultados se analizaron en base a sus características estructurales utilizando técnicas de estudio de espectroscopia, microscopia y el análisis de oxidación del catalizador por medio de la técnica de voltamperometría cíclica,

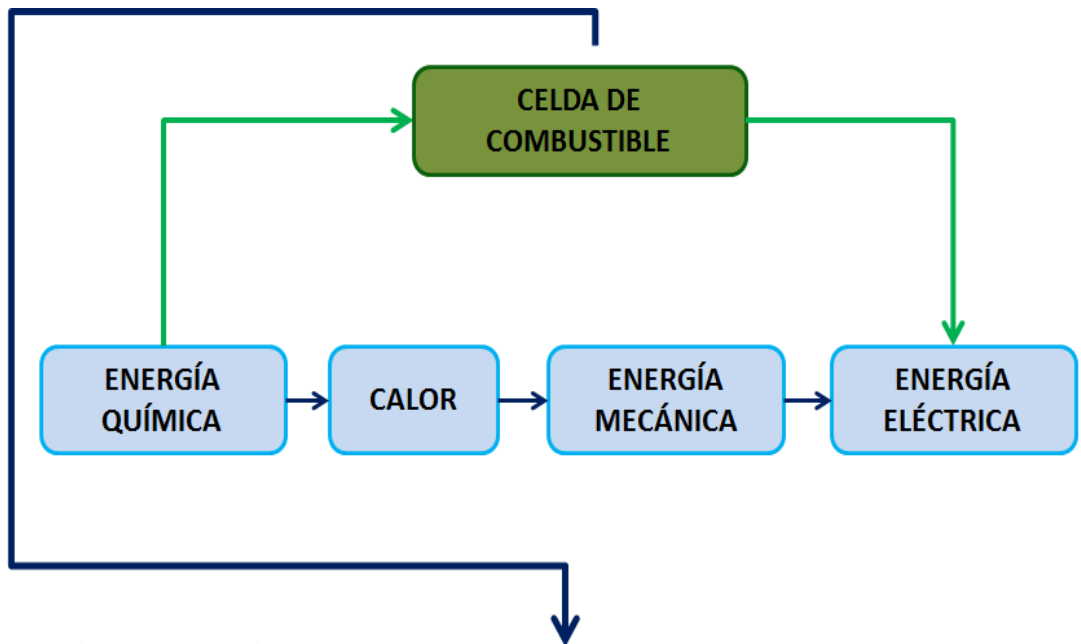
logrando alcanzar 200 ciclos de oxidación de etanol en medio alcalino. Las pruebas I-V mostraron un voltaje de 1.2 V.

CAPITULO 1

Marco teórico

1.1 Celdas de combustible de alcohol directo

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que continuamente convierte la energía química de un combustible (y un oxidante) directamente en energía eléctrica. Existen diferentes tipos de celdas de combustible, varían respecto a su electrolito, temperatura de operación y el combustible [15]. Como se muestra en el siguiente esquema de la Figura 1.



Parámetro	Tipos de celda					
	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	DMFC
Electrolito	Membrana Sólida	Dilución líquida de KOH	Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	Carbonatos de litio y potasio (Li ₂ AlO ₂)	Óxidos sólidos (Y ₂ O ₃ , ZrO ₂)	Membrana sólida polimérica
Temperatura de operación (° C)	50-100	50-200	200	650	800-1000	60 -200
Combustible	H ₂ puro	H ₂ puro	H ₂ puro	H ₂ puro	H ₂ puro	CH ₃ OH

Figura 1.- Tipos de celdas de combustible

El uso de alcoholes es una alternativa para el uso de hidrógeno en celdas de combustible. Los alcoholes, como el etanol y el metanol, posean altas densidades de energía (tabla 1) y son líquidos muy estables que pueden ser fácilmente transportadas y almacenadas además pueden ser obtenidos fácilmente a partir de biomasa renovable [16-18].

Tabla1.- Densidades energéticas de diferentes combustibles

Alcohol	Densidad energética (kWhkg⁻¹)
Metanol	6
Etanol	8.6
2-Propanol	8.58
Otros combustibles	
Hidrocarburos	10
Gasolina	11

Las celdas de combustible de alcohol directo (CCAD) son propuestas actuales para aplicación en dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos debido a su alta densidad de potencia y bajas emisiones contaminantes. Los catalizadores a base de Pt son muy activos y particularmente estables en medio ácido, que lo hacen atractivo para su uso como catalizadores para el ánodo donde ocurre la electro-oxidación en la celda de combustible. Sin embargo, estos catalizadores de Pt son fácilmente envenenados por productos intermedios, tales como el CO, en la oxidación del alcohol [19,20].

1.2 Celda de combustible de etanol directo (CCED)

Las celdas de combustible de etanol directo (CCED) han atraído gran atención recientemente debido a la búsqueda de alternativas de recursos energéticos [21].

En la Figura 2, se muestra el principio de operación de la CCED, en donde una mezcla de etanol/agua se circula a través del compartimiento anódico, mientras que un flujo de aire (Oxígeno) se pasa a través del compartimiento catódico.

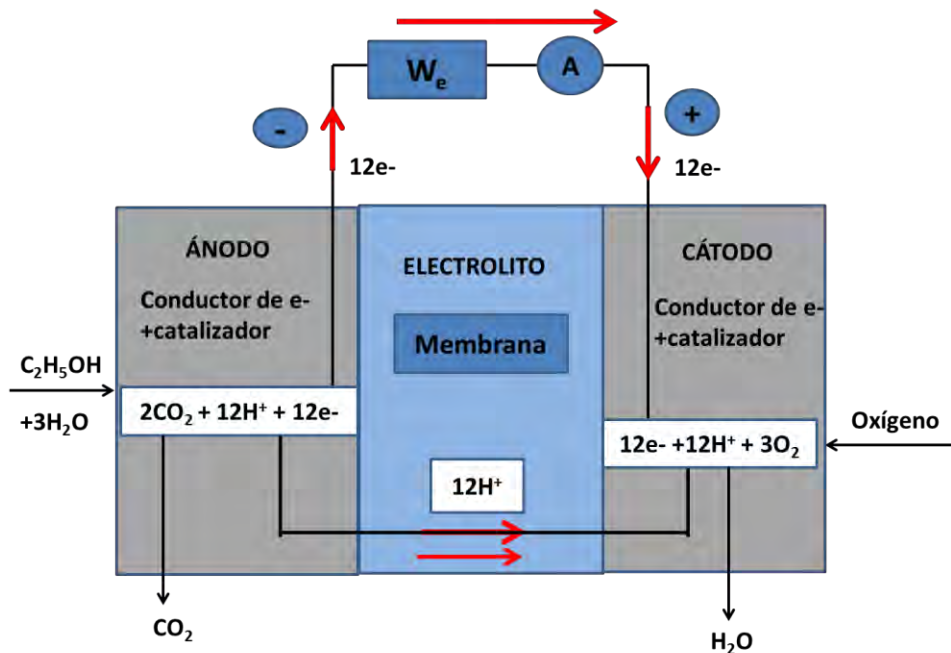


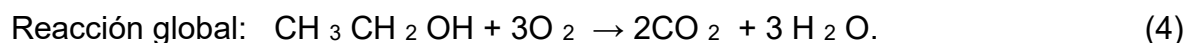
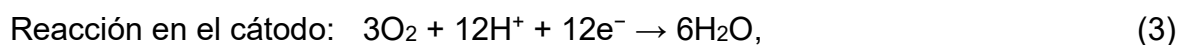
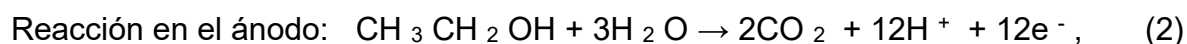
Figura 2.- Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de etanol directo

Para alcanzar eficiencias energéticas altas en la operación de una celda de combustible, se requiere que el etanol se oxide, generando dióxido de carbono y liberando la máxima cantidad de electrones por mol de etanol [22,23].

CAPÍTULO 1: Marco teórico

El etanol se considera un combustible renovable, porque puede ser fácilmente producido utilizando materias primas de biomasa o productos agrícolas. El etanol parece ser un combustible prometedor porque no es tóxico y tiene una alta densidad de energía de 8030 Whkg^{-1} [24,25].

La electro-oxidación de etanol de las celdas de combustible de etanol directo se producen los electrones, por lo tanto conducen la electricidad en un circuito completo [26,27]. Todas las reacciones se producen dentro de la celda constituida por el ánodo, cátodo y membrana o electrolito, los electrones que se producen en la reacción se mueven desde el ánodo (ecuación 2) al cátodo (ecuación 3), completando la reacción (4), tal y como se expresa en la Figura 3. Se muestra un diagrama de flujo de la reacción para las CCED básicamente las reacciones que se producen en estas celdas son las siguientes:



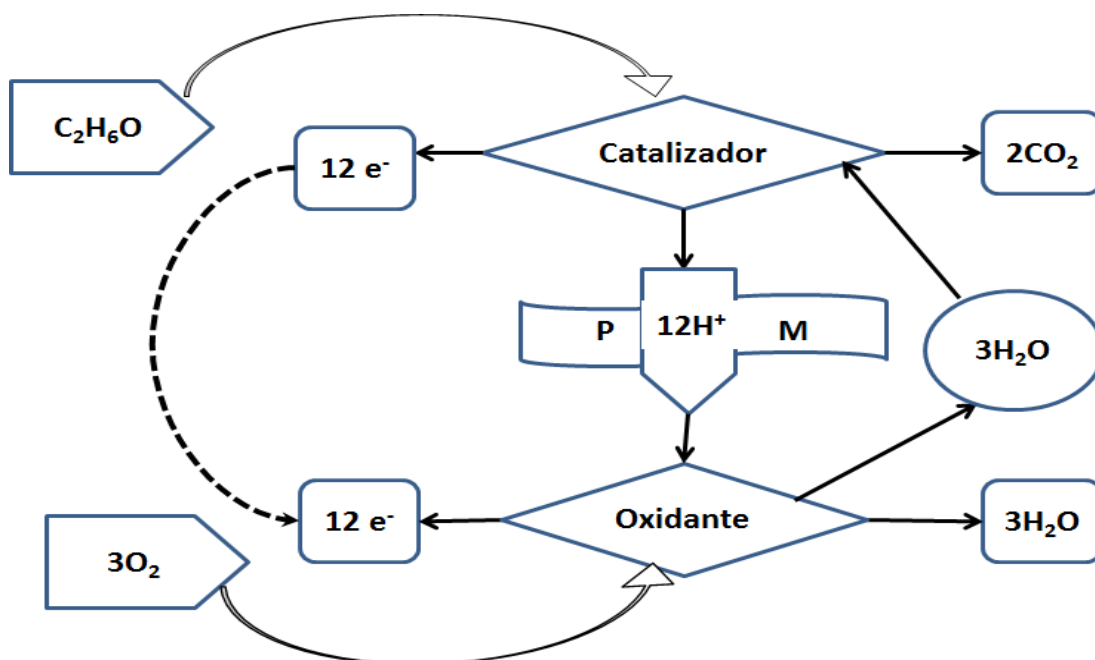


Figura 3.- Diagrama de flujo de las ecuaciones en la celda de combustible de etanol directo.

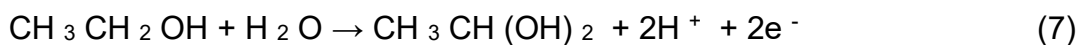
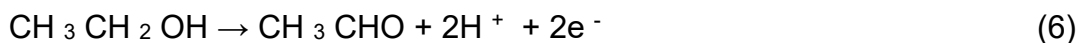
1.2.1 Celdas de combustible de etanol directo en medio ácido

Se sabe que en la reacción de oxidación de etanol sigue un mecanismo de múltiples pasos con un número de reacciones intermedias adsorbidas y posible formación de subproductos que disminuyen el rendimiento de los electrones y conducen a las sustancias no deseadas [28-30]. Para dilucidar el mecanismo exacto de la oxidación de etanol en medio ácido fue investigado por medio de diferentes técnicas electroquímicas: Espectroscopia electroquímica diferencial de masas (DEMS), Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y más recientemente espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado líquido (RMN) [31-33].

La ecuación (5) da la reacción principal de cómo se extrae la energía eléctrica almacenada en etanol proporcionando 12 electrones:



Con el fin de lograr una alta actividad para la oxidación de etanol los enlaces C-C y C-H necesitan ser disociados [34]. De lo contrario, se llevan a cabo las oxidaciones parciales dados en las ecuaciones (6) y (8):



Las oxidaciones a acetaldehído (AAL) que se describen en la ecuación (6) y el etano-1,1-diol (ED), que se muestra en la ecuación (7), se liberan dos electrones. El ácido acético (AA) se forma a partir de etanol con agua en virtud de intercambio de cuatro electrones con un electrodo (ecuación (8)). La formación de cualquiera de estos subproductos como resultados no deseados provoca una disminución significativa de la densidad energética 8000 kWhg^{-1} [35].

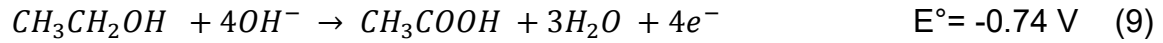
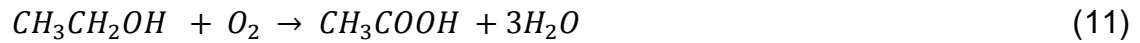
1.2.2 Celdas de combustible de etanol en medio alcalino

Las celdas de combustible de alcohol directo (CCAD) que operan en medio alcalino son una tecnología emergente que empiecen a recibir atención de investigación como fuentes alternativas de energía eléctrica debido a los enormes avances en el desarrollo de electrolitos sólidos de intercambio de aniones [36,37]

Las celdas de combustible de alcohol directo alcalinas tienen ventajas potenciales, en comparación con las celdas de combustible de alcohol ácido las cuales se mencionan a continuación:

- Utilizar catalizadores con bajas cargas, bajo costo y así seleccionar una amplia gama de catalizadores, por ejemplo, metales no preciosos.
- Reducir el consumo de alcohol, porque el cruce de iones OH^- desde el cátodo al ánodo a través de la membrana es opuesto al sentido de electroarrastre osmótico.
- Uso de membranas delgadas, mejorando los rendimientos de las celdas de combustible.

En el ánodo de la CCED, el etanol se oxida, mientras que en el cátodo, el oxígeno es reducido comparable al tratamiento convencional H_2/O_2 de células de combustible. Las reacciones de un electrodo CCED en medio alcalino se muestran en ecuaciones 9-11.

Ánodo:**Cátodo:****General:**

En las CCED se ha investigado, nuevos catalizadores en el ánodo, desde oxidación del etanol es más compleja que la reacción de reducción de oxígeno (ORR) [38].

CAPÍTULO 2

Antecedentes

2.1 Catalizadores bimetálicos utilizados en celdas de combustible de etanol directo

Para llegar a la conversión total del etanol a CO_2 es necesario el rompimiento del enlace C-C y la formación de C-O del fragmento del grupo metilo, la eficiencia de la activación del enlace C-C en la oxidación de etanol es la clave para hacer que la reacción tenga aplicación en las celdas de combustible [39]. Se requieren catalizadores que sean capaces de romper este enlace y además no sean susceptibles a la adsorción de CO, sean utilizado distintos metales para reducir la cantidad de Pt utilizado, evitar el posicionamiento de moléculas intermediarias o de CO, aumentar la eficiencia, mejorar los costos de comercialización [40]. Entre los principales catalizadores bimetálicos utilizados en celdas de combustible de etanol directo en medio ácido se encuentran Pt-Ru/C, Pt-Sn/C, Pt-Mo/C, Pt-Rh/C [41-43]. Por lo tanto, es urgente desarrollar electrocatalizadores de bajo costo y con una mejor cinética de oxidación hacia EOR. Recientemente, el desarrollo de CCED atrae cada vez más atención a la electrocatálisis en medios alcalinos, ya que no tienen cationes metálicos móviles, por lo tanto, el problema con la precipitación de carbonato y deterioro de electrolitos se reducirá [44-46].

En medios alcalinos, los problemas de corrosión del electrodo y de las membranas están potencialmente disminuidos [47] y la cinética de EOR se puede mejorar significativamente debido al aumento del transporte de iones y de

transferencia de carga [48] . Por lo tanto, una ventaja importante de las celdas en medio de alcalino es la viabilidad de la utilización de bajo costo catalizadores de Pt-libres en los electrodos, lo que acelerará la probabilidad comercialización de las celdas de combustible de etanol directo alcalinas (CCEDA).

2.1.1 Catalizadores a base de Pd en celdas de combustible de etanol en medio alcalino

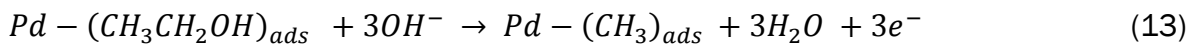
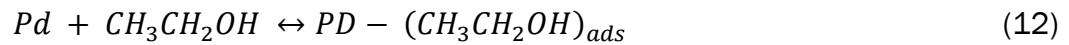
En investigaciones con celdas de combustible un problema importante es la comercialización; el alto precio de los catalizadores, especialmente de platino. Aparte del precio, el platino también tiene baja reactividad en etanol, en comparación con el éxito que ha tenido para el metanol, como combustible en estudios de celdas.

El Pd se considera que es una alternativa prometedora a Pt porque catalizador de Pd presenta una mayor actividad electrocatalítica y mejor estabilidad para el etanol electro-oxidación en medios alcalinos [49,51]. Además, Pd es mucho más abundante sobre la tierra y por lo tanto el costo del catalizador se puede reducir significativamente [52] . Sin embargo, todavía hay muchas dificultades necesarias para superar en etanol electro-oxidación. Por ejemplo, la oxidación completa de etanol para CO_2 implica la transferencia de 12 electrones y la escisión del enlace C-C, lo cual es complicado y requiere alta energía de activación. Mientras tanto, algunos intermedios fuertemente adsorbidos generados a partir de la disociación de moléculas de etanol pueden envenenar fácilmente el catalizador y reducir la eficiencia catalítica [53] . Por lo tanto, se necesita que tanto la actividad catalítica como la estabilidad de catalizador de Pd para el EOR en solución alcalina debe ser mejorado.

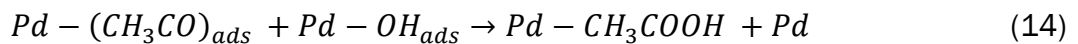
El catalizador de Pd muestra mayor actividad catalítica, selectividad y estabilidad catalítica en las reacciones de electro-oxidación de etanol en solución alcalina, también demostraron que la incorporación de un óxido, disminuye la capacidad de envenenamiento por CO [54-56].

La modificación de la superficie de Pd agregando otros metales es eficaz en para las propiedades catalíticas y la tolerancia al veneno del catalizador [57]. El mecanismo de oxidación de etanol sobre Pd estudiado mediante Voltamperometría cíclica, sugiere el paso determinante de la velocidad de remoción del acilo adsorbido por el hidroxilo, mientras la adsorción disociada de etanol procede rápidamente [58].

Basada en la discusión final del producto las sucesivas ecuaciones de la reacción son expresadas de la siguiente manera por las ecuaciones 12 y 13:



El desprendimiento de las reacciones adsorbidas y liberando el acetato como producto principal puede ser expresado en la ecuación 14 y 15 de la siguiente manera:



También debe existir un balance en las concentraciones de etanol y OH⁻ para obtener una alta actividad de oxidación.

Recientemente la aleación de metales nobles o con otros metales menos costosos se utiliza para mejorar la actividad catalítica y la reducción de costos, Pd-M (el M puede ser Cu, Ni, Ag, Au, etc). La banda del orbital d del centro de Pd es modificada con una aleación metálica, que es la responsable de que mejore la actividad catalítica hacia ORR. El Cu reduce la aleación vinculante entre el Pd-O haciendo que aumente la energía del Pd con la formación del Cu-O y aumentando las propiedades catalíticas para la reacción de óxido-reducción con el catalizador bimetalico Pd-Cu [59].

2.1.2 Catalizadores de Pd-Cu en celdas de combustible de etanol en medio alcalino

Se han reportado varios estudios sobre las aplicaciones del catalizador Pd-Cu/C como electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno [60]. Sin embargo la caracterización estructural y superficial depende de alternancia de la ecuación de óxido reducción en una solución alcalina.

El Cu mejora el rendimiento catalítico del Pd mejorando la aleación Pd-Cu para evitar que el enlace CO sea más débil y difícil de adherirse a la superficie del catalizador [61].

Un reciente estudio teórico sobre la actividad catalítica de aleación del catalizador PdCu en la reacción de óxido-reducción, indicó que el Cu puede bajar el enlace vinculante Pd-O y la energía del Pd aumentaría en términos de transferencia de carga, trasladando del Cu al Pd cambiando su centro de banda de orbital d ,

teóricamente está calculado que la mejor relación del catalizador bimetalico Pd-Cu para mejorar la actividad en la reacción de oxidación de etanol es de 1:1 [63-65].

Desarrollar un método simple para sintetizar nanopartículas de Pd-Cu uniformes con estructura de poro bien definida, es de gran importancia para la oxidación de etanol. Particularmente, teniendo las nanopartículas bien definidas con grandes cantidades de sitios activos accesibles y utilizando un soporte poroso y que sea conductivo [66].

2.2 Diferentes métodos de síntesis de catalizadores bimetalicos

Existen diferentes métodos de síntesis para catalizadores a partir de compuestos en transición principalmente métodos químicos tales como, la reducción fotoquímica, la síntesis solvotermal, el método sol-gel la irradiación con microondas y el método coloidal. A continuación se describe brevemente cada método.

Reducción fotoquímica

La síntesis de nanopartículas metálicas modificando el sistema químico por medio de altas energías se asocia con la generación de reductores fuertes altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas. La síntesis fotoquímica está caracterizada por energías por debajo de 60 eV, debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos, producen nanopartículas de alta pureza. Además, la reducción fotoquímica permite producir nanomateriales en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas [67].

La reducción fotoquímica en solución se emplea frecuentemente para sinterizar partículas de metales nobles. Estas partículas se obtienen a partir de las correspondientes sales en agua, alcohol o solventes orgánicos. En estos medios, bajo la acción de la luz, se hace presente la formación de especies activas [68].

Síntesis solvotermal:

Se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotermal”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal [69].

Método sol-gel:

El método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel. En general, los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello que la hidrólisis para la formación del gel es llevada a cabo usando alcoholes como un solvente común para los diferentes líquidos inmiscibles. Un gel polimérico

es una red macromolecular infinita, la cual está hinchada por solvente. El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta. La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce como xerogel. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final [70].

Irradiación con microondas:

La técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones. Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica y la energía se pierde debido a la resistencia eléctrica del material. En los últimos años, el proceso de calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales a escala nanométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo, que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud. Por otra parte, el calentamiento por microondas de las muestras líquidas permite la disminución de las fluctuaciones de temperatura en el medio de

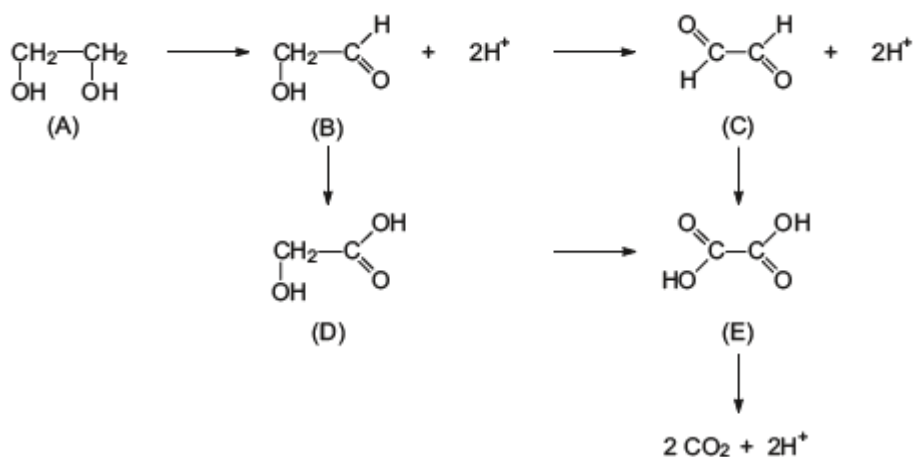
reacción, proporcionando, así, un entorno más homogéneo para la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas [71].

Método coloidal:

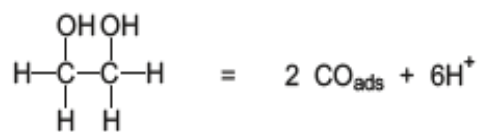
Los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeño como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación, si son lo suficientemente pequeños para ser coloides, entonces su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida. Este rango de tamaño de partículas en una solución coloidal suele oscilar en el rango de nanómetros, por ello el método coloidal es un método eficiente de producción de nanopartículas [72]. Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante, así como la naturaleza del medio dispersante.

2.2.1 Método de síntesis de polirol asistida mediante microondas

Del método coloidal se deriva el método polirol, en donde un compuesto metálico inorgánico o sal es dispersado en un líquido polirol. Principalmente se usa etilenglicol como agente reductor y solvente. La oxidación del etilenglicol se obtiene por dos vías mostradas en la ecuación 16 y la ecuación 17:



(16)



(17)

La suspensión es agitada y calentada, hasta la completa reducción del compuesto. Las partículas obtenidas son monodispersas, no aglomeradas, éste puede ser asistido por microondas, el calentamiento es mediante irradiación como fuente de calor y potencia, la energía de microondas se disipa directamente sobre la muestra calentada, por lo tanto el interior del objeto puede calentarse sin

mediación de calefacción conductiva y generalmente las temperaturas en el interior del objeto suelen ser superiores a las de la superficie. Por esto el calentamiento con microondas es una calefacción volumétrica ya que se calienta el volumen del material y no la superficie [73-75].

Las técnicas convencionales de calentamiento, están siendo sustituidas por el uso de irradiación por microondas. Mostrando grandes ventajas frente a los métodos tradicionales como son:

- Aumento de la velocidad de síntesis: debido a la elevada temperatura, los tiempos de reacción suelen reducirse drásticamente.
- Incremento del rendimiento: en general los tiempos cortos de reacción y la optimización de la temperatura minimiza que ocurran otras reacciones no deseadas.
- Mayor pureza en los productos: las reacciones son más limpias debido a la disminución de la formación de subproductos de esta manera se reducen los procesos de purificación
- Mayor reproducibilidad: el campo homogéneo del microondas y el control exacto de temperaturas.
- Amplio intervalo de condiciones de reacción difíciles de conseguir en condiciones convencionales.

Los reactores modernos permiten la combinación de un calentamiento rápido en condiciones de recipiente sellado y monitoreo en línea de los parámetros de reacción [76].

2.3 Soportes de catalizadores bimetálicos

Los catalizadores usados en celdas de combustible se depositan en la superficie de otro material que se le conoce como soporte. El soporte ayuda a dispersar las partículas del catalizador y en las celdas de combustible sirve como conductor eléctrico entre los sitios de reacción del catalizador y los colectores de corriente [77].

Uno de los soportes más utilizados para los catalizadores en celdas de combustible es el carbón. El carbón es un material con gran área superficial lo que aumenta los sitios disponibles para las reacciones, es químicamente estable en medios ácidos y básicos [78]. Con la finalidad de que las nanopartículas nanométricas metálicas logren una mejor dispersión se han estudiado nuevas estrategias relacionadas al soporte del catalizador debido a que los catalizadores soportados logran mayor actividad y estabilidad. El carbón como soporte tiene una fuerte influencia sobre el catalizador metálico, tal como el tamaño de partícula, morfología, distribución de tamaño, estabilidad y dispersión [79]. Existen 3 tipos principales de carbón, el carbón nanoestructurado o también conocido como nanotubo de carbón, otro tipo es el carbón mesoporoso que proporciona gran área superficial para la dispersión de las partículas metálicas, sin embargo implica que el contenido de las partículas metálicas sea alto y promueva la formación de cúmulos, además si el tamaño de poro es mayor a 50 nm, la resistencia del material incrementa [80].

Carbón activado

El carbón negro más común es el carbón Vulcan XC-72 con un área superficial del orden de $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ya que permite gran dispersión de las nanopartículas catalíticas.

Por otra parte debido a la naturaleza química del carbón puede afectar el rendimiento del catalizador en la celda de combustible, como el transporte de masa y la conductividad eléctrica del catalizador, área electroquímicamente activa y estabilidad de las nanopartículas metálicas durante la operación. Por tal motivo, la optimización del soporte es esencial en una celda de combustible de etanol directo [81].

2.3.1 Metaloporfirinas como soporte

Debido al problema de la migración de las moléculas de etanol del ánodo al cátodo que se presenta en una celda de combustible, al emplear un combustible líquido como el etanol se hace notorio la necesidad de buscar un material capaz de disminuir la permeabilidad de la membrana, pero que no afecte la actividad catalítica de los catalizadores empleados. Además de contar con una gran área superficial y que sea un buen conductor eléctrico. Para lo cual se propone el estudio de las metaloporfirinas [82]. Las metaloporfirinas con compuestos abundantes y coloridos en la naturaleza. El esqueleto de las porfirinas consiste en 4 anillos de pirrol enlazados por cuatro puentes metino dando como resultado un macrociclo (Figura 4).

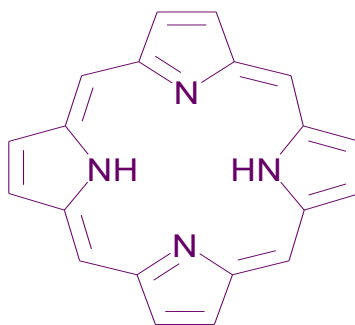


Figura 4.- Esqueleto de la porfirina

Las porfirinas tienen 11 dobles enlaces con lo que resulta un macrociclo altamente conjugado y aunque solamente 9 dobles enlaces están involucrados en la deslocalización, es un sistema aromático de 18 electrones, cumpliendo la regla de Huckel. Estas moléculas tienen varias formas de resonancia, por lo mismo, la deslocalización se extiende a toda la molécula. Uno o dos de los dobles enlaces pueden ser saturados sin afectar la aromaticidad, como es en el caso de las clorinas y bacterioclorinas, macrociclos presentes en los procesos fotosintéticos [83-85].

Varias propiedades de las porfirinas vienen de su carácter aromático, sus fuertes colores se derivan de una fuerte banda de absorción presente en el espectro visible, esta banda es la que se conoce como banda Soret. El esqueleto molecular de las porfirinas presentan una sustancial planaridad: los cuatro átomos de nitrógeno presentes en el centro del macrociclo representan un sistema quelatante y la mayoría de los metales de la tabla periódica han sido coordinados a una porfirina [86].

Estos complejos metálicos son de fundamental importancia para las funciones de las porfirinas, los metales coordinados a los macrociclos relacionados a los

sistemas naturales son Vanadio, Manganeso, Fierro, Cobalto, Níquel, Cobre y zinc.

Los cuatro átomos de nitrógeno de la porfirina definen un plano equatorial, el metal coordinativamente insaturado, puede unir uno o dos ligantes adicionales en las posiciones axiales.

Las porfirinas son moléculas abundantes en la naturaleza y ellas juegan un papel importante en un gran número de diferentes procesos naturales, como son los procesos de transferencia de electrones y energía en la fotosíntesis y transferencia de electrones en la cadena respiratoria, así también en sistemas modelo para a conversión de energía solar [87].

La estructura de la porfirina con la posibilidad de coordinarse con un metal y otros sustituyentes ofrece una buena posibilidad para cambiar las propiedades tales como solubilidad, potenciales redox, energías del estado excitado y tiempos de vida media.

Las porfirinas pueden ser sujetas a varias sustituciones sobre el macrociclo, introduciendo varios puentes enlazados a aceptores o donadores de electrones sin afectar severamente las propiedades fotofísicas o fotoquímicas. Además, las porfirinas pueden coordinar un número de diferentes metales entre los cuatro nitrógenos centrales para formar las metaloporfirinas. Dependiendo de del metal coordinado, nuevas propiedades pueden ser introducidas; los potenciales redox y las energías del estado excitado y tiempos de vida media pueden ser cambiados y los ligantes pueden ser enlazados axialmente [88-91].

La diferencia de energía entre el estado basal y el estado excitado singulete más bajo es para una porfirina alrededor de 2 eV mientras que el estado singulete más alto es cercano a los 3 eV que el estado basal.

La absorción de luz en la región del visible es fuerte, haciendo a las porfirinas buenos candidatos para recolectar energía solar.

La inserción de metales en las porfirinas ocurre con facilidad variable; los iones metálicos Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , comúnmente son coordinados de manera sencilla usando el acetato metálico correspondiente en reflujo de metanol. La coordinación con un ion metálico, ocurre por la pérdida de los dos protones unidos a los átomos de nitrógeno de los anillos de pirrol y la especie ligante es un dianión [92]. La tetrafenilporfirina (TPP) (Figura 5) es la porfirina sintética de más fácil preparación y con más estudios acerca de su estructura y sus propiedades físicas y químicas [93].

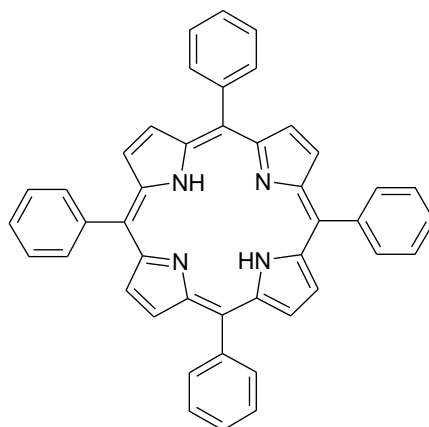


Figura 5.- TPP (trifenil porfirina)

En relación a las metaloporfirinas no existen antecedentes que demuestren que se ha estudiado en celdas de combustible. Sin embargo, en los procesos químicos de

las células biológicas favorecen la separación del hidrógeno, bloqueando el paso de moléculas completas y permitiendo el paso solo de protones [94].

Además son muy estables y resisten ataque ácidos concentrados. El tratamiento de las metaloporfirinas con bases o ácidos conduce a la ionización de estos compuestos y la consecuente formación de formas aniónicas y catiónicas [95].

2.4 Caracterización fisicoquímica y estructural de catalizadores

El estudio de tamaño, forma, estructura y propiedades ópticas de las nanopartículas bimetálicas obtenidas por el método de poliol asistido mediante microondas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos x (XRD), Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), Ultravioleta visible (UV-vis) y Retrodispersión de Rutherford (RBS).

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, proporcionando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios

de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas. En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas [96].

2.4.2 Difracción de rayos X (XRD)

XRD ha sido ampliamente utilizado para el estudio de las nanopartículas electrocatalizadoras soportados y no soportados para reunir información sobre la estructura, la cristalinidad, el espaciado y el tamaño de grano.

Esta técnica reside en los fenómenos que se producen cuando la radiación X incide sobre la materia. El primer fenómeno que se puede observar es que la radiación incidente es parcialmente atenuada por el material irradiado; es decir, sólo una cierta fracción de intensidad de esta radiación la atraviesa sin que se produzcan cambios en su energía o longitud de onda. La medida de esta intensidad transmitida es la base de las técnicas de absorción de rayos X [97].

La atenuación de la radiación se produce por dos mecanismos principales: la absorción fotoeléctrica y dispersión (*scattering*). La absorción fotoeléctrica se traduce en la emisión, por la muestra irradiada, de radiación X y de electrones. El estudio, tanto del espectro de rayos X como de los electrones emitidos, conduce a una serie de técnicas que se pueden englobar dentro del título general de técnicas basadas en el efecto fotoeléctrico. En la dispersión una parte de la radiación incidente, es desviada de su dirección original por la interacción con el material irradiado: en este fenómeno está basada la difracción de rayos X [98].

Cuando un haz de rayos X monocromáticos atraviesa un cristal, tiene lugar cierta dispersión del haz como resultado de su interacción con los electrones de los átomos o iones del cristal. Esta dispersión se puede analizar para reconocer los diferentes planos de átomos o iones que se forman como resultado del carácter repetitivo de la estructura del cristal. Cada plano de átomos puede dispersar solamente una pequeña parte del haz de rayos X. Si las capas de átomos en el cristal no tuviesen un espaciado del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, podrían producirse nada más que simples reflexiones y la dispersión de los rayos X, pero el hecho es que la reflexión no es tan sencilla y

aparece considerablemente perturbada por suponerse la interferencia de los rayos X difractados en las diferentes capas.

Los rayos dispersados en las sucesivas capas de partículas del cristal pueden presentar ondas que estén más o menos fuera de fase con las ondas dispersadas en las otras capas, para determinadas direcciones. Cuando esto ocurre y la combinación de las ondas tienda a anularlas unas con otras, se dice que se produce interferencia destructiva, sólo si todas estas ondas dispersadas están en concordancia de fase, podrá ocurrir su combinación aditiva que dará lugar a que aparezca un haz difractado efectivo. Esta interferencia constructiva se presentará siempre que las distintas ondas dispersadas por las sucesivas capas estén desplazadas un múltiplo entero de longitudes de onda [99]. Esto debe satisfacer la ecuación 17:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (17)$$

Esta ecuación se conoce como ley de difracción de Bragg expresa que para un determinado valor de la longitud de onda de los rayos X, la medida de los ángulos θ , o del factor $\text{sen} \theta$, ha de suministrar información acerca del espaciado entre planos sobre los que están localizados los centros de dispersión que constituyen el cristal. La orientación relativa de las series de puntos del cristal o planos reticulares, cuyos espaciados revelan la difracción de rayos X, es de gran importancia para el análisis de la estructura del cristal, es necesario un método conveniente para describir estos planos. La dirección de las series de planos más importantes de un cristal, se puede describir en relación con las intercepciones

sobre los ejes, que son múltiples enteros de las dimensiones de la celda elemental. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm. Es un método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón y determinar su identidad y composición química [100].

2.4.3 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Espectroscopia infrarroja puede ser usada para estudiar una amplia gama de tipos de muestras a granel o en cantidades microscópicas sobre un amplio rango de temperaturas y estados físicos. Muy a menudo, la espectroscopia infrarroja de un material es necesaria para ayudar a la toma de muestras.

Esta técnica experimental permite identificar especies adsorbidas en la superficie del electrodo así como, en algunos casos, obtener información acerca de la geometría del proceso de adsorción de la molécula [101].

Las metaloporfirinas muestran bandas de absorción de medias a fuertes en el IR debido a la deformación del anillo alrededor de 1149, 1059, 990, 759 y 690 cm^{-1} (modo E_u en el plano) y 849, 840 y 800 cm^{-1} (modo A_u fuera del plano) y bandas en el IR lejano alrededor de 400, 340 y 280 cm^{-1} (enlaces N-M) cuando $M=\text{Ni}^{\text{II}}$ y 220 y 159 cm^{-1} (anillo) [102].

2.4.4 Ultravioleta visible (UV-vis)

Las metaloporfirinas presentan espectros electrónicos característicos. Alrededor de 400-420 nm hay una banda Soret muy intensa, debido a la transición $a_{1u} \rightarrow eg$, y en la región de 490-690 nm se distinguen las bandas Q, transición $a_{2u} \rightarrow eg$, cuatro para las porfirinas base libre y dos para las metaloporfirinas [103].

Los espectros de absorción de las metaloporfirinas se clasifican en tres tipos: regulares, hipso e hiper [104]. En la mayoría de las metaloporfirinas se observan los espectros regulares. Lo relevante de estos espectros, es que los orbitales π de la porfirina no interactúan significativamente con los orbitales π del metal (p_z o d_{xz} , d_{yz}). Los espectros hipso, siguen el patrón de los regulares, sólo que están desplazados hacia el azul, debido a la retro-donación de los orbitales d del metal y los $e_g(\pi^*)$ de la porfirina. Iones metálicos de este tipo están limitados a los Grupos VIII y I B en estados de bajo spin. Los espectros hiper tienen bandas de transferencia de carga, además del desplazamiento significativo de las bandas de la porfirina por las transiciones π - π^* . Este tipo de espectros se subdivide en 3 clases de patrones:

1.- Patrones espectrales del tipo p , causados por las interacciones $a_{2u}(np_z)$ del metal $e_g(\pi^*)$ de la porfirina. Los presentan las metaloporfirinas de metales de los grupos principales en estados de oxidación bajos (IIIB M^I , IVB M^{II} , VB M^{III}). Los espectros consisten de tres bandas características en la región visible, aproximadamente en 370, 460(B) y entre 535-650 nm.

2.- Patrones espectrales del tipo d , causadas por las interacciones $a_{1u}(\pi)$, $a_{2u}(\pi)$ de la porfirina $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ del metal. Los muestran los metales de los grupos VIA, VIIA y VIII ($Fe, Os^{IV, VI}$) en estados de oxidación altos. En estos se observan 4 o más bandas en la región aproximadamente en 350 nm, 440nm y dos bandas (Q) entre 550-600 nm.

3.- Patrones espectrales de metales prohibidos.

2.4.5 Retrodispersión de Rutherford (RBS)

Esta técnica de análisis de materiales proviene de las investigaciones realizadas por el físico Ernest Rutherford a principios de este siglo, y con las cuales llegó a establecer su modelo atómico. Por las características del método también se le conoce como retrodispersión de iones. Básicamente, el principio consiste en colocar un blanco frente a un haz monoenergético de iones de hidrógeno, helio o cualquier otro elemento, normalmente ligeros. Los iones retrodispersados provenientes del blanco como resultado de la interacción son detectados y analizados, la ecuación 18 es para los iones que son dispersados por la superficie de la muestra se tendrá la siguiente:

$$E = KE_0 \quad (18)$$

Donde E_0 es la energía de incidencia del ion y K es el llamado *factor cinemático de dispersión*. Este factor proporciona información acerca de la masa del átomo blanco.

La forma de estudiar dicha energía consiste en contar el número de partículas que son retrodispersadas con energías que están dentro de intervalos que cubren a su vez todo el intervalo de energías esperadas como resultado de esa retrodispersión.

Por su relación con el espectro en un analizador multicanal, a los pequeños intervalos de energía en adelante se les denominará canales. La forma y la altura del espectro encierran información cuantitativa del blanco. Existen diversas aproximaciones para obtener dicha información y por ello se comenzará con la

más simple[105]. El dispositivo experimental para aplicar la Retrodispersión de Rutherford se puede apreciar en la Figura 6. En ella, el acelerador provee un haz (generalmente de iones de He con una energía de alrededor de 2 MeV) para hacerlo incidir sobre un blanco que se encuentra en la cámara de dispersión, que debe hallarse al vacío. La corriente del haz puede integrarse mediante un digitalizador de corriente y un escalador.

En la cámara, y a un ángulo lo más aproximado posible a 180°, se coloca un detector de barrera superficial. A éste se le conecta un preamplificador, el cual envía la señal al amplificador, que a su vez transfiere la señal al analizador multicanal. Aquí finalmente se obtiene el espectro de RBS de la muestra de interés. Normalmente, el analizador multicanal ya se encuentra conectado a una computadora, con la cual es posible hacer el análisis del espectro mediante programas adecuados, para así obtener las características de la muestra, tanto en concentración como en profundidad [106].

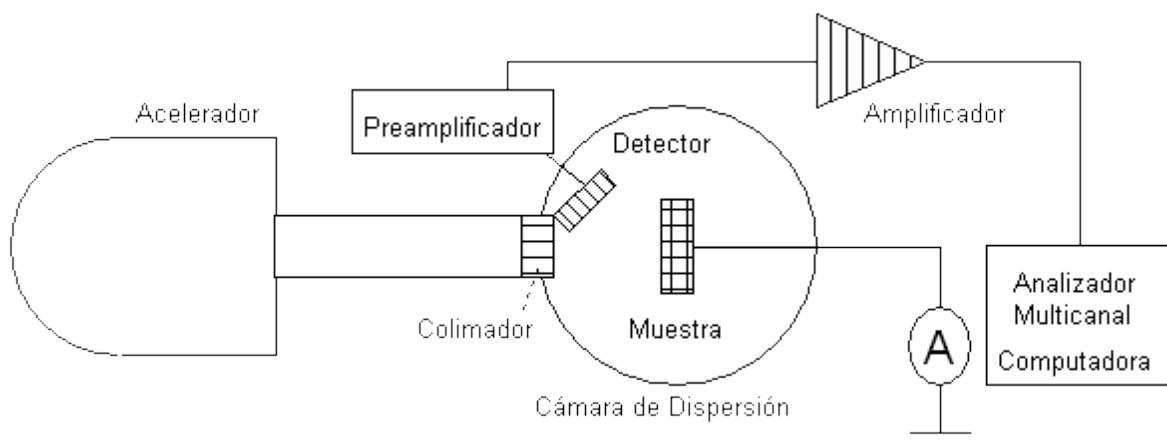


Figura 6.- Diagrama del dispositivo experimental para RBS.

2.5 Caracterización electroquímica de catalizadores

La caracterización de un catalizador puede realizarse recurriendo a pruebas electroquímicas estacionarias o no estacionarias, con potencial controlado o con corriente controlada, una de las técnicas no estacionarias ampliamente empleada es el barrido lineal de potencial, el cual ofrece la posibilidad de trabajar a potencial controlado y recorrer una región amplia del mismo. Para que se lleve a cabo una reacción electroquímica, debe provocarse una perturbación y generarse una de donde se puede obtener información que permitirá caracterizarla [107].

Técnicas que involucran la variación lineal de potencial con el tiempo (dE/dt). Este tipo de técnicas utilizan un barrido de potencial que presenta velocidad constante (también se puede realizar un barrido de corriente). Una de las técnicas más difundidas por la información que puede aportar sobre los mecanismos de reacción de especies electroactivas es la voltamperometría; la cual se puede realizar en régimen de difusión pura (sin agitar) o bien en régimen de difusión convectiva (se hace al girar el electrodo de trabajo, o manteniendo el goteo de mercurio constante), donde se encuentra clasificada la polarografía[108].

2.5.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría comprende un grupo de métodos electroquímicos que proporcionan información sobre el analito a partir de la medida de corriente en función del potencial aplicado, en condiciones que estimulan la polarización de un

electrodo indicador o de trabajo. Para conseguir la polarización, el área de la superficie del electrodo de trabajo varía unos pocos milímetros o unos micrómetros cuadrados, a estos electrodos de área pequeña se les conocen como microelectrodos. La voltamperometría es ampliamente usada por químicos, físicos y biólogos para estudios fundamentales de procesos de oxidación y reducción en diferentes medios, procesos de adsorción en superficie y mecanismos de transferencia electrónica en sobre electrodos modificados químicamente [109].

En la voltamperometría, se aplica una señal de excitación de potencial variable a un electrodo soportado en una celda electroquímica, esta señal de excitación origina una respuesta en forma de corriente característica en la que se basa el método. La señal de excitación voltamperometría clásica es el barrido lineal, es decir, mediante aumento lineal en función del tiempo de un potencial continuo aplicado al electrodo (en un intervalo de 1 a 2 Volts). La corriente generada en el electrodo se va registrando en función del tiempo y por lo tanto en función del potencial aplicado.

El ciclo suele darse varias veces, y los potenciales en los que acontece el cambio de la dirección de barrido reciben el nombre de potenciales de inversión ($E\lambda$). Los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios analitos. La respuesta consecuente se llama voltamperograma cíclico y se obtiene al graficar la corriente leída al potencial asociado, en una curva del tiempo $E=(i)$. En la Figura 7 se muestra un ejemplo de voltamperograma donde se señalan las

magnitudes físicas de este patrón de respuesta, en el ejemplo, una electrooxidación [110].

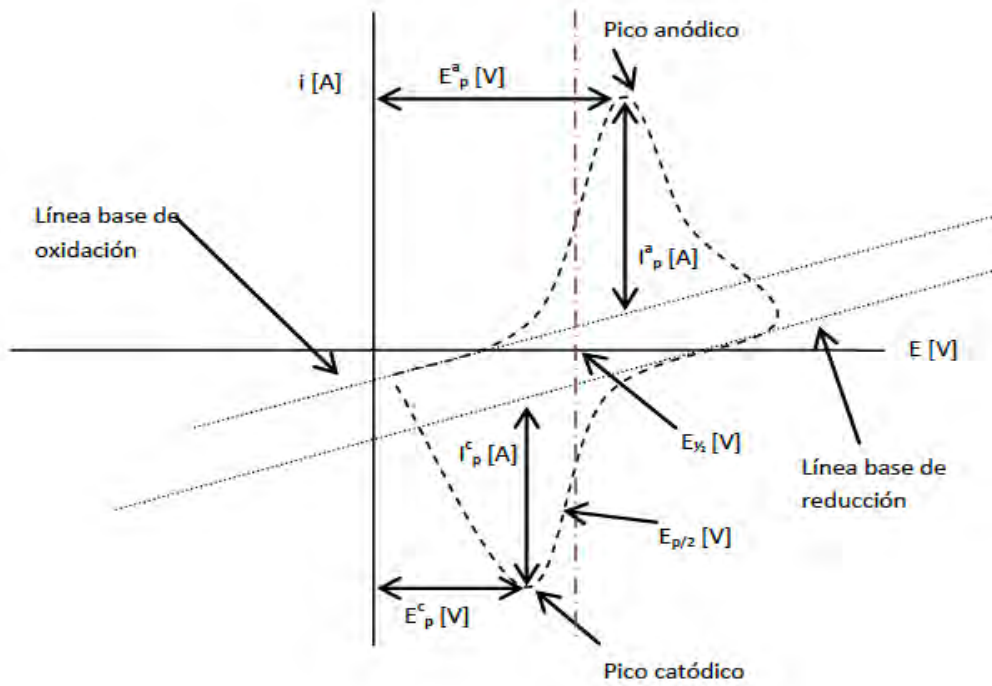


Figura 7.- Diagrama de un voltamperograma cíclico

2.6 Ensamble membrana/electrodo en una celda de combustible

El ensamble membrana-electrodos (MEA, por sus siglas en inglés) es el corazón de la celda de combustible y consta de tres partes principales: capa difusora de gas, capa catalítica y la membrana de intercambio de protones (membrana electrolítica), como se muestra en la Figura 8 [111].

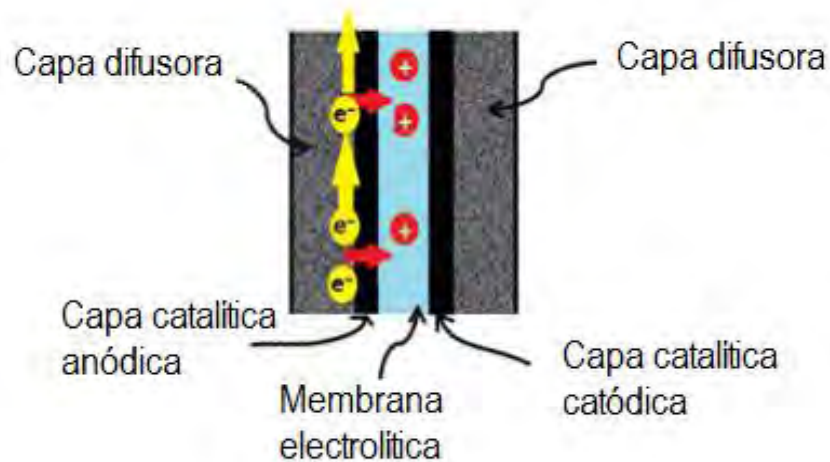


Figura 8.- Esquema de un ensamble membrana-electrodo

2.6.1 Componentes de la celda de combustible

El ensamble debe fabricarse de tal forma que la estructura de las capas permita a los gases llegar a los sitios reactivos, así que se desea que la MEA cuente con

alta conductividad eléctrica, alta conductividad iónica para los protones y fácil remoción del agua líquida formada en la reacción catódica (Figura 9). La fabricación del ensamble membrana-electrodos involucra muchos pasos y por lo tanto son muchas las variables que afectan su desempeño electroquímico, ejemplo son los materiales para los componentes, la cantidad de la tinta catalítica, el método de depósito de la tinta y las condiciones de prensado del ensamble [112].

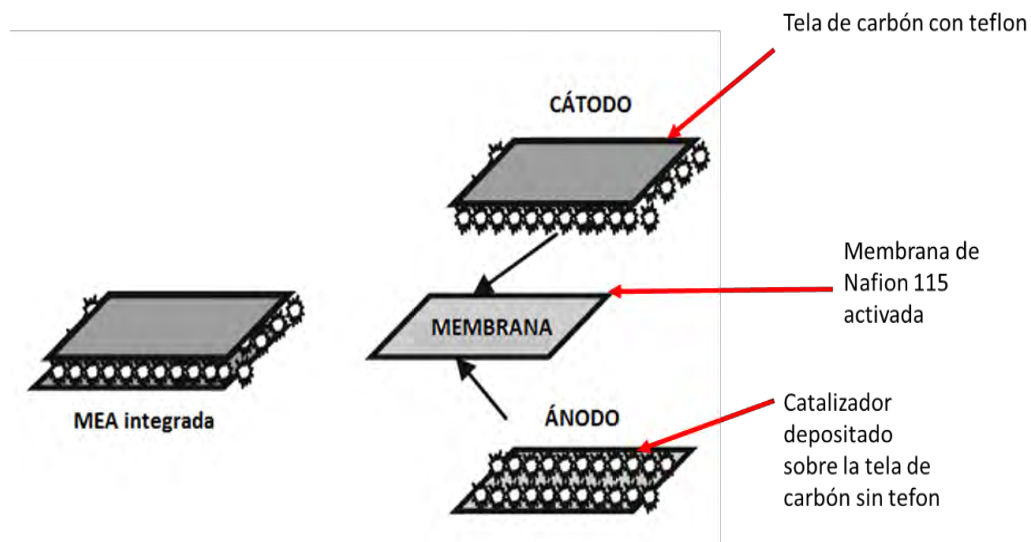


Figura 9.- Ensamble de los difusores y la membrana con el catalizador

Los colectores de corriente se pueden hacer de cualquier tipo de metal conductor, y están situados en las placas finales de grafito para recoger los electrones; por medio de estos colectores se conecta la carga externa a la celda. Los materiales comúnmente utilizados son: estaño, latón, aluminio, y muchos otros tipos de metales. La capa difusora de gas tiene un papel importante en las celdas de combustible tipo PEM, como su nombre lo dice, su principal objetivo es distribuir uniformemente los gases reactivos a lo largo del área activa de la capa de

catalizador. Es un medio poroso que permite el paso de los gases combustible y oxidante hacia la capa catalítica de una manera uniforme, da soporte mecánico y crea un camino eléctrico para los electrones. La estructura porosa le permite al gas extenderse mientras se va difundiendo, lo que le permite ponerse en contacto con toda la superficie de la capa catalítica y por consiguiente, con esa misma área de la membrana. Los materiales utilizados más comúnmente para la capa difusora de gases son estructuras porosas de fibra de papel carbón o de tela de carbón con un rango de grosor entre 100 y 300 μm de grosor [113]. Un catalizador es una sustancia (compuesto o elemento) capaz de acelerar (catalizador positivo) o retardar (catalizador negativo o inhibidor) una reacción química permaneciendo este mismo inalterado, lo que quiere decir que no se consume durante la reacción [114].

CAPITULO 3

Desarrollo experimental

En la Figura 10 se presenta el procedimiento experimental llevado a cabo en el presente proyecto de investigación.

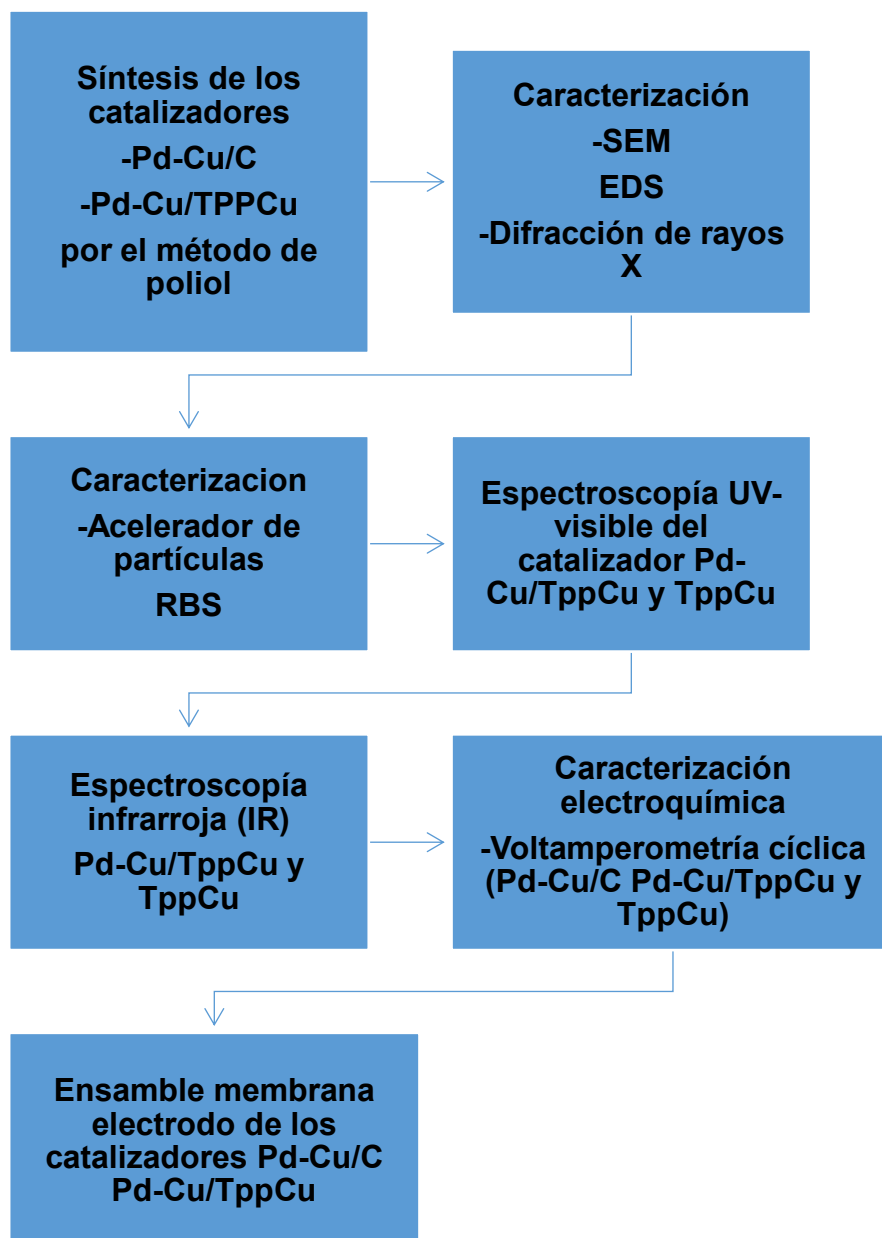


Figura 10.- Procedimiento experimental

3.1 Soporte del catalizador bimetálico Pd-Cu/C

El soporte desempeña un papel muy importante en la eficiencia de los catalizadores nanoestructurados. En este trabajo de investigación se utilizó carbón activado (vulcan) como soporte, para aumentar los sitios disponibles para las reacciones es estable en medios ácidos y básicos el carbón utilizado es el carbón (Vulcan XC72) principalmente por su gran área superficial ($500\text{-}1500\text{ m}^2/\text{gr}$).

La técnica de depósito para la activación se describe a continuación en la (Figura 11): Se mezcla 0.5g de carbón vulcan con un volumen al 30% de peróxido de hidrogeno (15 mL de H_2O_2) como oxidante se sometió a sonificación 30min como se muestra en la Figura 12, para obtener una dispersión homogénea después se llevó a una temperatura de 80°C .

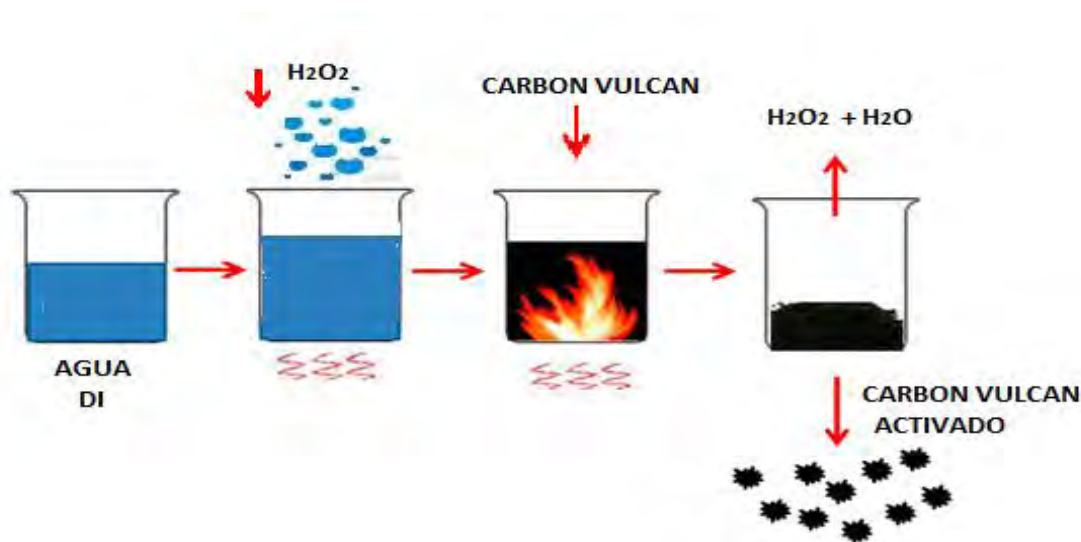


Figura 11.- Procedimiento de activación carbón Vulcan XC72



Figura 12.- Tratamiento de mezclado para homogenización en baño ultrasónico

Posteriormente se agrega el carbón activado a los catalizadores de Paladio y cobre para la síntesis.

3.2 Síntesis de los catalizadores Pd-Cu/C y Pd-Cu/TppCu por el método de poliol asistido mediante microondas

Para la preparación de las dispersiones coloidales de las nanopartículas se utilizaron sales precursoras PdCl₂ y CuCl₂ · 2H₂O de la marca Fermont para la síntesis se prepararon 0.5g de Carbón activado y 0.5 de TPPCu (5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine copper(II)) de la marca Sigma Aldrich. Se preparan 20% de Pd y 20%Cu para lo cual se pesa (0.166g de la sal precursora de PdCl₂ y 0.268g de CuCl₂ · 2H₂O para cada uno de los soportes se sintetizan por el método de pirrol, para lo cual se agregan 40 mililitros de etilenglicol (EG) marca Fermont, que actúa como agente reductor y estabilizador de las partículas. Se lleva la solución a sonificación por 20 min y posteriormente se introducen al microondas (Synthos 3000 Anton Paar) para ser sintetizado a una temperatura de 130° C con una potencia de 600 watts por 30 minutos con una rampa de 10

CAPÍTULO 3: Desarrollo experimental

minutos. En la tabla 2 se muestra el resumen. Para el lavado posterior a la síntesis se utiliza etanol y agua en proporción 1/1 v/v se lava por medio de centrifugación por medio de una centrifuga SOLBAT c-40 a 2500 rpm durante 15 minutos para quitar los residuos de etilenglicol, se procede al secado en una parrilla a 50 ° C para obtener el polvo catalítico con las nanopartículas de **Pd-Cu/ C** y **Pd-Cu/TPPCu**.

Muestra	Método de síntesis	Condiciones del equipo	Lavado por método de centrifugado
Pd-Cu/carbon	Poliol (40 mL etilenglicol + sales precursoras PdCl ₂ y CuCl ₂ . H ₂ O + carbón activado)	Microondas a 600 w T=130°C	Centrifugado a 2000rpm por 25 min con etanol y acetona
Pd-Cu/TPPCu	Poliol (40 mL etilenglicol + sales precursoras PdCl ₂ y CuCl ₂ . H ₂ O + TPPCu)	Microondas a 600 w T=130°C	Centrifugado a 2000rpm por 25 min con etanol y acetona
TPPCu comercial	-	-	-

Tabla 2.- Resumen de las muestras obtenidas por el método de síntesis poliol

3.3 Caracterización electroquímica de los catalizadores bimetálicos Pd-Cu/C y Pd-Cu/TppCu mediante voltamperometría cíclica

Para la caracterización electroquímica se utilizó la técnica de Voltamperometría cíclica, utilizando tres electrodos en el sistema (Electrodo de referencia (ER): Este electrodo se caracteriza por tener un valor potencial constante y conocido, El electrodo de referencia utilizado en este trabajo de investigación es el calomel saturado, Electrodo de trabajo (ET): Es el electrodo donde ocurre la reacción de interés, por tanto la reacción que va a ser objeto de estudio. Se usó el electrodo Radiometer Copenhagen edi 101, con un área de (0.16 cm^2) y como contraelectrodo (CE): Es un electrodo no polarizable el cual está acoplado al electrodo de trabajo y juega un papel de colector en este caso se utilizó una malla de platino 99.9% Aldrich. Para la caracterización se utiliza la siguiente metodología que a continuación se describe.

3.3.1 Preparación de la tinta catalítica

Para preparar la tinta catalítica del sistema, se pesan 2mg de la muestra ya pulverizada del material catalítico y se agregan 5 μ L de nafion líquido (Liquion™ Solution LQ-1105 1100EW 5% wt) y 10 μ L de isopropanol. La mezcla se deja

CAPÍTULO 3: Desarrollo experimental

en el baño ultrasónico para su mayor homogeneidad durante 20min, y se obtiene la tinta catalítica para ser utilizada.

Al utilizar la tinta catalítica se aplica, con una micropipeta la cantidad de 5 μL de la solución en el disco rotatorio del electrodo de trabajo como se muestra en la Figura 13, se deja secar a temperatura ambiente y se observa si quedó completamente cubierta el área en el electrodo de trabajo (carbón vítreo de 0.071 cm^2 de superficie).



Figura 13.- Área del electrodo de trabajo cubierto con la película del material catalítico.

Para la preparación del electrolito donde se llevaran a cabo las reacciones redox se utilizó 1M de KOH y 1M de etanol (o bio-etanol). El ensamble del sistema para la prueba de Voltamperometría cíclica se muestra en la Figura 14.

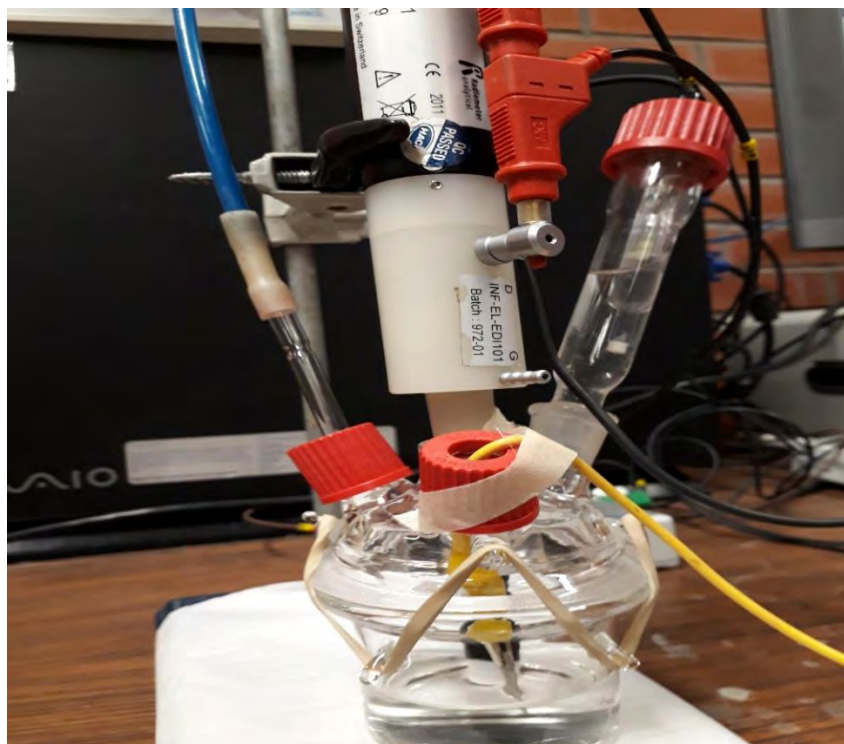


Figura 14.- Celda electroquímica del sistema Pd-Cu/TppCu

Esta prueba se realizó a temperatura ambiente (25 °C) a una velocidad de barrido de 50mVs^{-1} con un potencial de -0.8 a 0.4 V.

3.3.2 Sistema electroquímico empleado

Los 3 electrodos fueron colocados en la celda electroquímica, se utilizó como electrolito Hidróxido de Potasio (KOH) 1M El estudio de la actividad catalítica del catalizador obtenido se efectuó mediante la técnica de Voltamperometría cíclica (VC), se utilizó un potenciostato de la marca Autolab mostrado en la Figura 15.

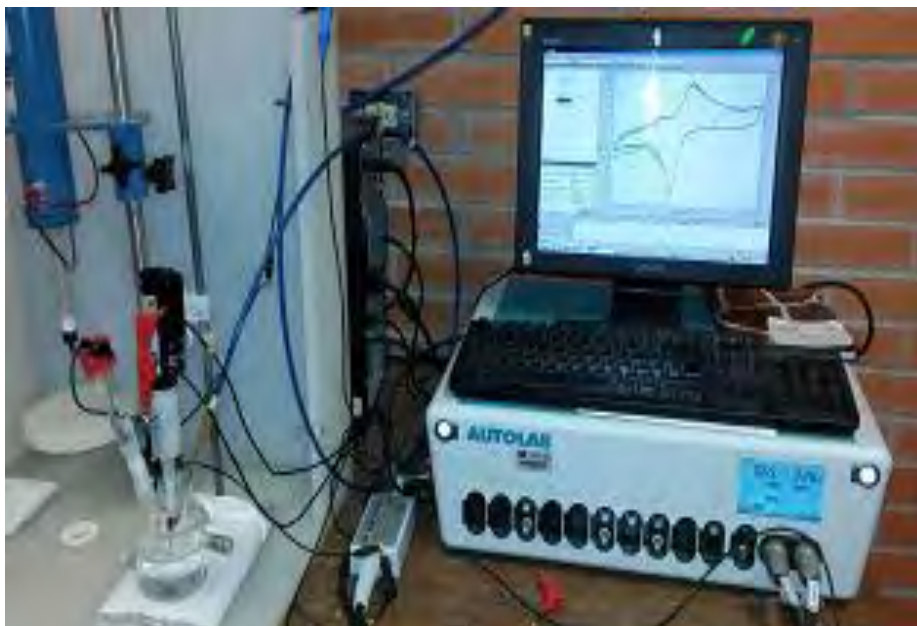


Figura 15.- Sistema montado de la celda electroquímica conectado al potenciostato.

La respuesta corriente potencial es el equivalente electroquímico a un espectro que se obtienen en espectroscopia. Antes de las mediciones electroquímicas, el electrolito fue purgado con nitrógeno durante 30 minutos para desplazar el oxígeno presente en la solución, posteriormente el sistema se mantuvo inerte en atmósfera de nitrógeno durante las mediciones.

3.4 Condiciones y desarrollo del ensamble membrana/electrodo de la celda de combustible

Después de haber analizado los sistemas a media celda, se procede a hacer las pruebas en una celda experimental, mediante la elaboración de un ensamble: electrodo/membrana/electrodo, se caracteriza en un sistema electrónico de control y caracterización auxiliado por un software (Figura 16). Se efectuó la prueba de funcionamiento del catalizador en la celda de combustible de etanol

directo experimental, evaluando su respuesta densidad de corriente vs voltaje (j-V).

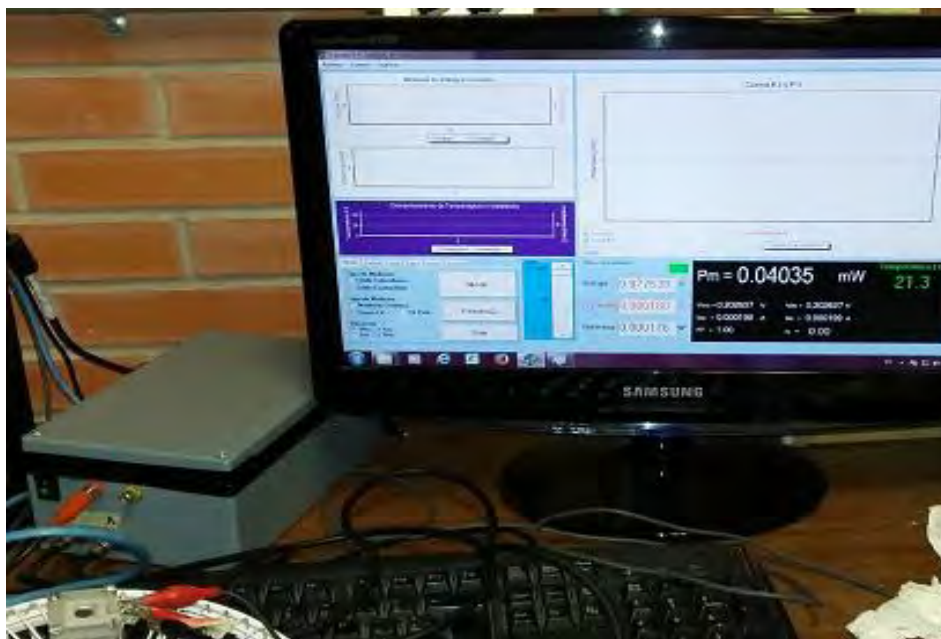


Figura 16.- sistema electrónico de control y caracterización auxiliado por un software

3.4.1 Activación de membrana aniónica Ami7001S.

La membrana aniónica se activó en medio alcalino. Como primer paso es recordar las membranas aniónicas, cada una de 1.5 cm^2 , se realiza la activación en hidróxido de potasio 1M (KOH), las membranas se colocan en un vaso de precipitado agregando 30 ml de KOH, y se lleva a una parrilla eléctrica a 85° por 24 horas. Posteriormente de la activación se realiza un lavado de las membranas cambiando el KOH por agua des ionizada ($\text{H}_2\text{O DI}$) y se deja en la parrilla a 30° C durante 30 minutos, finalmente se almacenan en agua des ionizada ($\text{H}_2\text{O DI}$) mostrado en la Figura 17.

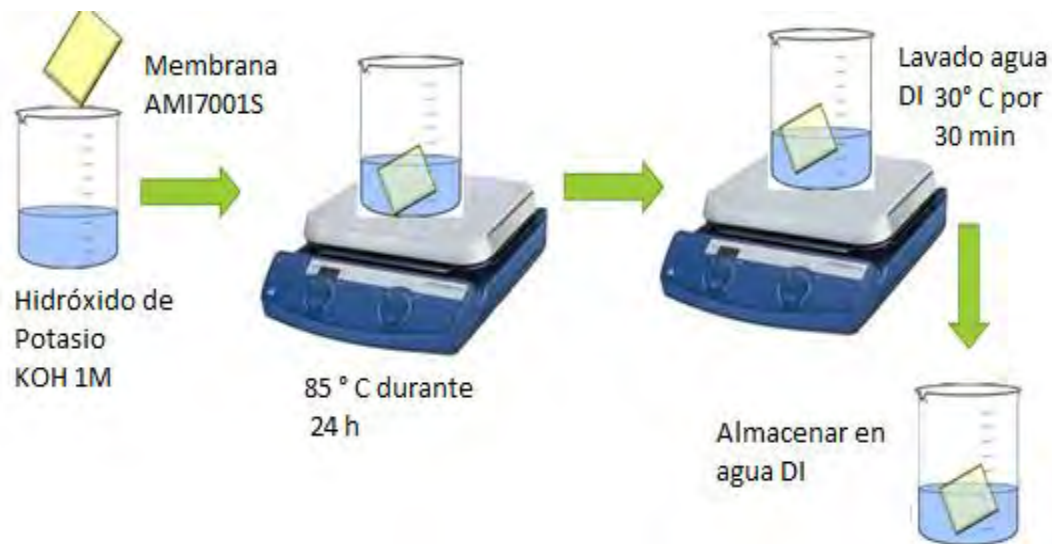


Figura 17.- Procedimiento para la activación de las membranas AMI7001S

3.4.2 Preparación de la tinta catalítica para el ensamble

Para la preparación de la tinta catalítica se usaron los siguientes materiales:

- 25 μ l de solución acuosa de Nafion al 5% de ElectroChem, Inc.
- 50 μ l Alcohol isopropílico (2-propanol) de J.T. Baker.
- 8 mg de Platino-Carbón (EC-20-PTC 20 wt% Pt/VXC72 5g) para el cátodo.
- 8 mg del catalizador Pd-Cu/TPPCu utilizando como composición catalítica 40% Pd-Cu y 60% TPPCu para el ánodo donde ocurre la reacción de oxidación de etanol.

Se mezcla y se sella para evitar posibles fugas durante el mezclado. El vial se coloca en una placa y se lleva al baño ultrasónico durante 30 minutos aproximadamente; esto se hace con la finalidad de que el mezclado se realice de una forma homogénea. Se retira del baño ultrasónico y se coloca en un lugar

seguro y en posición vertical; se realiza el pintado inmediatamente para evitar que el alcohol contenido en la tinta se evapore.

3.4.3 Acondicionamiento del difusor para aplicar la tinta catalítica

La tela empleada como sustrato para el catalizador, es la tela de carbón tratada con teflón GDLLT 1200-W, y otra sin teflón de uso exclusivo para celdas de combustible. Para la preparación de la tela se realizaron las siguientes acciones: Recortar cuadros de tela de 1 cm x 1 cm (Figura 18).



Figura 18.- Tela de carbón tratada con teflón.

Colocar la tela en una caja petri de vidrio y llevar a un horno a 100 °C durante 30 min para retirar la humedad.

3.4.4 Ensamblado electrodo/membrana/electrodo

La evaluación de materiales catalíticos se llevó a cabo en una celda de combustible ensamblada mostrada en la Figura 19 con un área de 1cm^2 , para ello se realizaron ensambles utilizando una membrana intercambio aniónico activada previamente y difusores de tela de carbón con teflón para el cátodo y sin teflón para el ánodo, colectores metálicos de aluminio.

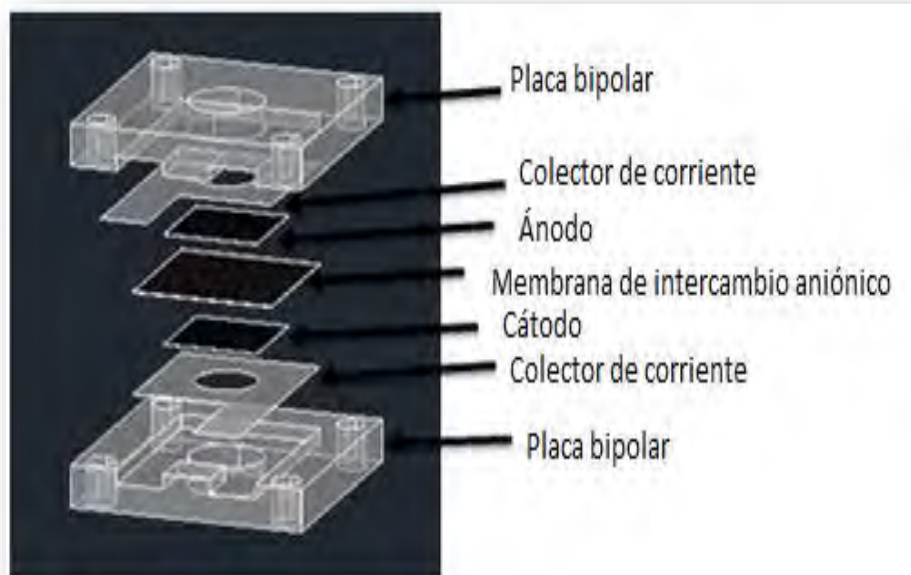


Figura 19.-Esquema del ensamble de la celda de combustible de etanol.

En la Figura 20 se muestra como queda el ensamble de las celdas de combustible adaptadas para poder ser medidas en el sistema electrónico de caracterización con sus pruebas I-V correspondientes.



Figura 20.- Ensamble de la celda de combustible

Con la información que se obtuvo de la curva de polarización de la membrana Ami7001S con los catalizadores empleados en el ánodo y en el cátodo mostrados en la tabla 3, se evaluó y se graficó la densidad de corriente contra el potencial y la potencia de la celda.

Tabla 3. Catalizadores utilizados en la celda de combustible de etanol

	8mg en el Ánodo	8mg en el Cátodo	Temperatura
1	Pd-Cu/TPPCu	Pt/C	21.8 °C
2	Pd-Cu/TPPCu	Pt-Ru/C	20.3 °C
3	Pd-Cu/TPPCu	Pd-Cu/C	19.3 °C
4	Pd-Cu/TPPCu	Pd-Cu/Al ₂ O ₃ -C	18.8 °C
5	6 mg de Pd-Cu/TPPCu	Carbón activado	19.8°C
6	6mg de Pd-Cu/TPPCu	8 mg de Pd-Cu/TPPCu	18.8°C

En

la

tabla 3 se muestran todas las combinaciones estudiadas y evaluadas en celda de combustible (etanol grado reactivo) con el catalizador Pd-Cu/TPPCu en el ánodo para la oxidación del alcohol y variando el catalizador en el cátodo para poder incrementar la densidad de corriente de a celda y hacerla más eficiente los catalizadores de Pt/C y Pt-Ru/C son industriales de la marca Aldrich.

3.5 Combustibles y bio-combustibles utilizados en la celda de etanol

Los alcoholes como combustibles líquidos son considerados prometedores para las celdas de combustible los que se usan en el presente trabajo de investigación son los mostrados en la tabla 4 son alcoholes procedentes de la biomasa.

Tabla 4 Combustibles y bio-combustibles de etanol

Tipo de alcohol	pH
Etanol grado reactivo	8
Destilado agave cabezas	8.12
Destilado agave corazón	8.05
Destilado agave colas	7.63
Destilado de maíz	7.58

CAPITULO 4

Resultados y discusión

4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es sumamente útil para obtener imágenes de una superficie, proporcionando información de la topología y morfología de los materiales. La microscopía fue realizada usando un microscopio electrónico de barrido por campo de emisión FE-SEM Hitachi S-5500 y un voltaje de aceleración de 30kV, del instituto de energías renovables (IER-UNAM) y para la cuantificación del contenido de los materiales se utilizó la técnica de EDS de este mismo microscopio.

4.1.1 SEM y EDS del catalizador Pd-Cu/C

La Figura 21 muestra la morfología del catalizador Pd-Cu/ C que fue sintetizada por el método de poliol con etilenglicol mediante microondas, no muestra residuos de los componentes utilizados para la síntesis, solo el catalizador Pd y Cu con el soporte de Carbón.

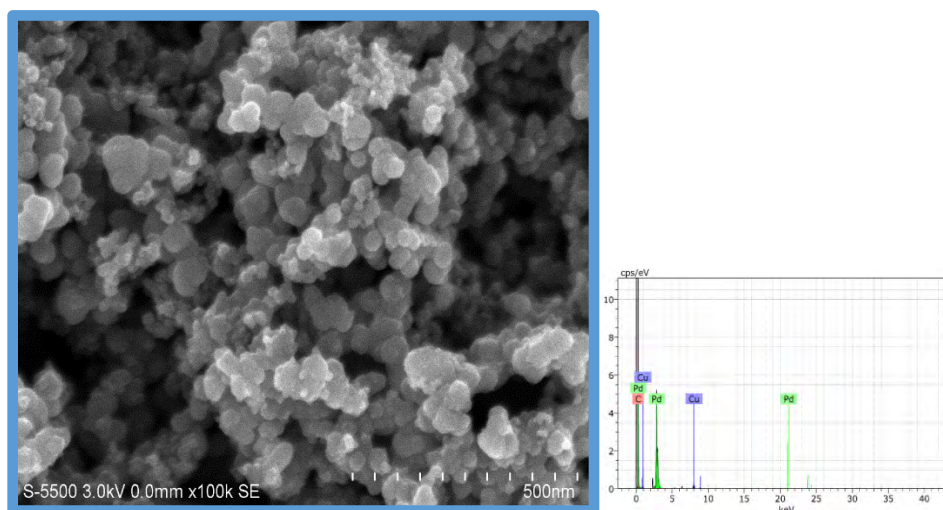


Figura 21.- Morfología del catalizador Pd-Cu/C por poliol

CAPÍTULO 4: Resultados y discusión

Las imágenes obtenidas en los estudios de SEM (Figura 21), muestran que el material tiene una distribución mayormente homogénea sobre el soporte de carbón. Las formas de las estructuras se muestran regulares y muy definidas, se observa una ligera formación de algunas estructuras grandes. El material presenta un sistema poroso, el cual favorece la actividad catalítica.

El análisis elemental para el catalizador Pd-Cu/ C (Tabla 5), realizado mediante mapeo muestra la presencia en mayor proporción del carbón, como soporte del catalizador.

Tabla 5.-Compuestos y sus porcentajes del análisis de EDS

Elemento	Wt%(nominal)	% atómico
Carbón	61.17	98.18
Cobre	0.84	0.25
Paladio	8.65	1.57
total	100	100

La aleación bimetálica de Pd-Cu, es la que se encuentra en menor proporción, la relación 1:1 del catalizador que se utilizó antes de la síntesis queda en menor proporción el cobre debido a que existe una pérdida de material. Que puede deberse al proceso de síntesis general o alguno de los pasos que involucra como en la etapa de lavado, que es en donde puede existir mayor pérdida de material debido al centrifugado. Pero también se debe a la parte donde se tomó la muestra.

4.1.2 SEM y EDS del catalizador Pd-Cu/TppCu

En los resultados obtenidos por el método de síntesis de polirol con el soporte de la trifenilporfirina de cobre (TppCu) no se observa en la Figura 22 a) otros elementos provenientes de las sales precursoras utilizadas solo los elementos del catalizador y el soporte por lo cual no hay contaminación.

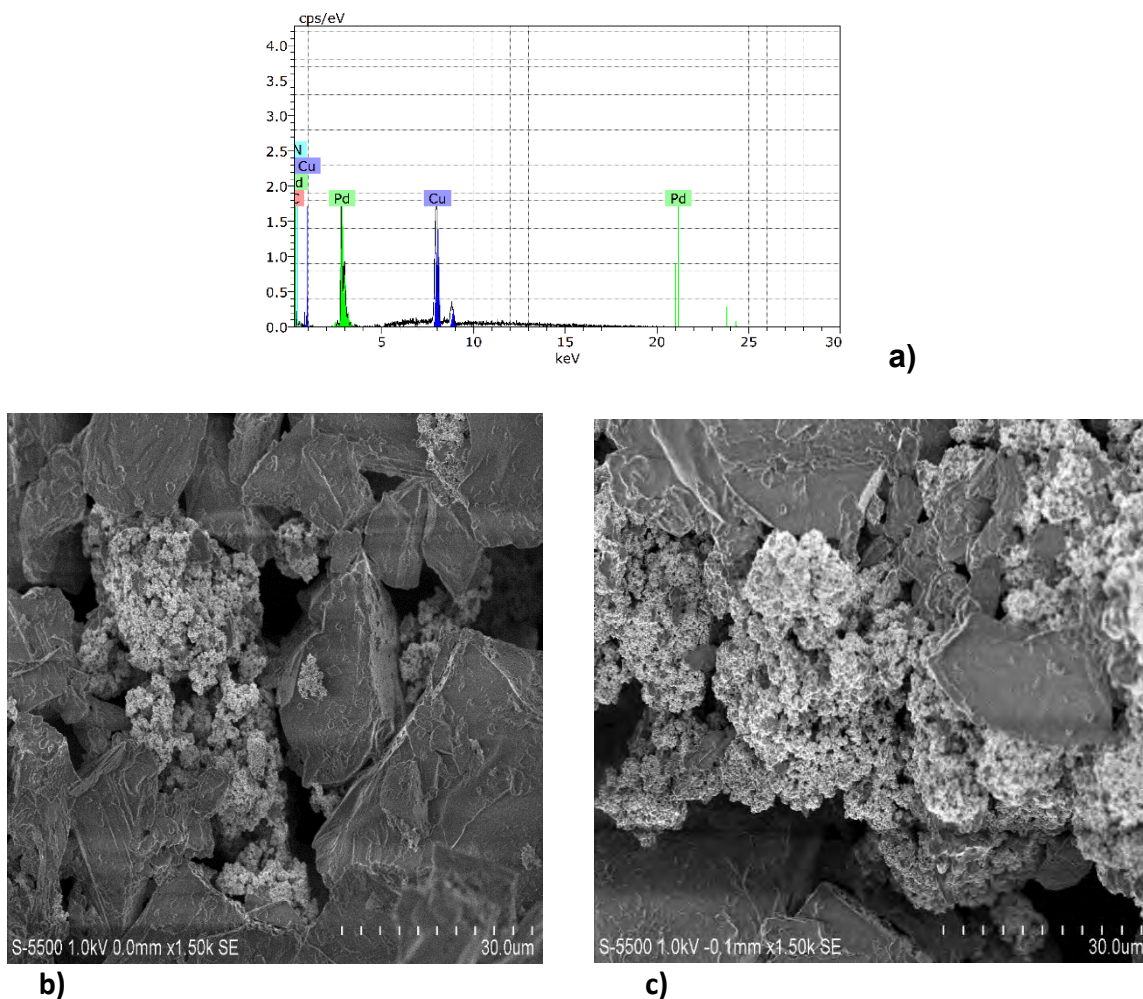


Figura 22.- Morfología del catalizador Pd-Cu/TPPCu

En la Figura 22 b) y 22 c) se muestran las imágenes SEM obtenidas mediante los electrones retrodispersados del catalizador sintetizado, en estas imágenes se

CAPÍTULO 4: Resultados y discusión

puede indentificar el catalizador Pd-Cu de color blanqisco y más brillante debido a que el Pd es un elemento más pesado se observan bien definidas las partículas entre el soporte y sobre el soporte de la metaloporfirina (TppCu). El análisis elemental EDS realizado en el catalizador Pd-Cu/TppCu muestran que el material se encuentra distribuido de la siguiente manera mostrado en la Tabla 6 con sus porcentajes después de la síntesis por el método de poliol asistido por microondas.

Tabla 6.- Elementos y su composición

Elemento	Wt%(nominal)	% atómico
Carbón	27.55	80.85
Nitrógeno	3.03	7.63
Cobre	12.99	7.21
Paladio	13.02	4.31
total	56.57	100

En la tabla 6 se observa la composición de la metaloporfirina (TppCu) donde se tiene 27.55 de Carbón 3.33 de Nitrógeno presentes en la estructura y la relación de 1:1 del catalizador Pd-Cu se puede observar en la relación que después de la síntesis se tiene el doble de porcentaje atómico del cobre debido al cobre de la metaloporfirina sumado al del catalizador. La relación molar previo a la síntesis se calculó para que se tuviera 1:1:6 con 1 mol de Pd, 1 mol de Cu soportados sobre 6 moles de TppCu.

4.2 Difracción de rayos X (XDR) del catalizador Pd-Cu/C

Mediante esta técnica se determinó la estructura del catalizador Pd-Cu/C donde el carbón fue activado previamente para su análisis. En la Figura 23 se observa el análisis de rayos X sobre la muestra el patrón de difracción de rayos X, obtenidos entre 0° a 100° (2θ). Los picos se observan bien definidos por lo que muestra una estructura cubica.

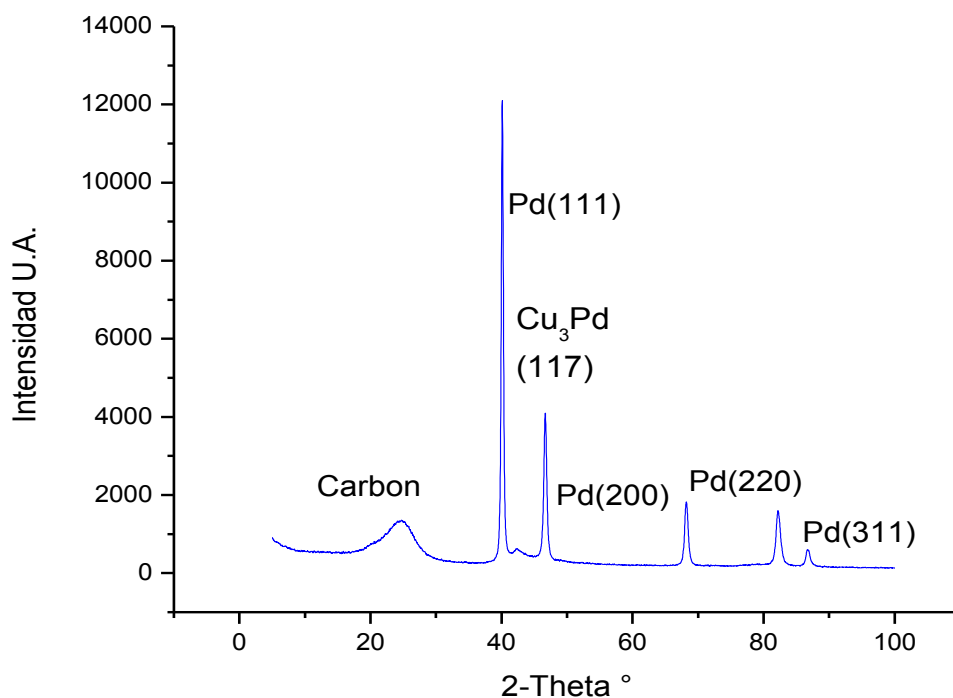


Figura 23.- Difractograma de rayos X y Patrones de difracción del catalizador Pd-Cu/C

Se observa la presencia de carbón en el pico 24.8 en 2θ que es el soporte que se utilizó para el catalizador, el paladio puro se muestra en el pico 40° , 68° , 82° y 86°

en 2θ que corresponden a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) y una aleación de Pd-Cu en 42.36° en el plano (1 1 7).

4.3 Espectroscopía UV-visible del catalizador Pd-Cu/TppCu

Las metaloporfirinas presentan espectros electrónicos característicos, alrededor de los 400-420nm hay una banda Soret muy intensa, y es la característica de la conjugación del macrociclo por lo que la descomposición del compuesto, es decir, la ruptura del ciclo produce su desaparición de esta señal. También presentan 2 bandas satélites (α y β) alrededor de los 600nm.

Las intensidades relativas de las bandas α y β , permiten determinar en forma cualitativa el orden de estabilidad de las metaloporfirinas los complejos más estables tienen $\alpha > \beta$.

En el siguiente grafico Figura 24 se muestra el espectro de la tetrafenilporfirina de cobre (TppCu) donde se pueden identificar claramente los picos característicos de la metaloporfirina.

- a

Figura 24.- Espectro UV-vis de la trifenilporfirina de cobre (TPPCu)(a) y Pd-Cu/TppCu(b)

Se identifica el pico Soret con una longitud de onda de 409 nm y los picos Q en 546 y 628 nm característica de la trifenilporfirina de cobre mostrados en la Figura 24 (a).

En la Figura 24(b) el catalizador Pd-Cu/TPPCu se observa el pico característico de Soret a 411nm y los picos Q a 547nm y 630 nm característico de la metaloporfirina de cobre lo que indica que no fue modificada la estructura de la metaloporfirina comparada con la metaloporfirina comercial se observa un ligero cambio en la intensidad del pico Q a 630 nm correspondiente a la energía del catalizador de Pd-Cu/TppCu.

4.4 Espectroscopia infrarroja del catalizador Pd-Cu/TppCu

Las metaloporfirinas muestran bandas de absorción IR fuertes debido a la deformación del anillo alrededor de $1149, 1059, 990, 759, 690 \text{ cm}^{-1}$ (modo E_1 en el plano) y $849, 840$ y 800 cm^{-1} (modo A_u fuera del plano) y bandas en IR lejano de $400, 340$ y 280 cm^{-1} (enlaces N-M) este valor depende del metal y 220 y 159 (anillo).

Los espectros de las metaloporfirinas difieren considerablemente debido a que el metal le da mayor simetría al complejo disminuyendo las bandas de absorción, la mayoría de las vibraciones del metal ligando se encuentran en el infrarrojo lejano y dependerán del metal utilizado. En la Figura 25 se muestran las señales de la metaloporfirina comercial comparada con la que se utilizó con el catalizador como soporte.

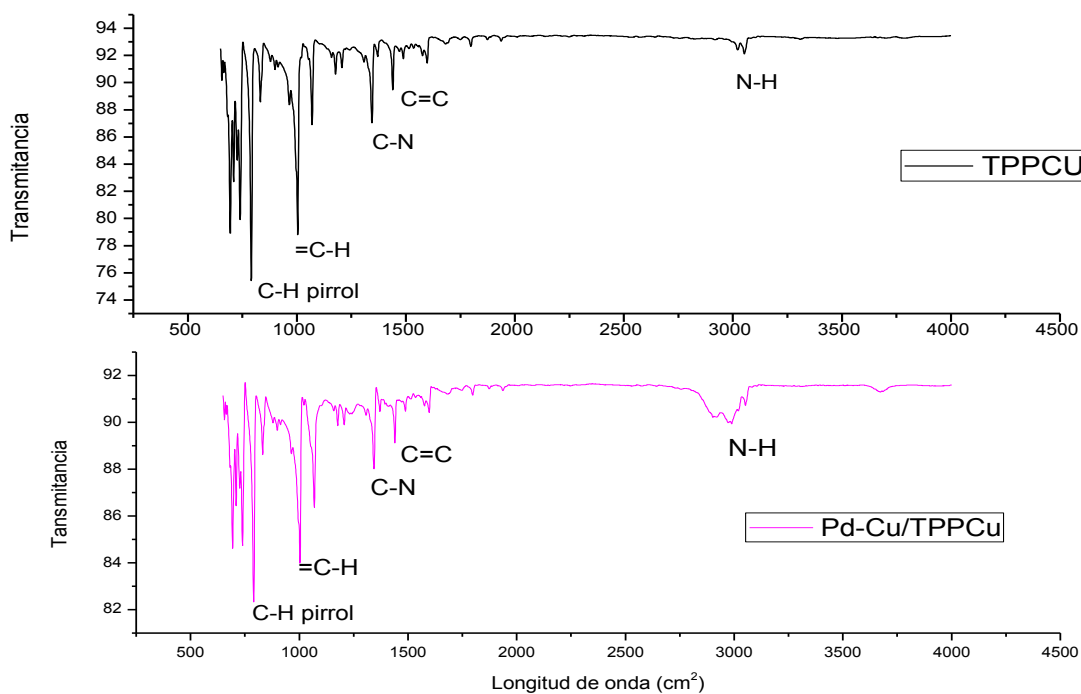


Figura 25.- Espectro de IR de las metaloporfirinas comercial (TppCu) y Pd-Cu/TPPCu.

CAPÍTULO 4: Resultados y discusión

En el espectro de infrarrojo se lograron identificar las siguientes bandas para los grupos funcionales indicados en la tabla 7.

Tabla 7.-Datos del IR para ambos compuestos y su respectivo valor de onda

Grupo funcional	Longitud de onda cm^{-1} TPPCu	Pd-Cu/TPPCu
N-H	3042	2990
C=N	1436	1440
C-H pirrol	739	740
C=C	1597	1441
=C-H	1004	1000

En la tabla 7 se muestra los resultados comparados de los picos correspondientes a la metaloporfirina comercial y el catalizador soportado con la metaloporfirina donde se puede observar que el único pico modificado en lo ancho es el pico 3042 correspondiente al enlace de N-H es donde se posiciona el catalizador Pd-Cu soportado con la Metaloporfirina (TppCu).

4.5 Retrodispersion de rutherford (RBS) de los catalizadores Pd-Cu/C y Pd-Cu/TPPCu

Para el análisis de las muestras Pd-Cu/C y Pd-Cu/TPPCu se programó los siguientes datos. En la técnica de RBS se usaron partículas de He con energías de 0.7 a 3 MeV a corrientes eléctricas de -100nA con un diámetro de haz de aproximadamente 1mm para analizar las superficies y ver el perfil de distribución de los elementos.

En la Figura 26 se observa el comportamiento de cómo va pasando por capas el material y el porcentaje de cobre en cada capa así como de paladio esta prueba se realizó para el catalizador Pd-Cu/C.

Figura.- 26.- Análisis de RBS del catalizador Pd-Cu/C

CAPÍTULO 4: Resultados y discusión

Se observan dos picos en los canales debido a la retrodispersión por los átomos de Pd y Cu en porcentajes de 45% y 55% que indica la cantidad de cada elemento en la muestra donde podemos observar que la relación 1:1 de paladio y el cobre efectivamente es la cantidad obtenida después de la síntesis que no hubo pérdidas de los elementos.

En la Figura 27 se puede observar la muestra en el espectro RBS del catalizador Pd-Cu/TPPCu. Corresponden a las distintas capas de la composición de los materiales que fueron obtenidos en la síntesis por el método de poliol. Este resultado nos hace suponer que el catalizador Pd-Cu/TPPCu preparado en nuestro laboratorio es un material homogéneo, cuyos principales componentes son el 25% de Cu y 75% Pd a través de todo el material.

Figura.- 27.- Análisis de RBS del catalizador Pd-Cu/TPPCu

En la Figuras 26 y 27 se muestran los datos experimentales, así como la simulación realizada con el código SIMNRA. A fin de realizar la simulación se introduce el tipo de proyectil su energía, el haz incidente, la muestra a la salida, los ángulos de dispersión, así como una composición material teórico como datos en el código SIMNRA. El código compara los datos teóricos a la experimental y da una curva simulada. Cuando el simulado y las curvas experimentales coinciden, el espectro se ha simulado y los datos teóricos que se introducen al código corresponde al perfil de la composición y concentración de la muestra.

4.6 Caracterización electroquímica mediante Voltamperometría cíclica de los catalizadores Pd-Cu/C y Pd-Cu/TppCu

La Voltamperometría cíclica para el catalizador fue realizada en una atmosfera inerte de nitrógeno a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} , electrolito utilizado fue 1M de KOH y 1M de Etanol. En la Figura 28 se muestra el voltamperograma cíclico del catalizador Pd y Cu soportado en carbón.

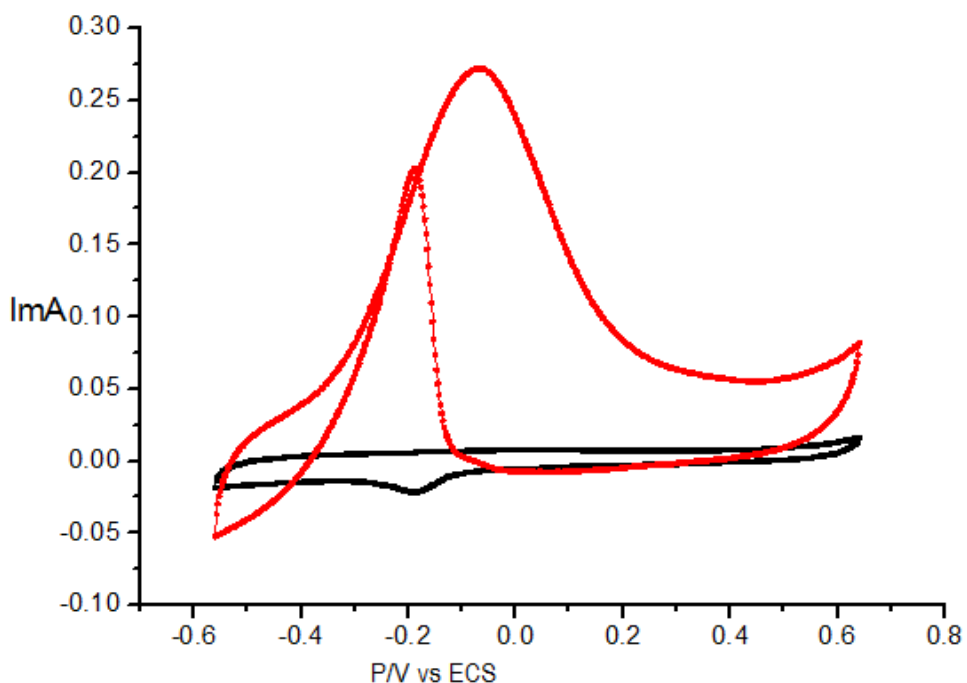


Figura 28.- Voltamperograma cíclico del catalizador Pd-Cu/C

Se observa la ventana del potencial de -0.6 a 0.8 con respecto al electrodo calomel saturado se observan los diferentes picos de oxidación donde el pico de oxidación del etanol en línea roja se presenta a -0.9 V, con una velocidad de corriente de 50mV/s, el segundo pico es de las especies adsorbidas de la oxidación del etanol como lo son carbonatos o acetatos provenientes de la oxidación del etanol en el a -0.2 V de potencial. La línea color negro representa la activación del material.

4.6. Caracterización electroquímica del catalizador Pd-Cu/TppCu

El voltamperograma de la Figura 29 muestra la oxidación catalítica del material Pd-Cu/TppCu en una ventana de potencial de -0.8 a 0.4 V con un electrolito de 1M de etanol y 1 M de KOH a una velocidad de barrido de 50mVs⁻¹

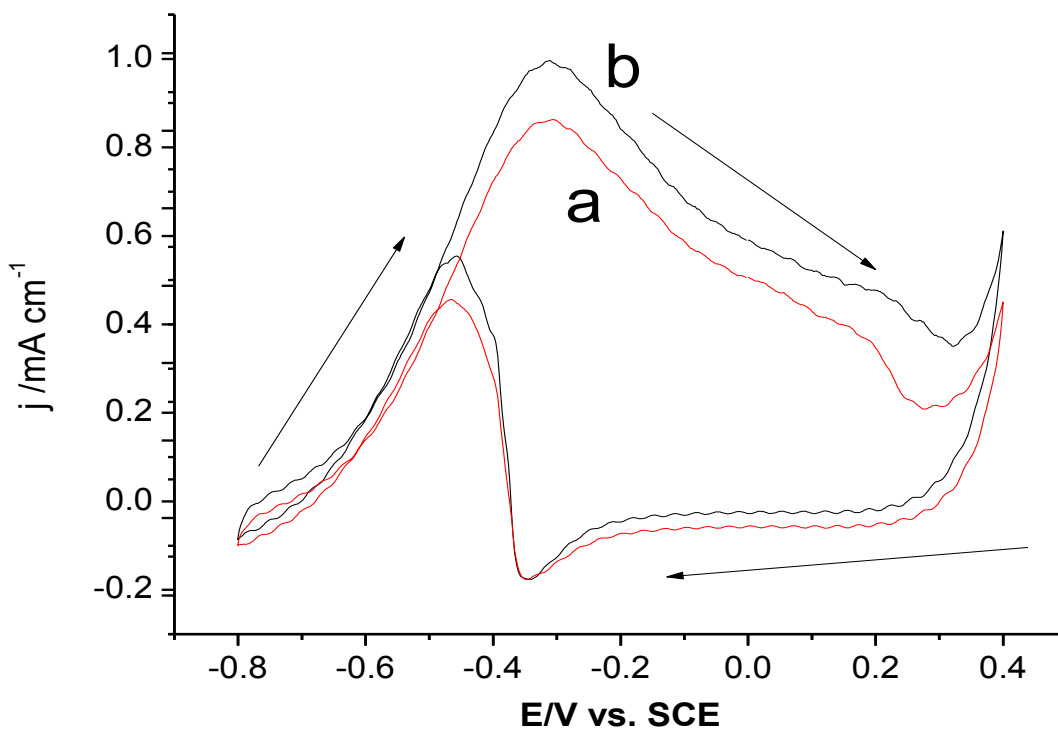


Figura 29.- Voltamperograma cíclico del catalizador Pd-Cu/TppCu

En el voltamperograma se observa el primer pico de oxidación de etanol con el catalizador a un potencial de -0.32 V contra el electrodo calomel saturado y un segundo pico en el potencial de -0.48 V donde se presentan las especies adsorbidas en el material catalítico provenientes de la oxidación de etanol, el ciclo **a** representa el ciclo 150 y el **b** el ciclo 200 y se puede observar que el segundo pico no es más grande que el primero lo que indica que el catalizador no se ha envenenado y sigue funcionando aun aumentando el número de ciclos de oxidación y la actividad catalítica es estable.

4.7 Evaluación del ensamble membrana electrodo con el catalizador Pd-Cu/TppCu como ánodo de la celda de combustible

CAPÍTULO 4: Resultados y discusión

Se evaluaron los ensambles membrana electrodo con diferentes catalizadores probados en el ánodo de la celda y el cátodo con la membrana Ami7001s de intercambio anionico. En la tabla 8 se muestran los catalizadores estudiados para cada ensamble.

Tabla 8 Ensambls con diferentes catalizadores en el cátodo

ÁNODO	CÁTODO
1.- PdCu/TppCu	Pt/C
2.- PdCu/TppCu	Pt-Ru/C
3.- PdCu/TppCu	Pd-Cu/C
4.- PdCu/TppCu	Pd-Cu/Al ₂ O ₃ .C
5.- PdCu/TppCu	PdCu/TppCu

El combustible utilizado para todos los casos de los ensambles de la celda de combustible de etanol fue KOH 1M y etanol 1M. La Figura 30 muestra el grafico I-V de la prueba número 1 el ensamble fabricado con los difusores de tela de carbón impregnados del catalizador Pd-Cu/TPPCu para el ánodo y Pt/ C para el cátodo con membrana de intercambio aniónico AMI7001S

Figura 30.- Diagrama I-V de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pt/C cátodo se utilizó 50 μ L de etanol 1M en KOH 1M como combustible.

El potencial a circuito abierto reportado para esta celda donde se utilizó como cátodo Pt/ C se obtiene un potencial máximo de 0.3 V pero la activación inicia a un potencial de 0.215 V que es donde el ensamble comienza a producir corriente eléctrica obtenido a una temperatura de 21.8 °C. La potencia máxima se obtuvo a 0.209 V (Figura 31), a partir de este valor las pérdidas por transporte de masa se incrementan disminuyendo la eficiencia de la celda.

Figura 31.- Diagrama I-P de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pt/C cátodo se de etanol 1M en KOH 1M como combustible.

Se obtienen como potencia máxima 20.9 mW/cm^2 después de este valor comienza las pérdidas de corriente debido a la transferencia de masas que se da entre los colectores y las membranas y la pérdida del potencial en esta zona es debido a la resistencia de la membrana electrónica activada con KOH 1 M debido a que se comienza a inundar del etanol suministrado como combustible.

En la prueba 2 con el catalizador ánodo Pd-Cu/TPPCu y en el cátodo Pt-Ru/C no mostró aumento de densidad de corriente significativa y el potencial a circuito abierto de 0.19 V en la Figura 32 con la membrana aniónica debido a que este

CAPÍTULO 4: Resultados y discusión

catalizador es favorable para medios ácidos por la presencia del Pt. La activación se da a un potencial de 0.16 V que es el valor donde inicia la reacción de oxidación del etanol. La temperatura obtenida en este ensamble fue de 19.3 °C

Figura 32.- Diagrama I-V de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pt-Ru/C cátodo se utilizó 50µL de etanol 1M en KOH 1M como combustible.

La potencia máxima resulta de 47.3 mW/cm² mostrado en la Figura 33, a partir de este valor las pérdidas por transporte de masa se incrementan, disminuyendo rápidamente la potencia de la celda y se reduzca la eficiencia de la celda.

Figura 33.- Diagrama I-P de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pt-Ru/C cátodo se utilizó 50µL de etanol 1M en KOH 1M como combustible.

En la prueba número 3 con el catalizador ánodo Pd-Cu/TPPCu cátodo Pd-Cu/C con las pruebas realizadas en la celda experimental alimentada con etanol 1 M, se observa la respuesta obtenida en la Figura 34. Con una carga en relación a el área geométrica de $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-1}$ de los metales. En la Figura se observa la curva I-V con un potencial inicial máximo de 0.85 V y donde inicia la activación de la reacción y se genera la corriente eléctrica fue a un potencial 0.77 V, obteniendo una densidad de corriente de $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ lo que indica que el Pd-Cu es muy buen oxidante pero también excelente reductor para el uso en la celda de combustible de etanol en medio alcalino. La temperatura obtenida de la celda fue de $18.8 \text{ }^\circ\text{C}$

Figura 34.- Diagrama I-V de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pd-Cu/C cátodo.

En la Figura 35 me muestra la gráfica de Potencia contra densidad de corriente obtenida de la celda de combustible ensamblada.

Figura 35.- Diagrama I-P de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pd-Cu/C cátodo

La potencia máxima obtenida en este ensamble se observa donde se obtiene un valor de 480 mW/cm^2 después se viene la caída del potencial debido a la transferencia de masa que ocurre en el colector con los difusores de carbón.

La prueba número 4 con el catalizador ánodo Pd-Cu/TPPCu cátodo Pd-Cu/ Al_2O_3 .C alimentada con etanol 1 M, se observa la respuesta obtenida en la Figura 36 con una carga en relación a el área geométrica de $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-1}$ de los metales. Se observa la curva voltaje de celda vs densidad de corriente. El voltaje inicial de celda obtenido fue de 1.04 V y el potencial donde ocurre la activación para generar la corriente eléctrica ocurre a un potencial de 0.6 V lo que indica que requirió el 50% del potencial que se obtuvo para dar inicio con la reacción de

CAPÍTULO 4: Resultados y discusión

oxidación con este catalizador, alimentada con etanol 1 M a temperatura ambiente obteniendo una temperatura de la celda de 19.8 °C

Figura 36.- Diagrama I-V de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pd-Cu/Al₂O₃C.

En la Figura 37 se observa la curva densidad de corriente vs densidad de potencia y una densidad e potencia máxima de 18.78 mW/cm^2 después de este valor viene la caída del potencial debido a la resistencia de la membrana con el difusor.

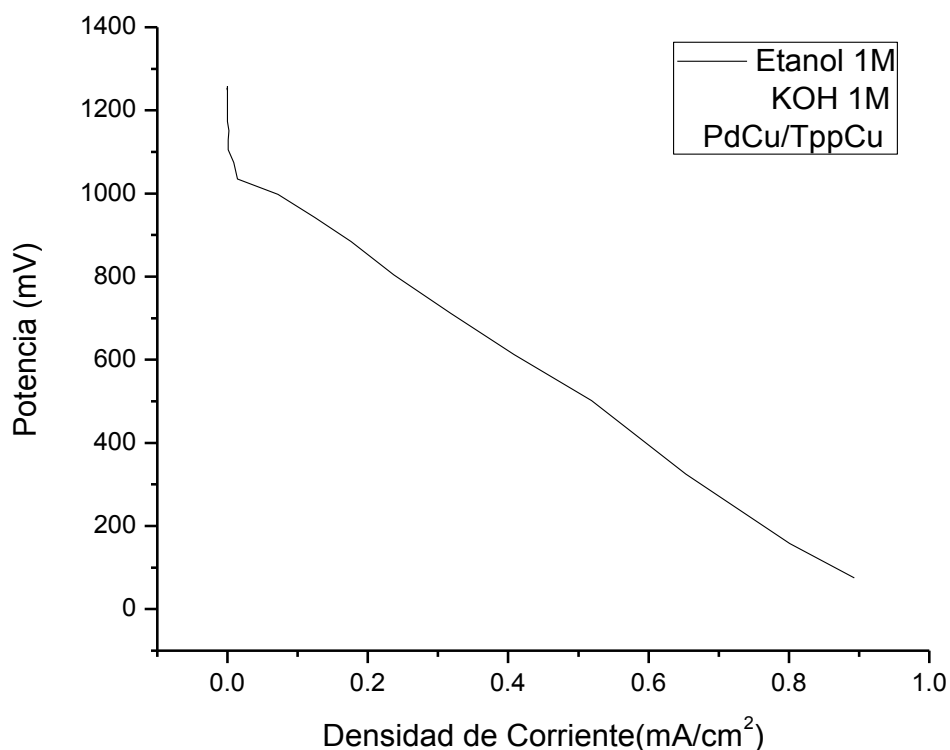
Figura 37.- Diagrama I-P de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pd-Cu/Al₂O₃C

A partir de este valor de potencial son las pérdidas por transporte de masa se incrementan disminuyendo la eficiencia de la celda aún más que las celdas con catalizador en el cátodo lo cual nos indica que si es necesario un catalizador en el cátodo de la celda de combustible.

La prueba número 5 con el catalizador ánodo Pd-Cu/TPPCu y en el cátodo Pd-Cu/TPPCu se realizó un estudio de las propiedades eléctricas de la celda de combustible tipo PEM convencional estudiando su respuesta I-V, mediante esta medición es posible conocer la densidad de corriente de la celda. Mejoras en el área de desempeño pueden ser identificadas por la evaluación de la curva de

CAPÍTULO 4: Resultados y discusión

polarización de la celda de combustible. Esta curva puede ser separada en distintas regiones en la Figura 38. La abrupta caída de voltaje de la primera región asociada con la resistencia de operación es atribuida al tipo de catalizador y al área catalítica que está en contacto con el electrolito y la red eléctrica en el electrodo, esta zona es accesible a los gases reactantes. Disminuyendo esta resistencia aumentaría por completo la curva de polarización. La caída gradual de voltaje de la segunda región, conocidas como pérdidas óhmicas es atribuida a las resistencias electrónicas, iónicas y de contactos de los componentes de la red eléctrica de la celda de combustible como los electrodos, membrana y los colectores de corriente.



CAPÍTULO 4: Resultados y discusión

Figura 38.- Celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y cátodo se utilizó 50 μ L de etanol 1M en KOH 1M como combustible

Se observa un potencial máximo de la celda a 1.25 V teniendo una pérdida por la activación de 0.25V obteniendo 1.02 V de potencial de la celda de combustible.

En la Figura 39 se observa la caída de potencia, conocida como las pérdidas asociadas con las resistencias de los transportes de masa, es atribuida a la polarización de concentración, lo cual ocurre como resultado de la deflexión de los reactantes en la región de interfase como lo es la falta de transporte a los sitios de reacción para mantener la velocidad de la reacción.

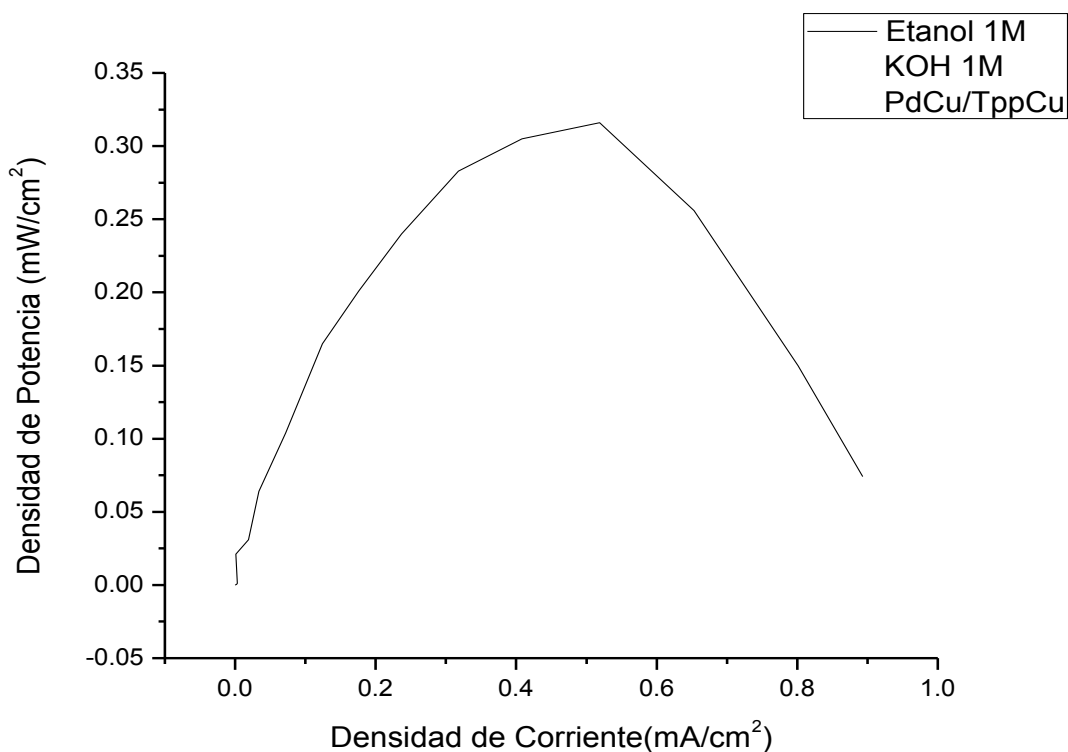


Figura 39.- Celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y cátodo se utilizó 50 μ L de etanol 1M en KOH 1M como combustible.

4.7.1 Evaluación del ensamble membrana electrodo del catalizador Pd-Cu/TPPCu con diferentes bio-combustibles residuales.

Se probó la celda ensamblada con diferentes bio-combustibles provenientes de la destilación de agave residual (corazón, colas y cabeza) y bio-alcohol proveniente de la fermentación de maíz. Utilizando como catalizadores para el ánodo Pd-Cu/TppCu y el cátodo se obtienen que Pd-Cu/C.

El primer residuo del agave es el corazón

El ensamble realizado con el catalizador Pd-Cu/TppCu en el ánodo y el mejor catalizador utilizado en el cátodo de la celda con membrana de intercambio aniónico AMI7001S en la Figura 40 se obtiene un valor máximo de potencial de 1.024 V y el valor de potencial donde inicia la reacción de oxidación se da a un potencial de 0.75 V.

Figura 40.- Diagrama I-P I-V con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pd-Cu/C en el cátodo 50 μ L de residuos de destilado de agave (corazón) como combustible.

Obteniendo una potencia máxima de 737 mW. Utilizando como combustible los residuos de agave (corazón) a temperatura ambiente de operación en la celda.

Residuo de agave colas

En este ensamble el combustible que se utilizó fue el residuo de destilado de agave (colas) el cual es muy rico en azúcares más que de etanol pero mostró muy buen potencial de inicio de 0.91 V en la Figura 41 y la activación dio inicio a un potencial de 0.75 V en el cual da inicio la reacción, la densidad de corriente es de 0.09 mA /cm² muy baja debido a que no se logran cruzar los iones OH al cátodo y es inundada la membrana debido al alto contenido de azúcares. Se obtiene una temperatura de 18.8 °C y una potencia máxima de 0.20968 W.

Figura 41.- Diagrama I-P I-V de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo y Pd-Cu/C en el cátodo de residuos del destilado del agave (colas)

Residuo de agave (cabezas)

En este ensamble se puede observar que con el catalizador Pd-Cu /TppCu alimentado con residuos del destilado de agave (Cabezas) en la Figura 42, se obtiene un potencial de 1.25 V una activación en el potencial de 1.05 V lo que no requiere de un amplio potencial para dar inicio a la reacción obteniendo una densidad de corriente de 0.9 A/cm² con el catalizador Pd-Cu/C utilizado en el cátodo como buen reductor para una potencia máxima de 0.3mW/cm² en la Figura 43 , donde se mantiene trabajando la membrana con el catalizador.

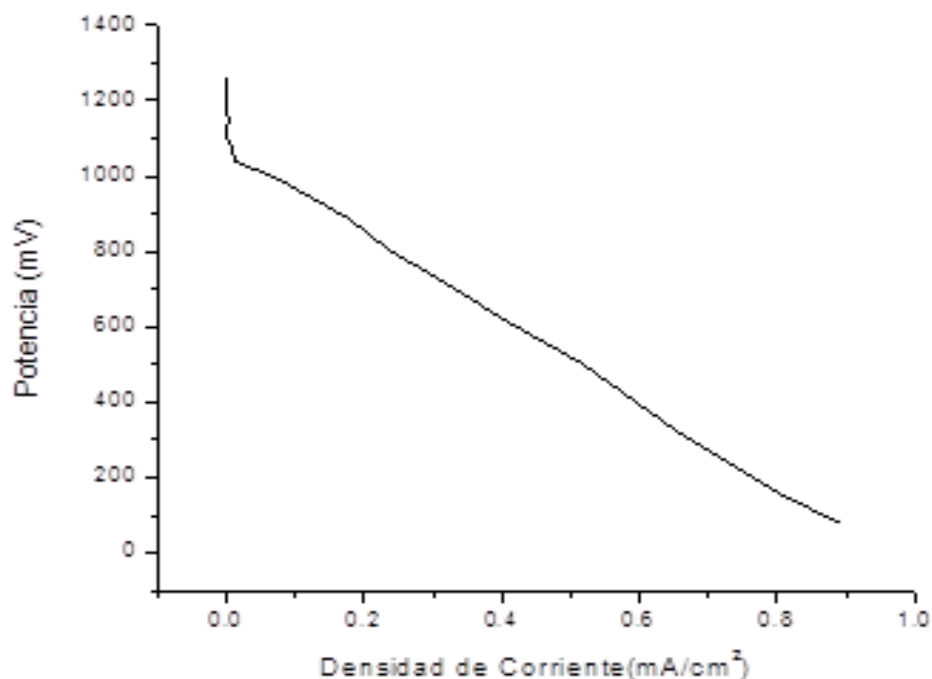


Figura 42.- Diagrama I-V de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo Pd-Cu/C cátodo se utilizó 50µL residuo del destilado de agave (cabezas) como combustible.

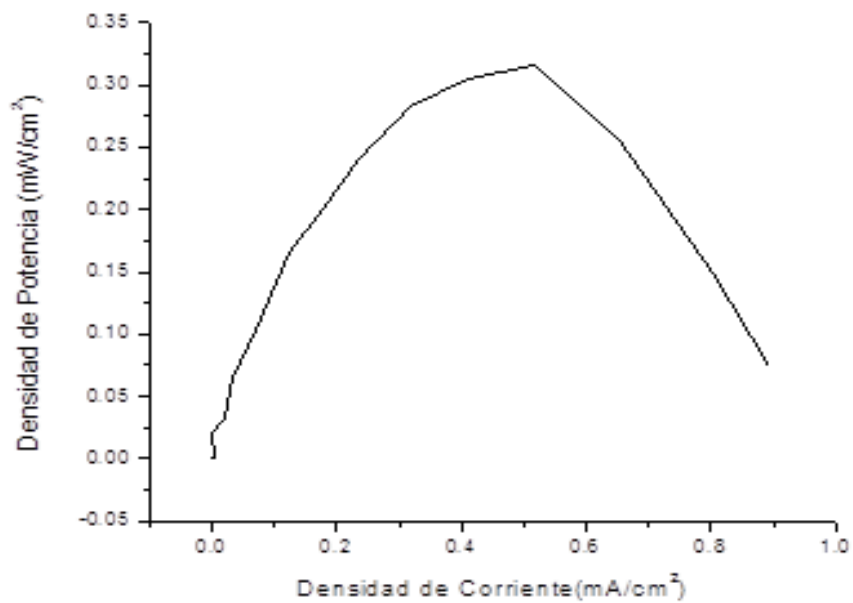


Figura 43.- Diagrama I-P de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo Pd-Cu/C cátodo se utilizó 50 μ L residuo del destilado de agave (cabezas) como combustible.

Prueba del ensamble de a celda con el catalizador Pd-Cu/ TPPCu con alcohol proveniente de a fermentación de maíz

En la Figura 44 se observa que el potencial de inicio máximo es de 0.75 V para este catalizador con el biocombustible de alcohol proveniente de la fermentación del maíz, el cual da inicio de la reacción del catalizador con el combustible a un potencial de 0.65 V lo cual requirió de 0.10 para la activación del sistema.

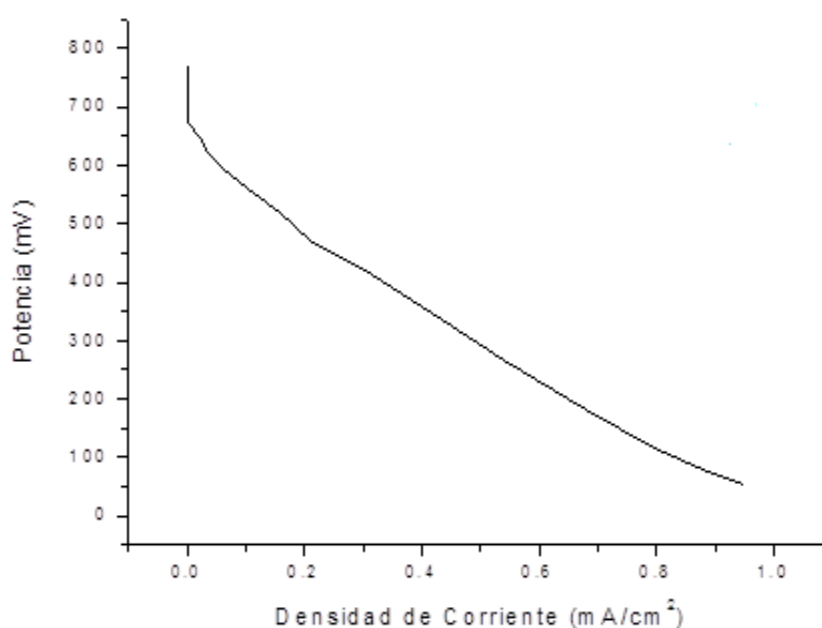


Figura 44.- Diagrama I-V de celda con catalizador PdCu/TppCu ánodo Pd-Cu/C cátodo se utilizó 50µL alcohol proveniente de a fermentación de maíz como combustible.

La idea de utilizar un biocombustible de alcohol proveniente de una fermentación es que no requiere de equipo sofisticado y costoso para llevarlo a las comunidades alejadas y generen su propio biocombustible derivado de la biomasa del maíz

CONCLUSIONES

Se sintetizaron materiales electrocatalíticos de paladio y cobre, mediante el método de poliol ambos asistidos por microondas. Fueron soportados al mismo tiempo de la síntesis en Carbón activado y Trifenil porfirina de cobre (TppCu), Lo cual resulto muy ventajoso respecto a tiempos de síntesis y que no se generan subproductos tóxicos que contaminen el ambiente y el catalizador.

La caracterización física, química y estructural de los catalizadores Pd-Cu/C y Pd-Cu/TPPCu utilizando SEM y EDS mostraron que si se formaron las nanopartículas de Pd y Cu sobre el soporte empleado (Carbón y TPPCu), además no hubo otros elementos utilizados en el proceso de síntesis que contaminaran el material. En la caracterización por medio de Uv- Vis se mostraron las tres bandas características de la porfirina metalada la primera banda Soret indico y las dos bandas Q las cuales no se modificaron indicando que no hubo enlaces a otro material. En las pruebas de IR indico los enlaces de la metaloporfirina donde el enlace de N-H tiene un ligero desplazamiento debido a las energías provenientes del catalizador bimetálico Pd-Cu que es donde se interactúa con el soporte.

El análisis realizado con el acelerador de partículas por medio de retrodispersion de rutherford mostró la cantidad de cobre y paladio a nivel atomico (25 y 75%) en el material soporte y para el caso del soporte con TPPCu no está unido por enlaces sino por puentes o fuerzas intermoleculares, indicando que por cada cobre presente se tiene la unión de 3 paladios en la molécula.

Los materiales sintetizados Pd-Cu/C y Pd-Cu/TppCu, son capaces de llevar a cabo la reacción de oxidación de etanol en medio alcalino (KOH 1M). La concentración adecuada para trabajar la oxidación de etanol en celdas de combustible con catalizadores a base de Pd en medio alcalino es de 1 M. No se generaron subproductos que afectaran la actividad catalítica del catalizador el material del catalizador Pd-Cu/TppCu mostro mayor estabilidad en el número de ciclos y en el tiempo de óxido-reducción del etanol en medio alcalino incluso cuatro veces mejor que el catalizador de Pd-Cu/C.

El ensamble con la membrana de intercambio aniónica (AMI-701S), probado con los diferentes catalizadores para el cátodo donde ocurre la reducción de oxígeno se obtuvo que el mejor catalizador fue el Pd-Cu/ C, utilizando como catalizador en el ánodo Pd-Cu/TppCu con etanol y KOH a 1M a temperatura ambiente.

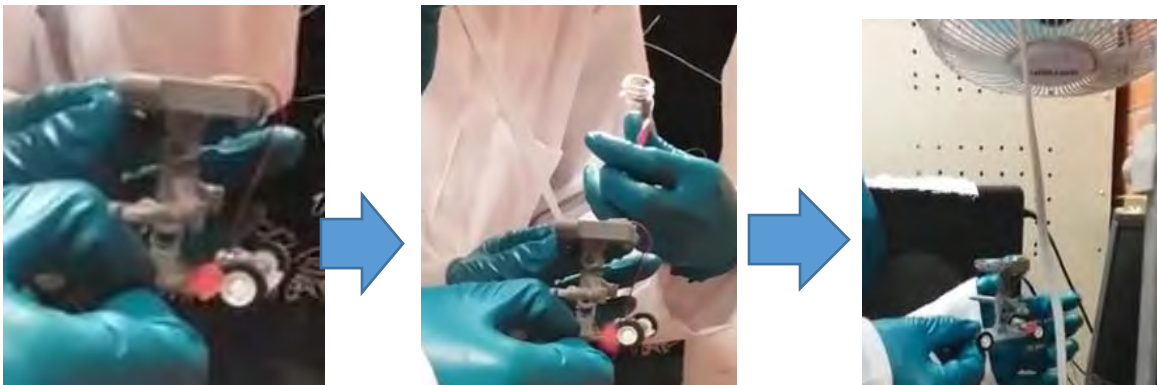
Al probar los alcoholes provenientes de residuos del destilado de agave (corazón, colas y cabezas) se obtuvo una mejor respuesta del catalizador Pd-Cu/TppCu con el bio-combustible de alcohol residual de las cabezas del destilado de agave, obteniendo 1.2 V de potencial de operación de la celda con una densidad de corriente de 0.9 A.cm².utilizando la membrana de intercambio aniónica.

El alcohol proveniente de la fermentación de maíz que es de un solo paso se obtuvo un potencial de 0.62 V ya que la concentración de etanol es baja.

Aplicación

Del presente proyecto de investigación se realizó una aplicación usando un mini robot, acoplado a la celda de combustible ensamblada. Las características del ensamble son las siguientes: se utilizó como difusor una tela de carbón en el ánodo con el catalizador Pd-Cu/TppCu y como difusor en el cátodo se utilizó Pd-Cu/C como membrana de intercambio anionico se utilizó un papel filtro, y el combustible en el ánodo se utilizó fue 1M de KOH y 1M de etanol. Y se utilizó aire atmosférico como oxidante en el cátodo (asistido por un ventilador convencional).

Diagrama del mini robot acoplado a la celda de combustible ensamblada



El resultado obtenido fue que el robot trabajó durante 5 min con el combustible aplicado que fueron 50 μ l.

Bibliografía

- [1] Pereira, J. P., Falcão, D. S., Oliveira, V. B., & Pinto, A. M. F. R. (2014). Performance of a passive direct ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 256, 14–19.
- [2] Kamarudin, M. Z. F., Kamarudin, S. K., Masdar, M. S., & Daud, W. R. W. (2013). Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22), 9438–9453
- [3] Akhairi, M. A. F., & Kamarudin, S. K. (2016). Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(7), 4214–4228.
- [4] Kakaei, K., & Dorraji, M. (2014). One-pot synthesis of Palladium Silver nanoparticles decorated reduced graphene oxide and their application for ethanol oxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 143, 207–215
- [5] Yang, Y. Y., Ren, J., Li, Q. X., Zhou, Z. Y., Sun, S. G., & Cai, W. B. (2014). Electrocatalysis of ethanol on a pd electrode in alkaline media: An in situ attenuated total reflection surface-enhanced infrared absorption spectroscopy study. *ACS Catalysis*, 4(3), 798–803.
- [6] Carrera-Cerritos, R., Fuentes-Ramírez, R., Cuevas-Muñiz, F. M., Ledesma-García, J., & Arriaga, L. G. (2014). Performance and stability of Pd nanostructures in an alkaline direct ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 269, 370–378

- [7] Mavrokefalos, C. K., Hasan, M., Khunsin, W., Schmidt, M., Maier, S. A., Rohan, J. F., Foord, J. S. (2017). Electrochemically modified boron-doped diamond electrode with Pd and Pd-Sn nanoparticles for ethanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 243, 310–319.
- [8] Zhang, Q. L., Zheng, J. N., Xu, T. Q., Wang, A. J., Wei, J., Chen, J. R., & Feng, J. J. (2014). Simple one-pot preparation of Pd-on-Cu nanocrystals supported on reduced graphene oxide for enhanced ethanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 132, 551–560.
- [9] Mao, H., Huang, T., & Yu, A. (2015). Surface Palladium rich Cu_xPd_y /carbon catalysts for methanol and ethanol oxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 174, 1–7.
- [10] Mukherjee, P., Roy, P. S., Mandal, K., Bhattacharjee, D., Dasgupta, S., & Bhattacharya, S. K. (2015). Improved catalysis of room temperature synthesized Pd-Cu alloy nanoparticles for anodic oxidation of ethanol in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 154, 447–455.
- [11] Cui, Q., Chao, S., Bai, Z., Yan, H., Wang, K., & Yang, L. (2014). Based on a new support for synthesis of highly efficient palladium/hydroxyapatite catalyst for ethanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 132, 31–36.
- [12] Fuhrhop J. H., Smith, K. M., (1975) Laboratory Methods in Porphyrin and Metalloporphyrin Research, Elsevier, Amsterdam.

[13] Groves J. T., (1999), Reactivity and mechanisms of metalloporphyrin-catalyzed oxidations. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4, 350-352.

[14] Rahimi, R., Gholamrezapor, E. & Naimi-jamal, M. R. (2011). Oxidation of benzyl alcohols to the corresponding carbonyl compounds catalyzed by copper (II) meso-tetra phenyl porphyrin as cytochrome P-450 model reaction. *Inorg. Chem. Commun.* 14, 1561–1568.

[15] EG & G Services Parsons, I. (2006), Fuel Cell Handbook (Fifth Edition), U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory.

[16] Wang, L. Q., Bevilacqua, M., Filippi, J., Fornasiero, P., Innocenti, M., Lavacchi, A., Vizza, F. (2015). Electrochemical growth of platinum nanostructures for enhanced ethanol oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 185–191.

[17] Takahashi, H., Sagihara, M., & Taguchi, M. (2014). Electrochemically reduced Pt oxide thin film as a highly active electrocatalyst for direct ethanol alkaline fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(32), 18424–18432.

[18] Li, N., Zeng, Y. X., Chen, S., Xu, C. W., & Shen, P. K. (2014). Ethanol oxidation on Pd/C enhanced by MgO in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(28), 16015–16019

- [19] Akhairi, M. A. F., & Kamarudin, S. K. (2016). Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(7), 4214–4228
- [20] Hu, C., Cheng, H., Zhao, Y., Hu, Y., Liu, Y., Dai, L., & Qu, L. (2012). Newly-designed complex ternary Pt/PdCu nanoboxes anchored on three-dimensional graphene framework for highly efficient ethanol oxidation. *Advanced Materials*, 24(40), 5493–5498
- [21] EG & G Services Parsons, I. (2006), Fuel Cell Handbook (Fifth Edition), U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory.
- [22] Zhang, S., Zheng, Y., Yuan, L., Wang, X., & Zhao, L. (2014). In situ synthesis of nickel-boron amorphous alloy nanoparticles electrode on nanoporous copper film/brass plate for ethanol electro-oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(7), 3100–3108.
- [23] James, D. D., Bennett, D. V., Li, G., Ghumman, A., Helleur, R. J., & Pickup, P. G. (2009). Online analysis of products from a direct ethanol fuel cell. *Electrochemistry Communications*, 11(10), 1877–1880.
- [24] Ji, Y., Liu, J., Liu, X., Yuen, M. M. F., Fu, X. Z., Yang, Y., Wong, C. P. (2017). 3D porous Cu@Cu₂O films supported Pd nanoparticles for glucose electrocatalytic oxidation. *Electrochimica Acta*, 248, 299–306.

- [25] Friedl, J., & Stimming, U. (2013). Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells. *Electrochimica Acta*.
- [26] Song, S. Q., Zhou, W. J., Zhou, Z. H., Jiang, L. H., Sun, G. Q., Xin, Q., Tsiakaras, P. (2005). Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(9), 995–1001.
- [27] Ahmed, M. S., & Jeon, S. (2015). Electrochemical activity evaluation of chemically damaged carbon nanotube with palladium nanoparticles for ethanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 282, 479–488.
- [28] Du, W., MacKenzie, K. E., Milano, D. F., Deskins, N. A., Su, D., & Teng, X. (2012). Palladium-tin alloyed catalysts for the ethanol oxidation reaction in an alkaline medium. *ACS Catalysis*, 2(2), 287–297.
- [29] Nichele, V., Signoretto, M., Menegazzo, F., Rossetti, I., & Cruciani, G. (2014). Hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of the synthesis parameters on the activity of Ni/TiO₂ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(9), 4252–4258.
- [30] Song, S. Q., Zhou, W. J., Zhou, Z. H., Jiang, L. H., Sun, G. Q., Xin, Q., Tsiakaras, P. (2005). Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(9), 995–1001.
- [31] Kamarudin, M. Z. F., Kamarudin, S. K., Masdar, M. S., & Daud, W. R. W. (2013). Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22), 9438–9453.

[32] Zignani, S. C., Baglio, V., Linares, J. J., Monforte, G., Gonzalez, E. R., & Aricò, A. S. (2012). Performance and selectivity of Pt_xSn/C electro-catalysts for ethanol oxidation prepared by reduction with different formic acid concentrations. *Electrochimica Acta*, 70, 255–265.

[33] Chu YH, Shul YG. (2010) Combinatorial investigation of Pt-Ru-Sn alloys as an anode electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*,35, 11261e70.

[34] Antolini E, Gonzalez ER. (2010) Alkaline direct alcohol fuel cells. *Journal of Power Sources*,195,3431e50.

[35] L. Ana, T.S. Zhao,(2017) Transport phenomena in alkaline direct ethanol fuel cells for sustainable energy production, *J. Power Sources*, 341,199-211.

[36] Braunchweig, B., Hibbitts, D., Neurock, M., & Wieckowski, A. (2013). Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective. *Catalysis Today*, 202(1), 197–209.

[37] Mukherjee, P., Roy, P. S., Mandal, K., Bhattacharjee, D., Dasgupta, S., & Bhattacharya, S. K. (2015). Improved catalysis of room temperature synthesized Pd-Cu alloy nanoparticles for anodic oxidation of ethanol in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 154, 447–455.

- [38] Du, W., MacKenzie, K. E., Milano, D. F., Deskins, N. A., Su, D., & Teng, X. (2012). Palladium-tin alloyed catalysts for the ethanol oxidation reaction in an alkaline medium. *ACS Catalysis*, 2(2), 287–297.
- [39] Zignani, S. C., Baglio, V., Linares, J. J., Monforte, G., Gonzalez, E. R., & Aricò, A. S. (2012). Performance and selectivity of Pt_xSn/C electro-catalysts for ethanol oxidation prepared by reduction with different formic acid concentrations. *Electrochimica Acta*, 70, 255–265.
- [40] Kakaei, K., & Dorraji, M. (2014). One-pot synthesis of Palladium Silver nanoparticles decorated reduced graphene oxide and their application for ethanol oxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 143, 207–215.
- [41] Guan, Q. *et al.* (2016) Biodiesel from transesterification at low temperature by AlCl₃ catalysis in ethanol and carbon dioxide as cosolvent: Process, mechanism and application. 164, 380–386 [42]
- [43] Zhang, Q. L., Ju, K. J., Huang, X. Y., Wang, A. J., Wei, J., & Feng, J. J. (2015). Metformin mediated facile synthesis of AuPt alloyed nanochains with enhanced electrocatalytic properties for alcohol oxidation. *Electrochimica Acta*, 182, 305–311.
- [44] Wang, L. Q., Bevilacqua, M., Filippi, J., Fornasiero, P., Innocenti, M., Lavacchi, A., Vizza, F. (2015). Electrochemical growth of platinum nanostructures for enhanced ethanol oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 185–191.

- [45] De Lucas-Consuegra, A., De La Osa, A. R., Calcerrada, A. B., Linares, J. J., & Horwat, D. (2016). A novel sputtered Pd mesh architecture as an advanced electrocatalyst for highly efficient hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 321, 248–256.
- [46] Yang, H., Wang, H., Li, H., Ji, S., Davids, M. W., & Wang, R. (2014). Effect of stabilizers on the synthesis of palladium-nickel nanoparticles supported on carbon for ethanol oxidation in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 260, 12–18.
- [47] Fathirad, F., Mostafavi, A., & Afzali, D. (2017). Bimetallic Pd–Mo nanoalloys supported on Vulcan XC-72R carbon as anode catalysts for direct alcohol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(5), 3215–3221.
- [48] Fetohi, A. E., Amin, R. S., Hameed, R. M. A., & El-Khatib, K. M. (2017). Effect of nickel loading in Ni@Pt/C electrocatalysts on their activity for ethanol oxidation in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 242, 187–201.
- [49] Hu, C., & Wang, X. (2015). Highly dispersed palladium nanoparticles on commercial carbon black with significantly high electro-catalytic activity for methanol and ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(36), 12382–12391.
- [50] Rostami, H., Rostami, A. A., & Omrani, A. (2015). Investigation on ethanol electrooxidation via electrodeposited Pd-Co nanostructures supported on graphene oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(33), 10596–10604.

[51] Moon, J. S., Lee, Y. W., Han, S. B., & Park, K. W. (2014). Pd nanoparticles on mesoporous tungsten carbide as a non-Pt electrocatalyst for methanol electrooxidation reaction in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(15), 7798–7804

[52] Hu, C., & Wang, X. (2015). Highly dispersed palladium nanoparticles on commercial carbon black with significantly high electro-catalytic activity for methanol and ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(36), 12382–12391.

[53] Datta, J., Dutta, A., & Mukherjee, S. (2011). The beneficial role of the cometals Pd and Au in the carbon-supported PtPdAu catalyst toward promoting ethanol oxidation kinetics in alkaline fuel cells: Temperature effect and reaction mechanism. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(31), 15324–15334.

[54] Mao, H., Huang, T., & Yu, A. (2015). Surface Palladium rich Cu_xPd_y /carbon catalysts for methanol and ethanol oxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 174, 1–7.

[55] Mattarozzi, L., Cattarin, S., Comisso, N., Gerbasi, R., Guerriero, P., Musiani, M., & Verlato, E. (2017). Electrodeposition of compact and porous Cu-Pd alloy layers and their application to nitrate reduction in alkali. *Electrochimica Acta*, 230, 365–372.

[56] Zhang, Q. L., Zheng, J. N., Xu, T. Q., Wang, A. J., Wei, J., Chen, J. R., & Feng, J. J. (2014). Simple one-pot preparation of Pd-on-Cu nanocrystals supported on reduced graphene oxide for enhanced ethanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 132, 551–560.

[57] Yu, B., Wen, W., Li, W., Yang, Y., Hou, D., & Liu, C. (2016). Fabrication of high performance carbon-supported ternary Pd-Cu-Fe electrocatalysts for formic acid electrooxidation via partly galvanic sacrifice of tunable binary Cu-Fe alloy templates. *Electrochimica Acta*, 196, 223–230.

[58] Sun, C., Li, F., An, H., Li, Z., Bond, A. M., & Zhang, J. (2018). Facile electrochemical co-deposition of metal (Cu, Pd, Pt, Rh) nanoparticles on reduced graphene oxide for electrocatalytic reduction of nitrate/nitrite. *Electrochimica Acta*, 269, 733–741.

[59] Mukherjee, P., Roy, P. S., Mandal, K., Bhattacharjee, D., Dasgupta, S., & Bhattacharya, S. K. (2015). Improved catalysis of room temperature synthesized Pd-Cu alloy nanoparticles for anodic oxidation of ethanol in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 154, 447–455.

[60] Cui, X., Wang, X., Xu, X., Yang, S., & Wang, Y. (2018). One-step stabilizer-free synthesis of porous bimetallic PdCu nanofinger supported on graphene for highly efficient methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 260, 47–54.

[61] Xu, H., Yan, B., Zhang, K., Wang, J., Li, S., Wang, C., Yang, P. (2018). Sub-5nm monodispersed PdCu nanosphere with enhanced catalytic activity towards ethylene glycol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 261, 521–529.

- [62] Parlett, C. M. A., Bruce, D. W., Hondow, N. S., Lee, A. F., & Wilson, K. (2011). Support-enhanced selective aerobic alcohol oxidation over Pd/mesoporous silicas. *ACS Catalysis*, 1(6), 636–640.
- [63] Hirano, M., Sano, K., Kanazawa, Y., Komine, N., Maeno, Z., Mitsudome, T., & Takaya, H. (2018). Mechanistic Insights on Pd/Cu-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Dimethyl Phthalate.
- [64] Nie, X., Jiang, X., Wang, H., Luo, W., Janik, M. J., Chen, Y., ... Song, C. (2018). Mechanistic Understanding of Alloy Effect and Water Promotion for Pd-Cu Bimetallic Catalysts in CO₂ Hydrogenation to Methanol.
- [65] An, L., & Zhao, T. S. (2011). Performance of an alkaline-acid direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(16), 9994–9999.
- [66] Monyoncho, E. A., Steinmann, S. N., Michel, C., Baranova, E. A., Woo, T. K., & Sautet, P. (2016). Ethanol Electro-oxidation on Palladium Revisited Using Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (PM-IRRAS) and Density Functional Theory (DFT): Why Is It Difficult to Break the C-C Bond? *ACS Catalysis*, 6(8), 4894–4906.
- [67] Esser, P.; Pohlman, B.; Sharf, H., (2010) The Photochemical Synthesis of Fine Chemical with Sunlight, *Angew. Chem. Int. Ed Eng.*, 33, 2009–2023.
- [68] Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, 5(5), 69-76.

- [69] Flores Murrieta, V. (2011). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de Au, Pd, Au@Pd y Pd@Au soportados sobre una matriz de nanoesferas de SiO₂, para su aplicación en conversión catalítica* (Doctorado). Universidad de Sonora, División de Ingeniería.
- [70] Hien Thi Thu Nguyen, Teppei Habu, Masataka Ohtani and Kazuya Kobiro, (2017). One-Step Direct Synthesis of SiO₂-TiO₂ Composite Nanoparticle Assemblies with Hollow Spherical Morphology, *European Journal of Inorganic Chemistry*, , 24, 3017-3023.
- [71] Bilecka I, Niederberger M (2010) Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale* 2:1358–1374
- [72] Lu, A. H., Salabas, E. L., y Schuth, F. (2007). “Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and applications”. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 46, 1222-1244.
- [73] A. Chen, & C. Ostrom, (2015) Palladium-Based Nanomaterials: Synthesis and Electrochemical Applications. *Chemical Reviews*, 115, 11999–12044.
- [74] L. Tsui, C. Zafferoni, A. Lavacchi, M. Innocenti, F. Vizza, & G. Zangari, Electrocatalytic activity and operational stability of electrodeposited Pd e Co films towards ethanol oxidation in alkaline electrolytes, *293(2015)* 815–822.
- [75] J.Yin, S. Shan, M.S Ng, L. Yang, D.Mott, W. Fang, C.J. Zhong, Catalytic and electrocatalytic oxidation of ethanol over palladium-based nanoalloy catalysts. *Langmuir*, 29(2013), 9249–9258.

- [76] S. Jongsomjit, P. Prapainainar, K. Sombatmankhong, Synthesis and characterisation of Pd-Ni-Sn electrocatalyst for use in direct ethanol fuel cells, *Solid State Ionics* 288 (2016) 147-153
- [77] Ding, K., Wang, Y., Yang, H., Zheng, C., Yanlicao, Wei, H., Guo, Z. (2013). Electrocatalytic activity of multi-walled carbon nanotubes-supported Pt_xPd_y catalysts prepared by a pyrolysis process toward ethanol oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, 100, 147–156.
- [78] Fathirad, F., Mostafavi, A., & Afzali, D. (2017). Bimetallic Pd–Mo nanoalloys supported on Vulcan XC-72R carbon as anode catalysts for direct alcohol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(5), 3215–3221.
- [79] Nakagawa, N., Ito, Y., Tsujiguchi, T., & Ishitobi, H. (2014). Improved reaction kinetics and selectivity by the TiO₂-embedded carbon nanofiber support for electro-oxidation of ethanol on PtRu nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 248, 330–336.
- [80] Yu, B., Wen, W., Li, W., Yang, Y., Hou, D., & Liu, C. (2016). Fabrication of high performance carbon-supported ternary Pd-Cu-Fe electrocatalysts for formic acid electrooxidation via partly galvanic sacrifice of tunable binary Cu-Fe alloy templates. *Electrochimica Acta*, 196, 223–230.

- [81] D. Duan, X.You, J. Liang, S. Liu, & Y. Wang, Carbon supported Cu-Pd nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 176(2015). 1126–1135.
- [82] Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals. 3 ed. 1988, Oxford, Pergammon.
- [83] Fuhrhop J. H., Smith, K. M.,(1975) Laboratory Methods in Porphyrin and Metalloporphyrin Research, Elsevier, Amsterdam.
- [84] Groves J. T., (1999), Reactivity and mechanisms of metalloporphyrin-catalyzed oxidations. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4, 350-352.
- [85] Barnett, G.H. M.F. Hudson y K.M. Smith., J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, (1975), 1401.
- [86] R.K. Pardey , G. Zheng, In: K. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard(2000) (eds), The Porphyrins Handbook, Academic Press, New York, Vol.6,125.
- [87] B. Meunier, A. Robert, G. Pratviel, J. Bernadou, In: K. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard(2000) (eds.), The Porphyrin Handbook, Academic Press, San Diego, Vol.4, 31,pp 119.
- [88] K.M Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, In: K. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (2000) (eds.), The Porphyrin Handbook, Academic Press, New York, Vol.9,vii.
- [89] A.D. Garnovskii, I.S. Vasilchenko, D.A. Garnosvskii, In: A.D. Garnovskii, B.I. Kharisov (eds),(2003) Main Methods of the Synthesis of Coordination Compounds, Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry. Marcel Dekker, USA.

Bibliografía

- [90] Jain, A. Kumar, S.M.S. Chauhan,(2005) Synthesis of Transition Metal Porphyrins from Free-Base 5,10,15,20-Tetraarylporphyrins Under Microwave Irradiation in Ionic Liquids, *Synthetic Communications*, 35, 1223.
- [91] R. Singh and Geetanjali,(2005) Novel Synthetic Metodology for Metalloporphyrins in Ionic Liquid, *J. Braz. Chem. Soc.*, 16(3B),666.
- [92] Torres, H. N., Carminatti, H. & Cardini, C. E. (1979) *BIOQUÍMICA GENERAL*.
- [93] M. A. Luna, F. Moyano, L. Sereno, & D'Eramo, F. (2014) Spectroscopic and electrochemical studies of high-valent water soluble manganese porphyrine. Electrocatalytic water oxidation. *Electrochim. Acta* 135 ,301–310.
- [94] S. M. G. Pires, *et al.* (2014) Applied Catalysis B : Environmental Oxidation of organosulfur compounds using an iron (III) porphyrin complex: An environmentally safe and efficient approach. 16,180–88.
- [95] L.-C Song, L.-X Wang, C.-G Li, F. Li, & Z. Chen, (2014) Synthetic and structural study on some new porphyrin or metalloporphyrin macrocycle-containing model complexes for the active site of [FeFe]-hydrogenases. *J. Organomet. Chem.* 749, 120–128.
- [96] Robert W. Kelsall, Ian W. Hamley y Mark Geoghegan,(2005) *Nanoscale Science and Tecnology*, Ed. John Wiley & Sons, Ltd.
- [97] Radmilovic V, Gasteiger HA, Ross PN (1995) Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation. *J Catal* 154(1):98–106

Bibliografía

- [98] Gurau B, Viswanathan R, Liu R, Lafrenz TJ, Ley KL, Smotkin ES, Reddington E, Sapienza A, Chan BC, Mallouk TE, Sarangapani S (1998) Structural and electrochemical characterization of binary, ternary, and quaternary platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation. *J Phys Chem B* 102(49):9997–10003
- [100] Antolini E, Cardellini F (2001) Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis. *J Alloys Compd* 315(1–2):118–122
- [101] Wilkinson, (1987) *Comprehensive Coordination Chemistry*. 1st. Ed.. Pergamon Press, Vol 2, pp814-892.
- [102] J.W. Buchler, (1975) *Porphyryns and Metalloporphyryns*, K.M. Smith (Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp157.
- [103] Bandgar, P.B. Gujarathi, (2008) *Synthesis and Characterization of New Meso-Substituted Unsymmetrical Metalloporphyryns*, *J. Chem. Sci.*, 120(2), 259.
- [104] D.S. Sharada, A.Z. Muresan, K. Muthukumar, J.S. Lindsey, (2005) Direct Synthesis of Palladium Porphyryns from Acyldipyromethanes, *J.Org.Chem.*70, 3500.
- [105] J. F. Ziegler, (1984) "Ion Implantation Science and Technology" Academic Press, INC.
- [106] *Curso Regional Sobre Aplicaciones de los Aceleradores de Partículas. Notas,*
Instituto de Física. Universidad Nacional Autónoma de México. Departamento de Física Experimental, 1993.
- [107] Zoski CG (2006) *Handbook of electrochemistry*, 1st edn. Elsevier

Bibliografia

- [108] Sawyer DT, Roberts JL (1974) *Experimental electrochemistry for chemist*. Wiley, New York
- [109] Bard AJ, Faulkner LR (2000) *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd edn. Wiley, New York
- [110] Rieger PH (1994) *Electrochemistry*, 2nd edn. Prentice-Hall
- [111] F. Barbir, (2005) *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, New York.
- [112] JiuJun Zhang, (2008) *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications*.
- [113] Barbir, Frano,(2005) *PEM Fuel cells: theory and practice*. Burlington, MA: Elsevier Academic Press. U.S.A. 452 p
- [114] Larminie, James. 2003. *Fuell cell system explained*. Second edition. John Wiley & sons Ltd. England. 433 p.