



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD AZCAPOTZALCO

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Ciencias e Ingeniería

**“OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ÁCIDO  
FÓRMICO USANDO NANOPARTÍCULAS DE Pd Y PdFe.  
INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS Y DEL  
SOPORTE CARBONOSO”**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORADO EN CIENCIAS E  
INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**M. en C. e I. M. LETICIA JUÁREZ MARMOLEJO**

**DIRECTORES:**

**Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha**

Departamento de materiales, Área de Ingeniería de materiales  
UAM-Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé**

Departamento de materiales, Área de Ingeniería de materiales  
UAM-Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**CDMX, MÉXICO**

**Abril, 2021**



Azcapotzalco

Universidad Autónoma Metropolitana  
Unidad Azcapotzalco (UAM-A)  
Avenida San Pablo Xalpa 180, Delegación Azcapotzalco  
Colonia Reynosa Tamaulipas, C.P. 02200  
Ciudad de México, D.F.  
(+55) 5318 9000



**L**os estudios experimentales que constituyen esta Tesis Doctoral se realizaron bajo la dirección de la **Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha** y el **Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé**, en el Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de los Materiales (LIEM) del área Ingeniería de Materiales del departamento de Materiales de la división de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

El desarrollo de este proyecto doctoral pudo realizarse gracias al apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) mediante el otorgamiento de una beca de doctorado con el número 570211. Además del apoyo extraordinario otorgado por la rectoría general de la Universidad Autónoma Metropolitana.

De igual manera este proyecto fue posible gracias a las colaboraciones que se hicieron con instituciones como: la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE-IPN), el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional (CNMN-IPN), y la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco (UAM-A).

---

---

# *AGRADECIMIENTOS*

A la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco (UAM-A) por formarme profesionalmente a lo largo de mi carrera y estudios de posgrado. Por el apoyo otorgado para la asistencia a congresos nacionales e Internacionales. Por todas las oportunidades que me ha brindado sin duda han sido una grata experiencia, que nunca imagine que podía suceder, simplemente gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante mis estudios de doctorado en el periodo de Mayo 2017 - Abril 2020, así como a la rectoría general de UAM por el apoyo extraordinario proporcionado.

Al posgrado de la división de CBI, por darme la oportunidad de realizar mis estudios doctorales.

Al Dr. Rafael López Bracho por su apoyo durante la realización de mis estudios de doctorado así como el material y recursos proporcionados.

A la Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha, por el apoyo y aprendizaje que adquirí a lo largo de estos estudios de posgrado, gracias por su amistad y confianza brindada a lo largo de este tiempo. Gracias por todo este tiempo de gran aprendizaje.

Al Dr. Mario Alberto Romero Romo por todo el apoyo incondicional, por su confianza, amistad y enseñanza. Con usted aprendí a ser fuerte ante problemas que se me presentaron, gracias por todos sus consejos y asesorías que me ayudaron a lo largo de mis estudios doctorales, sin duda aprendí mucho de usted y estaré muy agradecida por todo su apoyo, verdaderamente es un placer conocer a personas como usted.

Al Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé, por su valiosa amistad, enseñanza y confianza brindada en mis estudios de posgrado, gracias por el tiempo que me brindo para mejorar mis debilidades, reforzar mis conocimientos y aprender nuevos temas de trabajo, estaré muy agradecida con usted, muchísimas gracias por brindarme un pedacito de oficina, por todo el aprendizaje y no solo científico sino también cultural, de fútbol y política, sin duda es una gran persona a quien admiro y respeto mucho, gracias por todo y que haya muchas colaboraciones más.

A los miembros del jurado de la presente tesis: Dra. Mirella Gutiérrez Arsaluz, Dra. Guadalupe Montes de Oca Yemha, Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar, Dr. Benjamín Scharifker y Dr. Mario Romero Romo. Por el tiempo que dedicaron en la revisión de esta tesis, así como sus comentarios, sugerencias y aportaciones que sin duda afinaron este proyecto de investigación y me permitieron concluir mis estudios de doctorado, gracias.

A la Dra. Elsa Miriam Arce Estrada por su valioso apoyo y colaboración para la realización de esta tesis doctoral, de verdad muchas gracias por la oportunidad y confianza brindada, un gusto haber colaborado con usted y que venga más colaboraciones.

---

---

A la Dra. Araceli Ezeta Mejía por todo su apoyo y amistad, así como la valiosa colaboración que se tuvo, quiero expresarle mi admiración por la gran persona que es, dedicada y responsable a su trabajo y familia. Un placer haber colaborado con usted Dra.

Al Instituto de Carboquímica (ICB) y la Dra. María de Jesús Lázaro Elorri, por la oportunidad brindada para aprender síntesis de nanomateriales. A Sara Pérez Rodríguez por el apoyo y asesorías brindadas para la síntesis y caracterización de los materiales carbonosos

A los Doctores e Ingenieros que me apoyaron con la caracterización fisicoquímica y análisis de las muestras. Al Dr. Nicolás Cayetano Castro y al Dr. Raúl Borja Urbi por su apoyo para la caracterización por TEM en el Centro de Nanociencias y Micro y Naotecnologías del IPN. Al Dr. Ricardo López Medina y el Dr. Jorge Flores por su apoyo en la caracterización RAMAN y XRD respectivamente en UAM-A. A la Dra. Perla Morales Gil por su apoyo en caracterización de XPS en el IMP.

Al Ing. Gerardo González Arenas por todo su apoyo para la caracterización por SEM en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional. De igual manera, agradezco su amistad y confianza, sin duda sus consejos para realizar y mejorar la caracterización de las muestras fue de gran ayuda.

*¡A todos Gracias!*

---

---

## *DEDICATORIA*

**A** Dios por darme vida para terminar otro logro importante en estudios de doctorado y colocar en mi camino a las personas indicadas que formaron parte de esta gran etapa de mi vida.

A mis padres Rosa Marmolejo Tapia y Héctor Juárez Flores, por ser mi vida, mi motor de cada día, quienes me apoyaron incondicionalmente para poder llegar a ser la profesional que quiero ser, gracias por todo su amor, cariño, por darme estudios y valores, los amo. Ustedes son la base principal para la construcción de mi vida profesional y personal, gracias por estar conmigo en momentos buenos y malos, por compartir mis alegrías, tristezas, temores y dudas. Por inculcarme los valores para realizarme como mujer, como profesionista y como hija. A mis hermanos Héctor, Diego y Mireya por ser un amor de personas y hermanos, los mejores para mí. Gracias por su inmenso apoyo, motivación y ánimo cuando más difícil era encontrar una luz, los adoro con todo mi corazón, este periodo no fue nada fácil pero fuimos muy fuertes para superar cada obstáculo que se nos presentó, lo hemos logrado estando unidos como nos han enseñado y hemos sabido corresponder con amor y cariño cada una de las cosas bonitas que nos inculcaron. A mi familia dedico esta tesis por todo su inmenso apoyo y cariño, porque me han demostrado que a pesar de lo que pueda suceder siempre se puede salir adelante, superando las cosas, somos uno y lo valoro mucho, gracias por ser mi vida, gracias por su apoyo, consejos y amor, son tantas cosas que les agradezco que no me alcanzará la vida para agradecerles por estar conmigo y por darme apoyo para llegar justo donde estoy y donde llegaré. Estaré eternamente agradecida con todos y por todo, quiero que sepan que los amo tanto, soy muy feliz estando a su lado y muy dichosa de tenerlos en mi pasado, en mi presente y en mi futuro, estoy agradecida con dios por la familia que me dio.

A Carlos por todo el apoyo incondicional y por estar conmigo en todo momento. Sin duda llegaste cuando menos lo esperaba pero en el momento más preciso.

A mis compañeros y amigos del área Bety, Francisco, Iliana, Midori y Ede, que me dieron su apoyo incondicional y amistad sincera, tuve la dicha de conocer a maravillosas personas, gracias por los momentos que compartimos, son increíbles y los quiero.

---

---

*“El futuro mostrará los resultados y  
juzgará a cada uno de acuerdo a sus  
logros”*

*Nikola Tesla*

---

# PRÓLOGO

En la presente tesis doctoral, se sintetizaron electrocatalizadores de paladio (Pd) y paladio-hierro (PdFe) soportados en diferentes materiales de carbono utilizando dos métodos: reducción de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), método químico, y la electrodeposición a partir del disolvente eutéctico profundo (DES) *reline*, constituido por una mezcla eutéctica de cloruro de colina y urea, método electroquímico. Con el objetivo de evaluar su desempeño en la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF) como posibles electrocatalizadores para el funcionamiento de las celdas de combustible (CsC) de baja temperatura. El presente trabajo de investigación se encuentra dividido en 7 capítulos organizados de la siguiente forma:

El Capítulo 1 consta de un breve estado del arte que conforma la historia de las CsC, así como sus características principales, aplicaciones y clasificación de estas tecnologías. Además se introduce al tema de DES, ya que a partir de este disolvente se sintetizaron nanopartículas (NPs) metálicas para su aplicación como electrocatalizadores. Por otro lado se describen métodos de síntesis de los electrocatalizadores y en el caso del método de electrodeposición se reportan modelos teóricos reportados en la literatura para el entendimiento del mecanismo de nucleación y crecimiento de las NPs metálicas obtenidas por el método de electrodeposición a partir del DES. Los diferentes métodos químicos y electroquímicos son reportados en este Capítulo, además de las diferentes morfologías de NPs y sus propiedades fisicoquímicas. De igual manera se incluye una breve introducción sobre las CsC de ácido fórmico directo y los electrocatalizadores que se emplean en estas celdas. Finalmente, la justificación, el objetivo general y los objetivos específicos, así como la hipótesis del Proyecto de Investigación son reportados.

El Capítulo 2 muestra los resultados publicados en la revista *International Journal of Hydrogen Energy*, sobre la formación de electrocatalizadores PdFe y PdCo empleando dos diferentes contraiones de las sales precursoras, cloruros y nitratos, estos electrocatalizadores base Pd fueron sintetizados por el método de impregnación seguido de la reducción química con borohidruro de sodio soportados en carbón Vulcan XC-72R<sup>TM</sup>. Los electrocatalizadores fueron caracterizados por técnicas fisicoquímicas para conocer sus propiedades físicas, de tal manera que los nombrados: base Pd presentaron buena dispersión de las NPs metálicas sobre el soporte carbonoso, obteniendo un tamaño promedio de partícula de 2-3 nm y una composición promedio del 20 % en peso de metal y 80 % en peso de soporte, el análisis de XRD evidenció la formación de aleación para los sistemas bimetálicos pero presentando mayor grado de aleación cuando se emplean contraiones de nitratos. Por otro lado, XPS mostró que los nitratos promueven la formación de óxidos metálicos en mayor proporción que cuando se usan sales de cloruros. Los electrocatalizadores fueron empleados para la evaluación de la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF), demostrando que el electrocatalizador de PdCo obtenido a partir de la sal de nitratos presentó el rendimiento más alto para ROAF en comparación con el electrocatalizador comercial sigma-aldrich de Pd/C ( $\text{Pd}_{SA}/\text{C}$ ). Por otro lado, el análisis del efecto de la adición del metal Fe o Co empleando sal precursora base cloruros,

---

fue publicado en el Boletín del Grupo Español del Carbón, (GEC). Los resultados indicaron que la adición de ambos metales de transición Fe y Co, favorecen los procesos electroquímicos como la oxidación de Co y la ROAF a potenciales más negativos en comparación con el electrocatalizador de Pd/C sintetizado y el comercial (Pd<sub>SA</sub>/C).

En el Capítulo 3 se describen los métodos de obtención de los soportes carbonosos de nanofibras (NFC) y nanotubos (NTC) de carbono, que fueron empleados como sustratos para deposición de NPs metálicas, los soportes de carbono fueron sintetizados mediante el método de descomposición catalítica de metano empleando precursores base Al, Ni y Cu para las NFC y Mg, Fe y Mo para los NTC. Con el fin de remover las trazas metálicas en los soportes, estos fueron sometidos a un tratamiento ácido conocido, que además de eliminar las trazas introdujo grupos funcionales a la superficie del soporte para favorecer el anclaje de las NPs al soporte. Los soportes con y sin funcionalización fueron empleados para la síntesis de electrocatalizadores de Pd y PdFe junto con el soporte de óxido de grafeno comercial (OG) Sigma-Aldrich el método de síntesis fue reducción química en borohidruro de sodio. Los electrocatalizadores sintetizados por el método químico fueron caracterizados con técnicas fisicoquímicas y electroquímicas para su evaluación de la ROAF en medio ácido. Los resultados mostraron que las NFC sintetizadas son de tipo fishbone y los NTC fueron de pared múltiple con diámetros similares a los reportados en la literatura, en el caso de los electrocatalizadores se determinó que el tamaño promedio de partícula fue de entre 2.8 - 4.4 nm, además de ser estructuras policristalinas. La actividad electrocatalítica mostró que el electrocatalizador Pd-NFCox, donde ox indica que se sometió a una funcionalización con ácido, exhibió el mejor desempeño frente a la ROAF, en el caso de la densidad de corriente en estado estacionario ( $j_{ss}$ ) Pd-NFCox mostró el mejor comportamiento a los tres potenciales aplicados, sin embargo, los electrocatalizadores de Pd y PdFe soportados en óxido de grafeno (OG) fueron los electrocatalizadores que menor desempeño presentaron en la ROAF y  $j_{ss}$ . Por otro lado, en términos de la actividad másica Pd-NTCox fue el electrocatalizador que mayor desempeño exhibió en la ROAF en comparación con los otros electrocatalizadores.

Por otro lado, el Capítulo 4 detalla los estudios realizados para el entendimiento del mecanismo y cinética de la formación electroquímica de nanopartículas de Pd sobre carbono vítreo, a partir del DES (*reline*) publicados en la revista The Journal of Physical Chemistry B, el cual mediante técnicas electroquímicas se realizó un estudio potenciodinámico y potencioestático que permitió conocer el comportamiento del proceso de la electrodeposición de Pd, encontrando que está controlado por difusión y en el caso del estudio potencioestático los transitorios experimentales de densidad de corriente, fueron analizados mediante el ajuste no lineal del modelo desarrollado por Palomar-Pardavé *et al.* (2005). Los resultados indicaron que la electrodeposición de las NPs de Pd ocurre por nucleación múltiple 3D y crecimiento controlado por difusión con la reducción simultánea del agua residual en las superficies de crecimiento de las NPs. Este modelo representa no solo la cuantificación de los parámetros cinéticos de nucleación del Pd, sino que permite deconvolucionar efectivamente las contribuciones individuales a la

---

corriente total y, por tanto, a partir de la integración de las gráficas  $j-t$  de estas contribuciones, se demostró que la cantidad de carga de cada proceso depende del tiempo de electrodeposición y del sobrepotencial aplicado. Adicionalmente, las micrografías SEM comprobaron que los electrodepósitos de paladio estaban constituidos por NPs con morfología corazón-envolvente y las mediciones de XPS, confirma que las NPs estaban formadas por Pd metálico como corazón y Pd(OH)<sub>2</sub> como envolvente.

En el Capítulo 5, se reportan los estudios realizados a las NPs de Pd electrodepositadas, ya que éstas fueron empleadas como electrocatalizadores para la ROAF en medio ácido, evaluando dos electrolitos soporte ácido sulfúrico y ácido perclórico con la finalidad de conocer la influencia del electrolito sobre la ROAF en presencia de NPs de Pd electrodepositadas. Los resultados arrojaron que los electrocatalizadores presentaron un mejor desempeño cuando se usa ácido perclórico como electrolito base en comparación con ácido sulfúrico, incluso los valores de actividad másica y densidad de corriente anódica en estado estacionario resultaron ser mayores a los publicados en la literatura que cuando el ácido perclórico fue empleado. Por otro lado, los valores obtenidos por el electrolito base de ácido sulfúrico aunque fueron mayores a los reportados, no favorecieron tanto como con el otro electrolito. Por lo que las NPs de Pd electrodepositadas a los potenciales de -700, -750 y -850 mV y evaluados en ácido perclórico presentaron 3.5, 8.5 y 3.4 veces mayor actividad másica ellos mismo al ser evaluados con ácido sulfúrico.

Por otra parte, el Capítulo 6 describe el proceso de electrodeposición de Fe y PdFe a partir del DES *reline* a 343 K, a partir del estudio potenciodinámico se determinó el coeficiente de difusión empleando la ecuación de Berzins Delahay obteniendo coeficientes de difusión de  $1.16 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  para el sistema Fe(II)-DES, en el caso del sistema bimetálico este presentó dos picos de reducción atribuidos a la reducción de Pd(II) y Fe(II) obteniendo coeficientes de difusión de  $6.14 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  para el pico I de la aleación PdFe atribuido a la reducción de Pd y  $4.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  para el pico II asociado a Fe(II), de acuerdo con estos resultados los valores son similares a los obtenidos a los metales por individual. Además, el análisis SEM permitió conocer la morfología de las NPs electrodepositadas de tal manera que se tuvo tipo aglomerado para ambos sistemas con además de una buena dispersión de las NPs sobre un electrodo de carbono vítreo (GCE). La evaluación de la actividad másica frente a la ROAF de las NPs electrodepositadas de PdFe mostró que el potencial de electrodepósito de -500 mV exhibió buen desempeño frente a la ROAF y buena densidad de corriente anódica en estado estacionario en comparación con el potencial de electrodepósito de -400 mV que fue el electrocatalizador que menor desempeño mostró.

En el Capítulo 7 se describen los resultados publicados en la revista Journal of the Electrochemical Society sobre la electrodeposición electroquímica de NPs corazón-envolvente de Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> sobre carbono vítreo en el DES (*reline*) y su uso como electrocatalizador para la reacción de oxidación electroquímica de metanol (MOR). Los resultados mostraron una alta actividad catalítica hacia la MOR en solución alcalina, superior a lo reportada en la literatura hasta ahora para otras nanopartículas metálicas

---

---

mono-, bi- y tri-metálicas, de Pd, Pt y aleaciones, sintetizadas a partir de métodos químicos convencionales y la misma electrodeposición en medio acuoso, lo cual implica un mayor costo en la síntesis de las NPs. En particular, la corriente anódica en estado estacionario de las NPs de Pd electrodepositadas en el electrodo de carbono vítreo, presentó valores altos en comparación con los reportados en la literatura. Además, se muestra que las nanopartículas de Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> presentan excelentes tolerancias de envenenamiento, de 2 a 8, dependiendo de la velocidad de barrido del potencial aplicado que permanece prácticamente constante después de 200 ciclos voltamétricos.

De este modo, los resultados mostraron que los electrocatalizadores sintetizados por el método químico, y soportados en los soportes carbonosos oxidados mejoraron el desempeño de la actividad catalítica frente a la ROAF en comparación con los soportes no oxidados. Por otro lado, la electrodeposición permitió obtener altas actividades másicas en la evaluación de la ROAF a los diferentes potenciales que fueron evaluados. El empleo de un DES en la síntesis de NPs ofrece una serie de características que lo vuelve un método interesante, ya que se puede trabajar con reactivos que son económicos y no tóxicos, además, no requiere usar agentes químicos (reductores, estabilizadores, mediadores de pH, entre otros) por lo que se vuelve un método sencillo en comparación con los métodos químicos convencionales. Adicional, la obtención de NPs de PdFe a partir del DES mejora el desempeño de la ROAF comparado con los electrodeósitos de Pd monometálico, lo que la presencia de Fe conlleva a favorecer la reacción y permite disminuir la carga metálica del metal de mayor costo como el Pd.

---

## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se estudiaron los electrocatalizadores mono- y bi-metálicos de Pd y PdFe para la ROAF, siendo esta una de las reacciones involucradas en las DFAFC. Los electrocatalizadores fueron sintetizados por dos métodos: el método químico usando borohidruro de sodio como agente reductor y diferentes soportes de carbono como: nanofibras de carbono (NFC), nanotubos de carbono (NTC) y óxido de grafeno (OG), además las nanofibras y nanotubos fueron funcionalizados para conocer el efecto de la funcionalización. Mientras que, por el método electroquímico se empleó la electrodeposición del metal Pd, Fe y PdFe a partir de una mezcla eutéctica conformada por cloruro de colina (ChCl) y urea (U) como DES soportado en carbono vítreo. Los electrocatalizadores mono- y bi-metálicos de Pd y PdFe sintetizados por el método químico fueron caracterizados por SEM-EDX, XRD, XPS, TEM y RAMAN para conocer tamaño de cristal, morfología, tamaño de partícula, composición química y superficial de las NPs sintetizadas. Por el otro lado, los electrocatalizadores sintetizados por el método electroquímico fueron caracterizados por SEM-EDX, XRD y XPS para conocer tamaño de cristal y partícula, así como la composición química y superficial de NPs electrodepositadas.

El análisis TEM mostró que las NPs de Pd y PdFe sintetizadas por el método químico y soportadas en los diferentes soportes presentaron un tamaño promedio de partícula de entre 3.8 a 4.4 nm para los sistemas monometálicos, mientras que de 3.2 a 3.8 nm fue para los sistemas PdFe. Por otro lado, la evaluación de la ROAF mostró que el electrocatalizador de Pd soportado en NFCox, presentó la mejor actividad catalítica alcanzando valores de  $5.53 \text{ mAcm}^{-2}$ , al igual que en términos del parámetro de densidad de corriente en estado estacionario Pd-NFCox, exhibió el mejor desempeño a los tres potenciales aplicados en comparación con los demás electrocatalizadores sintetizados y el comercial. Sin embargo, cuando los resultados experimentales fueron normalizados con respecto la masa de Pd depositada, el electrocatalizador de PdFe-NTCox mostró el mejor desempeño frente a la ROAF y  $j_{ss}$ , alcanzando valores de  $3720.81$  y  $521.81 \text{ mAmpd}^{-1}$ , respectivamente.

Por otro lado, los resultados obtenidos por el método de síntesis de electrodeposición, permitió estudiar el proceso de nucleación y crecimiento de la electrodeposición de Pd, Fe y PdFe, empleando un disolvente eutéctico profundo, determinando que la electrodeposición de estos metales, es nucleación 3D múltiple y el crecimiento está controlado por difusión. De este modo, se logró determinar los coeficientes de difusión:  $(1.65 \pm 0.10) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para el sistema de Pd(II)-DES y  $1.16 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para Fe(II)-DES. El estudio potencioestático del sistema Pd(II)-DES, demostró que también ocurre la reducción simultánea del agua residual en las superficies de crecimiento de los núcleos de Pd, permitiendo deconvolucionar las diferentes contribuciones ( $j_{3D}$  y  $j_{WR}$ ), las cuales dependen del tiempo y el sobrepotencial aplicado. Adicional, el análisis SEM y XPS, demostró que los electrodepositos de Pd presentan

---

---

morfología corazón-envolvente (Pd(0) núcleo, PdO y Pd(OH)<sub>2</sub> como envolvente), mientras que, para los electrodeósitos de Fe y PdFe la morfología fue tipo aglomerados.

Finalmente, con las NPs de Pd electrodepositadas se evaluó la ROAF en presencia de dos electrolitos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HClO<sub>4</sub>, encontrando que la mejor actividad másica frente a la ROAF y  $j_{ss}$  ocurrió cuando se emplea HClO<sub>4</sub> como electrolito. Por otro lado, las NPs de Pd electrodepositadas se emplearon para evaluar la reacción de oxidación de metanol (MOR) en medio básico, encontrando que las NPs de Pd al potencial de electrodeposición de -700 mV exhibieron la mejor actividad másica con 2371 y 30 mA<sub>gPd</sub><sup>-1</sup> frente a la MOR y  $j_{ss}$ , respectivamente. Adicionalmente, las NPs bimetálicas de PdFe electrodepositadas al diferentes potenciales aplicados, fueron empleados para evaluar la ROAF encontrando que, las NPs de Pd al potencial de electrodeposición de -500 mV, exhibieron la mayor actividad másica alcanzando valores de 3788.26 y 116.19 mA<sub>gPd</sub><sup>-1</sup> frente a la ROAF y  $j_{ss}$ , respectivamente, de esta manera los resultados obtenidos fueron superiores a los reportados por otros autores.

---

## ABSTRACT

In the present research work, the mono- and bi-metallic electrocatalysts of Pd and PdFe were studied for FAOR (Formic Acid Oxidation Reaction), as basic participants of one of the reactions involved in DFAFC (Direct Formic Acid Fuel Cells). Electrocatalysts were synthesized by two methods: on the one hand, by the chemical method using sodium borohydride as a reducing agent and different carbon supports such as: carbon nanofibers (CNF), carbon nanotubes (CNT) and graphene oxide (GO), in addition to nanofibers and nanotubes that were functionalized to know its effect. While on the other, by the electrochemical method, the electrodeposition of the metal Pd, Fe and PdFe were obtained from a eutectic mixture of choline chloride (ChCl) and urea (U) as DES supported on glassy carbon. Mono- and bi-metallic electrocatalysts of Pd and PdFe synthesized by the chemical method were characterized by SEM-EDX, XRD, XPS, TEM and RAMAN to know crystal size, morphology, particle size, chemical and surface composition of the NPs synthesized. By contrast, the electrocatalysts synthesized by the electrochemical method were characterized by SEM-EDX, XRD and XPS to determine crystal and particle size, as well as the chemical and surface composition of electrodeposited NPs.

TEM analysis showed that the NPs of Pd and PdFe synthesized by the chemical method and supported on the different supports presented an average particle size of between 3.8 to 4.4 nm for the monometallic systems, while 3.2 to 3.8 nm was for the PdFe systems. Furthermore, the FAOR evaluation showed that the Pd electrocatalyst supported in CNFox, presented the best catalytic activity reaching values of  $5.53 \text{ mAcm}^{-2}$ , as well as in terms of the current density parameter in steady state Pd-CNFox, it exhibited the best performance at the three applied potentials in comparison with the other synthesized electrocatalysts and the commercial one. However, when the experimental results were normalized with respect to the electrodeposited Pd mass, the PdFe-CNTox electrocatalyst showed the best performance against FAOR and  $j_{ss}$ , reaching values of  $3720.81$  and  $521.81 \text{ mAcm}_{\text{Pd}}^{-1}$ , respectively.

Notedly, the results obtained by the electrodeposition synthesis method, allowed to study the nucleation and growth process of the electrodeposition of Pd, Fe and PdFe, using a deep eutectic solvent, determining that the electrodeposition of these metals is a 3D nucleation mechanism with diffusion-controlled growth. In this way, it was possible to determine the diffusion coefficients:  $(1.65 \pm 0.10) \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  for the Pd(II)-DES system and  $1.16 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  for Fe(II)-DES. The potentiostatic study of the Pd(II)-DES system, showed that the simultaneous reduction of residual water also occurs on the growth surfaces of the Pd nuclei, thus allowing deconvolution of the different contributions ( $j_{3D}$  and  $j_{WR}$ ), which depend on time and the applied overpotential. Additionally, the SEM and XPS analyses showed that the Pd electrodeposits present core-shell morphology (Pd(0) core, PdO and Pd(OH)<sub>2</sub> as shell), while, for the Fe and PdFe electrodeposits the morphology was like a cluster.

---

---

Finally, with the electrodeposited PdNPs, the FAOR reaction was evaluated in the presence of two electrolytes H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HClO<sub>4</sub>, finding that the best mass activity against FAOR and  $j_{ss}$  occurred when HClO<sub>4</sub> was used as electrolyte. The other hand, the electrodeposited PdNPs were used to evaluate the methanol oxidation reaction (MOR) in basic medium, finding that the PdNPs at the electrodeposition potential of -700 mV exhibited the best mass activity with 2371 and 30 mA<sub>mgPd</sub><sup>-1</sup> toward MOR and  $j_{ss}$ , respectively. Additionally, the bimetallic PdFeNPs electrodeposited at the different applied potentials were used to evaluate the FAOR, finding that the PdNPs at the electrodeposition potential of -500 mV, exhibited the highest mass activity reaching values of 3788.26 and 116.19 mA<sub>mgPd</sub><sup>-1</sup> toward ROAF and  $j_{ss}$ , respectively, in this way the results obtained were superior to those reported by other authors.

---

---

# CONTENIDO

<b>PRÓLOGO</b> .....	<b>VII</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XIII</b>

## **CAPÍTULO 1: ESTADO DEL ARTE Y DETALLES DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

1.1	INTRODUCCIÓN .....	1
1.1.1	Celdas de combustible: Principio y funcionamiento .....	2
1.1.2	Clasificación de las celdas de combustible .....	5
1.1.3	Electrocatalizadores en las CsC.....	11
1.1.4	Métodos de síntesis de los electrocatalizadores .....	13
1.1.5	Métodos químicos de obtención de nanopartículas (NPs) metálicas .....	16
1.1.6	Métodos electroquímicos de obtención de NPs metálicas .....	19
1.1.7	Líquidos iónicos .....	21
1.1.8	Disolventes eutécticos profundos (DES) .....	23
1.1.9	Nanopartículas metálicas electrodepositadas a partir de disolventes eutécticos profundos (DES) .....	26
1.1.10	Modelos teóricos de nucleación y crecimiento.....	27
1.1.10.1	Modelo de Scharifker y Hills.....	31
1.1.10.2	Modelo de Scharifker y Mostany.....	34
1.1.10.3	Modelo de Heerman y Tarallo .....	37
1.1.10.4	Modelo de Palomar y Colaboradores .....	41
1.1.10.5	Modelo de Díaz-Morales.....	42
1.1.11	Configuración de NPs metálicas.....	45
1.1.12	Propiedades fisicoquímicas de las NPs metálicas.....	46
1.1.13	Celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC) .....	47
1.1.14	Mecanismo de reacción de oxidación de ácido fórmico sobre superficies de Pd .....	49
1.1.15	Electrocatalizadores utilizados en las DFAFC .....	51
1.1.16	Materiales carbonosos como soporte de electrocatalizadores .....	53
1.1.17	Nanofibras de carbono .....	53
1.1.18	Síntesis de NFC .....	55
1.1.19	NFC como soporte de electrocatalizadores .....	57
1.1.20	Nanotubos de carbono.....	59
1.1.21	Síntesis de NTC.....	61

---



---

1.1.22 NTC como soporte de electrocatalizadores .....	63
1.1.23 Óxido de grafeno .....	64
1.1.24 Síntesis del óxido de grafeno.....	66
1.1.25 Óxido de grafeno como soporte de electrocatalizadores.....	67
1.1.26 Funcionalización de los soportes de carbono .....	69
1.2 DETALLES DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN .....	70
1.2.1 Justificación .....	70
1.2.2 Objetivo general .....	71
1.2.3 Objetivos específicos .....	71
1.2.4 Hipótesis .....	71
REFERENCIAS.....	71

## **CAPÍTULO 2: ELECTROCATALIZADORES PdM (M= Fe, Co) SOPORTADOS EN CARBÓN PARA LA OXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO. INFLUENCIA DE LOS PRECURSORES DE Fe Y Co**

2.1 RESUMEN .....	83
2.2 INTRODUCCIÓN.....	83
2.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	85
2.3.1 Síntesis de los electrocatalizadores.....	85
2.3.2 Caracterización fisicoquímica .....	85
2.3.3 Caracterización electroquímica .....	86
2.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	87
2.4.1 Caracterización fisicoquímica .....	87
2.4.2 Caracterización electroquímica .....	91
2.4.2.1 Características electroquímicas en el electrolito base .....	91
2.4.2.2 Oxidación de CO .....	92
2.4.2.3 Reacción de oxidación de ácido fórmico .....	95
2.5 CONCLUSIONES .....	99
REFERENCIAS.....	100

---

---

# CAPÍTULO 3: ELECTROCATALIZADORES Pd Y PdFe SINTETIZADOS POR EL MÉTODO QUÍMICO Y SOPORTADOS EN DIFERENTES MATERIALES CARBONOSOS PARA SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO (ROAF)

3.1 RESUMEN .....	104
3.2 INTRODUCCIÓN.....	104
3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	106
3.3.1 Síntesis de NFC .....	106
3.3.2 Síntesis de NTC.....	109
3.3.3 Funcionalización de los soportes de carbono sintetizados .....	110
3.3.4 Síntesis de los electrocatalizadores monometálicos de Pd y Fe por el método de impregnación .....	110
3.3.5 Síntesis de los electrocatalizadores bimetalicos de PdFe por el método de impregnación .....	112
3.3.6 Caracterización fisicoquímica de los soportes de carbono sintetizados.....	113
3.3.7 Caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores sintetizados por el método químico.....	113
3.3.8 Caracterización electroquímica de los electrocatalizadores por método de impregnación .....	116
3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS SOPORTES DE CARBONO .....	120
3.4.1 Resultados por XRD.....	121
3.4.2 Resultados por SEM-EDX.....	123
3.4.3 Resultados por TEM.....	125
3.4.4 Resultados de propiedades texturales .....	127
3.4.5 Resultados RAMAN .....	127
3.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES BASE Pd .....	129
3.5.1 Resultados por XRD.....	129
3.5.2 Resultados por SEM-EDX.....	135
3.5.3 Resultados por TEM.....	138
3.5.4 Resultados por XPS .....	144
3.5.5 Resultados por RAMAN.....	146
3.5.6 Evaluación de la actividad catalítica de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en los diferentes materiales carbonosos para la ROAF.....	148
3.5.7 Evaluación de la actividad másica de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en los diferentes materiales carbonosos para la ROAF.....	166
3.6 CONCLUSIONES .....	182
REFERENCIAS.....	184

---

---

## **CAPÍTULO 4: MECANISMO Y CINÉTICA DE LA FORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE Pd SOBRE CARBONO VÍTREO, A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO (RELIN)**

4.1 RESUMEN .....	187
4.2 INTRODUCCIÓN.....	187
4.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	189
4.3.1 Preparación del relin y la solución de Pd .....	189
4.3.2 Estudio electroquímico: electrodeposición de PdNPs .....	189
4.3.3 Análisis SEM .....	190
4.3.4 Análisis XPS .....	190
4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	190
4.4.1 Estudio electroquímico .....	190
4.4.1.1 Potenciodinámico.....	190
4.4.1.2 Potenciostático.....	191
4.4.3 Caracterización SEM y XPS .....	204
4.5 CONCLUSIONES .....	208
REFERENCIAS.....	208

## **CAPÍTULO 5: OXIDACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE ÁCIDO FÓRMICO MEDIANTE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO SINTETIZADAS ELECTROQUÍMICAMENTE A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO**

5.1 RESUMEN .....	212
5.2 INTRODUCCIÓN.....	213
5.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	213
5.3.2 Preparación del DES.....	214
5.3.3 Estudio electroquímico .....	214
5.3.3.1 Electrodeposición de NPs de Pd .....	214
5.3.3.2 Evaluación electroquímica de la actividad catalítica de las PdNPs hacia la ROAF .....	214
5.3.4 Caracterización fisicoquímica .....	215
5.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	215
5.4.1 Modificación del GCE con PdNPs .....	215
5.4.1.1 Síntesis electroquímica de PdNPs.....	215
5.4.2 Caracterización SEM y XPS .....	217

5.4.3 ROAF in medio ácido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> o HClO <sub>4</sub> ) usando electrodos de GCE/PdNPs .....	218
5.4.3.1 Estudio potenciodinámico .....	218
5.4.3.2 Estudio potencioestático .....	222
5.5 CONCLUSIONES .....	223
REFERENCIAS.....	224

## **CAPÍTULO 6: ELECTRODEPOSICIÓN DE NPS DE Fe Y PdFe A PARTIR DE RELINE COMO DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO Y SU APLICACIÓN COMO ELECTROCATALIZADORES ANÓDICOS PARA LA ROAF**

6.1 RESUMEN .....	226
6.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	226
6.2.1 Síntesis del DES y las disoluciones de Fe y PdFe en reline.....	226
6.2.2 Estudio electroquímico: electrodeposición de las NPs de Fe y PdFe .....	228
6.2.3 Caracterización fisicoquímica de los electrodepositos de Fe y PdFe .....	229
6.2.4 Evaluación de la reacción de oxidación de ácido fórmico .....	229
6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	230
6.3.1 Estudio potenciodinámico de los electrodepositos de Fe.....	230
6.3.2 Estudio potencioestático de los electrodepositos de Fe.....	234
6.3.3 Caracterización por SEM de los electrodepositos de Fe .....	237
6.3.4 Estudio potenciodinámico de los electrodepositos de PdFe.....	239
6.3.5 Estudio potencioestático de los electrodepositos de PdFe.....	244
6.3.6 Caracterización por SEM de los electrodepositos de PdFe a partir del reline.....	246
6.3.7 Oxidación electroquímica de ácido fórmico .....	249
6.3.7.1 Respuesta electroquímica de las NPs de PdFe electrodepositadas evaluadas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	249
6.3.7.2 Respuesta electroquímica de las NPs electrodepositadas de PdFe evaluadas en la ROAF .....	250
6.3.7.3 Evaluación de la densidad de corriente anódica en estado estacionario de los electrodepositos de PdFe .....	252
6.4 CONCLUSIONES .....	255
REFERENCIAS.....	256

---

---

## **CAPÍTULO 7: DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS CORAZÓN-ENVOLVENTE DE Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> SOBRE CARBONO VÍTREO A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO (RELIN) Y SU USO COMO ELECTROCATALIZADOR PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE METANOL**

7.1 RESUMEN .....	257
7.2 INTRODUCCIÓN.....	257
7.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	259
7.3.1 Preparación del relin y solución de Pd(II) .....	259
7.3.2 Estudio Electroquímico.....	259
7.3.2.1 Electrodeposición de nanopartículas corazón-envolvente Pd@Pd(OH) <sub>2</sub> .....	259
7.3.2.2 Oxidación electroquímica de metanol.....	259
7.3.3 Análisis SEM .....	260
7.3.4 Análisis XPS .....	260
7.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	260
7.4.1 Electrodeposición potencioestática de PdNPs en GCE .....	260
7.4.2 Caracterización SEM y XPS .....	263
7.4.3 Formación de las nanopartículas corazón-envolvente Pd@Pd(OH) <sub>2</sub> .....	264
7.4.4 Oxidación Electroquímica de Metanol .....	265
7.4.4.1 Respuesta electroquímica de las PdNPs modificadas en GCE en KOH .....	265
7.4.4.2 Respuesta electroquímica de las PdNPs modificadas en GCE para la MOR en KOH .....	266
7.4.5 Estabilidad de los electrodos GCE/PdNPs para la oxidación de metanol. ....	268
7.4.6 Tolerancia al envenenamiento de los electrodos GCE/PdNPs .....	271
7.5 CONCLUSIONES .....	272
REFERENCIAS.....	273

**CONCLUSIONES GENERALES..... 275**

**APENDICE A..... 276**

**PRODUCCIÓN CIENTÍFICA..... 276**

---

---

# CAPÍTULO 1

## Estado del arte y Detalles del proyecto de investigación

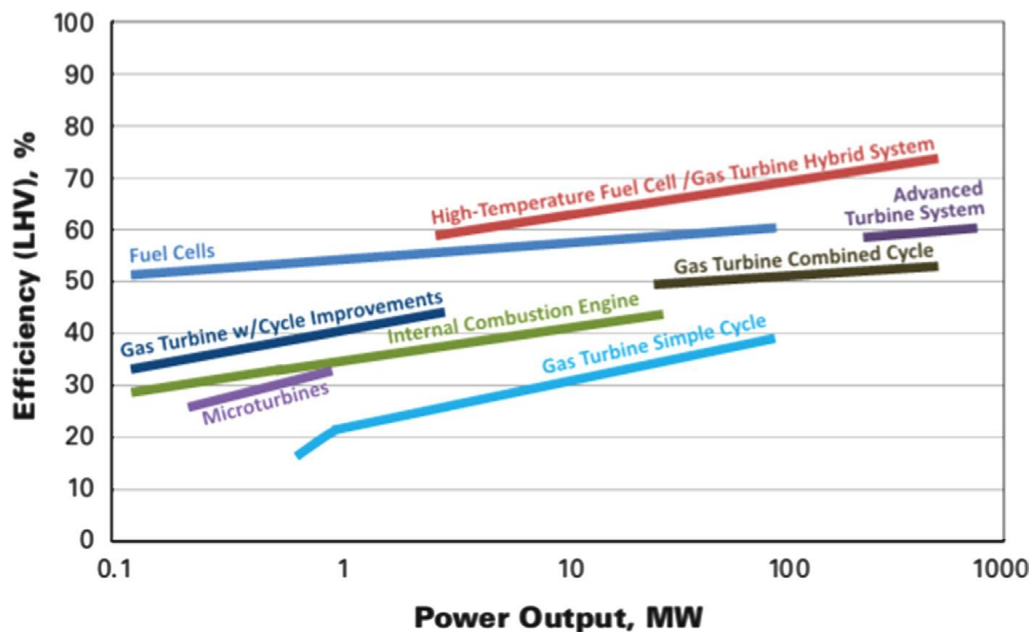
### 1.1 Introducción

La problemática ambiental nacional actual se debe, en gran medida, a la irresoluta dependencia del consumo de combustibles fósiles para la generación de energía, a la falta de integración de la matriz energética nacional: en ésta se ubica la generación, la distribución y el consumo. Respecto de la primera, la dependencia del gas natural se ha hecho más que obvia en esta temporada: al escasear el volumen disponible para generación eléctrica se ha regresado al consumo de combustóleo, cuyo impacto como fuente de contaminantes es mucho más peligrosa por los volúmenes de especies sulfurosas que se forman durante su quema. Se necesita producir rápidamente CsC e integrarlas en parques productores que atiendan regiones adecuadamente demarcadas; la tecnología de CsC podría coadyuvar a atenuar la crisis energética presente, cuya magnitud e impacto se manifestaron agudamente en Europa y América del Norte. Las políticas vigentes no parecen haber convergido en la meta tan intensamente comentada y deseada para la reducción drástica de emisiones de contaminantes de efecto nocivo en el medio ambiente y en la salud; algunos de los contaminantes son: CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y compuestos orgánicos volátiles [1]. Es por ello, que en los últimos años se ha intensificado el diseño, estudio y desarrollo de nuevas tecnologías como fuentes de energías limpias, no solo a nivel nacional sino mundial. Sin embargo, las tecnologías alternativas prometen ser clave en la generación de energía en un futuro cercano. Una de estas tecnologías alternativas son las celdas de combustible (CsC) que permiten generar energía de una forma limpia, segura y confiable [2].

Las características que poseen este tipo de tecnologías las hacen adecuadas para usarse en aplicaciones móviles, portátiles y estacionarias. Además, las CsC disminuyen la generación e impacto negativo de los gases de efecto invernadero, especialmente las celdas que se alimentan de hidrógeno (H<sub>2</sub>), conocidas como CsC de membrana de intercambio protónico (PEMFC). El hidrógeno es considerado como el combustible del futuro y a partir de la transformación de éste, se obtiene calor y energía (mecánica o eléctrica). Por tal motivo, el desarrollo de estas tecnologías ha permitido mejorar los diversos componentes que interfieren en las CsC de manera que las haga menos costosas y de fácil desarrollo y adquisición.

### 1.1.1 Celdas de combustible: Principio y funcionamiento

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía de un combustible en energía eléctrica sin que se lleve a cabo una combustión tradicional, y al no haberla no hay pérdidas debidas a efectos termodinámicas como lo son los inherentes al ciclo de Carnot [2]. De hecho, la extracción de energía de un combustible en las CsC tiene eficiencia alta. La Figura 1.1 muestra un comparativo de la eficiencia del valor mínimo de calefacción (por sus siglas en inglés, Lower Heating Value, LHV) en función de la producción de potencia en Megawatts de las CsC y otros sistemas de conversión de energía, por ejemplo, si se habla de una celda de combustible (CC) éstas alcanzan eficiencias de 40-60% o hasta 85% si se habla de cogeneración, siendo más alta que otros sistemas de generación eléctrica como: motores de combustión interna (35%), generador de turbina (29-42%), celda fotovoltaica (6-19%) y turbina de viento (25%) [1-4]. Estas tecnologías no sustituirán por completo a los combustibles fósiles, pero si podrían reducir la dependencia que se tiene de ellos, el uso de CsC en fuentes primarias, aplicaciones a larga escala podría disminuir la generación de emisiones de contaminantes [5].

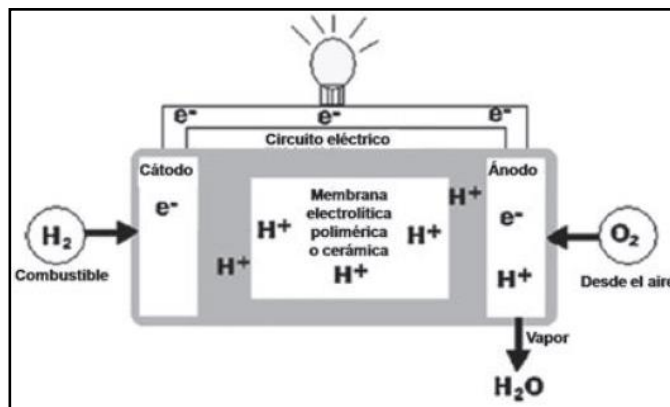
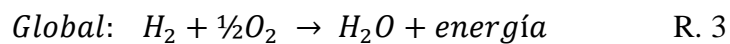
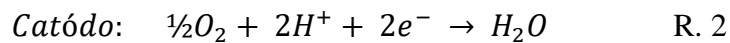
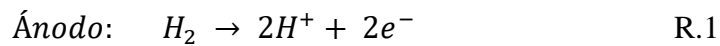


**Figura 1.1** Esquema comparativo de eficiencias entre las CsC y otros sistemas de conversión de energía [4].

El inicio de las CsC se ubica en 1839 y se atribuye a Christian Friedrich que publicó un artículo sobre la CC de hidrógeno y oxígeno [6], después en febrero del mismo año Sir William Grove descubrió que a partir de esta celda se podría generar electricidad (invirtiendo la electrólisis del agua a partir de  $H_2$  y  $O_2$ ), finalmente en 1842 publicó el

funcionamiento básico de una CC que se conoce actualmente. “Una CC es un dispositivo electroquímico que continuamente convierte la energía química en energía eléctrica y algo de calor mientras se le suministra combustible y oxidante” [6]. La celda de Grove usaba ácido sulfúrico como electrolito y operaba a temperatura ambiente, así que, en 1958 Francis Bacon reemplazó los electrolitos ácidos por básicos, usando hidróxido de potasio (KOH) y formuló así el desarrollo de una CC alcalina. Este tipo de celdas resultaban ser más costosas que las ácidas, pero la facilidad de estas celdas provocó su uso en el programa espacial Apolo en el año de 1968 donde ayudó a proporcionar energía y agua. Posteriormente, DuPont diseñó membranas de Nafion® lo que generó el desarrollo de celdas poliméricas, así a lo largo de los años siguieron los estudios de las CsC logrando avances importantes desde el diseño y la configuración, finalmente en 1993 una compañía canadiense desarrolló el primer vehículo urbano empleando CsC [7].

Una CC es un dispositivo electroquímico que produce electricidad mediante la oxidación del combustible y la reducción de oxígeno. Los elementos que conforman una CC son tres: dos electrodos (ánodo y cátodo) conectados a través de un circuito externo y un electrolito. La Figura 1.2 muestra un esquema de una CC. El funcionamiento de una CC inicia en el ánodo donde ocurre la reacción de oxidación del combustible suministrado, generando protones y liberando electrones que viajan a través del circuito externo (reacción R. 1), mientras en el cátodo ocurre la reacción de reducción de oxígeno (reacción R. 2), en este electrodo los electrones del ánodo reducen al oxígeno de manera que se recombinan los protones y el oxígeno para generar calor, agua y electricidad (reacción R. 3) y electrolito que funciona como medio de transporte para los iones [3, 7, 8].



**Figura 1.2** Esquema del principio de funcionamiento de una CC de membrana de intercambio protónico [3].

---

---

La diferencia de potencial ( $\Delta E$ ) de esta CC en condiciones estándar que tiene asociada a la reacción global R. 3 es  $\Delta E^\circ = 1.23 \text{ V}$ , derivado de la diferencia de  $\Delta E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$ , ya que en el cátodo ocurre la reducción del oxígeno donde el potencial estándar es  $1.23 \text{ V}$ , y  $0.0 \text{ V}$  para el ánodo que es el lugar donde ocurre la oxidación del hidrógeno. Se sabe que una CC proporciona una diferencia de potencial externo a partir de una reacción química, como sucede con una batería, sin embargo; la diferencia es que en las CsC el combustible y el oxidante son suministrados continuamente. Los potenciales tanto de los electrodos como de las celdas están determinados por la naturaleza de los electrodos, la temperatura y las actividades de las soluciones utilizadas. De este modo la energía libre de Gibbs de R. 3 está dada por  $\Delta G = -zF\Delta E$  [9].

La cinética de una CC se asocia al estudio de reacciones electroquímicas y sus velocidades, así como la relación con el potencial impuesto. Por lo tanto, la velocidad de las reacciones electroquímicas determina la generación de potencia eléctrica y el desempeño global de la celda. Factores que dependen de la velocidad de reacción son: la velocidad a la que los electrones son transferidos desde el electrodo a las especies reactantes o viceversa, y la velocidad con que los reactantes llegan y los productos se alejan hacia el seno de la solución.

Las CsC presentan una serie de ventajas que las hacen atractivas para su desarrollo, por ejemplo; poseen altas eficiencias independientemente del tipo de celda que sea, pues se logra eficiencias de conversión directa, al no haber limitaciones con pérdidas de calor como ocurre en otras tecnologías [2, 4]. Por otro lado, son amigables con el medio ambiente, hablando en términos de una CC que opera con hidrógeno esta no genera emisiones de contaminantes, pero si fuera una CC que opera con combustibles estudiados como metanol, etanol y ácido fórmico, la generación de emisiones de contaminantes es mucho menor que las de tecnologías tradicionales. También son fáciles de modular pues son de tamaño adaptable, debido a las que CsC pueden aumentar o disminuir el número de módulos además de ser silenciosas y fáciles de instalar pues no requiere de partes móviles, sin olvidar la diversidad de combustibles que pueden emplearse siempre y cuando sean ricos en hidrógeno lo que las hace una tecnología emergente para aplicaciones móviles y estacionarias [8]. Sin embargo, una desventaja importante es la vida útil de las diferentes CsC que oscila entre 5 a 20 años, mientras que otros sistemas de generación de energía presentan vida útil mayor a 20 años.

Actualmente la mejor opción como combustible es el hidrógeno conocido como combustible del futuro, ya que es un portador de energía limpia, eficiente y versátil. Además, posee una serie de propiedades únicas que lo convierten en un portador ideal de energía como son [10]:

- Produce electricidad con eficiencias altas
- El agua es la materia prima para la obtención de hidrógeno, el cual lo hace un recurso abundante
- Puede producirse a partir de métodos como: electrólisis, fotoelectrólisis, descomposición térmica del agua, biomasa, etc.

---

---

Debido a las limitaciones que presenta como: producción, almacenamiento y distribución, se busca nuevos combustibles alternos, como: ácido fórmico, metanol y etanol siendo compuestos orgánicos líquidos, ricos en hidrógeno, que en general son más fáciles de manipular. Además de poseer características importantes como [11]:

- Poseen bajo peso molecular
- Son más económicos que el hidrógeno
- Presentan baja toxicidad
- Fácil adquisición, producción y almacenamiento
- Tienen actividad electroquímica alta a bajas temperaturas
- Contienen una gran cantidad de energía en comparación con los materiales de las baterías.

Sin embargo, una desventaja de las CsC es la durabilidad pues esta tiende a disminuir por las impurezas en el flujo de los gases y de los electrocatalizadores, así como su elevado costo debido a que usan Pt como electrocatalizadores y los materiales con que se fabrican las CsC.

### 1.1.2 Clasificación de las celdas de combustible

Las CsC se clasifican dependiendo de la temperatura de operación, electrolito empleado, eficiencia y costo, de manera general existen 6 grupos de CsC que se enlistan a continuación [5, 12, 13]:

- I. CsC alcalina: operan a temperaturas altas ( $\approx 250$  °C) cuando emplean KOH concentrado (85 %wt) y menos de 120 °C cuando emplean concentraciones menores de KOH (35 – 50 % wt), además, emplean electrocatalizadores como Ni, Ag, óxidos del metal y metales nobles. Este tipo de CsC han sido utilizadas desde 1960, la primera celda fue empleada en el programa espacial (Apolo y Space Shuttle). La ventaja de una celda alcalina con respecto a una ácida, es que la reducción de oxígeno presenta una cinética más rápida. Sin embargo, como desventaja es la formación de carbonatos de potasio debida a impurezas de  $\text{CO}_2$  presentes en la corriente de aire del cátodo.
- II. CsC de ácido fosfórico: emplean ácido fosfórico concentrado como electrolito y Pt como electrocatalizador, la temperatura de operación va de 150 a 220 °C, estas CsC han sido utilizadas en paquetes de contenedores para la generación de electricidad estacionaria. El uso de Pt como electrocatalizador provoca corrosión del soporte de carbón.
- III. CsC de óxido sólido: el electrolito empleado en estas celdas es óxido metálico no poroso usualmente  $\text{Y}_2\text{O}_3$  estabilizado con  $\text{ZrO}_2$ , la temperatura de operación es de 800 a 1000 °C donde los iones de oxígeno son los encargados de la conducción iónica, las aplicaciones para las CsC de óxido sólido son generación de energía

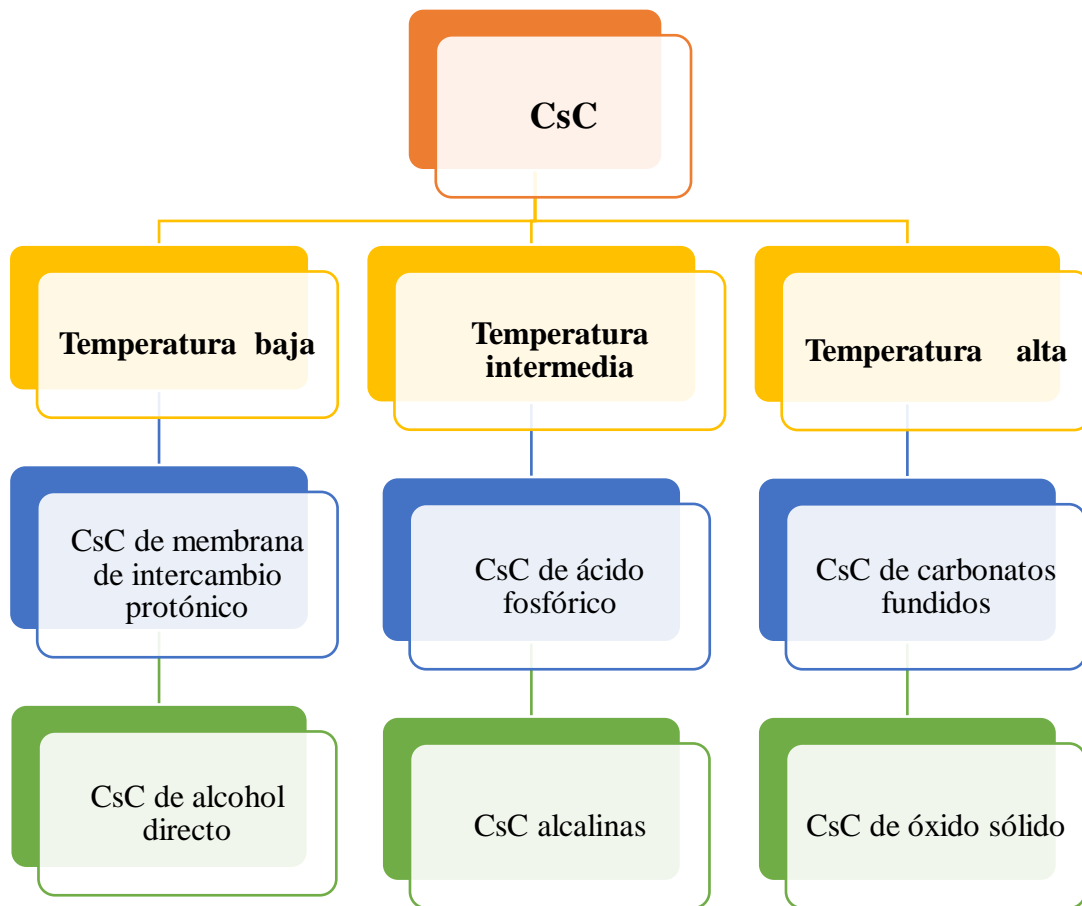
---

---

para dispositivos portátiles. En estas celdas, el aumento de temperatura es esencial para asegurar la conductividad iónica y electrónica.

- IV. CsC de carbonatos fundidos: operan a temperaturas entre 600 y 700 °C y emplean carbonatos de Li, K, Na como electrolito, donde los iones carbonatos fundidos responsables de la conducción iónica; la aplicación de estas celdas es para generación de energía estacionaria. El efecto de la temperatura en este tipo de celdas es importante, pues ya que cuando la temperatura de operación aumenta el potencial de la celda disminuye. Sin embargo, las impurezas de CO presentes en el hidrógeno no envenenan la celda, al contrario éste actúa como reactivo.
- V. CsC de membrana de intercambio protónico: utilizan una membrana de polímero conductor de protones como electrolito, la membrana suele ser  $\leq 50 \mu\text{m}$  como Nafion®. Emplean Pt como electrocatalizador y operan entre 85 - 105 °C. Las CsC de membrana de intercambio protónico pueden ser empleadas en aplicaciones automotrices y portátiles. Además de tener bajos costos de fabricación.
- VI. CsC de alcohol directo: emplean electrocatalizadores base Pt y Pd, operan a temperaturas similares a las CsC de intercambio protónico, el costo de fabricación es bajo con respecto a otras celdas, puede emplearse metanol, etanol y ácido fórmico como combustible, además el uso de diferentes combustibles evita que se envenenen las celdas con intermediarios de reacción.

Por otro lado, las CsC se pueden clasificar en función de la temperatura de operación, en general se clasifican en 3 categorías, temperatura alta para las celdas que operan a más de 600 °C, temperatura intermedia para celdas que operan entre 250 y 400 °C y temperatura baja para las celdas que operan a temperaturas menores de 200 °C. El diagrama de la Figura 1.3 muestra la clasificación de las CsC en función de la temperatura. Las CsC de temperatura alta son empleadas para generación de energía eléctrica para potencias mayores a 1 MW, mientras que las temperaturas intermedias y bajas se emplean para generación de energía con potencias menores a 1 MW [14].

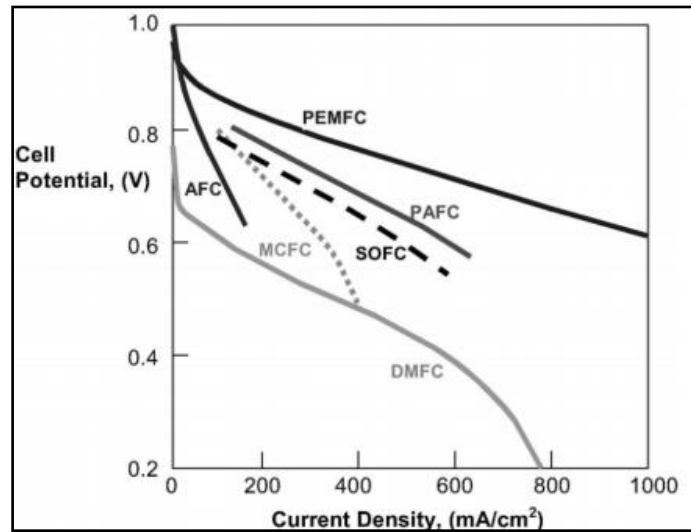


**Figura 1.3** Clasificación de las CsC en función de la temperatura de operación (elaboración propia).

Las CsC de membrana de intercambio protónico son las más prometedoras para aplicaciones portátiles ya que presentan, alta densidad de energía, tiempo de inicio rápido, temperatura de operación baja, alta eficiencia y fáciles de manejar, pero aún siguen siendo costosas para competir en el mercado con los otros generadores de electricidad. Por otro lado, las CsC alcalinas tienen un mejor desempeño cuando se utiliza hidrógeno y oxígeno puro, el tiempo útil es pequeño por lo tanto no podrían utilizarse en aplicaciones con larga duración; adicionalmente tienden a envenenarse con la formación de carbonatos cuando no se usan hidrógeno y oxígeno puro.

Las CsC de ácido fosfórico se emplean en aplicaciones de energía térmica combinada, pero estas tienen baja densidad de energía, son costosas y requieren de temperaturas elevadas para su operación. Para cogeneración y sistemas combinados se emplean las CsC de carbonatos fundidos, tienen alta eficiencia y operan a temperaturas elevadas. Mientras que las CsC de óxido sólido operan con gases de carbón y se utilizan para aplicaciones de servicios públicos. La Figura 1.4 muestra la gráfica del comportamiento del potencial de celda en función de la densidad de corriente de los

diferentes tipos de CsC. Se observa que las CsC de membrana de intercambio protónico exhiben el mayor potencial de celda lo que las hace interesantes para aplicaciones portátiles.



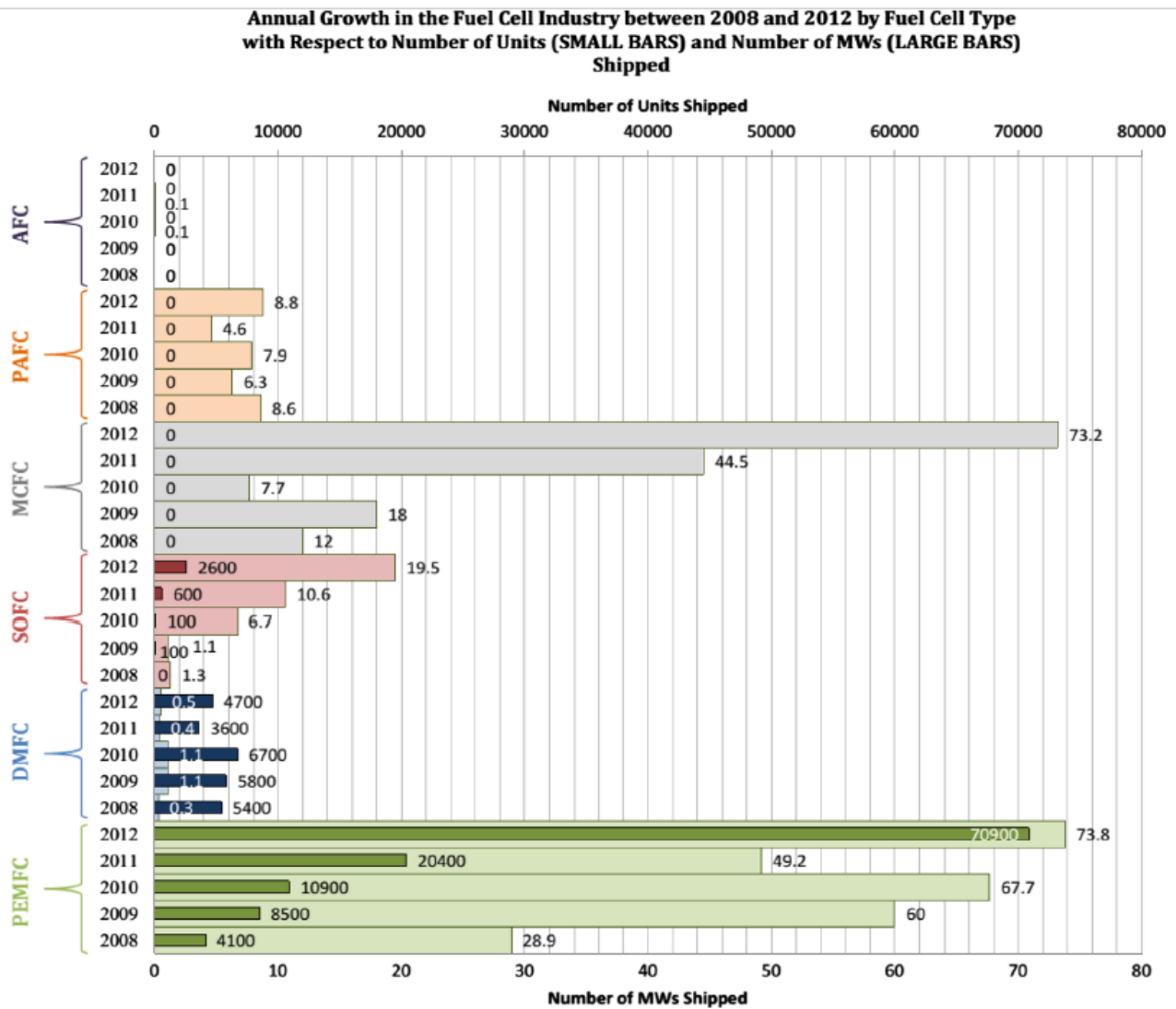
**Figura 1.4** Gráfica de potencial de celda con respecto la densidad de corriente de los diferentes tipos de CsC <sup>[9]</sup>.

La Tabla 1.1 muestra las principales características de los diferentes tipos de CsC como son: electrolito empleado, temperatura de operación, eficiencia y las reacciones que ocurren en los electrodos (ánodo y cátodo).

**Tabla 1.1** Principales características de las CsC <sup>[5]</sup>.

Tipo de CsC	Electrolito	Temperatura de operación (°C)	Eficiencia (%)	Catalizador	Reacción anódica	Reacción catódica
CsC alcalina	KOH	90 - 100	70	Ni	$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
CsC de ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	150 - 220	40-70	Pt	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
CsC de óxido sólido	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600 - 1000	60-80	Pt	$O^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
CsC de carbonatos fundidos	Sales fundidas de Li, Na y K	600 - 800	60-70	No requiere	$H_2O + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
CsC de membrana de intercambio protónico	Nafion	50 - 100	40-50	Ru	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
CsC de metanol directo	Metanol	60 - 100	40-50	Pt, Pd y sus aleaciones	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$3/2O_2 + 6e^- + 6H^+ \rightarrow 3H_2O$
CsC de etanol directo	Etanol	60 - 100	40-50		$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$	$3O_2 + 12e^- + 12H^+ \rightarrow 6H_2O$
CsC de ácido fórmico directo	Ácido Fórmico	60 - 100	40-50		$HCOOH \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

El desarrollo de CsC en las diferentes aplicaciones puede contribuir a resolver problemas ambientales derivados del uso de combustibles fósiles, las aplicaciones que mayor uso tienen las CsC son portátiles, estacionarias y para transportación siendo Asia el continente que mayor uso le da a las CsC. En los últimos años, el uso de las CsC en la industria a nivel mundial se ha ido incrementando tal y como se observa en la Figura 1.5, las CsC de membrana de intercambio protónico son las que mayor aplicabilidad presentan. Además, que del 2008 al 2012 se ha incrementado el uso de las CsC y los diferentes tipos que se tiene.



**Figura 1.5** Crecimiento anual mundial de las diferentes CsC en la industria [8].

Las CsC que operan a bajas temperaturas son CsC de membrana polimérica de intercambio protónico (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*) y las CsC de alcohol directo. Este tipo de celdas requieren del uso de electrocatalizadores pues las reacciones redox ocurridas en el ánodo y cátodo no ocurren con facilidad [14]. Además, las CsC de baja temperatura emplean medios acuosos como electrolitos.

Las tipo PEMFC emplean agua como electrolito y por la tanto la corrosión en estas celdas es mínima en comparación con las de alta temperatura. Por otro lado, el calor generado en las PEMFC puede ser empleado en cogeneración y aprovecharse en sistemas calefacción y calentamiento de agua para casas y oficinas, incluso estas celdas podrían emplearse en automóviles. Mientras que las CsC de alcohol tienen la ventaja de emplear el combustible ya sea metanol, etanol o ácido fórmico, sin necesidad de reformarse. La Tabla 1.2 muestra las ventajas y desventajas de las CsC de alcohol directo.

**Tabla 1.2** Ventajas y desventajas de las CsC <sup>[12, 13]</sup>.

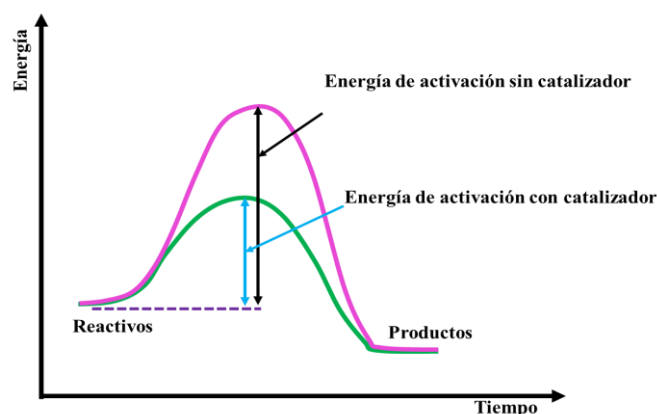
<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Eficiencias altas 40-70%	Operación compleja
Silenciosa	Costosas
Segura	Baja durabilidad
Fácil de construir	Los electrocatalizadores de base Pt empleados se envenenan fuertemente con especies intermediarias
Confiables	El suministro de la corriente de gas a la CC puede contener impurezas el cual limita la eficiencia de las CsC
Densidad de energía alta	
Operan a bajas temperaturas	
Emite menos cantidades de emisiones de contaminantes en comparación con otras tecnologías	

---

### 1.1.3 Electrocatalizadores en las CsC

Un electrocatalizador es un componente cuya función es acelerar la velocidad de una reacción sin sufrir alteraciones químicas, es decir, que la energía de activación necesaria para pasar de reactivos a productos con el electrocatalizador sea menor que la energía de activación sin electrocatalizador, tal y como se muestra en la Figura 1.6. Además, interviene activamente en la transformación química, incluso, puede participar como intermediario entre reactivos y productos. Para que un electrocatalizador exhiba un buen desempeño debe de poseer ciertas propiedades que lo vuelven interesante, como son:

- **Actividad:** debe favorecer la reacción, es decir aumentar la velocidad de reacción para favorecer la formación de los productos.
- **Selectividad:** un electrocatalizador debe tener un buen rendimiento del producto de interés.
- **Estabilidad:** el electrocatalizador debe ser activo y selectivo durante el tiempo de uso, en general la estabilidad de un electrocatalizador disminuye cuando este sufre de envejecimiento generado por la disminución de área activa y envenenamiento debido a las especies o impurezas que se adsorben y bloquean los sitios activos.



**Figura 1.6** Esquema de la energía de activación con y sin electrocatalizador (elaboración propia).

El electrocatalizador juega un papel importante en las CsC ya que proporciona buenas propiedades en la oxidación del combustible y en la reducción del oxígeno [15]. Los electrocatalizadores utilizados en las CsC son nanopartículas (NPs) metálicas de tamaño nanométrico del orden de 1-20 nm, que se dispersan sobre diferentes soportes carbonosos. La importancia del tamaño nanométrico se debe a que se logra disminuir la cantidad de material utilizado, así como aumentar el área superficial, de modo que causa un aumento en las propiedades químicas, electrónicas y electrocatalíticas [16]. La dependencia del tamaño de NPs en la actividad catalítica se debe a factores como: cambio

---

en el número de coordinación de los átomos en la superficie, expansión o compresión de la red cristalina y morfología [2, 17].

Las NPs mono y bimetalicas han tenido un amplio enfoque en la investigación y en aplicaciones industriales como catálisis, esto debido a la relación funcional íntima entre superficie-volumen y tamaño; desde el punto de vista científico las NPs bimetalicas han atraído mayor interés que las NPs monometalicas, debido al efecto sinérgico, electrónico y geométrico. Además, han mostrado una variación en el comportamiento de la actividad electrocatalítica frente a la ROAF cuando un segundo metal es añadido [18]. El platino (Pt) y sus aleaciones son los electrocatalizadores más eficientes en las CsC [19]. Las desventajas que presenta el uso del Pt como electrocatalizador, es su elevado costo, contenidos bajos en la corteza terrestre y fácil envenenamiento por intermediarios de las reacciones, los cuales son adsorbidos fuertemente en los sitios activos [20, 21].

Por lo tanto, diversas investigaciones han mostrado que Paladio (Pd) es un buen candidato como electrocatalizador, al ser un metal noble, de bajo costo, abundante en la tierra, y con propiedades catalíticas semejantes al Pt [22]. Pd, también actúa eficientemente, debido a que se ha comprobado que electrocatalizadores a base Pd pueden trabajar en conjunto y proporcionar resultados cercanos a los electrocatalizadores de Pt. Además, Pd posee características importantes frente a la ROAF, y las aleaciones base Pd muestran un incremento en el rendimiento anódico en comparación con el Pd puro [23-25].

Diversos materiales electrocatalíticos, están basados en metales nobles como Pd y metales de transición puros como son hierro (Fe), cobalto (Co), oro (Au), níquel (Ni), plata (Ag), cobre (Cu), etc., donde al combinarse dos o más de estos metales se pueden formar diversas configuraciones que son relevantes para mejorar la ROAF debido a los cambios de la configuración electrónica, la alteración de las superficies de las especies y composiciones, la modificación de la estructura electrónica de Pd así como la correlación del ligando y deformación de la red cristalina, además de reducir el costo de los electrocatalizadores a base de Pt y sus aleaciones. De este modo, las CsC de ácido fórmico directo (DFAFC, *Direct Formic Acid Fuel Cell*) tienen una gran ventaja pues producen cantidades significativamente pequeñas de gases de efecto invernadero en comparación con los motores de combustión interna.

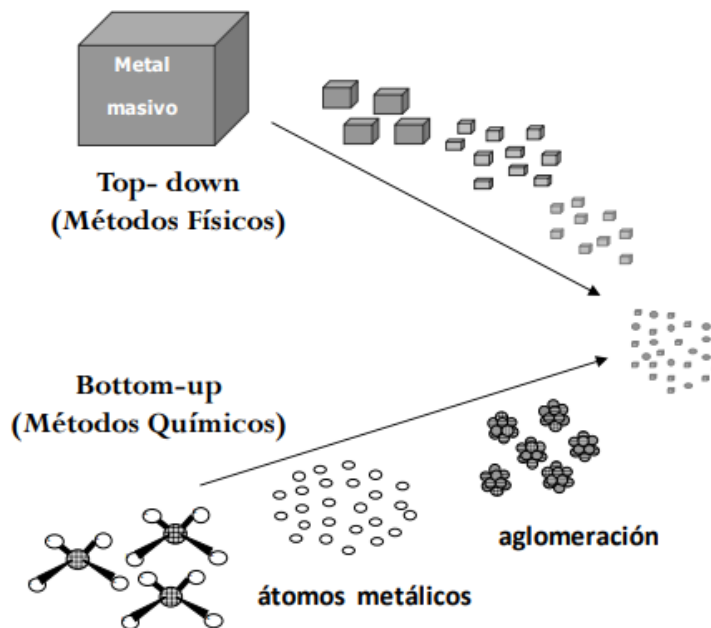
El enfoque de las CsC es obtener densidades de corriente altas, en cada uno de los diferentes tipos de celdas, así como obtener la mayor eficiencia posible. Dentro de los factores clave, la búsqueda de un electrocatalizador, que se tienen para el uso y comercialización de las CsC, hacen que el interés por el desarrollo de las CsC sea cada vez mayor, teniendo como meta el incremento de este tipo de tecnologías a costo bajo y fácil adquisición. Es por ello, que el desarrollo de electrocatalizadores selectivos, eficientes, económicamente viables y con tiempos de vida largos para las CsC, favorecerán el uso de la energía renovable, limpia y eficiente, como la comercialización de las DFAFC. Consecuentemente, se alcanzaría una disminución en la producción de gases de efecto invernadero y la atenuación del calentamiento global que afecta al planeta.

---

### 1.1.4 Métodos de síntesis de los electrocatalizadores

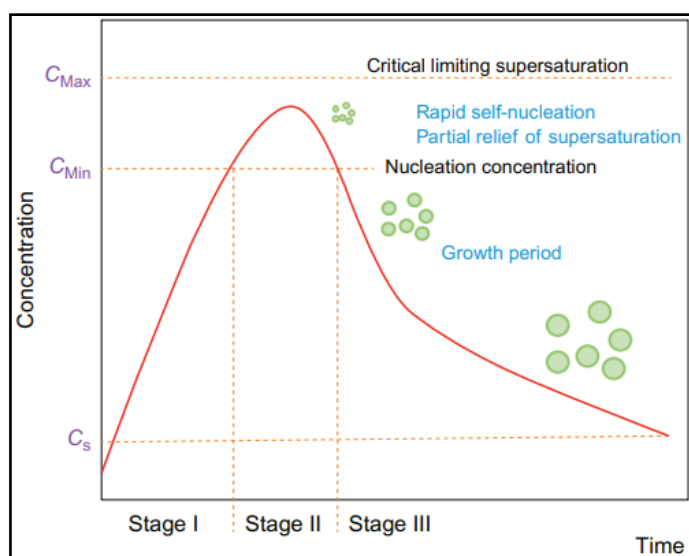
Diferentes métodos de síntesis para la obtención de NPs y su formación como electrocatalizadores han sido reportados en la literatura, la síntesis de los electrocatalizadores depende de factores como: pH, temperatura, agente reductor, agitación, concentraciones y estabilizador empleados, así como de tratamientos térmicos, el uso polímeros, solventes orgánicos y naturaleza del soporte entre otros [26]. De este modo se pueden emplear los diferentes métodos reportados como: coloidal, impregnación, molienda mecánica, microemulsión, co-precipitación, sol-gel, hidrotérmico, electrodeósitos, entre otros. Por lo tanto, la diversidad en los métodos de síntesis permite obtener diferentes configuraciones de NPs como: corazón-envolvente, aleación, intermetálico, tri-envolvente, aglomerado, etc. [27, 28]. Las NPs obtenidas son de tamaño nanométrico, el cual depende fuertemente de la concentración de la sal precursora empleada, además del notorio efecto que tiene el tamaño nanométrico en las propiedades fisicoquímicas, lo cual ya ha sido discutido [29], por lo que las propiedades fisicoquímicas determinan cada vez más interesantes formas de aplicación sustentables. Generalmente los métodos de síntesis de los electrocatalizadores involucran dos etapas; formación de las NPs seguido de la dispersión de las NPs sobre un sustrato, donde usualmente se emplean materiales de carbono. Los electrocatalizadores pueden ser sintetizados a partir de una o más sales precursoras, mejorando la sinergia de los elementos involucrados.

Existen dos vías de síntesis de nanomateriales: la primera es *top down* (de arriba hacia abajo) donde se parte de un material voluminoso o material macroescalar que se descompone a micropartículas para finalizar en NPs, los mecanismos y las estructuras se obtienen a tamaño nanométrico mediante métodos físicos ya que tienen como objetivos la obtención de las NPs a partir de un metal másico. La segunda vía es *bottom-up* (de abajo hacia arriba) en esta vía de síntesis se parte de materiales en forma de átomos o iones para conformarlos en núcleos y así obtener materiales (NPs) de tamaño nanométrico con estructura cristalina o amorfa mediante el uso de métodos químicos donde se obtienen dispersiones coloidales o se involucran agentes como medio de obtención de las NPs [30]. En esta vía el tamaño de las NPs así como la velocidad de crecimiento depende de la concentración de la sal precursora, número de núcleos y coeficiente de difusión de los iones metálicos en el medio. La Figura 1.8 muestra las dos vías de síntesis, sin embargo, los métodos químicos son de los más empleados y reportados en la literatura para la obtención de nanoestructuras con dispersión y composición homogénea debido a que la energía libre de Gibbs disminuye [31].



**Figura 1.8** Esquema representativo de los métodos de síntesis de NPs <sup>[31]</sup>.

Por otro lado, la Figura 1.9 muestra el modelo que explica la síntesis de NPs por la vía *bottom up* basado en la teoría clásica de nucleación publicada en 1950 la cual explica los mecanismos químicos involucrados en el procesos de la síntesis de las NPs. Este modelo está conformado por tres etapas, en la etapa 1 se logra la concentración de nucleación debido al aumento de la concentración que involucra la formación y disolución constante de los núcleos, en la etapa 2 los núcleos formados en la etapa 1 reducen la sobresaturación tan rápido que la velocidad de nucleación disminuye, de esta manera la nucleación podría ocurrir en periodos cortos formando NPs monodispersas y mientras más núcleos se formen más pequeñas serán las NPs, finalmente en la etapa 3 el crecimiento de los núcleos tiene lugar a través de la difusión de las especies en disolución a los núcleos [32, 33]. Como se mencionó, existen dos tipos de métodos de síntesis de NPs, la Tabla 1.3 muestra las principales características de ambos métodos. Además, algunas ventajas de los métodos químicos son: reproducibles, obtención de NPs de tamaño nanométrico, métodos simples, la estructura, tamaño y morfología de las NPs pueden controlarse, NPs obtenidas poseen propiedades fisicoquímicas interesantes para la catálisis.



**Figura 1.9** Esquema representativo del mecanismo de formación de NPs en función del tiempo mediante síntesis de nanomateriales vía bottom up <sup>[32]</sup>.

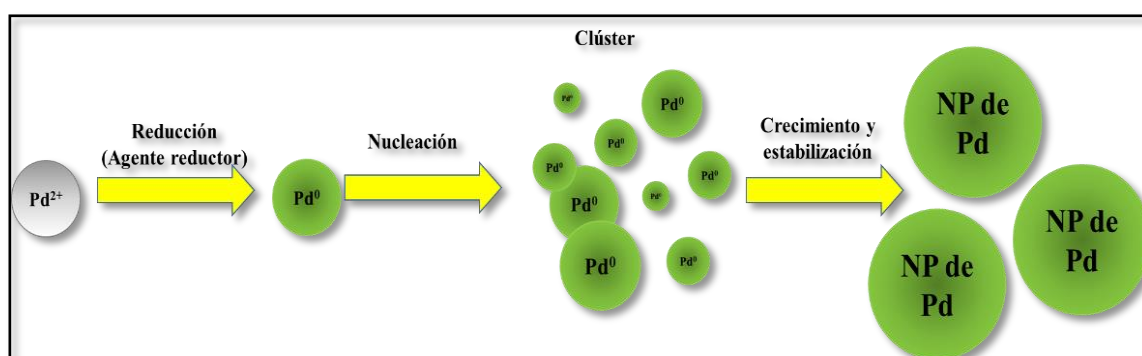
**Tabla 1.3** Principales características de los métodos de síntesis de NPs <sup>[30, 31]</sup>.

Características	Método Top down	Método Bottom up
<b>Tamaño de la nanoestructura</b>	>100 nm	10 – 100 nm
<b>Distribución del tamaño de NP</b>	Amplia	Reducido
<b>Morfología</b>	No homogénea	Homogénea
<b>Costo</b>	Bajo	Alto
<b>Composición de las nanoestructuras</b>	No homogénea	Homogénea

La necesidad de desarrollar electrocatalizadores que oxiden al combustible y reduzcan al oxígeno de una manera eficiente se debe a que dependiendo del electrocatalizador se obtienen productos de reacción como: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>-COOH, los cuales son considerados como especies intermediarias ya que envenenan la superficie del electrocatalizador provocando una disminución de la eficiencia de las CsC. Generalmente cuando un electrocatalizador es sintetizado, se busca tener buena distribución y composición homogénea de las NPs, así como alto grado de aleación y buena dispersión de las NPs sobre el soporte. Por lo tanto, el objetivo de la preparación de los electrocatalizadores es obtener una dispersión adecuada de las NPs metálicas sobre la superficie del soporte para su aplicación en las reacciones.

### 1.1.5 Métodos químicos de obtención de nanopartículas (NPs) metálicas

La síntesis de NPs mediante métodos químicos generalmente se basa en la reducción química del ión metálico en la sal precursora a partir de agentes reductores a través de la nucleación, seguido de la aglomeración de átomos metálicos. En la literatura se ha reportado una gran variedad de métodos de síntesis, donde el agente reductor es el encargado de determinar las propiedades fisicoquímicas de las NPs como son: morfología, y tamaño, así como las propiedades electrónicas, de manera que estas propiedades definen las aplicaciones de las NPs. La Figura 1.10 muestra un esquema de la formación de NPs metálicas de Pd, este proceso inicia desde la sal precursora disuelta en un medio, que mediante la presencia del agente reductor se encarga de reducir al metal en átomos metálicos que posteriormente crecen y se estabilizan hasta formar las NPs de tamaño y morfología específicas. Aunque, en algunos casos los productos de reacción no siempre interfieren en las propiedades físicas, químicas o electroquímicas de las NPs.



**Figura 1.10** Esquema de la formación de nanopartículas metálicas (elaboración propia).

Diversos métodos de síntesis han sido utilizados para obtener NPs mono y bimetalicas tanto en fase gaseosa como en soluciones, aunque los métodos químicos resultan ser convenientes para la obtención de NPs pequeñas y homogéneas cuyas propiedades dependen de las condiciones en que fueron sintetizadas, los métodos químicos más reportados son: impregnación, coloidal, microemulsión, sol-gel, entre otros. La Figura 1.11 muestra como ejemplo para NPs de Pt, un esquema de los principales métodos de síntesis, además a continuación se describe de manera general el proceso de cada método [34]:

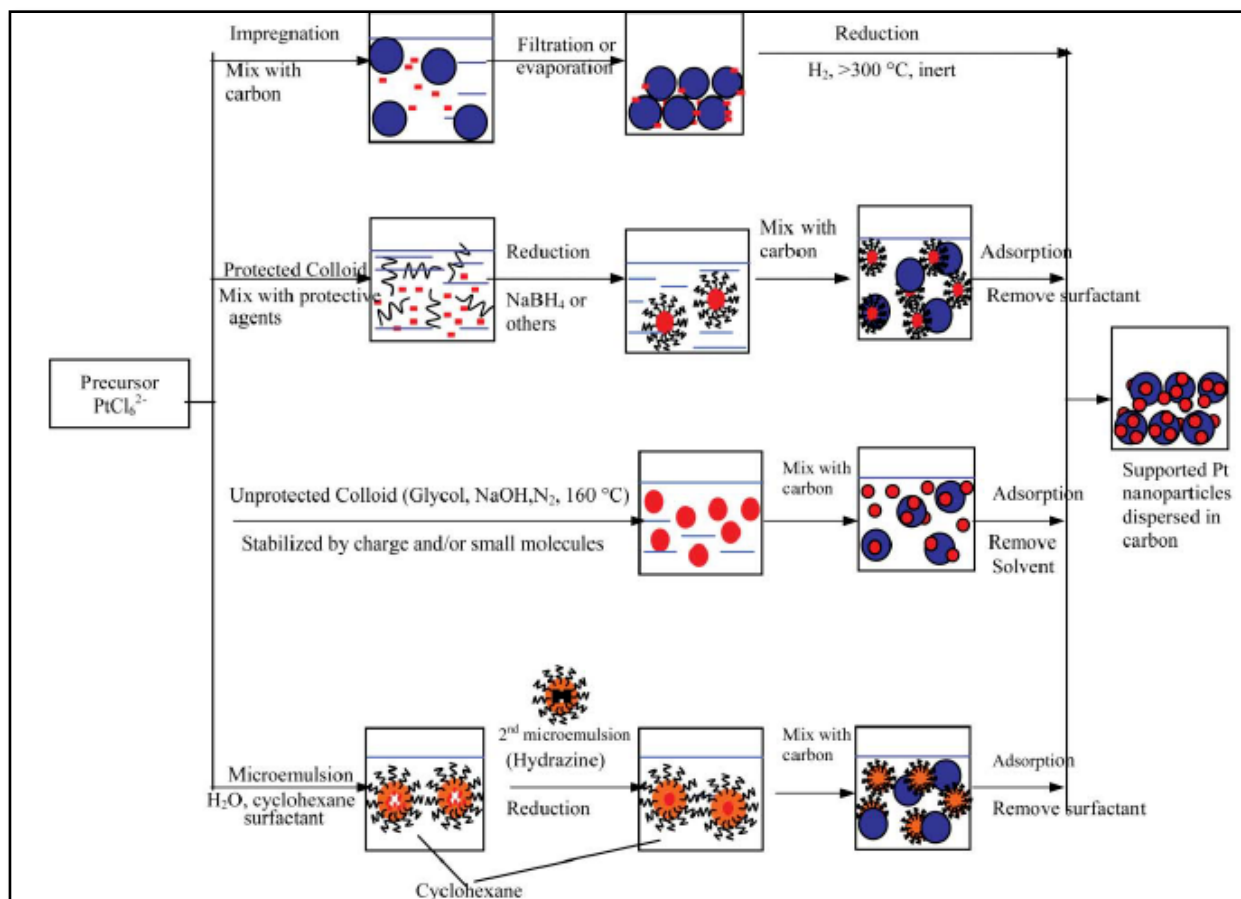
- ★ Coloidal: este método es uno de los más conocidos para la obtención de NPs, inicia con una solución de la sal precursora en ebullición la cual reacciona con un agente reductor débil, además se emplea un estabilizante; en este método de síntesis se obtienen NPs con un tamaño homogéneo y morfología esférica, este método considerado como crecimiento de semilla, ya que inicia con la formación de pequeñas semillas para dar paso al crecimiento de las NPs. Sin embargo, el

---

---

agente estabilizante es quien define el tamaño y morfología de las NPs. De este modo las NPs son formadas a partir de las sales precursoras y un agente reductor, Turkevich fue el primero en reportar la síntesis de NPs de Au en presencia de citrato de sodio como agente reductor de una manera reproducible y estándar en su preparación [35].

- ★ Impregnación: consiste en dos etapas: reducción del metal para la formación de NPs, seguido de la impregnación de las NPs en el soporte carbonoso [36]. De este modo, primero se llenan los poros del soporte carbonoso con la disolución en agua del precursor metálico, de manera que el precursor metálico y el contra ion se encuentran en la superficie del soporte de carbono, las NPs que se obtienen en este método son del orden de 1–20 nm, sin embargo, la desventaja de este método es que no es tan sencillo controlar el tamaño y morfología de las NPs además de la incompleta eliminación del contra ion del precursor metálico.
- ★ Microemulsión: formado por una fase inorgánica en presencia de agua en aceite para la obtención de NPs, donde el tamaño y morfología pueden ser controlados. La microemulsión está formada por 3 componentes donde 2 son inmiscibles y el tercero que es un tensoactivo con propiedades anfifílicas, la microemulsión es estable termodinámicamente, este método consta de 2 etapas, la primera que es la formación de las NPs a partir de agua y aceite como microemulsión, seguido de la reducción metálica con: hidracina o formaldehído [37, 38].
- ★ Sol-gel: proceso químico en fase acuosa, generalmente el método se emplea para la obtención de nanomateriales de óxidos metálicos. Una solución (sol) basada en alcóxidos metálicos y cloruros metálicos actúa como precursor de una malla integrada que puede conformarse de partículas o polímeros donde ocurren reacciones como hidrólisis y policondensación para la formación de una dispersión coloidal que forma un gel debido a la polimerización del coloide, este gel se forma cuando se incrementa la concentración de la especie dispersa, posteriormente el gel es deshidratado para formar un producto llamado xerogel y cuando está completamente deshidratado se obtiene el material final [39].
- ★ Co-precipitación: consiste en la precipitación simultánea de un metal sobre el soporte. En este método los cationes metálicos se coprecipitan por medio de la modificación del pH con carbonatos, hidróxidos, formatos, citratos, etc. posteriormente estos precipitados son calcinados a temperaturas adecuadas (reducción térmica) para obtener el producto final [40, 41].



**Figura 1.11** Esquema de la obtención de NPs de Pt a partir de los principales métodos químicos de síntesis <sup>[34]</sup>.

Cada método emplea diferentes agentes reductores como: borohidruro de sodio [36], ácido ascórbico [43], citrato trisódico [44], oleilamina [45], ácido fórmico [46, 47], poliol [48], etilenglicol [49], entre otros. Y por lo tanto, presentan sus respectivas ventajas y desventajas dependiendo de las propiedades fisicoquímicas que se busquen, la Tabla 1.4 muestra métodos de síntesis de NPs y sus principales características. El método de impregnación es de los más reportados en la literatura, pero en este caso es necesario que los soportes se encuentren coloidalmente estables ya que tanto el tamaño de partícula como la dispersión de las NPs sobre el soporte tienen una alta dependencia con el área superficial de los soportes de carbono [50].

**Tabla 1.4** Características de los principales métodos de síntesis de NPs.

<b>Método de síntesis</b>	<b>Agente empleado</b>	<b>Morfología de las NPs</b>	<b>Tamaño de NP (nm)</b>	<b>Ref.</b>
<b>Coloidal</b>	Ácido ascórbico	Corazón-envolvente	10 - 50	[43]
<b>Impregnación</b>	Borohidruro de sodio	Esférica/aglomerado	1 - 20	[36]
<b>Microemulsión</b>	Diocilsulfosuccinato de sodio como surfactante y heptano como fase oleosa	Esférica	5 - 50	[49]
<b>Coprecipitación</b>	Carbonato de sodio como agente precipitante	Esférica	2 - 15	[51]
<b>Polyol</b>	Polivinilpirrolidona (PVP)	Esférica	5 - 15	[52]

### 1.1.6 Métodos electroquímicos de obtención de NPs metálicas

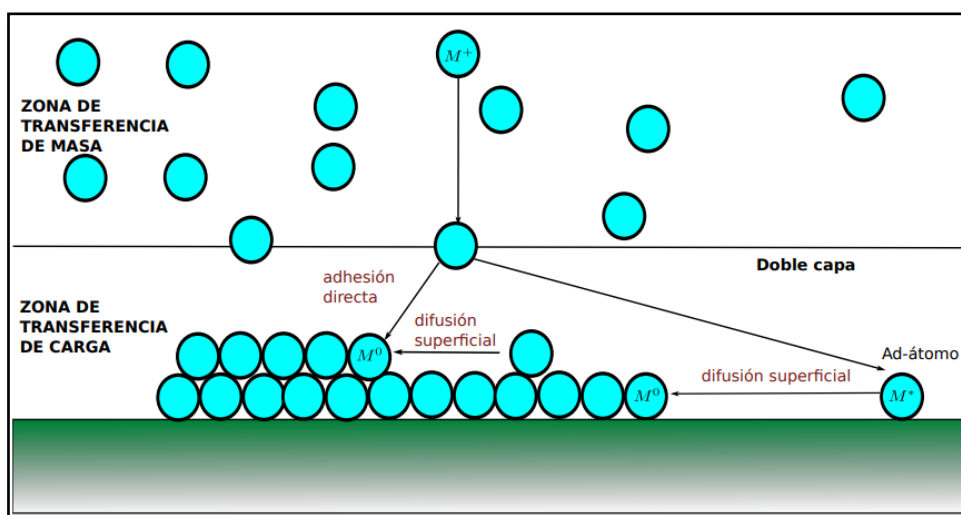
La síntesis de NPs metálicas a partir de métodos electroquímicos para la formación de electrocatalizadores emplea técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA). Algunos métodos químicos de síntesis de NPs emplean agua como disolvente, tal y como se describió en la sección 1.1.6, incluso el mismo método de electrodeposición. Sin embargo, emplear agua como disolvente en la electrodeposición puede generar como desventaja la fragilización de las NPs y co-depósito del metal, pues se encuentra presente la reducción de los protones [53].

El proceso de la electroreducción puede controlarse variando el potencial y corriente, adicionalmente parámetros como concentración, tiempo, naturaleza del metal, medio, temperatura y electrodos, pueden interferir en el producto final, es decir en el tamaño, morfología y composición del electrodeósito [54]. La función y el efecto de cada uno de los parámetros que intervienen en el proceso de electrodeposición están relacionados directamente con las propiedades fisicoquímicas, por ejemplo; la temperatura del medio aumenta la conductividad del electrolito y por lo tanto aumentan las velocidades de difusión y la disolución química de los precursores en el medio [55]. Por otro lado, el potencial, corriente y pH están relacionados con la cantidad, naturaleza y aspecto del electrodeósito, mientras que la concentración del precursor metálico influye en el grado de ionización, debido al efecto de la temperatura por lo que tiende a limitar la solubilidad de las sales precursoras y formación de complejos [56].

El proceso de electrodeposición de los metales disueltos en medios acuosos y no acuosos, se basa en la ganancia de electrones ( $e^-$ ); del cual los iones son reducidos al estado metálico cuyos átomos metálicos son depositados en la superficie del sustrato, la cual se electrodeposita hasta seguir creciendo y formar una película metálica. Además, como la electrodeposición consiste en la formación de una nueva fase, dos fenómenos

están involucrados en este proceso como son: transferencia de masa y carga como se muestra en la Figura 1.12 [57, 58]. Estos fenómenos ocurren en la interfase del sustrato-electrolito lo que conduce a la formación del electrodeposito, si se habla de difusión, ésta se refiere a la intervención del transporte de iones metálicos hacia la superficie del electrodo, por otro lado la transferencia de carga, conlleva reducción del ion metálico lo que implica la formación de un ad-átomo; además puede ocurrir la difusión superficial de las especies (ad-átomos) hasta que el ad-átomo se fije a un sitio activo y forme los núcleos metálicos [59].

La obtención de NPs a partir de la electrodeposición puede emplear medios acuosos y no acuosos como son los líquidos iónicos (LIs) y disolventes eutécticos profundos (DES). Este último es de mayor interés como medio para electrodepositar debido a que posee características interesantes que los hace adecuados para emplearse en este método de síntesis de NPs metálicas.



**Figura 1.12** Esquema representativo del proceso de electrodeposición y los fenómenos involucrados [57].

Como se mencionó, en los electrodepositos acuosos, el electrodeposito se fragiliza debido a la liberación del hidrógeno, la presencia del hidrógeno en el electrodeposito metálico provoca modificación en las propiedades mecánicas del metal. Por lo tanto, si se requiere evitar la formación de hidrógeno en el electrodeposito metálico, es necesario utilizar medios no acuosos o medios fundidos, además de que no todos los metales pueden depositarse en medio acuoso, como es el caso del aluminio que es activo con el agua y tiende a pasivarse. Además, el uso de soluciones acuosas tiene desventajas como: alta solubilidad de electrolitos y sales metálicas, altas conductividades que dan como resultado bajas pérdidas óhmicas.

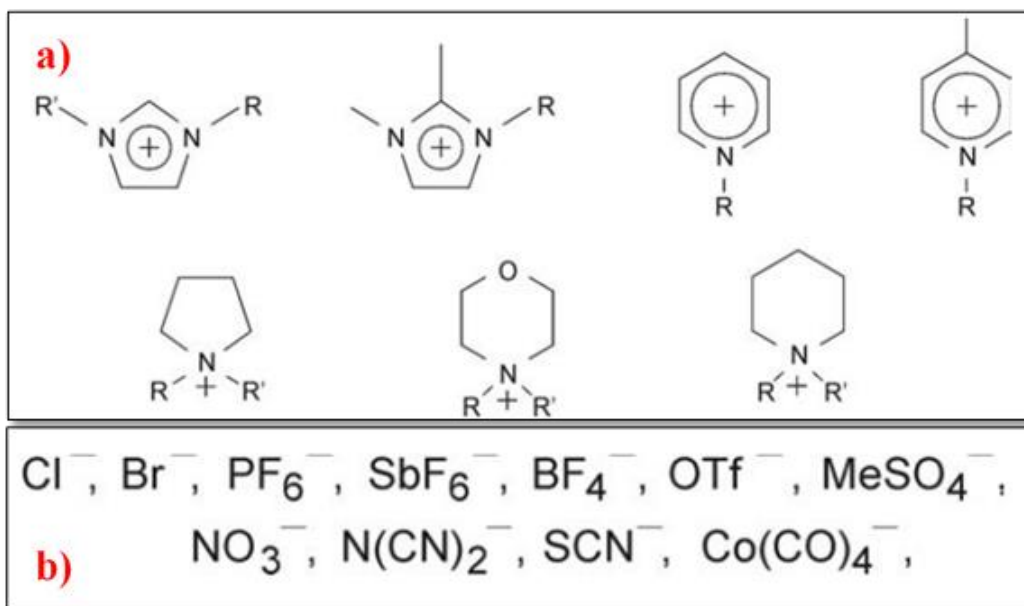
---

---

Por lo tanto, la electrodeposición resulta ser un método conveniente para sintetizar NPs con tamaño y morfologías controlada, además, en comparación con los métodos químicos convencionales, la electrodeposición no requiere del uso de agentes reductores, estabilizadores o controladores de pH, o condiciones atmosféricas, por lo que lo hace un método fácil de trabajar y económico. La electrodeposición de metales puede tener aplicaciones desde electrocatalizadores para reacciones anódicas y catódicas en las CsC, como en la corrosión usando recubrimientos como en el caso del hierro, aceros, entre otras aplicaciones.

### 1.1.7 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LIs) están considerados como sinónimos de sales fundidas, formadas por un catión de origen orgánico y un anión que puede tener naturaleza orgánica o inorgánica por lo que los LIs están conformados por mezclas de iones que exhiben fuerzas débiles de atracción y repulsión entre el catión y anión en comparación con sales iónicas convencionales, además presentan puntos de fusión menores a 100 °C por lo que pueden ser líquidos estables en un intervalo de temperaturas amplio [60]. Existe una gran variedad de LIs, donde la mayoría de los cationes poseen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo o heterociclos nitrogenados, mientras que los aniones pueden tener diferentes elementos como Cl, P, F, Br, etc., como se observa en la Figura 1.13 a y b [61]. Entre los cationes más empleados son: imidazolios di o tri sustituidos, piridinio, tetraalquilamonios, tetraalquilfosfonios, tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, N-Ndialquilimidazolio y N-alquilpiridina, mientras que los aniones usados son: halogenuros, sulfatos, sulfonatos, amidas, boratos, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bistriflimida, trifluoroacetato y fosfatos, por lo tanto, la combinación de ambos iones genera una gran combinación de sales fundidas [62, 63]. Los LIs se clasifican en próticos o sales de Brønsted y apróticos, los de tipo apróticos son aquellos basados en el catión alquilimidazolio y aniones como: hexafluorofosfato, trifluorometanosulfonato de metilo, ácido fluorobórico y trifluorometano-sulfonimida, mientras que los de tipo próticos están formados por acetato de 2-hidroxi-dietilamonio, acetato de 2-hidroxi-etilamonio y formiato de 2-hidroxi-etilamonio. La diferencia entre ambos LIs es que los de tipo prótico son más simples en su síntesis, tienen mejor biodegradabilidad, son más económicos y menos tóxicos que los LIs de tipo aprótico.



**Figura 1.13** Diferentes tipos de a) cationes y b) cationes que conforman los LIs <sup>[61]</sup>.

Cuando se usa un LI como solvente de reacción el solvato se rodea sólo con iones (solvata) por lo que desarrolla condiciones diferentes en comparación con solventes orgánicos ordinarios y agua. La naturaleza iónica e híbrida de LIs hace que estos presenten propiedades como [62, 64-67]:

- Considerados como disolventes polares
- Alta viscosidad
- Alta toxicidad
- Irritantes como los disolventes inorgánicos
- Costosos
- No son simples de preparar
- Baja conductividad eléctrica
- Baja conductividad calorífica
- Bajos puntos de fusión

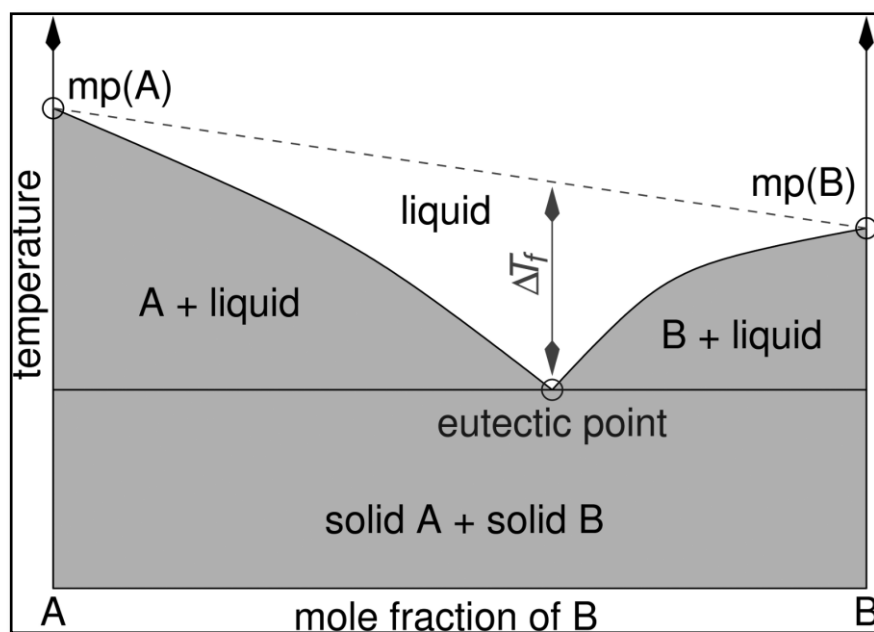
Los LIs han sido empleados en diferentes áreas como el sector energético en el almacenamiento y uso de energía, producción de biocombustible, lubricantes, principios de activos farmacéuticos y aplicaciones industriales [68,69]. Por otro lado, los LIs se han empleado en procesos de electroquímica, catálisis, extracción, separación, síntesis orgánica, pero de las aplicaciones más interesantes han sido como solventes para electrodepositos metálicos [70, 71]. En la literatura se han reportado electropósitos metálicos de Ni-Mo, Co-Mo [72], Sn, Ni-Sn [73], Zn [74], Ni [75-77], Pd [78, 79], Al [80], Co [81], Ni-Cu [82] usando LIs como disolvente no acuoso.

### 1.1.8 Disolventes eutécticos profundos (DES)

Los disolventes eutécticos profundos (DES, *Deep Eutectic Solvent*) han generado un interés como disolventes, ya que poseen propiedades similares a los LIs, por lo que son considerados una nueva clase de LIs. Un DES está formado por una mezcla eutéctica de ácido de Lewis o Brönsted y bases que pueden contener una variedad de especies iónicas tanto cationes como aniones [83, 84]. Generalmente se obtienen de mezclas de sales cuaternarias de amonio con una sal metálica y un donador de enlaces de hidrógeno (DEH), ya que los DES contienen largos iones isométricos que tienen baja energía reticular y por lo tanto bajo punto de fusión, la disminución del punto de fusión es debida a la deslocalización de la carga que se produce mediante enlaces de hidrógeno. El nombre DES se asocia a líquidos que se encuentran cercanos a la composición eutéctica como se muestra en el diagrama de fase binario de la Figura 1.14, la representación muestra dos especies (A y B) con puntos de fusión diferentes. Sin embargo, cuando la nueva fase se forma y se encuentran ambas especies, el punto de fusión es menor a la de los componentes por individuales, lo que se llama punto eutéctico.

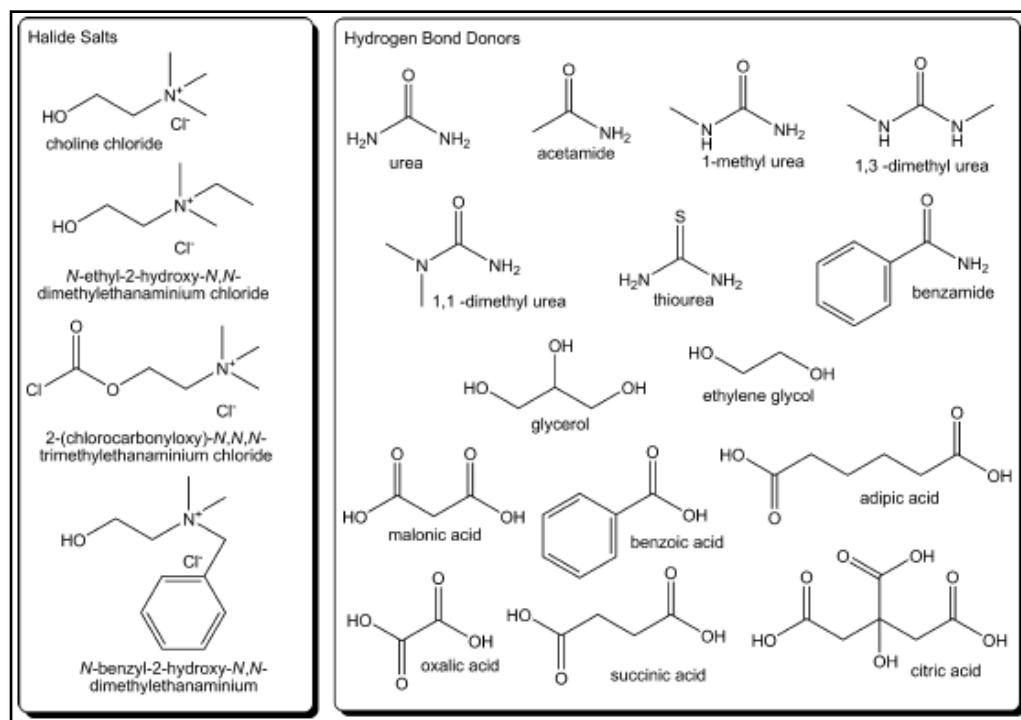
Los DES se clasifican en 4 tipos que varían en función de las mezclas de sales formadas como se muestra a continuación [85]:

- Tipo I: mezclas formadas a partir de sales imidazolio/cloroaluminato y haluros de metales.
- Tipo II: conformados por sales de cloruro de colina y haluros metálicos hidratados
- Tipo III: mezclas eutécticas formadas a partir de cloruro de colina y donadores de enlace hidrógeno.
- Tipo IV: formados por mezclas de haluros metálicos hidratados con donadores de enlace de hidrógeno.



**Figura 1.14** Esquema representativo de un diagrama de fase binario para la formación de DES [84].

Los DES de tipo III son de los más estudiados debido a la habilidad que poseen de solvatar a una gran variedad de especies de metales de transición, incluyendo óxidos y cloruros [86]. Existe diversas especies DEH como se muestra en la Figura 1.15 y por lo tanto una gran variedad de mezclas eutécticas formadas a partir de DEH. Por otro lado, en la Tabla 1.5 se reportan algunas mezclas eutécticas formadas a partir de cloruro de colina y DEH así como el punto de fusión de las especies por individual como de la mezcla eutéctica [86].



**Figura 1.15** Diversos DES formados a partir de sales de haluro y diferentes donadores de enlace de hidrógeno [80].

**Tabla 1.5** Puntos de difusión de DES del tipo III y sus componentes individuales [83-85].

Sal de haluro	Punto de fusión de la sal de haluro (°C)	DEH	Punto de fusión de DEH (°C)	Relación molar	Punto de fusión de la mezcla eutéctica (°C)
Cloruro de colina	303	Urea	134	1:2	12
Cloruro de colina	303	Benzamida	129	1:2	92
Cloruro de colina	303	Etilenglicol	-12.9	1:2	-66
Cloruro de colina	303	Glicerol	17.8	1:2	-40
Cloruro de colina	303	Ácido malónico	134	1:2	10

---

---

Los DES poseen propiedades fisicoquímicas interesantes, sin embargo, estas propiedades dependen del DEH que se empleé. Algunas de ellas se detallan a continuación [87]:

- Punto de fusión menor al de los componentes por individuales
- Alta densidad debido a las diferentes organizaciones moleculares de los DES
- Alta viscosidad a temperatura ambiente atribuido a la presencia de DEH entre los componentes del DES, lo que resulta baja movilidad de especies libres sin el DES.
- Bajas conductividades iónicas debido a la disminución de la temperatura

Las ventajas que se tiene al usar un DES como solvente para depositar metales son [87, 88]:

- Facilidad con que se preparan, pues sólo se requiere las sales y calentamiento moderado para la formación de la mezcla eutéctica
- No reaccionan con el agua
- Son biodegradables
- Biocompatibles
- Económicos
- No tóxicos
- No requieren el uso de agentes reductores como los métodos químicos convencionales
- Son adaptables debido a la diversidad de DES que existen
- Considerados como productos de química verde

Las aplicaciones que se tiene en el uso de DES van desde remoción de CO<sub>2</sub>, disolver de óxidos, extracción de glicerol a partir de biodisel, electrodeposición de metales y su uso como electrocatalizadores favoreciendo el electrodepósito de los metales [89], recubrimientos [90] entre otros.

### 1.1.9 Nanopartículas metálicas electrodepositadas a partir de disolventes eutécticos profundos (DES)

Debido a las propiedades atractivas de los DES como electrolitos, se han realizado estudios de electrodeposición de metales con el fin de estudiar la cinética de nucleación y crecimiento, así como la morfología y sus posibles aplicaciones en el sector energético como en las CsC mediante la formación de electrocatalizadores anódicos y catódicos. A partir del mecanismo de nucleación y crecimiento de NPs metálicas se pueden obtener parámetros cinéticos como: frecuencia (velocidad) de nucleación ( $A$ ), densidad numérica de sitios activos ( $N_0$ ), coeficiente de difusión ( $D$ ). En electrocatálisis se ha intensificado el estudio de la electrodeposición de metales de transición como Pd, Fe, Co, Ni, Al Co, Cr, Mg, etc., mediante el uso de DES entre los más estudiados se encuentran cloruro de colina:urea y cloruro de colina:etilenglicol, a continuación la Tabla 1.6 muestra algunos reportes encontrados en la literatura sobre la electrodeposición de metales, estudios realizados y aplicación de los electrodepuestos obtenidos.

**Tabla 1.6** Investigaciones reportadas sobre la electrodeposición de metales a partir de DES

Metal	Temperatura (°C)	DES empleado	Morfología del electrodeposito	Observaciones	Ref.
<b>Co</b>	70	Cloruro de colina:Urea 1:2 molar	Tipo hexagonal	Estudio de la cinética de nucleación y crecimiento	[91]
<b>Au-Pd</b>	50	Cloruro de colina:Etilenglicol 1:2	Corazón-envolvente	Evaluación de la reacción de oxidación de metanol	[92]
<b>Pd</b>	70	Cloruro de colina:Urea 1:2 molar	Corazón-envolvente	Estudio de la cinética de nucleación y crecimiento	[93]
<b>Pd</b>	70	Cloruro de colina:Urea 1:2 molar	Corazón-envolvente	Evaluación de la reacción de oxidación de metanol	[94]
<b>Ni</b>	60	Cloruro de colina:Urea 1:2 molar	Aglomerados	Estudio de la cinética de nucleación y crecimiento	[95]
<b>Pd</b>	25	Cloruro de colina:Etilenglicol 1:2	Esférica	Evaluación de la reacción de oxidación de ácido fórmico	[96]
<b>Ag</b>	70	Cloruro de colina:urea 1:2	NR	Comparativo entre diferentes	[89]

				solventes acuosos y no acuosos	
<b>Fe</b>	70	Cloruro de colina:urea 1:2	Aglomerados	Estudio de la cinética de nucleación y crecimiento	[97]
<b>Cr</b>	70	Cloruro de colina:etilenglicol 1:2	Aglomerados	Estudio de la cinética de nucleación y crecimiento	[98]
<b>Al</b>	50	Cloruro de colina:urea 1:2	Aglomerados	Estudio de la cinética de nucleación y crecimiento	[99]
<b>Zn</b>	30	Cloruro de colina:etilenglicol 1:2	Nanoplatos	Efecto del material del electrodo en los electrodeósitos de Zn	[100]
<b>Cu</b>	40	Cloruro de colina:urea 1:2	NR	Deposición de Cu sobre superficies de Au	[101]
<b>Fe</b>	100	Cloruro de colina:urea 1:2	Aglomerados	Electrodeósitos de Fe(III) en LIs y DES	[102]

**NR: No Reportado**

### 1.1.10 Modelos teóricos de nucleación y crecimiento

En el proceso de electrodeposición existe una variedad de parámetros que intervienen en este proceso y que, de cierto modo, son controlables. Tal es el caso de variables como la concentración, potencial, tiempo, pH, disoluciones, entre otras, que pueden ayudar al entendimiento de la nucleación y crecimiento de las NPs electrodepositadas sobre el sustrato. Es por ello, que la electrodeposición de metales consiste en la formación de nuevas fases sobre un sustrato de interés, y dicho proceso puede ser en presencia de medios acuosos y no acuosos, los cuales contienen los iones de las sales precursoras en disolución. En la electrodeposición una serie de etapas están involucradas como son [103]:

- i) Transporte de iones metálicos solvatados que viajan desde el seno del conductor iónico hacia el electrodo
- ii) Transferencia electrónica
- iii) Formación de ad-átomos sobre la superficie del electrodo
- iv) Difusión superficial de los ad-átomos
- v) Agrupación de los ad-átomos para formar núcleos tan grandes
- vi) Crecimiento de núcleos debido a la incorporación de nuevos ad-átomos

- 
- vii) Superposición de núcleos
  - viii) Crecimiento 3D masivo de la fase metálica.

Las reacciones asociadas al proceso de electrodeposición ocurren en la interfase del electrodo y el electrolito, por lo tanto, una serie de fenómenos de la formación de la nueva fase están presentes como son: transferencia de masa y carga.

Como ya se mencionó, la electrodeposición ocurre a partir de la reducción de los iones metálicos, los que subsecuentemente forman núcleos que aparecen en los sitios activos del sustrato a una determinada velocidad de nucleación para después crecer debido a la incorporación de más iones. La nucleación y crecimiento de la nueva fase metálica puede clasificarse en dos tipos dependiendo del fenómeno que lo controle, estos pueden ser control difusional o de carga. El control difusional consiste en el que el crecimiento de los núcleos está limitado por la velocidad con que se mueven los iones se mueven a través de la disolución hacia la superficie del electrodo. Mientras que, en el control por carga el que el crecimiento de los núcleos limitado por la transferencia electrónica. El control difusional se da a bajas concentraciones y altos sobrepotenciales, en tanto que, el control por transferencia de carga se da a bajos sobrepotenciales y altas concentraciones. El sobrepotencial ( $\eta$ ) está definido como la diferencia de potencial aplicado y potencial de equilibrio ( $\eta = E - E_{eq}$ ).

En la electrodeposición de metales, la nucleación generalmente es estudiada con técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y cronoamperometría, con las cuales se indaga cómo a medida que el potencial se vuelve más negativo la fase que se forma se vuelve más estable termodinámicamente. Se ha comprobado que tanto el potencial aplicado como la composición de los electrolitos afectan la nucleación, pero por otro lado, las condiciones hidrodinámicas favorecen el crecimiento de las capas de electrodeposición. Se sabe que cuando el potencial aplicado incrementa, tanto aumentan el número de núcleos como la velocidad de nucleación, lo que implica que el tamaño disminuye lográndose así una mejor dispersión de los núcleos sobre el sustrato [104]. La nucleación y crecimiento tridimensional (3D) controlado por difusión es un fenómeno característico de la electrodeposición de los metales.

La electrodeposición de metales ha generado un interés creciente por obtener NPs con propiedades y dimensiones específicas para sus diversas aplicaciones como son recubrimientos para la protección anticorrosiva, electrocatalizadores, áreas de electrónica, recuperación de metales, así como la purificación de estos, entre otros. Por lo tanto, la formación de fases nuevas puede darse mediante la modificación de parámetros como temperatura, pH, presión, composición y en el caso de los métodos electroquímicos por cambios de potencial aplicado lo que permite controlar electroquímicamente la naturaleza del electrodeposición y su morfología, para darle un interés particular en la preparación de nanomateriales con alto rendimiento.

Para un mejor entendimiento de los procesos que ocurren durante la electrodeposición de nuevas fases a partir de la reducción de los iones metálicos, se han reportado modelos teóricos que ayudan a la comprensión de estos fenómenos, los cuales describen el comportamiento de los procesos involucrados mediante el análisis de transitorios potencioestáticos ( $i/A$  vs  $t/s$ ); a partir de dicho análisis se pueden determinar parámetros cinéticos como: densidad de núcleos, velocidad de nucleación y coeficiente de difusión, ya que la corriente obtenida en la electrodeposición está asociada con el volumen de los iones reducidos a estado metálico sobre el sustrato y que a su vez se define por la ecuación 1.

$$j(t) = \frac{zF\rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:  $z$  es el número de electrones involucrados,  $F$  es la constante de Faraday, de modo que  $zF$  representa la carga transferida por mol de ion,  $\rho$  es la densidad,  $M$  es el peso molecular del metal depositado y  $dV$  es la derivada del volumen de la nueva fase con respecto a la derivada del tiempo.

En 1955, Fleischmann y Thirsk [105] publicaron la ley de velocidad de nucleación, donde trabajaron en un método de sobrepotencial constante; el cual consiste en aplicar un potencial constante mediante un salto de potencial en donde no ocurre el proceso de interés (reducción), monitoreando la corriente en el intervalo de tiempo. Los resultados mostraron que los transitorios potencioestáticos exhiben un máximo de corriente, seguido de la disminución exponencial, lo cual sugiere la formación de núcleos homogéneos para los sitios superficiales de acuerdo con las ecuaciones 2 y 3.

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 \exp(-At) \quad \text{Ec. 2}$$

$$N = N_0(1 - \exp(-At)) \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:  $t$  es el tiempo en que se genera la nucleación,  $N$  es el número total de núcleos en crecimiento,  $N_0$  es la densidad numérica de sitios activos y  $A$  es la velocidad de nucleación.

De este modo, se determina que la velocidad de nucleación se clasifica en dos, para los valores de tiempo pequeños.

El primer tipo de nucleación es conocida como instantánea que está representada por valores grandes de  $A$ , asumiendo que todos los núcleos se forman rápidamente de una sola vez cuando es realizado el salto de potencial de acuerdo con la ecuación 4. Mientras que, el segundo tipo de nucleación es llamada progresiva, el cual consiste en valores pequeños de  $A$  y asume que se forman ciertos núcleos a lo largo del tiempo, obteniendo núcleos nuevos durante el tiempo  $t$ , y a su vez con diferentes tamaños, además; mediante una aproximación lineal se puede obtener el valor de  $N$  como se muestra en la ecuación 5 [106].

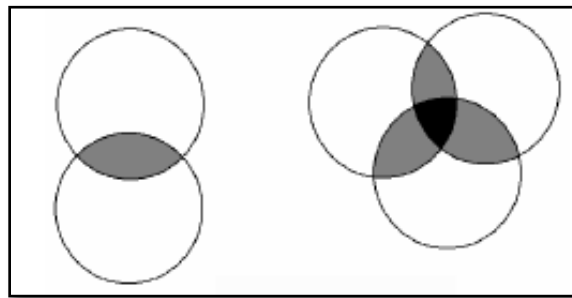
$$N \cong N_0 \quad \text{Ec. 4}$$

$$N \cong A * N_0 * t$$

Ec. 5

Mediante estas ecuaciones se determina que la velocidad de nucleación ( $A$ ) depende del potencial aplicado, y que en función del potencial se pueden obtener núcleos del mismo tamaño si ocurre nucleación instantánea y núcleos de tamaño variado si ocurre nucleación progresiva.

Por otro lado, el crecimiento de los núcleos puede clasificarse en dos tipos, dependiendo del tiempo en que crecen los núcleos, es decir el crecimiento puede ser a tiempos largos o a tiempos cortos. A tiempos cortos cada núcleo crece de manera independiente a medida que transcurre el tiempo, provocando solapamiento de zonas de difusión de iones que se encuentran cerca de los núcleos en crecimiento, favoreciendo distribuciones de concentración y sobrepotencial cerca de los núcleos que crecen. Las zonas de solapamiento están formadas por regiones en donde la concentración y velocidad de nucleación de los iones está limitada como se muestra en la Figura 1.16, donde se observan solapamientos dobles y triples, tomando en cuenta que los núcleos crecen con limitaciones en diferentes direcciones debido a colisiones entre los núcleos [107].

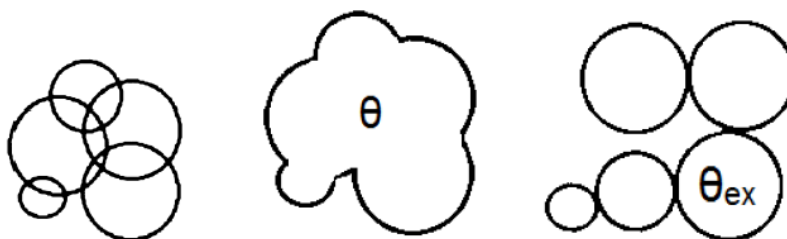


**Figura 1.16** Representación de los solapamientos de las zonas de difusión de núcleos en crecimiento <sup>[107]</sup>.

El proceso de nucleación se origina en el plano de la superficie de manera tridimensional, es decir, el crecimiento de los núcleos así como la difusión de los iones ocurren hacia el seno del electrolito. Pero, como el proceso puede ser tanto bidimensional como tridimensional, el emplear modelos matemáticos no resulta ser sencillo para el análisis de dichos procesos, por lo que, el teorema de Avrami considera un área equivalente plana, es decir no hay geometrías específicas de los núcleos, y además difusión lineal, y por lo tanto el solapamiento de las zonas de difusión tridimensional se reduce a bidimensional y queda expresado en términos de la ecuación 6 [108], el cual consiste en aproximaciones para calcular el volumen real de los núcleos electrodepositados como se muestra en la Figura 1.17.

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:  $\theta$  es el área de recubrimiento de la superficie en que aparecen los núcleos y  $\theta_{ex}$  es la fracción de área cubierta por las zonas de difusión sin tomar en cuenta la superposición



**Figura 1.17** Representación del teorema de Avrami considerando a) superposición de centros de crecimiento, b) aumento en el área y c) área extendida <sup>[107]</sup>.

En la literatura se han reportado modelos de nucleación y crecimiento de los cuales se asumen núcleos con formas geométricas de tipo bidimensional (plano), semiesféricos, tridimensional, piramidal entre otros. De este modo es posible analizar transitorios potencioestáticos experimentales aplicando los diferentes modelos con la finalidad de comprender el mecanismo de nucleación y crecimiento de los electrodepositos metálicos, determinar parámetros cinéticos, conocer la morfología y emplear los electrodepositos para aplicaciones como electrocatalizadores anódicos para las CsC.

A continuación, se describen los modelos teóricos de nucleación y crecimiento reportados en la literatura:

### 1.1.10.1 Modelo de Scharifker y Hills

Sharifker y Hills en 1983, propusieron un modelo teórico basado en ecuaciones adimensionales para los transitorios potencioestáticos experimentales ( $j-t$ ), este modelo teórico considera difusión lineal debido al crecimiento de los núcleos bajo control de difusional y un área equivalente de una superficie plana, a través de la cual se difunde la misma cantidad de materia que sería transferida a un centro hemisférico en crecimiento [109]. De acuerdo con el modelo la corriente del transitorio está definida por la ecuación 7.

$$j(t) = \frac{2zFAN_0\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}t^{3/2}}{3\rho^{1/2}} \quad \text{Ec. 7}$$

De este modo, el modelo considera un grupo de núcleos hemisféricos distribuidos al azar en la superficie del electrodo, el cual se encuentran creciendo bajo control de difusión, Por consiguiente, una zona de difusión hemisférica que irradia a partir de cada

centro crece a una velocidad (A) radial tal que su radio ( $\delta$ ), se explica en función del tiempo por medio de la ecuación 8.

$$\delta(t) = (kDt)^{1/2} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:  $k$  es una constante adimensional del material electrodepositado

La corriente queda expresada por la ecuación 9 cuando se consideran tiempos cortos, pero a medida que los radios de las zonas de difusión aumentan y se superponen, el material no puede ser sustituido en los planos cercanos de la superficie del electrodo tan fácilmente, por lo que las especies depositadas llegan a la superficie del electrodo de manera perpendicular. Por lo tanto, el flujo difusivo y el crecimiento de la corriente pueden ser expresados en términos de difusión lineal semi-infinita, por lo tanto, el área planar de una sola zona de difusión está dada por la ecuación 10. Pero, si inmediatamente después de un valor de  $t = 0$ ,  $N$  centros se nuclearon instantáneamente por unidad de área en un periodo siguiente, la fracción de área cubierta queda expresada como se muestra en la ecuación 11.

$$j_{Nt}(t) = \frac{zF\pi(2DC)^{3/2}M^{1/2}Nt^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad \text{Ec. 9}$$

$$s(t) = \pi\delta^2 8t = \pi kDt \quad \text{Ec. 10}$$

$$\theta_{ex} = N\pi kDt \quad \text{Ec. 11}$$

Pero si los centros se distribuyen al azar en la superficie del electrodo, la fracción de área cubierta puede relacionarse con el teorema de Avrami como se muestra en la ecuación 12. Sustituyendo  $\theta_{ex}$  en la ecuación 12 se tiene la ecuación 13.

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad \text{Ec. 12}$$

$$\theta = 1 - \exp(-N\pi kDt) \quad \text{Ec. 13}$$

De acuerdo con la conservación de masa, la cantidad de material que se incorpora a las zonas de difusión requiere ser igual a la cantidad que se introduce a los núcleos en crecimiento, por lo tanto, la densidad de corriente del electrodo en toda la superficie está dada por la ecuación 14.

$$j(t) = \frac{zFD^{1/2}c\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad \text{Ec. 14}$$

Si a tiempos muy cortos  $N\pi kDt \ll 1$  se tiene la ecuación 15.

$$1 - \exp(-N\pi kDt) \simeq N\pi kDt \quad \text{Ec. 15}$$

La ecuación 15 evaluada en el límite de  $Nt \rightarrow 0$ , queda expresada como se muestra en la ecuación 16.

$$j_{Nt}(t) = zFD^{3/2}c^{1/2}Nkt^{1/2} \quad \text{Ec. 16}$$

La corriente de la ecuación 16 debe ser igual a la corriente obtenida en la ecuación 14, por lo tanto, al igualar ambas ecuaciones el valor de  $k$  se expresa como la ecuación 17.

$$k = \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{1/2} \quad \text{Ec. 17}$$

Por otra parte, si la nucleación es progresiva:  $N(t) = AN_0t$ ,  $\theta_{ex}$  queda definida como se muestra en la ecuación 18.

$$\theta_{ex} = \int_0^t AN\pi k'Dtdt = \frac{AN_0\pi K'Dt^2}{2} \quad \text{Ec. 18}$$

Por lo tanto, la densidad de corriente queda expresada en la ecuación 19.

$$j(t) = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{AN_0\pi K'Dt^2}{2}\right) \right] \quad \text{Ec. 19}$$

Si,  $k'$  se evalúa nuevamente en el límite  $AN_0t \rightarrow 0$  y se compara con la ecuación 8 se tiene que la nucleación progresiva  $k'$  se define por la ecuación 20.

$$k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi M}{\rho}\right)^{1/2} \quad \text{Ec. 20}$$

De esta manera, las ecuaciones 14 y 19 describen el transitorio para nucleación instantánea y progresiva.

Ya sea que la nucleación sea de tipo instantánea o progresiva, la corriente pasa a través de un máximo, donde se tiene un tiempo máximo ( $j_m$  y  $t_m$ ), donde ambos pueden ser evaluados a partir de la primera derivada de  $j-t$  con cero. Por lo tanto, los transitorios de nucleación instantánea y progresiva pueden ser presentados en forma adimensional a partir de las ecuaciones 21 a 28 presentadas en la Tabla 1.7.

**Tabla 1.7** Expresiones obtenidas a partir del análisis de la corriente máxima de la nucleación instantánea y progresiva <sup>[109]</sup>.

Nucleación Instantánea		Nucleación Progresiva	
$t_m = \frac{1.2564}{N\pi kD}$	Ec. 21	$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_0\pi K'D}\right)^{1/2}$	Ec. 25
$j_m = 0.6382zFDc(kN)^{1/2}$	Ec. 22	$j_m = 0.4615zFD^{\frac{3}{4}}c(k'AN_0)^{\frac{1}{4}}$	Ec. 26
$j_m^2 t_m = 0.1629(zFc)^2$	Ec. 23	$j_m^2 t_m = 0.2598(zFc)^2 D$	Ec. 27
$\frac{j^2}{j_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2$	Ec. 24	$\frac{j^2}{j_m^2} = \frac{1.2554}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2$	Ec. 28

### 1.1.10.2 Modelo de Scharifker y Mostany

A partir del modelo de Scharifker y Hills resulta complicado determinar los valores de los parámetros cinéticos, por tal motivo, Scharifker y Mostany en 1984, desarrollaron un método que permite analizar los transitorios de corriente para la nucleación 3D con crecimiento controlado por difusión, con el fin de determinar  $N_0$  ( $\text{cm}^{-2}$ ) y  $A$  ( $\text{s}^{-1}$ ) [110]. En este modelo no es necesario separar la nucleación instantánea de la progresiva, de manera que, si la probabilidad de conversión en núcleos en crecimiento es uniforme con el tiempo, se tiene la ecuación 29 que representa la tasa de decrecimiento del número de sitios disponibles debido a su conversión en núcleos que es proporcional al número de sitios.

$$-\frac{dN_{0,t}}{dt} = AN_{0,t} \quad \text{Ec. 29}$$

Integrando la ecuación 29 y evaluando en condiciones iniciales de  $N_{0,t} = N_0$  resulta la ecuación 30. Por otro lado, la ecuación 30 se obtiene para determinar la velocidad de formación de núcleos en el electrodo tomando en cuenta la reducción de la velocidad de formación de núcleos en crecimiento debido a la disminución del número de sitios activos por su conversión en núcleos de crecimiento.

$$N_{0,t} = N_0 \exp(-At) \quad \text{Ec. 30}$$

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 = AN_0 \exp(-At) \quad \text{Ec. 31}$$

Para que un punto representativo seleccionado al azar sea atravesado por exactamente “m” zonas de difusión se muestra la probabilidad de encontrarse a partir de la ecuación de Poisson (ver ecuación 32). A su vez la ecuación 33 muestra la probabilidad de que ningún campo de difusión cubra el punto representativo.

$$P_m = E^m \exp(-E) / m! \quad \text{Ec. 32}$$

$$P_0 = \exp(-E) \quad \text{Ec. 33}$$

Donde:  $E$  es el número de expectativa y  $P_0$  es el área fraccional del electrodo que permanece sin cubrir, y dado que el número de expectativa varía con el tiempo, también es función de  $t$ .

El radio de la proyección en el plano del campo de difusión de núcleos de crecimiento y la expresión de la zona de difusión está dada por la ecuación 34, y se deduce que cualquier zona de difusión de edad  $u > R^2/kD$  desarrollada dentro de un anillo de ancho  $dR$  y una distancia radial  $R$ , la distancia más larga a partir de la cual se originó una zona de difusión en el tiempo  $t$  puede alcanzar el punto representativo en  $(kDt)^{1/2}$ . El número de zonas de difusión expectativas que puede cubrir un punto representativo está definido por la ecuación 34 y, por lo tanto, el área fraccional cubierta por zonas de difusión,  $\theta = 1 - \exp(-E)$  se expresa en la ecuación 35.

$$E = \int_0^{(kDt)^{1/2}} \int_{R^2/kD}^t 2\pi RAN_0 \exp[-A(t-u)] dudR = N_0\pi kD[t + (1 - e^{-At})/A] \quad \text{Ec. 34}$$

$$\theta = 1 - \exp\{-N_0\pi kD[t - (1 - e^{-At})]\} \quad \text{Ec. 35}$$

La densidad de flujo radial del material electroactivo a través de los límites de campos de difusión está dado por un flujo difusivo planar equivalente a un electrodo de área fraccional  $\theta$ . La densidad de corriente de toda la superficie del electrodo se muestra en la ecuación 36, además, la ecuación puede ser representada en forma no adimensional, graficando  $j^2/j_m^2$  vs  $t/t_m$  para diferentes valores de parámetros adimensionales de  $\alpha = N_0\pi kD/A$ .

$$j(t) = \left(\frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\right) (1 - \exp\{-N_0\pi kD[t - (1 - e^{-At})/A]\}) \quad \text{Ec. 36}$$

La corriente descrita en la ecuación 36 pasa a través de un máximo ( $j_m$  y  $t_m$ ), que puede ser evaluado por la primera derivada de la ecuación 36 en cero, por lo que  $t_m$  está dado por la ecuación 37.

$$\ln(1 + 2bt_m - 2bt_m e^{-At_m}) - bt_m + \left(\frac{b}{A}\right)(1 - e^{-At_m}) = 0 \quad \text{Ec. 37}$$

Donde

$$b = N_0\pi kD \quad \text{Ec. 38}$$

Sustituyendo  $x$  y  $\alpha$  en la ecuación 38, se obtiene la ecuación 39.

$$x = bt_m \quad \text{Ec. 39}$$

$$\alpha = b/A \quad \text{Ec. 40}$$

$$\ln(1 + 2x - 2xe^{-x/\alpha}) - x + \alpha(1 - e^{-x/\alpha}) = 0 \quad \text{Ec. 41}$$

La ecuación 36 puede ser expresada en términos de  $x$  y  $\alpha$  obteniendo la ecuación 42.

$$j_m(t) = (\alpha/t_m^{1/2}) \left\{ 1 - \exp \left[ -x + \alpha(1 - e^{-x/\alpha}) \right] \right\} \quad \text{Ec. 42}$$

con

$$\alpha = zFD^{1/2}c/\pi^{1/2} \quad \text{Ec. 43}$$

Usando el método de Newton y resolviendo el sistema de ecuaciones para la determinación de los transitorios de corriente en términos de  $x$  y  $\alpha$  de  $j_m$  y  $t_m$  se tiene la ecuación 44.

$$-\ln(1 - I_m t_m^{1/2}/\alpha) = \ln[1 + 2x(1 - e^{-x/\alpha})] \quad \text{Ec. 44}$$

A partir del cual:

$$j_m t_m^{1/2}/\alpha = 2x(1 - e^{-x/\alpha})/[1 + 2x(1 - e^{-x/\alpha})] \quad \text{Ec. 45}$$

Para la nucleación instantánea ( $\alpha \rightarrow 0$ ) se obtiene la ecuación 46 y  $t_m = 1.2564/b$  se tiene la ecuación 47.

$$j(t) = (\alpha/t^{1/2})[1 - \exp(-bt)] \quad \text{Ec. 46}$$

$$j_m t_m^{1/2}/\alpha = 1 - \exp(-1.2564) \approx 0.7153 \quad \text{Ec. 47}$$

Para nucleación progresiva ( $\alpha \rightarrow \infty$ ) se obtiene la ecuación 48 y  $t_m = (4.6733/Ab)^{1/2}$  se obtiene la ecuación 49.

$$j(t) = (\alpha/t^{1/2})[1 - \exp(-Abt^2/2)] \quad \text{Ec. 48}$$

$$j_m t_m^{1/2}/\alpha = 1 - \exp(-2.3367) \approx 0.9034 \quad \text{Ec. 49}$$

Finalmente, tomando en cuenta un equilibrio de adsorción-desorción de tipo Lagmuir se puede estimar la contribución de carga asociada a la doble capa mediante la ecuación 50 [111].

$$j_{ads} = K_1 \exp(-K_2 t) \quad \text{Ec. 50}$$

Donde:

$$K_1 = A \left( \frac{E}{R_s} \right)$$

$$K_2 = \left( \frac{1}{R_{sc}} \right)$$

---

### 1.1.10.3 Modelo de Heerman y Tarallo

En 1998, Heerman y Tarallo publicaron un modelo que describe la teoría para el estudio de nucleación electroquímica para el caso de crecimiento controlado por difusión partiendo del modelo de Sluyters-Rehbach (1987) [112] el cual explica la respuesta actual hacia una perturbación escalonada del potencial de un electrodo en el que la formación de fase tiene lugar mediante el proceso de crecimiento hemisférico controlado por nucleación y difusión. Como se mencionó en el capítulo 1.1.11.2 el modelo de Scharifker y Mostany determinan la fracción de superficie del electrodo que actúa como zona de difusión obteniendo la expresión para la densidad de corriente como la difusión plana a esa fracción superficial. Además, determinan que el espesor de la capa de difusión está en función del tiempo si ocurre solapamiento. Por lo tanto, el modelo de Heerman y Tarallo sostiene que es físicamente incorrecto porque el método de Scharifker y Mostany permite que la capa de difusión se expanda a la misma velocidad, independientemente si hubo formación de núcleos o no. Por lo que el espesor de la capa de difusión deber ser función del tiempo y de la velocidad de nucleación, el modelo de Heerman y Tarallo está basado en las teorías Scharifker y Mostany y Sluyters-Rehbach considerando que la capa de difusión es uniforme sólo cuando la fracción cubierta de la superficie del electrodo este completa [113, 114].

Por lo tanto, asumiendo una superficie real, la velocidad de nucleación está dada por la ecuación 51, y a su vez puede ser expresada en función del tiempo cuando la integración de la ecuación 51 es evaluada con  $N = 0$  y  $t = 0$ , por lo tanto se obtiene la ecuación 52 el cual describe la densidad de núcleos en función del tiempo.

$$\frac{dN}{dt} = (N_0 - N)A \quad \text{Ec. 51}$$

$$N = N_0[1 - \exp(-At)] \quad \text{Ec. 52}$$

Para valores de  $A \ll 1$ , la ecuación 52 se reduce a la ecuación 53 asociada a la nucleación progresiva.

$$N = N_0At \quad \text{Ec. 53}$$

Para valores de  $A \gg 1$  la ecuación 54 es obtenida para nucleación instantánea.

$$N = N_0 \quad \text{Ec. 54}$$

Con lo anterior, se acepta principalmente que los núcleos poseen una forma esférica, a partir de la combinación de la Ley de Faraday con la parte independiente del tiempo de la ecuación de difusión hemisférica por lo que bajo las condiciones de corriente limitante el radio está dado por la ecuación 55.

$$r = \left(\frac{2MDc}{\rho}\right)^{1/2} (t - u)^{1/2} \quad \text{Ec. 55}$$

Donde:  $u$  es el tiempo en el que nació el núcleo.

Por lo tanto, la ecuación 56 expresa la corriente correspondiente al crecimiento de un sólo núcleo.

$$j(t) = 2\pi zFDcr = zFDc\alpha(t - u)^{1/2} \quad \text{Ec. 56}$$

Con

$$\alpha = 2\pi \left( \frac{2MDc}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 57}$$

La nucleación y crecimiento múltiple en ausencia de superposición fue considerado por primera vez por Sluyters-Rehbach [110], ellos resolvieron la ecuación para la densidad de corriente total que está definida por la ecuación 58.

$$j(t) = zFDc\alpha \int_0^t (t - u)^{1/2} \frac{dN}{du} du \quad \text{Ec. 58}$$

Donde:

$$\frac{dN}{du} = AN_0 \exp(-Au) \quad \text{Ec. 59}$$

La solución de la ecuación 58 se expresa como se muestra en la ecuación 60.

$$j(t) = zFDc\alpha N_0 t^{1/2} \phi \quad \text{Ec. 60}$$

Donde:

$$\phi = 1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} e^{\lambda^2} d\lambda \quad \text{Ec. 61}$$

La función  $\phi$  está relacionada directamente con la integral de Dawson como sigue:

$$\phi \equiv \Phi[(At)^{1/2}]$$

Para valores de  $At \geq 20$ ,  $\phi \rightarrow 1$ , la ecuación 61 se reduce a nucleación instantánea con densidad de corriente proporcional a  $N_0 = t^{1/2}$ . Mientras que, para valores  $At \leq 0.2$ ,  $\phi \rightarrow (2/3)At$ , y la densidad de corriente total es proporcional a  $(2/3)N_0At^{3/2}$  es considerado nucleación progresiva.

En el caso de control por difusión, se desarrolla una zona de agotamiento alrededor de cada núcleo en crecimiento y a medida que el núcleo crece comienza la superposición de las zonas de agotamiento. Para tener en cuenta la superposición, se considera superposición de las zonas de difusión planar hipotéticas mediante el uso del teorema de Avrami expresada por la ecuación 62.

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad \text{Ec. 62}$$

En el modelo de Scharifker y Mostany el balance de masa esta descrito por medio de la ecuación 63.

$$zFDc\alpha(t-u)^{1/2} = zFDc(\pi r_d^2) \frac{1}{[\pi D(t-u)]^{1/2}} \quad \text{Ec. 63}$$

El lado izquierdo de la ecuación representa a un núcleo hemisférico, mientras que el lado derecho es la corriente de Cottrell a un área equivalente  $\pi r_d^2$ , por lo que la altura del cilindro de difusión correspondiente comienza a crecer desde el momento en que nace el núcleo, por lo que resolviendo para el área equivalente, con  $dN/du = AN_0 \exp(-Au)$ , la cobertura extendida es obtenida a partir de la ecuación 64.

$$\theta_{ex} = \alpha \pi^{1/2} D^{1/2} A N_0 \int_0^t (t-u) \exp(-Au) du \quad \text{Ec. 64}$$

Resolviendo la ecuación 64 se obtiene la ecuación 65.

$$\theta_{ex} = \alpha N_0 (\pi D t)^{1/2} t^{1/2} \theta = k A t \theta \quad \text{Ec. 65}$$

Donde

$$k = (2\pi)^{\frac{3}{2}} D \left( \frac{Mc}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} (N_0/A) \quad \text{Ec. 66}$$

La función  $\Theta \equiv \Theta[At]$  está dada por la ecuación 67

$$\theta = 1 - (1 - e^{-At})/At \quad \text{Ec. 67}$$

Para nucleación instantánea  $\theta_{ex} = \alpha N_0 (\pi D t)^{1/2} t^{1/2} = k A t$ , de modo que  $\Theta$  rejeja el retraso de crecimiento de la cobertura extendida. En el modelo de Scharifker y Mostany, la densidad de corriente se calcula a partir de la ecuación de Cottrell para difusión planar con cobertura fraccional  $\theta$ , está dada por la ecuación 68.

$$j(t) = zFDc(\pi D t)^{-1/2} \theta \quad \text{Ec. 68}$$

Y de acuerdo con el teorema de Avrami se tiene la ecuación 69

$$j(t) = zFDc(\pi D t)^{\frac{1}{2}} (1 - \exp[-\alpha N_0 (\pi D t)^{-1/2} t^{1/2} \theta]) \quad \text{Ec. 69}$$

Introduciendo una densidad de corriente adimensional  $j(At) = (j(t)/zFDc)(\pi D/A)^{1/2}$ , el transitorio de corriente está definido por la ecuación 70.

$$j(At) = (At)^{-\frac{1}{2}} (1 - \exp[-kAt\theta]) \quad \text{Ec. 70}$$

El punto esencial del modelo de Sluyters-Rehabach es que la altura de todos los cilindros de difusión se toma igual a  $(\pi D t)^{-1/2}$ , el espesor Cottrell de la capa de difusión. Por lo que el balance de masa para el área equivalente está dado por la ecuación 71.

$$zFDc\alpha(t-u)^{1/2} = zFDc(\pi r_d^2)/(\pi D t)^{1/2} \quad \text{Ec. 71}$$

Así, la cobertura extendida es calculada por la ecuación 72.

$$\theta_{ex} = \alpha (\pi D t)^{1/2} A N_0 \int_0^t (t-u)^{1/2} \exp(-Au) du \quad \text{Ec. 72}$$

Así que:

$$\theta_{ex} = \alpha N_0 (\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \phi = kAt\phi \quad \text{Ec. 73}$$

La ecuación 74 representa la ecuación de Cottrell con cobertura fraccional  $\theta$  como en el modelo de Scharifker y Mostany.

$$j(t) = zFDc(\pi Dt)^{-1/2} (1 - \exp[-\alpha N_0 (\pi Dt)^{-1/2} t^{1/2} \phi]) \quad \text{Ec. 74}$$

El transitorio actual se puede convertir en adimensional a partir de la ecuación 75.

$$j(At) = \frac{1}{(At)^{1/2}} (1 - \exp[-kAt\phi]) \quad \text{Ec. 75}$$

Po lo tanto, la densidad de corriente debe de calcularse mediante la ecuación 76.

$$j(t) = zFDc \frac{1}{\bar{\delta}} \theta \quad \text{Ec. 76}$$

Donde:  $\bar{\delta}$  es el espesor de la capa de difusión uniforme en el caso de superposición. Una expresión para  $\bar{\delta}$  es fácilmente obtenida por la ecuación 77.

$$zFDc\alpha N_0 t^{1/2} \phi = zFDc \frac{1}{\bar{\delta}} \theta_{ex} \quad \text{Ec. 77}$$

El lado izquierdo de la ecuación 77 representa la densidad de corriente a los núcleos si no hay superposición; combinando 76 y 77 se obtiene la ecuación 78.

$$\frac{j(t)_{superposición}}{j(t)_{sin\ superposición}} = \frac{\theta}{\theta_{ex}} = \frac{1 - \exp(-\theta_{ex})}{\theta_{ex}} \quad \text{Ec. 78}$$

Con la ecuación 65,  $\bar{\delta}$  conduce a la forma simple de la ecuación 79.

$$\bar{\delta} = (\pi Dt)^{1/2} \frac{\theta}{\phi} \quad \text{Ec. 79}$$

Por lo tanto, la velocidad de expansión de la capa de difusión depende del tiempo y de la constante de velocidad de nucleación, pero no de la densidad del sitio de nucleación. Para valores grandes de  $At$ ,  $\bar{\delta}(t) \rightarrow (\pi Dt)^{1/2}$ , y el grosor de la capa de difusión se vuelve igual al valor de Cottrell.

Para nucleación instantánea se tiene que  $\bar{\delta}(t) = (\pi Dt)^{1/2}$ . Mientras que para el caso de nucleación progresiva se tiene que  $\bar{\delta}(t) = (3/4)(\pi Dt)^{1/2}$  La combinación de 76 con 79 se tiene la ecuación 80.

$$j(t) = zFDc \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2} \frac{\theta}{\phi}} (1 - \exp[-\alpha N_0 (\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \theta]) \quad \text{Ec. 80}$$

En términos del adimensional se obtiene la ecuación 81

$$j(At) = \frac{1}{(At)^{1/2} \frac{\theta}{\phi}} (1 - \exp[-kAt\theta]) \quad \text{Ec. 81}$$

### 1.1.10.4 Modelo de Palomar y Colaboradores

Esta teoría describe la evolución temporal de la fracción de área superficial  $S(t)$ , de núcleos 3D no interactuantes que crecen a una velocidad limitada por la difusión de iones que se electrodepositarán sobre un sustrato, es decir la nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente con reacciones concomitantes en la superficie de los núcleos en crecimiento, en particular la reducción de los protones debido a la electrólisis del agua que podrían ocurrir durante los experimentos y no producir suficientes moléculas de hidrógeno para saturar la solución alrededor de la superficie del electrodo [115].

Por tal motivo, en este modelo se considera que la reducción de protones ocurre simultáneamente con el crecimiento 3D limitado por difusión de los centros metálicos se observa en la reacción 4.



Esta reacción es el primer paso de la reacción de reducción de protones y por lo tanto la densidad de corriente ( $j_{PR}$ ) está dada por la ecuación 82.

$$j_{PR}(t) = P_1 S(t) \quad \text{Ec. 82}$$

Donde el parámetro  $P_1$  está definido por la ecuación 83

$$P_1 = \left( \frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} z_{PR} F k_{PR} \quad \text{Ec. 83}$$

Donde:  $z_{PR}F$  es la carga molar transferida durante el proceso de reducción de protones,  $k_{PR}$  es la constante de velocidad de la reacción de reducción de protones y  $S(t)$  es el área superficial fraccional de metal depositado

Por lo tanto:

$$S(t) = \left( \frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} \left\{ 1 - \exp \left[ -P_2 \left( t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right) \right] \right\} \quad \text{Ec. 84}$$

$$P_2 = N_0 \pi k D \quad \text{Ec. 85}$$

$$k = \left( \frac{8\pi c_0}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 86}$$

$$P_3 = A \quad \text{Ec. 87}$$

Por lo tanto la ecuación 88 representa la corriente asociada con la contribución debida al proceso de reducción de protones ( $j_{3D-dc}$ ).

$$j_{3D-dc}(t) = P_4 t^{-1/2} \theta(t) \quad \text{Ec. 88}$$

$$P_4 = \frac{2FD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}} \quad \text{Ec. 89}$$

Y

$$\theta(t) = \left\{ 1 - \exp \left[ -P_2 \left( t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right) \right] \right\} \quad \text{Ec. 90}$$

La corriente total está definida por la ecuación 91 la cual involucra ambas contribuciones  $j_{PR} + j_{3D}$ .

$$j_{total}(t) = (P_1^* + P_4 t^{-\frac{1}{2}}) (1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\}) \quad \text{Ec. 91}$$

$$P_1^* = P_1 \left( \frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 92}$$

Las ecuaciones mostradas desde 84 a 92 están parametrizadas en términos de  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$  y  $P_1^*$ , a partir de estos parámetros el modelo permite calcular parámetros cinéticos como velocidad de nucleación ( $A$ ,  $s^{-1}$ ), coeficiente de difusión ( $D$ ,  $cm^2 s^{-1}$ ), y densidad numérica de sitios activos ( $N_0$ ,  $cm^{-2}$ ).

### 1.1.10.5 Modelo de Díaz-Morales

Este modelo describe la cinética de nucleación y crecimiento controlado por difusión de fases bimetálicas, las expresiones encontradas para la explicación de la cinética de nucleación mediante la determinación de  $N_0$  y  $A$  de transitorios de corriente experimentalmente obtenidos [116]. Por lo tanto, la deposición de fases bimetálicas resulta ser un fenómeno complicado que no se comprende completamente en comparación con las fases monometálicas. Algunas investigaciones han reportado modelos simples para el entendimiento de la electrodeposición de fases bimetálicas con la finalidad de obtener información sobre la cinética de nucleación y crecimiento. El modelo asume que los pasos de transferencia de carga a lo largo de la reducción de los iones metálicos conducen a la incorporación de átomos metálicos en aglomerados bimetálicos son rápidos. Además, consideran difusión radial de las dos especies usando la segunda ley de Fick para cada una  $c_1$  y  $c_2$  definida como las concentraciones,  $D_1$  y  $D_2$  los coeficientes de difusión de los iones electrodepositados en solución, respectivamente, de este modo se obtienen las ecuaciones 93 y 94.

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \left( \frac{\partial^2 c_1}{\partial r^2} + \frac{2 \partial c_1}{r \partial r} \right) \quad \text{Ec. 93}$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \left( \frac{\partial^2 c_2}{\partial r^2} + \frac{2 \partial c_2}{r \partial r} \right) \quad \text{Ec. 94}$$

Considerando la relación  $\Upsilon = c_1^*/c_2^*$ , donde  $c_1^*$  y  $c_2^*$  son las concentraciones de cada una de las especies en solución y expresa la suma de las ecuaciones 93 y 94 en términos de concentración de un solo componente  $c_1 = \Upsilon c_2$  queda definida por la ecuación 95.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \left( \frac{\Upsilon D_1 + D_2}{\Upsilon + 1} \right) \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2 \partial c}{r \partial r} \right) \quad \text{Ec. 95}$$

La ecuación 96 describe el perfil de un pseudo-ion con concentración  $c^* = \gamma c_2^*$  y un coeficiente de difusión aparente denotado por:  $D_a = [(\gamma D_1 + D_2) / (\gamma + 1)]$ . La ecuación 95 con una solución conocida para una solución semi-infinita a un electrodo esférico está definida por la ecuación 96.

$$C(r, t) = C * \left[ 1 - \frac{r_0}{r} \operatorname{erfc} \left( \frac{r-r_0}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right] \quad \text{Ec. 96}$$

Donde:  $r_0$  es su radio y  $\operatorname{erfc}(x)$  es la función error complementaria de  $x$

La corriente relacionada con el crecimiento controlado por difusión de un aglomerado bimetálico involucra la reducción de los iones metálicos  $M_1^{z_1^{1+}}$  y  $M_2^{z_2^{2+}}$  como sigue:



Por lo tanto, el electrodeposición puede expresarse como la suma de los flujos de cada ion metálico dado por la primera ley de Fick mostradas en las ecuaciones 97 y 98.

$$j_1 = \frac{i_1}{S_c} = -z_1 F D_1 \left( \frac{\partial c_1}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad \text{Ec. 97}$$

$$j_2 = \frac{i_2}{S_c} = -z_2 F D_2 \left( \frac{\partial c_2}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad \text{Ec. 98}$$

Donde:  $j$  son las corrientes parciales de la reducción de cada ion, mientras  $z_1 F$  y  $z_2 F$  son las cargas molares transferidas y  $S_c$  es el área superficial del aglomerado.

Usando las ecuaciones 97 y 98, la difusión de un pseudo-ion con concentración se tiene la ecuación 99.

$$\frac{j}{S_c} = \frac{j_1 + j_2}{S_c} = -D_w F \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad \text{Ec. 99}$$

El coeficiente de difusión  $D_w = (z_1 D_1 \gamma + z_2 D_2) / (\gamma(z_1 x_1 + z_2 x_2))$ , se expresa como la suma de los respectivos flujos de los dos componentes con  $x_1 = c_1^* / (c_1^* + c_2^*)$  y  $x_2 = c_2^* / (c_1^* + c_2^*)$ . La corriente que acompaña al crecimiento de un cúmulo bimetálico esférico puede obtenerse a partir de la sustitución 96, obteniendo la ecuación 100.

$$j(t) = -D_w F S_c c * \left[ \frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_a t}} \right] \quad \text{Ec. 100}$$

Considerando que la nucleación ocurre en sitios activos disponibles en una densidad numérica  $N_0$  limitada en la superficie del electrodo  $N(t)$  está definida por la ecuación 101.

$$N(t) = N_0 [1 - \exp(-At)] \quad \text{Ec. 101}$$

Para valores pequeños de  $A$ ,  $N(t)$  disminuye y el proceso de nucleación es progresivo, mientras que para valores grandes de  $A$ ,  $N(t)$  aumenta y el proceso es nucleación es instantánea. Por otro lado, el área ocupada por la zona de difusión en el electrodo está definida por la ecuación 102.

$$S = \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} t \quad \text{Ec. 102}$$

Si las zonas de difusión de  $N$  núcleos crecen en la superficie del electrodo sin interferir, la cobertura de las zonas de difusión está representada por la ecuación 103.

$$\theta_{ex} = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \int_0^t (1 - e^{-At}) dt \quad \text{Ec. 103}$$

La ecuación 104 representa la cobertura de las zonas de difusión sin considerar superposiciones.

$$\theta_{ex} = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left( t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \quad \text{Ec. 104}$$

El área extendida se puede relacionar con el área real superpuesta con el teorema de Avrami,  $\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex})$ .

$$\theta = 1 - \exp \left[ N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left( t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \right] \quad \text{Ec. 105}$$

La densidad de corriente durante la electrodeposición del aglomerado binario estaría dada por el flujo de difusión planar de la fracción cubierta del electrodo con zonas de difusión como se muestra en la ecuación 107.

$$j(t) = - \frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D_a t}} \left( 1 - \exp \left[ - N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left( t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \right] \right) \quad \text{Ec. 106}$$

La corriente en el máximo  $j_m$  y el tiempo  $t_m$  correspondiente satisfacen la condición mostrada en la ecuación 107.

$$\ln \left[ 1 - \frac{i_m t_m^{1/2}}{\alpha} \right] + x - \alpha \left( 1 - e^{-x/\alpha} \right) = 0 \quad \text{Ec. 107}$$

Donde:

$$\alpha = D_w F C^* / (\pi D_a)^{1/2}, \quad \alpha = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} / A \quad \text{y} \quad x = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} t_m$$

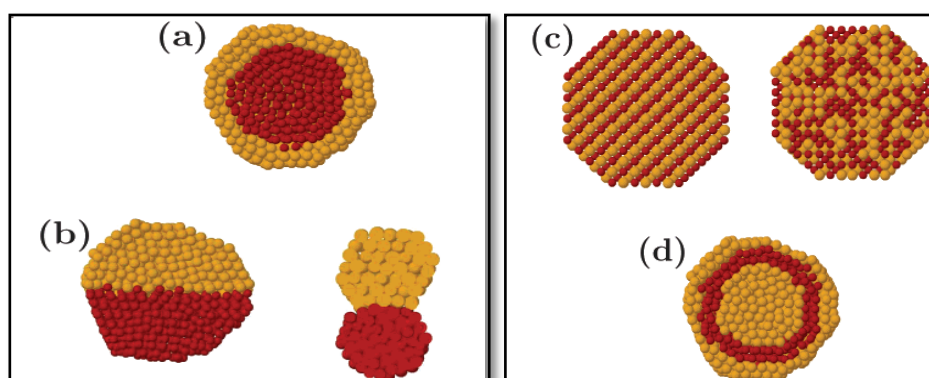
Las ecuaciones 106 y 107 forman un sistema de ecuaciones cuya solución se puede obtener los parámetros cinéticos de nucleación de electrodepositos binarios formados por la reducción simultánea de los cationes como se muestra en la ecuación 108.

$$\ln \left[ 1 + 2x \left( 1 - e^{-x/\alpha} \right) \right] - x + \alpha \left( 1 - e^{-x/\alpha} \right) = 0 \quad \text{Ec. 108}$$

---

### 1.1.11 Configuración de NPs metálicas

Existen diferentes parámetros que definen las propiedades de las NPs como es el tamaño, morfología y la composición principalmente. Las NPs metálicas pueden clasificarse de acuerdo con su arreglo atómico, es decir, poseen configuraciones específicas que dependen de las condiciones en que son sintetizadas y de factores como la naturaleza del metal, pH, temperatura, agente reductor, agente estabilizador, etc. Algunas configuraciones de NPs metálicas que se han reportado en la literatura son: i) clúster o agregados, que están compuestos por pocos o millones de átomos o moléculas de dos o más especies [117], ii) aleaciones conformados por mezclas de dos o más fases sólidas metálicas [52, 118, 119], iii) intermetálicos formados por al menos dos especies sólidas metálicas que producen una nueva fase, iv) corazón-envolvente formados por dos especies un corazón (especie A) y una envolvente (especie B) [120, 121], v) tri-envolvente donde hay un corazón (especie A) y dos envolventes (especies B y C) [40], vi) multi-envolvente más de dos envolventes (especies A, B, etc.) y un corazón (especie A) [122] como se observa en la Figura 3.15.



**Figura 3.15** Representación esquemática de configuraciones de NPs metálicas a) *corazón-envolvente*, b) *subclúster*, c) *mezcla*, d) *tri-envolvente* <sup>[117]</sup>.

Las NPs bimetálicas han generado un interés particular ya que la adición de un segundo metal hace que las NPs mejoren sus propiedades fisicoquímicas en comparación con los metales puros [18]. Adicionalmente, en la literatura se han reportado morfologías específicas como: Zhang *et al.*, que sintetizaron aleaciones de Pd-Co a partir del método de reducción simultánea con borohidruro de sodio usando un cianogel inorgánico obteniendo una morfología tipo coral [18]. Tu Le Manh *et al.*, sintetizó NPs de Fe a partir del método de electrodeposición usando un DES, obteniendo una morfología tipo hexagonal [123]. Yang *et al.*, sintetizaron NPs de PdCu a partir de una reacción hidrotermal obteniendo NPs tipo estructura de red 3D porosa [124], Juárez-Marmolejo *et al.*, sintetizaron NPs de Pd a partir del método de electrodeposición usando un DES obteniendo morfología corazón-envolvente [94], Liao *et al.*, sintetizaron nanocatalizadores de Pd decorado con Fe/C mediante el método de reducción química obteniendo NPs de tipo esférica [125], Montes de Oca *et al.*, sintetizaron NPs de AuPd a partir del método coloidal obteniendo NPs tipo corazón-envolvente [126].

---

### 1.1.12 Propiedades fisicoquímicas de las NPs metálicas

La obtención de partículas de tamaño nanométrico, así como la dependencia de las propiedades fisicoquímicas en función del tamaño ha sido reportado en la literatura mediante experimentos teóricos, debido a la relación directa que tienen con variables como composición química, tamaño y estructura [127, 128]. Las NPs metálicas presentan propiedades electrónicas, químicas, ópticas, estructurales, magnéticas, geométricas y mecánicas dependiendo del método de síntesis con el que se hayan obtenido [129]. Por ejemplo, para la electrocatálisis, el tamaño de partícula es de gran interés, principalmente las NPs de entre 1 a 20 nm que son empleadas como electrocatalizadores para reacciones electroquímicas en las CsC, así como las propiedades electrónicas y estructurales. Por ejemplo, se sabe que Pd y Pt son los metales nobles más estudiados como electrocatalizadores para las diferentes reacciones electroquímicas, sin embargo, cuando elementos de transición del bloque “d” como Fe, Co, Ni, Au, Mn entre otros se usan para aleaciones base Pd y Pt las propiedades electroquímicas se incrementan en comparación con las de los metales por individuales, pues existe un efecto sinérgico que provoca la estabilidad de los elementos Pd y Pt [118, 120], además de formar composiciones ricas en el metal de interés [117].

La adición de un segundo metal puede cambiar propiedades electrónicas que consecuentemente influyen en las propiedades catalíticas, al igual que la composición causa un efecto en la estructura de las NPs así como en la actividad catalítica, mientras que, cuando el tamaño de la partícula disminuye éste incrementa la relación superficie-volumen lo que genera que haya mayor número de sitios expuestos en la superficie y a su vez la morfología modifica la actividad catalítica de las NPs [122] ya que la morfología y la relación superficie-volumen juegan un papel interesante en las propiedades fisicoquímicas.

Las propiedades fisicoquímicas de las NPs están asociadas a modificaciones electrónicas y al aumento de átomos superficiales respecto a los de volumen. Como por ejemplo, los cambios electrónicos pueden modificar propiedades ópticas, transporte de carga y luminiscentes. Por otro lado, las propiedades ópticas de las NPs metálicas mediante la resonancia de los plasmones de superficie a frecuencias bien definidas definen la composición, morfología, concentración, entre otros [130]. La actividad electrocatalítica de las nanoestructuras de Pd depende de propiedades como tamaño, morfología y estructura [120]. Sin embargo, se sabe que otros factores como la textura del soporte, la naturaleza de la sal metálica precursora, así como la electrodeposición del metal, generan un efecto significativo en las propiedades de las NPs mono y bimetálicas.

---

---

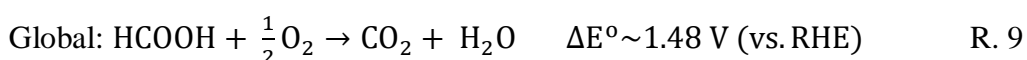
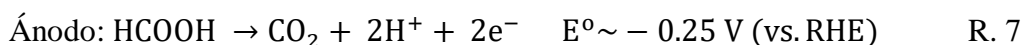
### 1.1.13 Celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC)

Una alternativa conveniente para la producción de hidrógeno, es el uso de combustibles ricos en carbono, a partir de la oxidación de moléculas orgánicas como el ácido fórmico (AF), la oxidación de este combustible sustituyente ha generado mucho interés en el desarrollo de las CsC de ácido fórmico directo (Direct Formic Acid Fuel Cell, DFAFC) [131]. El uso de AF como combustible alternativo para la generación de energía ofrece una serie de ventajas como [132, 133]:

- ✓ Ser líquido
- ✓ No tóxico
- ✓ Estable a temperatura ambiente
- ✓ Fácil de transportar
- ✓ Posee dos veces menor efecto de permeación a través de la membrana de Nafion® que el metanol
- ✓ Fácil de producir y almacenar
- ✓ Económico

Las CsC que operan con AF tienen mayor densidad de potencia que las CsC que operan con metanol debido al bajo cruce de combustible (*crossover*) a través del electrolito polimérico [134]. Las DFAFC son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química del ácido fórmico en energía eléctrica, por medio de la reacción entre el combustible y oxígeno. Una CC está conformada por tres elementos, dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito (membrana polimérica de intercambio protónico), en el ánodo ocurre la reacción de oxidación del AF (Reacción 7), generando protones y electrones, los protones viajan hacia el cátodo a través del electrolito, y los electrones siguen un circuito externo [135]. En el cátodo, ocurre la reacción de reducción de oxígeno (ORR, *Oxygen Reduction Reaction*), donde se combinan los productos del ánodo (protones y electrones) y oxígeno, como se muestra en la reacción 8, siendo los productos de esta reacción, agua en un camino directo, electricidad y calor [136-139].

Las reacciones involucradas en las DFAFC se muestran en R7-R9 [140].



---

La diferencia de potencial ( $\Delta E$ ) de la celda está dada por la ecuación 110, de este modo  $\Delta E$  a 25 °C para una DFAFC es 1.48 V (ver Reacción 9), la cual está determinada a partir de los potenciales anódico y catódico de las semi-reacciones de la celda como se muestra en la ecuación 109.

$$\Delta E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}} \quad \text{Ec. 109}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = 1.23 \text{ V} - (-0.25 \text{ V}) = 1.48 \text{ V} \quad \text{Ec. 110}$$

Las CsC que operan con AF poseen una serie de ventajas que las vuelve una alternativa adecuada para la generación de energía, algunas de las cuales se describen a continuación [133, 141-144]:

- ✓ Cinética de oxidación rápida
- ✓ Cruce pequeño
- ✓ Excelente actividad electroquímica, presencia de electrocatalizadores de Pd
- ✓ Pueden operar a altas concentraciones de AF hasta 22 M
- ✓ Oxidación de AF es fácil
- ✓ Presenta mejor funcionamiento a temperatura ambiente que las CsC que operan con metanol
- ✓ Rendimiento ambiental más fuerte
- ✓ Tienen bajo costo en comparación con las CsC que operan con hidrógeno
- ✓ Pueden emplearse membranas delgadas

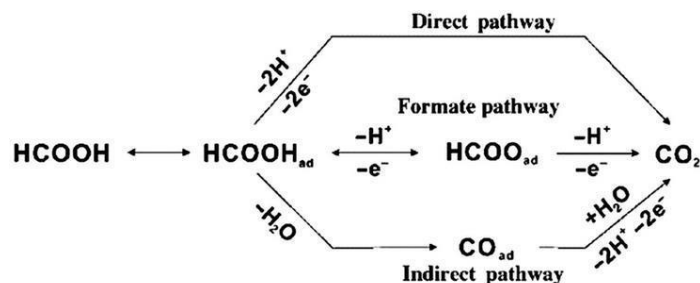
Aunque la mayor desventaja que presenta es la baja densidad de potencia en comparación con el metanol 2104 y 4780 WhL<sup>-1</sup> respectivamente, que puede ser compensada permitiendo el uso de altas concentraciones de AF hasta 22 M. Por lo tanto, las DFAFC han mostrado ser una fuente de energía importante al generar electricidad a partir de la oxidación de ácido fórmico en el ánodo y la reducción de oxígeno en el cátodo.

Las aplicaciones inmediatas de las DFAFC son como fuente de energía para dispositivos electrónicos y portátiles como celulares, laptop, y computadoras, estas posibles aplicaciones se ha desarrollado a lo largo de hace varios años [145, 146]. Además, en términos ambientales las CsC podrían ser empleadas en el sector de transporte, ya que las ventajas que ofrece las hace adecuadas para su uso tanto en automóviles como en autobuses, puesto que las emisiones de contaminantes disminuirían significativamente; se ha demostrado que el uso de CsC en un automóvil pequeño puede disminuir hasta un 72% la cantidad de dióxido de carbono generado en un motor de combustión interna. Es por ello, que las investigaciones en el desarrollo de electrocatalizadores y componentes de las DFAFC continúan estudiándose, con la necesidad de mejorar las investigaciones y comercializar las DFAFC de manera que haya una buena relación de costo-beneficio en este tipo de celdas de combustible. Por otro lado, el uso de DFAFC permitiría reducir el uso de combustibles fósiles.

### 1.1.14 Mecanismo de reacción de oxidación de ácido fórmico sobre superficies de Pd

La actividad electrocatalítica de las NPs metálicas, en especial las de Pd y sus aleaciones dependen del tamaño de partícula, morfología, distribución y además con las propiedades que otorga el soporte. Se ha demostrado que las NPs bimetálicas de base Pd mejoran la actividad electrocatalítica en comparación con el Pd puro, debido a la estabilidad del electrocatalizador que se logra con la incorporación de metales de transición (bloque d) como Fe, Co, Ni, Au, Cu, Zn, etc [147].

Hasta el momento se han reportado dos rutas de oxidación del AF, la ruta directa o ruta de deshidrogenación donde el AF es directamente oxidado a  $\text{CO}_2$  generando hidrógeno y protones. Además, se forman especies intermediarias débiles; mientras que la ruta indirecta o ruta de deshidratación el AF da lugar a la formación de monóxido de carbono adsorbido ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ) para después ser oxidado a  $\text{CO}_2$  como se muestra en la Figura 3.16 [141, 148, 149]. Finalmente, existe una tercera ruta reportada en la literatura, pero aún sigue siendo un tema controversial, la ruta del ion formiato, donde el AF se descompone en el ion formiato que son adsorbidos, posteriormente el ion formiato se disocia generando átomos de hidrógeno y dióxido de carbono que después se oxida a  $\text{CO}_2$ . Se cree que el  $\text{CO}_2$  es el producto dominante de la oxidación de AF en electrocatalizadores basados en Pd a través de la ruta directa [150, 151].

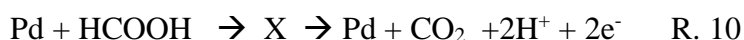


**Figura 3.16** Mecanismos de la reacción de oxidación de ácido fórmico, ruta directa, indirecta y ion formiato [149].

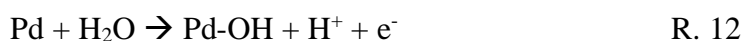
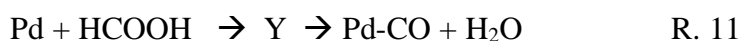
La ROAF sobre superficies de Pd ocurre por la ruta directa a  $\text{CO}_2$  como producto de reacción, a través de un intermediario, mientras que en la ruta indirecta el intermediario de reacción (CO) puede adsorberse en el electrodo y a su vez envenenarlo, provocando una desactivación del electrocatalizador [148]. Tanto en electrocatalizadores de Pd como en Pt, la ROAF presenta potenciales altos durante el barrido anódico debido a los  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , que bloquean los sitios activos de la superficie de ambos metales. Por otro lado, la penetración del AF a través de la membrana de Nafion® es menor que la de metanol, esto es debido a los iones  $\text{HCOO}^-$  y  $\text{SO}_3^-$  en la membrana que generan repulsión.

Sin embargo, el CO generado en el proceso de la ROAF es la especie principal que envenena la superficie de Pt, aspecto que fue encontrado por Jiang *et al.*, mediante investigaciones de espectroscopía de infrarrojo, mientras que en superficies de Pd hay una ausencia de especies de envenenamiento por CO, lo que conlleva a una mayor actividad catalítica a potenciales más bajos en comparación con el Pt [141]. Zhou *et al.*, publicaron el mecanismo de la ROAF sobre superficies de Pd en términos de un mecanismo de doble ruta: la reacción (10) indica la ruta directa, mientras que las reacciones (11-13) indican la ruta indirecta como se muestra a continuación [152]:

#### Ruta Directa



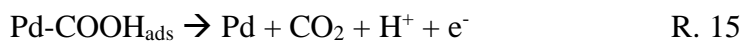
#### Ruta Indirecta



Donde: X y Y son intermediarios de reacción, los cuales se encuentran en estudio todavía.

Sin embargo, si la oxidación de AF no ocurre por ambas rutas (directa e indirecta), la ruta del ion formiato seguiría las reacciones 14 y 15 como sigue:

#### Ruta Ion formiato



Algunas investigaciones reportadas en la literatura han encontrado que cuando el electrocatalizador de Pd es envenenado, una posible regeneración del electrocatalizador es mediante la sustitución de agua pura en las DFAFC durante 60 minutos [41]. Hasta el momento, no se ha determinado con exactitud todos los intermediarios de reacción que se forman en la ROAF, pero los posibles candidatos son  $\text{COOH}_{\text{ads}}$  y  $\text{CHO}_{\text{ads}}$ ; también, el pH juega un papel importante en la ROAF, pues a medida que el pH cambia el tamaño de partícula se modifica y por ende, la evaluación electrocatalítica varía de acuerdo al tamaño de partícula [143, 153].

---

### 1.1.15 Electrocatalizadores utilizados en las DFAFC

Los electrocatalizadores de Pd presentan características interesantes por lo que lo hacen un buen candidato como electrocatalizador anódico para las DFAFC, ya que el Pd forma parte del grupo de Pt, además de ser catalíticamente similar al Pt, este metal noble resulta ser más abundante y económico que el Pt [154]. Se ha comprobado que el uso de electrocatalizadores de Pt y aleaciones en la ROAF ocurre principalmente por la ruta indirecta, es decir; el Pt se envenena fuertemente con  $\text{CO}_{\text{ads}}$  que bloquea los sitios activos provocando la desactivación, resultando en bajas densidades de corriente, además el pico principal de la ROAF en superficies de Pt ocurre a potenciales muy positivos (0.7 V), por lo que el Pt no es un electrocatalizador adecuado para las DFAFC [131]. La ROAF empleando electrocatalizadores de Pd ha sido menos estudiada que Pt, aunque se dé por la vía indirecta. Pd ha mostrado resultados favorables para la oxidación de moléculas orgánicas; sin embargo, los electrocatalizadores pueden sufrir una desactivación en las condiciones de operación, lo cual se debe al envenenamiento débil que sufre el electrocatalizador con la adsorción de CO. Se ha demostrado que el Pd proporciona mayor densidad de corriente cuando se utiliza como electrocatalizador anódico de las DFAFC.

Cuando las NPs de Pd son aleadas con otros metales de transición ocurren cambios en la estructura electrónica del metal (Pd) afectando la distancia inter-atómica de los metales, provocando distorsión del retículo cristalino. Estos efectos ocurren cuando la modificación sucede a través de un segundo metal con una constante reticular más grande o más pequeña al metal principal de Pd, si la constante reticular del segundo metal es mayor a la del principal el Pd tiende a estar bajo tensión de tracción y por lo tanto disminuye la superposición del orbital “*d*” provocando una banda *d* más estrecha. Sin embargo, cuando la constante reticular es menor a la del metal principal la superposición del orbital “*d*” incrementa y genera una banda *d* más grande [141]. Además, de mejorar la ROAF mediante el uso de electrocatalizadores de Pd y sus aleaciones, otras propiedades como tamaño de partícula, morfología, dispersión y estructura dependen fuertemente de la actividad electrocatalítica para la ROAF. Por otro lado, en la literatura se han reportado una serie de trabajos donde han empleado electrocatalizadores de Pd y sus aleaciones, algunas de los trabajos se detallan a continuación:

Hoshi *et al.*, estudiaron los efectos de los planos cristalográficos de monocristales de Pd, los resultados indicaron que Pd(100) exhibió la mayor densidad de corriente y que Pd(110) y Pd(111) tuvieron mayor actividad al potencial aplicado de 0.2 V [155].

Patra *et al.*, sintetizaron Pd dendrítico con superficies onduladas que exhibieron alta actividad catalítica para la ROAF, los resultados indicaron que la formación de dendritas favorece los planos (111) de Pd lo que genera sitios activos para la adsorción de moléculas de AF por lo que la velocidad de reacción mejora [156].

Kolb *et al.*, evaluó la ROAF en bajos planos cristalográficos de Pd empleando ácido sulfúrico como electrolito, los resultados mostraron que los contra iones  $\text{HSO}_4^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  del electrolito son especies que se adsorben fuertemente en la superficie del Pd y

---

que la ROAF depende de la estructura cristalográfica del Pd, exhibiendo que Pd(111) presentó la mayor actividad electroquímica seguido de Pd(110) y Pd(100) [157].

Masel *et al.*, descubrieron que cuando las DFAFC empleaban Pt como electrocatalizador el rendimiento de las celdas disminuía, sin embargo, Pd aumentó el rendimiento, por lo que se confirmó que Pt sufre fuertemente de envenenamiento en comparación con Pd [158].

Zhang *et al.*, sintetizaron NPs de PdCo mediante reducción simultánea empleando borohidruro de sodio y cianogel inorgánico, obteniendo NPs de estructura 3D y debido al cambio en la estructura electrónica las NPs PdCo exhibieron la mejor estabilidad electroquímica, una tolerancia superior de CO y una alta actividad electrocatalítica [91].

Hu *et al.*, depositó películas de Pd con diferentes metales de transición como Co, Cu, Ag y Au a partir de la deposición de vapor, las películas tenían un tamaño de 4.5 nm y estudiaron el efecto electrónico de Pd-Metal de transición en la ROAF encontrando que PdCo y PdCu fueron los electrocatalizadores de mejor comportamiento, mientras que PdAg y PdAu disminuyeron su actividad electrocatalítica, observado que PdCu mostró la más alta actividad electroquímica [159].

Liao *et al.*, sintetizaron NPs de Pd decoradas con Fe y soportadas en carbón mediante desplazamiento galvánico, ellos sintetizaron PdFe con diferentes composiciones molares 1:5, 1:10 y 1:15 encontrando que PdFe/C = 1:5 exhibió 11 veces más actividad electrocatalítica que Pd/C, la alta actividad electroquímica y estabilidad fueron atribuidas el efecto sinérgico debido a la sustitución de los átomos de Fe por átomos de Pd provocando una menor oxidación superficial de Pd [125].

Yu *et al.*, sintetizaron electrocatalizadores PdCuFe/C usando borohidruro de sodio como agente reductor, obteniendo que el electrocatalizador trimetálico mostró el mejor desempeño en la oxidación de AF en comparación con Pd y Pt puro, obteniendo electrocatalizadores anódicos adecuados [160].

Li *et al.*, prepararon electrocatalizadores de PdFe soportados en OG reducido a partir de la síntesis de la semilla de Fe seguido del crecimiento de Pd obteniendo NPs de 6.5 nm mostrando que los compositos bimetálicos proporcionaron mayor actividad electroquímica, estabilidad y tolerancia al envenenamiento de CO en la oxidación de AF [161].

La actividad electrocatalítica del Pd puede ser mejorada con la adición de metales de transición. El interés y motivación de este trabajo consisten en sintetizar electrocatalizadores de Pd aleado con Fe soportados en diferentes materiales carbonosos, como un intento para sustituir, tanto como sea posible, el Pt (metal más usado) y disminuir la carga del Pd, así como aumentar la densidad de corriente, con elementos de transición abundantes y menos costosos en comparación con Pt y el mismo Pd. Sin perder de vista que los electrocatalizadores base Pd favorecen el proceso de la deshidrogenación (ruta directa).

---

### 1.1.16 Materiales carbonosos como soporte de electrocatalizadores

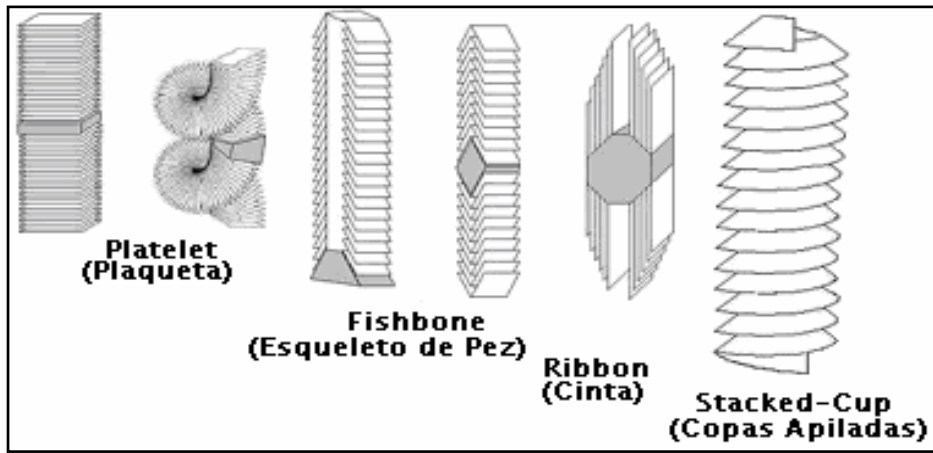
Los materiales de carbono y su aplicación como soportes de NPs de los electrocatalizadores en las CsC han generado mucho interés para mejorar la actividad electroquímica, así como la durabilidad y estabilidad de los electrocatalizadores. El carbono es un elemento abundante en la naturaleza y además puede encontrarse en diversas formas alotrópicas y con propiedades fisicoquímicas muy interesantes, dentro de las formas alotrópicas del carbono se encuentran las nanofibras, los nanotubos, grafeno, óxido de grafeno, fullerenos, donde el grafeno está conformado por láminas bidimensionales de grafito, mientras que nanofibras, nanotubos y fullerenos se pueden obtener a partir de diversas conformaciones de una lámina de grafeno. La estructura que el carbono presenta va desde tipo cadena, planas y tetraédricas las cuales exhiben hibridaciones  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ , respectivamente. Por lo tanto, los materiales de carbono poseen una serie de ventajas en comparación con otros soportes debido a la diversidad tanto en el material como el método de obtención de los materiales de carbono.

El soporte ideal debería de ofrecer buenas propiedades como conductividad eléctrica, interacción soporte-electrocatalizador, área superficial extensa, buena estabilidad térmica, y alta resistencia a la corrosión [162]. La interacción entre el soporte y electrocatalizador mejora la eficiencia de las CsC, disminuyendo el envenenamiento del electrocatalizador y en algunos casos puede afectar el tamaño de partícula. Los soportes de carbono juegan un papel importante en los electrocatalizadores, debido a que éstos poseen propiedades químicas, mecánicas y eléctricas particulares que los convierten en materiales con mayor aplicabilidad; la clave se encuentra en el tamaño nanométrico con que se pueden obtener. Además, dependiendo de la naturaleza de los metales precursores que se empleen y las condiciones de síntesis, los diversos materiales de carbono pueden favorecer la química superficial [163]. Los materiales de carbono tienen un amplio potencial para una diversidad de aplicaciones de mayor interés como nano-dispositivos electrónicos, nanocompósitos que resultan ser interesantes en el campo de la generación de energía, en especial las CsC.

### 1.1.17 Nanofibras de carbono

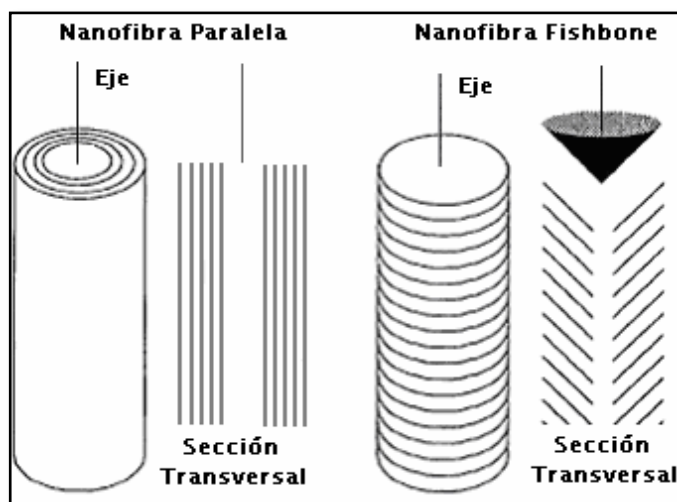
Las nanofibras de carbono (NFC) son láminas de grafeno enrolladas en sí y pueden presentar una cavidad hueca delgada o ninguna. Estos materiales han generado un notable interés en términos de su aplicación como soporte de electrocatalizadores debido a sus propiedades fisicoquímicas y su estructura única [164]. Las NFC se clasifican dependiendo de la orientación de las láminas grafiticas con respecto al eje de crecimiento, éstas pueden ser plaquetas, cintas, espinas (capas de grafito en forma de cono y se apilan uno encima del otro) y copas apiladas como se muestra en la Figura 1.17, siendo las NFC de tipo plaquetas y espinas las que presentan grupos altamente reactivos para el anclaje metálico [165-167] durante la síntesis de los electrocatalizadores. Las NFC de tipo espina y plaqueta tienen características intermedias y la diferencia entre ambos tipos de NFC es

la presencia o ausencia de un núcleo de hueco a lo largo de toda la longitud de la fibra [167]. Las NFC pueden confundirse con los NTC pues poseen la misma forma tubular, sin embargo, la diferencia es que las NFC no siempre son huecas.



**Figura 1.17** Representación esquemática de la clasificación de las NFC [167].

Las NFC de tipo plaqueta tienen planos grafíticos perpendiculares al eje, lo que provoca baja conductividad eléctrica mientras que en las NFC de tipo esqueleto los planos grafíticos se encuentran inclinados respecto al eje, lo que genera una estructura hueca, como se muestra en la Figura 1.18. Por otro lado, las NFC de tipo cinta exhiben los planos grafíticos de forma paralela al eje, es por ello que este tipo de estructura puede confundirse con la de los NTC de pared múltiple, finalmente las NFC de tipo copa apilada presenta estructura similar a la del tipo esqueleto, la diferencia es que pueden tener o no cavidad [168].



**Figura 1.18** Diferencia de los planos grafíticos de las NFC de tipo plaqueta y esqueleto [166, 168].

---

---

Los diámetros de las NFC oscilan entre 50 - 200 nm y pueden crecer de 1 a 1000  $\mu\text{m}$  con una separación entre los planos grafíticos de 0.335 nm [169]. Estos soportes de carbono poseen propiedades fisicoquímicas como alta área superficial y no contienen impurezas inorgánicas como azufre, u orgánicas conteniendo algún grupo con azufre, a excepción de las NFC de tipo copas apiladas, que además presentan estructura gráfica bien definida; sin embargo, una desventaja que presenta este soporte es el costo elevado de producción [170, 171]. Las propiedades de las NFC dependen de su estructura atómica y de su ordenamiento electrónico y molecular cuyos parámetros están relacionados con la morfología del soporte y que pueden ser modificados de acuerdo con el método de síntesis empleado. Algunas de las propiedades que poseen las NFC son [172]:

- Buena conductividad eléctrica y térmica
- Alta resistencia mecánica
- Alta resistencia química
- Alta área superficial de entre 10 – 300  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
- Alto módulo de Young debido al ordenamiento de la estructura cristalina del soporte y su relación longitud-diámetro
- Alta capacidad de adsorber y retener hidrógeno

Se han desarrollado una serie de aplicaciones de las NFC tanto en el sector automotriz, eléctrico entre otros, a continuación, se mencionan aplicaciones de las NFC [173, 174]:

- Industria automotriz
- Removedor de solventes orgánicos en agua
- Soporte de electrocatalizadores
- Almacenamiento de hidrógeno
- Electrodo para la construcción de supercapacitores
- Fabricación de materiales compuestos debido a la gran relación resistencia-peso que tienen estos soportes

### **1.1.18 Síntesis de NFC**

La síntesis de las NFC se dio a conocer aproximadamente en la década de 1950 mediante el método de descomposición catalítica de hidrocarburos usando metales de transición como Fe, Co o Ni como catalizadores. La síntesis se realizaba a temperaturas de entre 500 a 1000  $^{\circ}\text{C}$  [175]. Se ha demostrado que las características del catalizador como tamaño, composición y área superficial son parámetros clave para la síntesis de las NFC en el proceso de deposición química de vapor (CVD). Los catalizadores usados para la obtención de NFC pueden sintetizarse por medio de rutas químicas húmedas como impregnación o intercambio iónico [176].

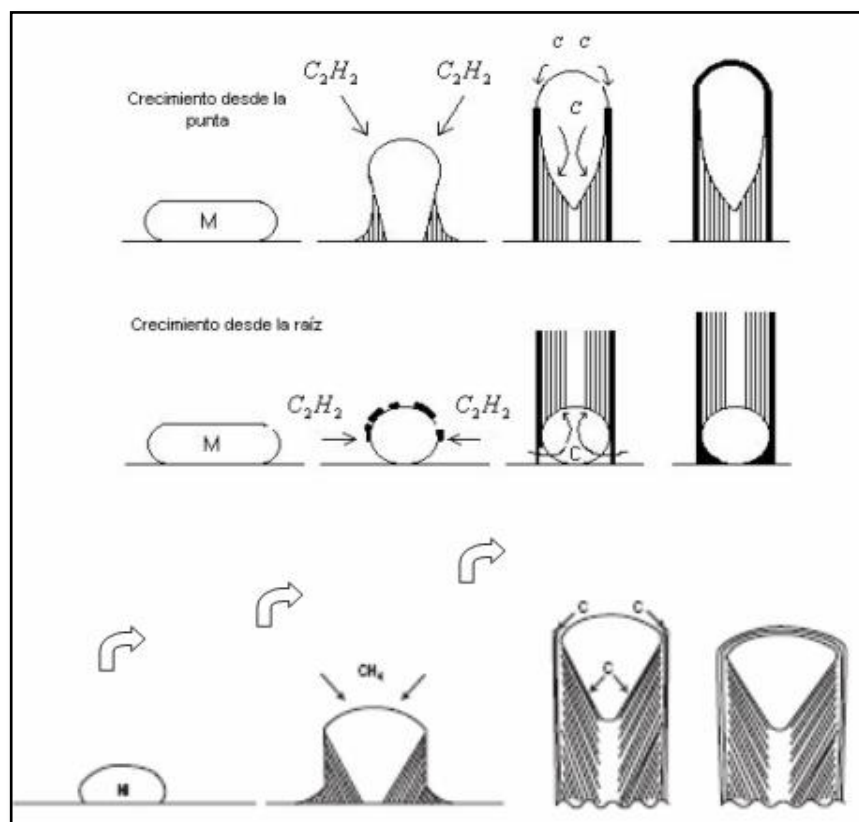
---

---

Las NFC de tipo plaquetas generalmente se obtienen empleando catalizadores de Fe y Ni en presencia de una mezcla de CO/H<sub>2</sub>. En las NFC de tipo esqueleto los catalizadores empleados son Fe, Cu o Ni en presencia de cualquier hidrocarburo o CO, aunque en la mayoría de las ocasiones usan metano como fuente de hidrocarburo. Para las NFC de tipo cinta no se conoce con precisión en qué momento se obtiene sobre todo si la fuente de hidrocarburo es etileno o metano, mientras que las NFC de tipo copas apiladas se obtienen usando metano en presencia de azufre. Sin embargo, en la mayoría de los casos el precursor metálico suele quedarse en medio de la fibra para favorecer el crecimiento bidireccional. Las NFC pueden ser sintetizadas por una serie de métodos como son, la descomposición catalítica de hidrocarburos como CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, deposición química de vapor (CVD), a continuación se detallan los métodos de obtención de las NFC:

- Ablación láser: en este método se emplea un horno y un tubo de cuarzo bajo atmósfera inerte en el que se introduce una mezcla de grafito (blanco) con el catalizador, de manera que el blanco queda expuesto a un láser de Ar que vaporiza al grafito y produce la nucleación, el flujo de argón fluye a través del reactor a la temperatura de síntesis que contiene vapor, catalizador, carbón amorfo y NFC que son recolectadas en un contenedor, el tiempo de reacción es pequeño y la temperatura de trabajo puede llegar hasta los 3000 K. Este método produce NFC con alta pureza, pero la cantidad que se produce es pequeña [168].
- Descomposición química de vapor (CVD): consiste en colocar el catalizador dentro de un horno en el que se hace pasar un gas rico en carbono a una temperatura de 600 °C, posteriormente el gas se recombina con el sustrato para formar el soporte. Este método permite la obtención de NFC de alta calidad y buena cantidad, por lo que se puede escalar a producciones mayores fácilmente [177].
- Síntesis por flama: en este método se emplea una mezcla de aire-hidrocarburo que suele ser etileno el cual genera una flama sobre un sustrato provocando la formación de NFC de diferentes diámetros. Los catalizadores metálicos que se emplean en este método son Fe, Co y Ni, mientras que las condiciones de operación son temperatura alta adecuada, hidrocarburos y alta energía [178].
- Descomposición catalítica de hidrocarburos: en este método se emplea un catalizador masivo de Ni con cantidades pequeñas de Cu, y Al como promotor textural para el crecimiento del soporte. El catalizador se sintetiza a partir de la coprecipitación de los hidróxidos de metales que después son calcinados para producir los óxidos metálicos, posteriormente son colocados en un reactor tubular de cuarzo donde la temperatura de trabajo es de 550 a 700 °C. En el proceso de síntesis del soporte primero se hace pasar una corriente de hidrógeno para eliminar los óxidos metálicos y queden las fases metálicas que fungen como promotores del crecimiento del soporte mediante una corriente de gas metano, este método de síntesis se conoce como descomposición catalítica de metano [179, 180].

El mecanismo de crecimiento de las NFC se muestra en la Figura 1.19, se da mediante la difusión del hidrocarburo a través de las partículas del catalizador debido a un gradiente de temperatura donde el carbono se condensa formando planos grafíticos. A partir de este mecanismo se obtienen NFC con una cavidad cuyo diámetro interno es menor a 1  $\mu\text{m}$ , por lo tanto, el mecanismo de crecimiento de las NFC puede ser desde la raíz o punta del catalizador hasta terminar con el crecimiento cuando el catalizador se envenena por impurezas o cuando se forma un carburo metálico estable [181].



**Figura 1.19** Mecanismos de crecimiento de las NFC en presencia del electrocatalizador metálico [181].

### 1.1.19 NFC como soporte de electrocatalizadores

Las propiedades de las NFC han sido de gran ayuda e interés para el uso de este material carbonoso como soporte de catalizadores ya que a partir del soporte se puede mejorar el anclaje y la distribución de las NPs metálicas debido a la interacción metal-soporte y por lo tanto aumentar la actividad catalítica además de disminuir el envenenamiento del catalizador asociado a las especies intermediarias de reacción como son: CO y CO<sub>2</sub>. En la literatura se han encontrado numerosos trabajos de NPs metálicas soportadas en NFC para el estudio de reacciones que intervienen en las CsC, la Tabla 1.8 muestra algunos reportes de catalizadores soportados en NFC.

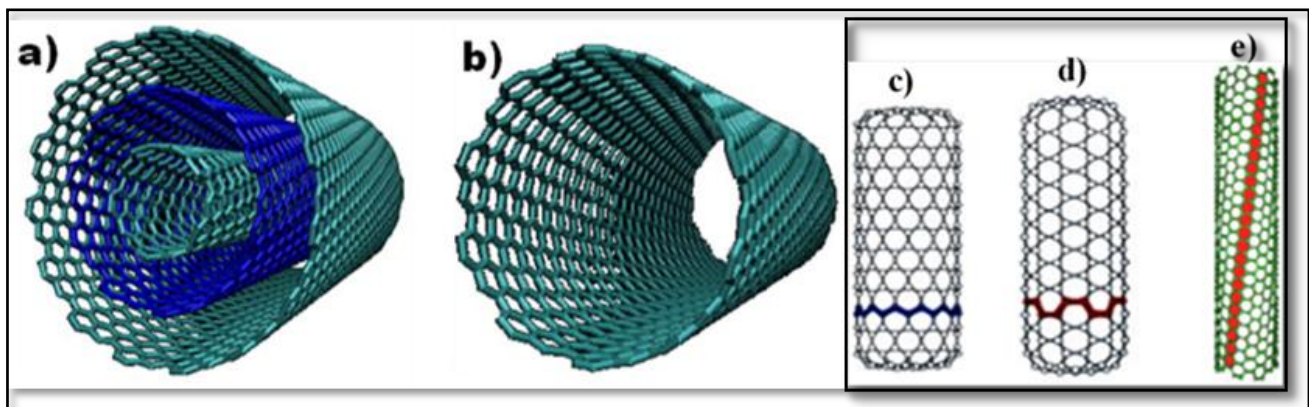
**Tabla 1.8** Investigaciones reportadas en la literatura de electrocatalizadores soportados en NFC.

<b>Electrocatalizador</b>	<b>Tamaño de NP (nm)</b>	<b>Reacción</b>	<b>Comentarios</b>	<b>Ref.</b>
<b>Pd</b>	2.6 – 3.0	Reducción de nitratos	Selectividad al amoníaco disminuyó al aumentar el tamaño de partícula de Pd.	[182]
<b>PdAu</b>	3.99	Oxidación de ácido fórmico	Adición de Au mejora la actividad catalítica de Pd. Soporte permitió un mayor grado de aleación.	[183]
<b>CoFe</b>	3.0 – 13.0	Conversión de CO y H <sub>2</sub>	Electrocatalizadores bimetalicos soportados en NFC son altamente activos en la conversión de CO y H <sub>2</sub> en hidrocarburos y selectivos en fracciones de gasolina y queroseno.	[184]
<b>PtRu</b>	3.0 – 3.3	Oxidación de CO y Metanol	Electrocatalizadores Pt-Ru por diferentes métodos, Pt-Ru fue sintetizado por el método SFM, exhibió la mejor tolerancia de CO que puede atribuirse a los óxidos de Ru formados durante el tratamiento térmico.	[185]
<b>Pd</b>	3.6 – 5.8	Oxidación de ácido fórmico	Cuando el pH aumenta a 6.5 el tamaño de partícula y la formación de óxidos de Pd aumentan, el electrocatalizador de Pd/NFC al valor de pH de 6 exhibió la mayor actividad catalítica frente a la oxidación de ácido fórmico.	[186]

### 1.1.20 Nanotubos de carbono

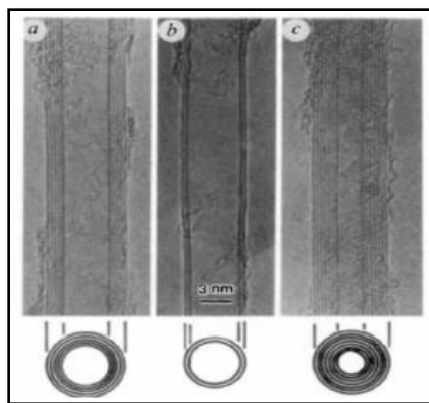
Los NTC están formados por láminas de grafeno enrolladas y cerradas en cada uno de los extremos, presentan estructura tubular unidimensional. Los NTC se clasifican en dos tipos: unipared (SWCNT por sus siglas en inglés, *Single Walled Carbon Nanotubes*) y NTC multipared (MWCNT por sus siglas en inglés, *Multi Walled Carbon Nanotubes*) mostrados en la Figura 1.20 a y b [187].

Los NTC unipared constan de una sola hoja de grafeno envuelta en forma de tubo, además tienen hibridación  $sp^2$  debido a 3 carbonos vecinos que están unidos por enlace covalente mientras que un cuarto carbono se queda deslocalizado, los NTC de pared múltiple pueden ir desde 2 a 100 láminas con un espacio entre ellas de 0.36 nm, de igual manera presenta hibridación  $sp^2$  la diferencia es que el cuarto carbono se encuentra unido por fuerzas de van der Waals por lo que puede ser semiconductor. Por lo tanto, los NTC pueden ser conductores o semiconductores de acuerdo con sus configuraciones cristalográficas, además, dependiendo de cómo están enrolladas las láminas gráficas estas pueden ser de tipo zigzag, sillón (poseen simetría de reflexión o son isomórficos) y quiral (si carece de simetría de reflexión y no son isomórficos) como se muestra en la Figura 1.20 c, d y e [188, 189].



**Figura 1.20** Clasificación de los NTC a) NTC multipared, b) NTC unipared, c) NTC de tipo zigzag, d) NTC tipo sillón y e) NTC de tipo quiral<sup>[26]</sup>.

En 1991 Iijima publicó los NTC obtenidos a partir del arco de grafito cuyas estructuras fueron vistas en un microscopio electrónico de transmisión, encontrando NTC con diferentes capas como se muestra en la Figura 1.21, observando NTC con dos o más capas gráficas cilíndricas [190].



**Figura 1.21** NTC vistos en un microscopio electrónico de transmisión por Iijima en 1991<sup>[170]</sup>.

Los NTC poseen propiedades electrónicas, térmicas y mecánicas sorprendentes debido al enlace C-C que tienen una simetría alta en un tamaño tan pequeño. Los NTC tienen longitudes de 50 a 100 nm, diámetros entre 0.7 y 3.0 nm para los NTC unipared simple, mientras que los NTC multipared exhiben diámetros internos de 2.0 - 10.0 nm y externos de 10 - 50 nm.

Además, poseen buenas propiedades ópticas, eléctricas y químicas que los hacen interesantes para diversas aplicaciones, algunas de las propiedades de los NTC son [191, 192]:

- ♣ Alta conductividad eléctrica
- ♣ Alta estabilidad térmica
- ♣ NTC unipared presentan alta rigidez y alto módulo de Young
- ♣ Alta área superficial de entre 50–500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para NTC multipared y 5 – 100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para NTC unipared.
- ♣ Alta porosidad
- ♣ Aplicabilidad biológica
- ♣ Alta dispersión en la mayoría de los solventes
- ♣ Alta estabilidad química
- ♣ Buena resistencia a la corrosión
- ♣ Fácil de funcionalizar

Las aplicaciones que se le han dado a los NTC son [193, 194]:

- ♣ Compuestos de NTC: en el uso de componentes conductores de electricidad en compuestos poliméricos.
- ♣ Materiales termoeléctricos
- ♣ Dispositivos electrónicos: como superconductores ya que poseen elevadas capacitancias en comparación con capacitores dieléctricos ordinarios

- 
- 
- ♣ Almacenamiento de hidrógeno: por ejemplo, en las CsC.
  - ♣ Catálisis: como soporte de NPs metálicas como electrocatalizadores para reacciones electroquímicas anódicas y catódicas.
  - ♣ Dispositivos de emisión de campo: como fuentes de emisión de electrones de campo, para pantallas planas, lámparas, tubos de gas generadores de rayos X, microondas etc.
  - ♣ Transistores

### 1.1.21 Síntesis de NTC

Los métodos de síntesis de los NTC que se siguen estudiando y optimizando son: arco eléctrico, ablación láser, deposición química de vapor, sonoquímica o hidrotermal [195,196]. Los NTC pueden ser sintetizados en grandes cantidades, aunque los NTC de pared múltiple son los más sencillos de obtener en comparación con los de pared simple, el método utilizado para la síntesis de los NTC de pared simple es arco eléctrico usando catalizadores de Fe y Co co-evaporados [197]. Algunos de los métodos de síntesis se reportan a continuación:

- ♣ Arco eléctrico: este método requiere del uso de altas temperaturas ( $\approx 1700$  °C) fue el primer método en reconocerse para la síntesis de NTC, cuya ventaja principal es que los NTC crecen con menos defectos estructurales en comparación con otros métodos convencionales. El sistema de arco eléctrico consta de una serie de componentes como horno, cámara y bombas de vacío, electrodos de grafito, trampa de agua fría y la fuente de alimentación. Básicamente el proceso de síntesis consiste en crear un arco de evaporación mediante dos varillas de grafito colocadas de un extremo a otro con 1 mm de separación el cual se llena de gas inerte a baja presión donde se le hace pasar una corriente continua de 50 a 100 A, promovida por una diferencia de potencial de 20 V, creando la descarga de arco entre los dos electrodos que proporciona la temperatura adecuada para vaporizar átomos de carbono en un plasma. Los electrodos funcionan como ánodo y cátodo por lo tanto en el ánodo se deposita el electrocatalizador y empieza el crecimiento de los NTC, los NTC de pared simple quedan depositados en el hollín mientras que los NTC de pared múltiple quedan en la parte superior de la superficie del electrodo [198, 199].
- ♣ Ablación láser: consiste en emplear un rayo láser (Nd:YAG o CO<sub>2</sub>) en una atmósfera inerte a altas temperaturas, donde el láser produce especies carbonosas que fluyen a través del contenedor desde la temperatura alta hasta llegar a un colector de cobre cónico que se encuentra refrigerado por agua. Los estudios han reportado que la temperatura juega un papel importante en la calidad del soporte y que a su vez cuando se emplean cantidades pequeñas de catalizadores de Ni, Fe

---

---

o Co se producen NTC de pared simple, mientras que el tamaño y diámetro de los NTC puede modificarse variando parámetros de láser, catalizador, temperatura y naturaleza del gas. Mientras que para los NTC de pared múltiple el diámetro y tamaño pueden variar con el incremento de la potencia del láser de CO<sub>2</sub> [200].

- ♣ Deposición química de vapor (CVD): la síntesis consiste en el empleo de un catalizador depositado en un sustrato, la nucleación del catalizador es llevada a cabo por vía química o recocido térmico; la síntesis consiste en dos procesos, primero se prepara el catalizador, seguido de la síntesis de los NTC. En este método el catalizador es preparado mediante los métodos de pulverización catódica, deposición química de vapor o recubrimiento por inmersión. Posteriormente, el sustrato de carbono se calienta para llevar a cabo la síntesis entre 500 a 1000 °C usando una mezcla de hidrocarburos como etileno, metano y acetileno [188, 201].
- ♣ Descomposición química de hidrocarburos: este método emplea catalizadores de Fe, Mg y Mo: consiste en la precipitación simultánea de los hidróxidos de los metales a partir de sus nitratos. La precipitación de estas sales forma el catalizador de crecimiento del soporte, posteriormente, la descomposición catalítica del hidrocarburo (metano, CH<sub>4</sub>) en presencia del catalizador da paso a la formación y crecimiento de los NTC.

De los métodos mencionados anteriormente CVD es el más económico, fácil de sintetizar ya que requiere de temperaturas y presiones bajas en comparación con los otros métodos. Además, el crecimiento de los NTC uni y multipared depende del tamaño de NPs del catalizador. La Figura 1.22 muestra los dos tipos de crecimiento de NTC, el primer tipo es crecimiento hacia la punta del catalizador (*tip growth*), el que ocurre siempre y cuando el catalizador no interacte con el sustrato. Por otro lado, si hay una interacción fuerte entre el sustrato y el catalizador el crecimiento de los NTC inicia desde la raíz (*root growth*) hacia la punta, pero en la punta la interacción es débil. Además, debido al uso de catalizadores metálicos en la síntesis del soporte se pueden tener impurezas las cuales pueden ser removidas con tratamientos ácidos, aunque la adición de otras especies puede provocar daño en la longitud de los NTC, además de aumentar el costo del soporte, pero puede perfeccionar propiedades fisicoquímicas de los NTC.

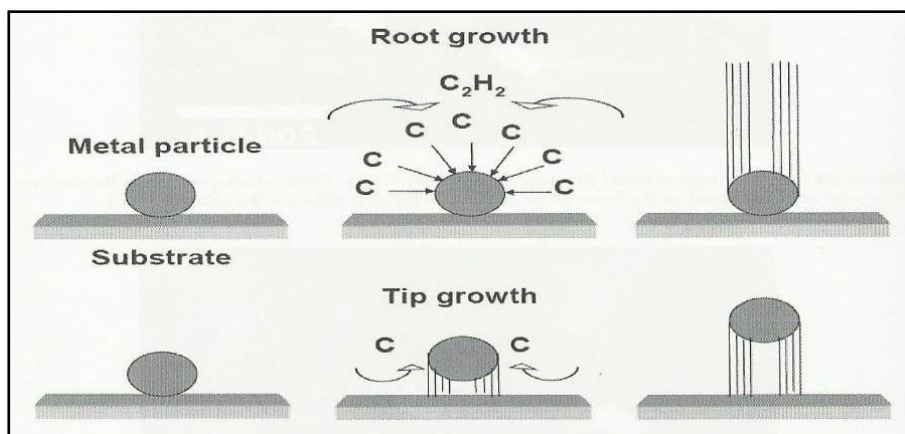


Figura 1.22 Tipos de crecimiento de los NTC [195, 196].

### 1.1.22 NTC como soporte de electrocatalizadores

Debido a las buenas propiedades fisicoquímicas de los NTC se han intensificado los estudios en su uso como soporte de electrocatalizadores para reacciones químicas y electroquímicas. Se ha comprobado que el soporte juega un papel importante en el desarrollo de electrocatalizadores que sean capaces de favorecer las reacciones de interés. Diversos autores han reportado electrocatalizadores de NPs metálicas soportados en NTC para diferentes reacciones, cuyos reportes han mostrado que los electrocatalizadores de Pd y Pt son eficientes en las reacciones que intervienen en las CsC, pero cuando se adiciona un segundo metal o más metales el desempeño del electrocatalizador mejora sustancialmente en comparación con el electrocatalizador del metal puro. A continuación la Tabla 1.9 reporta algunas de las investigaciones de NPs metálicas soportadas en NTC.

Tabla 1.9 Investigaciones publicadas en la literatura de electrocatalizadores soportados en NTC.

Electrocatalizador	Tamaño de NP (nm)	Reacción	Comentarios	Ref.
Pd y PdFe	Pd/MWCNT 3.8 nm y PdFe/MWCNT 2.3 nm	Oxidación de metanol	Electrocatalizador sintetizado por método químico, exhibió alto grado de aleación y un tamaño de partícula pequeño, mostrando que PdFe/MWCNT tuvo mejor desempeño que Pd/MWCNT.	[202]
Pd y PdFe	Pd/MWCNT 8.5 nm y	Oxidación de etanol	FePd/MWCNT mejoró la tolerancia al envenenamiento de las especies intermediarias de reacción, el	[203]

	PdFe/MWCNT 4.3 nm		soporte le dio estabilidad a las especies de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> formadas en el electrocatalizador.	
<b>Pd y PdCo</b>	Pd/MWCNT 4.0 nm y PdCo/MWCNT 4.2 nm	Oxidación de ácido fórmico	PdCo/MWCNT exhibió buena estabilidad en medio ácido y alta densidad de corriente	[204]
<b>Pd</b>	Pd/MWCNT 3.8 nm	Oxidación de ácido fórmico	La funcionalización de los NTC con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mostró mejor dispersión de las NPs de Pd sobre el soporte en comparación con el soporte sin funcionalizar.	[205]
<b>PdFe</b>	Pd/MWCNT 2 - 16 nm	Oxidación de ácido fórmico	PdFe/MWCNT exhibió alta densidad de corriente en comparación con Pd/MWCNT	[206]

### 1.1.23 Óxido de grafeno

La estructura del óxido de grafeno (OG) se muestra en la Figura 1.23, el OG es un derivado del grafeno que está formado por láminas individuales con hibridación sp<sup>3</sup> cuya superficie está decorada con grupos oxigenados funcionalizado a los átomos de carbono de la red hexagonal presentando defectos estructurales, estos grupos funcionales de oxígeno como hidroxilo, carboxilo y epóxidos provocan que el OG tenga carácter hidrofílico ya que hay interacciones Van de Waals involucradas, lo que provoca que las láminas se debiliten [207].

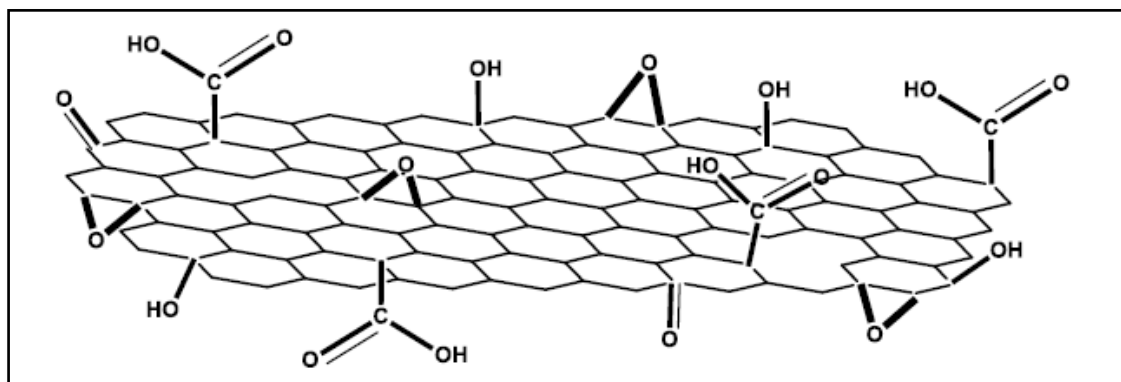
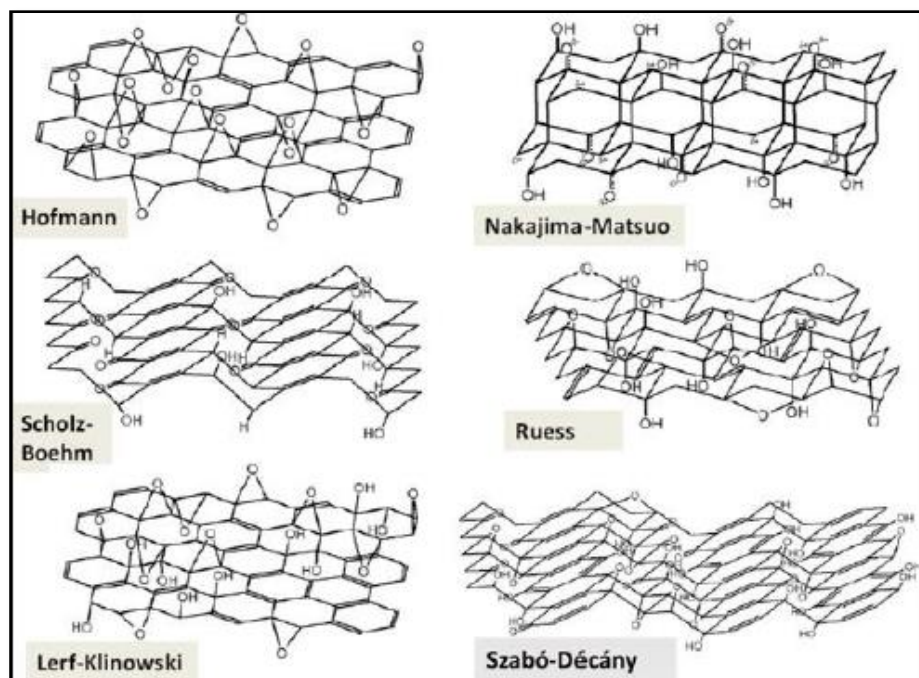


Figura 1.23 Estructura del óxido de grafeno (OG) [196].

Sin embargo, aunque se sabe cuáles son los grupos funcionales presentes en la superficie del OG no se conoce con exactitud cómo se encuentran distribuidos sobre la lámina de grafeno por lo que se han reportado una serie de propuestas de la estructura de OG como las que se observan en la Figura 1.24 [208].



**Figura 1.24** Modelos de las diferentes estructuras de OG reportadas en la literatura <sup>[197]</sup>.

El OG tiene propiedades mecánicas, electrónicas que hacen que este material sea la causa base de un gran interés [206, 209]: un ejemplo relevante es que la química superficial oxigenada del OG permite que éste actúe como carboelectrocatalizador, significa que el OG sea un electrocatalizador de carbono libre de metal, donde los grupos funcionales del OG de tipo ácido hacen que el soporte se comporte como ácido sólido, que facilita las reacciones de catálisis tipo adiciones de Michael de sustratos insaturados, así como las reacciones de polimerización para generar poliésteres o poliamidas. El OG puede promover la oxidación selectiva de alcoholes a los aldehídos y cetonas correspondientes, mientras que la reducción de OG proporciona actividad en la reacción de reducción de oxígeno en las CsC. Por otro lado, los grupos funcionales oxigenados presentes en la estructura del soporte provocan que el OG se comporte eléctricamente como un aislante debido a la ruptura de la malla gráfitica [209].

La estructura química del OG, así como las propiedades fisicoquímicas están relacionadas con el método de síntesis y grafito empleados, los grupos funcionales del OG posicionados en las fronteras del soporte actúan como sitios de anclaje químico, las hojas del OG pueden tener un tamaño de 100 nm hasta 30 – 40  $\mu\text{m}$ . Para mayor información, se enlistan a continuación algunas propiedades del OG:

- 
- Alta rigidez
  - Química superficial oxigenada
  - Pobre conductividad: es considerado como un aislante
  - Buenas conductividad eléctrica
  - Alta flexibilidad
  - Alta resistencia a la ruptura
  - Alto módulo de Young
  - Comportamiento semiconductor cuando el OG es reducido
  - Es anfifílico
  - Antibacteriano

Debido a las propiedades y estructura del OG, este soporte ha sido empleado en diferentes aplicaciones como [210, 211]:

- Puede ser empleado como precursor
- En biomedicina como portador de fármacos
- En alimentos
- Eliminación de contaminantes indeseables del agua
- Soporte de electrocatalizadores
- Electrónica
- Materiales nanocompuestos poliméricos
- Biomedicina
- Catálisis

### 1.1.24 Síntesis del óxido de grafeno

Los métodos de síntesis de OG reportados en la literatura tienen el mismo principio, la diferencia radica en los diferentes tratamientos que se emplean para oxidar al grafito [212]. El procedimiento de obtención del OG es mediante dos etapas, primero se oxida el grafito con agentes químicos ácidos para obtener óxido de grafito, seguido de la peroxidación del óxido de grafito dispersado en un disolvente y exfoliado como se observa en la Figura 1.25 [213].



**Figura 1.25** Obtención de OG a partir de la oxidación del grafito <sup>[52]</sup>.

---

---

Los métodos de síntesis reportados en la literatura se detallan a continuación:

- Método Brodie: fue el primero en sintetizar OG en 1859 agregando clorato de potasio a una suspensión de grafito en ácido nítrico, el método consiste en una mezcla de grafito con clorato de potasio en una relación molar 1:3 que se encuentra en agitación y se hace reaccionar con ácido nítrico concentrado por 3 o 4 días a una temperatura de 60 °C, Brodie denominó óxido de grafito al producto obtenido [214].
- Método Staudenmaier: este método fue publicado en 1898 el cual modificó el método de Brodie utilizando ácido sulfúrico concentrado adicionándolo al ácido nítrico y clorato de potasio durante la reacción; esa modificación hizo que el método fuera más práctico ya que emplea una mezcla de ácido nítrico con ácido sulfúrico en el que adiciona alícuotas de perclorato de potasio esta reacción dura 4 días, el producto obtenido es óxido de grafito con una estequiometría diferente al obtenido por Brodie [215].
- Método de Hummers: en 1958 fue publicado este método el cual consiste en una disolución de grafito con nitrato de sodio el cual se hace reaccionar con un tratamiento de ácido sulfúrico y permanganato de potasio a una temperatura de trabajo de 45 °C. En este método se emplea permanganato de potasio en lugar de clorato de potasio con la finalidad de evitar una explosión espontánea durante el proceso de oxidación, por otro lado el nitrato de sodio fue empleado en lugar de ácido nítrico humeante con la finalidad de eliminar la niebla ácida generada, este método se completa en dos horas por lo que el óxido de grafito obtenido exhibe un mayor grado de oxidación que el obtenido por Staudenmaier [216-218].

### 1.1.25 Óxido de grafeno como soporte de electrocatalizadores

El interés del OG como soporte de electrocatalizadores se debe a que es un soporte que se puede sintetizar de manera sencilla y económica, además las propiedades del OG atraen la atención hacia la electrocatálisis para el estudio de reacciones anódicas y catódicas que ocurren en presencia de las CsC, tanto NPs monometálicas como bimetalicas que han sido depositadas en el OG para reacciones como reducción de oxígeno y la oxidación de moléculas orgánicas como: ácido fórmico, metanol y etanol, tanto en medio básico como medio ácido. La Tabla 1.9 muestra algunas investigaciones publicadas en la literatura sobre NPs metálicas soportadas en OG y empleadas en reacciones involucradas en las CsC.

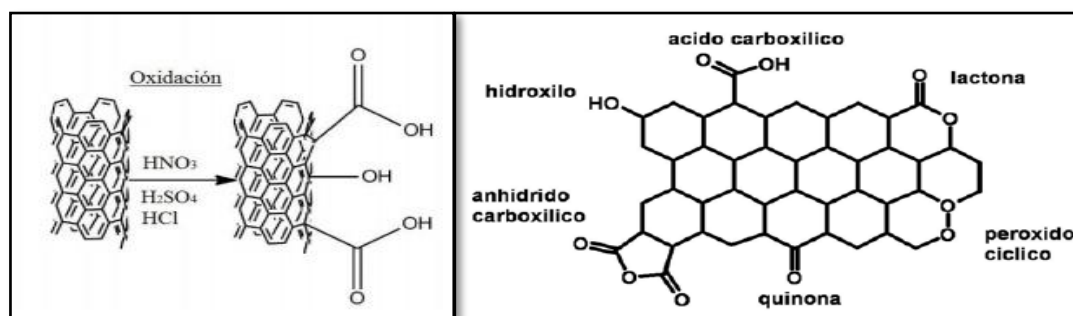
**Tabla 1.9** Investigaciones reportadas en la literatura de NPs metálicas soportadas en OG.

<b>Electrocatalizador</b>	<b>Tamaño de NP (nm)</b>	<b>Reacción</b>	<b>Comentarios</b>	<b>Ref.</b>
<b>Pd-Pt</b>	8	Oxidación de metanol Reducción de oxígeno	Pd-Pt/GO presentó excelente tolerancia al envenenamiento en la oxidación de metanol. Alta actividad específica en la reducción de oxígeno en comparación del Pd/GO.	[219]
<b>Pd</b>	20 - 30	Reducción de oxígeno	Morfología de las NPs de Pd tipo flor, buena dispersión de las NPs de Pd sobre la hoja de GO. Pd/GO mostró excelente actividad electroquímica en la reducción de oxígeno.	[220]
<b>Pt-Pd</b>	3	Oxidación de metanol	Pt-Pd/GO mostró una actividad electrocatalítica significativa en la oxidación de metanol.	[221]
<b>Pd</b>	3.5	Oxidación de ácido fórmico Oxidación de etanol	Pd/OG exhibió alta actividad electrocatalítica en la oxidación de ácido fórmico y etanol.	[222]
<b>Pt</b>	5.7	Oxidación de metanol	Formación de Pt en nanoracimos con un tamaño de 3 a 8 nm. Pt/G muy activo y estable en la oxidación de metanol en comparación con Pt/C.	[223]

### 1.1.26 Funcionalización de los soportes de carbono

Algunos soportes de carbono exhiben bajo contenido de grupos funcionales provocando una química superficial pobre, por lo que requieren de tratamientos químicos para mejorar y facilitar la interacción entre la superficie del soporte y las nanopartículas. La modificación química se refiere a la funcionalización de la superficie del carbón, lo que implica crear nuevos grupos activos que permitan la interacción con las sales precursoras durante la síntesis de los electrocatalizadores; por lo tanto, las modificaciones pueden realizarse aplicando tratamientos oxidativos o térmicos. Si el soporte es funcionalizado mediante tratamientos de oxidación se provoca la formación de centros ácidos superficiales y la destrucción de centros básicos. Esta funcionalización puede ocurrir por medio de dos fases: fase gaseosa que consiste en usar ozono o plasma y fase líquida utilizando ácidos concentrados, soluciones base peróxido de hidrógeno o permanganato de potasio, así como ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido nítrico ( $HNO_3$ ). Ambas fases favorecen al soporte carbonoso proporcionándole grupos funcionales que permiten el anclaje de las nanopartículas sobre la superficie del soporte, aumentando la interacción metal-soporte [224]. La Figura 1.26 muestra la estructura del soporte carbonoso (NTC) con y sin la funcionalización en fase líquida.

En la literatura las funcionalizaciones que más se han estudiado son las basadas en fases líquidas ya que estos tratamientos proporcionan átomos de oxígeno en la superficie del soporte carbonoso y por lo tanto se pueden presentar componentes de complejos o grupos funcionales como: carboxílicos, anhídridos y fenólicos, entre otros. Por lo tanto, los óxidos ácidos superficiales se forman cuando la superficie del carboalótopo reacciona con el oxígeno a altas temperaturas formando una superficie rica en óxidos y una superficie hidrófila, que permite que haya mejor retención de las nanopartículas metálicas [225]. Radkevich *et al.*, [163] publicaron sobre la influencia de la funcionalización de la superficie de las fibras de carbono como soporte de NPs de Pd, empleando el método oxidante con  $HNO_3$  para la funcionalización: los resultados revelaron que las condiciones de la funcionalización del soporte, se realiza con 20% de  $HNO_3$ , seguido del proceso de calcinación a 500 °C, se exhibe la mayor actividad electroquímica en la oxidación de monóxido de carbono, obteniendo NPs con tamaño de 2 a 11 nm.



**Figura 1.26** Representación de la funcionalización en fase líquida usando  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  o  $HCl$  en el soporte carbonoso de nanotubos de carbono [225].

---

## 1.2 Detalles del proyecto de investigación

### 1.2.1 Justificación

Los seres humanos han generado una alta dependencia en el uso de los recursos energéticos, específicamente de los derivados de combustibles fósiles, generando graves problemas a la salud y al medio ambiente. La gran mayoría de la contaminación proviene de la utilización de combustibles fósiles en sistemas de generación de energía, sin embargo, esta fuente de energía se agotará en un futuro. A lo largo de los años, los países han trabajado en el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la generación de energía, que no sea perjudicial, como lo es la generada por los combustibles fósiles, ya que estos además de ser no renovables, generan durante su combustión gases de efecto invernadero como:  $\text{NO}_x$  (óxidos de nitrógeno),  $\text{SO}_x$  (óxidos de azufre) y  $\text{CO}_x$  (monóxidos y dióxido de carbono) que son dañinos para el ser humano y el medio ambiente.

Sin embargo, la ciencia y tecnología han hecho un enfoque en el desarrollo de tecnologías limpias capaces de generar energía sin producir grandes emisiones de contaminantes, algunas de estas tecnologías son: eólica, solar, térmica, geotérmica, biomasa y las celdas de combustible (CsC). Esta última ha provocado un gran interés pues genera energía eléctrica a partir de la energía química de un combustible, como lo es el hidrógeno. A diferencia de otros combustibles el hidrógeno puede ser producido y consumido sin generar  $\text{CO}_2$ , pues el hidrógeno es uno de los elementos más abundantes que existe, además que puede ser producido a partir de métodos químicos y electroquímicos, pero dentro de las desventajas que éste posee son la producción, almacenamiento y transportación por lo que se han estudiado otros combustibles ricos en hidrógeno como metanol, etanol, etilenglicol y ácido fórmico por mencionar algunos. A su vez, las CsC pueden clasificarse en función del combustible empleado, de las cuales se encuentran las CsC de alcohol directo (*Direct Alcohol Fuel Cells: DAFC*), este tipo de celdas son de interés particular pues poseen una temperatura de operación baja, eficiencia y densidad de corriente alta, estas características hacen que las DAFC sean adecuadas para aplicaciones móviles, portátiles y estacionarias. Es por ello, que estas tecnologías disminuyen la generación e impacto negativo de los gases de efecto invernadero, especialmente las celdas que se alimentan de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ).

El desarrollo de electrocatalizadores selectivos, eficientes, económicamente viables y con tiempos de vida largos para las CsC, favorecerán el uso de la energía renovable, limpia y eficiente, así como la comercialización de estas tecnologías. Consecuentemente, una disminución en la producción de gases de efecto invernadero y la mitigación del calentamiento global que afecta al planeta. El enfoque de las CsC es obtener densidades de corriente altas, en cada uno de los diferentes tipos de celdas, así como obtener la mayor eficiencia posible.

---

## 1.2.2 Objetivo general

Evaluar la actividad catalítica de las NPs de Pd y PdFe, sintetizadas por diferentes métodos y soportadas en diferentes materiales carbonosos, para la oxidación electroquímica de ácido fórmico en medio ácido.

## 1.2.3 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar NPs Pd y PdFe mediante métodos químicos y electroquímicos.
- ✓ Obtener las NPs Pd y PdFe soportadas sobre diferentes materiales carbonosos.
- ✓ Caracterizar fisicoquímicamente los electrocatalizadores mediante: XRD, SEM-EDX, TEM, RAMAN y XPS.
- ✓ Evaluar la actividad catalítica de los electrocatalizadores para la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF).

## 1.2.4 Hipótesis

La actividad electrocatalítica de las nanopartículas metálicas Pd y PdFe, sobre la reacción de oxidación de ácido fórmico y de metanol, será modificada tanto por el método de síntesis, de estas nanopartículas, como por la naturaleza del material carbonoso utilizado para soportarlas. Esto permitirá modular su desempeño como componentes de electrocatalizadores anódicos.

## Referencias

- [1] Zhong C-J, Luo J, Fang B, Wanjala BN, Njoki PN, Loukrakpam R, et al. Nanostructured catalysts in fuel cells. *Nanotechnology*.2010;21:062001.
- [2] Ruiz-Morales JC, Peña-Martínez J, López DM, Coll DP, Coello PFN, Pérez BB, et al. Pilas de combustible. *Anales de la Real Sociedad Española de Química: Real Sociedad Española de Química*;2006. p. 22-30.
- [3] Alvarado F. J. Comparative study of the different fuel cell technologies. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*.2013;105-17.
- [4] Sharaf O. Z., Orhan M. F., An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.2014;32:810-53.
- [5] Zhang M., Dai L. Carbon nanomaterials as metal-free catalysts in next generation fuel cells. *Nano Energy*.2012;1:514-7.
- [6] Carrette L., Friedrich K., Stimming U. Fuel cells-fundamentals and applications. *Fuel Cells*. 2001;1:5-39.
- [7] Domínguez J. J. Celdas de combustible (I). *Anales de Mecánica y Electricidad*. 2002;14-18.
- [8] Rodríguez V. F., Solorza F. O. S., Hernández P. E. H. Celdas de combustible. *CINVESTAV México*.2010;27-33. ISBN:9783847357650.
- [9] Srinivasan S. Fuel cells: from fundamentals to applications: Springer Science & Business Media;2006. United States of America: ISBN-10:0-387-25116-2.

- 
- [10] Agudelo S. C., Chica E. L., Carrascal E. El hidrógeno, una solución energética. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*.2002;142-8.
- [11] García F. J. L., Peña J. M. A., Martínez H. M., Tsiouvaras N., Rojas M. S., García R. S., Hernández V. P., Gómez D. J. L. Avances en las celdas de combustible de intercambio protónico (PEM): alimentación con etanol. *Pilas de Combustible e Hidrógeno*.2007;74. ISSN: 1577-7855.
- [12] Hoogers G. *Fuel cell technology handbook*: CRC PRESS Taylor and Francis Group; 2002.ISBN-13:978-1-4200-4155-2.
- [13] EG.& G Technical Services, Inc. *Fuel Cell Handbook*. Séptima Edición. U.S Department of Energy, Office of Fossil Energy. National Energy Laboratory. Virginia USA.2004.
- [14] Cano U. Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. *Boletín iee, Aplicaciones Tecnológicas*.1999:208-215.
- [15] Huerta M. M. Electrocatalizadores para pilas de combustible de membrana polimérica. *Boletín del Grupo Español del Carbón*.2016:12-4.
- [16] Zhou W. P., Lewera A., Larsen R., Masel R. I., Bagus P. S., Wieckowski A. Size effects in electronic and catalytic properties of unsupported palladium nanoparticles in electrooxidation of formic acid. *The Journal of Physical Chemistry B*.2006;110:13393-8.
- [17] Ju W., Valiollahi R., Ojani R., Schneider O., Stimming U. The electrooxidation of formic acid on Pd nanoparticles: an investigation of size-dependent performance. *Electrocatalysis*. 2016;7:149-58.
- [18] Zhang L., Wan L., Ma Y., Chen Y., Zhou Y., Tang Y., Tianhong L. Crystalline palladium-cobalt alloy nanoassemblies with enhanced activity and stability for the formic acid oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*.2013;138:229-35.
- [19] Ruiz-Camacho B., Álvarez O. M., Rodríguez-Santoyo H., López-Peréz P., Fuentes-Ramírez R. Mono and bi-metallic electrocatalysts of Pt and Ag for oxygen reduction reaction synthesized by sonication. *Electrochemistry Communications*.2015;61:5-9.
- [20] Liu Z., Hong L., Tham M. P., Lim T. H., Jiang H. Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*.2006;161:831-5.
- [21] Aricò A. S., Stassi A., D'Urso C., Sebastián D., Baglio V. Synthesis of Pd<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>@ Pt/C Core-Shell Catalysts for Methanol-Tolerant Cathodes of Direct Methanol Fuel Cells. *Chemistry—A European Journal*.2014;20:10679-84.
- [22] Krishna R., Fernandes D. M., Marinoiu A., Ventura J., Freire C., Titus E. Facile synthesis of well dispersed Pd nanoparticles on reduced graphene oxide for electrocatalytic oxidation of formic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*.2017;42:23639-46.
- [23] Bianchini C., Shen P. K. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells. *Chemical Reviews*.2009;109:4183-206.
- [24] Li H., Sun G., Jiang Q., Zhu M., Sun S., Xin Q. Synthesis of highly dispersed Pd/C electrocatalyst with high activity for formic acid oxidation. *Electrochemistry Communications*. 2007;9:1410-5.
- [25] Habibi B., Mohammadyari S. Palladium nanoparticles/nanostructured carbon black composite on carbon-ceramic electrode as an electrocatalyst for formic acid fuel cells. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*.2016;58:245-51.
- [26] Selvaraj V., Grace A. N., Alagar M. Electrocatalytic oxidation of formic acid and formaldehyde on nanoparticle decorated single walled carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*.2009;333:254-62.
- [27] Mora-Hernández J., Ezeta-Mejía A., Reza-San Germán C., Citalán-Cigarroa S., Arce-Estrada E. M. Electrochemical activity towards ORR of mechanically alloyed PdCo supported on Vulcan carbon and carbon nanospheres. *Journal of Applied Electrochemistry*.2014;44:1307-15.
- [28] Vafaei M., Rezaei M., Tabaian S. H., Mahboubi F., Haghshenas D. F. Facile synthesis of a highly active Pd/Co bimetallic nanocatalyst on carbon fiber cloth via a two-step electrodeposition for formic acid electrooxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*.2015;19:289-98.
- [29] Halperin W. P. Quantum size effects in metal particles. *Reviews of Modern Physics*. 1986;58:533.
- [30] Serena P. A., Correia A. Nanotecnología: el motor de la próxima revolución tecnológica. *Apuntes de Ciencia y Tecnología*.2003;9:32-42.

- 
- [31] Ponce V. M. G. Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ni y NiMo en medio acuoso Tesis Maestría, CICATA-IPN, Altamira, Tamaulipas, 2012.
- [32] Salas G., Costo R., del Puerto Morales M. Synthesis of inorganic nanoparticles. *Frontiers of Nanoscience*.2012;4::35-79.
- [33] LaMer V. K., Dinegar R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*.1950;72:4847-54.
- [34] Chan K. Y., Ding J., Ren J., Cheng S., Tsang K. Y. Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*.2004;14:505-16.
- [35] Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*.1951;11:55-75.
- [36] Juárez-Marmolejo L., Pérez-Rodríguez S., de Oca-Yemha M. M., Palomar-Pardavé M., Romero-Romo M., Ezeta-Mejía A., Morales-Gil P., Lázaro E. M. J. Carbon supported PdM (M= Fe, Co) electrocatalysts for formic acid oxidation. Influence of the Fe and Co precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*.2019;44:1640-9.
- [37] Tavakoli A., Sohrabi M., Kargari A. A review of methods for synthesis of nanostructured metals with emphasis on iron compounds. *Chemical Papers*.2007;61:151-70.
- [38] Liu H., Song C., Zhang L., Zhang J., Wang H., Wilkinson D. P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*.2006;155:95-110.
- [39] Zanella R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*.2012;5:69-81.
- [40] Sharma G., Kumar D., Kumar A., Ala'a H., Pathania D., Naushad M., Genene T. M. Revolution from monometallic to trimetallic nanoparticle composites, various synthesis methods and their applications: A review. *Materials Science and Engineering: C*.2017;71:1216-30.
- [41] Liao F., Lo T. W. B., Tsang S. C. E. Recent Developments in Palladium-Based Bimetallic Catalysts. *ChemCatChem*.2015;7:1998-2014.
- [42] Liu W. W., Chai S. P., Mohamed A. R., Hashim U. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.2014;20:1171-85.
- [43] Montes de Oca M. G., Plana D., Celorrio V., Lazaro M. J., Fermín D. J. Electrocatalytic properties of strained Pd nanoshells at Au nanostructures: CO and HCOOH oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*.2012;116:692-9.
- [44] Corzo L. A. Síntesis de nanopartículas de oro obtenidas por reducción de H [AuCl<sub>4</sub>]. *Revista de la Sociedad Química del Perú*.2012;78:79-90.
- [45] Mazumder V., Sun S. Oleylamine-mediated synthesis of Pd nanoparticles for catalytic formic acid oxidation. *Journal of the American Chemical Society*.2009;131:4588-9.
- [46] Nores-Pondal F. J., Vilella I. M. J., Troiani H., Granada M., de Miguel S. R., Scelza O. A., Corti H. R. Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods. *International Journal of Hydrogen Energy*.2009;34:8193-203.
- [47] Zignani S. C., Baglio V., Sebastian D., Rocha T. A., Gonzalez E. R., Aricò A. S. Investigation of PtNi/C as methanol tolerant electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*.2016;763:10-7.
- [48] Zhang L., Lee K., Zhang J. Effect of synthetic reducing agents on morphology and ORR activity of carbon-supported nano-Pd-Co alloy electrocatalysts. *Electrochimica Acta*. 2007;52:7964-71.
- [49] Raghuvver V., Ferreira P., Manthiram A. Comparison of Pd-Co-Au electrocatalysts prepared by conventional borohydride and microemulsion methods for oxygen reduction in fuel cells. *Electrochemistry Communications*.2006;8:807-14.
- [50] Nagao D., Shimazaki Y., Saeki S., Kobayashi Y., Konno M. Effect of ultrasonic irradiation on carbon-supported Pt-Ru nanoparticles prepared at high metal concentration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.2007;302:623-7.
- [51] Wu S., Sun A., Zhai F., Wang J., Xu W., Zhang Q., Volinsky A. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation. *Materials Letters*. 2011;65:1882-4.

- 
- [52] Zhao J., Sarkar A., Manthiram A. Synthesis and characterization of Pd-Ni nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Electrochimica Acta*.2010;55:1756-65.
- [53] Mehner T., Nickel D., Nehrkorn S., Yulinova A., Pügner M., Scharf I., Lanzinger G., Böck R., Lampke. Comparative investigation of hydrogen embrittlement of palladium deposits from ionic liquid and aqueous electrolyte. *Advanced Engineering Materials*.2015;17:167-71.
- [54] Murray R. W. Nanoelectrochemistry: metal nanoparticles, nanoelectrodes, and nanopores. *Chemical Reviews*.2008;108:2688-720.
- [55] Hernández D. U. N. Electrodeposición y caracterización de recubrimientos de Ni-P. Tesis Maestría, CIDETEQ, Querétaro, Qro. 2013.
- [56] Mantell C. L. Ingeniería electroquímica: Reverté; 1980. ISBN 8429179402.
- [57] Olavarría C. I. J. Nucleación de cobre por electrodeposición sobre TiO<sub>2</sub> [001]. 2013.
- [58] Brett C. M. A., Oliveira B. A. M. Electrochemistry: principles, methods, and applications. 1993. Oxford University Press. ISBN: 9780198553885.
- [59] Colet L. M. Desarrollo de un Modelo Matemático para el estudio de la Nucleación electroquímica de cobre con Crecimiento Controlado por Difusión. Tesis Maestría, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas-Universidad de Chile, Santiago de Chile, 2009.
- [60] Molero D. M., Marcilla R. Líquidos iónicos: fascinantes compuestos para la química del siglo XXI. *Anales de la Real Sociedad Española de Química: Real Sociedad Española de Química*; 2005. p. 22-8.
- [61] Salvador A. R. Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas. *Revista Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*.2008;102:79-90.
- [62] Murdoch H. A., Limmer K. R., Labukas J. P. Nanoarchitecture control enabled by ionic liquids. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*.2017;69:1034-40.
- [63] Endres F., Abbott A., MacFarlane D. R. Electrodeposition from ionic liquids. John Wiley & Sons, 2017.
- [64] Borja F. C. Líquidos iónicos: métodos de síntesis y aplicaciones. *Conciencia Tecnológica*. 2015:52-6.
- [65] Moreno M. K. Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs): Propiedades, aplicaciones y perspectivas futuras. *Revista de Química*.2009;23:31-8.
- [66] Abbott A. P., McKenzie K. J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals. *Physical Chemistry Chemical Physics*.2006;8:4265-79.
- [67] Simka W., Puszczyc D., Nawrat G. Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions. *Electrochimica Acta*.2009;54:5307-19.
- [68] Wishart J. F. Energy applications of ionic liquids. *Energy & Environmental Science*. 2009;2:956-61.
- [69] Branco L. C., Crespo J. G., Afonso C. A. Highly selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*. 2002;41:2771-3.
- [70] Alvarez J. C. D., Rey R. M., Acosta R. B. Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados. *Revista ION*.2012;25.
- [71] Zhang Q., Wang Q., Zhang S., Lu X., Zhang X. Electrodeposition in ionic liquids. *ChemPhysChem*. 2016;17:335-51.
- [72] Costovici S., Manea A. C., Visan T., Anicai L. Investigation of Ni-Mo and Co-Mo alloys electrodeposition involving choline chloride based ionic liquids. *Electrochimica Acta*. 2016;207:97-111.
- [73] Anicai L., Petica A., Costovici S., Prioteasa P., Visan T. Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids—Evaluation of corrosion behavior. *Electrochimica Acta*.2013;114:868-77.
- [74] Maniam K. K., Muthukumar V., Chetty R. Approaches towards improving the dispersion of electrodeposited palladium on carbon supports. *Energy Procedia*.2014;54:281-91.
- [75] Li M., Wang Z., Reddy R. G. Electrodeposition of nickel in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *Journal of The Electrochemical Society*.2014;161:D150.

- 
- [76] Sebastián P., Tułodziecki M., Bernicola Md.P., Climent V., Gómez E., Shao-Horn Y., Feliu J. M. Use of CO as a cleaning tool of highly active surfaces in contact with ionic liquids: Ni deposition on Pt (111) surfaces in IL. *ACS Applied Energy Materials*.2018;1:4617-25.
- [77] Lopez-Leon S, Ortega-Borges R, Brisard G. Nickel electrodeposition from protic ionic icalliquids based on carboxylate anions as electrolyte: II. electrodeposition from 2-hydroxyethyl ammonium propionate. *International Journal Electrochemical Science*. 2013;8:1382-93.
- [78] Huang H-Y, Chen P-Y. PdNi-and Pd-coated electrodes prepared by electrodeposition from ionic liquid for nonenzymatic electrochemical determination of ethanol and glucose in alkaline media. *Talanta*. 2010;83:379-85.
- [79] Shrestha S, Biddinger EJ. Palladium electrodeposition in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide ionic liquid. *Electrochimica Acta*. 2015;174:254-63.
- [80] Abbott AP, Eardley CA, Farley NR, Griffith GA, Pratt A. Electrodeposition of aluminium and aluminium/platinum alloys from AlCl<sub>3</sub>/benzyltrimethylammonium chloride room temperature ionic liquids. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2001;31:1345-50.
- [81] Anicai L, Costovici S, Cojocaru A, Manea A, Visan T. Electrodeposition of Co and CoMo alloys coatings using choline chloride based ionic liquids–evaluation of corrosion behaviour. *Transactions of the IMF*. 2015;93:302-12.
- [82] Saranya D, Velayutham D, Suryanarayanan V. Electrodeposition of Ni–Cu alloys from a protic ionic liquid medium-voltammetric and surface morphologic studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014;734:70-8.
- [83] Smith EL, Abbott AP, Ryder KS. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical reviews*. 2014;114:11060-82.
- [84] Abbott AP, Alabdullah SS, Al-Murshedi AY, Ryder KS. Brønsted acidity in deep eutectic solvents and ionic liquids. *Faraday discussions*. 2017;206:365-77.
- [85] Bernasconi R, Panzeri G, Accogli A, Liberale F, Nobili L, Magagnin L. Electrodeposition from deep eutectic solvents. *Prog Dev Ion Liq*. 2017:235-61.
- [86] Nkuku CA, LeSuer RJ. Electrochemistry in deep eutectic solvents. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007;111:13271-7.
- [87] Zhang Q, Vigier KDO, Royer S, Jerome F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*. 2012;41:7108-46.
- [88] Paiva A, Craveiro R, Aroso I, Martins M, Reis RL, Duarte ARC. Natural deep eutectic solvents–solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2014;2:1063-71.
- [89] Sebastián P, Botello LE, Vallés E, Gómez E, Palomar-Pardavé M, Scharifker BR, et al. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: A comparative study of electrochemical phase formation from aqueous and deep eutectic solvents. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017;793:119-25.
- [90] Durand E, Lecomte J, Villeneuve P. Deep eutectic solvents: Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2013;115:379-85.
- [91] Le Manh T, Arce-Estrada E, Romero-Romo M, Mejía-Caballero I, Aldana-González J, Palomar-Pardavé M. On wetting angles and nucleation energies during the electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon from a deep eutectic solvent. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017;164:D694.
- [92] Renjith A, Lakshminarayanan V. One step preparation of ‘ready to use’ Au@ Pd nanoparticle modified surface using deep eutectic solvents and a study of its electrocatalytic properties in methanol oxidation reaction. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3:3019-28.
- [93] Juárez-Marmolejo L, Maldonado-Teodocio B, Montes de Oca-Yemha M, Romero-Romo M, Ramírez-Silva MT, Arce-Estrada EM, et al. Mechanism and Kinetics of Palladium Nanoparticles Electrochemical Formation onto Glassy Carbon, from a Deep Eutectic Solvent (Reline). *The Journal of Physical Chemistry B*. 2020;124:3973-83.
- [94] Juárez-Marmolejo L, Maldonado-Teodocio B, de Oca Yemha MGM, Romero-Romo M, Ramirez-Silva MT, Arce-Estrada EM, et al. Electrochemical Deposition of Pd@ Pd(OH)<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles Onto Glassy CarboN from a Deep Eutectic Solvent (reline) and Their use as

---

Electrocatalyst for the Methanol Oxidation Reaction. *Journal of the Electrochemical Society*. 2020.

[95] Aldana-González J, Romero-Romo M, Robles-Peralta J, Morales-Gil P, Palacios-González E, Ramírez-Silva M, et al. On the electrochemical formation of nickel nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent. *Electrochimica Acta*. 2018;276:417-23.

[96] Espino-López I, Romero-Romo M, de Oca-Yemha MM, Morales-Gil P, Ramírez-Silva M, Mostany J, et al. Palladium nanoparticles electrodeposition onto glassy carbon from a deep eutectic solvent at 298 K and their catalytic performance toward formic acid oxidation. *Journal of The Electrochemical Society*. 2018;166:D3205.

[97] Le Manh T, Arce-Estrada E, Mejía-Caballero I, Rodríguez-Clemente E, Sánchez W, Aldana-González J, et al. Iron electrodeposition from Fe (II) ions dissolved in a choline chloride: urea eutectic mixture. *Journal of The Electrochemical Society*. 2018;165:D808.

[98] Mejía-Caballero I, Aldana-González J, Le Manh T, Romero-Romo M, Arce-Estrada E, Campos-Silva I, et al. Mechanism and kinetics of chromium electrochemical nucleation and growth from a choline chloride/ethylene glycol deep eutectic solvent. *Journal of The Electrochemical Society*. 2018;165:D393.

[99] Rodríguez-Clemente E, Le Manh T, Guinto-Pano C, Romero-Romo M, Mejía-Caballero I, Morales-Gil P, et al. Aluminum electrochemical nucleation and growth onto a glassy carbon electrode from a deep eutectic solvent. *Journal of The Electrochemical Society*. 2018;166:D3035.

[100] Vieira L, Schennach R, Gollas B. The effect of the electrode material on the electrodeposition of zinc from deep eutectic solvents. *Electrochimica Acta*. 2016;197:344-52.

[101] Sebastián P, Gómez E, Climent V, Feliu JM. Copper underpotential deposition at gold surfaces in contact with a deep eutectic solvent: New insights. *Electrochemistry Communications*. 2017;78:51-5.

[102] Böck R, Wulf S-E. Electrodeposition of iron films from an ionic liquid (ChCl/urea/FeCl<sub>3</sub> deep eutectic mixtures). *Transactions of the IMF*. 2009;87:28-32.

[103] Tokuyama M, Enomoto Y. Kinetic equations and fluctuations in electrochemical nucleation: Studies of many-body effects on diffusion-controlled particle growth on a substrate. *The Journal of chemical physics*. 1991;94:8234-43.

[104] Koza J, Uhlemann M, Gebert A, Schultz L. The nucleation and growth of magnetic layers under the influence of an external magnetic field. *Electrochim Acta*. 2008;53:7972.

[105] Fleischmann M, Thirsk H. The potentiostatic study of the growth of deposits on electrodes. *Electrochimica Acta*. 1959;1:146-60.

[106] Arias P. J. Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis. Tesis Doctoral, Universidad Alicante, España. 2007.

[107] Arias P. J., Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante-España, 2007.

[108] Avrami M. Kinetics of phase change. I General theory. *The Journal of chemical physics*. 1939;7:1103-12.

[109] Scharifker B, Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta*. 1983;28:879-89.

[110] Scharifker BR, Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. 1984;177:13-23.

[111] Aldana-González J, Olvera-García J, De Oca MM, Romero-Romo M, Ramírez-Silva M, Palomar-Pardavé M. Electrochemical quantification of the electro-active surface area of Au nanoparticles supported onto an ITO electrode by means of Cu upd. *Electrochemistry Communications*. 2015;56:70-4.

[112] Sluyters-Rehbach M, Wijenberg J, Bosco E, Sluyters J. The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystallization: Mathematical description and analysis in the case of diffusion-controlled growth. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. 1987;236:1-20.

- 
- [113] Heerman L, Tarallo A. Electrochemical nucleation on microelectrodes. Theory and experiment for diffusion-controlled growth. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998;451:101-9.
- [114] Heerman L, Tarallo A. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth. *Journal of Electroanalytical chemistry*. 1999;470:70-6.
- [115] Palomar-Pardavé M, Scharifker B, Arce E, Romero-Romo M. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition. *Electrochimica Acta*. 2005;50:4736-45.
- [116] Díaz-Morales O, Mostany J, Borrás C, Scharifker BR. Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2013;17:345-51.
- [117] Ferrando R, Jellinek J, Johnston RL. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical reviews*. 2008;108:845-910.
- [118] Pan Y, Zhang F, Wu K, Lu Z, Chen Y, Zhou Y, et al. Carbon supported Palladium–Iron nanoparticles with uniform alloy structure as methanol-tolerant electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *International journal of hydrogen energy*. 2012;37:2993-3000.
- [119] Xiao S, Hu W, Luo W, Wu Y, Li X, Deng H. Size effect on alloying ability and phase stability of immiscible bimetallic nanoparticles. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*. 2006;54:479-84.
- [120] Li Z, He C, Cai M, Kang S, Shen PK. A strategy for easy synthesis of carbon supported Co@ Pt core–shell configuration as highly active catalyst for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:14152-60.
- [121] Li Z, Wilcoxon J, Yin F, Chen Y, Palmer R, Johnston R. Structures and optical properties of 4–5 nm bimetallic AgAu nanoparticles. *Faraday discussions*. 2008;138:363-73.
- [122] Liu X, Wang D, Li Y. Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures. *Nano Today*. 2012;7:448-66.
- [123] Le Manh T, Arce-Estrada E, Mejía-Caballero I, Rodríguez-Clemente E, Sánchez W, Aldana-González J, et al. Iron electrodeposition from Fe (II) ions dissolved in a choline chloride: urea eutectic mixture. *Journal of The Electrochemical Society*. 2018;165:D808.
- [124] Yang F, Zhang Y, Liu P-F, Cui Y, Ge X-R, Jing Q-S. Pd–Cu alloy with hierarchical network structure as enhanced electrocatalysts for formic acid oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41:6773-80.
- [125] Liao M, Hu Q, Zheng J, Li Y, Zhou H, Zhong C-J, et al. Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta*. 2013;111:504-9.
- [126] Montes de Oca MaG, Plana D, Celorrio V, Lazaro MJ, Fermín DJ. Electrocatalytic properties of strained Pd nanoshells at Au nanostructures: CO and HCOOH oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116:692-9.
- [127] Ercolessi F, Andreoni W, Tosatti E. Melting of small gold particles: Mechanism and size effects. *Physical Review Letters*. 1991;66:911.
- [128] Wang ZL, Petroski JM, Green TC, El-Sayed MA. Shape transformation and surface melting of cubic and tetrahedral platinum nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998;102:6145-51.
- [129] Huang R, Wen Y-H, Zhu Z-Z, Sun S-G. Pt–Pd bimetallic catalysts: structural and thermal stabilities of core–shell and alloyed nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116:8664-71
- [130] Guerrero Dib XE, Ortiz Méndez U, Sepúlveda Guzmán S, Ferrer Luppi D, José Yacamán M. Síntesis y propiedades de nanopartículas monometálicas y bimetalicas oro-plata. *Ingenierías*. 2009;12:72.
- [131] Haan JL, Masel RI. The influence of solution pH on rates of an electrocatalytic reaction: Formic acid electrooxidation on platinum and palladium. *Electrochimica Acta*. 2009;54:4073-8.
- [132] Cheng N, Lv H, Wang W, Mu S, Pan M, Marken F. An ambient aqueous synthesis for highly dispersed and active Pd/C catalyst for formic acid electro-oxidation. *Journal of Power Sources*. 2010;195:7246-9. 183

- 
- [133] Jung WS, Han J, Yoon SP, Nam SW, Lim T-H, Hong S-A. Performance degradation of direct formic acid fuel cell incorporating a Pd anode catalyst. *Journal of Power Sources*. 2011;196:4573-8.
- [134] Uhm S, Kwon Y, Chung ST, Lee J. Highly effective anode structure in a direct formic acid fuel cell. *Electrochimica Acta*. 2008;53:5162-8.
- [135] Rice C, Ha S, Masel R, Waszczuk P, Wieckowski A, Barnard T. Direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2002;111:83-9.
- [136] Rice C, Ha S, Masel R, Wieckowski A. Catalysts for direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2003;115:229-35.
- [137] Rhee Y-W, Ha SY, Masel RI. Crossover of formic acid through Nafion® membranes. *Journal of Power Sources*. 2003;117:35-8.
- [138] Zhu Y, Kang Y, Zou Z, Zhou Q, Zheng J, Xia B, et al. Facile preparation of carbon-supported Pd nanoparticles for electrocatalytic oxidation of formic acid. *Fuel Cells Bulletin*. 2008;2008:12-5.
- [139] Yu X, Pickup PG. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *Journal of Power Sources*. 2008;182:124-32.
- [140] Jeon H, Jeong B, Joo J, Lee J. Electrocatalytic oxidation of formic acid: closing the gap between fundamental study and technical applications. *Electrocatalysis*. 2015;6:20-32.
- [141] Jiang K, Zhang H-X, Zou S, Cai W-B. Electrocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces: from fundamental mechanisms to fuel cell applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014;16:20360-76.
- [142] Ha S, Larsen R, Zhu Y, Masel R. Direct formic acid fuel cells with 600 mA cm<sup>-2</sup> at 0.4 V and 22° C. *Fuel Cells*. 2004;4:337-43.
- [143] Jeong K-J, Miesse CM, Choi J-H, Lee J, Han J, Yoon SP, et al. Fuel crossover in direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2007;168:119-25.
- [144] Yu X, Manthiram A. Catalyst-selective, scalable membraneless alkaline direct formate fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;165:63-7.
- [145] Zhu Y, Khan Z, Masel R. The behavior of palladium catalysts in direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2005;139:15-20.
- [146] Kang Y, Ren M, Zou Z, Huang Q, Li Z, Akins DL, et al. Improved electrocatalytic performance of Pd nanoparticles with size-controlled Nafion aggregates for formic acid oxidation. *Electrochimica Acta*. 2010;55:5274-80.
- [147] Kulesza PJ, Pieta IS, Rutkowska IA, Wadas A, Marks D, Klak K, et al. Electrocatalytic oxidation of small organic molecules in acid medium: Enhancement of activity of noble metal nanoparticles and their alloys by supporting or modifying them with metal oxides. *Electrochimica Acta*. 2013;110:474-83.
- [148] Cuesta A, Cabello G, Osawa M, Gutiérrez C. Mechanism of the electrocatalytic oxidation of formic acid on metals. *Acs Catalysis*. 2012;2:728-38.
- [149] Chen, Y. X., Heinen, M., Jusys, Z., & Behm, R. J. Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid—spectroelectrochemical studies in a flow cell. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006;45(6):981-985
- [150] Wang Y, Qi Y, Zhang D, Liu C. New insight into the decomposition mechanism of formic acid on Pd (111): competing formation of CO<sub>2</sub> and CO. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118:2067-76.
- [151] Celorrio Vn, Quaino PM, Santos E, Flórez-Montaño J, Humphrey JJ, Guillén-Villafuerte O, et al. Strain Effects on the Oxidation of CO and HCOOH on Au–Pd Core–Shell Nanoparticles. *ACS Catalysis*. 2017;7:1673-80.
- [152] Rezaei M, Tabaian SH, Haghshenas DF. The role of electrodeposited Pd catalyst loading on the mechanisms of formic acid electro-oxidation. *Electrocatalysis*. 2014;5:193-203.
- [153] Luo Q, Wang T, Beller M, Jiao H. Hydrogen generation from formic acid decomposition on Ni (2 1 1), Pd (2 1 1) and Pt (2 1 1). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2013;379:169-77.
- [154] Luo Y, Estudillo-Wong LA, Cavillo L, Granozzi G, Alonso-Vante N. An easy and cheap chemical route using a MOF precursor to prepare Pd–Cu electrocatalyst for efficient energy conversion cathodes. *Journal of Catalysis*. 2016;338:135-42.

- 
- [155] Hoshi N, Nakamura M, Kida K. Structural effects on the oxidation of formic acid on the high index planes of palladium. *Electrochemistry communications*. 2007;9:279-82.
- [156] Patra S, Viswanath B, Barai K, Ravishankar N, Munichandraiah N. High-surface step density on dendritic Pd leads to exceptional catalytic activity for formic acid oxidation. *ACS applied materials & interfaces*. 2010;2:2965-9.
- [157] Baldauf M, Kolb D. Formic acid oxidation on ultrathin Pd films on Au (hkl) and Pt (hkl) electrodes. *The Journal of Physical Chemistry*. 1996;100:11375-81.
- [158] Ha S, Larsen R, Masel R. Performance characterization of Pd/C nanocatalyst for direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2005;144:28-34.
- [159] Hu S, Scudiero L, Ha S. Electronic effect of Pd-transition metal bimetallic surfaces toward formic acid electrochemical oxidation. *Electrochemistry communications*. 2014;38:107-9.
- [160] Yu B, Wen W, Li W, Yang Y, Hou D, Liu C. 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*. 2016;196:223-30.
- [161] Li N. Preparation of FePd-RGO Bimetallic Composites with High Catalytic Activity for Formic Acid Electro-Oxidation. *Chinese Journal of Chemistry*. 2016;34:1129-34.
- [162] Rodriguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*. 1998;36:159-75.
- [163] Radkevich V, Khaminets S, Samoilenko O, Paplevko I, Prosvirin I, Dubkov A, et al. Influence of the surface functionalization conditions on the properties of carbon fibers and supported palladium. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017;90:225-35.
- [164] Bessel CA, Laubernds K, Rodriguez NM, Baker RTK. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001;105:1115-8.
- [165] Maniam KK, Muthukumar V, Chetty R. Approaches towards improving the dispersion of electrodeposited palladium on carbon supports. *Energy Procedia*. 2014;54:281-91.
- [166] Sharma S, Pollet BG. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—a review. *Journal of Power Sources*. 2012;208:96-119.
- [167] Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;88:1-24.
- [168] Lorán JJ. Síntesis y Caracterización de Nanofibras de Carbono para su Aplicación en la Adsorción de Gases Tóxicos. Universidad Autónoma Metropolitana. 2004.
- [169] Ros TG. Rhodium complexes and particles on carbon nanofibres: surface chemistry of carbon nanofibres and catalytic properties of supported rhodium species 2002.
- [170] Hermans L, Geus J. Interaction of nickel ions with silica supports during deposition-precipitation. *Studies in surface science and catalysis: Elsevier*; 1979. p. 113-30.
- [171] Toebes ML, Prinsloo FF, Bitter JH, van Dillen AJ, de Jong KP. Influence of oxygen-containing surface groups on the activity and selectivity of carbon nanofiber-supported ruthenium catalysts in the hydrogenation of cinnamaldehyde. *Journal of Catalysis*. 2003;214:78-87.
- [172] Kuo TC, McCreery RL, Swain GM. Electrochemical modification of boron-doped chemical vapor deposited diamond surfaces with covalently bonded monolayers. *Electrochemical and Solid State Letters*. 1999;2:288.
- [173] Jiménez Cotillas V. Síntesis, activación química y aplicaciones de nanoestructuras de carbono. 2011.
- [174] Blas ES, Bescós AM, Latorre N, Royo C, Villacampa J, Ubieta T, et al. Materiales nanocarbonosos: nanotubos y nanofibras de carbono, aspectos básicos y métodos de producción. *Ingeniería química*. 2004:200-8.
- [175] Boskovic BO, Stolojan V, Zeze DA, Forrest RD, Silva SRP, Haq S. Branched carbon nanofiber network synthesis at room temperature using radio frequency supported microwave plasmas. *Journal of applied physics*. 2004;96:3443-6.
- [176] Yuan F, Yu HK, Ryu H. Preparation and characterization of carbon nanofibers as catalyst support material for PEMFC. *Electrochimica Acta*. 2004;50:685-91.
- [177] Park C, Keane MA. Catalyst support effects in the growth of structured carbon from the decomposition of ethylene over nickel. *Journal of Catalysis*. 2004;221:386-99.
- [178] Sen S, Puri IK. Flame synthesis of carbon nanofibres and nanofibre composites containing encapsulated metal particles. *Nanotechnology*. 2003;15:264.

- 
- [179] del Río DS. Estructura y propiedades de las nanofibras de carbono. Aplicación como soporte de electrocatalizadores: Universidad de Zaragoza; 2011.
- [180] Suelves I, Lázaro M, Moliner R, Echegoyen Y, Palacios J. Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane. *Catalysis Today*. 2006;116:271-80.
- [181] Lee J-W, Kang H-C, Shim W-G, Kim C, Yang K-S, Moon H. Heterogeneous adsorption of activated carbon nanofibers synthesized by electrospinning polyacrylonitrile solution. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2006;6:3577-82.
- [182] Chinthajjala J, Villa A, Su DS, Mojet B, Lefferts L. Nitrite reduction over Pd supported CNFs: Metal particle size effect on selectivity. *Catalysis today*. 2012;183:119-23.
- [183] Qin Y-H, Jiang Y, Niu D-F, Zhang X-S, Zhou X-G, Niu L, et al. Carbon nanofiber supported bimetallic PdAu nanoparticles for formic acid electrooxidation. *Journal of Power Sources*. 2012;215:130-4.
- [184] Díaz JA, Romero A, García-Minguillán AM, Giroir-Fendler A, Valverde JL. Carbon nanofibers and nanospheres-supported bimetallic (Co and Fe) catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis. *Fuel Processing Technology*. 2015;138:455-62.
- [185] Calderón J, García G, Calvillo L, Rodríguez J, Lázaro M, Pastor E. Electrochemical oxidation of CO and methanol on Pt–Ru catalysts supported on carbon nanofibers: The influence of synthesis method. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;165:676-86.
- [186] Qin Y-H, Jia Y-B, Jiang Y, Niu D-F, Zhang X-S, Zhou X-G, et al. Controllable synthesis of carbon nanofiber supported Pd catalyst for formic acid electrooxidation. *international journal of hydrogen energy*. 2012;37:7373-7.
- [187] Guerrero Dib XE, Ortiz Méndez U, Sepúlveda Guzmán S, Ferrer Luppi D, José Yacamán M. Síntesis y propiedades de nanopartículas monometálicas y bimetálicas oro-plata. *Ingenierías*. 2009;12:72.
- [188] Shah KA, Tali BA. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016;41:67-82.
- [189] Cruz-Delgado VJ, Ávila-Orta CA, Pérez-Camacho O, García-Zamora M, Comparán-Padilla VE, Medelín-Rodríguez F. Funcionalización de nanotubos de carbono para la preparación de nanocompuestos poliméricos. *Ide@s Concyteg*. 2011;6:679-97
- [190] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*. 1991;354:56-8.
- [191] Collins PG, Bradley K, Ishigami M, Zettl dA. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *science*. 2000;287:1801-4.
- [192] Serp P, Castillejos E. Catalysis in carbon nanotubes. *ChemCatChem*. 2010;2:41-7.
- [193] Baughman RH, Zakhidov AA, De Heer WA. Carbon nanotubes--the route toward applications. *science*. 2002;297:787-92.
- [194] Brownlie L, Shapter J. Advances in carbon nanotube n-type doping: Methods, analysis and applications. *Carbon*. 2018;126:257-70.
- [195] Selvaraj V, Grace AN, Alagar M. Electrocatalytic oxidation of formic acid and formaldehyde on nanoparticle decorated single walled carbon nanotubes. *Journal of colloid and interface science*. 2009;333:254-62.
- [196] Yan H, Bai Z, Chao S, Cui Q, Niu L, Yang L, et al. Effects of additives on palladium nanocrystals supported on multiwalled carbon nanotubes and their electrocatalytic properties toward formic acid oxidation. *Ionics*. 2014;20:259-68.
- [197] Ajayan P, Lambert J, Bernier P, Barbedette L, Colliex C, Planeix J. Growth morphologies during cobalt-catalyzed single-shell carbon nanotube synthesis. *Chemical Physics Letters*. 1993;215:509-17.
- [198] Purohit R, Purohit K, Rana S, Rana R, Patel V. Carbon nanotubes and their growth methods. *Procedia Materials Science*. 2014;6:716-28.
- [199] Liu W-W, Chai S-P, Mohamed AR, Hashim U. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014;20:1171-85.
- [200] Lambert J, Ajayan P, Bernier P, Planeix J, Brotons V, Coq B, et al. Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 1994;226:364-71.

- 
- [201] Esteves LM, Oliveira HA, Passos FB. Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review. *Journal of industrial and engineering chemistry*. 2018;65:1-12.
- [202] Ji Y, Zhao R, Zhang G, Chen Y, Tang Y, Lu T. Room-temperature synthesis and electrocatalysis of carbon nanotubes supported palladium–iron alloy nanoparticles. *Electrochimica Acta*. 2013;111:898-902.
- [203] Wang Y, He Q, Guo J, Wang J, Luo Z, Shen TD, et al. Ultrafine FePd nanoalloys decorated multiwalled carbon nanotubes toward enhanced ethanol oxidation reaction. *ACS applied materials & interfaces*. 2015;7:23920-31.
- [204] Morales-Acosta D, Ledesma-Garcia J, Godinez LA, Rodríguez H, Alvarez-Contreras L, Arriaga L. Development of Pd and Pd–Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *Journal of Power Sources*. 2010;195:461-5.
- [205] Yang S, Zhang X, Mi H, Ye X. Pd nanoparticles supported on functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and electrooxidation for formic acid. *Journal of Power Sources*. 2008;175:26-32.
- [206] Huang Q, Miao Y. Highly active carbon nanotube-supported bimetallic palladium-iron electrocatalysts for formic acid electro-oxidation. *Int J Electrochem Sci*. 2012;7:3399-408.
- [207] Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*. 2010;22:3906-24.
- [208] Szabó T, Berkesi O, Forgó P, Josepovits K, Sanakis Y, Petridis D, et al. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chemistry of materials*. 2006;18:2740-9.
- [209] Dreyer DR, Todd AD, Bielawski CW. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*. 2014;43:5288-301.
- [210] Park S, Lee K-S, Bozoklu G, Cai W, Nguyen ST, Ruoff RS. Graphene oxide papers modified by divalent ions—enhancing mechanical properties via chemical cross-linking. *ACS nano*. 2008;2:572-8.
- [211] Hu W, Peng C, Luo W, Lv M, Li X, Li D, et al. Graphene-based antibacterial paper. *ACS nano*. 2010;4:4317-23.
- [212] Zaaba N, Foo K, Hashim U, Tan S, Liu W-W, Voon C. Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence. *Procedia engineering*. 2017;184:469-77.
- [213] Chen D, Feng H, Li J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*. 2012;112:6027-53.
- [214] Brodie BC. XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1859:249-59.
- [215] Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1899;32:1394-9.
- [216] Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*. 2010;4:4806-14.
- [217] Song J, Wang X, Chang C-T. Preparation and characterization of graphene oxide. *Journal of Nanomaterials*. 2014;2014.
- [218] Hummers Jr WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*. 1958;80:1339
- [219] Khan M, Yousaf AB, Chen M, Wei C, Wu X, Huang N, et al. Mixed-phase Pd–Pt bimetallic alloy on graphene oxide with high activity for electrocatalytic applications. *Journal of Power Sources*. 2015;282:520-8.
- [220] Tao Y, Dandapat A, Chen L, Huang Y, Sasson Y, Lin Z, et al. Pd-on-Au supra-nanostructures decorated graphene oxide: an advanced electrocatalyst for fuel cell application. *Langmuir*. 2016;32:8557-64.
- [221] Neppolian B, Sáez V, González-García J, Grieser F, Gómez R, Ashokkumar M. Sonochemical synthesis of graphene oxide supported Pt–Pd alloy nanocrystals as efficient electrocatalysts for methanol oxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2014;18:3163-71.

- 
- 
- [222] Chen X, Wu G, Chen J, Chen X, Xie Z, Wang X. Synthesis of “clean” and well-dispersive Pd nanoparticles with excellent electrocatalytic property on graphene oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 2011;133:3693-5.
- [223] Xin Y, Liu J-g, Zhou Y, Liu W, Gao J, Xie Y, et al. Preparation and characterization of Pt supported on graphene with enhanced electrocatalytic activity in fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2011;196:1012-8.
- [224] Guha A, Lu W, Zawodzinski Jr TA, Schiraldi DA. Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. *Carbon*. 2007;45:1506-17.
- [225] Donnet J. The chemical reactivity of carbons. *Carbon*. 1968;6:161-76.

---

---

## CAPÍTULO 2

### Electrocatalizadores PdM (M= Fe, Co) Soportados en Carbón para la Oxidación de Ácido Fórmico. Influencia de los Precusores de Fe y Co

#### 2.1 Resumen

En el presente Capítulo, se presenta el artículo titulado *Carbon supported PdM (M = Fe, Co) electrocatalysts for formic acid oxidation. Influence of the Fe and Co precursors*, que es parte esencial del trabajo de investigación de la tesis de Doctorado. Los electrocatalizadores Pd, PdFe y PdCo fueron sintetizados mediante el método químico conocido como impregnación y soportados en carbón Vulcan XC-72R para la evaluación de la ROAF, en medio ácido. Se utilizaron precursores de Fe y Co de nitratos o cloruros como precursores de Fe y Co para estudiar el efecto del contra-ión sobre las propiedades fisicoquímicas y su actividad electrocatalítica para la ROAF. El análisis TEM mostró las NPs de PdM soportadas en carbón Vulcan XC-72R presentaron un tamaño de aproximadamente 2-3 nm. A partir del análisis por medio de XRD, se observaron picos asociados a los planos cristalinos del Pd con una estructura cúbica centrada en las caras (fcc). Además, se obtuvo evidencia de la formación de las aleaciones a base de PdM, particularmente cuando se usaron las sales de nitrato como precursores metálicos. Además, XPS indicó que los nitratos promueven la formación de óxidos metálicos en mayor medida que las sales precursoras de cloruros, principalmente para Pd. El electrocatalizador de PdCo obtenido a partir de la sal de nitratos presentó el rendimiento más alto para la ROAF con una densidad de corriente en estado estacionario de 451 y 313  $\mu\text{Acm}^{-2}$  a 200 y 400 mV respectivamente, que es en ambos casos, es 3 veces mayor que la correspondiente del electrocatalizador comercial de Pd/C sigma-aldrich.

#### 2.2 Introducción

Las DFAFC, han atraído un interés considerable como una alternativa prometedora para la generación limpia de energía debido a su eficiencia y bajas emisiones contaminantes [1]. El uso de AF como combustible presenta ventajas potenciales como: su no toxicidad (inocuidad), estabilidad a temperatura ambiente y baja permeación a través de la membrana Nafion<sup>®</sup> (efecto *crossover* (entrecruzamiento)) [2-5]. También, el AF se puede utilizar en altas concentraciones, hasta 20 M en comparación con el metanol [4, 6, 7]. Además, se ha establecido que el mecanismo de la ROAF posiblemente se realiza a través de una ruta directa o indirecta. El primero implica su oxidación directa a CO<sub>2</sub>,

---

mientras que la deshidratación del AF para formar CO adsorbido y su posterior oxidación en CO<sub>2</sub>, constituye el segundo [8-11].

La velocidad con que se realiza la ROAF puede aumentar con un electrocatalizador, que generalmente consiste en NPs metálicas dispersas en materiales convenientes a base de carbono, con diferentes estructuras, morfologías y tamaños [12]. Estos soportes carbonosos aumentan la superficie activa y, por tanto, mejoran la actividad electroquímica. Además, los nanomateriales soportados en carbono presentan propiedades fisicoquímicas adecuadas, como una gran superficie específica, alta conductividad y estabilidad, que juegan un papel fundamental en la eficiencia global de los electrocatalizadores [13].

Los electrocatalizadores basados en Pt y sus aleaciones han sido ampliamente estudiados para la ROAF, aunque en general los electrodos basados en Pt presentan un buen comportamiento frente a la ROAF, deben considerarse diferentes desventajas, como: su elevado coste y el envenenamiento de su superficie derivado de una importante adsorción de CO como intermediario de reacción, que bloquea la ROAF [14]. Con el fin de mejorar la eficiencia de la ROAF, se han realizado notables esfuerzos para diseñar electrocatalizadores más activos. El Pd ha atraído notable atención debido a su mayor actividad para la ROAF en comparación con el Pt puro [14-18]. Es bien sabido que los electrocatalizadores basados en Pd favorecen las reacciones de oxidación de diversas moléculas orgánicas como: metanol, etanol y ácido fórmico. Esto se debe a que el uso de Pd como electrocatalizador tiene algunas ventajas como: su tolerancia al CO, así como una buena actividad electrocatalítica para la ROAF [19,20].

Sin embargo, la estabilidad del Pd monometálico no es satisfactoria y su rendimiento debe mejorarse en términos de tolerancia al CO. Para abordar estos problemas, se ha propuesto el uso de sistemas nanocatalíticos bimetálicos que agregan un segundo metal de transición, como Fe, Co, Ir, Au, Cu, Sn, Ni o Ag a la estructura del Pd [21-33].

En la literatura se han descrito varios métodos de síntesis de electrocatalizadores, que normalmente implican la reducción de una sal metálica con un agente químico (por ejemplo, H<sub>2</sub>, borohidruro de sodio, etilenglicol, hidrazina) [34 - 36]. Se han utilizado diferentes sales precursoras de metales como cloruros, nitratos y sulfatos entre otras. Sin embargo, no se ha estudiado a fondo el papel del contra-ión de la sal precursora del metal sobre el comportamiento electrocatalítico. El uso de diferentes contra-iones podría resultar en electrocatalizadores con diferentes propiedades fisicoquímicas y, por tanto, la actividad de la ROAF podría modificarse.

Este trabajo trata sobre el efecto de las sales precursoras (P) de Fe y Co, tal como: cloruros (Cl) o nitratos (N) en el comportamiento electroquímico hacia la ROAF de los electrocatalizadores PdM-P/C (M = Fe o Co). Los electrocatalizadores soportados en carbón Vulcan XC-72R fueron sintetizados mediante el método de impregnación utilizando borohidruro de sodio como agente reductor. Como precursores metálicos se utilizaron Fe y Co base cloruro/nitrato. El electrocatalizador de Pd/C también se sintetizó

---

como comparación. Los electrocatalizadores resultantes se caracterizaron mediante diferentes técnicas: XRD, XPS, TEM y EDX. El comportamiento electroquímico se estudió mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a 25 °C.

## 2.3 Metodología experimental

### 2.3.1 Síntesis de los electrocatalizadores

El electrocatalizador de Pd soportado en carbón Vulcan XC-72R se sintetizó utilizando borohidruro de sodio, NaBH<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, 99.9%) como agente reductor y carbón Vulcan XC-72R comercial (Cabot) como soporte. Brevemente, el carbón Vulcan fue dispersado en agua desionizada mediante ultrasonido durante 1.0 h. Posteriormente, se añadió una solución 5 mM de Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, 98%) a la solución que contenía el soporte; se ajustó el pH a 5 con 0.5 M NaOH (Sigma-Aldrich, 99.99%); luego, se añadió lentamente una solución de 26 mM NaBH<sub>4</sub>. El electrocatalizador resultante (denominado Pd/C) se filtró seguido de lavado y secado a 70 °C durante la noche.

Para los electrocatalizadores de PdFe y PdCo, el precursor de Pd fue 5 mM H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> sintetizado como sigue: Se diluyó PdCl<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, 99%) y se llevó a ebullición con 0.25 M ácido clorhídrico, HCl, (Sigma-Aldrich, 36.5%) a reflujo. Posteriormente, 5 mM del precursor Fe o Co base cloruro o nitrato fueron disueltos en agua. Sales de nitratos (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 98%; Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 98%) o cloruros (FeCl<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, 97%; CoCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 98%) se utilizaron como precursores metálicos para obtener los correspondientes electrocatalizadores de PdM-P/C (M = Fe o Co). Finalmente, se añadió la mezcla de ambos precursores metálicos a la dispersión del soporte siguiendo el mismo método de síntesis utilizado para el electrocatalizador Pd/C. Los electrocatalizadores obtenidos a partir de nitratos se denominaron PdM-N/C, mientras que los obtenidos a partir de cloruros se marcaron como PdM-Cl/C. La relación molar de metal en los electrocatalizadores de PdFe y PdCo fue de 1: 1. Se usaron cantidades apropiadas de precursores metálicos para obtener una carga de metal teórica del 20% en peso sobre Vulcan XC-72R.

### 2.3.2 Caracterización fisicoquímica

Los electrocatalizadores base Pd se caracterizaron por EDX, XRD, XPS y TEM para estudiar la composición, estructura, estado de oxidación y tamaño, así como su dispersión sobre el soporte de carbono.

---

Para establecer la composición del electrocatalizador en polvo, se utilizó un equipo SEM Hitachi S-3400N acoplado un detector Röntec XFlash Si (Li) para análisis EDX.

Los patrones de XRD se registraron utilizando un difractómetro Bruker AXS D8 Advance con una configuración  $\theta$ - $\theta$  y radiación Cu  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 0.15406$  nm). Las exploraciones se llevaron a cabo a  $1.0^\circ \text{ min}^{-1}$  para valores de  $2\theta$  de 10 a  $80^\circ$ .

Se obtuvieron micrografías TEM en un microscopio JEOL-2000 FXII equipado con una fuente de  $\text{LaB}_6$  operada a 200 keV. Las muestras fueron dispersadas en etanol y se depositó cuidadosamente una gota de la dispersión resultante sobre una rejilla de cobre. La distribución del tamaño de partícula de los electrocatalizadores sintetizados se obtuvo utilizando el software Digital Micrograph contando más de 200 partículas de diferentes áreas.

Las mediciones de XPS se realizaron en un equipo Escalab 250 Thermo Scientific (presión base  $\sim 2 \times 10^{-9}$  mbar) con un filamento de Al que emite rayos X a 1486.6 eV. Se utilizó el software Advantage 5 para ajustar los perfiles XPS con funciones de forma de línea Gaussian-Lorentzian (GL), calibradas asignando un valor de energía de enlace (BE) de 285 eV a los C1s.

### 2.3.3 Caracterización electroquímica

El comportamiento electroquímico de los electrocatalizadores sintetizados se estudió mediante voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA) en una celda electroquímica convencional de tres electrodos acoplada a un potencióstato-galvanostato  $\mu$ -Autolab Metrohm tipo III serie m3Aut70922. Se usó una barra de carbono vítreo (5.0 mm de diámetro) como sustrato del electrodo de trabajo, junto con una barra de grafito como contraelectrodo y un Ag/AgCl/3.0 M KCl insertado en un capilar Luggin como electrodo de referencia, al que se refieren todos los potenciales citados aquí. Los electrodos de trabajo se prepararon como sigue: primero, la superficie de carbono vítreo se pulió con una suspensión de alúmina de  $0.3 \mu\text{m}$ , seguido de lavado con agua y sonicación. Luego, se depositó una alícuota de 20 mL de cada tinta de electrocatalizador sobre el electrodo de carbono vítreo y posteriormente se secó bajo una corriente de  $\text{N}_2$  (productos de aire INFRA, alta pureza). Las tintas de electrocatalizador se prepararon mezclando 2 mg del correspondiente electrocatalizador con 15 mL de Nafion (5% en peso de base alcohólica, Sigma-Aldrich) y 500 mL de agua ultrapura (Milli-Q<sup>®</sup> 18.2 M $\Omega$  cm). La mezcla se colocó en un baño de ultrasonido durante 40 min para obtener una suspensión homogénea.

Los experimentos electroquímicos fueron a temperatura ambiente y presión atmosférica. El electrodo de trabajo se sumergió en el electrolito de soporte 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Sigma Aldrich, 99.999%) desaireado con  $\text{N}_2$ . Los electrocatalizadores se ciclaron en el intervalo desde -200 a 1000 mV a  $500 \text{ mV s}^{-1}$ , durante 20 ciclos completos para limpiar

---

la superficie. Luego, se registraron 3 voltamperogramas cíclicos (CV) a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  en el mismo intervalo de potencial para activar la superficie. El último voltamperograma se denominó *blanco*.

Los voltamperogramas de adsorción de CO fueron monitoreados para estudiar el comportamiento de los electrocatalizadores hacia la electrooxidación de CO. Para tal fin, se adsorbió CO (producto INFRA, alta pureza) en el electrocatalizador burbujeándolo a través del electrolito de trabajo durante 15 min a  $-170 \text{ mV}$ . Luego, la solución se saturó con  $\text{N}_2$  durante 20 min para eliminar el exceso de CO y se llevó a cabo una voltamperometría cíclica de  $-200$  a  $1000 \text{ mV}$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  durante 3 ciclos. Las áreas superficiales electroquímicamente activas, ASEA, se obtuvieron por la relación entre la carga experimental (obtenida por integración de picos de eliminación de CO) y la densidad de carga correspondiente a la oxidación en una monocapa adsorbida por CO en una superficie policristalina de Pd ( $315 \mu\text{C cm}^{-2}$ ) [23]. Las corrientes faradaicas fueron normalizadas por la respectiva EASA para obtener las densidades de corriente ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) dadas en el texto.

Los voltamperogramas de la ROAF se evaluaron en  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2.0 \text{ M HCOOH}$  (Sigma Aldrich, 95%) ciclando el potencial entre  $-200$  y  $1000 \text{ mV}$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . La evaluación cronoamperométrica de la respuesta de la densidad de corriente en condiciones de estado estacionario ( $j_{ss}$ ) se obtuvo imponiendo potenciales a  $200$  y  $400 \text{ mV}$ , ambos durante  $900 \text{ s}$ .

El desempeño electroquímico de los electrocatalizadores sintetizados fue comparado con el obtenido usando un electrocatalizador comercial de Pd/C (Sigma-Aldrich, 30% en peso de Pd), etiquetado en el texto como Pd<sub>SA</sub>/C.

## 2.4 Resultados y discusión

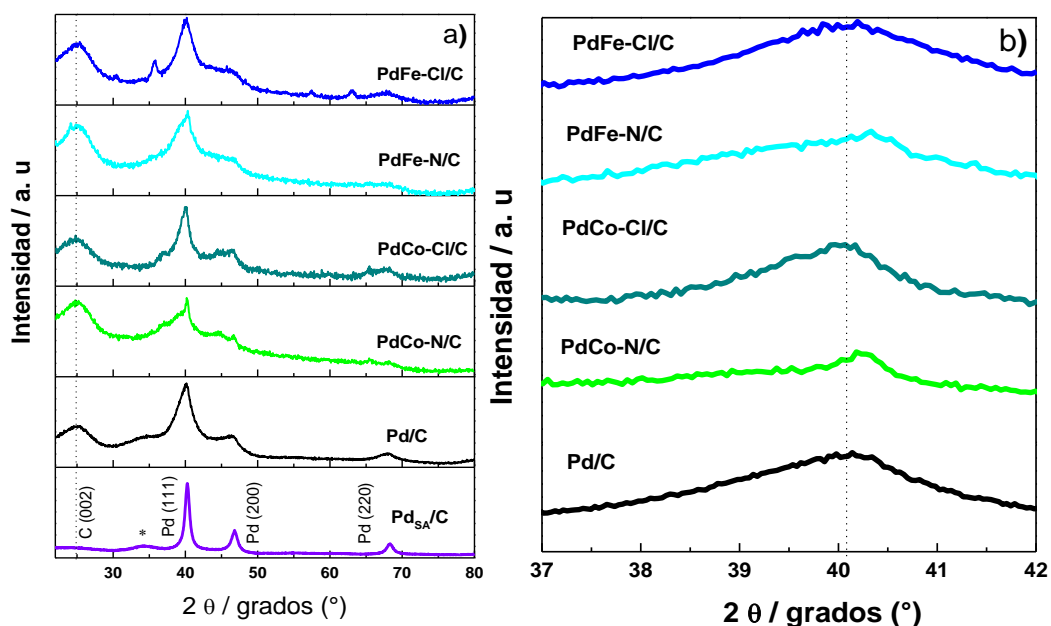
### 2.4.1 Caracterización fisicoquímica

El contenido metálico de los electrocatalizadores base Pd fue estudiado por EDX (Tabla 2.1). Todos los electrocatalizadores fabricados en laboratorio presentaron una carga metálica similar al valor nominal (20% en peso). Además, la relación atómica EDX fue de alrededor de 50:50 para los electrocatalizadores bimetalicos de acuerdo con los valores teóricos.

La Figura 2.1a muestra los difractogramas de Pd<sub>SA</sub>/C y los electrocatalizadores sintetizados. Todos los electrocatalizadores sintetizados mostraron un pico característico en alrededor de  $2\theta = 25^\circ$ , asociado con el plano de difracción de grafito (002) del soporte. Además, sus patrones de difracción exhiben tres picos característicos alrededor de  $2\theta = 40.09^\circ$ ,  $46.63^\circ$  y  $68.08^\circ$ , que se asignan a los planos (111), (200) y (220) de Pd fcc. Comparando la posición de los picos relacionados con Pd del electrocatalizador de Pd/C sintetizado y los electrocatalizadores bimetalicos, se observó un desplazamiento a valores

$2\theta$  más altos para los electrocatalizadores bimetalicos obtenidos a partir de sal de nitrato (ver Tabla 2.1 y Figura 2.1b), el cual puede explicarse mediante la dilatación de la estructura reticular de Pd por la introducción del segundo metal Fe o Co.

Sin embargo, este desplazamiento no es tan evidente para los electrocatalizadores obtenidos a partir de cloruro debido a un menor grado de aleación. Otros autores han obtenido una aleación que han calificado como pobre, después de utilizar métodos de síntesis de electrocatalizadores que implican bajas temperaturas [20, 37-40]. Tratamientos de reducción a altas temperaturas o el control de otras condiciones experimentales (como: pH, concentración, agente reductor, agente estabilizante, método de síntesis) dieron como resultado NPs con un grado de aleación mejorado, así como morfologías de tipo aglomerado y corazón-envolvente [18,41-43]. Finalmente, los electrocatalizadores monometálicos de Pd (Pd/C y Pd<sub>SA</sub>/C) mostraron un pico de difracción alrededor de 34° asociado a la formación de PdO. Los electrocatalizadores PdM-Cl muestran algunos picos de intensidad relativamente baja en los patrones de XRD a  $2\theta = 35.76^\circ$  y  $65.63^\circ$  que pueden ser asociados con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente. Por otro lado, el tamaño de cristal se muestra en la Tabla 2.1, los resultados indican que los electrocatalizadores exhiben un tamaño de entre 3.12 y 3.59 nm para los sistemas PdCo-N/C y PdFe-N/C, respectivamente, mientras que 3.49 y 3.69 nm para PdCo-Cl/C y PdFe-Cl/C, respectivamente, lo que sugiere que la adición de Co hace que la red de Pd se dilate y disminuya el tamaño de cristal con respecto al Pd monometálico (3.6 nm), de la misma manera, la adición de Fe disminuye el tamaño de cristal aunque no es una disminución significativa ya que presentan el mismo orden de magnitud. Sin embargo, esta pequeña contracción reticular de las NPs PdFe y PdCo se atribuye a la adición de átomos de Fe y Co, los cuales presentan diferentes diámetro atómico y electronegatividad provocando un efecto de tensión de la estructura cristalina de Pd favoreciendo la formación de aleación [44].

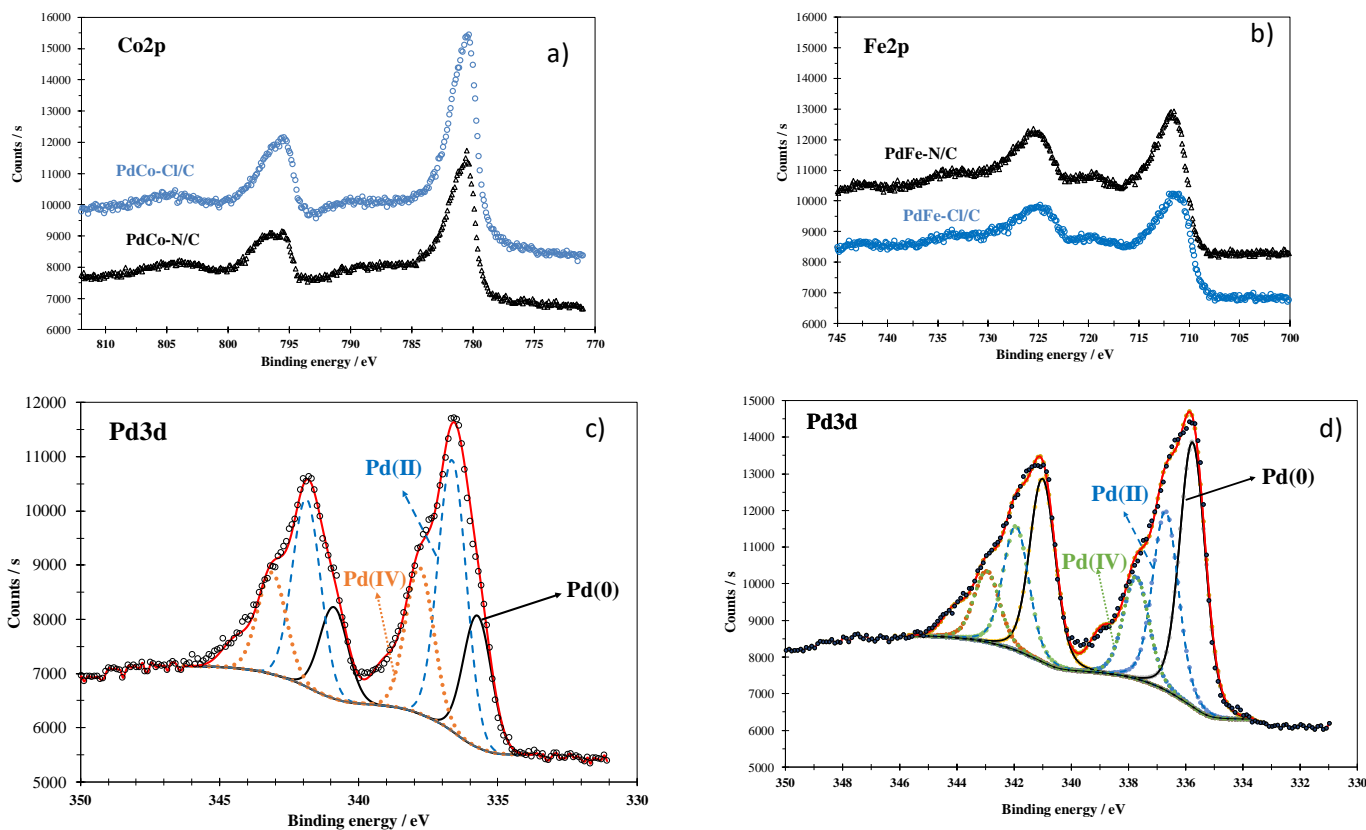


**Fig. 2.1** a) Patrones de XRD de los electrocatalizadores base Pd y b) Acercamiento alrededor de la región  $2\theta$  de Pd (111).

**Tabla 2.1** Características físicas de los electrocatalizadores base Pd: contenido total de metal y proporción obtenida de EDX,  $2\theta$  de Pd(111), tamaño de cristal y partícula obtenido del análisis de XRD y TEM de los electrocatalizadores.

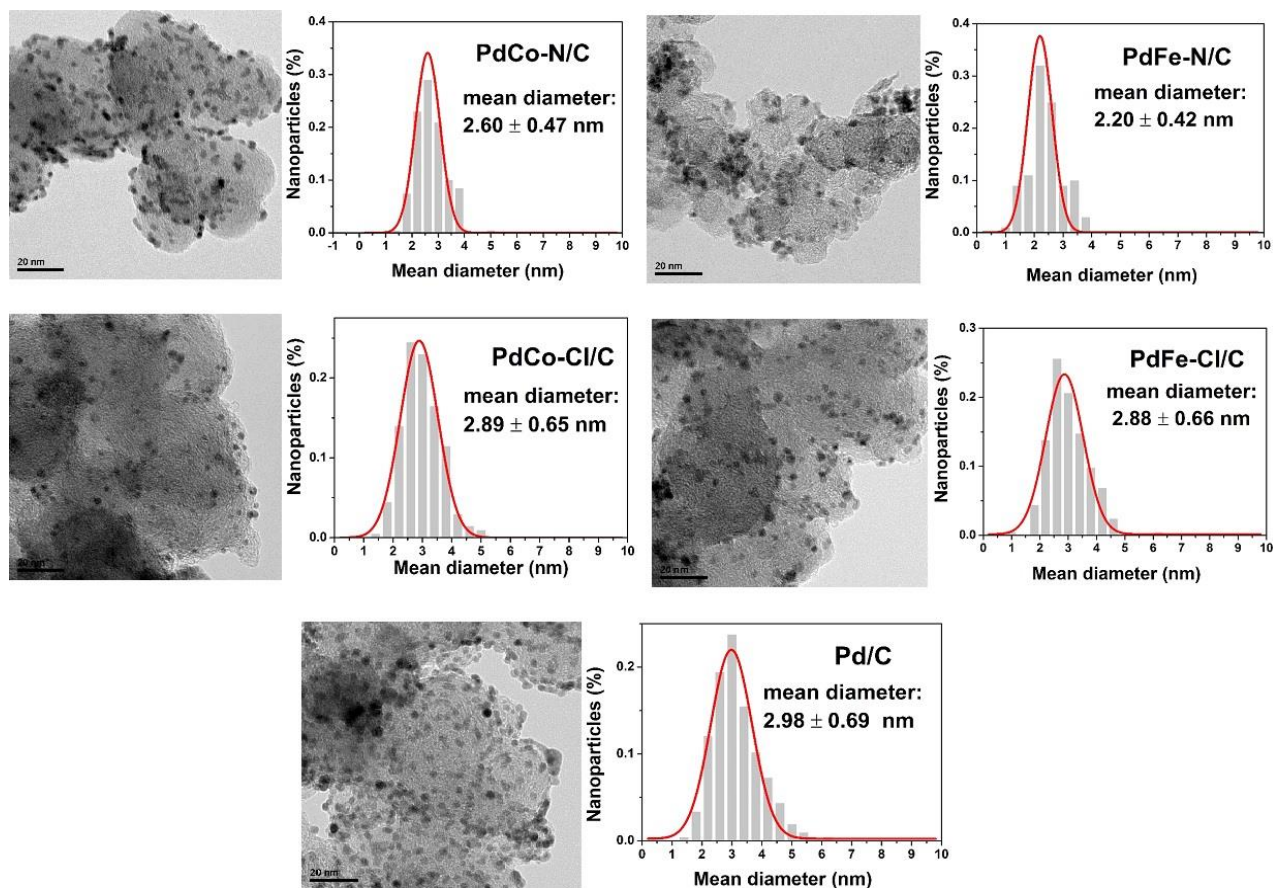
Electrocatalizador	XRD / Pd (111)		TEM	SEM-EDX	
	$2\theta$ (°)	Tamaño de cristal (nm)	Tamaño de partícula (nm)	Contenido metálico Pd:M	
				% wt	% at
<b>Pd/C</b>	40.10	3.60	$2.98 \pm 0.69$	21.00	100
<b>Pd<sub>SA</sub>/C</b>	40.09	7.0	$7.00 \pm 1.19$	29.94	100
<b>PdFe-Cl/C</b>	40.14	3.60	$2.88 \pm 0.66$	18.94	45:55
<b>PdCo-Cl/C</b>	40.12	3.49	$2.89 \pm 0.65$	20.26	43:57
<b>PdFe-N/C</b>	40.23	3.59	$2.20 \pm 0.42$	17.91	45:55
<b>PdCo-N/C</b>	40.33	3.12	$2.60 \pm 0.47$	19.46	54:46

Para complementar la caracterización de los electrocatalizadores, se utilizó la técnica de XPS. La Figura 2.2 presenta los espectros XPS registrados a partir de electrocatalizadores de PdM sintetizados en este trabajo. A partir de estas micrografías, es posible observar que, independientemente de la sal precursora, Co (ver Figura 2.2a) y Fe (ver Figura 2.2b) mayormente aparecen óxidos superficiales. En el caso del Co el componente principal fue  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [45,46] mientras que para el Fe estuvo presente como una mezcla de las especies FeO,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}(\text{II})$  y  $\text{Fe}(\text{III})$ ) [47]. Como puede observarse en la Figura 2c (precursor de cloruro) y 2d (precursor de nitrato), el Pd se formó con Pd(0), PdO (Pd(II)) y  $\text{PdO}_2$  (Pd(IV)). Sin embargo, la relación de metal a óxido fue mayor cuando se usó el precursor de cloruro, este resultado fue el mismo independientemente del segundo metal.



**Figura 2.2** Espectros XPS registrados a partir del electrocatalizador sintetizado de PdM a) Co2p, b) Fe2p, c) Pd3d (para precursores de nitratos) y d) Pd3d (para precursores de cloruros).

La Figura 2.3 muestra las micrográficas TEM y las distribuciones de tamaño de partícula de los electrocatalizadores sintetizados. En general, se obtuvo una buena dispersión de las NPs metálicas sobre el soporte de carbono para todas las muestras. Además, se obtuvieron distribuciones de tamaño de partícula estrechas para todos los electrocatalizadores basados en Pd con un tamaño de partícula medio que variaba de 2 a 3 nm. Estos resultados muestran que las sales de cloruro y nitrato no tuvieron un efecto significativo sobre los tamaños de las NPs obtenidas. De acuerdo con la bibliografía, las NPs con un tamaño promedio de alrededor de 2.2 - 9.0 nm tienen una buena actividad electrocatalítica hacia la ROAF [3,27]. Por tanto, los electrocatalizadores sintetizados parecen ser candidatos prometedores para la ROAF. Finalmente, el electrocatalizador comercial presentó un tamaño promedio de partícula mayor (7.0 nm). El tamaño de partícula medido en el análisis TEM se comparó con el tamaño de cristal obtenido en el análisis de XRD, de acuerdo con los resultados obtenidos en ambos análisis, el tamaño de partícula es cercano al tamaño de cristal, a excepción de PdFe-N/C, el cual podría estar asociado con la morfología irregular y mayor grado de aleación de las NPs formadas, así como a la velocidad en que los átomos metálicos son reducidos en presencia del agente reductor [48].



**Figura 2.3** Micrografías TEM y distribución del tamaño de partícula de los electrocatalizadores base Pd.

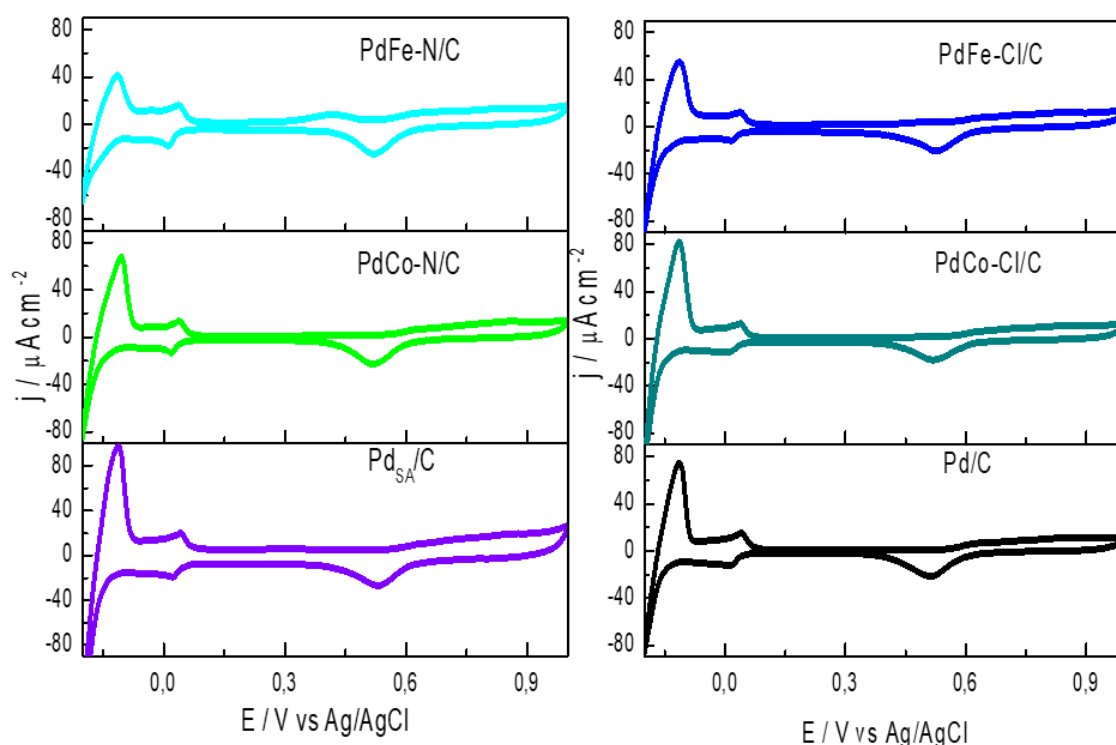
## 2.4.2 Caracterización electroquímica

### 2.4.2.1 Características electroquímicas en el electrolito base

Las características de los electrocatalizadores sintetizados base Pd se evaluaron en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mediante voltamperometría cíclica, ciclando el potencial a partir de -200 a 1000 V a 20 mV s<sup>-1</sup>, y comenzando desde el potencial de circuito abierto (OCP) en la dirección anódica. Los voltamperogramas del blanco obtenidos para todos los electrocatalizadores sintetizados se muestran en la Figura 2.4.

Todos los electrocatalizadores evidenciaron las características típicas de Pd reportadas en la literatura [27, 49]. El barrido de potencial en la dirección negativa muestra adsorción/absorción de hidrógeno, seguido de la reacción de evolución de hidrógeno a potenciales por debajo de -150 mV. Durante el barrido anódico, la desorción de hidrógeno tiene lugar y el óxido de Pd es formado a potenciales superiores a 600 mV, el cual se reduce en el barrido negativo a alrededor de 500 mV. En el intervalo de

potencial de 100 a 200 mV la densidad de corriente permanece constante y está asociada al control eléctrico interfacial (doble capa). Curiosamente, el electrocatalizador de PdFe sintetizado usando nitratos como precursor metálico (PdFe-N/C) presentó otro pico de oxidación de 300 a 500 mV que podría estar asociado con la oxidación del Fe expuesto. Han y Xu [50] sintetizaron NPs de aleación de PdFe, donde el voltamperograma, ver Figura 4a en 50, también mostró un pico de oxidación antes de la formación de óxido de Pd, que correspondía a la oxidación electroquímica de átomos de Fe expuestos de la capa superficial.



**Figura 2.4** Voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores base Pd registrado en 0.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 20 mV s<sup>-1</sup>.

#### 2.4.2.2 Oxidación de CO

La voltamperometría correspondiente a la oxidación de CO permitió evaluar el área de superficie electroactiva (EASA) de electrocatalizadores a base Pd y determinar la tolerancia de la superficie del electrocatalizador al envenenamiento por CO, ver la Figura 2.5.

Durante el barrido anódico (curvas sólidas), la región de adsorción/absorción/desorción de hidrógeno está totalmente bloqueada, confirmando que el CO fue adsorbido en la superficie del electrocatalizador. Dos picos atribuidos a la electrooxidación de CO son observados para todos los electrocatalizadores, con la excepción del electrocatalizador comercial que presentó un pico principal a 723 mV.

---

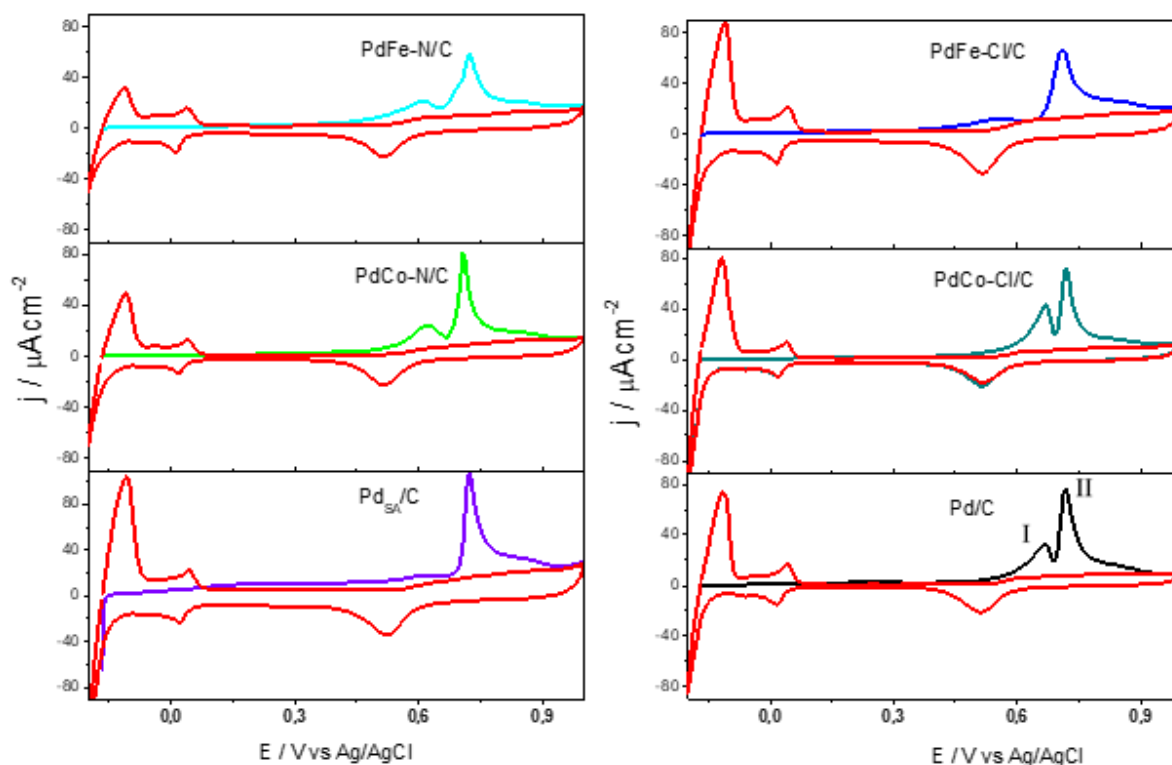
---

La ubicación de los picos depende del electrocatalizador: la primera contribución (pico I) se centra dentro de los 558-673 mV, mientras que la segunda (pico II) se produce a potenciales de 707 a 723 mV. Otros autores ya han informado de perfiles de oxidación de CO bimodal sobre electrocatalizadores de Pd sobre materiales de carbono [48, 51, 52]. Los potenciales de oxidación máximos de ambos picos y el potencial de inicio de la reacción de oxidación del CO se resumen en la Tabla 2.2

Una actividad electrocatalítica diferente hacia la electrooxidación del CO es evidente, la cual se atribuye a las diferencias en el tamaño y la estructura de las NPs metálicas [53]. En este contexto, el electrocatalizador comercial requiere un potencial más positivo para oxidar el CO en comparación con el Pd/C sintetizado. De hecho, la oxidación principal ocurre a 716 mV en el electrocatalizador obtenido por reducción con  $\text{NaBH}_4$ , mientras que en el comercial se requieren 723 mV. Además, la primera contribución de oxidación no aparece en la superficie de  $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{C}$ . Estos resultados indican claramente que el electrocatalizador sintetizado con un tamaño de partícula de alrededor de 2-3 nm muestra una actividad mejorada hacia la oxidación del CO que el electrocatalizador comercial con un tamaño de partícula mayor. Por lo tanto, los tamaños de partículas más grandes llevaron a una menor actividad para la eliminación de CO.

La segunda adición de metal (Fe o Co) favoreció la oxidación del CO ya que el potencial de inicio cambió a potenciales más negativos de 538 mV para Pd/C a 423 - 507 mV para los electrocatalizadores bimetálicos. Por tanto, las superficies bimetálicas parecen favorecer la oxidación del CO. Además, se obtuvo una condición mejorada para la eliminación de CO en el electrocatalizador bimetálico PdCo-N/C en comparación con PdCo-Cl/C. Se obtuvieron tamaños de partículas similares (2-3 nm) para todas las muestras y, por lo tanto, estas diferencias están asociadas con la diferente composición/estructura de los electrocatalizadores. Los precursores de nitratos resultaron en un mayor grado de aleación (de acuerdo con los resultados de XRD), lo que parece favorecer la actividad electrocatalítica hacia la oxidación de CO en el caso del electrocatalizador de PdCo. Es interesante notar que, el electrocatalizador de PdCo-N/C exhibió el potencial más bajo para el pico de oxidación principal (pico II) con una densidad de corriente máxima ( $85.25 \mu\text{Acm}^{-2}$ ) a 707 mV. El pico I apareció también a potenciales bajos (620 mV).

Finalmente, es importante notar que posterior a la oxidación del CO, el comportamiento electroquímico es similar a los blancos reportados anteriormente en la Figura 2.4, lo que evidencia que el CO fue removido completamente del electrocatalizador base.



**Figura 2.5** Voltamperogramas de oxidación de CO registrado con los electrocatalizadores base Pd en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una velocidad de barrido de 20 mV<sup>-1</sup>.

**Tabla 2.2** Potenciales de oxidación de CO de los voltamperogramas cíclicos mostrados en la Figura 5 y EASA a partir de la oxidación de CO para los diferentes electrocatalizadores.

Electrocatalizador	Potencial de inicio del CO (mV)	Potencial de oxidación del CO		ASEA (cm <sup>2</sup> )
		Pico I (mV)	Pico II (mV)	
Pd/C	538	673	716	43.39
Pd <sub>SA</sub> /C	551	---	723	13.16
PdFe-C/C	423	558	711	9.43
PdCo-C/C	507	664	717	17.06
PdFe-N/C	437	610	722	9.94
PdCo-N/C	488	620	707	18.41

---

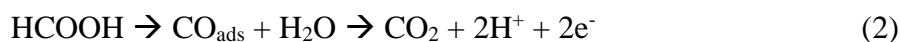
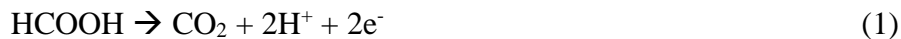
### 2.4.2.3 Reacción de oxidación de ácido fórmico

El comportamiento de los electrocatalizadores hacia la ROAF se estudió en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2.0 M AF ciclando el potencial desde -200 a 1000 mV. La Figura 2.6 muestra los resultados de todos los electrocatalizadores.

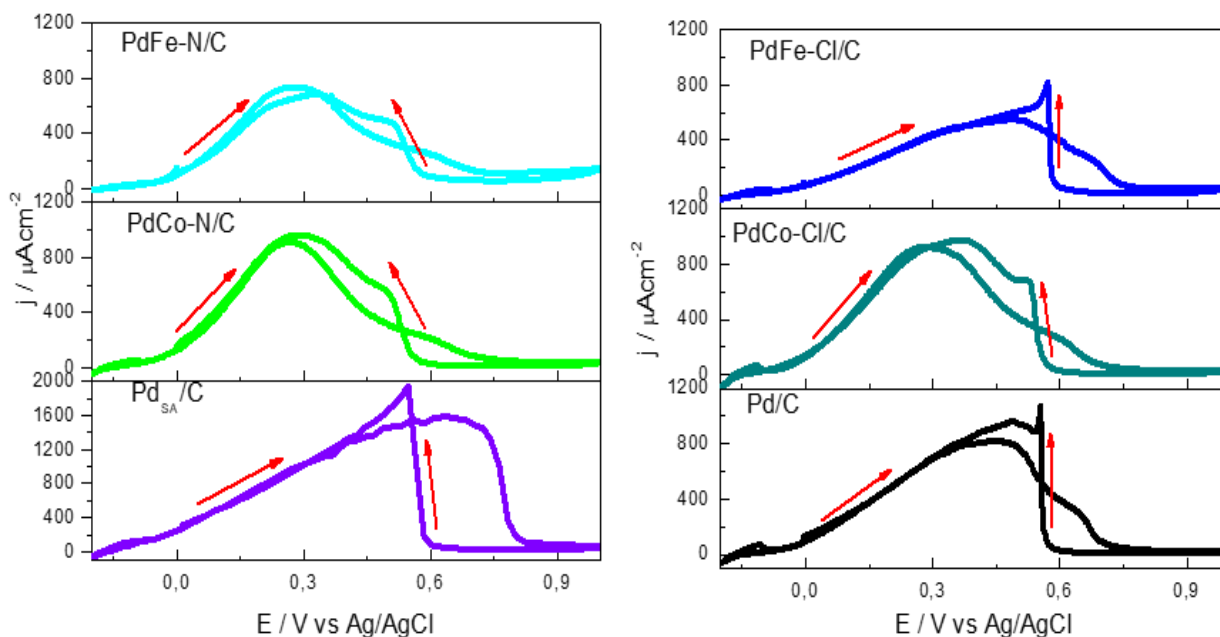
Todos los electrocatalizadores base Pd muestran características similares: durante el barrido de potencial positivo, es evidente un aumento en la densidad de corriente faradaica iniciando en 270 mV, la cual exhibe un pico anódico con su máximo dependiente del electrocatalizador (en el intervalo de potencial de 270-638 mV), posterior al máximo del pico, una disminución de densidad de corriente se observa la cual es asociada a que en ese intervalo de potencial se forman óxidos de Pd que inhiben la ROAF. Una inspección de los voltamperogramas de la ROAF evidencia que los electrocatalizadores bimetálicos presentan los máximos a potenciales alrededor de 200-300 mV durante el barrido de potencial positivo, con la excepción de PdFe-Cl/C con la oxidación principal (488 mV) a potenciales similares a los electrocatalizadores monometálicos de Pd (448 a Pd/C y 638 mV en el electrodo comercial). En el barrido catódico, una vez que tiene lugar la reducción del óxido de Pd, el AF se vuelve a oxidar mostrando densidades de corriente incluso más altas que las desarrolladas durante la excursión anódica, el cual es explicado por una alta tolerancia al envenenamiento de electrocatalizador [52,54]. La Tabla 2.3 muestra el potencial de oxidación principal ( $E_p$ ) y la densidad de corriente máxima ( $j_p$ ) del barrido de ida de los voltamperogramas cíclicos experimentales observados en la Figura 2.6.

Pd<sub>SA</sub>/C mostró el mayor valor de densidad de corriente, pero el pico principal de la ROAF durante la excursión anódica apareció en potenciales más positivos. De hecho, la posición del pico anódico desarrollado durante el barrido directo de los electrocatalizadores base Pd sigue esta secuencia: Pd<sub>SA</sub>/C (638 mV) > PdFe-Cl/C (488 mV) > Pd/C (448 mV) > PdCo-Cl/C (287 mV) > PdFe-N/C (273 mV) > PdCo-N/C (270 mV). Por tanto, la segunda adición de metal en general resultó una condición más electrocatalítica hacia la ROAF para todos los electrocatalizadores, con la excepción de PdFe-Cl/C. Los resultados obtenidos mostraron que el efecto del contra-ion de la sal precursora de Co, donde se emplearon nitratos y cloruros como sales precursoras, permitieron aumentar las densidades de corriente asociadas a la ROAF, lo que sugiere que la adición de Co mejora el desempeño del electrocatalizador en comparación con el Pd monometálico. En el caso de la adición de Fe, este no supera la densidad de corriente con respecto al Pd monometálico, sin embargo, su actividad electrocatalítica es  $81 \text{ mAcm}^{-2}$  menor al Pd monometálico. Este electrocatalizador presentó un comportamiento similar al electrocatalizador monometálico sintetizado (Pd/C). En otras palabras, los electrodos bimetálicos mostraron la mayor densidad de corriente hacia la ROAF en el intervalo de potencial de 200 a 300 mV, mientras que los electrocatalizadores de Pd puro y PdFe-Cl/C presentaron una mayor eficiencia a potenciales alrededor de 400-600 mV.

Es importante mencionar que durante la ROAF, suelen estar implicadas las llamadas vías duales, que son la deshidrogenación y la deshidratación, como se representa por las reacciones (1) y (2), respectivamente [55, 56]:



Aunque la deshidrogenación es la vía principal en el electrocatalizador de Pd, estudios recientes revelan que el  $\text{CO}_{\text{ads}}$  todavía puede acumularse en la superficie del Pd, lo que conlleva a la degradación del rendimiento electrocatalítico con el tiempo en condiciones de DFAFC [57]. Por lo tanto, de acuerdo con el hecho de que el electrocatalizador de PdCo-N/C mostró una alta actividad electrocatalítica hacia la electrooxidación de CO, se esperaba un buen comportamiento también durante la ROAF.



**Figura 2.6** Voltamperogramas cíclicos registrados durante la ROAF con los electrocatalizadores base Pd en 2.0 M HCOOH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>. En todos los casos el potencial de barrido inició en -200 mV en la dirección positiva.

**Tabla 2.3** Potenciales y densidad de corriente de los picos voltamperométricos de las VCs mostradas en la Figura 2.6.

Electrocatalizadores	$E_p$ / (mV)	$j_p$ / ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
<b>Pd/C</b>	448	819
<b>Pd<sub>SA</sub>/C</b>	638	1573
<b>PdFe-C/C</b>	488	550
<b>PdCo-C/C</b>	287	915
<b>PdFe-N/C</b>	273	738
<b>PdCo-N/C</b>	270	908

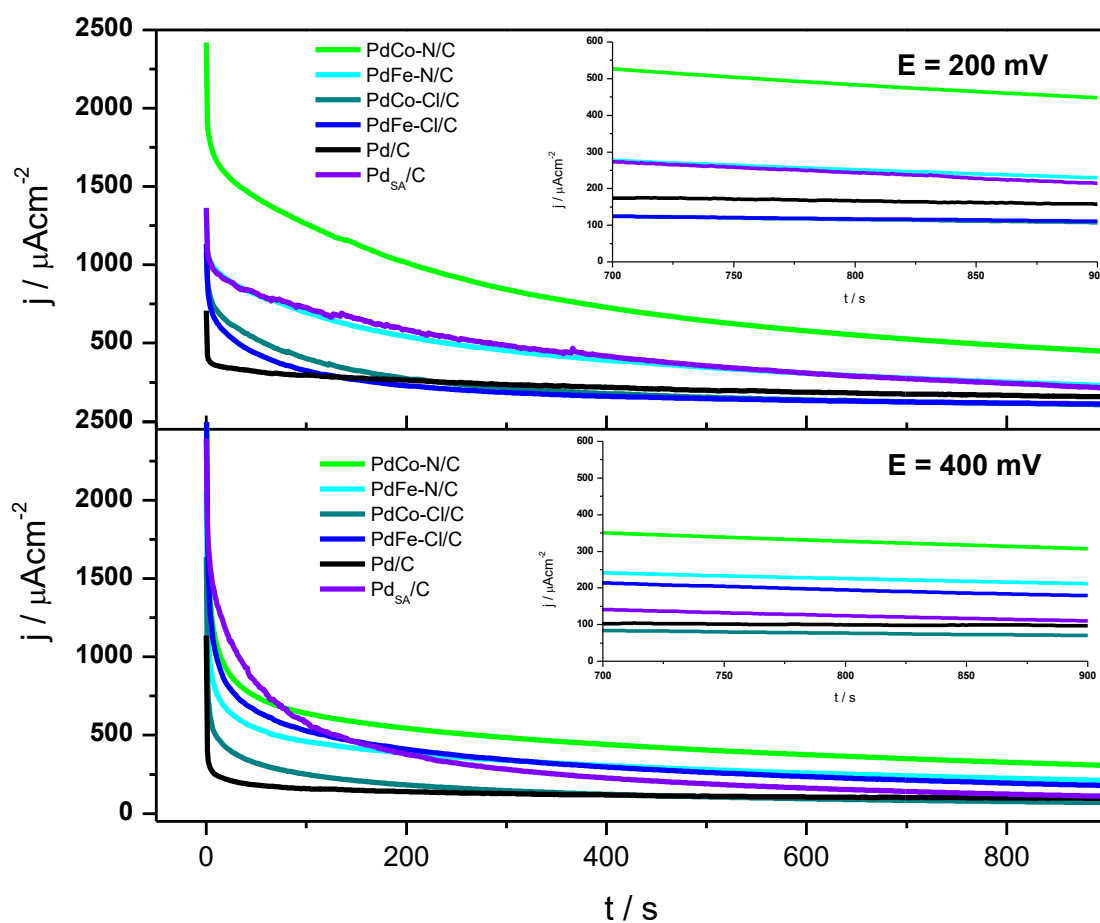
La densidad de corriente anódica en estado estacionario ( $j_{ss}$ ) se registró mediante la técnica de cronoamperometría a 200 y 400 mV durante 900 s. Las gráficas  $j-t$  para todos los electrocatalizadores se muestran en la Figura 2.7, mientras que la Tabla 2.4 informa las densidades de corriente anódica en estado estacionario de los electrocatalizadores evaluados durante 900 s a ambos potenciales. La respuesta de la actividad catalítica de los electrocatalizadores muestra que a medida que el tiempo transcurre la densidad de corriente disminuye, ya que los electrocatalizadores sufren envenenamiento debido a las especies intermediarias que se generan durante la ROAF, posterior a la disminución de densidad de corriente los electrocatalizadores alcanzan un estado estacionario [52,54]. La  $j_{ss}$  a 200 mV siguió esta secuencia: PdCo-N/C > PdFe-N/C > Pd<sub>SA</sub>/C > Pd/C > PdFe-Cl/C > PdCo-Cl/C, mientras que la  $j_{ss}$  a 400 mV siguió esta secuencia: PdCo-N/C > PdFe-N/C > PdFe-Cl/C > Pd<sub>SA</sub>/C > Pd/C > PdCo-Cl/C.

**Tabla 2.4** Densidad de corriente en estado estacionario, a 200 y 400 mV por 900 s en 2.0 M HCOOH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Electrocatalizador	$j_{ss}$	$j_{ss}$
	a 200 mV / ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	a 400 mV / ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
<b>Pd/C</b>	157.3	96.9
<b>Pd<sub>SA</sub>/C</b>	214.3	110.2
<b>PdFe-Cl/C</b>	110.9	178.9
<b>PdCo-Cl/C</b>	107.72	70.36
<b>PdFe-N/C</b>	229.3	211.7
<b>PdCo-N/C</b>	451.1	313.1

Los resultados mostraron que, el PdCo-N/C exhibió la mayor densidad de corriente en ambos potenciales, alrededor de dos y tres veces más grande que los electrocatalizadores monometálicos (Pd/C y Pd<sub>SA</sub>/C).

En cuanto al efecto del precursor del metal Fe/Co, los electrocatalizadores bimetálicos obtenidos a partir de nitratos (PdCo-N/ y PdFe-N/C) mostraron mayor actividad hacia ROAF en comparación con sus análogos (PdCo-Cl/C y PdFe-Cl/C, respectivamente). Además, PdCo-N/C mostró una mejor actividad electrocatalítica que PdFe-N/C probablemente debido a un mayor grado de aleación entre Pd y Co, así como la influencia del Co en la red cristalina del Pd.



**Figura 2.7** Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente registrados durante la ROAF, en 2.0 M HCOOH y 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizando los electrocatalizadores sintetizados para dos diferentes potenciales aplicados indicados en las Figuras. Los recuadros muestran un acercamiento de la densidad de corriente en los tiempos más largos.

---

---

En un trabajo previo [58], los resultados experimentales obtenidos fueron enfocados en el efecto que causa la adición de metales de transición como Fe o Co en la red de Pd cuando se usan precursores con contra-iones de cloruros y su comportamiento electrocatalítico frente a la ROAF en medio ácido, concluyendo que la adición de Co y Fe a los sistemas basados en Pd mejora la actividad catalítica frente a la ROAF, así como a la oxidación de CO. De hecho, los electrocatalizadores bimetálicos PdCo/Cl y PdFe/Cl presentan un menor sobrepotencial hacia la ROAF y CO, en comparación con los electrocatalizadores monometálicos (Pd/C y Pd<sub>SA</sub>/C). Además, los estudios de CA mostraron que el electrocatalizador PdCo/Cl registra una mayor densidad de corriente de ROAF que su análogo sintetizado a partir de Fe.

## 2.5 Conclusiones

En este trabajo se estudió el efecto de la sal precursora del metal Fe o Co (nitratos o cloruros) sobre las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica para la oxidación del CO y ROAF de los electrocatalizadores Pd-M/C (M = Fe o Co). Los electrocatalizadores se obtuvieron por impregnación y reducción con borohidruro de sodio utilizando hierro o cobalto con precursores metálicos cloruros o nitratos. Los resultados se compararon con un electrocatalizador sintetizado monometálico de Pd/C obtenido por la misma metodología.

Los patrones XRD evidenciaron que el Pd se depositó sobre el material de carbono con una estructura fcc. En el caso de los electrocatalizadores bimetálicos, el uso de nitratos y cloruros permitió obtener aleaciones de PdM. Sin embargo, los precursores de Fe o Co a partir de nitratos mostraron un mayor grado de aleación con Pd, en comparación con los electrocatalizadores PdM-Cl/C. Los resultados de XPS demostraron que los nitratos favorecieron la formación de óxido metálico. Además, se observó mediante TEM una alta dispersión de NPs metálicas con un tamaño medio de 2-3 nm para todos los electrocatalizadores.

Los voltamperogramas de oxidación de CO mostraron que la adición del segundo metal (Fe o Co) resultó una condición mejorada para la eliminación de CO. Con respecto a la actividad de los electrocatalizadores hacia ROAF, PdCo-N/C y PdFe-N/C exhibieron las densidades de corriente anódica en estado estacionario más altas, lo que implica que son candidatos para la ROAF en comparación con el electrocatalizador monometálico sintetizado por el mismo método y el electrocatalizador comercial.

---

## Referencias

- [1] Rice C, Ha S, Masel R, Waszczuk P, Wieckowski A, Barnard T. Direct formic acid fuel cells. *J Power Sources* 2002;111:83-9.
- [2] Yu X, Pickup PG. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *J Power Sources* 2008;182:124-32.
- [3] Zhu Y, Kang Y, Zou Z, Zhou Q, Zheng J, Xia B, et al. A facile preparation of carbon-supported Pd nanoparticles for electrocatalytic oxidation of formic acid. *Electrochem Commun* 2008;10:802-5.
- [4] Aslam N, Masdar M, Kamarudin S, Daud W. Overview on direct formic acid fuel cells (DFAFCs) as an energy sources. *APCBEE Procedia*. 2012;3:33-9.
- [5] Ong B, Kamarudin S, Basri S. Direct liquid fuel cells: A review. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:10142-57.
- [6] Rice C, Ha S, Masel R, Wieckowski A. Catalysts for direct formic acid fuel cells. *J Power Sources* 2003;115:229-35.
- [7] Rhee Y-W, Ha SY, Masel RI. Crossover of formic acid through Nafion® membranes. *J Power Sources* 2003;117:35-8.
- [8] Cuesta A, Cabello G, Osawa M, Gutiérrez C. Mechanism of the Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Metals. *ACS Catal* 2012;2:728-38.
- [9] Jiang K, Zhang H-X, Zou S, Cai W-B. Electrocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces: from fundamental mechanisms to fuel cell applications. *Phys Chem Chem Phys* 2014;16:20360-76.
- [10] Jeon H, Jeong B, Joo J, Lee J. Electrocatalytic oxidation of formic acid: closing the gap between fundamental study and technical applications. *Electrocatalysis* 2015;6:20-32.
- [11] Cai W, Li J, Jiang Y, Liu C, Ma L, Xing W. Formic acid electro-catalytic oxidation at high temperature in supporting electrolyte free system: Mechanism study and catalyst stability. *J Electroanal Chem* 2016;761:68-73.
- [12] Uhm S, Kwon Y, Chung ST, Lee J. Highly effective anode structure in a direct formic acid fuel cell. *Electrochimica Acta* 2008;53:5162-8.
- [13] Carmo M, Paganin V, Rosolen J, Gonzalez E. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes. *J Power Sources* 2005;142:169-76.
- [14] Zhang X-G, Arikawa T, Murakami Y, Yahikozawa K, Takasu Y. Electrocatalytic oxidation of formic acid on ultrafine palladium particles supported on a glassy carbon. *Electrochimica Acta* 1995;40:1889-97.
- [15] Zhou WP, Lewera A, Larsen R, Masel RI, Bagus PS, Wieckowski A. Size effects in electronic and catalytic properties of unsupported palladium nanoparticles in electrooxidation of formic acid. *J Phys Chem B* 2006;110:13393-8.
- [16] Ge J, Xing W, Xue X, Liu C, Lu T, Liao J. Controllable synthesis of Pd nanocatalysts for direct formic acid fuel cell (DFAFC) application: from Pd hollow nanospheres to Pd nanoparticles. *J Phys Chem C* 2007;111:17305-10.
- [17] Li H, Sun G, Jiang Q, Zhu M, Sun S, Xin Q. Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation. *Electrochem Commun* 2007;9:1410-5.
- [18] Montes de Oca MaG, Plana D, Celorrio V, Lazaro MJ, Fermín DJ. Electrocatalytic properties of strained Pd nanoshells at Au nanostructures: CO and HCOOH oxidation. *J Phys Chem C* 2011;116:692-9.

- 
- [19] Moraes L, Matos B, Radtke C, Santiago E, Fonseca F, Amico S, et al. Synthesis and performance of palladium-based electrocatalysts in alkaline direct ethanol fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:6457-68.
- [20] Rivera Gavidia LM, Sebastián D, Pastor E, Aricò AS, Baglio V. Carbon-supported Pd and PdFe alloy catalysts for direct methanol fuel cell cathodes. *Materials* 2017;10:580.
- [21] Wang X, Xia Y. Electrocatalytic performance of PdCo–C catalyst for formic acid oxidation. *Electrochem Commun* 2008;10:1644-6.
- [22] Morales-Acosta D, Ledesma-Garcia J, Godinez LA, Rodríguez HG, Álvarez-Contreras L, Arriaga LG. Development of Pd and Pd–Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *J Power Sources* 2010;195:461-5.
- [23] Celorrio V, de Oca MM, Plana D, Moliner R, Fermin D, Lazaro M. Electrochemical performance of Pd and Au–Pd core–shell nanoparticles on surface tailored carbon black as catalyst support. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:7152-60.
- [24] Celorrio V, Montes de Oca M, Plana D, Moliner R, Lázaro M, Fermín D. Effect of carbon supports on electrocatalytic reactivity of Au–Pd core–shell nanoparticles. *J Phys Chem C* 2012;116:6275-82.
- [25] Mazumder V, Chi M, Mankin MN, Liu Y, Metin Ö, Sun D, et al. A Facile Synthesis of MPd (M = Co, Cu) Nanoparticles and Their Catalysis for Formic Acid Oxidation. *Nano Lett* 2012;12:1102-6.
- [26] Ji Y, Zhao R, Zhang G, Chen Y, Tang Y, Lu T. Room-temperature synthesis and electrocatalysis of carbon nanotubes supported palladium–iron alloy nanoparticles. *Electrochimica Acta* 2013;111:898-902.
- [27] Liao M, Hu Q, Zheng J, Li Y, Zhou H, Zhong C-J, et al. Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta* 2013;111:504-9.
- [28] Zhang L, Wan L, Ma Y, Chen Y, Zhou Y, Tang Y, et al. Crystalline palladium–cobalt alloy nanoassemblies with enhanced activity and stability for the formic acid oxidation reaction. *App Catal B Environ* 2013;138-139:229-35.
- [29] Al-Akraa I, M. Mohammad A, S. El-Deab M, El Anadouli B. Advances in Direct Formic Acid Fuel Cells: Fabrication of Efficient Ir/Pd Nanocatalysts for Formic Acid Electro-Oxidation *Int J Electrochem Sci* 2015;10:3282-90.
- [30] Mao H, Huang T, Yu A. Electrochemical surface modification on CuPdAu/C with extraordinary behavior toward formic acid/formate oxidation *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:13190-96.
- [31] Vafaei M, Rezaei M, Tabaian SH, Mahboubi F, Haghshenas DF. Facile synthesis of a highly active Pd/Co bimetallic nanocatalyst on carbon fiber cloth via a two-step electrodeposition for formic acid electrooxidation. *J Solid State Electrochem* 2015;19:289-98.
- [32] Zhou Y, Du C, Han G, Gao Y, Yin G. Ultra-low Pt decorated PdFe alloy nanoparticles for formic acid electro-oxidation. *Electrochimica Acta* 2016;217:203-9.
- [33] Pires F, Villullas H. Pd-based catalysts: Influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:17052-9.
- [34] Aricò AS, Stassi A, D'Urso C, Sebastián D, Baglio V. Synthesis of Pd<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>@ Pt/C Core-Shell Catalysts for Methanol-Tolerant Cathodes of Direct Methanol Fuel Cells. *Chem A Eur J* 2014;20:10679-84.
- [35] Matin MA, Jang J-H, Kwon Y-U. PdM nanoparticles (M= Ni, Co, Fe, Mn) with high activity and stability in formic acid oxidation synthesized by sonochemical reactions. *J Power Sources* 2014;262:356-63.

- 
- [36] Ma Y, Li T, Chen H, Chen X, Deng S, Xu L, et al. A general strategy to the synthesis of carbon-supported PdM (M= Co, Fe and Ni) nanodendrites as high-performance electrocatalysts for formic acid oxidation. *J Energy Chem* 2017;26:1238-44.
- [37] Calderón J, Nieto-Monge M, Pérez-Rodríguez S, Pardo J, Moliner R, Lázaro M. Palladium–nickel catalysts supported on different chemically-treated carbon blacks for methanol oxidation in alkaline media. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:19556-69.
- [38] Calderón J, Celorrio V, Nieto-Monge M, Fermín D, Pardo J, Moliner R, et al. Palladium–nickel materials as cathode electrocatalysts for alkaline fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:22538-46.
- [39] Zhang Z, Xin L, Sun K, Li W. Pd–Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:12686-97.
- [40] Vecchio CL, Sebastián D, Alegre C, Aricò AS, Baglio V. Carbon-supported Pd and Pd-Co cathode catalysts for direct methanol fuel cells (DMFCs) operating with high methanol concentration. *J Electroanal Chem* 2018;808:464-73.
- [41] Chen A, Ostrom C. Palladium-based nanomaterials: synthesis and electrochemical applications. *Chem Rev* 2015;115:11999-2044.
- [42] Sun D, Si L, Fu G, Liu C, Sun D, Chen Y, et al. Nanobranched porous palladium–tin intermetallics: One-step synthesis and their superior electrocatalysis towards formic acid oxidation. *J Power Sources* 2015;280:141-6.
- [43] Yan H, Bai Z, Chao S, Cui Q, Niu L, Yang L, et al. Effects of additives on palladium nanocrystals supported on multiwalled carbon nanotubes and their electrocatalytic properties toward formic acid oxidation. *Ionics* 2014;20:259-68.
- [44] Feng A, Bai J, Shao W, Hong W, Tian Z-q, Xiao Z. Surfactant-free Pd–Fe nanoparticles supported on reduced graphene oxide as nanocatalyst for formic acid oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42:15196-202.
- [45] Petitto SC, Marsh EM, Carson GA, Langell MA. Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO (1 0 0), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1 1 0) and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1 1 1) with oxygen and water. *J Mol Catal A-Chem* 2008;281:49-58.
- [46] Faisal F, Stumm C, Bertram M, Waidhas F, Lykhach Y, Cherevko S, et al. Electrifying model catalysts for understanding electrocatalytic reactions in liquid electrolytes. *Nat Mater* 2018:1.
- [47] Gavidia LMR, García G, Anaya D, Querejeta A, Alcaide F, Pastor E. Carbon-supported Pt-free catalysts with high specificity and activity toward the oxygen reduction reaction in acidic medium. *App Catal B Environ* 2016;184:12-9.
- [48] Qin, Y. H., Jiang, Y., Niu, D. F., Zhang, X. S., Zhou, X. G., Niu, L., & Yuan, W. K. Carbon nanofiber supported bimetallic PdAu nanoparticles for formic acid electrooxidation. *Journal of Power Sources*. 2012;215:130-134.
- [49] He N, Qin C, Wang R, Ma S, Wang Y, Qi T. Electro-catalysis of carbon black or titanium sub-oxide supported Pd–Gd towards formic acid electro-oxidation. *RSC Adv* 2016;6:68989-96.
- [50] Han B, Xu C. Nanoporous PdFe alloy as highly active and durable electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:18247-55.
- [51] Pérez-Rodríguez S, Rillo N, Lázaro M, Pastor E. Pd catalysts supported onto nanostructured carbon materials for CO<sub>2</sub> valorization by electrochemical reduction. *App Catal B Environ* 2015;163:83-95.
- [52] Miyake H, Okada T, Samjeské G, Osawa M. Formic acid electrooxidation on Pd in acidic solutions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys* 2008;10:3662-9.

- 
- 
- [53] Hoshi N, Kida K, Nakamura M, Nakada M, Osada K. Structural effects of electrochemical oxidation of formic acid on single crystal electrodes of palladium. *J Phys Chem B* 2006;110:12480-4.
- [54] Tang Y, Edelmann RE, Zou S. Length tunable penta-twinned palladium nanorods: seedless synthesis and electrooxidation of formic acid. *Nanoscale* 2014;6:5630-3.
- [55] Grozovski V, Climent V, Herrero E, Feliu JM. Intrinsic activity and poisoning rate for HCOOH oxidation on platinum stepped surfaces. *Phys Chem Chem Phys* 2010;12:8822-31.
- [56] Zhang J, Chen M, Li H, Li Y, Ye J, Cao Z, et al. Stable palladium hydride as a superior anode electrocatalyst for direct formic acid fuel cells. *Nano Energy* 2018;44:127-34.
- [57] Zhang LY, Zhao ZL, Li CM. Formic acid-reduced ultrasmall Pd nanocrystals on graphene to provide superior electrocatalytic activity and stability toward formic acid oxidation. *Nano Energy* 2015;11:71-7.
- [58] Juárez-Marmolejo L., Pérez-Rodríguez S., Montes de Oca-Yemha M- G., Palomar-Pardavé M. E., Romero-Romo M. A., Ezeta-Mejía A., Martínz-Huerta M. V., Lázaro-Elorri M. J. Bimetallic PdCo and PdFe electrocatalysts for the electrochemical oxidation of formica acid, *Boletín del Grupo Español del Carbón*, (2019) 8-12.

---

---

## CAPÍTULO 3

# Electrocatalizadores Pd y PdFe Sintetizados por el Método Químico y Soportados en Diferentes Materiales Carbonosos para su Aplicación en la Reacción de Oxidación de Ácido Fórmico (ROAF)

### 3.1 Resumen

En el presente capítulo se sintetizaron NPs de Pd y PdFe que fueron soportadas en diferentes materiales de carbono como: nanofibras de carbono (NFC), nanotubos de carbono (NTC) y óxido de grafeno comercial (OG, Sigma-Aldrich). El método de síntesis empleado fue impregnación usando borohidruro de sodio como agente reductor. Los soportes carbonosos de NFC y NTC fueron sometidos a un tratamiento ácido con la finalidad de funcionalizar el material y eliminar trazas metálicas contenidas en el soporte, por lo que los soportes funcionalizados fueron nombrados NFCox y NTCox. Los electrocatalizadores Pd y PdFe sintetizados fueron caracterizados por técnicas fisicoquímicas como: XRD, SEM-EDX, TEM, RAMAN y XPS para conocer propiedades como morfología, tamaño de cristal y partícula, composición y estados de oxidación. Adicional, la evaluación de la ROAF en medio ácido con los electrocatalizadores sintetizados se llevó a cabo con técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Los resultados mostraron que el tamaño promedio de partículas fue de 3.8 a 4.2 nm para los sistemas bimetalicos y 3.2 a 3.8 nm para los sistemas bimetalicos, lo que indica que la adición de Fe disminuye el tamaño de partícula. Por otro lado, la funcionalización de las NFC permitió que el electrocatalizador de Pd mejorará su desempeño con respecto al soporte sin funcionalizar, la mayor actividad catalítica frente a la ROAF la exhibió Pd-NFCox con  $5.53 \text{ mAcm}^{-2}$ , mientras que el electrocatalizador que menor desempeño mostró fue Pd<sub>SA</sub>-C seguido de PdFe-OG con 0.74 y  $0.95 \text{ mAcm}^{-2}$ , respectivamente. Además, la relación de la corriente de pico de ida/regreso de los voltamperogramas experimentales de la ROAF mostró que los electrocatalizadores sintetizados son tolerantes al envenenamiento.

### 3.2 Introducción

Los materiales de carbono y su uso como soporte de NPs metálicas han sido estudiados con un gran interés, debido a que éstos materiales poseen propiedades fisicoquímicas que los hace buenos candidatos para mejorar el desempeño de los electrocatalizadores en las diferentes reacciones electroquímicas. Diversos tipos de materiales de carbón han sido usados para preparar electrocatalizadores metálicos. De la

---

serie de materiales de carbono que se han estudiado en los últimos años se encuentran las nanofibras de carbono (NFC), nanotubos de carbono (NTC), grafeno, óxido de grafeno (OG), carbón Vulcan XC-72R, negro *ketjen*, carbón activado, fullerenos entre otros; sin embargo; NFC, NTC y OG han generado mayor atracción puesto que poseen una superficie específica y porosidad, las cuales permiten mejorar la interacción del metal-soporte. Además, permiten obtener una buena dispersión de las NPs metálicas lo que favorece la actividad catalítica [1]. Un aspecto importante a considerar en el aumento de la actividad catalítica hacia la ROAF es el soporte carbonoso, estos materiales tienen la ventaja de ser estables tanto en medio ácido como básico. De la serie de materiales de carbono que se han estudiado en los últimos años se encuentran las nanofibras de carbono (NFC), nanotubos de Carbono (NTC) y óxido de grafeno (OG) ya que han generado interés pues poseen una superficie específica, porosidad alta, lo cual permite mejorar la interacción del metal-soporte, propiedades electrónicas altas y estabilidad química [2].

El soporte ideal debería de ofrecer lo siguiente: conductividad eléctrica, interacción soporte-electrocatalizador, área superficial y resistencia a la corrosión altas. La interacción entre el soporte y electrocatalizador mejora la eficiencia de las CsC, disminuyendo el envenenamiento del electrocatalizador y en algunos casos puede modificar el tamaño de partícula. Los NTC son una alternativa de materiales de carbono empleados como soporte de catalizadores, están formados por láminas de grafeno enrolladas, pueden ser de pared simple (SWNTC) o múltiple (MWNTC) [3]. Los NTC poseen área superficial alta, excelente conductividad electrónica y alta estabilidad química [4-6]. Por otro lado, las NFC pueden presentar cavidad hueca delgada o ninguna, los diámetros de las NFC son mucho más grandes que las de NTC y pueden crecer del orden de 500 nm. Las NFC están clasificadas en tres tipos: perpendiculares, inclinadas o paralelas, dependiendo de la orientación de las NFC con respecto al eje de crecimiento. [7-9] Por último, el grafeno consiste en una lámina de átomos de carbono hexagonal formando una hoja bidimensional, un derivado del grafeno es el OG, el cual está formado por láminas de grafeno individuales con grupos oxigenados funcionalizados a los átomos de carbono de la red hexagonal, posee propiedades mecánicas y electrónicas que hacen que este material presente un interés científico [10-12].

Los electrocatalizadores soportados son de especial interés, ya que permiten la dispersión y estabilización de pequeñas partículas metálicas y proporcionan acceso a un número mayor de átomos catalíticamente activos. Sin embargo, su aplicación requiere procesos de funcionalización, tales como: oxidar al material carbonoso con tratamientos ácidos, empleando  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o mezclas en diversas proporciones [13,14]. La funcionalización resulta ser interesante, porque permite introducir grupos hidroxilo en su superficie, disminuir la carga metálica de los precursores en que fueron sintetizados los materiales, obteniendo un mayor anclaje de la nanopartícula metálica al soporte y formar electrocatalizadores con mejor actividad catalítica [15-17]. Actualmente, se siguen desarrollando nuevos materiales de carbono y, en otros casos mejorando las propiedades de los ya existentes con la finalidad de mejorar el rendimiento electroquímico de los electrocatalizadores que se emplean en las CsC.

---

### 3.3 Metodología experimental

Los materiales empleados como soporte para las NPs metálicas fueron NFC, NFCox, NTC, NTCox y OG, y se usaron como electrocatalizadores anódicos para las CsC de alcohol directo, y en específico ácido fórmico directo. Todos los soportes, a excepción del óxido de grafeno, fueron sintetizados en el grupo de conversión de combustibles del Instituto de Carboquímica (ICB) en Zaragoza, España. En el caso del óxido de grafeno, este fue adquirido en Sigma Aldrich (SA). Las NFC y NTC fueron sintetizados por el método de co-precipitación, el cual consiste en la precipitación simultánea de los hidróxidos de los metales a partir de sus nitratos. La precipitación de estas sales formó el electrocatalizador de crecimiento del soporte, posteriormente, la descomposición catalítica del hidrocarburo (metano, CH<sub>4</sub>) en presencia del electrocatalizador permitió la formación y crecimiento de las NFC y NTC. De manera general la síntesis del soporte está conformada por 7 etapas:

- i) Disolución de las sales de nitratos
- ii) Formación del precipitado de hidróxidos metálicos
- iii) Ajuste de pH a 7.0
- iv) Lavado y secado del precipitado
- v) Calcinación- formación de los óxidos metálicos
- vi) Tamizado de los óxidos metálicos
- vii) Reducción y crecimiento del soporte carbonoso

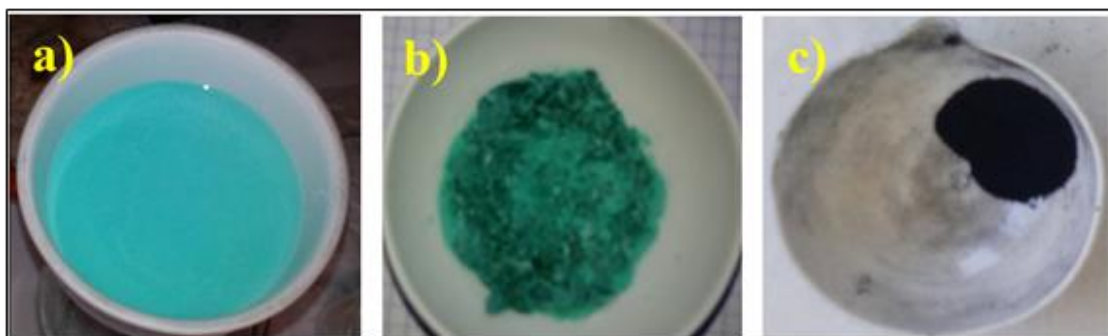
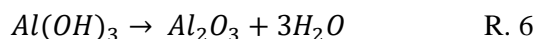
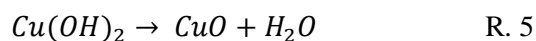
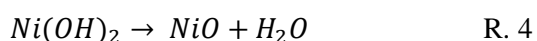
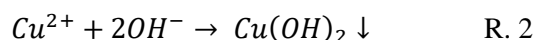
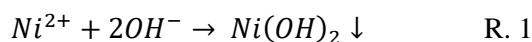
El procedimiento experimental para cada soporte se detalla en las secciones 3.3.1 y 3.3.2.

#### 3.3.1 Síntesis de NFC

Las NFC fueron sintetizadas utilizando un electrocatalizador de crecimiento a partir de la reducción de las respectivas sales metálicas. Para la síntesis de las NFC las sales empleadas fueron: Nitrato de Níquel (II) Hexahidratado, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O de (Alfa Aesar, 98%), Nitrato de Cobre (II) Trihidratado, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*3H<sub>2</sub>O de (Panreac, 98%) y Nitrato de Aluminio Nonahidratado, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O de (Alfa Aesar, 98%). Las sales empleadas para el crecimiento de las NFC fungieron como un electrocatalizador basado en nitratos de níquel (Ni), cobre (Cu), como promotores de crecimiento y aluminio (Al) como promotor textural. La composición del electrocatalizador fue 78% de Ni, 6% de Cu y 16% Al, en relación atómica de acuerdo con Del Río y Pérez-Rodríguez, que es la composición donde se observa una conversión elevada de metano y estabilidad en el tiempo en comparación con otros métodos y composiciones [18,19].

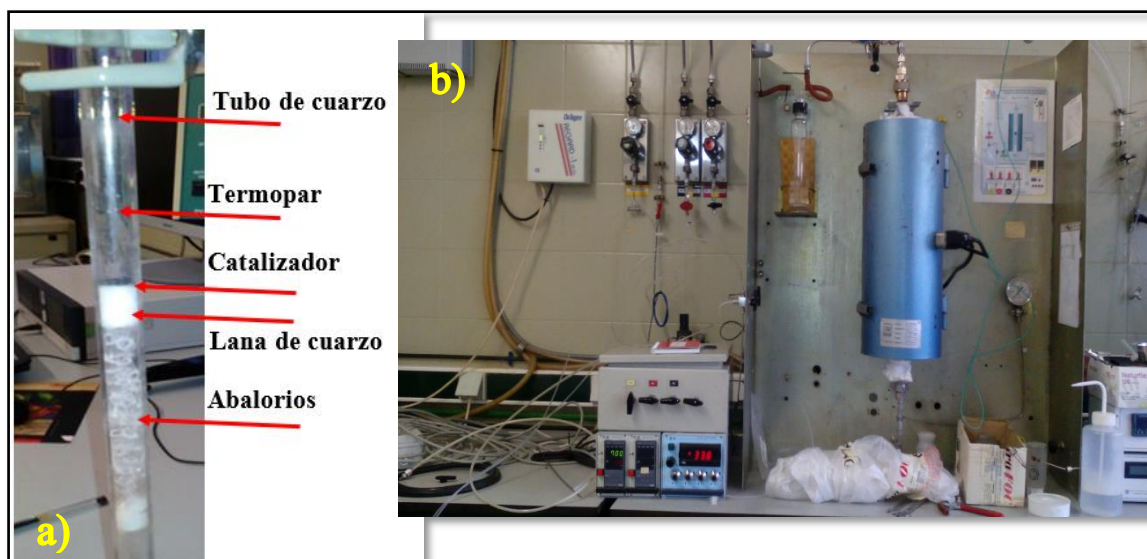
El método consiste en la disolución de los nitratos de Ni, Cu y Al en agua seguido de la adición de una disolución saturada de carbonato de sodio hasta alcanzar un pH igual a 7, para favorecer la precipitación simultánea de los hidróxidos de Ni, Al y Cu (Figura 3.1a). En esta etapa los OH<sup>-</sup> presentes en el medio reaccionan con los nitratos para formar

los hidróxidos de  $Ni(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_2$  y  $Al(OH)_3$  como se muestra en las reacciones 1-3. El precipitado (Figura 3.1b) se filtra y se lava con abundante agua y se seca en una estufa a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. Después, el sólido obtenido se calcina en una mufla a  $10\text{ }^\circ\text{C}$  por minuto hasta alcanzar  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , entonces el precipitado se calcina a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 8 horas, como se muestra en la Figura 3.1c de esta manera los hidróxidos pasan a sus óxidos correspondientes como se muestra en las reacciones 4-6, y el sólido negro obtenido es el electrocatalizador.



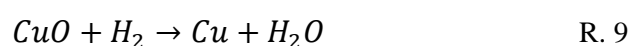
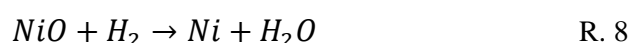
**Figura 3.1** a) Hidróxidos metálicos (Al, Ni y Cu) formados, b) Hidróxidos metálicos (Al, Ni y Cu) lavados y secados, c) Óxidos metálicos formados durante la calcinación.

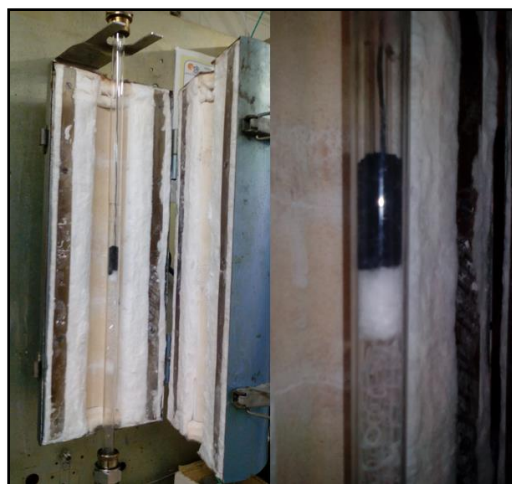
Al precursor calcinado se le tamiza para obtener la fracción de  $100\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$ , que es la que se utiliza para la síntesis de las NFC. Finalmente se realiza la reducción y crecimiento de las NFC, primero se prepara el reactor, este consiste en un tubo de cuarzo con una configuración en la que se coloca lana de cuarzo, abalorios y luego otra capa de lana de cuarzo para facilitar la difusión del gas, sobre la última capa de lana de cuarzo se coloca el precursor metálico (300 mg) como se muestra en la Figura 3.2a, seguido del termopar (ver Figura 3.2b).



**Figura 3.2** Configuración de la preparación del reactor de cuarzo, b) montaje experimental del reactor tubular acoplado con las líneas de gas.

La síntesis de las NFC fue mediante la descomposición catalítica de metano a 700 °C por 10 horas de reacción, tiempo necesario para que el soporte se forme a partir de la reacción general (ver reacción 7). Previo a la descomposición catalítica del metano, se realizó la reducción del electrocatalizador con H<sub>2</sub> a una temperatura de 550 °C por 1 hora; en esta etapa los óxidos de Ni y Cu formados se reducen a Ni y Cu metálico como se observa en la reacción 8 y 9, ya que estos metales constituyen la fase activa del electrocatalizador en la síntesis del soporte. Mientras que el Al no se reduce, este óxido de Al actúa como promotor textural para evitar la sinterización térmica del Ni. Una vez que la reducción del electrocatalizador ha finalizado se hace pasar una corriente de metano a 700 °C por 10 horas para crecer las NFC. La Figura 3.3 muestra las NFC sintetizadas. Para este proceso, las NFC obtenidas fueron aproximadamente 4 g por 300 mg de precursor metálico.

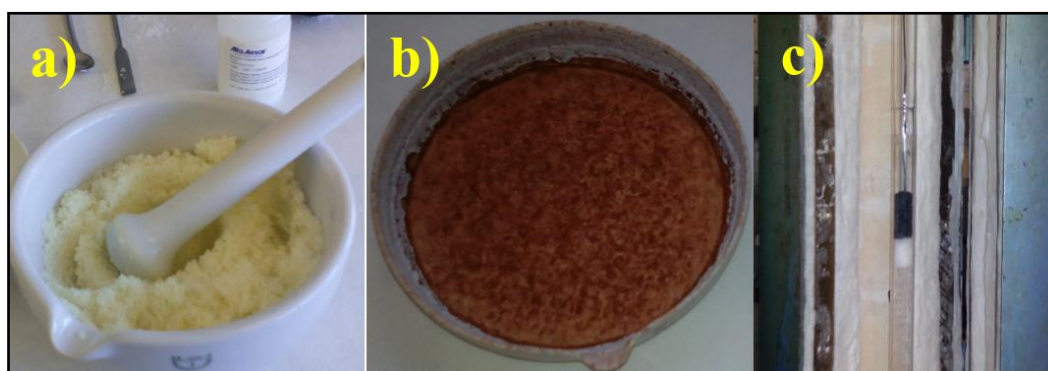




**Figura 3.3** Nanofibras de carbono sintetizadas a partir de la descomposición catalítica de  $\text{CH}_4$ .

### 3.3.2 Síntesis de NTC

Para la síntesis de los NTC, el procedimiento y condiciones experimentales son iguales a las del soporte de NFC. Sin embargo, la diferencia radica en los precursores metálicos. Para los NTC las sales metálicas empleadas fueron: Tetrahidrato de Molibdato de Amonio,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99%), Nitrato de Magnesio Hexahidratado,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 98%) y Nitrato de Hierro III Nonahidratado,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 98%). Al seguir cada uno de los pasos mencionados en la sección 3.3.1 para la síntesis de los NTC se presenta la Figura 3.4a que muestra la mezcla de las sales metálicas precursoras, la Figura 3.4b muestra los óxidos metálicos de Fe, Mg y Mo formados en la calcinación de los hidróxidos metálicos respectivos, finalmente la Figura 3.4c muestra los NTC sintetizados.



**Figura 3.4** a) Precursores metálicos de Fe, Mo y Mg, b) Óxidos metálicos formados después de la calcinación y c) NTC sintetizados a partir de la descomposición catalítica de  $\text{CH}_4$ .

---

### 3.3.3 Funcionalización de los soportes de carbono sintetizados

La funcionalización de las NFC y NTC se realizó siguiendo el tratamiento del grupo de trabajo donde se sintetizaron los soportes. Primero se colocaron 2 gramos del soporte con 5 mL de ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  (Panreac, 65% w) en un matraz bola y se dejó a reflujo y agitación por 2 horas a temperatura de 110 °C. Posteriormente, se filtró el soporte y se lavó con abundante agua desionizada, finalmente se dejó secar en una estufa por 24 horas a 70 °C. La funcionalización de los soportes permitió eliminar una parte de las trazas metálicas generadas durante la síntesis de los soportes como son Ni, Al y Cu en el caso de las NFC, mientras que Mo, Mg y Fe son las trazas de los NTC, además de introducir grupos hidroxilo en la superficie para mejorar el anclaje de la NPs a depositar en el soporte carbonoso. De esta manera las NFC y NTC funcionalizadas fueron nombradas como: NFCox y NTCox.

### 3.3.4 Síntesis de los electrocatalizadores monometálicos de Pd y Fe por el método de impregnación

La síntesis de los electrocatalizadores de Pd y Fe fue mediante el método de impregnación usando borohidruro de sodio como agente reductor. De manera general el método está formado por tres etapas: primero se lleva a cabo la dispersión del soporte en agua e impregnación de las sales precursoras, seguido de la reducción del metal usando el agente reductor, y finalmente la filtración, lavado y secado del electrocatalizador. En la síntesis de los electrocatalizadores se emplearon reactivos de grado analítico como Ácido Clorhídrico, ( $\text{HCl}$ , Sigma Aldrich, 37%), Hidróxido de Sodio ( $\text{NaOH}$ , Sigma Aldrich, 99.99%), Tetracloropaladato de Sodio II ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , Sigma Aldrich, 98%), Borohidruro de Sodio ( $\text{NaBH}_4$ , Sigma Aldrich 99%), Cloruro de Hierro II ( $\text{FeCl}_2$ , Sigma Aldrich, 98%), Cloruro de Paladio ( $\text{PdCl}_2$ , Sigma Aldrich, 99.999%) y agua desionizada (18.2  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ).

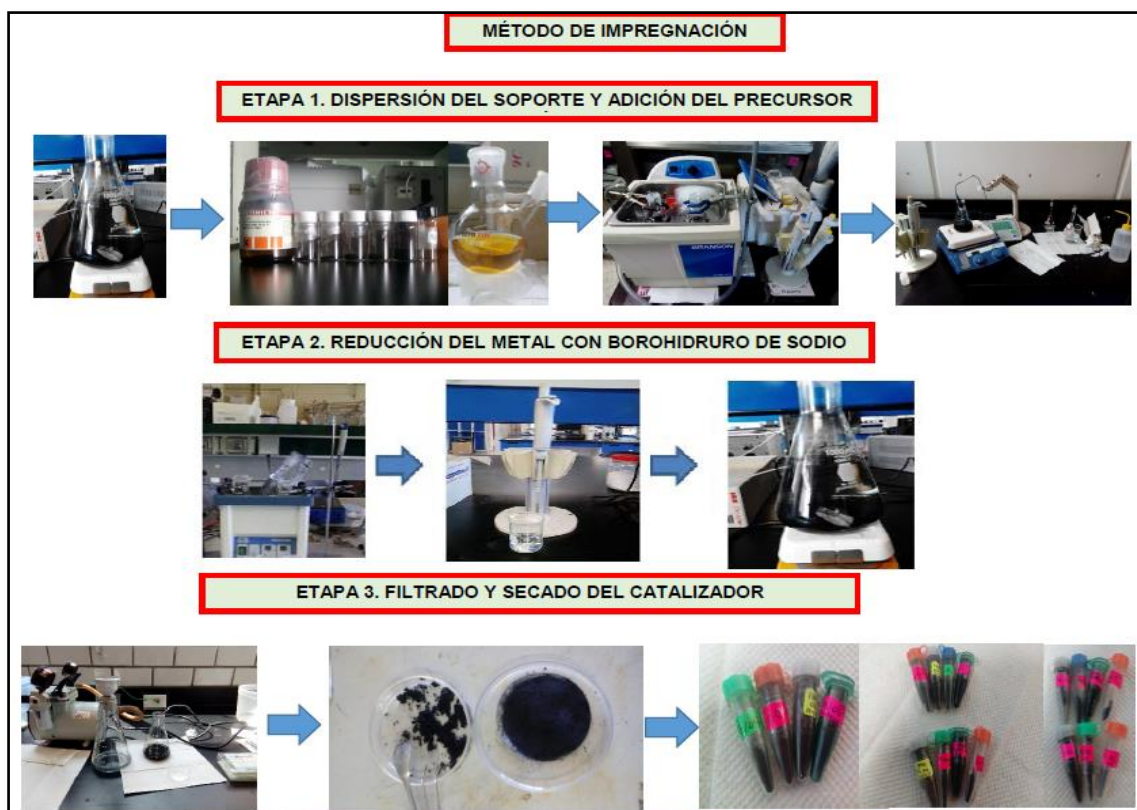
El método de impregnación consiste en tres etapas, las cuales se detallan a continuación.

Etapa 1: En un matraz Erlenmeyer se hizo una dispersión de 80 mg del soporte carbonoso con 80 mL de agua desionizada se trata en baño ultrasónico por 1 hora, y posteriormente una hora en agitación.

Se montó un sistema en baño de hielo (temperatura debajo de la ambiente) en el ultrasonido con el matraz de la dispersión del soporte, una disolución de 35 mL de la sal precursora 5 mM de Pd ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ ) en agua, fue adicionada a razón de 1 mL cada 3 min. Una vez que se añadieron 35 mL de la sal precursora, se dejó en ultrasonido por 20 min, se ajustó el pH de la disolución con 0.5 M  $\text{NaOH}$  en agitación durante toda la noche.

Etapa 2: El matraz que contenía la sal precursora de Pd impregnada en el soporte fue colocado en el baño de hielo en el ultrasonido, se preparó una disolución del agente reductor; 20 mg de NaBH<sub>4</sub> en 20 mL de agua desionizada que fue agregado a razón de 1 mL cada 3 min, después se dejó una hora en ultrasonido y posteriormente toda la noche en agitación.

Etapa 3: La dispersión fue filtrada a vacío usando una membrana de acetato de celulosa y la muestra resultante se secó en la estufa a 70 °C por un día. Este procedimiento fue realizado para cada uno de los electrocatalizadores de Pd soportado en los diferentes materiales carbonosos. La Figura 3.5 muestra un esquema general del proceso de síntesis de los electrocatalizadores mono y bimetálicos obtenidos a partir del método de impregnación con reducción de borohidruro de sodio.



**Figura 3.5** Esquema general de la síntesis de los electrocatalizadores de Pd y PdFe soportados en los diferentes soportes de carbono, obtenidos por el método de impregnación.

---

### 3.3.5 Síntesis del electrocatalizadores bimetálicos de PdFe por el método de impregnación

La síntesis de los electrocatalizadores bimetálicos de PdFe, siguen el mismo procedimiento del sistema monometálico de Pd, la diferencia es la disolución de las sales precursoras metálicas, en este caso para el sistema PdFe se emplea la sal de  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , para esta se prepara como sigue:

Para sal precursora de ácido Tetracloropaládico ( $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ ): En un matraz bola se colocaron 5 mM de  $\text{PdCl}_2$  con 6 mL de 0.25 M y 10 mL de agua, bajo reflujo y agitación por 20 min, cuidando de no rebasar 115 °C, se dejó enfriar y se aforó a 50 mL.

Mientras que para la sal precursora de Fe: 5 mM de  $\text{FeCl}_2$  fueron disueltos en 50 mL de agua. De manera que, 25 mL de  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  + 25 mL de  $\text{FeCl}_2$  conformaron la disolución bimetalica.

La síntesis del electrocatalizador PdFe sigue las tres etapas de la síntesis del electrocatalizador monometálico:

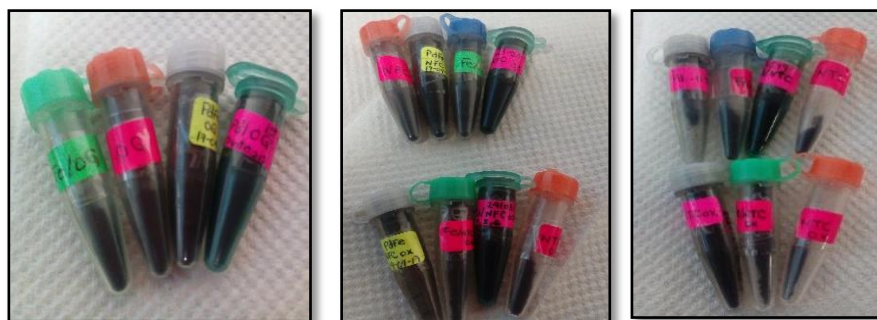
Etapas 1: Una dispersión de 80 mg de soporte con 80 mL de agua mili-Q, que se colocó en un matraz Erlenmeyer y sometió a baño ultrasónico por una hora; posteriormente, se dejó una hora en agitación.

Un sistema en baño de hielo fue colocado en el ultrasonido con el matraz de la dispersión del soporte, mientras se agregó 50 mL de una disolución de la sal precursora bimetalica previamente preparada, a razón de 1 mL cada 3 min. Una vez que se añadieron 50 mL de la sal precursora, se dejó en ultrasonido por 20 min, el pH de la disolución fue ajustado con 0.5 M NaOH y la dispersión se dejó toda la noche en agitación.

Etapas 2: Se montó el sistema de baño de hielo en el ultrasonido, se colocó el matraz con la dispersión del soporte, el agente reductor fue preparado; 20 mg de  $\text{NaBH}_4$  en 20 mL de agua que se fue agregando a razón de 1 mL cada 3 min, una vez que se ha agregado el agente reductor se dejó una hora en ultrasonido y; posteriormente, toda la noche en agitación.

Etapas 3: La dispersión fue filtrada a vacío usando una membrana de acetato de celulosa y la muestra resultante se secó en la estufa a 70 °C por un día. Este procedimiento fue realizado para cada uno de los electrocatalizadores de PdFe soportado en los diferentes materiales carbonosos.

Las muestras sintetizadas fueron Fe, Pd y PdFe soportados en NFC, NFCox, NTC, NTCox y OG, lo que conforma 15 electrocatalizadores sintetizados y el soporte carbonoso. La Figura 3.6 muestra los electrocatalizadores sintetizados, la nomenclatura de estos electrocatalizadores fue Pd-SC, Fe-SC y PdFe-SC, donde SC es el Soporte Carbonoso y está conformado por: NFC, NFCox, NTC, NTCox y OG.



**Figura 3.6** Electroelectrocatalizadores de Pd y PdFe soportados en los diferentes materiales carbonosos.

### **3.3.6 Caracterización fisicoquímica de los soportes de carbono sintetizados**

Para conocer las propiedades físicas de los soportes de carbono, los materiales se caracterizaron por técnicas fisicoquímicas como: XRD, SEM-EDX, TEM y RAMAN para conocer su morfología y composición de dichos materiales y así poder compararlos antes y después de haber impregnado el metal de estudio con el método químico.

### **3.3.7 Caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores sintetizados por el método químico**

Los electrocatalizadores formados por ambos métodos se caracterizaron por medio de técnicas fisicoquímicas para conocer propiedades como tamaño de cristal, composición química, tamaño de partícula, morfología y composición superficial, las condiciones a las que fueron sometidas las muestras se describen a continuación.

#### **Difracción de rayos X (XRD)**

Los espectros de difracción de rayos X fueron obtenidos utilizando un equipo X'Pert-Pro marca Philips, como se muestra en la Figura 3.7, usando una radiación  $\text{Cu K}\alpha$  45 kV y 40 mA. El intervalo  $2\theta$  de trabajo fue de  $20-80^\circ$  con una resolución de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  y una velocidad de barrido de  $0.05^\circ \text{ s}^{-1}$ . Para los electrocatalizadores sintetizados por el método químico, los polvos de los electrocatalizadores fueron colocados en un porta muestras para ser analizados.



**Figura 3.7** Equipo de difracción de rayos X modelo X'Pert-Pro marca Philips, ubicado en la Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco.

### **Microscopía electrónica de barrido-espectroscopía de energía dispersa (SEM-EDX)**

El análisis de la morfología, distribución y composición de las NPs se obtuvo mediante la técnica de SEM-EDX utilizando un microscopio electrónico de alta resolución JSM-6701F y software de análisis de imagen como se muestra en la Figura 3.8. Los electrocatalizadores sintetizados por el método químico fueron analizados por esta técnica. Los polvos se colocaron en un porta-muestras cilíndrico metálico que tenía adherido cinta de grafito, eliminando los polvos excedentes en el caso de los electrocatalizadores sintetizados por método químico. En este análisis las muestras fueron caracterizadas con electrones secundarios a una distancia de trabajo de 8 mm, para obtener una variedad de micrografías se emplearon diferentes magnificaciones y así confirmar la morfología, además se realizaron análisis EDX de manera global y puntual para conocer la composición y distribución de los elementos presentes en los electrocatalizadores sintetizados.

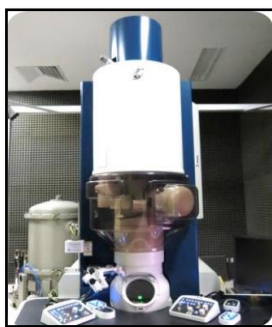


**Figura 3.8** Equipo de microscopio electrónico de barrido modelo JSM-6701F marca JEOL, ubicado en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional.

---

## Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El tamaño, morfología y distribución los electrocatalizadores obtenidos se caracterizaron por la técnica de TEM utilizando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, la Figura 3.9 muestra el microscopio modelo JEM2100 marca JEOL con filamento LaB<sub>6</sub>, potenciales eléctricos de 80 y 200 kV y software de análisis DigitalMicrograph. La preparación de las muestras consistió en la dispersión del electrocatalizador en alcohol, posteriormente una alícuota de 10  $\mu$ L fue colocada en una rejilla de cobre de 3.0 mm de diámetro, malla 300 que permitió la evaporación del disolvente en el aire a temperatura ambiente. La rejilla fue colocada en la flecha del microscopio que se sometió a vacío y se hizo el análisis correspondiente.



**Figura 3.9** Microscopio electrónico de transmisión modelo JEM2100 marca JEOL, ubicado en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional.

## Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Para conocer los elementos presentes, así como los estados de oxidación de éstos, los electrocatalizadores sintetizados por el método químico se analizaron con la técnica de XPS, usando un espectrómetro modelo Escalab 250 marca Thermo Scientific condiciones de trabajo de  $\sim 2 \times 10^{-9}$  mbar equipado con un filamento de Al con radiación  $K\alpha$  de 1486.6 eV y el software Thermo Advantage como se muestra en la Figura 3.10. Los polvos se colocaron en un porta-muestras y se realizó el análisis correspondiente.



**Figura 3.10** Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X modelo Escalab 250 marca Thermo Scientific, ubicado en el Instituto Mexicano de Petróleo.

---

## Espectroscopia de Raman (RAMAN)

Para conocer la información química y estructural de los electrocatalizadores se analizaron en un equipo inVia Raman microscope marca Renishaw con un láser de 532 nm (verde) potencia de emisión 100%, 10 acumulaciones de 5 segundos y un intervalo de análisis de 100 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  como se muestra en la Figura 3.11.



**Figura 3.11** Equipo in Via Raman microscope marca Renishaw, ubicado en la Universidad Autónoma Metropolitana- Unidad Azcapotzalco.

### 3.3.8 Caracterización electroquímica de los electrocatalizadores por método de impregnación

Para conocer su actividad electroquímica, los electrocatalizadores sintetizados por el método químico fueron caracterizados por técnicas como la voltamperometría cíclica y cronoamperometría, con la finalidad de conocer su desempeño en la actividad catalítica y másica, siguiendo las etapas que se describen a continuación.

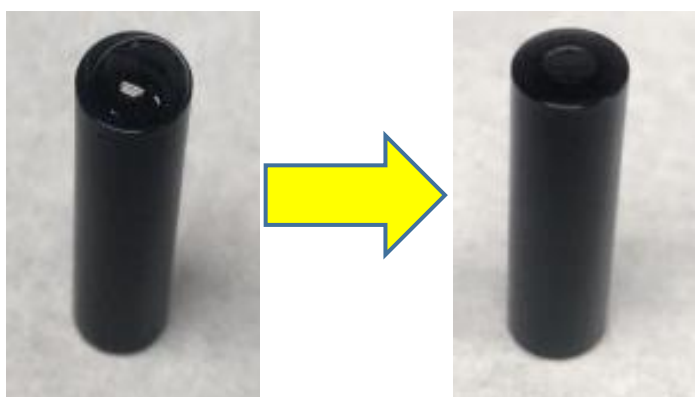
#### Preparación de las tintas electrocatalíticas a depositar en el carbono vítreo

La preparación de las tintas electrocatalíticas se realizó únicamente para los electrocatalizadores sintetizados por el método químico con la finalidad de dispersar el electrocatalizador en agua y tener comodidad de caracterización o de aplicación. En un vial se colocaron 2.0 mg del electrocatalizador (NPs impregnadas en el soporte de carbón, obtenido del filtrado) con 20  $\mu\text{L}$  de Nafion (base alcohol, Sigma Aldrich), que fue colocado en baño de ultrasonido por 5 minutos, después 500  $\mu\text{L}$  de agua desionizada fueron agregados al vial y nuevamente se colocó en el ultrasonido por 40 minutos, de esta manera se consiguió una tinta de color negro.

---

## Preparación de los electrodos modificados con las NPs de los electrocatalizadores obtenidos por el método químico

El electrodo de trabajo (ET) a utilizarse para los electrocatalizadores sintetizados por el método químico fue una barra de carbono vítreo de 5.0 mm de diámetro, el cual fue previamente pulido (el carbono vítreo se pule con alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $0.3\ \mu\text{m}$  y paño) y lavado con agua desionizada obteniendo un acabado espejo. Sobre la superficie pulida del electrodo se depositaron  $20\ \mu\text{L}$  de la tinta electrocatalítica previamente preparada. Después, el electrodo modificado fue secado en una estufa a  $60\ ^\circ\text{C}$  por 15 minutos. Para este paso se observó el electrodo con una película negra opaca como se muestra en la Figura 3.12 lo cual indicó que las NPs están impregnadas en el electrodo.



**Figura 3.12** Electrodos de carbono vítreo modificados con la tinta electrocatalítica.

## Procedimiento electroquímico

El análisis de la actividad electroquímica de los electrocatalizadores sintetizados, se realizó en una celda electroquímica convencional de tres electrodos: trabajo (ET) que consistió en los electrodos modificados, referencia (ER) plata/cloruro de plata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) en una disolución  $3.0\ \text{M}$  de cloruro de potasio ( $\text{KCl}$ ) y como contra-electrodo una barra de grafito. El electrolito soporte a utilizar en los experimentos es  $0.5\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$  y  $0.5\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4 + 2.0\ \text{M}\ \text{HCOOH}$ , como se muestra en la Figura 3.13, colocando además se colocó un burbujeador para hacerle pasar al electrolito una corriente de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}$  para los experimentos realizados. El  $\text{N}_2$  fue empleado para remover el oxígeno disuelto en el electrolito, mientras que el  $\text{CO}$  fue necesario para realizar los voltamperogramas de adsorción-oxidación de  $\text{CO}$  y conocer el AEA.



**Figura 3.13** Montaje experimental para la evaluación de la ROAF en medio ácido, (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.0 M HCOOH).

El procedimiento electroquímico para la evaluación de la ROAF consistió en 5 etapas:

1. Limpieza
2. Activación del electrocatalizador
3. Adsorción-oxidación de CO
4. Oxidación de ácido fórmico
5. Evaluación de la densidad de corriente anódica en estado estacionario ( $j_{ss}$ )

Las técnicas de VC y CA fueron empleadas para obtener los potenciales de oxidación del CO y AF, así como el parámetro  $j_{ss}$  y las actividades másicas y catalíticas de la ROAF.

El procedimiento electroquímico se aplicó para los electrocatalizadores Pd y PdFe obtenidos por el método químico evaluando 10 muestras del método químico (Pd-Soporte, PdFe-Soporte, siendo Soporte = NFC, NFCox, NTC, NTCox y OG) cada una de estas muestras se realizó al menos 4 veces para su reproducibilidad.

Por otro lado, la actividad catalítica de los electrocatalizadores sintetizados por el método químico fue comparada con un electrocatalizador comercial de Pd de marca Sigma Aldrich que contiene 30 % de carga metálica y 70 % de carbón. Los electrocatalizadores de Fe sintetizados por ambos métodos y soportados en los diferentes soportes de carbono, estos no fueron evaluados ya que el Fe no tiene actividad catalítica para la ROAF.

---

## **Limpieza de los electrodos modificados**

En esta primera etapa se realizó una limpieza a los electrodos de trabajo modificados con los electrocatalizadores sintetizados por el método químico, con los tres electrodos inmersos en el electrolito soporte 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> montados en la celda electroquímica. Previo a cada una de las mediciones, el electrolito soporte fue burbujeado con N<sub>2</sub> gaseoso (Infra, 99.00%) por 20 minutos para remover el oxígeno disuelto en la solución. La VC inició desde el potencial de circuito abierto (OCP) en sentido anódico y después se invirtió el sentido del barrido, la VC fue corrida a una velocidad de barrido de 500 mVs<sup>-1</sup> por 20 ciclos hasta obtener un voltamperograma sin mayores cambios en la respuesta de corriente, el intervalo de potencial establecido fue de -0.20 a 1.0 V. La limpieza es fundamental para asegurar que la superficie del electrodo esté exenta de contaminantes.

## **Activación de los electrodos modificados**

La activación de los electrodos modificados se realizó con en una VC a una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup> por 3 ciclos, en un intervalo de potencial de -0.20 a 1.0 V, de la misma manera la VC inició del OCP en sentido anódico y después se invirtió el sentido del barrido hasta obtener el voltamperograma estable, la activación de la superficie se realiza para disponer de las capacidades de transferencia del electrodo de trabajo.

## **Adsorción-Oxidación de CO de los electrodos modificados**

Esta etapa se realizó para determinar el área electroactiva de los electrocatalizadores sintetizados por el método químico, a partir de la adsorción y oxidación de CO, empleando el montaje experimental mencionado arriba, inmerso en disolución ácida; primero se burbujeo CO en el electrolito conteniendo los electrodos, por un tiempo de 15 minutos aplicando un potencial constante (-0.17 V), impuesto para adsorber el CO sobre el electrocatalizador. Después, la disolución se burbujeó con nitrógeno de alta pureza (N<sub>2</sub>) por 20 minutos, manteniendo el pulso de potencial para remover el CO presente en el electrolito, inmediatamente después se inició una VC para desorber el CO iniciando en -0.167 V en sentido anódico, la VC fue corrida por 3 ciclos en un intervalo de potencial de -0.20 a 1.0 V. En el primer ciclo se observó un pico característico de la desorción de CO, mientras que los dos siguientes voltamperogramas corresponden a la respuesta obtenida en la etapa de la activación, a partir del primer pico se obtendrá el área electroactiva (AEA) mediante la integración del pico de CO con el software Origin 8.5, el AEA fue calculada para cada electrodo permitiendo normalizar los resultados en términos de densidad de corriente.

---

---

## **Evaluación de la reacción de oxidación de ácido fórmico de los electrodos modificados**

La ROAF fue evaluada en 50 mL del electrolito 2.0 M HCOOH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Primero se burbujeó con N<sub>2</sub> el electrolito soporte 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 10 min, después se adicionaron 4.0 mL de ácido fórmico (AF) y se realizaron dos VC, la primera fue corrida a una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup> y la segunda a 100 mVs<sup>-1</sup> en un intervalo de potencial de -0.20 a 1.0 V, por 3 ciclos cada VC.

Este procedimiento fue realizado para los electrocatalizadores sintetizados por el método químico y electroquímico con la finalidad de evaluar su actividad catalítica en la reacción. Todos los resultados experimentales obtenidos por el método químico fueron normalizados en función de su AEA, de esta manera los resultados se reportaron en términos de su actividad catalítica. Mientras que una conversión de AEA a masa y la masa depositada en la electrodeposición de las NPs obtenidas por el método electroquímico fue empleada para discutir los resultados experimentales en términos de su actividad másica.

## **Evaluación de densidad de corriente anódica en estado estacionario de los electrodos modificados**

Finalmente, en esta etapa se realizaron 3 cronoamperometrías fijando potenciales a 0.20, 0.40 y 0.60 V, durante un tiempo de 900 segundos, esto con la finalidad de conocer el parámetro de densidad de corriente en estado estacionario de los electrocatalizadores anódicos para su uso en las CsC de ácido fórmico. Este procedimiento fue realizado para los electrocatalizadores sintetizados por ambos métodos.

### **3.4 Resultados y discusión de los soportes de carbono**

En esta sección, se muestran los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización fisicoquímicas y electroquímicas mencionadas en las secciones 3.3.7 y 3.3.8 que se emplearon tanto para los soportes como para los electrocatalizadores sintetizados por el método químico. La caracterización fisicoquímica de los soportes y electrocatalizadores se realizó con la finalidad de conocer la morfología, composición química y estructural de los soportes con y sin tratamiento de funcionalización, así como de las NPs metálicas depositadas en los soportes de carbono. Además de tener un comparativo del soporte con y sin las NPs metálicas impregnadas con el método químico de impregnación, para su aplicación a la reacción anódica de la ROAF.

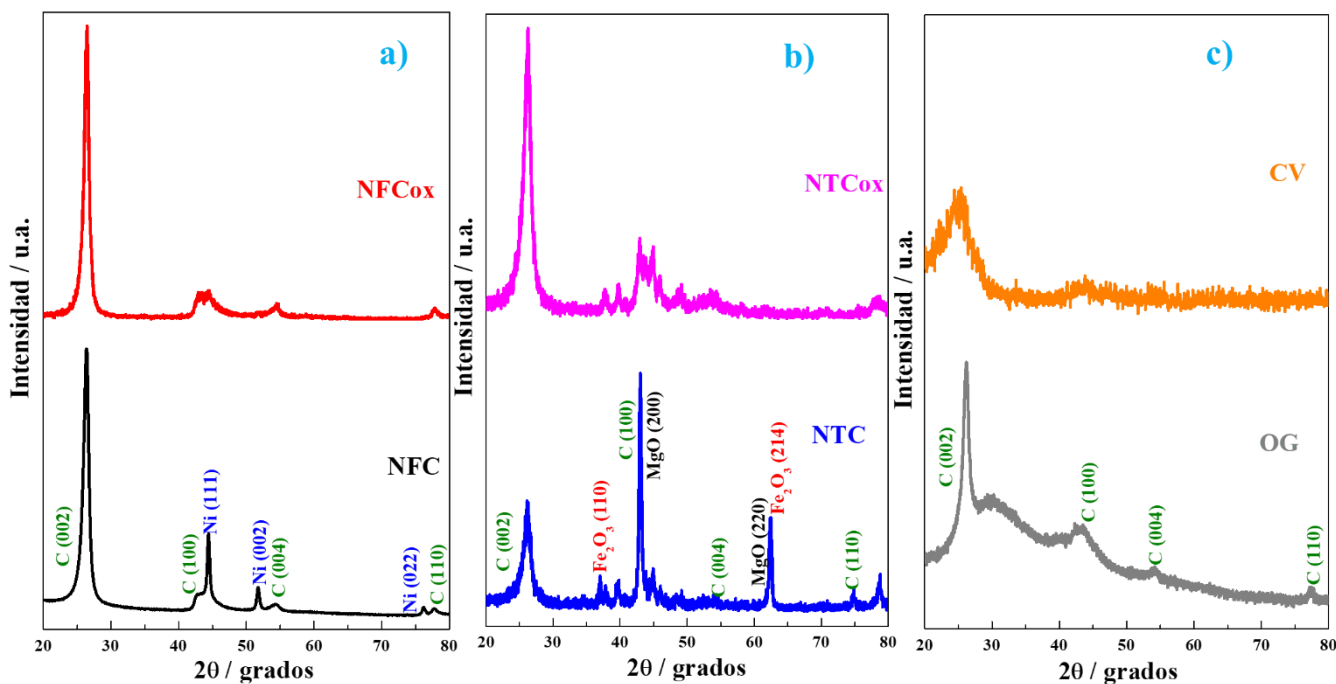
---

### 3.4.1 Resultados por XRD

Los soportes de carbono fueron caracterizados por XRD para conocer los planos grafiticos del carbono y la cristalinidad de los soportes con y sin funcionalización. La Figura 3.14a muestra los difractogramas obtenidos de las NFC con y sin tratamiento de funcionalización, en este soporte aparecen 4 picos bien definidos asociados a los planos cristalográficos del carbón posicionados en 26.4, 42.4, 54.1 y 77.4°. De acuerdo con la literatura estos picos son atribuidos a la estructura hexagonal del grafito con los planos (002), (100), (004) y (110), respectivamente [25], también picos con menor intensidad son observados en los difractogramas, los cuales están asociados a la presencia de Ni ya que este forma parte del precursor metálico que se empleó para la síntesis de las NFC [20,21] como se mencionó en la sección 3.3.1. Comparando el difractograma de las NFC con las NFCox, se puede observar que con la funcionalización se disminuyó considerablemente los picos asociados a las impurezas de Ni presentes en la estructura cristalina de las NFC. Sin embargo, no hubo modificación en las señales de los picos asociados del C, lo que indica que la introducción de oxígeno a la superficie no modifica la estructura cristalina del grafito hexagonal en las NFC y por lo tanto no son afectadas sus propiedades fisicoquímicas [21].

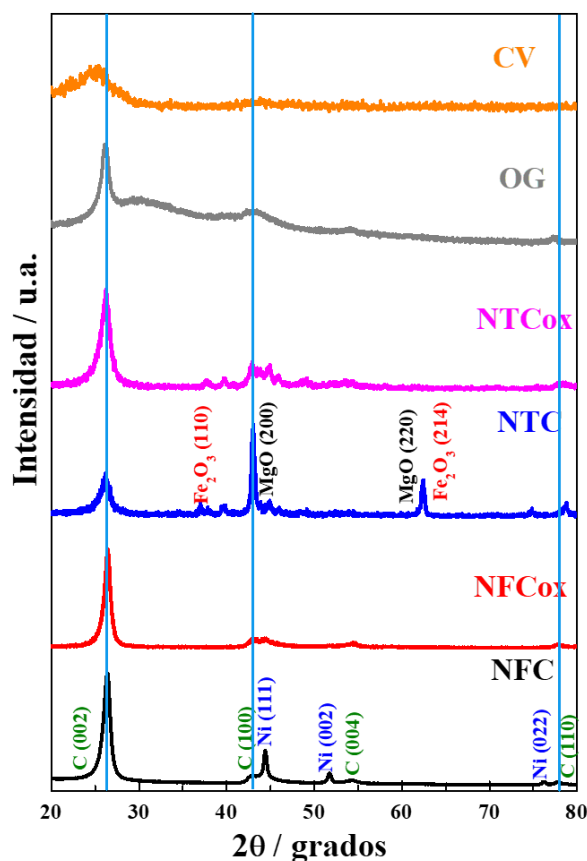
Por otro lado, la Figura 3.14b muestra los difractogramas para los NTC y NTCox, de la misma manera se aprecian los picos característicos del C en 26.2, 42.4, 54.1 y 77.7° [122] y los picos con menor intensidad asociados a las impurezas metálicas de óxido de magnesio (MgO) y óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como precursores metálicos para la síntesis de las NTC [23], al igual que las NFCox, los NTCox presentan mayor cristalinidad y menor señal de impurezas.

Finalmente, la Figura 3.14c, muestra el difractograma del OG, en este caso este soporte se compara con el carbón Vulcan XC-72R ya que es de la misma estructura laminar, además de ser el soporte del electrocatalizador comercial, que es con el que se compara la actividad electroquímica. También, se puede observar que el OG presenta alta cristalinidad en comparación al carbón Vulcan XC-72R, sin embargo, el OG comparado con los soportes sintetizados muestra picos con baja intensidad lo que sugiere que la cristalinidad es menor, además de tener un pico de carbono (002) con menor intensidad este es más ancho que las NFC y NTC con y sin funcionalización, lo que indica que el material no es tan cristalino.



**Figura 3.14** Difractogramas de los soportes a) NFC y NFCox, b) NTC y NTCox y c) OG y carbón Vulcan XC-72R.

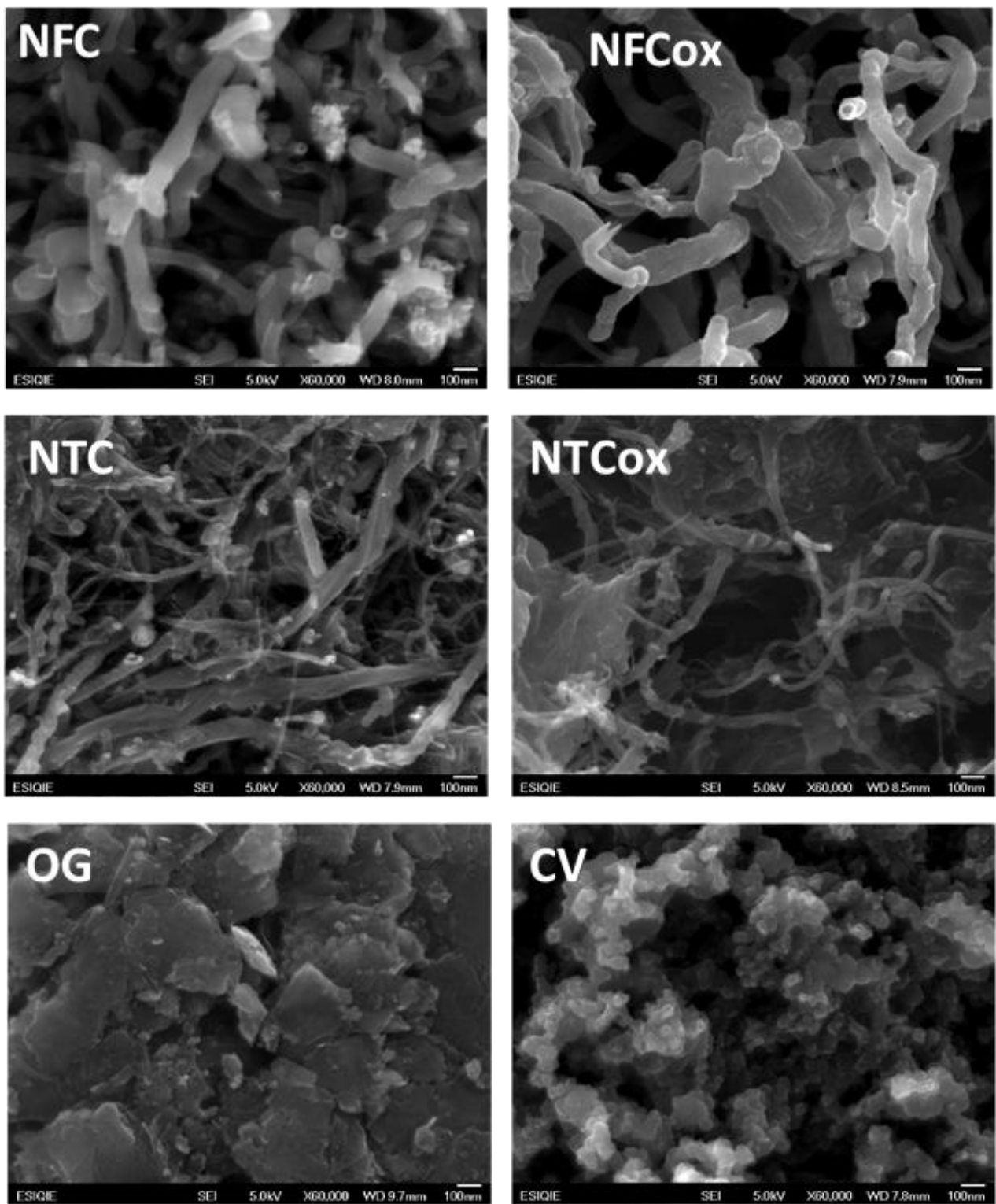
La Figura 3.15 muestra el comparativo de todos los soportes, donde se observa que, tanto en las NFC como en los NTC la funcionalización de estos soportes disminuye la presencia de trazas metálicas como Ni y óxidos de Fe y Mg que son los precursores que se emplearon durante la síntesis de estos soportes carbonosos. De igual manera, se observa claramente que las NFC y NTC con y sin funcionalización presentan mayor cristalinidad en el plano 002 de C en comparación con el soporte del electrocatalizador comercial que es el carbón Vulcan XC-72R. Además, los soportes sintetizados con y sin funcionalización presentan picos muy intensos y estrechos, sugiriendo tamaño de cristal grande. De esta manera se puede apreciar que, aunque los NTC son el soporte carbonoso a excepción de CV, presentan menor intensidad en el pico 002, sugiere menor cristalinidad pero cuando el soporte es funcionalizado el pico del plano 002 aumenta considerablemente y el soporte que menor cristalinidad presenta es el OG.



**Figura 3.15** Comparativos de los difractogramas de los soportes carbonosos: NFC, NFCox, NTC, NTCox, OG y CV.

### 3.4.2 Resultados por SEM-EDX

Para conocer la composición y morfología de los soportes; se empleó el análisis SEM-EDX, las micrografías SEM para los soportes se muestran en la Figura 3.16 con 60,000X, se aprecia claramente la forma tubular de las NFC y NTC con y sin la funcionalización. En el caso de las NFC y NFCox se observa la forma tubular, sin embargo; con esta técnica no es posible clasificar el tipo de NFC, es decir la manera en que los planos grafénicos han crecido, de acuerdo con la literatura las NFC pueden clasificarse en paralela, espina, cinta o platos. De tal manera que sólo se puede decir que presentan diámetros mayores a 50 nm. En el caso de los NTC con y sin funcionalización, también se puede observar la forma tubular de los NTC, de igual manera no es posible clasificar los NTC, de acuerdo con la literatura los NTC se clasifican en pared simple o multipared, pero en este caso se aprecia que el diámetro de los NTC es menor que el de las NFC y NFCox. Por otro lado, para el óxido de grafeno se aprecian las láminas grafénicas aglomeradas, mientras que para el carbón Vulcan XC-72R la forma que se observa es similar a una esfera, aunque de igual manera en forma aglomerada.



**Figura 3.16** Micrografías SEM de los soportes carbonosos: NFC, NFCox, NTC, NTCox, OG y CV a 60000X.

A partir de las micrografías obtenidas se midió el diámetro de las NFC y NTC, de acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 3.1 el tamaño promedio medido a partir de las micrografías SEM se comparó con lo reportado en la literatura; se comprueba que las NFC y NTC están dentro de los valores reportados.

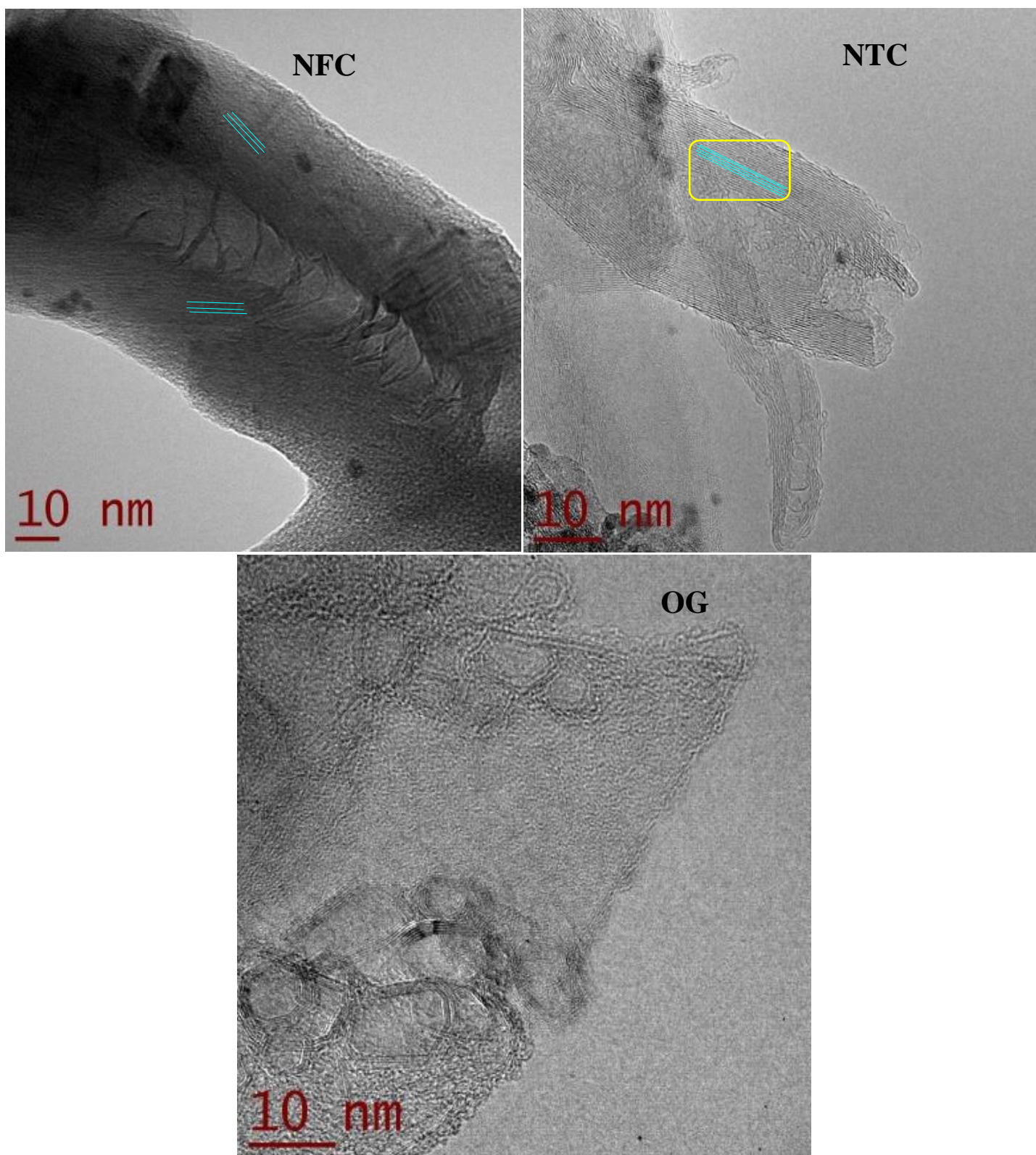
**Tabla 3.1** Diámetros de los soportes carbonosos sintetizados y los reportados en la literatura.

<b>Soporte</b>	<b>Diámetro / nm (A partir de micrografías SEM)</b>	<b>Diámetro / nm (Reportado en la literatura)</b>
<b>NFC</b>	72.02	> 50 [24]
<b>NFCox</b>	70.3	-----
<b>NTC</b>	44.75	10 - 50 [25]
<b>NTCox</b>	38.89	-----
<b>OG</b>	NA	NR
<b>CV</b>	NA	20-50 [26]

NR. No Reportado, NA. No APLICA

### 3.4.3 Resultados por TEM

Para conocer la clasificación de las NFC y NTC, los soportes se caracterizaron con la técnica de microscopía electrónica de transmisión, la Figura 3.17 muestra las micrografías TEM obtenidas de los soportes carbonosos. Con esta técnica sólo se caracterizaron las NFC y NTC sin Funcionalizar; se observa que las NFC exhiben los planos grafénicos en forma de cono lo que las clasifica como fishbone o espina además los diámetros medidos en las micrografías TEM concuerdan con los medidos por SEM y por lo reportado en la literatura [21]. Para los NTC se observan más de una lámina grafénica enrolladas sobre sí, lo que confirma que los NTC sintetizados son multipared de acuerdo con lo observado por Iijima en 1991[27] y en el caso de OG se observan las láminas grafénicas con diferentes orientaciones de los planos grafíticos.



**Figura 3.17** Micrografías TEM de los soportes carbonosos NFC, NTC y OG.

---

---

### 3.4.4 Resultados de propiedades texturales

La fisisorción de N<sub>2</sub>, permitió conocer propiedades de los soportes como: superficie específica, volumen y tamaño de poro promedio, la Tabla 3.2 muestra las propiedades medidas para cada uno de los soportes de carbono. Estos resultados indican que la funcionalización permite aumentar la superficie específica por lo que se esperaría una mayor impregnación y dispersión de las NPs metálicas a depositar sobre la superficie del soporte carbonoso, así como el tamaño de partícula disminuiría con el aumento de la superficie específica [28].

Lo mismo ocurre con el volumen de poro, que aumenta con la funcionalización del soporte lo que sugiere que habría mayor cantidad de NPs impregnadas en el soporte. Sin embargo, el tamaño de poro disminuye cuando el soporte es funcionalizado, lo que sugiere que las NPs impregnadas en el soporte serán de mayor tamaño en comparación con las NPs impregnadas en el soporte sin funcionalizar.

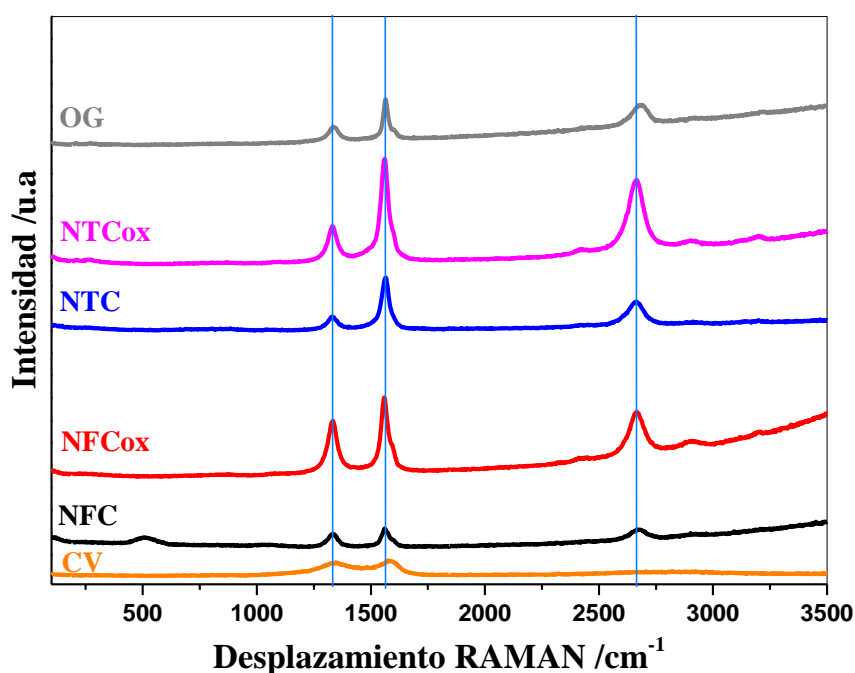
**Tabla 3.2** Propiedades texturales de los soportes de carbono.

Soporte	Superficie específica m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Volumen de poro cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Tamaño de poro nm
NFC	82.64	0.24	11.52
NFCox	95.31	0.25	10.37
NTC	94.94	0.44	18.47
NTCox	147.59	0.54	17.70

### 3.4.5 Resultados RAMAN

La técnica de Raman es muy usada para caracterizar la estructura de materiales carbonosos, especialmente para los que presentan enlaces C=C conjugados, debido a la fuerte respuesta hacia la propiedad electrónica específica, especialmente la Figura 3.18 muestra los espectros de RAMAN obtenidos para los soportes sintetizados y los comerciales. Los resultados mostraron tres señales en cada soporte, la primer señal posicionada en  $\approx 1329.09$  cm<sup>-1</sup> que corresponde a la banda D refiriéndose a la banda de desorden o defectos, la segunda señal se encuentra en  $\approx 1557.30$  cm<sup>-1</sup> que corresponde a la banda G conocida como banda de grafito que es la banda característica del carbón que representa enlaces sp<sup>2</sup>, lo cual implica una configuración plana, mientras que la tercer señal se encuentra en  $\approx 2667.08$  cm<sup>-1</sup> que es la banda G', esta banda en el caso de las NFC y NTC con y sin funcionalizar representa estructuras 2D [29].

La relación de intensidad de la banda D con respecto a la banda G ( $I_D/I_G$ ) determina la estructura de los materiales basados en carbón y un valor alto indica más defectos y estructura desordenada: la Tabla 3.3 muestra la relación de la banda D y G de cada soporte de carbono. Todos los valores son prácticamente iguales 0.85 para todos los soportes, a excepción de NFCox y NTCox que muestran un valor de 0.86 como no hay gran variación entre las bandas, esto sugiere que los soportes presentan similar desorden en su estructura cristalina y por lo tanto un menor tamaño en los agregados grafiticos.



**Figura 3.18** Espectros RAMAN de los soportes carbonosos: NFC, NFCox, NTC, NTCox, OG y CV.

**Tabla 3.3** Desplazamiento RAMAN de las bandas D y G medido en los espectros de los soportes de carbono.

Soporte	Banda D cm <sup>-1</sup>	Banda G cm <sup>-1</sup>	$I_D/I_G$
NFC	1332.57	1560.78	0.85
NFCox	1332.57	1557.31	0.86
NTC	1332.57	1564.26	0.85
NTCOx	1332.57	1560.78	0.86
OG	1336.05	1564.26	0.85
CV	1340.68	1587.42	0.84

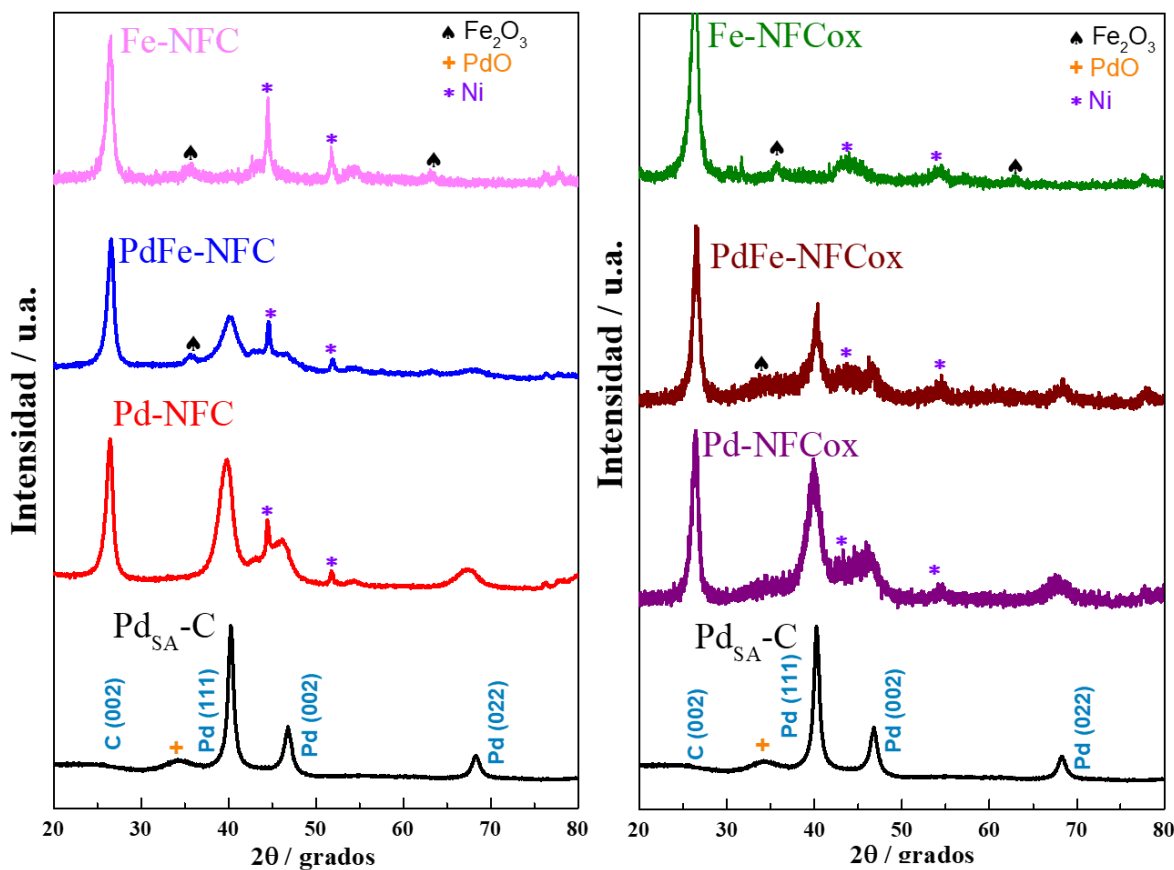
---

## 3.5 Resultados y discusión de los electrocatalizadores base Pd

Los electrocatalizadores Pd, Fe y PdFe sintetizados por el método de impregnación y soportados en los diferentes materiales de carbono fueron caracterizados por medio de técnicas fisicoquímicas con la finalidad de conocer la morfología de las NPs impregnadas, así como el tamaño de cristal y partícula, al igual que la composición química y superficial de los electrocatalizadores sintetizados.

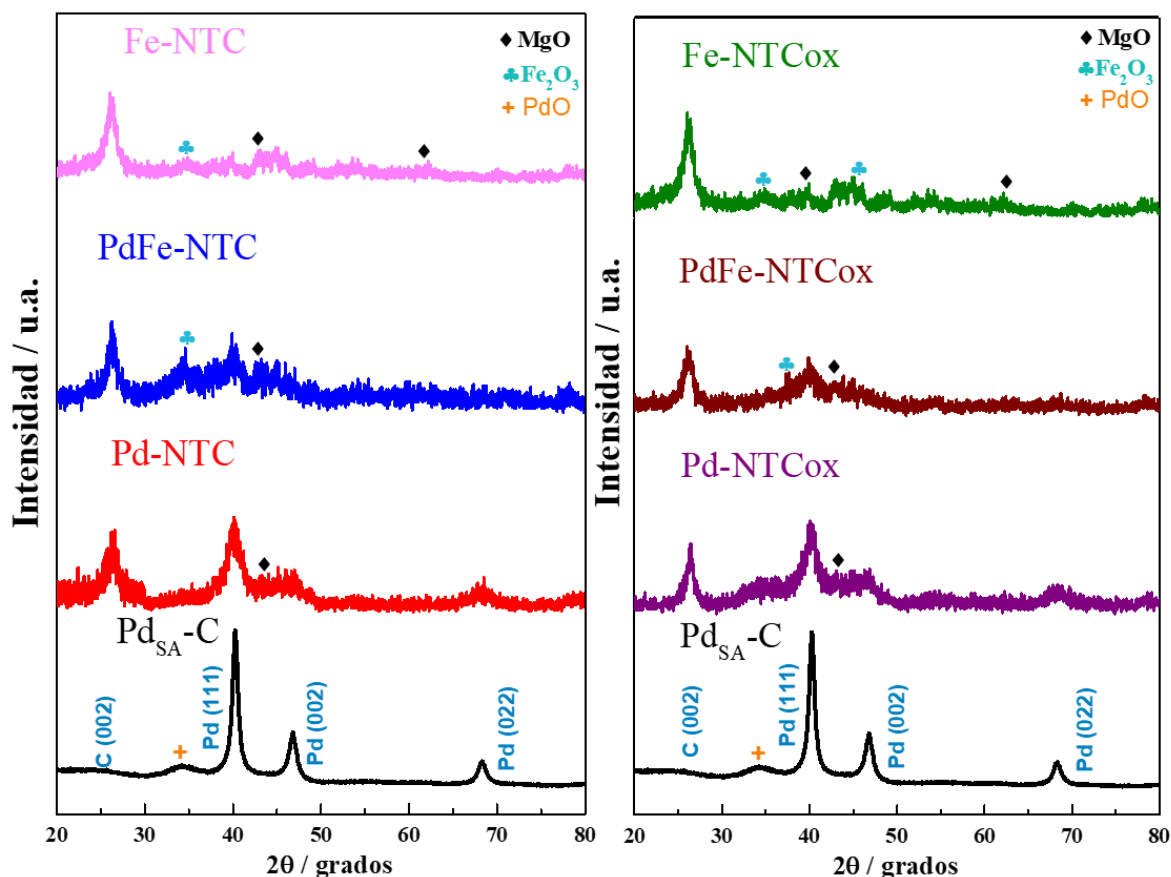
### 3.5.1 Resultados por XRD

Los electrocatalizadores Pd, Fe y PdFe sintetizados por el método químico fueron caracterizados por XRD para conocer el tamaño de cristal de las NPs sintetizadas. La Figura 3.19 muestra los difractogramas de los electrocatalizadores soportados en NFC y NFCox y el electrocatalizador comercial como referencia. Un pico alrededor de  $2\theta = 25^\circ$  corresponde al plano del grafito (002), sin embargo, se observa que el carbón Vulcan XC-72R resulta ser un material amorfo al presentar un pico de baja intensidad con respecto a las NFC, ya que como se había discutido anteriormente, las NFC y NFCox resultan ser un material de carbono con alto grado de cristalinidad al presentar picos con mayor intensidad con respecto a carbón Vulcan XC-72R. Los picos principales de mayor intensidad corresponden a la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) del Pd correspondiente a los planos (111), (002) y (022) localizados aproximadamente en  $40^\circ$ ,  $47^\circ$  y  $68^\circ$ , respectivamente, indicando que son estructuras policristalinas [30]. Por otro lado, los picos característicos del electrocatalizador PdFe muestran un ligero desplazamiento en comparación con Pd puro lo que sugiere que los átomos de Fe entran a la red de Pd y la aleación de PdFe se forma hasta cierto punto. Así mismo, picos con menor intensidad corresponden a los óxidos de Fe del electrocatalizador de PdFe, donde la sal precursora base de cloruros, favorece la formación del óxido del metal ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) lo que implica que se forman especies de tamaño nanométrico de PdFe y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  debido a la reducción incompleta de los iones de Fe durante la síntesis de los electrocatalizadores [31], de igual manera los picos correspondientes a los óxidos de Pd se muestran en el difractograma.



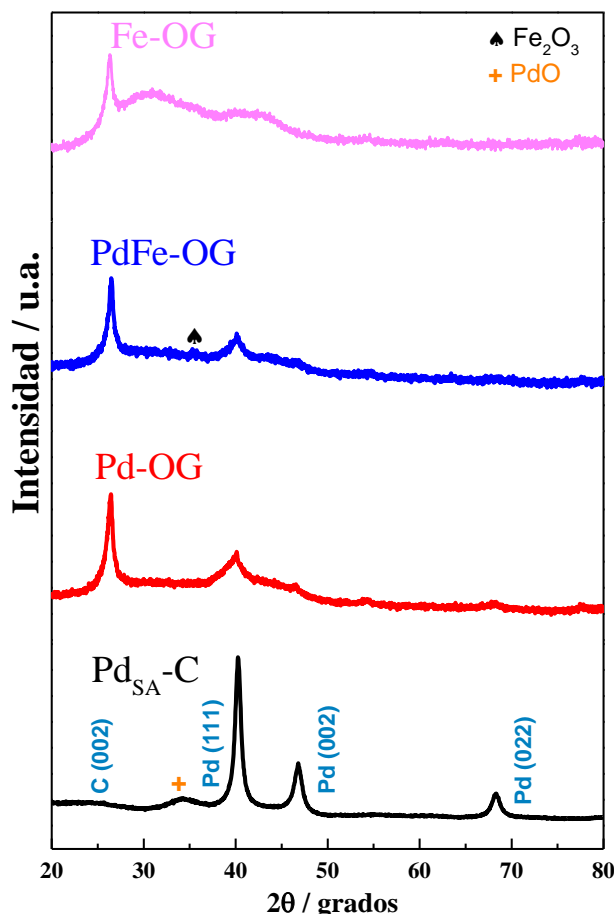
**Figura 3.19** Difractogramas de los electrocatalizadores Pd, Fe y PdFe sintetizados por el método de impregnación y soportados en NFC, NFCox y el electrocatalizador comercial de Pd soportado en carbón Vulcan.

Por otro lado la Figura 3.20 muestra los difractogramas obtenidos para los electrocatalizadores Pd, Fe y PdFe soportados en NTC y NTCox al igual que en los electrocatalizadores soportados en NFC y NFCox, hay picos característicos asociados a los planos del Pd lo que indica que son policristalinos, de la misma manera, picos principales de mayor intensidad corresponden a la estructura cristalina del Pd cúbica centrada en las caras (fcc) a la que los planos (111), (002) y (022) corresponden, localizados aproximadamente en  $40.22^\circ$ ,  $46.97^\circ$  y  $68.32^\circ$  respectivamente [32]. Adicionalmente, se observan picos de menor intensidad, asociados a óxidos de MgO y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  los cuales fueron parte de los precursores metálicos con los que se realizó la síntesis de los NTC y NTCox, éstos picos aparecen en  $42.93^\circ$ ,  $61.71^\circ$  y  $34.79^\circ$  para MgO y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  respectivamente [33]. Finalmente, en el difractograma del electrocatalizador comercial un pico con menor intensidad en  $34.27^\circ$  está asociado a los óxidos de Pd presentes en la muestra.



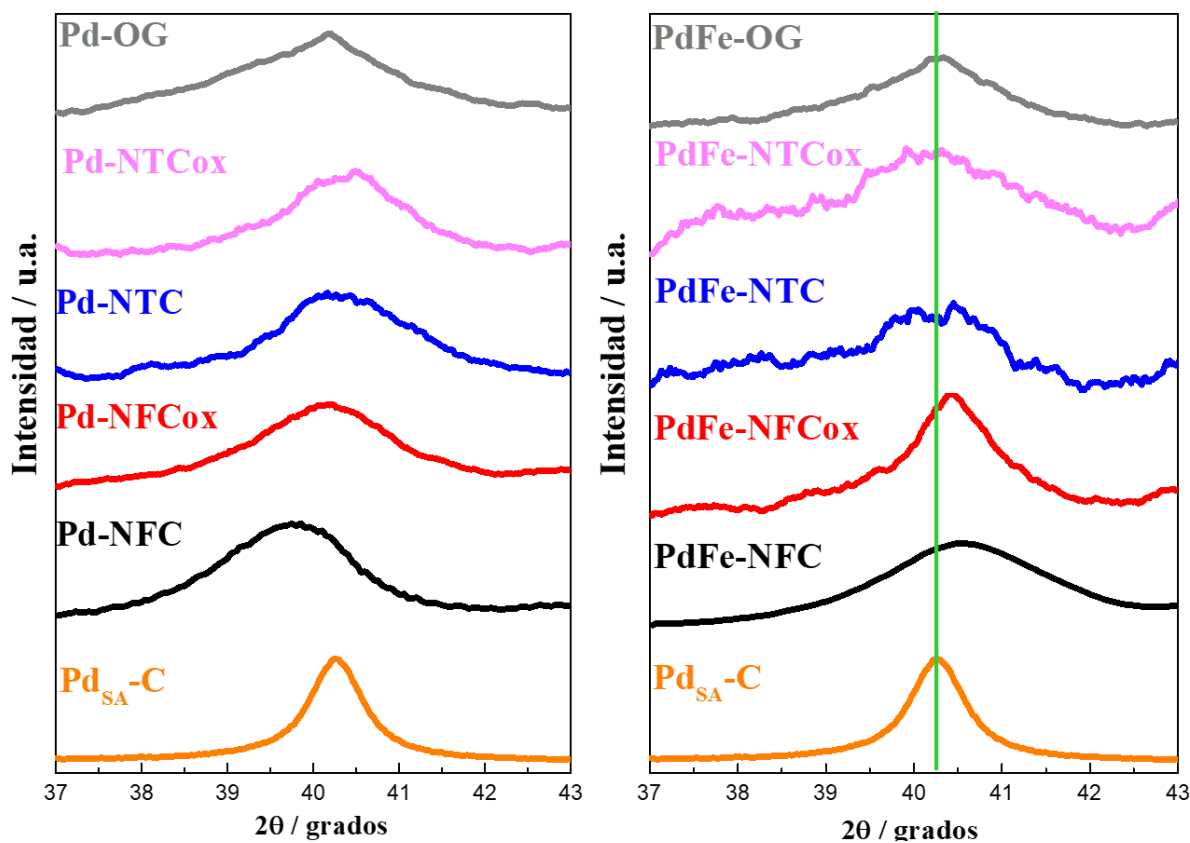
**Figura 3.20** Difractogramas de los electrocatalizadores Pd, Fe y PdFe sintetizados por el método de impregnación y soportados en NTC, NTCox y el electrocatalizador comercial de Pd soportado en carbón Vulcan.

Para los electrocatalizadores Pd, Fe y PdFe soportados en OG los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 3.21, donde se puede observar que el pico de mayor intensidad está asociado al plano (111) del Pd fcc, mientras que los picos de los planos (200) y (220) no se observan bien definidos como en los otros soportes (NFC y NTC) [34]. En el caso del electrocatalizador de Fe no se aprecian picos bien definidos, lo que indica que el tamaño de cristal es mucho más pequeño y su cristalinidad está poco desarrollada. En el caso del pico de mayor intensidad [Pd (111)] el pico en el electrocatalizador PdFe es menos intenso y más estrecho, confirmando que el tamaño de cristal para el sistema PdFe es menor que en el de Pd.



**Figura 3.21** Difractogramas de los electrocatalizadores Pd, Fe y PdFe sintetizados por el método de impregnación y soportados en OG y el electrocatalizador comercial de Pd soportado en carbón Vulcan.

La Figura 3.22 muestra los picos correspondientes a los planos de Pd(111) de los electrocatalizadores mono y bimetalicos soportados en los diferentes materiales de carbono. A partir de este pico se determinó el tamaño de cristal por medio de la ecuación de Scherrer, ecuación 1, la Tabla 3.4 muestra el tamaño de cristalita medido a partir del pico de mayor intensidad [Pd(111)] y la posición  $2\theta$  en que se encuentran los picos principales. Los resultados obtenidos muestran que el tamaño de cristalita de las NPs sintetizadas por el método químico oscila entre 3.64 a 4.0 nm para los electrocatalizadores de Pd y PdFe soportados en NFC y NFCox, para los electrocatalizadores soportados en NTC y NTCox el tamaño de cristal es entre 2.80 a 4.04 nm, los electrocatalizadores soportados en OG son 4.02 y 3.80 nm y finalmente para el electrocatalizador comercial  $\text{Pd}_{\text{SA}}\text{-C}$  fue de 7.0 nm.



**Figura 3.22** Acercamiento del pico para Pd(111) de los electrocatalizadores de Pd y PdFe soportados en los diferentes soportes de carbono y el electrocatalizador comercial de Pd soportado en carbón Vulcan.

$$T_c = \frac{k\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde

$T_c$  = tamaño de cristal (nm)

$k$  = factor adimensional que tiene valores de 0.89 y 1.0

$\lambda$  = longitud de onda (0.15406 nm)

FWHM = anchura total a la mitad del máximo del pico

$\theta$  = ángulo de difracción

**Tabla 3.4** Tamaño de cristal de los electrocatalizadores Pd y PdFe sintetizados por el método químico medido a partir del pico asociado a Pd(111).

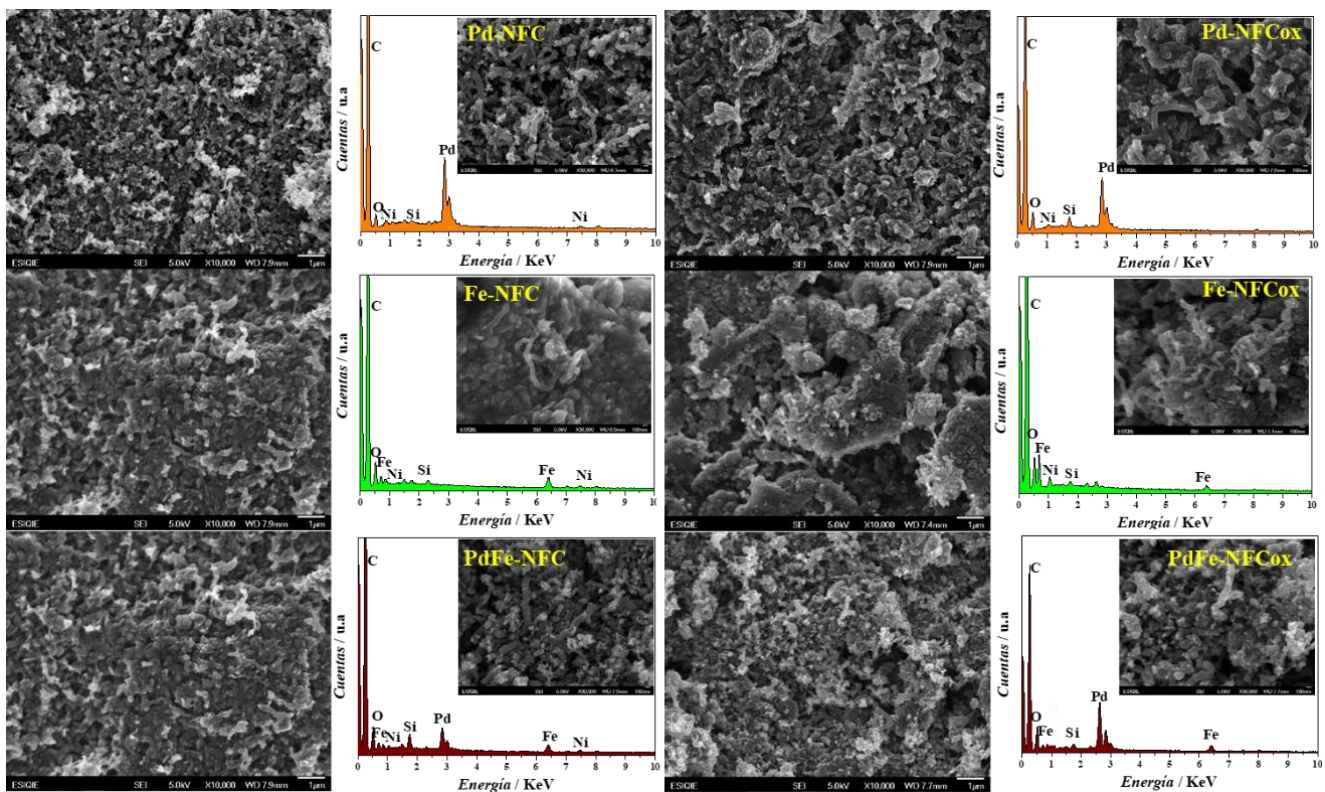
Electrocatalizador	Tamaño de cristal (nm) Plano (111)	$2\theta$ (°)
Pd-NFC	3.39	39.78
PdFe-NFC	3.64	40.59
Pd-NFCox	4.70	40.02
PdFe-NFCox	4.00	40.43
Pd-NTC	3.15	40.17
PdFe-NTC	2.80	40.45
Pd-NTCox	4.04	40.23
PdFe-NTCox	3.65	40.43
Pd-OG	4.02	40.13
PdFe-OG	3.80	40.33
Pd <sub>SA</sub> -C	7.00	40.26

Además, en los electrocatalizadores de Pd soportados en los diferentes soportes de carbono, se observa que el tamaño de cristalita es más grande en comparación con los electrocatalizadores de PdFe, esto debido a que cuando se introduce el átomo de Fe a la estructura de Pd, el mismo Pd se contrae y disminuye el tamaño de cristal debido a que el Pd presenta un radio atómico de 163 pm mientras que el Fe es 126 pm, lo que implica una contracción en la estructura cristalina. Por otro lado, se puede observar que cuando el soporte es funcionalizado, el tamaño de cristal aumenta tanto para el sistema monometálico como para el bimetálico, de acuerdo con los resultados obtenidos de las propiedades texturales de los soportes de carbono en la sección 3.3.4. Las NFC y NTC cuando son funcionalizados aumenta el área superficial y el volumen de poro, lo que permite que la impregnación de los metales sea mayor que cuando los soportes no están funcionalizados.

De acuerdo con el ángulo de difracción obtenido para los electrocatalizadores Pd y PdFe en los diferentes soportes carbonosos, se muestra que la diferencia del ángulo  $2\theta$  de Pd con respecto PdFe, las NFC presentan una diferencia de  $0.81^\circ$ , para las NFCox  $0.41^\circ$ , mientras que para los NTC y NTCox la diferencia es  $0.28^\circ$  y  $0.20^\circ$  respectivamente, finalmente para el OG esta diferencia es de  $0.20^\circ$ . De acuerdo con estos resultados PdFe-NFC es el electrocatalizador que mayor grado de aleación presenta seguido de NFCox, y NTC mientras que NTCox y OG presentan la menor diferencia  $2\theta$  lo que sugiere que son los electrocatalizadores que menor grado de aleación tuvieron.

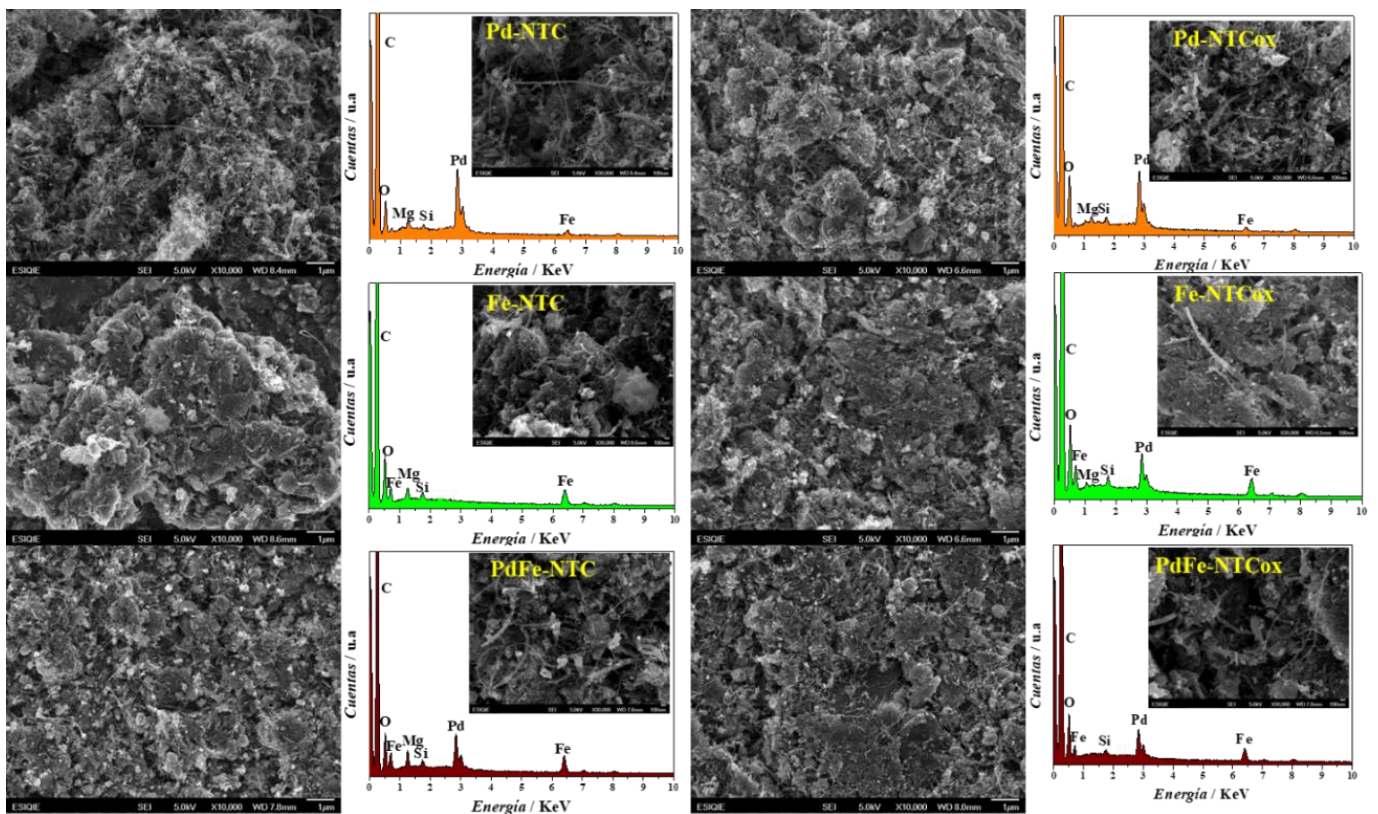
### 3.5.2 Resultados por SEM-EDX

Para conocer la morfología de las NPs sintetizadas, así como la composición elemental de los electrocatalizadores se empleó la técnica SEM-EDX. La Figura 3.23 muestra las micrografías SEM obtenidas a partir de electrones secundarios, a 10,000 y 30,000X de los electrocatalizadores Pd, Fe y PdFe soportados en NFC y NFCox. El análisis EDX muestra que para los electrocatalizadores de Pd soportados en NFC y NFCox los elementos presentes son C, O, Ni, Si y Pd, para Fe soportado en NFC y NFCox los elementos C, O, Fe y Ni se encuentran en la muestra, en el caso del sistema PdFe soportado en ambos soportes, C, O, Fe, Ni, Si y Pd fueron detectados mediante esta técnica. Con base a estos análisis de EDX se confirma que los metales impregnados durante la síntesis se encuentran presentes en los electrocatalizadores y como ya se había demostrado en XRD, la presencia de las trazas de Ni también se hicieron presentes. Además, los insertos muestran micrografías a altos aumentos lo que permite ver con mayor claridad la morfología de las NFC, también se aprecian zonas más brillantes que podrían estar asociadas a NPs sintetizadas de forma aglomerada. Para los electrocatalizadores soportados en NFCox la forma del soporte se define mejor a altos aumentos observando que son NFC de tamaño grande ( $> 30$  nm); de acuerdo con la literatura estos suelen tener diámetros mayores de 50 nm [24].



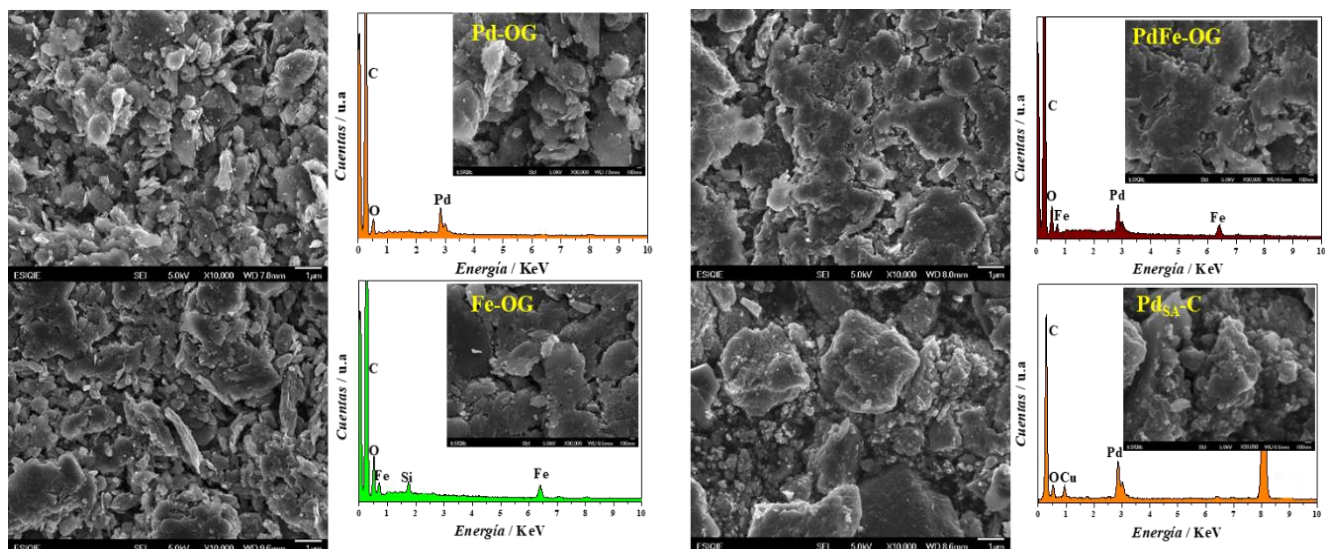
**Figura 3.23** Micrografías SEM de los electrocatalizadores Pd, Fe y PdFe soportados en NFC, NFCox y análisis EDX, el inserto muestra una imagen de los electrocatalizadores a 30000X.

Los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NTC y NTCox las micrografías SEM se muestran en la Figura 3.24: las micrografías SEM del lado izquierdo muestran la morfología de los electrocatalizadores soportados en NTC con y sin funcionalización. El análisis EDX confirmó la presencia de los elementos de interés como: C, O, Mg, Si, Pd y Fe para los electrocatalizadores de Pd soportados en NTC y NTCox, C, O, Fe, Mg y Si para los electrocatalizadores de Fe soportados en NTC y NTCox. Finalmente; C, O, Fe, Si y Pd para los sistemas bimetálicos PdFe soportados en NTC y NTCox. En los electrocatalizadores de Pd se observa que la presencia de Fe pertenece a las trazas, como se había descrito en la sección 3.3.2 los precursores fueron sales metálicas de Mg y Fe, estas sales se emplearon para la síntesis de los NTC. Pero los electrocatalizadores de Pd muestran señales del metal impregnado en la síntesis de las NPs y estas señales tienen mayor intensidad que las de Fe y el mismo Mg que fueron las trazas de estos soportes. El inserto muestra micrografías a altos aumentos (30000X), se puede observar los NTC y zonas aglomeradas más brillantes, de acuerdo con esta técnica las zonas más brillantes corresponden a elementos de mayor número atómico, entonces estarían asociadas a los metales Pd y Fe que se impregnaron por el método químico, Mg y Fe de las trazas del soporte, además el diámetro de los NTC es menor a los observados en las NFC.



**Figura 3.24** Micrografías SEM de los electrocatalizadores Pd, Fe y PdFe soportados en NTC, NTCox y análisis EDX, el inserto muestra una imagen de los electrocatalizadores a 30000X.

La Figura 3.25 muestra las micrografías SEM de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en OG y el electrocatalizador comercial Pd<sub>SA</sub>-C, se puede observar que la morfología de estos soportes son hojuelas que se encuentran compactadas con los metales impregnados, el análisis EDX muestra la composición química de los electrocatalizadores pues los elementos C, O y Pd fueron evidenciados para el sistema Pd-OG y Pd<sub>SA</sub>-C, mientras que C, O, Si y Fe fueron los elementos detectados para la muestra de PdFe. En estos electrocatalizadores se aprecian zonas más brillantes que como ya se mencionó anteriormente, que están asociados a los elementos de mayor peso atómico.



**Figura 3.25** Micrografías SEM de los electrocatalizadores Pd, Fe y PdFe soportados en OG y Pd comercial, análisis EDX y el inserto muestra una imagen de los electrocatalizadores a 30000X.

Adicional, el análisis elemental permitió conocer el porcentaje en peso de los elementos presentes en los electrocatalizadores soportados en los diferentes materiales de carbono. Para la síntesis de las NPs metálicas se empleó una relación 20 % en peso de carga metálica y 80 % en peso de soporte carbonoso, mientras que para los sistemas bimetálicos la relación molar Pd-Fe fue 1:1, por ende, la relación en peso fue 10 % en peso Pd y 10 % en peso Fe. La Tabla 3.5 muestra la composición elemental en peso de los electrocatalizadores Pd y PdFe sintetizados por el método químico y soportados en los diferentes materiales de carbono, los resultados indican que los electrocatalizadores monometálicos de Pd son muy cercanos a la relación de 20 % de carga metálica, pero en el caso del monometal de Fe, las cantidades presentes en Fe metálico son cercanos al 5 % en peso, mientras que las del oxígeno son mayores, esto es debido a que las NPs de Fe no sólo son Fe metálico sino óxidos de Fe, de acuerdo con estudios previos en el grupo, se determinó que el usar sales metálicas a base de cloruros favorecen la formación de óxidos de Fe durante la síntesis de las NPs obtenidas por el mismo método de síntesis, reducción de borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) [31]; con base en estos resultados confirmamos que el Fe no sólo se encuentra en estado metálico (Fe<sup>0</sup>) sino en su forma de óxidos (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), lo cual se demostrará después.

En el caso de los electrocatalizadores bimetalicos ocurre lo mismo, el Pd se encuentra en su totalidad en estado metálico, mientras que en el hierro una parte es Fe(0) y otra es óxido de hierro. Además, la relación atómica de los electrocatalizadores bimetalicos Pd-Fe es 1:1.

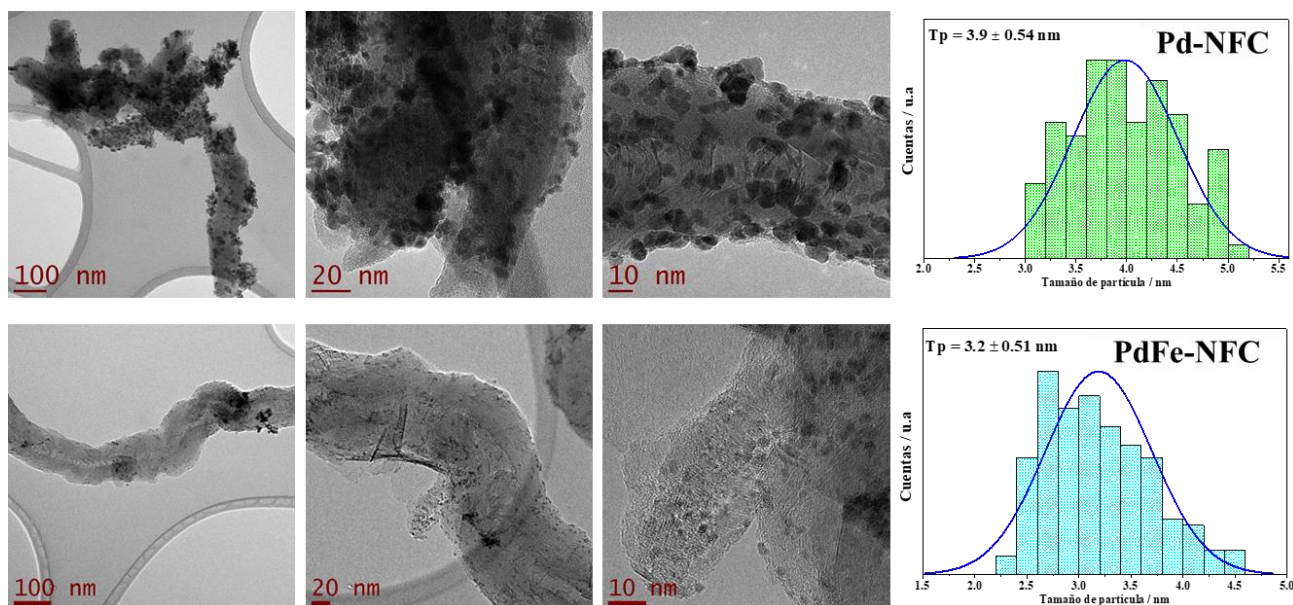
**Tabla 3.5** Composición elemental en % peso y % atómico de los electrocatalizadores sintetizados por el método químico, resultados obtenidos a partir del análisis EDX.

Electrocatalizador	Elemento							
	% wt.				% at.			
	C	O	Fe	Pd	C	O	Fe	Pd
<b>Fe-NFC</b>	79.3	13.69	5.45	0	87.08	11.29	1.29	0
<b>Pd-NFC</b>	72.09	11.73	0	16.93	87.2	10.87	0	2.36
<b>PdFe-NFC</b>	76.32	14.91	4.83	8.04	84.55	13.28	1.08	1.23
<b>Fe-NFCox</b>	80.31	17.7	1.99	0	85.41	14.13	0.46	0
<b>Pd-NFCox</b>	70	15.3	0	15.58	84.19	13.82	0	2.14
<b>PdFe-NFCox</b>	69.35	20.92	4.59	8.91	81.29	19.13	1.2	1.23
<b>Fe-NTC</b>	74.28	17.27	7.64	0	83.19	14.52	1.84	0
<b>Pd-NTC</b>	71.38	15.74	1.45	11.03	84.02	13.91	0.37	1.47
<b>PdFe-NTC</b>	78.01	17.91	6.02	7.03	81.16	15.98	0.94	1.54
<b>Fe-NTCox</b>	74.7	19.88	5.41	0	82.28	16.44	1.28	0
<b>Pd-NTCox</b>	71.52	14.29	1.75	12.43	85.11	12.77	0.45	1.67
<b>PdFe-NTCox</b>	73.44	15.91	4.92	5.73	84.33	13.71	0.74	1.21
<b>Fe-OG</b>	77.26	16.99	5.75	0	84.67	13.98	1.36	0
<b>Pd-OG</b>	74.31	15.84	0	16.8	84.43	13.95	0	2.33
<b>PdFe-OG</b>	75.2	17.65	5.27	6.72	84.97	15.5	0.89	1.33

### 3.5.3 Resultados por TEM

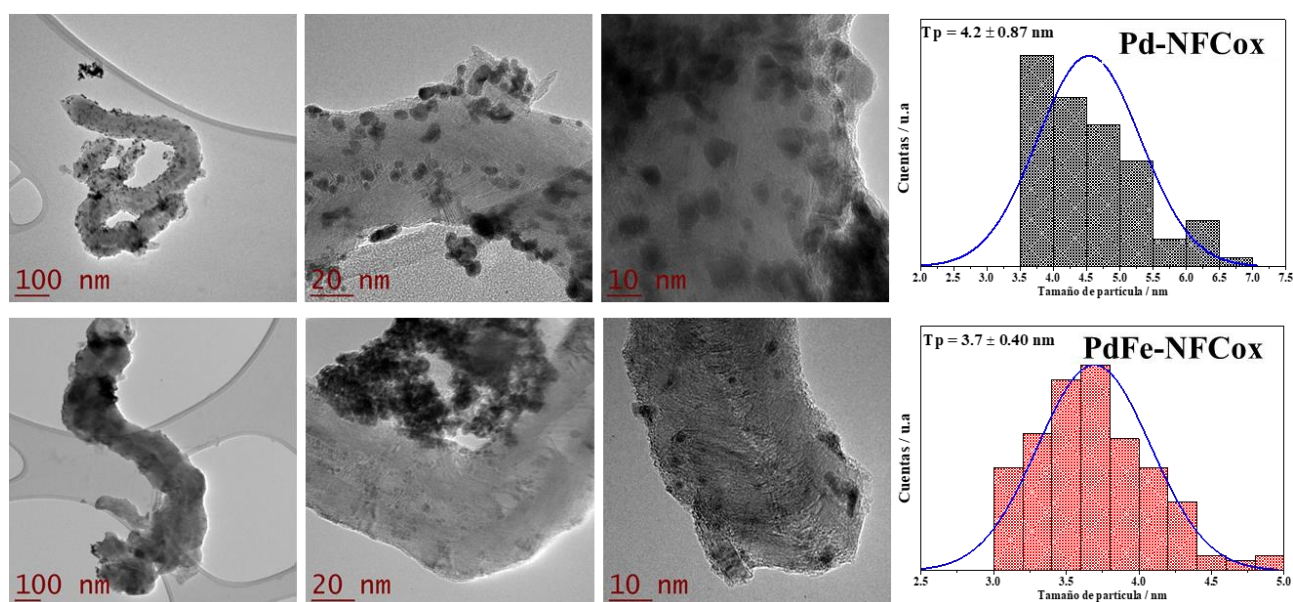
Para conocer la morfología y tamaño de las NPs mono y bimetalicas sintetizadas por el método de impregnación, los electrocatalizadores fueron caracterizados por la técnica de microscopía electrónica de transmisión, la caracterización consistió en obtener micrografías a diferentes magnificaciones, la Figura 3.26 muestra las micrografías TEM obtenidas para los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NFC y se presentan tres micrografías a diferentes magnificaciones. Con este tipo de análisis es posible conocer a mayor precisión la morfología de las NFC como la de las NPs sintetizadas. Las micrografías muestran que las NPs sintetizadas se impregnan en la superficie del soporte formando aglomeraciones en algunas zonas de la NFC, pero en general las NPs se encuentran bien dispersas en el soporte. Para determinar el tamaño de partícula se midieron 200 NPs usando un software de análisis (imageJ) obteniendo un tamaño de partícula de  $(3.9 \pm 0.54)$  nm para el electrocatalizador Pd-NFC y  $(3.2 \pm 0.51)$  nm para PdFe-NFC, al tener el primer caso los electrocatalizadores de Pd con una desviación estándar menor que 15 % indica que las NPs sintetizadas son monodispersas y los

electrocatalizadores de PdFe presentaron una desviación estándar de 15.9% es decir tienden a formarse NPs de varios tamaños y el crecimiento no es uniforme.



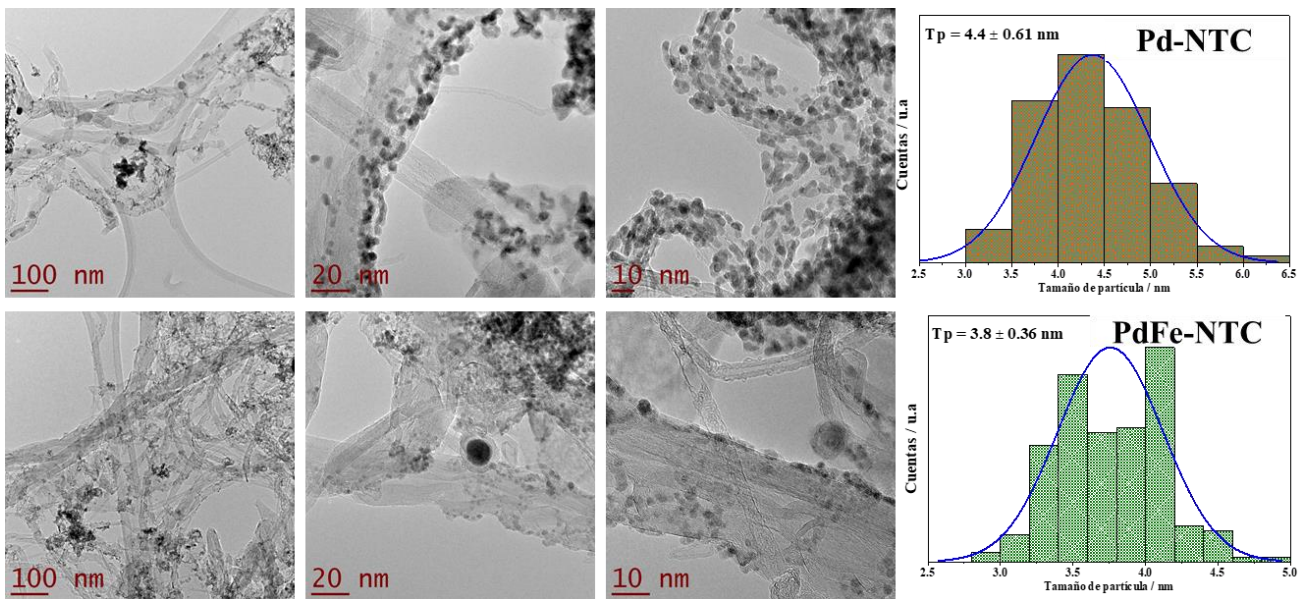
**Figura 3.26** Micrografías TEM de los electrocatalizadores Pd-NFC y PdFe-NFC sintetizados por el método químico e histograma de la distribución de NPs.

Para los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NFCox las micrografías TEM obtenidas se muestran en la Figura 3.27, en el caso de Pd-NFCox las NPs sintetizadas parecen estar más dispersas que las NPs del electrocatalizador PdFe-NFCox. Por otro lado, las micrografías Pd-NFCox exhiben menor aglomeración y mayor cantidad de NPs impregnadas, lo contrario para PdFe-NFCox, hubo más aglomeración de NPs y menos dispersión de éstas. De la misma manera se observa la forma de la NFC que de acuerdo con lo medido en el análisis de SEM este soporte tiene más de 50 nm de diámetro y que concuerda con la literatura [24], tamaño de partícula medida en estos sistemas es  $(4.2 \pm 0.87)$  nm para el electrocatalizador Pd-NFCox y  $(3.7 \pm 0.40)$  nm para PdFe-NFCox, al tener una desviación estándar mayor al 15 % para Pd-NFCox, indica que las NPs sintetizadas son polidispersas es decir tienden a formarse NPs de varios tamaños y el crecimiento no es uniforme, en el caso de PdFe-NFC el porcentaje de desviación es menor del 15% sugiriendo que para las NFC funcionalizadas, la impregnación y crecimiento del metal es más uniforme.



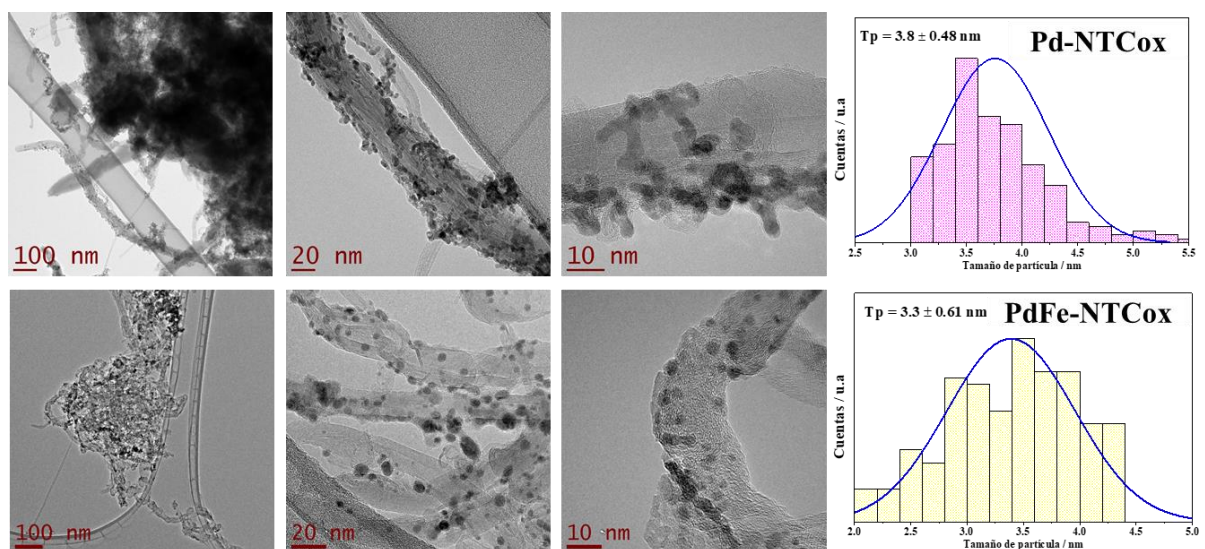
**Figura 3.27** Micrografías TEM de los electrocatalizadores Pd-NFCox y PdFe-NFCox sintetizados por el método químico e histograma de la distribución de NPs.

La Figura 3.28 muestra las micrografías TEM de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NTC. En este soporte es más visible la morfología del NTC, además que se confirma que los NTC son de pared múltiple pues se observan más de una lámina gráfenica enrollada sobre sí misma. Los electrocatalizadores presentan buena dispersión del metal sobre el soporte, el tamaño de partícula medido fue  $(4.4 \pm 0.61)$  nm para el electrocatalizador Pd-NTC y  $(3.8 \pm 0.36)$  nm para PdFe-NTC, al tener una desviación estándar menor al 15 % en ambos electrocatalizadores, sugiere que las NPs sintetizadas son monodispersas es decir tienden a formarse NPs de tamaños homogéneos, y uniformes. Las NPs sintetizadas por el método químico exhiben mejor dispersión sobre el soporte en comparación con las NPs soportadas en las NFC y NFCox, además el tamaño de NPs es menor que las obtenidas en el soporte de NFC, recordando que los NTC tienen mayor área superficial y mayor volumen de poro que las NFC.



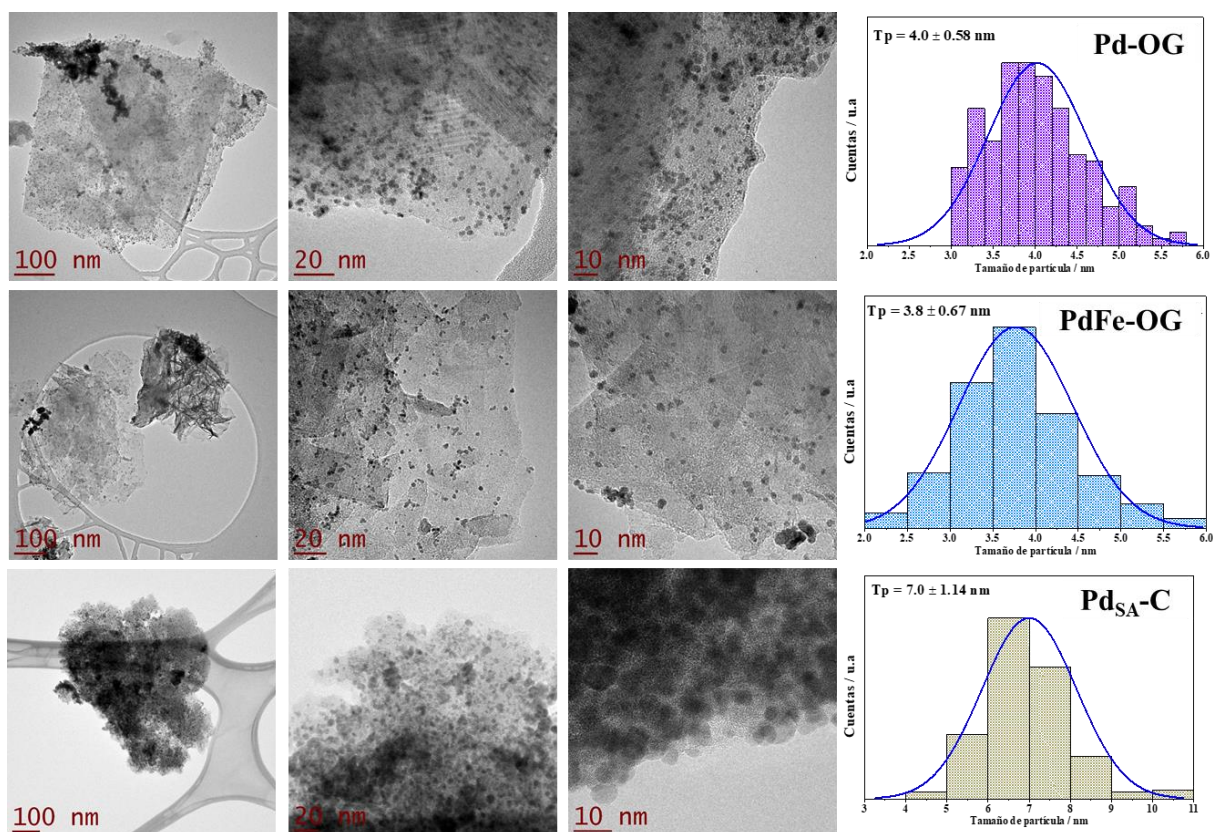
**Figura 3.28** Micrografías TEM de los electrocatalizadores Pd-NTC y PdFe-NTC sintetizados por el método químico e histograma de la distribución de NPs.

En el caso de los electrocatalizadores Pd-NTCox y PdFe-NTCox las micrografías TEM se muestran en la Figura 3.29; la dispersión de las NPs sobre el soporte parece no ser tan buena ya que el electrocatalizador monometálico forma aglomeraciones, mientras que PdFe-NTCox muestra menos aglomeraciones de las NPs, además las NPs presentan una forma esférica. El tamaño promedio de partícula obtenido para Pd-NTCox fue  $(3.8 \pm 0.58)$  nm con una desviación estándar de 15.3% y  $(3.3 \pm 0.61)$  nm para PdFe-NTCox; en estos sistemas el porcentaje de desviación estándar es mayor al 15 % sugiriendo que las NPs sintetizadas son polidispersas es decir tienden a formarse NPs de tamaños heterogéneos y no uniformes.



**Figura 3.29** Micrografías TEM de los electrocatalizadores Pd-NTCox y PdFe-NTCox sintetizados por el método químico e histograma de la distribución de NPs.

La Figura 3.30 muestra los electrocatalizadores Pd-OG y PdFe-OG, las micrografías de bajas magnificaciones muestran las hojas del óxido de grafeno y cómo se encuentran impregnadas las NPs sintetizadas, al igual que en los soportes de NFC y NTC con y sin funcionalizar, en el soporte de óxido de grafeno las NPs forman aglomeraciones en algunas zonas, pero en general la dispersión del metal sobre el soporte es buena. Los tamaños de partícula obtenidos fueron  $(4.0 \pm 0.58)$  nm, con una desviación estándar de 14.5% y  $(3.8 \pm 0.67)$  nm para Pd-OG y PdFe-OG respectivamente, en estos sistemas el porcentaje de desviación estándar es mayor al 15 % sugiriendo que las NPs sintetizadas son polidispersas es decir tienden a formarse NPs de tamaños heterogéneos. Adicional, se realizó el análisis TEM para el electrocatalizador comercial y las micrografías mostraron que en la mayoría de las láminas gráficas las NPs sintetizadas presentan un tamaño de partícula grande en comparación con las sintetizadas por el método químico, además las NPs al ser de tamaño mayor forman más aglomeraciones recordando que el electrocatalizador tiene 30% de carga metálica y 70% de carga de carbón, en base a estas micrografías el tamaño de partícula medido en una población de 200 NPs fue  $(7.0 \pm 1.14)$  nm, el porcentaje de desviación estándar fue 16.3% lo que implica que las NPs son polidispersas y sus tamaños no son homogéneos, de acuerdo con el histograma obtenido el intervalo de NPs oscila entre 4 a 11 nm, predominando 7 nm.



**Figura 3.30** Micrografías TEM de los electrocatalizadores Pd-OG, PdFe-OG sintetizados por el método químico y el electrocatalizador comercial (Pd<sub>SA</sub>-C) e histograma de las NPs medidas.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis TEM, la Tabla 3.6 muestra el tamaño promedio de partícula de los electrocatalizadores Pd soportados en NFC, NFCox, NTC, NTCox, OG y comercial. Los tamaños de los electrocatalizadores sintetizados son similares entre ellos y concuerdan con los tamaños de cristalita obtenidos en XRD. En el caso del electrocatalizador comercial éste presentó el tamaño de partícula más grande en comparación con los sintetizados. Por otro lado, los resultados indican que la funcionalización de las NFC favorece a la formación de NPs de Pd de mayor tamaño en comparación con las NPs impregnadas en las NFC, con las que ocurre lo contrario con el soporte de NTC, las NPs de Pd disminuyen su tamaño cuando los NTC son funcionalizados.

**Tabla 3.6** Tamaño promedio de partícula de los electrocatalizadores monometálicos de Pd soportados en los diferentes materiales de carbono.

<b>Electrocatalizador</b>	<b>Tamaño de partícula nm</b>
<b>Pd-NFC</b>	3.9 ± 0.54
<b>Pd-NFCox</b>	4.2 ± 0.87
<b>Pd-NTC</b>	4.4 ± 0.61
<b>Pd-NTCox</b>	3.8 ± 0.48
<b>Pd-OG</b>	4.0 ± 0.58
<b>Pd<sub>SA</sub>-C</b>	7.0 ± 1.14

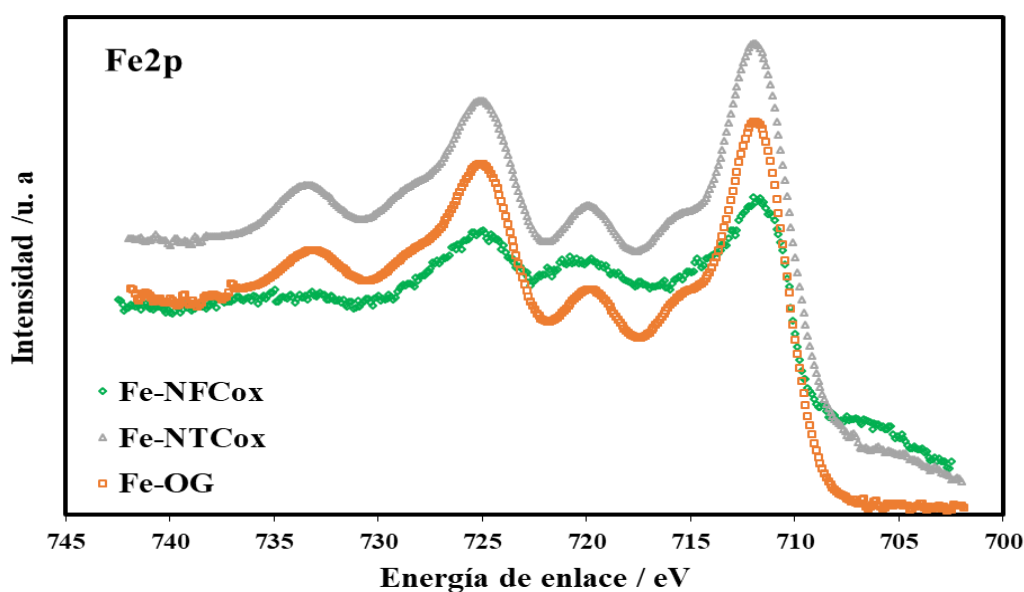
La tabla 3.7 muestra los tamaños promedios de partícula de los electrocatalizadores PdFe soportados en los diferentes soportes de carbono, los resultados indican que el tamaño de las NPs de Fe y Pd son del mismo orden de magnitud pues se encuentran en un intervalo de 3.2 a 3.8 nm. Además como ya se había mencionado anteriormente la adición de Fe a la red de Pd en el electrocatalizador bimetalico hace que el tamaño de las NPs disminuya en comparación con el sistema monometálico de Pd, es por ello que el tamaño de partícula del electrocatalizador de Pd es ligeramente más grande que el de PdFe. Sin embargo, ocurre lo mismo que con los electrocatalizadores de Pd, la funcionalización de las NFC provoca que las NPs de PdFe presenten mayor tamaño que las de los NFC, y en el caso de las NPs soportadas en NTC presentan tamaño de 3.8 nm y cuando se emplea NTCox el tamaño de las NPs disminuye.

**Tabla 3.7** Tamaño promedio de partícula de los electrocatalizadores bimetálicos de PdFe soportados en los diferentes materiales de carbono.

Electrocatalizador	Tamaño de partícula nm
PdFe-NFC	$3.2 \pm 0.51$
PdFe-NFCox	$3.7 \pm 0.40$
PdFe-NTC	$3.8 \pm 0.36$
PdFe-NTCox	$3.3 \pm 0.61$
PdFe-OG	$3.8 \pm 0.67$
Pd <sub>SA</sub> -C	$7.0 \pm 1.14$

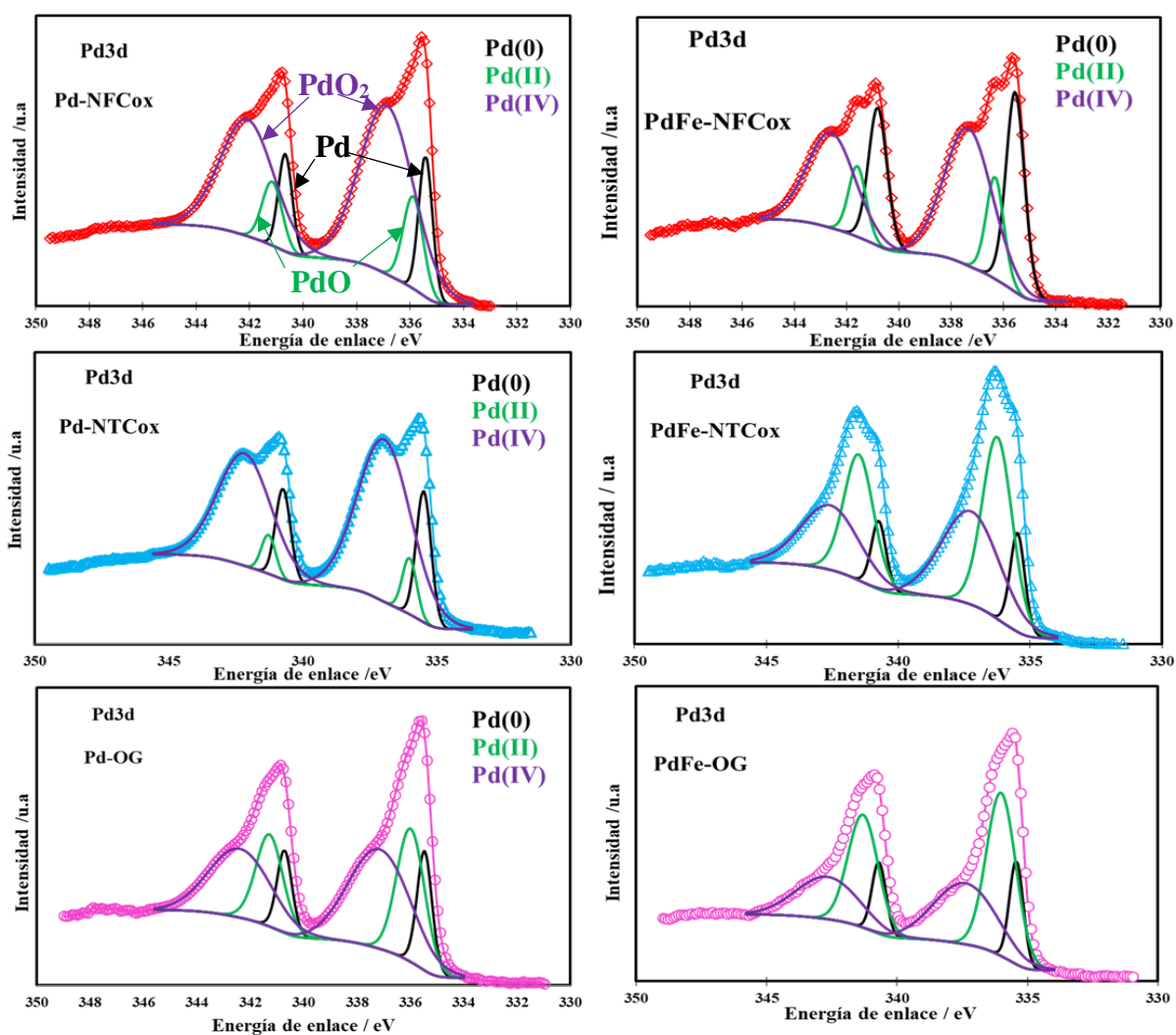
### 3.5.4 Resultados por XPS

El análisis XPS fue empleado para determinar los estados de oxidación de los elementos presentes en los electrocatalizadores sintetizados, como a los electrocatalizadores de Pd, Fe y PdFe soportados en NFCox, NTCox y OG. La Figura 3.31 muestra los espectros del sistema Fe soportado en NFCox, NTCox y OG; a partir de los espectros es posible observar que el Fe de la sal precursora en los tres electrocatalizadores se oxidó completamente en la superficie, en estos electrocatalizadores el Fe se encuentra presente como una mezcla de las especies de FeO, Fe(OH)<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, los espectros muestran que el Fe-NTCox fue el electrocatalizador que menor Fe impregnado mostró en la superficie, esto sugiere que la reducción de la sal precursora de Fe durante la síntesis del electrocatalizador fue incompleta.



**Figura 3.31** Espectros de XPS Fe<sub>2p</sub> obtenidos de los electrocatalizadores de Fe soportado en NFCox, NTCox y OG sintetizados por el método químico.

La Figura 3.32 muestra los espectros de XPS de los sistemas de Pd y PdFe soportados en NFCox, NTCox y OG. Los espectros mostrados en la parte izquierda corresponden a las señales de Pd3d<sub>3/2</sub> y Pd3d<sub>5/2</sub> donde las especies de Pd presentes en la superficie del electrocatalizador exhiben tres estados de oxidación 0, II y IV. Los picos posicionados en 335.48 y 340.65 eV corresponden a Pd(0), mientras que el óxido de paladio (PdO) es observado en 335.78 y 340.98 eV, finalmente; óxido de paladio II (PdO<sub>2</sub>) es observado en 336.88 y 342.08 eV. Sin embargo, los espectros mostraron que el PdO<sub>2</sub> es la especie que predomina en los sistemas Pd-NFCox y Pd-NTCox y PdO en el sistema Pd-OG, mientras que la especie Pd(0) se encuentra en una baja proporción en comparación con PdO y PdO<sub>2</sub>. Por otro lado, los espectros de la parte derecha corresponden a los sistemas PdFe soportados en NFCox, NTCox y OG, claramente se observa que las señales de mayor intensidad asociadas a PdO y PdO<sub>2</sub> en los sistemas monometálicos disminuyen, mientras que la señal de Pd(0) aumenta con el soporte funcionalizado y con la adición de Fe, mientras que en los NTCox disminuye, esto quiere decir que las NPs metálicas impregnadas en los soportes corresponde a aglomerados de Pd, óxidos de Pd y Fe.



**Figura 3.32** Espectros XPS de los electrocatalizadores de Pd y PdFe soportados en NFCox, NTCox y OG.

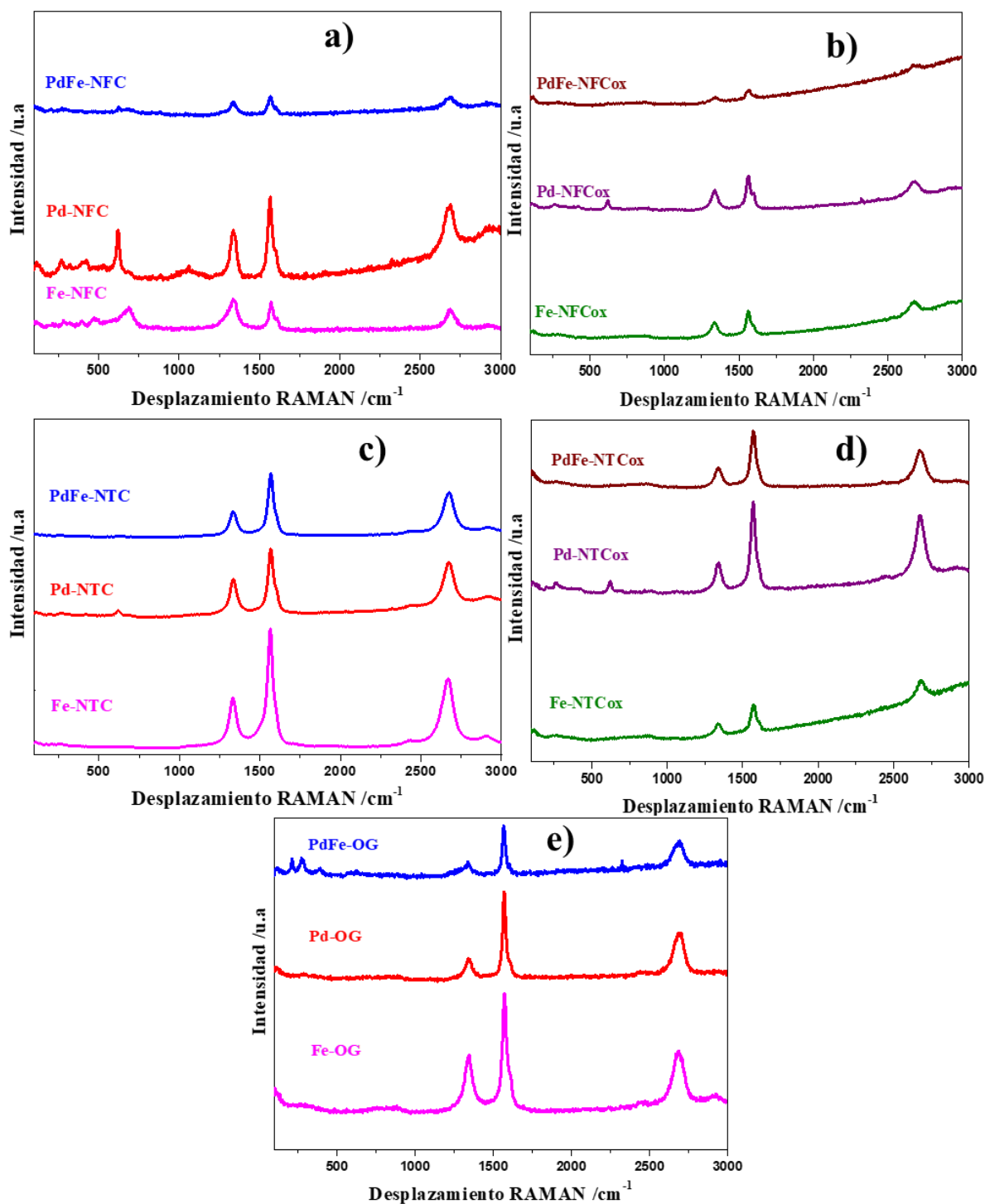
### 3.5.5 Resultados por RAMAN

Para predecir las características estructurales de los electrocatalizadores, se empleó la técnica de espectroscopía RAMAN. La Figura 3.33 muestra los espectros de Raman de los electrocatalizadores Pd, Fe y PdFe sintetizados por el método químico, mostrados en los diferentes soportados de carbono. En todos los espectros se muestran los picos asociados a las bandas D y G. La banda G es causada por las vibraciones C-C de las capas laminares del grafeno; además, en los electrocatalizadores esta banda aparece entre 1561.33 y 1569.26  $\text{cm}^{-1}$  lo cual corresponde a los átomos de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$ , mientras que la banda D asociada a los defectos y bordes de la capa de grafeno se encuentran entre 1336.08 y 1340.03  $\text{cm}^{-1}$ .

La relación de las bandas  $I_D/I_G$  se presenta en la Tabla 3.8, los resultados muestran que solo los electrocatalizadores soportados en NFC y NFCox tuvieron un ligero cambio que podría estar asociado al incremento de defectos en la estructura de las láminas gráficas, es decir atribuidos a las interacciones electrónicas entre el metal y átomos de carbono [35].

**Tabla 3.8** Desplazamiento RAMAN de las bandas D y G medidas a partir de los espectros de RAMAN de los electrocatalizadores Pd, Fe y PdFe soportados en los diferentes materiales de carbono.

Electrocatalizadores	Banda D $\text{cm}^{-1}$	Banda G $\text{cm}^{-1}$	$I_D/I_G$
Fe-NFC	1340.03	1566.30	0.86
Pd-NFC	1340.03	1566.30	0.86
PdFe-NFC	1340.03	1566.30	0.86
Fe-NFCox	1340.03	1563.33	0.86
Pd-NFCox	1340.03	1563.33	0.86
PdFe-NFCox	1345.96	1563.33	0.86
Fe-NTC	1333.11	1565.31	0.85
Pd-NTC	1336.08	1565.31	0.85
PdFe-NTC	1336.08	1570.25	0.85
Fe-NTCox	1342.99	1573.21	0.85
Pd-NTCox	1340.03	1570.25	0.85
PdFe-NTCox	1340.03	1573.21	0.85
Fe-OG	1342.99	1570.25	0.86
Pd-OG	1342.99	1570.25	0.86
PdFe-OG	1340.03	1566.30	0.86



**Figura 3.33** Espectros RAMAN de los electrocatalizadores Pd, Fe y PdFe soportados sobre los diferentes soportes de carbono.

---

### 3.5.6 Evaluación de la actividad catalítica de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en los diferentes materiales carbonosos para la ROAF

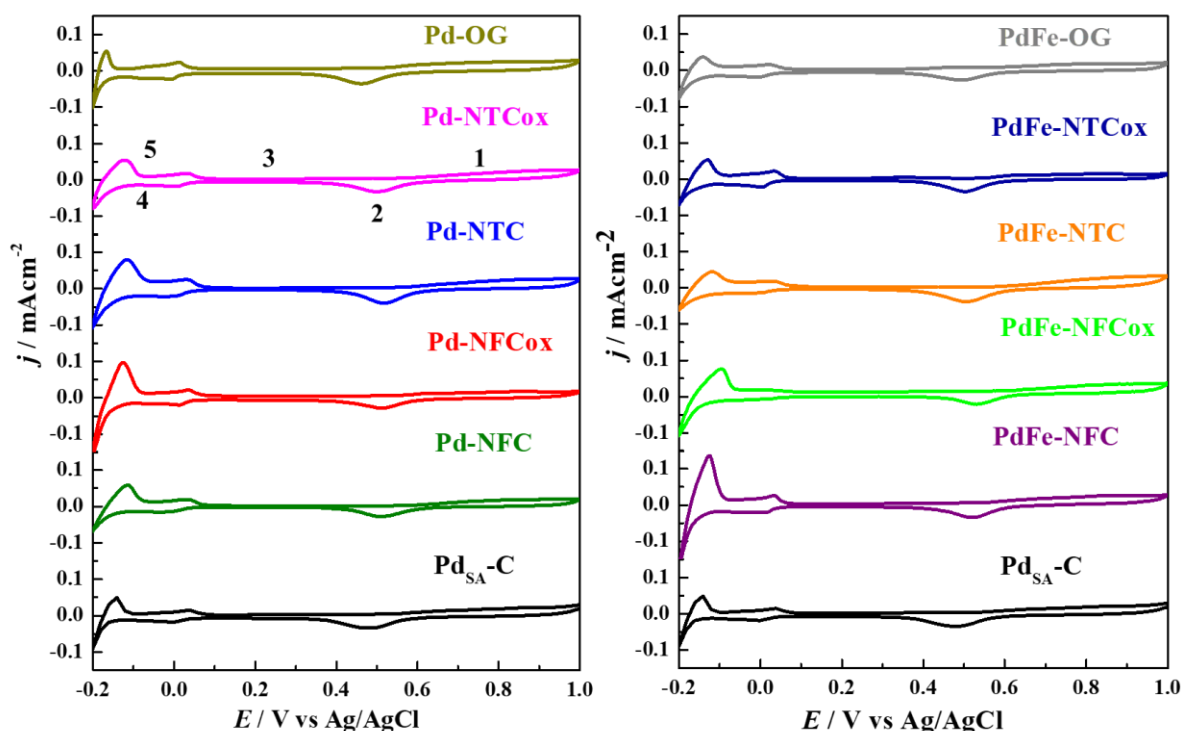
Los electrocatalizadores Pd y PdFe sintetizados por el método químico fueron caracterizados por técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y cronoamperometría con la finalidad de comparar su actividad catalítica frente a la ROAF en medio ácido. El procedimiento electroquímico consistió en 5 etapas: i) limpieza, ii) activación, iii) adsorción-oxidación de CO, iv) oxidación de ácido fórmico y v) evaluación de la densidad de corriente anódica en estado estacionario. Las condiciones en cada etapa fueron evaluadas como se describen en la sección 3.2.8. Los resultados que a continuación se describen muestran el comportamiento electroquímico de los electrocatalizadores en términos de actividad catalítica, es decir los voltamperogramas y cronoamperogramas experimentales fueron normalizados en términos del área electroactiva (AEA en  $\text{cm}^2$ ), es decir los sitios activos expuestos en la superficie del electrodo que catalizan la ROAF. Para cada electrodo de trabajo se determinó su respectiva AEA.

#### Activación de los electrocatalizadores

La activación de los electrodos modificados consistió en una voltamperometría cíclica en medio ácido ( $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , esta etapa permitió activar la superficie del electrocatalizador. La Figura 3.34 muestra los voltamperogramas obtenidos para los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en los diferentes materiales de carbono, esta VC fue realizada para confirmar la respuesta típica de Pd en medio ácido ( $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ), el barrido de la VC comienza desde el potencial de circuito abierto (OCP) aproximadamente  $0.45 \text{ V}$  en dirección anódica hasta llegar a  $1.0 \text{ V}$  e invertir el sentido del barrido en dirección catódica. Todos los voltamperogramas obtenidos experimentalmente mostraron las regiones principales relacionadas con los diferentes procesos electroquímicos que ocurren en la superficie del Pd [36], iniciando desde el OCP en dirección anódica se encuentra la región (1) de la formación de los óxidos de paladio ( $\text{Pd}(0) \rightarrow \text{Pd}(\text{II}) + 2\text{e}^-$ ) que ocurre de  $0.37$  a  $1.0 \text{ V}$ ; esto se ve en el aumento de corriente que ocurre en ese intervalo de potencial.

Cuando el sentido del barrido se invierte hacía el sentido catódico se observa un pico característico asociado a la reducción de los óxidos de Pd previamente formados ( $\text{Pd}(\text{II}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}(0)$ ) entre  $0.45$  a  $0.53 \text{ V}$  (región 2), posteriormente una densidad de corriente constante asociada a la región de la doble capa (3) que se encuentra entre  $0.07$  a  $0.37 \text{ V}$  y finalmente la región donde ocurre la sorción de hidrógeno (adsorción y absorción (región 4)/desorción (región 5)) entre  $-0.2$  a  $0.07 \text{ V}$ . Todos los voltamperogramas muestran picos bien definidos, y con base a las señales obtenidas, se

confirma que la superficie es de Pd acorde a la literatura [37]. También, se observa que los electrocatalizadores sintetizados muestran una señal de activación ligeramente baja con respecto al Pd comercial.



**Figura 3.34** Voltamperogramas cíclicos experimentales de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en los diferentes soportes de carbono y sintetizados por el método químico evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup>, iniciando desde el valor de OCP de 0.45 V hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido en 1.0 V.

### Adsorción-Oxidación de CO: Análisis de área electroactiva de los electrodos de trabajo modificados

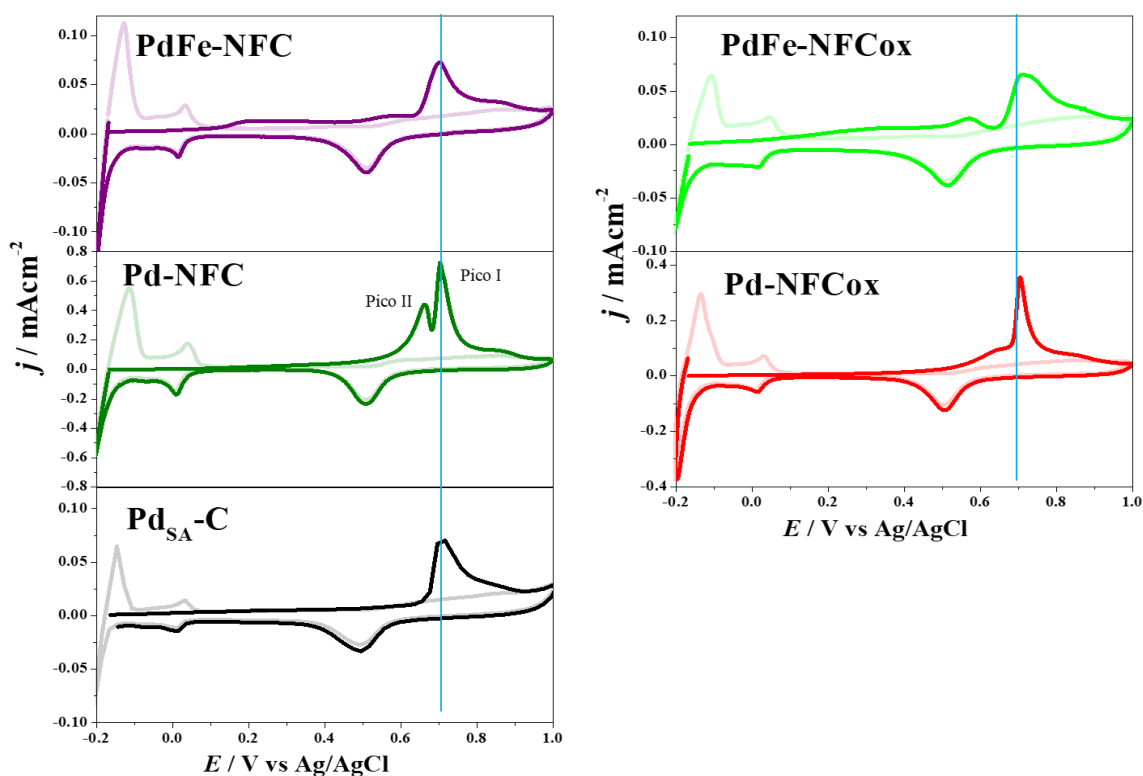
Con la finalidad de determinar el área electroactiva (AEA) los electrocatalizadores fueron evaluados tal y como se describió en la sección 3.12.3 mediante una voltamperometría cíclica; la Figura 3.35 muestra los voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NFC y NFCox, la respuesta electroquímica muestra dos ciclos para cada electrocatalizador, donde el primero muestra un pico característico asociado a la adsorción-oxidación de CO, mientras que el segundo ciclo muestra el voltamperograma obtenido en la etapa de la activación. Se observa además que en el primer ciclo no aparece la región de sorción de hidrógeno, esto debido a que los sitios activos del electrocatalizador se encuentran bloqueados por el CO adsorbido, una vez que el CO es oxidado se observa la región de sorción de hidrógeno en el segundo

---

---

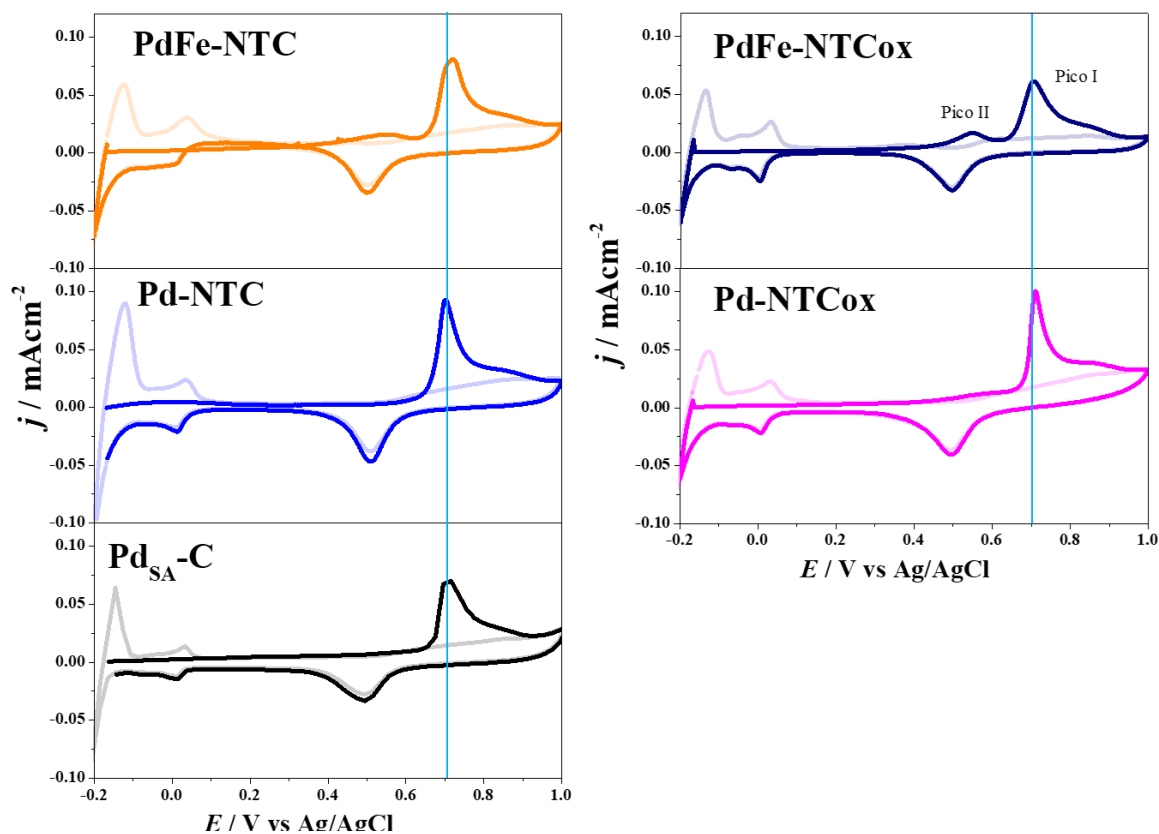
ciclo del voltamperograma. El área electroactiva (AEA/cm<sup>2</sup>) fue obtenida a partir de la integración del pico principal del CO obtenido de la diferencia entre el ciclo 1 y 3, y así normalizar los experimentos en términos de densidad de corriente, el valor obtenido se refiere al área efectiva para las reacciones electroquímicas. Debido a que el Fe añadido a los electrocatalizadores bimetálicos no tienen actividad para la oxidación de CO, se calcula el AEA al considerar la densidad de carga reportada para la oxidación de una monocapa de CO adsorbida sobre Pd policristalino ( $Q = 320 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ) [38]. El AEA obtenida para cada electrodo modificado con las tintas electrocatalíticas se muestra en la Tabla 3.9.

Los electrocatalizadores sintetizados y el comercial muestran picos bien definidos asociados a la respuesta típica de oxidación de CO lo que da información de la reactividad y tolerancia de los electrocatalizadores en presencia de CO, sin embargo, a parece un segundo pico previo a la oxidación de CO, cuya menor densidad de corriente está asociada a la presencia de zonas heterogéneas en la superficie del electrocatalizador así como a las diferentes energías de adsorción de CO debido a las diferentes estructuras cristalinas que pueden estar presentes [49,40]. La Tabla 3.9 muestra el potencial y densidad de corriente con que los electrocatalizadores oxidaron al CO; los resultados mostraron que el electrocatalizador comercial (Pd<sub>SA</sub>-C) requiere de 715 mV para oxidar al CO alcanzando una densidad de corriente de 0.07 mAcm<sup>-2</sup>, sin embargo, los electrocatalizadores Pd soportados en NFC y NFCox requieren menor potencial para oxidar al CO y la densidad de corriente es mayor a la del electrocatalizador comercial, lo que indica que los electrocatalizadores sintetizados favorecen el proceso de oxidación de CO con menor potencial. Además, la adsorción de CO se favorece con la adición Fe al Pd, pues los electrocatalizadores PdFe-NFC empiezan a oxidarse a potenciales menores que los de Pd comercial, aunque el PdFe-NFCox tiene un menor potencial próximo (712 mV) con respecto al comercial (715 mV).



**Figura 3.35** Voltamperogramas cíclicos experimentales de la oxidación de CO de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en NFC, NFCox y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CO a una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup>, iniciando desde -0.17 V hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido en 1.0 V.

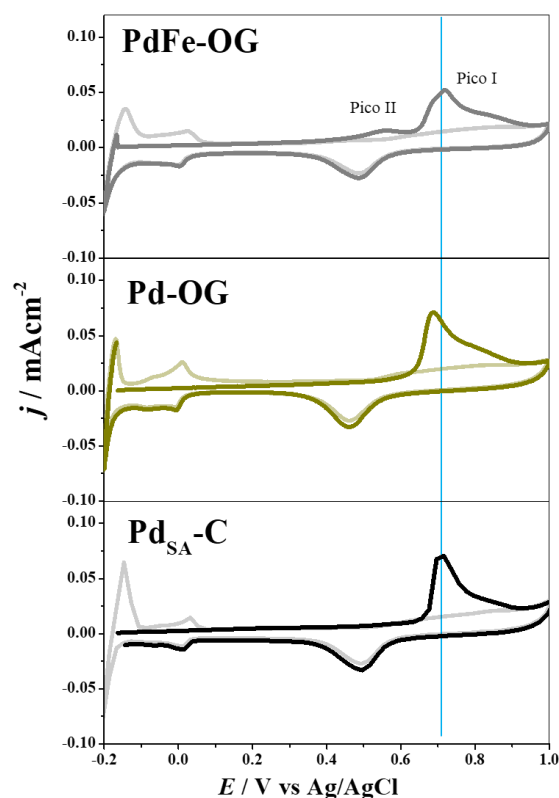
Por otro lado, para los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NTC y NTCox los voltamperogramas experimentales obtenidos se muestran en la Figura 3.36; en estos sistemas los potenciales para oxidar al CO fueron menores que los del electrocatalizador comercial, como ocurre con las NFC y NFCox, aunque los sistemas Pd y PdFe soportados en NTC y NTCox, los valores de densidad de corriente fueron cambiando, de tal manera que para Pd-NTC y Pd-NTCox mostraron 703 y 7107 mV mientras que 721 y 707 mV corresponden a PdFe-NTC y PdFe-NTCox, respectivamente, lo que sugiere que la adición de Fe a la red cristalina de Pd en el soporte funcionalizado provoca una ligera disminución de potencial lo que favorece al proceso de oxidación de CO, pero en términos de densidad de corriente la adición de Fe disminuye la densidad de corriente del pico máximo, tal y como se muestra en la Tabla 3.9. Por otro lado, los valores de potencial de ambos soportes de NFC y NTC con y sin funcionalización mostraron que los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NFCox y NTCox aumentan ligeramente el potencial de oxidación de CO, por lo que la funcionalización del soporte provoca un ligero aumento en el potencial de oxidación de CO.



**Figura 3.36** Voltamperogramas cíclicos experimentales de la oxidación de CO de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en NTC, NTCox y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CO a una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup>, iniciando desde -0.17 V hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido en 1.0 V.

Finalmente, los voltamperogramas asociados a la oxidación de CO de los electrocatalizadores soportados en OG se muestran en la Figura 3.37, al igual que los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NFC, NFCox, NTC y NTCox, los electrocatalizadores muestran picos bien definidos y PdFe-OG muestra el pico II al igual que los electrocatalizadores soportados en NFC y NTC con y sin funcionalización. En estos sistemas Pd-OG resulta ser el electrocatalizador monometálico que menor potencial requirió para oxidar al CO exhibiendo 686 mV, en comparación con el comercial y los sintetizados como se muestra en la Tabla 3.9. Pero el PdFe-OG aumentó 27 mV para oxidar al CO alcanzando 717 mV, siendo este el electrocatalizador que mayor potencial presentó junto con PdFe-NTC con 721 mV. De esta manera, los valores indicaron que la adición de Fe al Pd soportado en OG aumentó el potencial de oxidación de CO, pero disminuyó ligeramente su densidad de corriente del pico máximo de CO.

En el caso de los electrocatalizadores que exhibieron un segundo pico previo al pico principal de CO, el intervalo de potencial fue 549 a 662 mV, y al igual que en el pico principal la adición de Fe disminuye el potencial de oxidación de CO en comparación con sus monometálicos, mientras que la actividad catalítica es similar entre ellos.



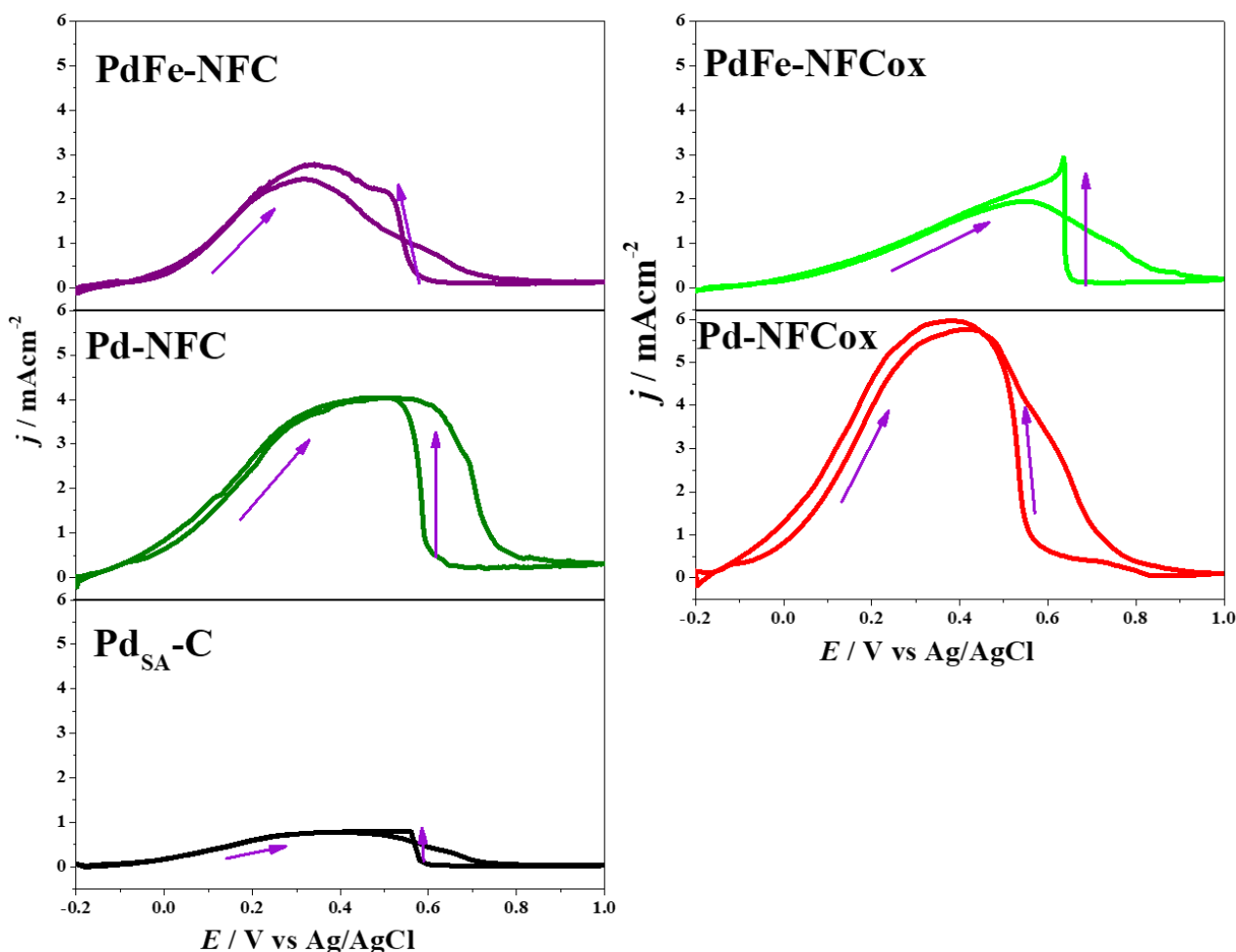
**Figura 3.37** Voltamperogramas cíclicos experimentales de la oxidación de CO de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en OG y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CO a una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup>, iniciando desde -0.17 V hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido en 1.0 V.

**Tabla 3.9** Potencial y densidad de corriente del pico máximo de CO de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en los diferentes soportes de carbono y Pd<sub>SA</sub>-C medido en los voltamperogramas de las Figuras 3.35 a 3.37.

Electrocatalizador	Pico I max		Pico II max		AEA cm <sup>-2</sup>
	E / mV	j / mAcm <sup>-2</sup>	E / mV	j / mAcm <sup>-2</sup>	
Pd-NFC	705	0.72	661	0.44	1.52
PdFe-NFC	702	0.07	581	0.02	0.83
Pd-NFCox	705	0.35	NA	NA	0.98
PdFe-NFCox	712	0.07	571	0.02	0.53
Pd-NTC	703	0.09	NA	NA	1.27
PdFe-NTC	721	0.08	553	0.02	2.04
Pd-NTCox	713	0.10	582	0.01	10.58
PdFe-NTCox	707	0.06	547	0.02	15.51
Pd-OG	685	0.07	NA	NA	1.93
PdFe-OG	717	0.05	558	0.02	4.45
Pd <sub>SA</sub> -C	715	0.07	NA	NA	7.59

## Reacción de oxidación de ácido fórmico de los electrocatalizadores en términos de su actividad catalítica

La actividad catalítica de la ROAF para los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NFC y NFCox fue estudiada en un sistema  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2.0 \text{ M HCOOH}$  empleando la técnica de voltamperometría cíclica. Los resultados se muestran en la Figura 3.38, la VC fue realizada en un intervalo de potencial de  $-0.2$  a  $1.0 \text{ V}$  y a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . Las VCs muestran la respuesta característica del comportamiento de la ROAF. El barrido inicia en  $-0.2 \text{ V}$  hacia el sentido anódico y a medida que el potencial es más positivo, la corriente aumenta hasta llegar a un máximo entre  $300$ - $550 \text{ mV}$ , donde se alcanza la mayor velocidad de la ROAF. Una vez alcanzado el máximo, la corriente disminuye, debido a la formación de óxidos de Pd que son formados en ese intervalo de potencial y que no son activos en esta reacción. Cuando el sentido catódico, los óxidos de Pd formados en el barrido anódico se reducen y por tanto la superficie de Pd vuelve a estar expuesta y activa para oxidar al AF nuevamente.

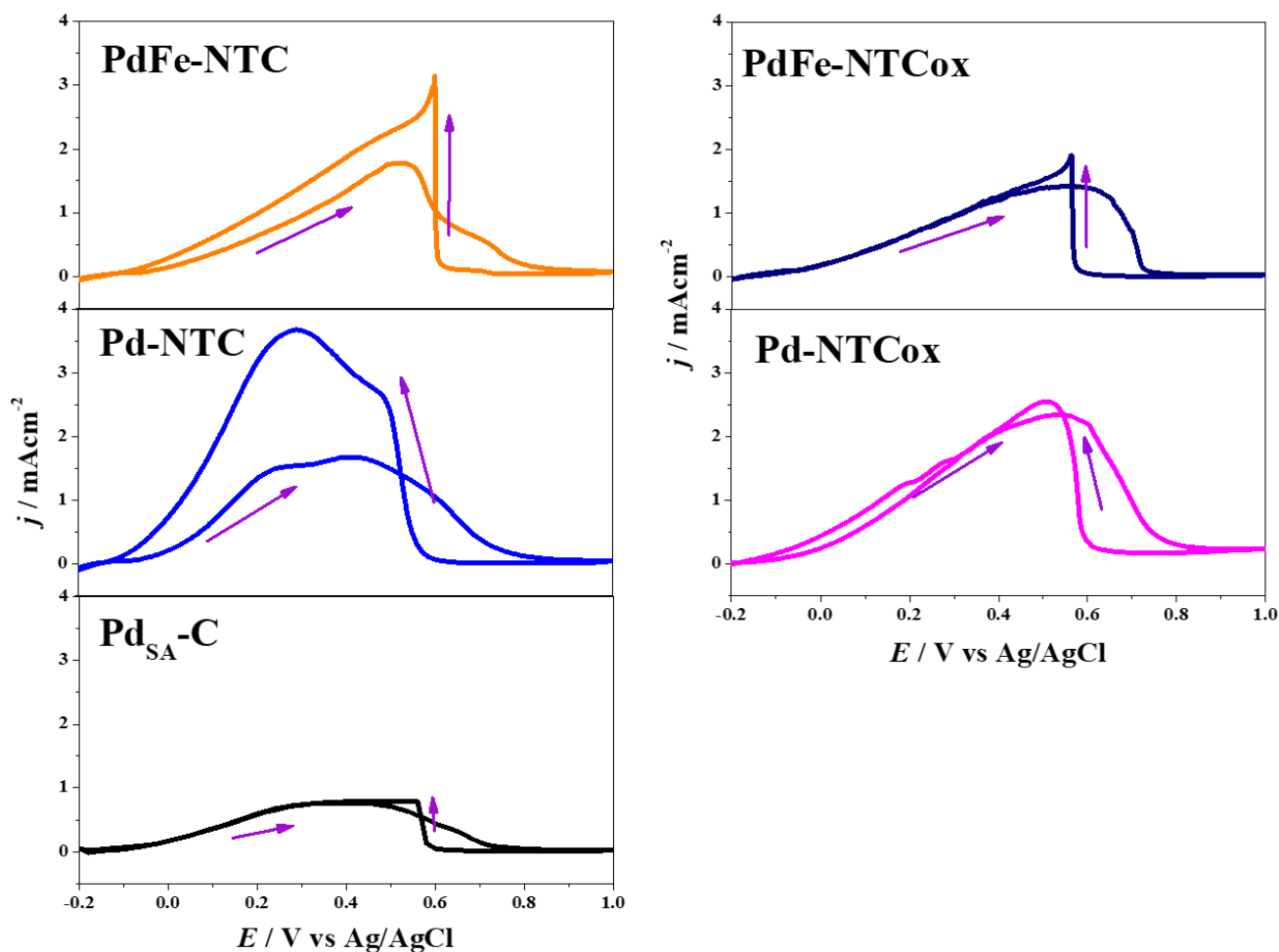


**Figura 3.38** Voltamperogramas cíclicos experimentales de la actividad catalítica de la ROAF de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en NFC, NFCox y el electrocatalizador  $\text{Pd}_{\text{SA}}\text{-C}$  evaluado en  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2.0 \text{ M HCOOH}$  a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , iniciando desde  $-0.20 \text{ V}$  hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido en  $1.0 \text{ V}$ .

---

Los voltamperogramas experimentales muestran un comportamiento similar de tipo campana, sin embargo, los sistemas bimetálicos PdFe-NFC, PdFe-NFCox y Pd<sub>SA</sub>-C muestran un pico característico que se forma en el barrido en dirección catódica lo que sugiere que podrían favorecerse algunos planos cristalográficos de Pd [41], en este caso PdFe-NFCox muestra un pico muy definido en comparación con PdFe-NFC y el electrocatalizador comercial. Los valores de potencial y densidad de corriente se muestran en la Tabla 3.10, los resultados mostraron que el electrocatalizador que mayor actividad catalítica exhibió fue Pd-NFCox, alcanzando 5.53 mAcm<sup>-2</sup> en un potencial de oxidación de 358 mV, y el electrocatalizador que menor desempeño tuvo fue Pd<sub>SA</sub>-C, alcanzando 0.74 mAcm<sup>-2</sup> en un potencial de 405 mV. Comparando los electrocatalizadores mono y bimetálicos en términos de actividad catalítica los resultados indicaron que Pd-NFCox presentó 1.4 veces más densidad de corriente que Pd-NFC (4.25 mAcm<sup>-2</sup>), mientras que PdFe-NFC, registró 1.25 veces más densidad de corriente que PdFe-NFCox, esto indica que la funcionalización permitió mejorar el desempeño de la actividad catalítica del sistema monometálico de Pd, pero PdFe no mejoró su actividad cuando las NFC fueron funcionalizadas. En ambos electrocatalizadores PdFe-NFC y PdFe-NFCox la actividad catalítica fue menor a la de los monometálicos, lo que sugiere que la adición de Fe no fue favorable; esto puede estar asociado a que las NPs de Fe metálicas no fueron impregnadas completamente al soporte, o el Fe presente en los electrocatalizadores se encuentra más en su forma oxidada que reducida.

En el caso de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NTC y NTCox los voltamperogramas se muestran en la Figura 3.39, el electrocatalizador que mayor actividad catalítica presentó Pd-NTC con 3.66 mAcm<sup>-2</sup> con un potencial de oxidación de 302 mV, seguido de Pd-NTCox que oxidó al AF en 488 mV y 2.80 mAcm<sup>-2</sup>, el electrocatalizador que menor desempeño fue el PdFe-NTCox con 1.85 mAcm<sup>-2</sup> en un potencial de oxidación de 611 mV, aunque fue el que menor desempeño mostró en esta serie de electrocatalizadores su respuesta fue mayor que la del electrocatalizador comercial. Estos resultados indicaron que Pd-NTCox y PdFe-NTC presentaron  $\approx 1.2$  veces más actividad catalítica que Pd-NTC y PdFe-NTCox. Los voltamperogramas cíclicos de los sistemas PdFe en NTC y NTCox muestran un pico asociado a planos preferenciales de Pd como se observó con las NFC y NFCox, la respuesta electroquímica de los electrocatalizadores presentan densidad de corriente en el barrido de regreso en algunos casos igual o mayor a la densidad de corriente en el barrido de ida, por lo que la relación entre la corriente de pico del barrido anódico entre la corriente de pico del barrido catódico ( $i_{pa}/i_{pc}$ ), está asociado con la tolerancia al envenenamiento de especies intermediarias.



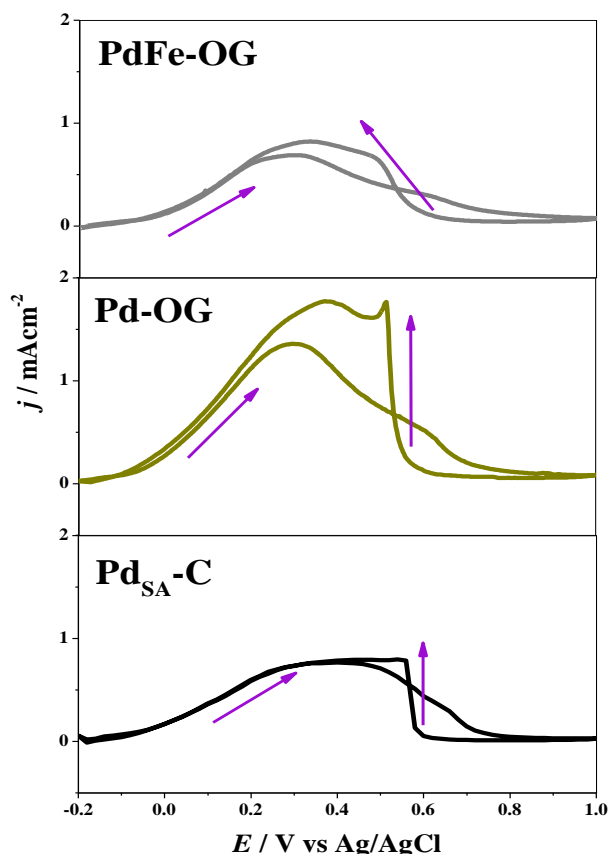
**Figura 3.39** Voltamperogramas cíclicos experimentales de la actividad catalítica de la ROAF de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en NTC, NTCox y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.0 M HCOOH a una velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup>, iniciando desde -0.20 V hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido en 1.0 V.

Liu y colaboradores reportaron que cuando esta relación es cercana a la unidad los electrocatalizadores son tolerantes al envenenamiento [42], de acuerdo con la literatura los electrocatalizadores pueden envenenarse con especies intermediarias de reacción como son los iones formiatos (HCOO<sup>-</sup>) y CO<sub>ad</sub> que se adsorben en la superficie del electrocatalizador y que provoca el envenenamiento de éstos, disminuyendo la actividad catalítica frente a la ROAF [116], de este modo, los electrocatalizadores PdFe-NTC y Pd-NTCox presentan un valor de  $i_{pa}/i_{pc}$  de 0.74 y 0.77 respectivamente, lo que sugiere que no son tan tolerantes como sus análogos. La Tabla 3.10 muestra la relación de la densidad de corriente de ida con respecto a la de regreso, los resultados obtenidos mostraron que Pd y PdFe soportados en NTC son los menos tolerantes al envenenamiento mientras Pd comercial y Pd soportado en NFC, NFCox y NTC presentan mayor tolerancia al envenenamiento.

La Figura 3.40 muestra los voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en OG, para estos sistemas el potencial de la ROAF fue 269 y 338 mV, respectivamente, lo que indica que hay un ligero aumento de potencial cuando el Fe se encuentra presente en la red de Pd, sin embargo, su actividad catalítica no es favorecida, puesto que Pd-OG presentó 1.88 mAcm<sup>-2</sup> mientras que PdFe-OG 0.94 mAcm<sup>-2</sup>, Pd-OG presenta 1.9 veces más densidad de corriente que PdFe-OG. A pesar de que PdFe-OG tiene menor desempeño que el Pd-OG, éste es mayor que el electrocatalizador comercial con 0.74 mAcm<sup>-2</sup>, lo que indica que PdFe-OG es el electrocatalizador que menor desempeño obtuvo para la ROAF de la serie de electrocatalizadores sintetizados, aunque éste presenta un valor de relación de tolerancia al envenenamiento de 0.94.

**Tabla 3.10** Potencial y densidad de corriente del pico máximo de la ROAF de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en los diferentes soportes de carbono y Pd<sub>SA</sub>-C en términos de su actividad catalítica medidos en los voltamperogramas de las Figuras 3.38 a 3.40.

Electrocatalizador	Barrido anódico		Barrido catódico		Relación ida/regreso
	<i>E</i> / mV	<i>j</i> / mAcm <sup>-2</sup>	<i>E</i> / mV	<i>j</i> / mAcm <sup>-2</sup>	
Pd-NFC	620	4.25	472	4.22	1.01
PdFe-NFC	339	3.21	348	3.57	0.89
Pd-NFCox	358	5.53	377	5.85	0.94
PdFe-NFCox	637	2.88	630	3.27	0.88
Pd-NTC	302	3.66	302	3.91	0.94
PdFe-NTC	545	2.15	558	2.89	0.74
Pd-NTCox	488	2.80	545	3.64	0.77
PdFe-NTCox	611	1.85	536	2.11	0.88
Pd-OG	269	1.88	470	2.31	0.81
PdFe-OG	338	0.95	363	1.06	0.89
Pd <sub>SA</sub> -C	405	0.74	463	0.79	0.94



**Figura 3.40** Voltamperogramas cíclicos experimentales de la actividad catalítica de la ROAF de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en OG y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.0 M HCOOH a una velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup>, iniciando desde -0.20 V hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido en 1.0 V.

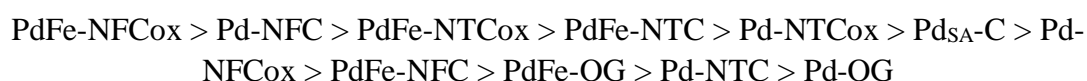
La tabla 3.10 muestra los valores de potencial y de densidad de corriente del pico máximo de todos los electrocatalizadores evaluados, con base a estos resultados el orden decreciente de la densidad de corriente de los electrocatalizadores sintetizados de Pd, PdFe y el comercial en función del soporte fue:



Estos resultados indican que el mejor soporte para las NPs de Pd fueron las NFCox, mientras que para las NPs de PdFe fueron las NFC exhibiendo las mayores densidades de corriente con 5.53 y 3.21 mAcm<sup>-2</sup>, respectivamente. El soporte que menor desempeño tuvo frente a la ROAF para el sistema monometálico fue el OG y CV con 1.88 y 0.74 mAcm<sup>-2</sup> y para las NPs de PdFe fue OG con 0.95 mAcm<sup>-2</sup>.

---

Además, los valores de densidad de corriente obtenidos experimentalmente mostraron que son mayores a los obtenidos con el electrocatalizador comercial de Pd, de acuerdo con el análisis TEM de los electrocatalizadores sintetizados y los resultados obtenidos en la ROAF mostraron el efecto del tamaño de partícula sobre la actividad catalítica, pues ya que el menor tamaño de partícula favoreció la ROAF, mientras que, el electrocatalizador comercial presentó un mayor tamaño de partícula y por lo tanto, su actividad catalítica fue menor. Por otro lado, el orden decreciente de los electrocatalizadores de Pd y PdFe en términos de potencial de oxidación de ácido fórmico fue como sigue:



De la misma manera las NFC y NFCox fueron los soportes que mayor potencial requirieron para oxidar al ácido fórmico tanto para el sistema de Pd como el de PdFe, seguido de los NTCox. Estos resultados sugieren que los electrocatalizadores de PdFe con los soportes funcionalizados favorecen el proceso de la ROAF a altos potenciales, en comparación con los soportes sin funcionalizar.

En el caso de los electrocatalizadores de Pd, la funcionalización de las NFC provocó que el AF se oxidara a potenciales menos negativos que las NFC sin funcionalizar, en el caso de los NTC ocurre lo mismo que con las NPs bimetálicas, es decir, los NTCox requieren mayor potencial para oxidar al AF. Sin embargo, en ambos sistemas, mono- y bimetalico, el OG fue el soporte que menor potencial necesitó para la ROAF con 269 y 338 mV.

## **Evaluación de la densidad de corriente anódica en estado estacionario**

( $j_{ss}$ )

Para conocer el parámetro de densidad de corriente anódica en estado estacionario los electrocatalizadores Pd y PdFe sintetizados por el método químico y soportados en los diferentes materiales de carbono, fueron evaluados por cronoamperometría aplicando tres potenciales 0.2, 0.4 y 0.6 V durante un tiempo de 900 segundos. La Figura 3.41 muestra los transitorios potencioestáticos de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NFC y NFCox, donde se observa que el transitorio inicia en un valor de densidad de corriente alta que empieza a disminuir a medida que el tiempo transcurre mostrando que el potencial de 0.2 V exhibe las mayores densidades de corriente para los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NFC y NFCox, seguido de 0.4 V y 0.6 V,

---

---

este último potencial es el que menor actividad catalítica mostró para los electrocatalizadores sintetizados. El electrocatalizador que mayor desempeño mostró al potencial de mayor actividad catalítica fue Pd-NFCox con  $1.07 \text{ mAcm}^{-2}$ , mientras que el electrocatalizador que menor desempeño mostró fue PdFe-NFCox  $0.19 \text{ mAcm}^{-2}$  pero este resulta ser mayor que el electrocatalizador comercial, la Tabla 3.11 muestra los valores de  $j_{ss}$  obtenidos para los electrocatalizadores sintetizados, de acuerdo con los parámetros  $j_{ss}$  obtenidos el orden decreciente de la actividad catalítica a los tres potenciales fue:

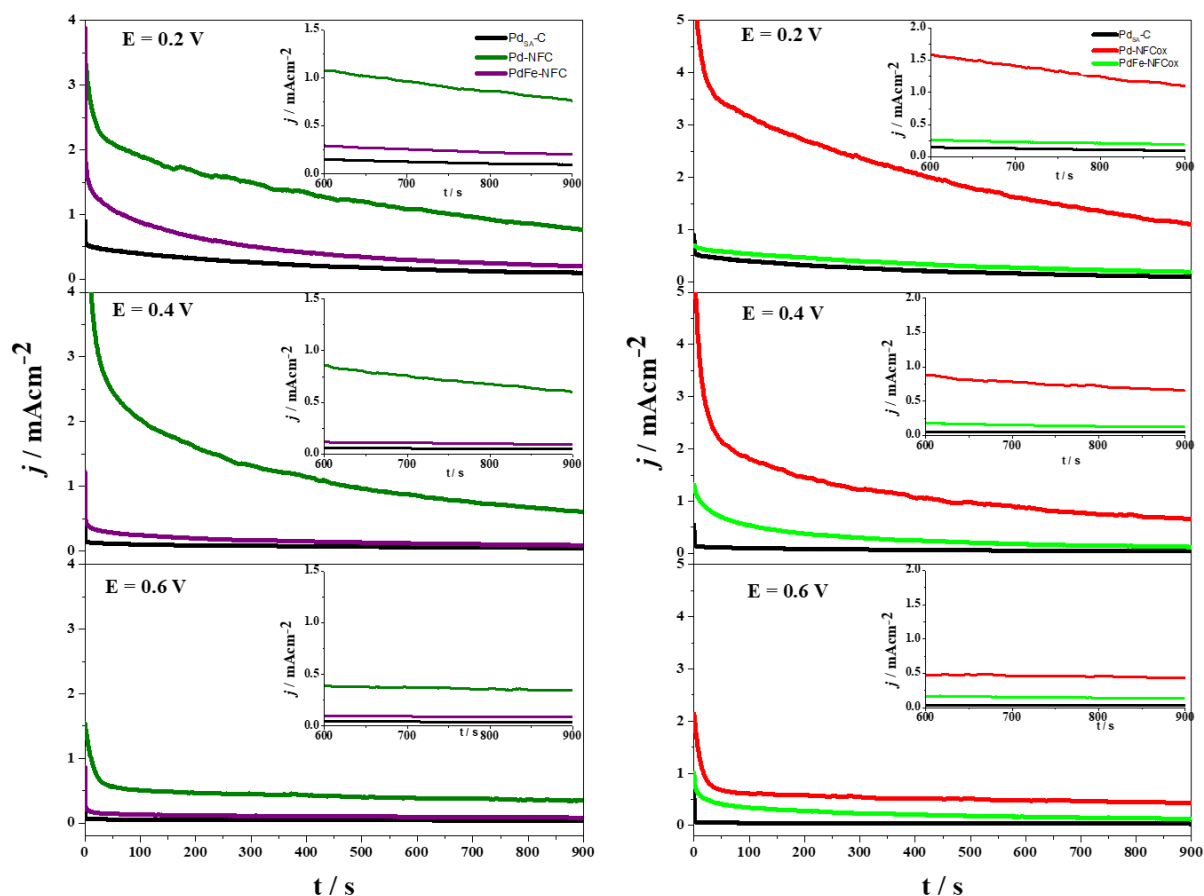
**0.2 V:** Pd-NFCox > Pd-NFC > PdFe-NFC > PdFe-NFCox > Pd<sub>SA</sub>-C

**0.4 V:** Pd-NFCox > Pd-NFC > PdFe-NFCox > PdFe-NFC > Pd<sub>SA</sub>-C

**0.6 V:** Pd-NFCox > Pd-NFC > PdFe-NFCox > PdFe-NFC > Pd<sub>SA</sub>-C

De acuerdo con las densidades de corriente obtenidas, el comportamiento al potencial de 0.2 V de los electrocatalizadores es igual al que se presenta en los voltamperogramas cíclicos de la ROAF, a los potenciales 0.4 y 0.6 V son similares a los voltamperogramas, sin embargo, a esos potenciales PdFe-NFCox muestra mayor densidad de corriente anódica en estado estacionario que PdFe-NFC.

La relación de actividad catalítica con respecto al electrocatalizador que mayor desempeño mostró al potencial de 0.2 V fue: Pd-NFCox presentó 1.4, 5.4, 5.7 y 11.0 veces mayor densidad de corriente en estado estacionario que Pd-NFC, PdFe-NFC, PdFe-NFCox y Pd<sub>SA</sub>-C respectivamente, mientras que para el potencial de 0.4 V Pd-NFCox exhibió 1.1, 7.0, 5.3 y 14.0 veces mayor densidad de corriente en estado estacionario que Pd-NFC, PdFe-NFC, PdFe-NFCox y Pd<sub>SA</sub>-C, respectivamente. Por otro lado, para el potencial de 0.6 V la relación de densidades anódicas de corriente en estado estacionario es Pd-NFCox presentó 1.25, 3.23, 4.98 y 11.42 veces mayor actividad catalítica que Pd-NFC, PdFe-NFC, PdFe-NFCox y Pd<sub>SA</sub>-C, respectivamente.



**Figura 3.41** Transitorios potenciostáticos experimentales de la densidad de corriente de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en NFC, NFCox y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.0 M HCOOH a los potenciales aplicados de 0.2, 0.4 y 0.6 V durante 900 segundos.

La Figura 3.42 muestra los transitorios potenciostáticos para los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NTC y NTCox a los tres potenciales evaluados, el inicio de la densidad de corriente de los transitorios experimentales es menor a la de las NFC y NFCox pues estos oscilan entre 0.5 y 3 mAcm<sup>-2</sup>, a medida que el tiempo transcurre la disminución de densidad de corriente se observa hasta llegar al estado estacionario aproximadamente desde los 700 s la disminución de corriente no es tan significativa. De acuerdo con estos transitorios potenciostáticos el electrocatalizador que mayor desempeño presentó fue Pd-NTCox a los tres potenciales aplicados (0.360, 0.204 y 0.182 mAcm<sup>-2</sup> en 0.2, 0.4 y 0.6 V, respectivamente), seguido de PdFe-NTCox, mientras que PdFe-NTC fue el que menor desempeño mostró en comparación con los sintetizados. La Tabla 3.11 muestra los valores de  $j_{ss}$  obtenidos, aunque como ocurre con las NFC con y sin funcionalización, el PdFe-NTC presenta mayor desempeño que el comercial, es claro que el electrocatalizador comercial tiende a envenenarse pues esta respuesta fue observada en la voltamperometría cíclica, ya que fue el electrocatalizador con el peor desempeño; aunque resulta poseer buena tolerancia al envenenamiento su actividad catalítica frente a la ROAF no es favorable como con los otros soportes, en

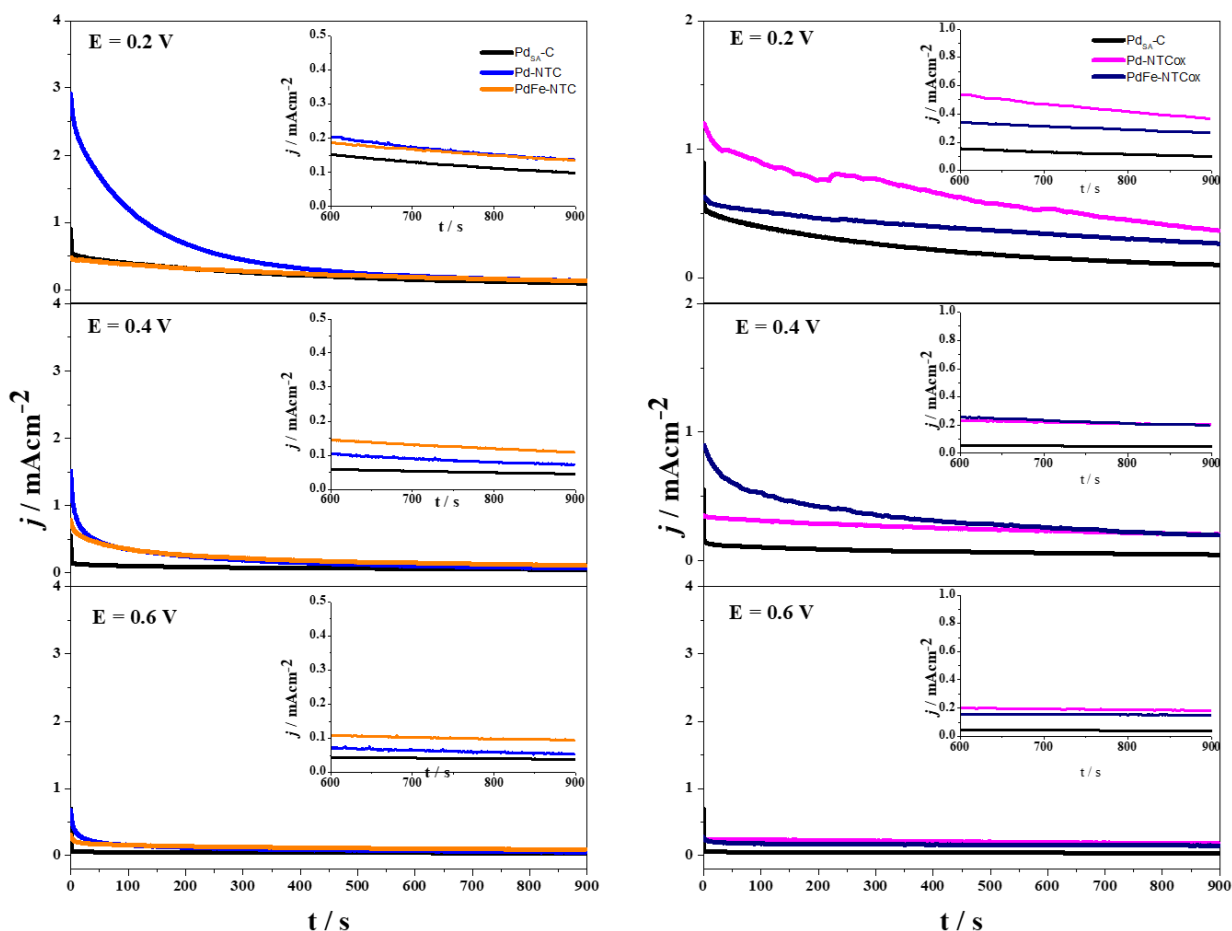
términos de costos Pd<sub>SA</sub>-C posee carga metálica de 30% Pd y 70% a pesar de tener mayor cantidad de Pd éste no es suficiente para exhibir buen desempeño frente a la ROAF en medio ácido. De acuerdo con los parámetros  $j_{ss}$  obtenidos el orden decreciente de la actividad catalítica a los 3 potenciales fue:

**0.2 V:** Pd-NTCox > PdFe-NTCox > Pd-NTC > PdFe-NTC > Pd<sub>SA</sub>-C

**0.4 V:** Pd-NTCox > PdFe-NTCox > PdFe-NTC > Pd-NTC > Pd<sub>SA</sub>-C

**0.6 V:** Pd-NTCox > PdFe-NTCox > PdFe-NTC > Pd-NTC > Pd<sub>SA</sub>-C

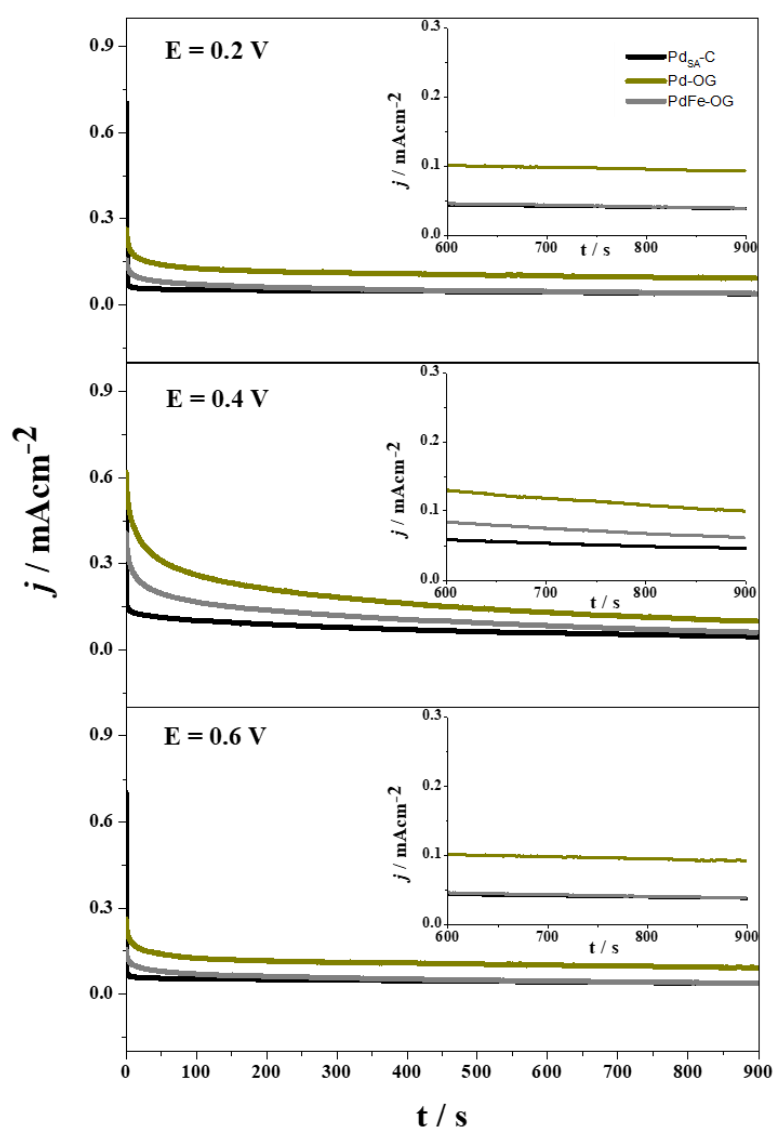
Pd-NTCox fue el mejor electrocatalizador a los tres potenciales evaluados, de acuerdo con los resultados Pd-NTCox, con el mayor desempeño mostró en los voltamperogramas cíclicos de la ROAF.



**Figura 3.42** Transitorios potenciostáticos experimentales de la densidad de corriente de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en NTC, NTCox y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.0 M HCOOH a los potenciales aplicados de 0.2, 0.4 y 0.6 V durante 900 segundos.

Finalmente, la Figura 3.43 muestra los transitorios potenciostáticos de los electrocatalizadores Pd-OG y PdFe-OG donde se observa claramente que Pd-OG fue

mejor electrocatalizador que el PdFe-OG en los tres potenciales aplicados, obteniendo 0.138, 0.099 y 0.092 mAcm<sup>-2</sup> para los potenciales 0.2, 0.4 y 0.6 V respectivamente, tal y como se muestra en la Tabla 3.16. Además, Pd-OG presenta 1.2 y 1.4 veces más densidad de corriente que PdFe-OG y Pd comercial en el potencial de 0.2 V, para el potencial de 0.4 V, 1.62 y 2.15 veces más densidad de corriente que PdFe-OG y Pd<sub>SA</sub>-C, finalmente, 2.35 y 2.4 veces más densidad de corriente que PdFe-OG y Pd comercial en el potencial de 0.6 V. Aunque estos parámetros resultan ser mayores que los obtenidos por el electrocatalizador comercial, PdFe-OG fue el que menor desempeño obtuvo de todos los electrocatalizadores sintetizados.



**Figura 3.43** Transitorios potenciostáticos experimentales de la densidad de corriente de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en OG y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.0 M HCOOH a los potenciales aplicados de 0.2, 0.4 y 0.6 V durante 900 segundos.

**Tabla 3.11** Actividad electrocatalítica de la densidad de corriente anódica en estado estacionario ( $j_{ss}$ ) de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en los diferentes soportes de carbono y Pd<sub>SA</sub>-C medido en los transitorios potenciostáticos de las Figuras 3.41 a 3.43.

Electrocatalizador	0.2 V	0.4 V	0.6 V
	$j / \text{mAcm}^{-2}$	$j / \text{mAcm}^{-2}$	$j / \text{mAcm}^{-2}$
Pd-NFC	0.765	0.602	0.346
PdFe-NFC	0.204	0.091	0.086
Pd-NFCox	1.074	0.651	0.431
PdFe-NFCox	0.193	0.124	0.134
Pd-NTC	0.136	0.072	0.053
PdFe-NTC	0.131	0.109	0.095
Pd-NTCox	0.360	0.204	0.182
PdFe-NTCox	0.264	0.196	0.149
Pd-OG	0.138	0.099	0.092
PdFe-OG	0.112	0.061	0.039
Pd <sub>SA</sub> -C	0.098	0.045	0.038

De acuerdo con los resultados obtenidos el orden de mejor desempeño al de menor desempeño a los potenciales aplicados es el siguiente:

**Para el potencial de 0.2 V**

Pd-NFCox > Pd-NFC > Pd-NTCox > PdFe-NTCox > PdFe-NFC > PdFe-NFCox > Pd-OG > Pd-NTC > PdFe-NTC > PdFe-OG > Pd<sub>SA</sub>-C

**Para el potencial de 0.4 V**

Pd-NFCox > Pd-NFC > Pd-NTCox > PdFe-NTCox > PdFe-NFCox > PdFe-NTC > Pd-OG > PdFe-NFC > Pd-NTC > PdFe-OG > Pd<sub>SA</sub>-C

**Para el potencial de 0.6 V**

Pd-NFCox > Pd-NFC > Pd-NTCox > PdFe-NTCox > PdFe-NFCox > PdFe-NTC > Pd-OG > PdFe-NFC > Pd-NTC > PdFe-OG > Pd<sub>SA</sub>-C

Por lo tanto, los valores de  $j_{ss}$  obtenidos indican que el soporte de Pd que mayor favorece a la ROAF son las NFCox y NFC, lo que permitió que la funcionalización mejorara el desempeño de Pd soportado en NFC, de igual manera ocurre con los NTC, es decir; Pd-NTCox presentó mejor desempeño que Pd-NTC, de modo que la funcionalización permitió eliminar impurezas de los electrocatalizadores, mejorar el anclaje de las NPs metálicas sobre el soporte y aumentar la actividad catalítica de la

ROAF. Los resultados de  $j_{ss}$  obtenidos fueron comparados con los reportados en la literatura como se muestra en la Tabla 3.12, el cual se puede apreciar que los valores obtenidos de la densidad de corriente del pico del barrido de ida en VC de la oxidación de AF, para el caso del soporte de OG el electrocatalizador Au@Pd/OG exhibió mayor densidad de corriente que los electrocatalizadores sintetizados de Pd y PdFe con 1.88 y 0.95  $\text{mAcm}^{-2}$ , sin embargo los valores de  $j_{ss}$  fueron mayores al obtenido por otros autores. Por otro lado, para los NTC los valores de  $j_{ss}$  para el electrocatalizador de Pd/MWCNT fueron mayores a los sintetizados de Pd y PdFe soportados tanto en NTC como NTCox. Finalmente, para las NFC los valores de densidad de corriente obtenidos en la ROAF fueron mayores (6 y 7  $\text{mAcm}^{-2}$ ) cuando el soporte recibió un tratamiento térmico de 900 y 1000 °C, para el electrocatalizador de Pd sin tratamiento y con tratamiento térmico de 700 y 800 °C las densidades de corriente fueron menores a los obtenidos en este Proyecto de Investigación.

**Tabla 3.12** Actividad electrocatalítica de la ROAF y la densidad de corriente en estado estacionario reportados en la literatura.

Electrocatalizador	Método de síntesis	Potenciodinámico	Potenciostático	Ref.
		( $j_{\max}$ barrido de ida en la VC de la ROAF) $\text{mAcm}^{-2}$	( $j_{ss}$ ) $\text{mAcm}^{-2}$	
Pd/C	Reducción con $\text{NaBH}_4$	1.4	0.07	[43]
Au@Pd/OG	Reducción con $\text{NaBH}_4$	3.31	0.1	[44]
Pd/OGr PdFe/OGr	Reducción en fase acuosa de dos pasos	1.09 2.72	0.82 0.12	[34]
Pd/MWCNT	Impregnación con tratamiento térmico	NR	<0.5	[36]
Pd/NFC Pd/NFC-700 °C Pd/NFC-800 °C Pd/NFC-900 °C Pd/NFC-1000 °C	Electrohilado con poliacrilonitrilo	$\approx 2.7$ $\approx 3.8$ $\approx 5.0$ $\approx 6.0$ $\approx 7.0$	0.06 0.24 0.85 2.06 1.06	[45]
Pd/C	Reducción en un solo paso	1.5	<0.05	[46]
Pd/OG	Síntesis química	5.2	NR	[47]

NR: No Reportado

---

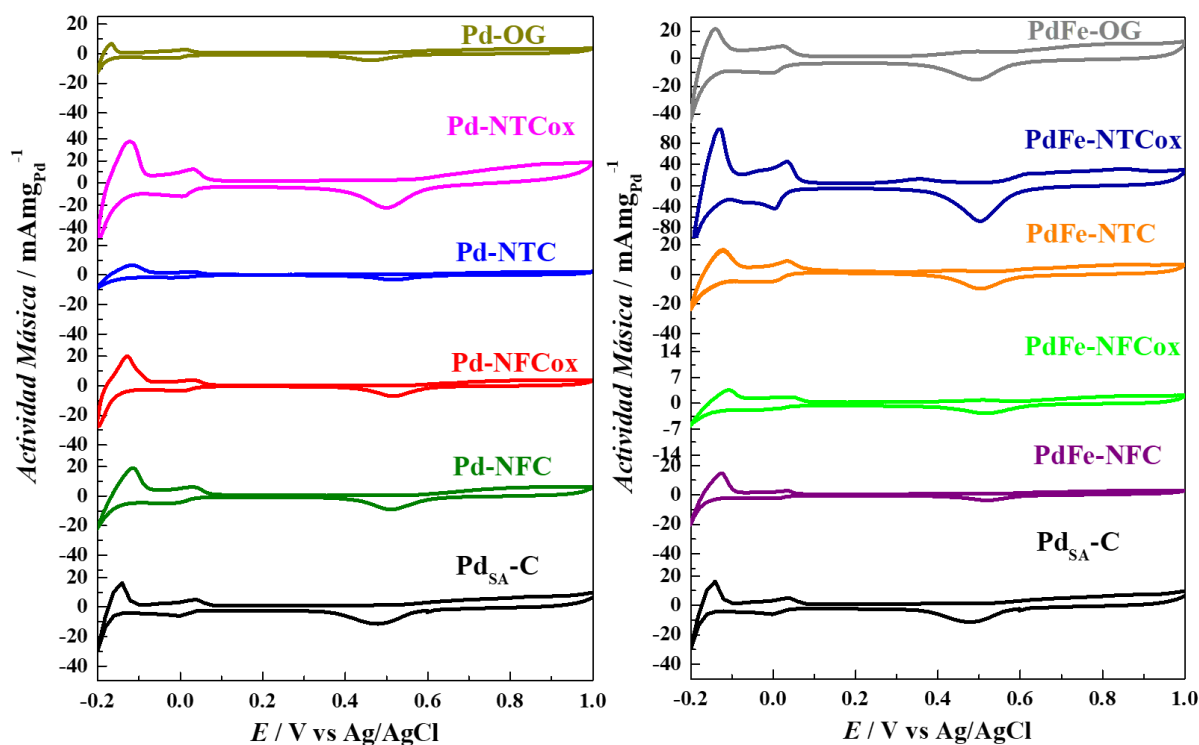
### 3.5.7 Evaluación de la actividad másica de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en los diferentes materiales carbonosos para la ROAF

Los resultados experimentales fueron normalizados en términos de la masa de Pd contenida en la alícuota de la tinta electrocatalítica que se colocó en la superficie del sustrato (carbono vítreo). La masa (mg) de Pd fue calculada a partir de una alícuota de 20  $\mu\text{l}$  empleado en cada electrodo modificado y así hablar de la actividad másica de los electrocatalizadores sintetizados por el método químico. La actividad másica hace referencia a la actividad electroquímica en función de la masa de Pd contenida en la alícuota, de tal manera que la masa calculada de los electrocatalizadores sintetizados y comercial fue 0.0153 mg de Pd sintetizado, 0.0230 mg de Pd comercial y para los sistemas bimetalicos la masa calculada fue 0.0076 mg de Fe y 0.0076 mg de Pd mientras que 0.0615 mg fueron calculados para el soporte en los electrocatalizadores sintetizados y 0.0538 mg del comercial.

#### Activación de los electrocatalizadores

La Figura 3.44 muestra los voltamperogramas obtenidos para los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en los diferentes materiales de carbono, normalizados con respecto a la masa de Pd depositada en la alícuota, la activación de los electrocatalizadores en función de la masa con la que se normalizaron los experimentos muestra que los electrocatalizadores Pd y PdFe NTCox exhiben la mayor actividad másica y que los electrocatalizadores Pd-OG y PdFe-NFC son los que menor actividad mostraron en la etapa de la activación.

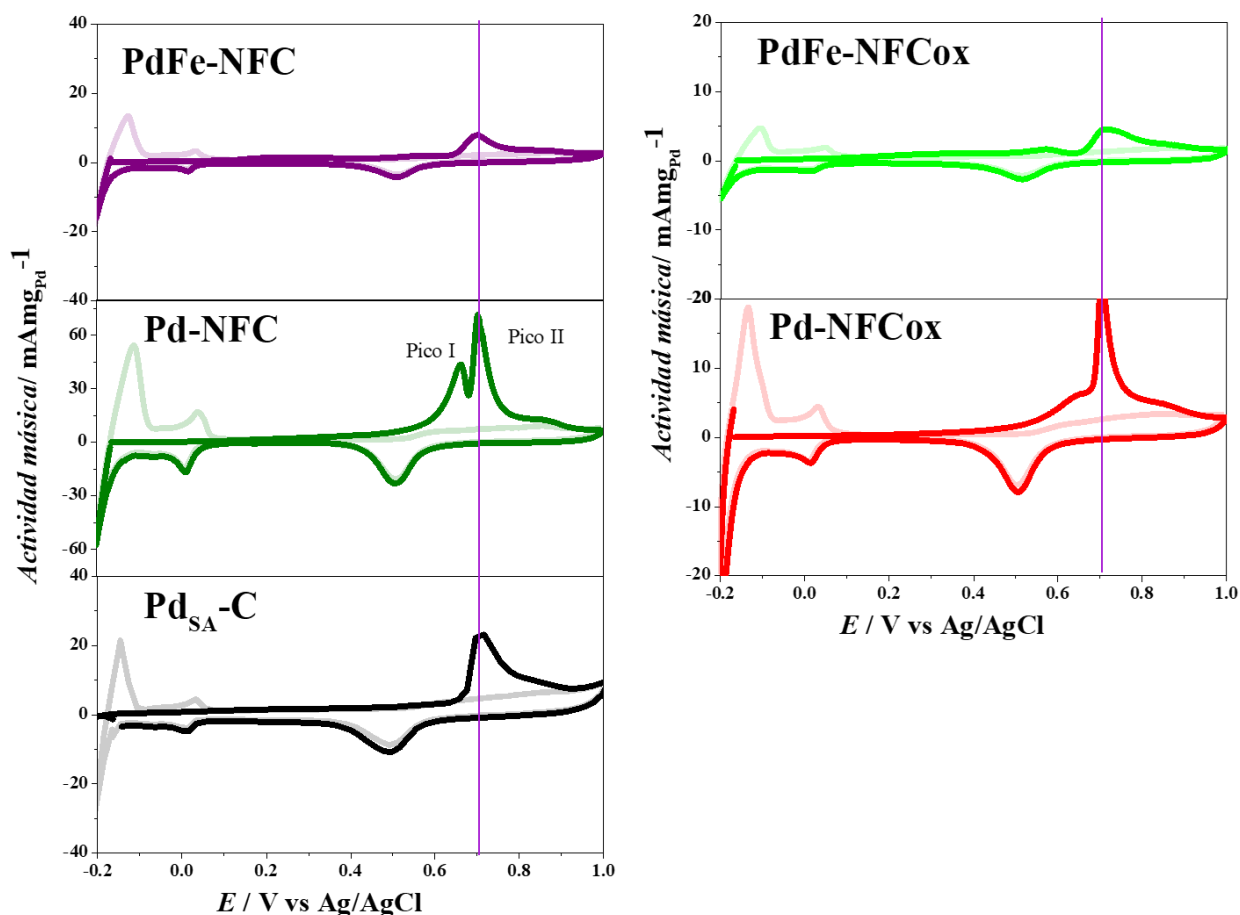
En el caso de los electrocatalizadores PdFe soportados en NTC, NTCox, NFCox y OG se observa un pico previo a la formación de los óxidos de Pd entre 300 hasta 600 mV, dicho pico está asociado a la oxidación de NPs de Fe expuesto en la superficie del electrocatalizador PdFe. De acuerdo con Han *et al.*, quienes sintetizaron NPs de PdFe en aleación, la respuesta observada en el voltamperograma muestra un pico previo a la formación de los óxidos de Pd, concluyendo que ese pico corresponde a la oxidación electroquímica de los átomos de Fe expuestos en la superficie [48].



**Figura 3.44** Voltamperogramas cíclicos experimentales en términos de la actividad másica de los electrocatalizadores sintetizados por el método químico evaluado en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , iniciando desde el valor de OCP de 0.45 hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido en 1.0 V.

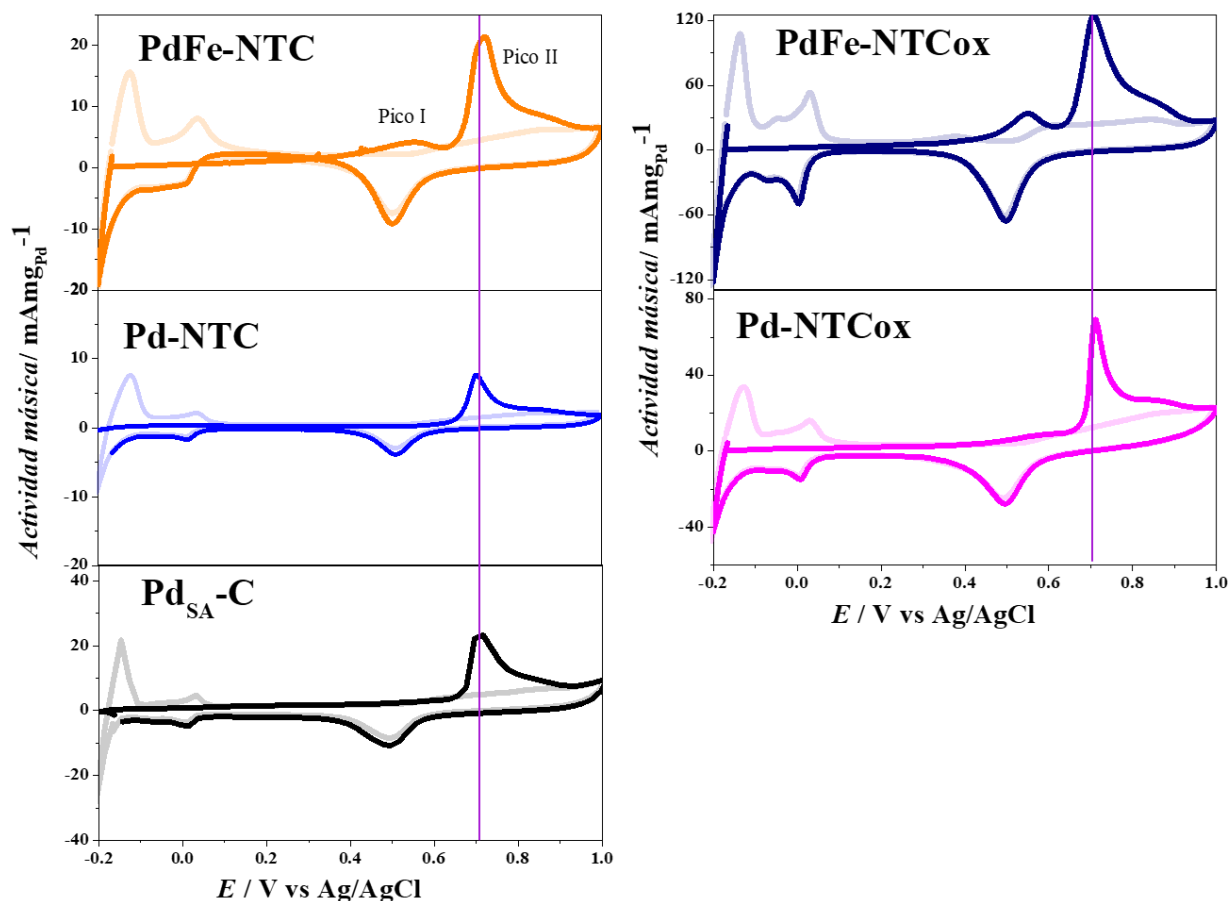
### Adsorción-Oxidación de CO en términos de su actividad másica

Los voltamperogramas obtenidos de la etapa de oxidación de CO fueron de igual manera normalizados en función de la masa de Pd, la Figura 3.45 muestra los voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NFC y NFCox, la normalización de los voltamperogramas indicaron que Pd-NFC fue el electrocatalizador que mayor actividad másica presentó con  $71.55 \text{ mAmp}_{\text{Pd}}^{-1}$  a un potencial de 705 mV, seguido de Pd<sub>SA</sub>-C con  $23.18 \text{ mAmp}_{\text{Pd}}^{-1}$  a un potencial de 715 mV, mientras que el electrocatalizador que menor actividad másica exhibió en el pico máximo fue PdFe-NFCox con  $4.53 \text{ mAmp}_{\text{Pd}}^{-1}$  a un potencial de 712 mV. A pesar de que el potencial de oxidación de CO es similar al de Pd<sub>SA</sub>-C este presentó 3 veces menor actividad másica que el Pd comercial.



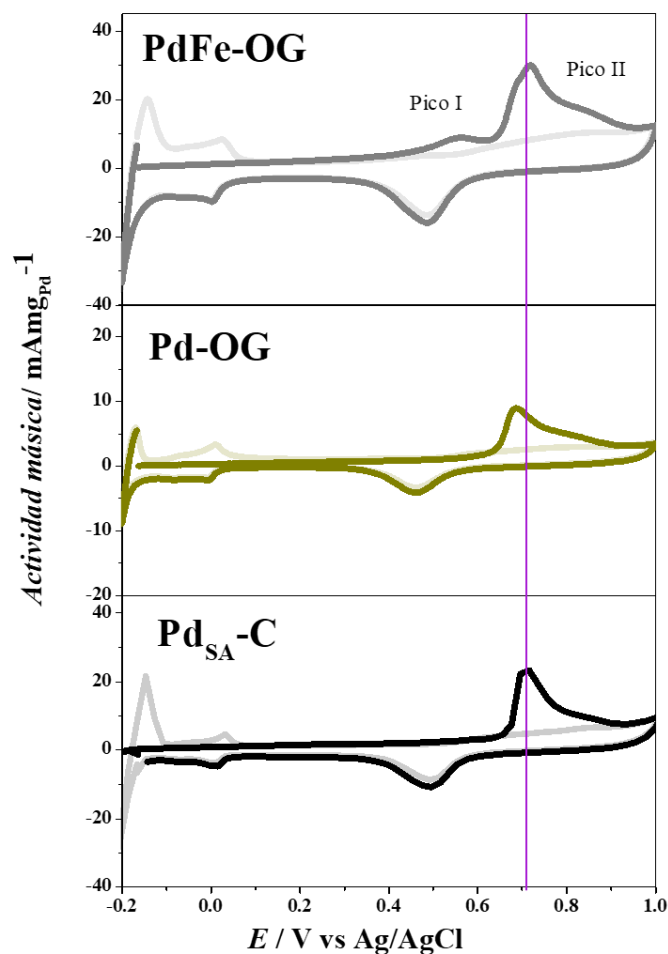
**Figura 3.45** Voltamperogramas cíclicos experimentales de la oxidación de CO en términos de la actividad másica de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en NFC, NFCox y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CO a una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup>, iniciando desde -0.17 V hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido en 1.0 V.

En el caso de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NTC y NTCox, el que mayor actividad másica presentó fue PdFe-NTCox con 124.59 mAmp<sub>Pd</sub><sup>-1</sup> al potencial de 707 mV, tal y como se muestra en la Figura 3.46. Además hablando en términos del soporte carbonoso se observa que Pd y PdFe soportados en NTCox presentaron mejor actividad másica que las NPs soportadas en NTC, y que a su vez Pd-NTC fue el que menor actividad másica, en el pico máximo de la oxidación de CO presentó, alcanzando 7.61 mAmp<sub>Pd</sub><sup>-1</sup> siendo menor a la del electrocatalizador comercial. Los valores de potencial y actividad másica de los voltamperogramas experimentales se presentan en la Tabla 3.13, los resultados muestran que PdFe en NTC y NTCox muestran actividades másicas mayores que Pd en NTC y NTCox. Además, los voltamperogramas mostraron que los electrocatalizadores bimetálicos presentan un pico de menor intensidad previo al pico principal de la oxidación de CO, este pico está asociado a las energías en que el CO fue adsorbido en la superficie de Pd.



**Figura 3.46** Voltamperogramas cíclicos experimentales de la oxidación de CO en términos de la actividad másica de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en NTC, NTCox y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CO a una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup>, iniciando desde -0.17 V hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido en 1.0 V.

Finalmente, los voltamperogramas asociados a la oxidación de CO de los electrocatalizadores soportados en OG se muestran en la Figura 3.47, al igual que los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NFC, NFCox, NTC y NTCox, los electrocatalizadores muestran picos bien definidos y PdFe-OG muestra el pico II al igual que los electrocatalizadores soportados en NFC y NTC con y sin funcionalización. En estos voltamperogramas Pd-OG presenta menor actividad másica que PdFe-OG, exhibiendo para PdFe-OG un valor de 29.91 mAmp<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>, éste resulta ser mayor a la actividad másica obtenida por el electrocatalizador comercial, aunque el potencial de oxidación de CO es similar al comercial su actividad másica tiene 6.73 mAmp<sub>Pd</sub><sup>-1</sup> menos que el comercial.



**Figura 3.47** Voltamperogramas cíclicos experimentales de la oxidación de CO en términos de la actividad másica de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en OG y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CO a una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup>, iniciando desde -0.17 V hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido en 1.0 V.

La Tabla 3.13 muestra los valores de potencial y actividad másica del pico de oxidación de CO de todos los electrocatalizadores normalizados, los voltamperogramas presentados mostraron que el mejor electrocatalizador fue PdFe-NTCo<sub>x</sub> y Pd-NFC alcanzando 124.59 y 71.55 mAmgPd<sup>-1</sup> a potenciales de oxidación similares de 705 y 707 mV, mientras que el electrocatalizador con el menor desempeño fue PdFe-NFCox con 4.53 mAmgPd<sup>-1</sup>.

**Tabla 3.13** Potencial y actividad másica del pico máximo de CO de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en los diferentes soportes de carbono y Pd<sub>SA</sub>-C medido en los voltamperogramas de las Figuras 3.45 a 3.47.

Electrocatalizador	Pico I max		Pico II max	
	<i>E</i> / mV	Actividad másica / mAmgPd <sup>-1</sup>	<i>E</i> / mV	Actividad másica / mAmgPd <sup>-1</sup>
<b>Pd-NFC</b>	705	71.55	661	43.77
<b>PdFe-NFC</b>	702	7.91	581	2.01
<b>Pd-NFCox</b>	705	22.59	NA	NA
<b>PdFe-NFCox</b>	712	4.53	571	1.68
<b>Pd-NTC</b>	703	7.61	NA	NA
<b>PdFe-NTC</b>	721	21.54	553	4.22
<b>Pd-NTCox</b>	713	69.28	582	8.69
<b>PdFe-NTCox</b>	707	124.59	547	34.09
<b>Pd-OG</b>	685	8.93	NA	NA
<b>PdFe-OG</b>	717	29.91	558	8.96
<b>Pd<sub>SA</sub>-C</b>	715	23.18	NA	NA

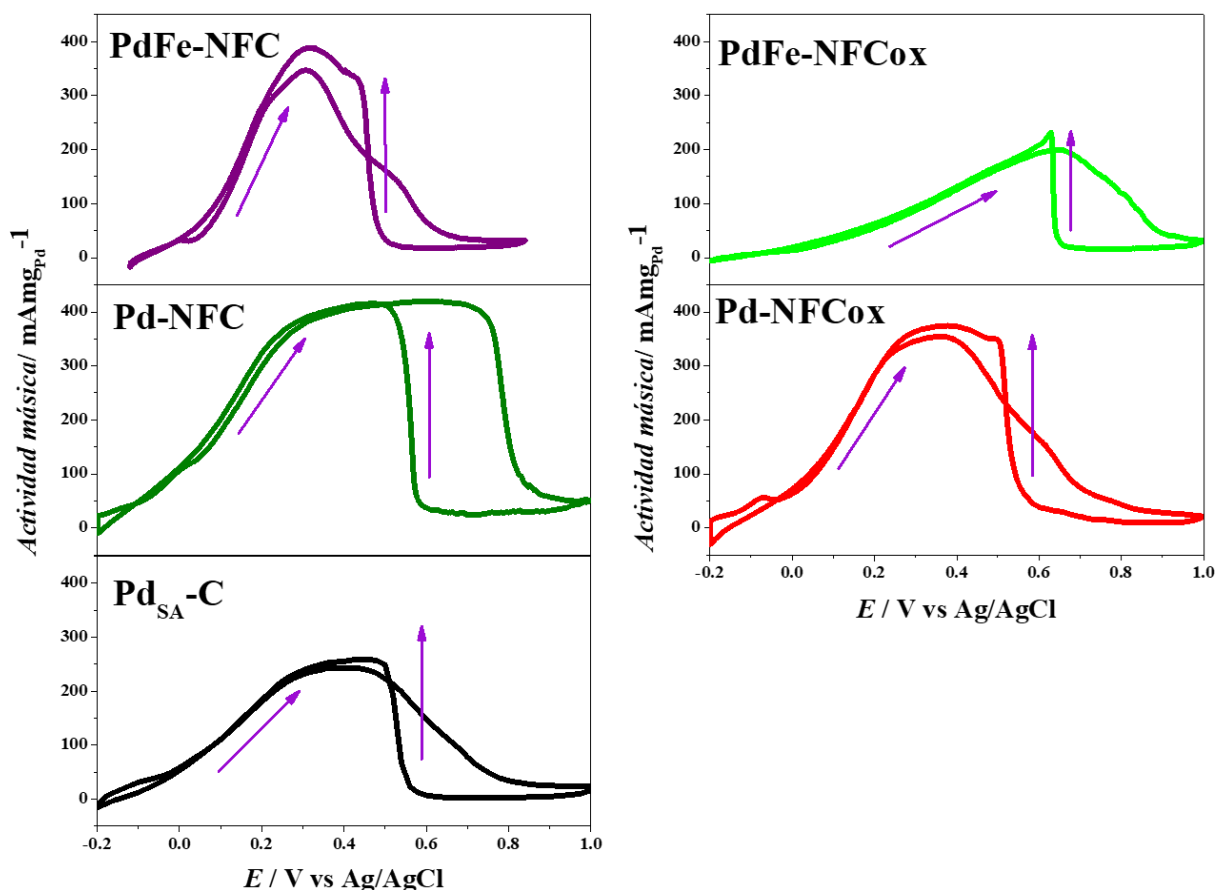
### Reacción de oxidación de ácido fórmico de los electrocatalizadores en términos de actividad másica

La actividad catalítica de la ROAF para los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NFC y NFCox se observan en la Figura 3.48. Los voltamperogramas experimentales normalizados mostraron que Pd-NFC y Pd-NFCox fueron los mejores electrocatalizadores con mayor desempeño frente a la ROAF exhibiendo la mayor actividad másica con 418.85 y 354.22 mAmgPd<sup>-1</sup>. Por otro lado, los electrocatalizadores bimetalicos PdFe-NFC y PdFe-NFCox presentaron menor actividad másica que los monometalicos, aunque los sistemas bimetalicos tuvieron menor actividad másica que el electrocatalizador comercial. Hablando en términos de potencial, el PdFe-NFCox fue el electrocatalizador que mayor potencial requirió para la ROAF con 637 mV aunque su actividad másica fue la de menor desempeño, y PdFe-NFC fue el que menor potencial necesitó 339 mV. El orden decreciente de la actividad másica de los electrocatalizadores monometalicos y bimetalicos fue:

**Electrocatalizadores monometalicos:** Pd-NFC > Pd-NFCox > Pd<sub>SA</sub>-C

**Electrocatalizadores bimetalicos:** PdFe-NFC > Pd<sub>SA</sub>-C > PdFe-NFCox

En relación con el soporte carbonoso los voltamperogramas muestran que la funcionalización de éstos no incrementó la actividad másica en comparación con el soporte sin funcionalizar, por lo que las NFCox no mejoran la actividad másica de los electrocatalizadores Pd y PdFe, pero ambos soportes exhiben un buen desempeño para la ROAF en comparación con el electrocatalizador comercial.



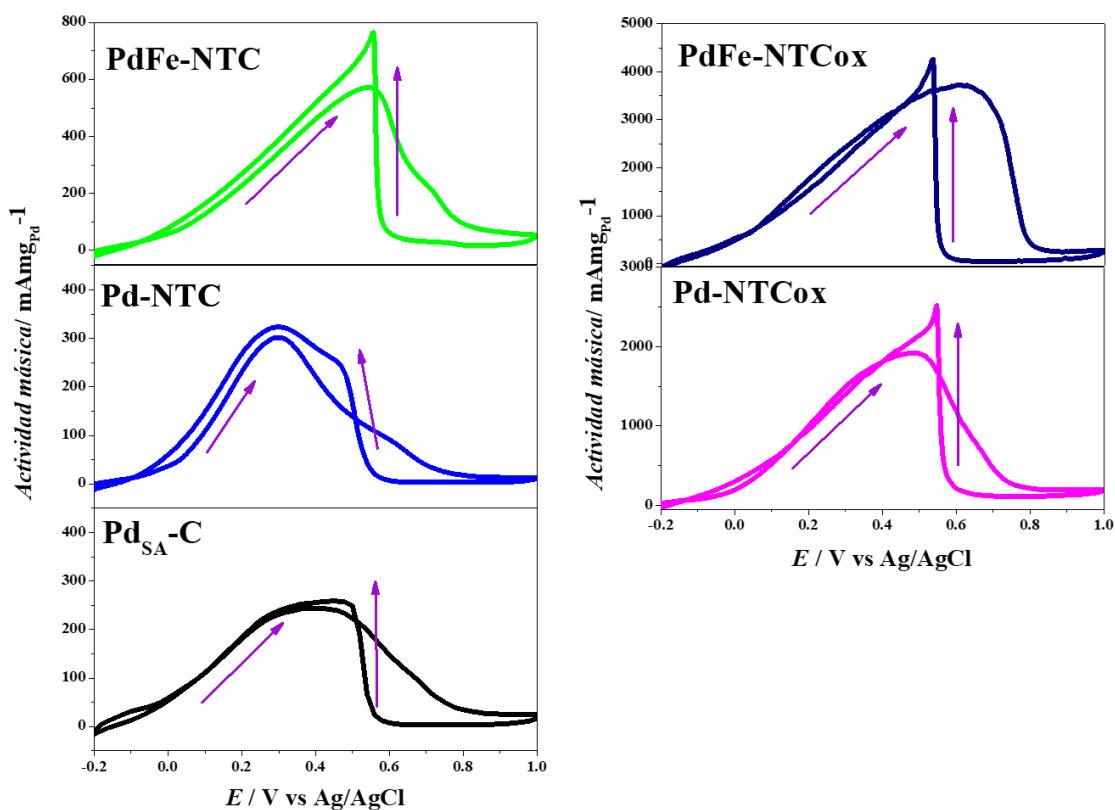
**Figura 3.48** Voltamperogramas cíclicos experimentales de la ROAF en términos de la actividad másica de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en NFC, NFCox y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.0 M HCOOH a una velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup>, iniciando desde -0.20 V hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido en 1.0 V.

En el caso de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NTC y NTCox los voltamperogramas se muestran en la Figura 3.49, para estos sistemas el electrocatalizador que mayor actividad másica presentó PdFe-NTCox con 3720.81 mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>, seguido de Pd-NTCox con 1921.11 mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup> a potenciales de 611 y 488 mV. Los voltamperogramas normalizados en función de la masa de Pd mostraron que los electrocatalizadores sintetizados y soportados en NTC presentan altas actividades

másicas en comparación con el electrocatalizador comercial, pero cuando el soporte es funcionalizado, la actividad másica mejoró significativamente presentando 6 veces más actividad másica que Pd-NTC y PdFe-NTC. Aunque la masa depositada en los sistemas monometálicos de Pd sintetizado y comercial son similares, la actividad másica del electrocatalizador comercial es menor que la de Pd-NTC y Pd-NTCox. El orden decreciente de la actividad másica de los electrocatalizadores monometálicos y bimetalicos fue:

**Electrocatalizadores monometálicos:** Pd-NTCox > Pd-NTC > Pd<sub>SA</sub>-C

**Electrocatalizadores bimetalicos:** PdFe-NTCox > PdFe-NFCox > Pd<sub>SA</sub>-C

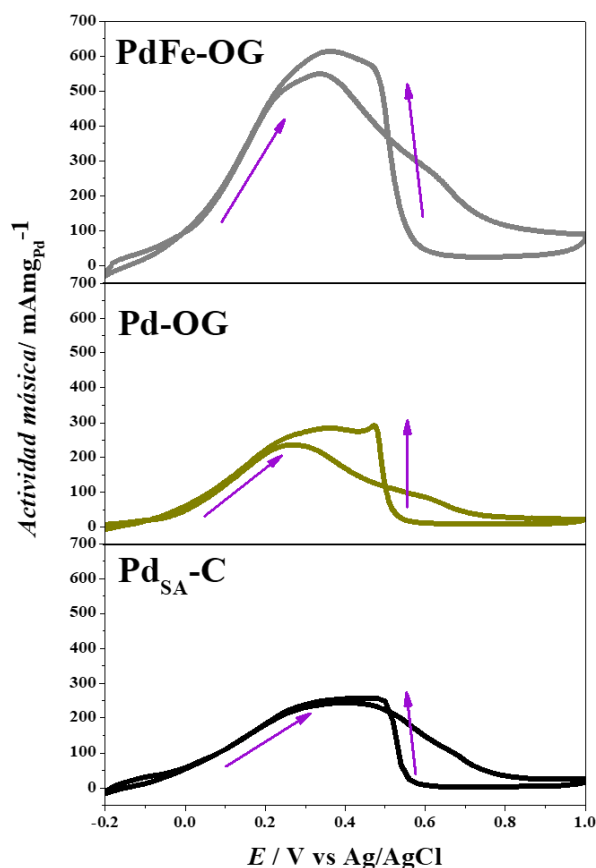


**Figura 3.49** Voltamperogramas cíclicos experimentales de la ROAF en términos de la actividad másica de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en NTC, NTCox y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.0 M HCOOH a una velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup>, iniciando desde -0.20 V hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido en 1.0 V.

La Figura 3.50 muestra los voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en OG, para estos sistemas el potencial de la ROAF fue 269 y 338 mV respectivamente lo que indica que también hay un ligero incremento de potencial cuando el Fe se encuentra presente en la red de Pd, al igual que su actividad másica mejora con la adición de Fe indicando que PdFe-OG presenta  $548.68 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pd}}^{-1}$  mientras que Pd-OG obtuvo  $237.15 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ . Los valores de actividad másica mostraron que PdFe-OG exhibió mejor actividad másica que el electrocatalizador comercial. Sin embargo, Pd-OG es el electrocatalizador que menor potencial requiere para la ROAF pero su actividad másica fue menor que la de Pd<sub>SA</sub>-C. Es decir; Pd-OG tiene 1.06 menos actividad másica que Pd<sub>SA</sub>-C, mientras que PdFe-OG 2.2 veces más actividad másica que el electrocatalizador comercial. Los valores de potencial de la ROAF así como su actividad másica se encuentran en la Tabla 3.14, con base a estos resultados el orden decreciente de la actividad másica de los electrocatalizadores monometálicos y bimetálicos fue:

**Electrocatalizadores de Pd:** Pd<sub>SA</sub>-C > Pd-OG

**Electrocatalizadores de PdFe:** PdFe-OG > Pd<sub>SA</sub>-C



**Figura 3.50** Voltamperogramas cíclicos experimentales de la ROAF de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en NFC, NFCox y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.0 M HCOOH a una velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup> en términos de la actividad másica, iniciando desde -0.20 V hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido en 1.0 V.

La Tabla 3.14 muestra la relación de la actividad másica del pico anódico con respecto al catódico, los resultados obtenidos mostraron que PdFe-NFC y Pd-NFCox son los electrocatalizadores menos tolerantes al envenenamiento mientras Pd-NFC, Pd-NFCox, Pd-NTC y Pd comercial presentan mayor tolerancia al envenenamiento obteniendo valores de 1.0, 0.95, 0.93 y 0.94 respectivamente. Aunque Pd-NFCox presenta un valor bajo a la tolerancia al envenenamiento, este electrocatalizador resultó ser de los que mayor desempeño frente a la ROAF presentó. De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos el orden decreciente de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en los diferentes soportes de carbono en función de su actividad másica es:

**Electrocatalizadores de Pd:** NTCox > NFC > NFCox > NTC > C > OG

**Electrocatalizadores de PdFe:** NTCox > NTC > OG > NFC > NFCox

Y en términos de potencial de oxidación de AF el orden decreciente es el siguiente:

**Electrocatalizadores de Pd:** NFC > NTCox > C > NFCox > NTC > OG

**Electrocatalizadores de PdFe:** NFCox > NTCox > NTC > NFC > OG

**Tabla 3.14** Potencial y actividad másica del pico máximo de la ROAF de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en los diferentes soportes de carbono y Pd<sub>SA</sub>-C medido en los voltamperogramas de las Figuras 3.48 a 3.50.

Electrocatalizador	Actividad másica (Barrido anódico)		Actividad másica (Barrido catódico)		Relación ida/regreso
	<i>E</i> / mV	mAmg <sup>-1</sup> <sub>Pd</sub>	<i>E</i> / mV	mAmg <sup>-1</sup> <sub>Pd</sub>	
<b>Pd-NFC</b>	620	418.85	472	415.24	1.00
<b>PdFe-NFC</b>	339	347.12	348	387.45	0.89
<b>Pd-NFCox</b>	358	354.22	377	373.83	0.95
<b>PdFe-NFCox</b>	637	199.27	630	230.81	0.86
<b>Pd-NTC</b>	302	302.19	302	323.44	0.93
<b>PdFe-NTC</b>	545	573.11	558	761.96	0.75
<b>Pd-NTCox</b>	488	1921.11	545	2503.01	0.77
<b>PdFe-NTCox</b>	611	3720.81	536	4255.90	0.87
<b>Pd-OG</b>	269	237.15	470	294.53	0.81
<b>PdFe-OG</b>	338	548.68	363	613.86	0.89
<b>Pd<sub>SA</sub>-C</b>	405	253.63	463	268.96	0.94

---

## Evaluación de la densidad de corriente anódica en estado estacionario ( $j_{ss}$ ) en términos de su actividad másica

La Figura 3.51 muestra los transitorios potencioestáticos de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NFC y NFCox donde se observa que el transitorio inicia en un valor de actividad másica alta que empieza a disminuir a medida que el tiempo transcurre. El electrocatalizador que mayor desempeño mostró al potencial de mayor actividad másica fue Pd-NFC con  $75.73 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ , mientras que el electrocatalizador que menor desempeño mostró fue PdFe-NFCox, la Tabla 3.15 muestra los valores de  $j_{ss}$  para los electrocatalizadores sintetizados, de acuerdo con los parámetros  $j_{ss}$  obtenidos el orden decreciente de la actividad másica a los 3 potenciales fue:

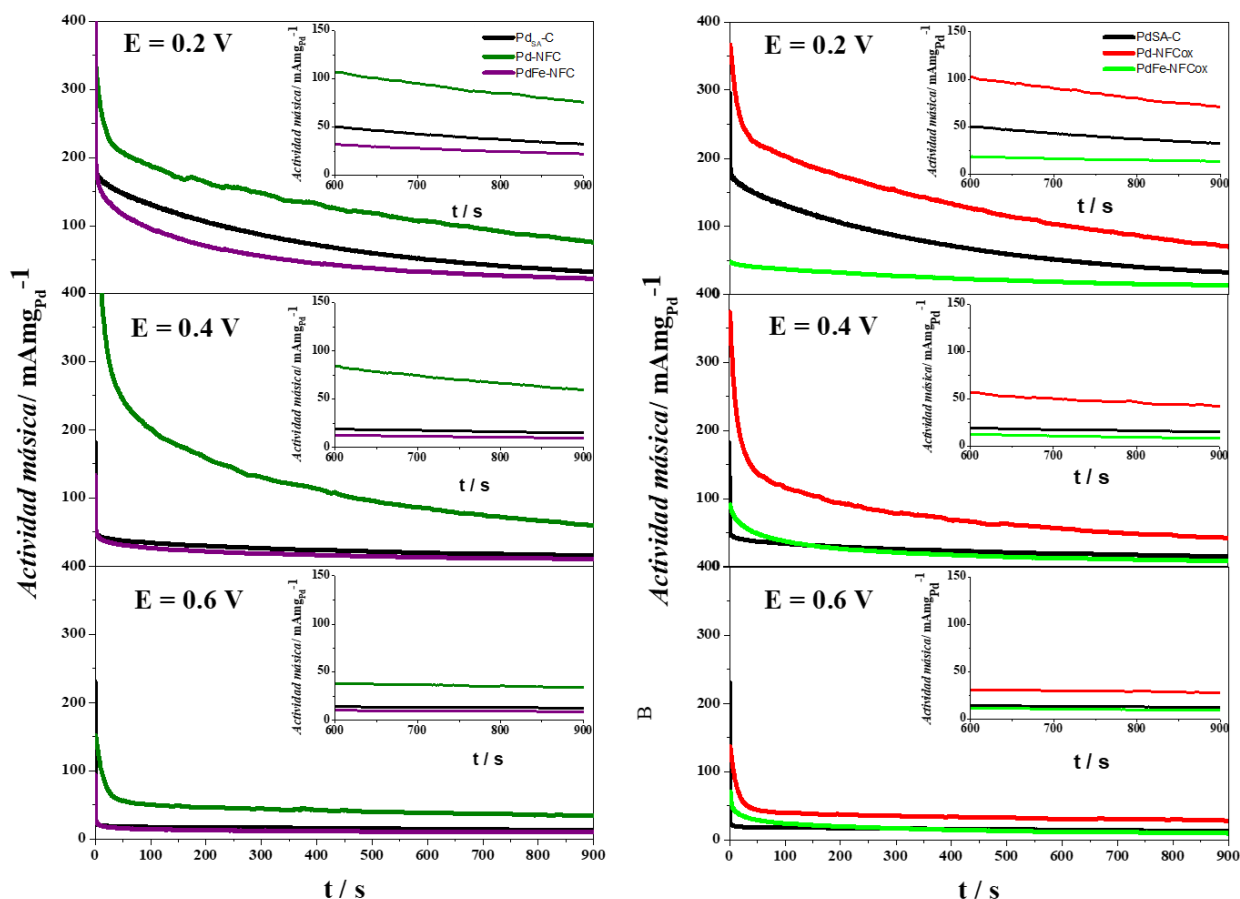
**0.2 V:** Pd-NFC > Pd-NFCox > Pd<sub>SA</sub>-C > PdFe-NFC > PdFe-NFCox

**0.4 V:** Pd-NFC > Pd-NFCox > Pd<sub>SA</sub>-C > PdFe-NFC > PdFe-NFCox

**0.6 V:** Pd-NFC > Pd-NFCox > Pd<sub>SA</sub>-C > PdFe-NFC > PdFe-NFCox

De acuerdo con las densidades de corriente obtenidas el comportamiento de la actividad másica a los tres potenciales aplicados muestra el mismo orden, mostrando que Pd-NFC es el mejor electrocatalizador a los potenciales de 0.2, 0.4 y 0.6 V, sin embargo, a esos potenciales PdFe-NFCox muestra la menor actividad másica, lo que sugiere que la funcionalización de las NFC no mejoran el desempeño de la actividad másica en términos del parámetro  $j_{ss}$  en el sistema bimetálico PdFe.

Los resultados indican que Pd-NFC presentó 1.0, 3.4, 5.6 y 2.3 veces mayor actividad másica en estado estacionario que PdFe-NFC, Pd-NFCox, PdFe-NFCox y Pd<sub>SA</sub>-C, respectivamente, esto en el potencial de 0.2 V, mientras que para el potencial de 0.4 V Pd-NFC exhibió 5.8, 1.4, 6.7 y 3.8 veces mayor actividad másica en estado estacionario que PdFe-NFC, Pd-NFCox, PdFe-NFCox y Pd<sub>SA</sub>-C respectivamente. Por otro lado, para el potencial de 0.6 V la relación de densidades anódicas de corriente en estado estacionario es Pd-NFCox presentó 3.6, 1.2, 3.6 y 2.6 veces mayor actividad másica que PdFe-NFC, Pd-NFCox, PdFe-NFCox y Pd<sub>SA</sub>-C respectivamente.



**Figura 3.51** Transitorios potenciostáticos experimentales en términos de la actividad másica de la densidad de corriente de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en NFC, NFCox y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.0 M HCOOH a los potenciales aplicados de 0.2, 0.4 y 0.6 V durante 900 segundos.

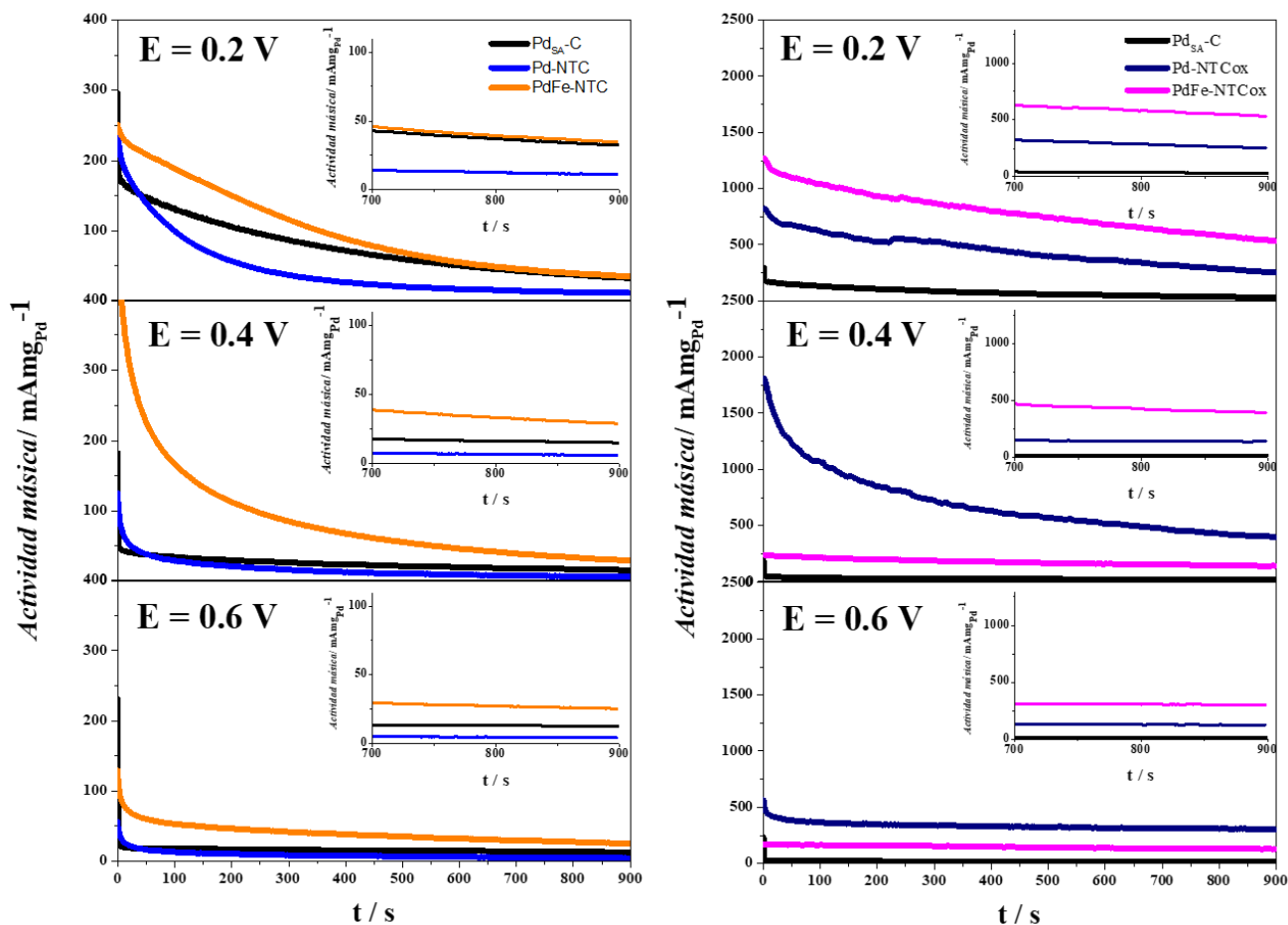
La Figura 3.52 muestra los transitorios potenciostáticos para los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NTC y NTCox a los tres potenciales evaluados, los transitorios obtenidos mostraron que PdFe-NTCox exhibió la mayor actividad másica con 521.81 mAmp<sub>Pd</sub><sup>-1</sup> y Pd-NTC el que menor actividad másica presentó con 11.29 mAmp<sub>Pd</sub><sup>-1</sup> siendo menor que el electrocatalizador comercial, los valores de  $j_{ss}$  obtenidos se muestran en la Tabla 3.15, aunque como ocurre con las NFC funcionalizadas, los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NTCox presentaron mayor desempeño que el comercial. De acuerdo con los parámetros  $j_{ss}$  obtenidos el orden decreciente de la actividad másica a los 3 potenciales fue:

**0.2 V:** PdFe-NTCox > Pd-NTCox > PdFe-NTC > Pd<sub>SA</sub>-C > Pd-NTC

**0.4 V:** PdFe-NTCox > Pd-NTCox > PdFe-NTC > Pd<sub>SA</sub>-C > Pd-NTC

**0.6 V:** PdFe-NTCox > Pd-NTCox > PdFe-NTC > Pd<sub>SA</sub>-C > Pd-NTC

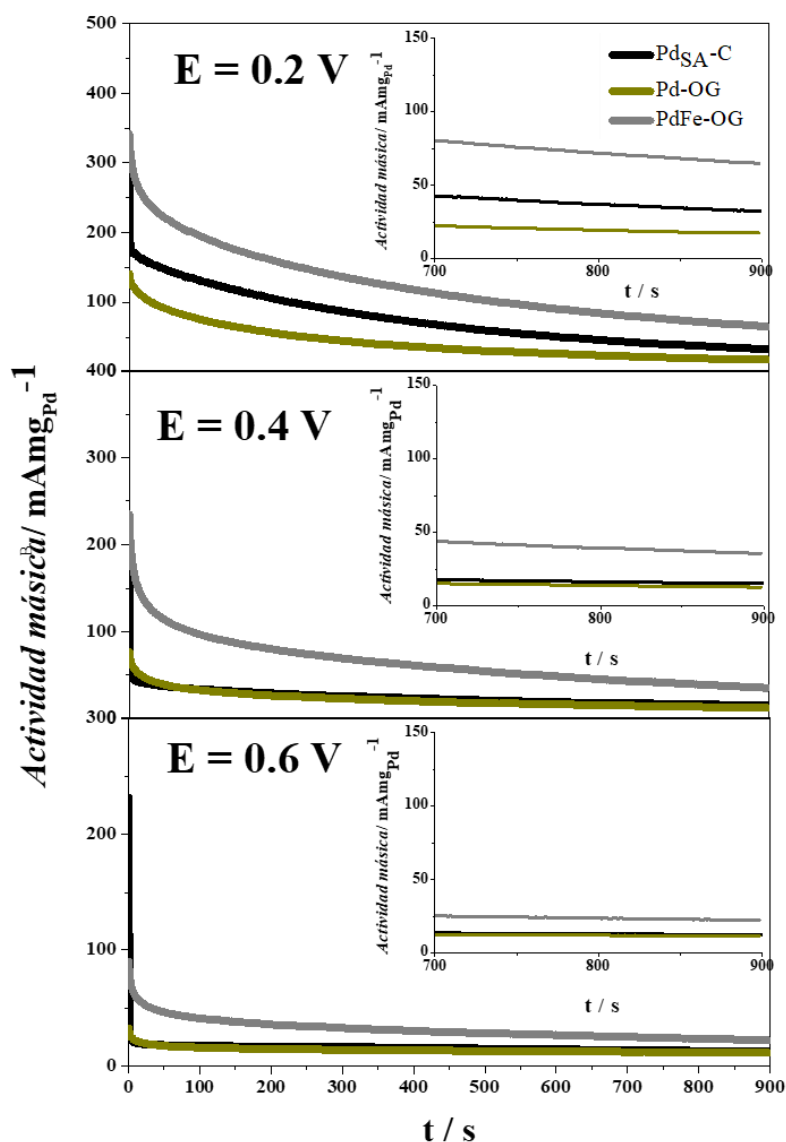
En función de los valores de  $j_{ss}$  obtenidos la funcionalización de los NTC favorecen la actividad másica del sistema bimetálico, y que a su vez favorece la actividad másica de los sistemas monometálicos en comparación de los electrocatalizadores soportados en NTC y el electrocatalizador comercial.



**Figura 3.52** Transitorios potenciostáticos experimentales en términos de la actividad másica de la densidad de corriente de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en NTC, NTCox y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.0 M HCOOH a los potenciales aplicados de 0.2, 0.4 y 0.6 V durante 900 segundos.

Finalmente, la Figura 3.53 muestra los transitorios potenciostáticos de los electrocatalizadores Pd-OG y PdFe-OG donde se observa claramente que PdFe-OG fue mejor electrocatalizador que Pd-OG en los tres potenciales aplicados, obteniendo 64.85, 35.58 y 22.61 mA mgPd<sup>-1</sup> para los potenciales 0.2, 0.4 y 0.6 V respectivamente, tal y como se muestra en la Tabla 3.20.

Además, PdFe-OG presenta 3.7 y 1.3 veces más actividad másica que Pd-OG y Pd comercial en el potencial de 0.2 V, 2.8 y 1.15 veces más actividad másica que Pd-OG y Pd<sub>SA</sub>-C en el potencial de 0.4 V, 1.9 y 1.2 veces más densidad de corriente que Pd-OG y Pd comercial en el potencial de 0.6 V.



**Figura 3.53** Transitorios potencioestáticos experimentales en términos de la actividad másica de la densidad de corriente de los electrocatalizadores sintetizados base Pd soportados en OG y el electrocatalizador Pd<sub>SA</sub>-C evaluado en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.0 M HCOOH a los potenciales aplicados de 0.2, 0.4 y 0.6 V durante 900 segundos.

**Tabla 3.15** Densidad de corriente anódica en estado estacionario ( $j_{ss}$ ) en términos de la actividad másica de los electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en los diferentes soportes de carbono y Pd<sub>SA</sub>-C medido en los transitorios potencioestáticos de las Figuras 3.51 a 3.53.

<b>Electrocatalizador</b>	<b>0.2 V mA<sub>mg</sub><sup>-1</sup><sub>Pd</sub></b>	<b>0.4 V mA<sub>mg</sub><sup>-1</sup><sub>Pd</sub></b>	<b>0.6 V mA<sub>mg</sub><sup>-1</sup><sub>Pd</sub></b>
<b>Pd-NFC</b>	75.73	58.41	33.75
<b>PdFe-NFC</b>	22.18	9.94	9.37
<b>Pd-NFCox</b>	68.87	41.78	27.66
<b>PdFe-NFCox</b>	13.43	8.62	9.31
<b>Pd-NTC</b>	11.29	5.95	4.41
<b>PdFe-NTC</b>	34.87	28.87	25.39
<b>Pd-NTCox</b>	247.85	140.66	125.70
<b>PdFe-NTCox</b>	521.81	390.85	301.72
<b>Pd-OG</b>	17.37	12.53	11.62
<b>PdFe-OG</b>	64.85	35.58	22.61
<b>Pd<sub>SA</sub>-C</b>	48.39	22.63	18.94

De acuerdo con los resultados obtenidos el orden decreciente de los electrocatalizadores de Pd y PdFe en función del soporte es:

**Para el potencial de 0.2 V**

**Electrocatalizadores Pd:** NTCox > NFC > NFCox > C > OG > NTC

**Electrocatalizadores PdFe:** NTCox > OG > NTC > NFC > NFCox

**Para el potencial de 0.4 V**

**Electrocatalizadores Pd:** NTCox > NFC > NFCox > C > OG > NTC

**Electrocatalizadores PdFe:** NTCox > OG > NTC > NFC > NFCox

**Para el potencial de 0.6 V**

**Electrocatalizadores Pd:** NTCox > NFC > NFCox > C > OG > NTC

**Electrocatalizadores PdFe:** NTCox > NTC > OG > NFC > NFCox

Por lo tanto, los valores de  $j_{ss}$  obtenidos indican que el soporte que mayor actividad másica exhibió en la ROAF para los sistemas mono- y bimetálicos fue NTCox, mientras que el soporte que menor desempeño presentó fue NTC para el sistema monometálico y NFCox para el bimetálico.

Los resultados obtenidos en términos de la densidad de corriente en la VC de la ROAF, así como la  $j_{ss}$  en la CA fueron comparados con investigaciones reportadas en la literatura como se muestra en la Tabla 3.16, los resultados arrojaron que Pd soportado en NTC sintetizados por el método químico mostró baja actividad másica en comparación con algunos reportados en la literatura y mostrados en la Tabla 3.14, sin embargo Pd-NTCox presentó mejor actividad másica que Pd-NTC sintetizado y los reportados en la literatura. Por otro lado, Pd-NFC y Pd-OG sintetizados de igual manera presentaron mejor actividad másica frente a la ROAF. En términos del parámetro  $j_{ss}$  se encontró que Pd-NTC sintetizado, presentó menor desempeño y Pd-NTCox mayor densidad de corriente anódica en estado estacionario que los reportados en la Tabla 3.15, mientras que para Pd-OG el valor fue mucho mayor que el reportado en el presente trabajo de investigación.

**Tabla 3.16** Actividad másica y densidad de corriente en estado estacionario, reportados en la literatura en términos de la actividad másica.

Electrocatalizador	Método de síntesis	Potenciodinámico ( $j_{max}$ barrido de ida en la VC de la ROAF) $mAmg^{-1}$	Potenciostático $mAmg^{-1}$	Ref.
<b>Pd/MWCNT</b>	Reducción con $NaBH_4$	200.07	NR	[49]
<b>Pd/MWCNT</b>	Síntesis mecánica	419.6	64.3	[50]
<b>Pd-P/MWCNTox</b>	Reducción con hipofosfito	800	64.94	[51]
<b>Pd/C</b> <b>PdFe/C</b>	Desplazamiento espontáneo	0.5 4.8	<0.5 <0.5	[52]
<b>Pd/NFC</b>	Reducción con $NaBH_4$	398	NR	[53]
<b>Pd/OG</b> <b>PdPt/OG</b>	Reducción con $NaBH_4$	42.5 428.8	< 2.0 2.9	[54]
<b>Pd/OGr</b>	Reducción con $NaBH_4$	470	29	[55]

NR: No Reportado

---

---

### 3.6 Conclusiones

- Soportes de carbono como NFC y NTC fueron sintetizados por el método de descomposición catalítica de metano y sometidos a tratamiento de funcionalización.
- XRD mostró que la funcionalización de los soportes permitió eliminar trazas debidas a los precursores metálicos con que fueron sintetizados los soportes.
- Además, los soportes NTCox y NFCox aumentaron su cristalinidad con respecto a los soportes sin funcionalización.
- Las micrografías SEM permitieron conocer la morfología de los soportes confirmando que el diámetro de los soportes fue 72.02 nm para NFC, 70.03 nm para NFCox, 44.75 nm para NTC y 38.80 nm para NTCox que exhiben diámetros acordes con la literatura.
- Las micrografías TEM permitieron conocer que los NTC sintetizados son de pared múltiple y las NFC de tipo fishbone.
- El análisis por fisisorción permitió conocer el área sespecífica de los soportes de carbono siendo NTCox el soporte que presentó mayor área.
- Propiedades físicas texturales como área específica y volumen de poro aumentaron cuando las NFC y los NTC fueron funcionalizados.
- El tamaño de poro disminuyó cuando las NFC y NTC fueron funcionalizados.
- La caracterización por RAMAN confirmó que los soportes funcionalizados no modificaron la estructura de los enlaces C=C.
- Las bandas D y G de los soportes de carbono no mostraron variación entre las bandas lo que sugiere es que los soportes presentan similar desorden en su estructura cristalina.
- Electrocatalizadores Pd, Fe y PdFe fueron sintetizados por el método químico empleando borohidruro de sodio como agente reductor para su aplicación en la ROAF.
- El tamaño de cristalita obtenido para los electrocatalizadores de Pd fue de 3.15 a 4.04 nm, mientras que para los electrocatalizadores PdFe fue de 2.8 a 4.0 nm.
- Los electrocatalizadores sintetizados mostraron un tamaño de partícula de 3.8 a 4.4 nm para los electrocatalizadores de Pd y 3.2 a 3.8 nm para los electrocatalizadores PdFe, que fueron menores con respecto el electrocatalizador comercial Sigma Aldrich con 7 nm.
- Para los electrocatalizadores Pd y PdFe las micrografías TEM mostraron que las NPs se encuentran bien dispersas en los soportes, aunque en algunos electrocatalizadores las NPs se encuentran aglomeradas.
- Los electrocatalizadores de Pd soportados permitieron oxidar al CO a potenciales menores que el electrocatalizador comercial.
- La funcionalización de NFC y NTC en los electrocatalizadores monometálicos permitió mejorar la densidad de corriente de los sistemas de Pd en los soportes sin Funcionalizar para la oxidación de CO.

- Pd-NFCox, Pd-NFC fueron los electrocatalizadores que mejor desempeño presentaron en la evaluación de la ROAF.
- La adición de Fe a la estructura de Pd no mejoró el desempeño de los electrocatalizadores de Pd, pero mostraron altas densidades de corriente en comparación al electrocatalizador comercial.
- Pd-NFCox y Fe-NFC exhibieron la mayor actividad catalítica frente a la ROAF en comparación con los demás electrocatalizadores sintetizados y comercial.
- El soporte que permitió oxidar al ácido fórmico a potenciales menores para los electrocatalizadores de Pd fue NFC y NFCox para PdFe.
- Pd-OG y PdFe-OG fueron los electrocatalizadores sintetizados que menor desempeño presentaron en la ROAF.
- PdFe-OG y Pd<sub>SA</sub>-C fueron los que menor actividad catalítica exhibieron en los voltamperogramas.
- Pd-NFCox y PdFe-NTCox fueron los mejores electrocatalizadores a los tres potenciales 0.2, 0.4 y 0.6 V.
- Pd<sub>SA</sub>-C y PdFe-OG fueron los electrocatalizadores que menor desempeño mostraron a los potenciales aplicados.
- En términos de densidad de corriente anódica en estado estacionario la funcionalización mejoró la actividad de los electrocatalizadores de Pd en comparación con los soportes sin funcionalizar, mientras que para PdFe los NTCox mejoraron el desempeño de los electrocatalizadores en comparación con los NTC.
- En términos de la actividad másica, PdFe-NTCox fue el electrocatalizador que mayor actividad másica presentó, oxidando al CO en 707 mV potencial menor al electrocatalizador comercial.
- El electrocatalizador PdFe-NFCox exhibió la menor actividad másica en la oxidación de CO, a un potencial de 712 mV, en comparación con Pd<sub>SA</sub>-C que oxidó al CO en 715 mV alcanzando una actividad másica de 23.18 mA<sub>mgPd</sub><sup>-1</sup>.
- Los NTCox permitieron que las NPs de Pd y PdFe presentaran actividades másicas más grandes en comparación con los demás electrocatalizadores.
- El soporte que menor desempeño mostró para la ROAF fue OG para el sistema monometálico y NFCox para el sistema bimetálico.
- El parámetro  $j_{ss}$  en términos de la actividad másica mostró que Pd-NTCox y Pd-NFC fueron los mejores electrocatalizadores a los tres potenciales aplicados.
- PdFe-NTCox y PdFe-OG fueron los electrocatalizadores que mayor desempeño exhibieron en el parámetro  $j_{ss}$  a los potenciales de 0.2 y 0.4 V mientras que PdFe-NTCox y PdFe-NTC mostraron el mejor desempeño al potencial de 0.6 V.
- Pd-NTC y PdFe-NFCox fueron los electrocatalizadores que menor desempeño mostraron a los potenciales evaluado en términos del parámetro  $j_{ss}$ .

---

## Referencias

- [1] Rodríguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*. 1998;36:159-75.
- [2] Zhang S., Qing M., Zhang H., Tian Y., (2009). Electrocatalytic oxidation of formic acid on functional MWCNTs supported nanostructured Pd–Au catalyst, *Electrochemistry Communications*, 11, 2249-2252.
- [3] Yan, H., Bai, Z., Chao, S., Cui, Q., Niu, L., Yang, L., Qiao, J., Jiang, K. (2014). Effects of additives on palladium nanocrystals supported on multiwalled carbon nanotubes and their electrocatalytic properties toward formic acid oxidation. *Ionics*, 20, 259-268.
- [4] Selvaraj, V., Nirmala, G. A., Alagar, M. (2009). Electrocatalytic oxidation of formic acid and formaldehyde on nanoparticle decorated single walled carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 333, 254-262.
- [5] Serp, P., et al. (2003). "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis." *Applied Catalysis A: General* 253(2): 337-358.
- [6] Ji, Y., et al. (2013). "Room-temperature synthesis and electrocatalysis of carbon nanotubes supported palladium–iron alloy nanoparticles." *Electrochimica Acta* 111: 898-902.
- [7] Antolini, E. (2009). "Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* 88(1): 1-24.
- [8] Sharma, S., Pollet, B. G. (2012). Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts-A review. *Journal of Power Sources*, 208, 96-119.
- [9] Kumar, M. K., Muthukumar, V., Chetty, R. (2014). Approaches towards improving the dispersion of electrodeposited palladium on carbon supports. *Energy Procedia*, 54, 281-291
- [10] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22, 3906-3924.
- [11] Dreyer, R. D., Park, S., Bielawski, W. C., Ruoff, R. S. (2010). The Chemistry of graphene oxide. *The Royal Society of Chemistry*, 39, 228-240.
- [12] Lv, J.-J., et al. (2014). "Monodisperse Au-Pd bimetallic alloyed nanoparticles supported on reduced graphene oxide with enhanced electrocatalytic activity towards oxygen reduction reaction." *Electrochimica Acta* 136: 521-528.
- [13] Guha A, Lu W, Zawodzinski Jr TA, Schiraldi DA. Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. *Carbon*. 2007;45:1506-17.
- [14] Donnet J. The chemical reactivity of carbons. *Carbon*. 1968;6:161-76.
- [15] Auer, E., Freund, A., Pietsch, J., Tacke, T. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 173, 259-271. (1998).
- [16] Serp, P., Corrias, M., Kalck, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 253, 337-358. (2003).
- [17] Antolini, e. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, 1-24. (2009).
- [18] Sebastián del Río D, Suelves Laiglesia I, Moliner Álvarez R, Lázaro Elorri MJ. The effect of the functionalization of carbon nanofibers on their electronic conductivity. 2010.
- [19] Pérez-Rodríguez S, Rillo N, Lázaro M, Pastor E. Pd catalysts supported onto nanostructured carbon materials for CO<sub>2</sub> valorization by electrochemical reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;163:83-95.
- [20] Suelves I, Lázaro M, Moliner R, Echegoyen Y, Palacios J. Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane. *Catalysis Today*. 2006;116:271-80.
- [21] Lázaro M, Sebastián D, Suelves I, Moliner R. Carbon nanofiber growth optimization for their use as electrocatalyst support in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2009;9:4353-9.
- [22] Li W, Liang C, Zhou W, Qiu J, Zhou Z, Sun G, et al. Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003;107:6292-9.

- 
- [23] Torres D, Pinilla J, Lázaro M, Moliner R, Suelves I. Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: Thermogravimetric analysis and scaling-up of Fe–Mo catalysts. *International journal of hydrogen energy*. 2014;39:3698-709.
- [24] Blas ES, Bescós AM, Latorre N, Royo C, Villacampa J, Ubieta T, et al. Materiales nanocarbonosos: nanotubos y nanofibras de carbono, aspectos básicos y métodos de producción. *Ingeniería química*. 2004:200-8.
- [25] Baughman RH, Zakhidov AA, De Heer WA. Carbon nanotubes--the route toward applications. *science*. 2002;297:787-92.
- [26] Wikander K, Ekström H, Palmqvist A, Lundblad A, Holmberg K, Lindbergh G. Alternative catalysts and carbon support material for PEMFC. *Fuel Cells*. 2006;6:21-5.
- [27] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*. 1991;354:56-8.
- [28] Astruc D. Transition-metal nanoparticles in catalysis: from historical background to the state-of-the-art. *Nanoparticles and catalysis*. 2008;16:1-48.
- [29] Bell NJ, Ng YH, Du A, Coster H, Smith SC, Amal R. Understanding the enhancement in photoelectrochemical properties of photocatalytically prepared TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide composite. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115:6004-9.
- [30] Ding K, Zhao Y, Liu L, Li Y, Liu L, Wang Y, et al. Multi-walled carbon nanotubes supported Pd composite nanoparticles hydrothermally produced from technical grade PdO precursor. *Electrochimica Acta*. 2015;176:1256-65.
- [31] Juárez-Marmolejo L, Pérez-Rodríguez S, de Oca-Yemha MM, Palomar-Pardavé M, Romero-Romo M, Ezeta-Mejía A, et al. Carbon supported PdM (M= Fe, Co) electrocatalysts for formic acid oxidation. Influence of the Fe and Co precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44:1640-9.
- [32] Yang S, Zhang X, Mi H, Ye X. Pd nanoparticles supported on functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and electrooxidation for formic acid. *Journal of Power Sources*. 2008;175:26-32.
- [33] Huang Q, Miao Y. Highly active carbon nanotube-supported bimetallic palladium-iron electrocatalysts for formic acid electro-oxidation. *Int J Electrochem Sci*. 2012;7:3399-408.
- [34] Feng A, Bai J, Shao W, Hong W, Tian Z-q, Xiao Z. Surfactant-free Pd–Fe nanoparticles supported on reduced graphene oxide as nanocatalyst for formic acid oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42:15196-202.
- [35] Gopalsamy K, Balamurugan J, Thanh TD, Kim NH, Hui D, Lee JH. Surfactant-free synthesis of NiPd nanoalloy/graphene bifunctional nanocomposite for fuel cell. *Composites Part B: Engineering*. 2017;114:319-27.
- [36] Morales-Acosta D, Ledesma-Garcia J, Godinez LA, Rodríguez H, Alvarez-Contreras L, Arriaga L. Development of Pd and Pd–Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *Journal of Power Sources*. 2010;195:461-5.
- [37] Maniam KK, Muthukumar V, Chetty R. Approaches towards improving the dispersion of electrodeposited palladium on carbon supports. *Energy Procedia*. 2014;54:281-91.
- [38] Celorrio V, de Oca MM, Plana D, Moliner R, Fermín D, Lázaro M. Electrochemical performance of Pd and Au–Pd core–shell nanoparticles on surface tailored carbon black as catalyst support. *international journal of hydrogen energy*. 2012;37:7152-60.
- [39] Gisbert R, García G, Koper MT. Oxidation of carbon monoxide on poly-oriented and single-crystalline platinum electrodes over a wide range of pH. *Electrochimica acta*. 2011;56:2443-9.
- [40] Papageorgopoulos D, Keijzer M, Veldhuis J, De Bruijn F. CO tolerance of Pd-rich platinum palladium carbon-supported electrocatalysts: proton exchange membrane fuel cell applications. *Journal of the electrochemical society*. 2002;149:A1400.
- [41] Baldauf M, Kolb D. Formic acid oxidation on ultrathin Pd films on Au (hkl) and Pt (hkl) electrodes. *The Journal of Physical Chemistry*. 1996;100:11375-81.
- [42] Liu L, Pippel E, Scholz R, Gösele U. Nanoporous Pt–Co alloy nanowires: fabrication, characterization, and electrocatalytic properties. *Nano letters*. 2009;9:4352-8.
- [43] He N, Qin C, Wang R, Ma S, Wang Y, Qi T. Electro-catalysis of carbon black or titanium sub-oxide supported Pd–Gd towards formic acid electro-oxidation. *RSC advances*. 2016;6:68989-96.

- 
- [44] Tao Y, Dandapat A, Chen L, Huang Y, Sasson Y, Lin Z, et al. Pd-on-Au supra-nanostructures decorated graphene oxide: an advanced electrocatalyst for fuel cell application. *Langmuir*. 2016;32:8557-64.
- [45] Guo Q, Liu D, Huang J, Hou H, You T. A composite made from palladium nanoparticles and carbon nanofibers for superior electrocatalytic oxidation of formic acid. *Microchimica Acta*. 2014;181:797-803.
- [46] Hu S, Munoz F, Noborikawa J, Haan J, Scudiero L, Ha S. Carbon supported Pd-based bimetallic and trimetallic catalyst for formic acid electrochemical oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;180:758-65.
- [47] Chen D, Feng H, Li J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*. 2012;112:6027-53.
- [48] Han B, Xu C. Nanoporous PdFe alloy as highly active and durable electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *International journal of hydrogen energy*. 2014;39:18247-55.
- [49] Zhu F, Ma G, Bai Z, Hang R, Tang B, Zhang Z, et al. High activity of carbon nanotubes supported binary and ternary Pd-based catalysts for methanol, ethanol and formic acid electro-oxidation. *Journal of power sources*. 2013;242:610-20.
- [50] Chang J, Li S, Feng L, Qin X, Shao G. Effect of carbon material on Pd catalyst for formic acid electrooxidation reaction. *Journal of Power Sources*. 2014;266:481-7.
- [51] Yu W, Xin Z, Zhang W, Xie Y, Wang J, Niu S, et al. The role of surface functionalities in fabricating supported Pd-P nanoparticles for efficient formic acid oxidation. *Chemical Physics Letters*. 2017;686:155-60.
- [52] Liao M, Hu Q, Zheng J, Li Y, Zhou H, Zhong C-J, et al. Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta*. 2013;111:504-9.
- [53] Mohamed Aslam N, Tsujiguchi T, Osaka Y, Kodama A. The Origins of the High Performance of Pd Catalysts Supported on Carbon Black-Embedded Carbon Nanofiber for Formic Acid Oxidation. *Applied Sciences*. 2019;9:5542.
- [54] Themsirimongkon S, Waenkaew P, Ounnunkad K, Jakmunee J, Fang L, Saipanya S. Catalytic electrooxidation of formic acid by noble metal nanoparticle catalysts on reduced graphene oxide. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2019;27:830-45.
- [55] Gao X, Li F, Li Y, Li S, Chen Y, Lee J-M. A surfactant-free strategy for synthesizing reduced graphene oxide supported palladium nanoparticles with enhanced electrocatalytic performance towards formic acid oxidation. *Journal of Power Sources*. 2015;280:491-8.

---

---

## CAPÍTULO 4

# Mecanismo y Cinética de la Formación Electroquímica de Nanopartículas de Pd sobre Carbono Vítreo, a partir de un Disolvente Eutéctico Profundo (Reline)

### 4.1 Resumen

Se reporta por primera vez el mecanismo y la cinética de electrodeposición de nanopartículas de paladio (PdNPs) sobre un electrodo de carbono vítreo (GCE), a partir de iones de Pd(II) disueltos en un disolvente eutéctico profundo *reline*, formado por la mezcla eutéctica de cloruro de colina-urea, a 343 K, usando técnicas electroquímicas potenciodinámicas y potencioestáticas. Seguido, a partir del análisis de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente, y utilizando el modelo desarrollado por Palomar-Pardavé *et al.* [1]. Se muestra que la electrodeposición de PdNPs ocurre por nucleación 3D múltiple y crecimiento controlado por difusión con la reducción simultánea del agua residual en las superficies de crecimiento de PdNPs. Este modelo representa no solo la cuantificación de los parámetros cinéticos de nucleación del Pd, sino que permite deconvolucionar efectivamente las contribuciones individuales a la corriente total, a partir de la integración de las gráficas  $j$  vs.  $t$  de estas contribuciones. Se demostró que la cantidad de carga de cada proceso depende del tiempo de electrodeposición y del sobrepotencial aplicado. Las micrografías provenientes de SEM, comprobaron que los electrodepositos de Pd estaban constituidos por PdNPs y mediciones de XPS que estaban formadas por Pd metálico (corazón) y Pd(OH)<sub>2</sub> (envolvente).

### 4.2 Introducción

Los procesos electroquímicos son de gran importancia para la ciencia (tecnología) básica y aplicada. Se utilizan en una variedad de procesos que incluyen el desarrollo de dispositivos para la generación y/o almacenamiento de energía, remediación ambiental, beneficio de minerales y faenado de minerales, electrosíntesis y protección contra la corrosión a través de la formación de películas delgadas entre otros.

Los procesos electroquímicos que implican la formación de fases (EPF) [2] son de particular interés para la electroquímica contemporánea. En los procesos de EPF, una perturbación eléctrica de un electrodo (es decir, variando su potencial de electrodo) promueve una reacción, faradaica y/o capacitiva, y se forma una nueva fase en la superficie del electrodo.

Algunos ejemplos relevantes de procesos de EPF son la formación de películas anódicas [3], electrosíntesis de polímeros conductores, [4,5] electrocondensación de

---

---

moléculas anfílicas (tensoactivos) [6] micelas y electrodeposición de metales [7–9]. Aunque el progreso en el conocimiento de estos procesos ha sido significativo, aún quedan muchos aspectos por comprender, es decir, la influencia de la naturaleza del medio electrolítico de base acuosa al mecanismo y la cinética de la electrocristalización de los metales. En general, la mayoría de los procesos de electrodeposición de metales y sus aleaciones se han realizado en solución acuosa; sin embargo, metales tan importantes como: Fe, Co, Cr, Ni y sus aleaciones son prácticamente imposibles de electrodepositar sin reducir el medio electrolítico al mismo tiempo, por ejemplo, la reducción de protones [7,10] que provoca una baja eficiencia faradaica y fragilización por hidrógeno. En algunos casos, esta reacción paralela se vuelve tan importante que inhibe completamente la electrodeposición del metal, como cuando se intenta electrodepositar aluminio de un medio acuoso.

Recientemente, se ha informado de la síntesis de disolventes no acuosos, los denominados disolventes eutécticos profundos, DES [11-14]. El DES puede formarse entre una variedad de sales de amonio cuaternario y ácidos carboxílicos (donantes de protones). En general, los DES son fáciles de preparar, ya que se forman simplemente mezclando dos sustancias, que generalmente comprenden moléculas de dimensión considerable y asimétricas, que tienen baja energía reticular y, por lo tanto, bajos puntos de fusión [12]. Sus propiedades físicas, como la viscosidad, la conductividad y la tensión superficial son similares a las de los líquidos iónicos, y son buenos disolventes para óxidos metálicos [14]. Además, la operatividad (baja presión de vapor, baja resistencia eléctrica, amplio intervalo de potencial), bajos costos de producción y, en general, baja toxicidad. Todo lo anterior, sumado, contribuye a que los DES se perciban como sustancias adecuadas para procesos de acabado de metales: en resumen, los DES son en general respetuosos del medio ambiente.

Los DES se han utilizado para la electrodeposición de Ni [15], Cr [16], Fe [17,18] y Al [19]. Recientemente, se ha demostrado [20] que las PdNPs, electrodepositadas a 298 K, a partir de una mezcla de cloruro de colina: etilenglicol (*etaline*) exhibieron un desempeño sobresaliente frente a la reacción de oxidación del ácido fórmico. En este trabajo se estudió, por primera vez, el mecanismo y la cinética involucrados durante la electrodeposición de PdNPs sobre un electrodo de carbono vítreo (GCE) desde un DES, *reline* [21], formado por la mezcla eutéctica de cloruro de colina y urea. Debido a la naturaleza higroscópica del DES, en particular, la presencia de agua residual es un hecho inevitable, [15,22-24]. En ese respecto, aquí también se considerará su influencia sobre la electrodeposición de PdNPs.

---

## 4.3 Metodología experimental

### 4.3.1 Preparación del reline y la solución de Pd

El DES *reline*, se preparó mezclando cloruro de colina y urea en una proporción molar 1:2 a 362 K siguiendo los detalles experimentales descritos en Aldana-González *et al.* [15]. La sal de PdCl<sub>2</sub> previamente deshidratada, se disolvió en el DES bajo agitación durante 12 h, convirtiéndose así en la solución electrolítica de trabajo; al DES sin iones Pd se le considera como el blanco. Todos los reactivos fueron grado analítico de Sigma-Aldrich. El contenido de agua del DES se determinó mediante valoración coulométrica usando un coulómetro Karl Fischer Titrino modelo 756 de Metrohm, dando menos del 0.15%. Como la eliminación de oxígeno a través del burbujeo de nitrógeno no fue práctica debido a la formación de espuma, todos los experimentos se realizaron bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> previamente deshidratada con una trampa de pirogalol.

### 4.3.2 Estudio electroquímico: electrodeposición de PdNPs

Una celda de vidrio electroquímica de tres electrodos fue empleada. El electrodo de trabajo fue un disco de carbono vítreo, GCE, con un área expuesta de 0.1963 cm<sup>2</sup>, el contraelectrodo fue un alambre de Pt y se utilizó un alambre de plata como electrodo de pseudoreferencia (Ag QRE). El mecanismo de nucleación y crecimiento de Pd a partir de un DES en GCE fue explorado mediante pruebas electroquímicas como voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) en la mezcla eutéctica reline conteniendo 5 mM PdCl<sub>2</sub>. La temperatura de la celda se fijó a 343 K con la ayuda de un recirculador Lauda RMS con enfriador de baño de agua refrigerante RM6, de -15 a +100 °C; con estabilidad de temperatura de ± 0,02 °C. Los gráficos experimentales registrados solo en DES fueron usados como blancos y fueron restados de los gráficos obtenidos a partir de Pd(II)/DES, como se describe más adelante, para obtener solo la respuesta electroquímica de Pd en DES. El GCE se pulió con spray de diamante hasta 0.25 μm, se sonicó en metanol durante 30 min y finalmente se enjuagó con acetona para eliminar las partículas residuales y mejorar la adherencia superficial del metal electrodepositado.

Los experimentos de CV y CA se realizaron en un potencióstato-galvanostato AutoLab PGSTAT30 acoplado a una PC con el software NOVA 2.1 para la adquisición de datos y el control experimental.

---

### 4.3.3 Análisis SEM

La morfología del Pd electrodepositado en el GCE a partir del DES se obtuvo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un equipo SEM FEI de doble haz modelo Nova-2000 Nanolab con detector de espectroscopía de dispersión de energía o un JEOL 2000X JSM-6701F.

### 4.3.4 Análisis XPS

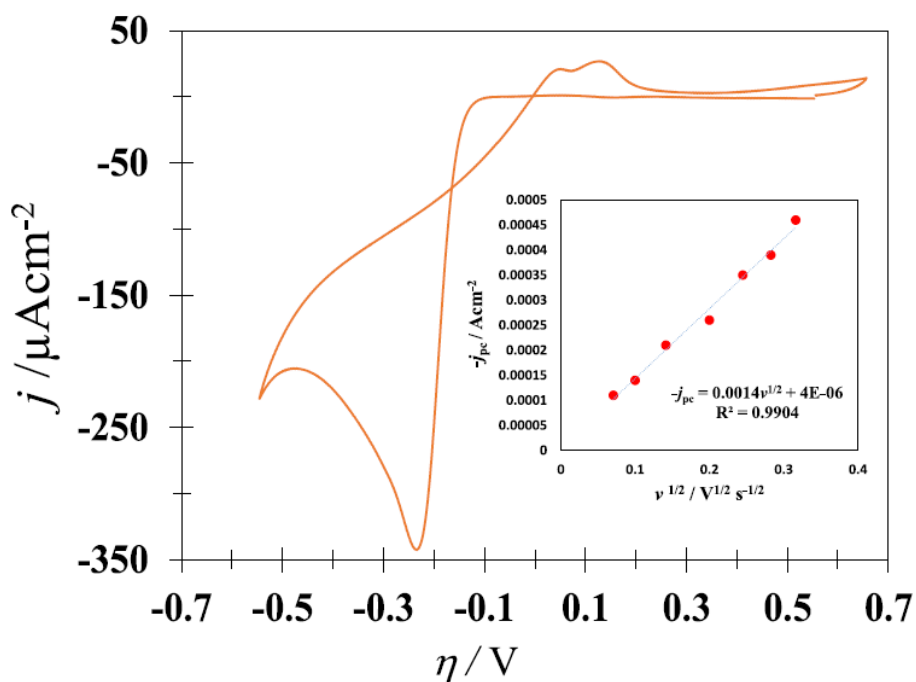
La composición superficial del electrodepósito se determinó mediante mediciones de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), realizadas en un equipo Escalab 250 Thermo Scientific (presión base  $\sim 2 \times 10^{-9}$  mbar) con un filamento de Al que emite rayos X a 1486.6 keV. El ajuste de los perfiles XPS se realizó mediante el software Advantage 5. Se emplearon funciones de forma de línea gaussiana-lorentziana (GL), calibradas asignando un valor de energía de enlace (BE) de 285 eV a los C1s.

## 4.4 Resultados y discusión

### 4.4.1 Estudio electroquímico

#### 4.4.1.1 Potenciodinámico

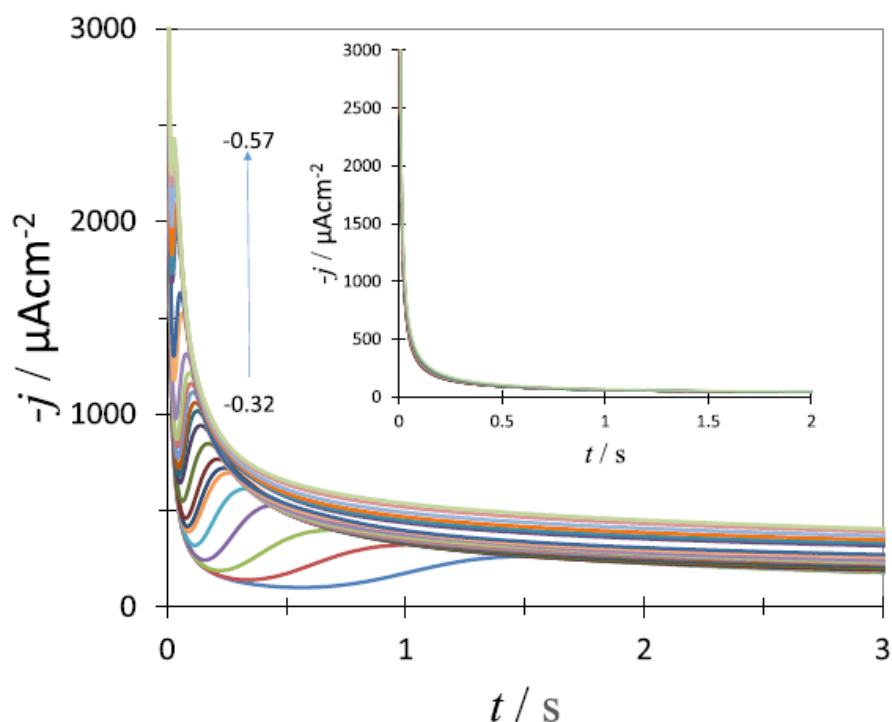
En la Figura 4.1 se muestra un voltamperograma típico registrado con el GCE sumergido en el *reline* que contiene iones Pd(II). Es importante mencionar que las condiciones del sistema difieren de las observadas en el DES cloruro de colina/etilenglicol [20] en varios aspectos, como la viscosidad del DES y la temperatura impuesta al sistema. Durante el barrido catódico, se representa un pico bien definido, asociado con la reacción  $\text{Pd(II)}_{\text{ReLine}} + 2\text{e}^- = \text{Pd}_{(\text{s})}$ . La densidad de corriente del máximo voltamperométrico,  $j_{\text{cp}}$ , aumentó linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido,  $\nu$ , como se muestra en el recuadro de la Figura 4.1, lo que indica que en este sistema, la electrodeposición de Pd es un proceso controlado por difusión. También, se observa un cruce entre los barridos catódicos y anódicos, típico de un proceso de nucleación. En el sentido positivo del barrido, se observan dos picos pequeños, relacionados con la oxidación del hidrógeno absorbido y la disolución del Pd no pasivado.



**Figura 4.1** VC experimental típico registrado con el electrodo GCE sumergido en la mezcla eutéctica *reline* con 5 mM PdCl<sub>2</sub>, comenzando el barrido de potencial en 0.6 V en la dirección negativa a una velocidad de barrido de 80 mV s<sup>-1</sup>, a 343 K. El recuadro muestra la dependencia de la densidad de corriente máxima catódica,  $j_{pc}$ , en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido,  $v$  (puntos). La línea discontinua y la ecuación corresponden al ajuste lineal de los datos experimentales.

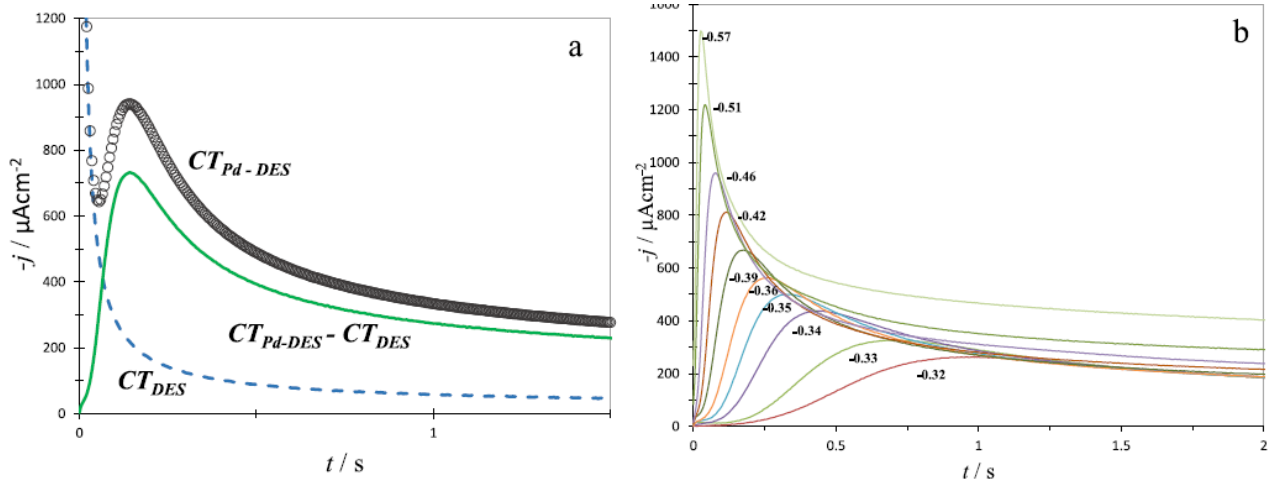
#### 4.4.1.2 Potenciostático

La Figura 4.2 muestra una familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente experimentales registrados durante la electrodeposición de Pd a partir del *reline* a diferentes sobrepotenciales aplicados. El recuadro de esta Figura muestra las correspondientes gráficas  $j-t$  registradas, ver línea, sin iones de Pd(II) (blanco). La respuesta del blanco correspondiente ( $CT_{DES}$ ) se restó de cada uno de los transitorios de corrientes experimentales en la Figura 4.2, registrados en presencia de iones Pd(II) ( $CT_{Pd-DES}$ ).



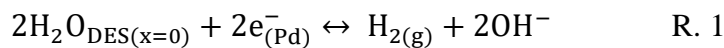
**Figura 4.2** Familia de transitorios potenciostáticos experimentales de densidad de corriente registrados en el sistema GCE /5 mM PdCl<sub>2</sub>, disueltos en la mezcla eutéctica *reline* a 343 K para diferentes sobrepotenciales aplicados, indicados en la Figura (en V). El recuadro muestra los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente registrados en las mismas condiciones, pero en ausencia de Pd(II), denominados blanco.

En la Figura 4.3a se muestra un ejemplo de este procedimiento. Las formas  $j-t$  resultantes ( $CT_{Pd-DES}-CT_{DES}$ ) se muestran en la Figura 4.3b. Estas gráficas representan típicamente la forma de las trazas  $j-t$  debido a la nucleación tridimensional con crecimiento controlado por difusión [25]. A medida que el potencial aplicado se vuelve más negativo, las gráficas  $j-t$  comienzan a mostrar el desarrollo de una corriente de estado estable adicional, característica de reacciones electroquímicas concomitantes que ocurren simultáneamente en las superficies de los núcleos en crecimiento, como lo describen Palomar-Pardavé *et al.* [7, 9, 15-17].



**Figura 4.3** (a) Transitorio potenciostático de densidad de corriente (línea continua) obtenida aplicando  $\eta = -0.40$  V después de restar el respectivo blanco ( $CT_{DES}$ ), ver Figura 4.2, del gráfico obtenido en las mismas condiciones, pero en presencia de iones de Pd(II) ( $CT_{Pd-DES}$ ). (b) Familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente obtenidos después de restar el respectivo blanco de algunas de los gráficos  $j-t$  que se muestran en la Figura 4.2.

La electrodeposición de algunos núcleos metálicos catalíticos (por ejemplo, cobalto [7,9] a partir de medios acuosos, generalmente es acompañado por evolución de hidrógeno, siendo ésta una reacción que disminuye la eficiencia catódica, y que en varios casos puede inducir la fragilización por hidrógeno del electrodeposito metálico debido a la penetración de hidrógeno atómico que altera las uniones atómicas metálicas. Incluso en DES, la reducción del agua residual (ver reacción R.1) puede ocurrir en las superficies de crecimiento de los metales (por ejemplo, Ni [15, 23, 24], Cr [16], Fe [17] y Al [19] durante su electrodeposición.



Considerando lo anterior y la forma de los gráficos  $j-t$  representada en la Figura 4.3b, se utilizó el modelo propuesto por Palomar-Pardavé *et al.* [7], para describir estos gráficos  $j-t$ . En este modelo, ver ecuación 1, se considera que dos contribuciones ocurren simultáneamente: (i) nucleación 3D y crecimiento controlado por difusión de los agregados metálicos ( $j_{3D}$ ) y (ii) un proceso faradaico que involucra la reducción de agua residual ( $j_{WR}$ ), en este caso, en la superficie de núcleos en crecimiento.

$$j_{total}(t) = j_{3D}(t) + j_{WR}(t) \quad Ec.1$$

Con

$$j_{3D}(t) = P_1 t^{-\frac{1}{2}} \frac{\phi}{\varphi}(t) \quad Ec. 2$$

$$j_{WR}(t) = P_3 \theta(t) \quad \text{Ec. 3}$$

Donde

$$\theta(t) = (1 - \exp(-P_2 t \varphi(t))) \quad \text{Ec. 4}$$

$$\varphi(t) = 1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At} \quad \text{Ec. 5}$$

$$\phi(t) = 1 - \frac{\exp(At)}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} \exp(\lambda^2) d\lambda \cong 1 - \left[ \frac{a + b(At)^{1/2}}{(1 - c(At)^{1/2} + d^* At)(At)^{1/2}} \right] \quad \text{Ec. 6}$$

$$P_1 = \frac{nFD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}} \quad \text{Ec. 7}$$

$$P_2 = (2\pi)^{3/2} D(MC_0/\rho)^{1/2} N_0 \quad \text{Ec. 8}$$

$$P_3 = \left( \frac{2C_0M}{\pi\rho} \right)^{1/2} z_{WR} F k_{WR} \quad \text{Ec. 9}$$

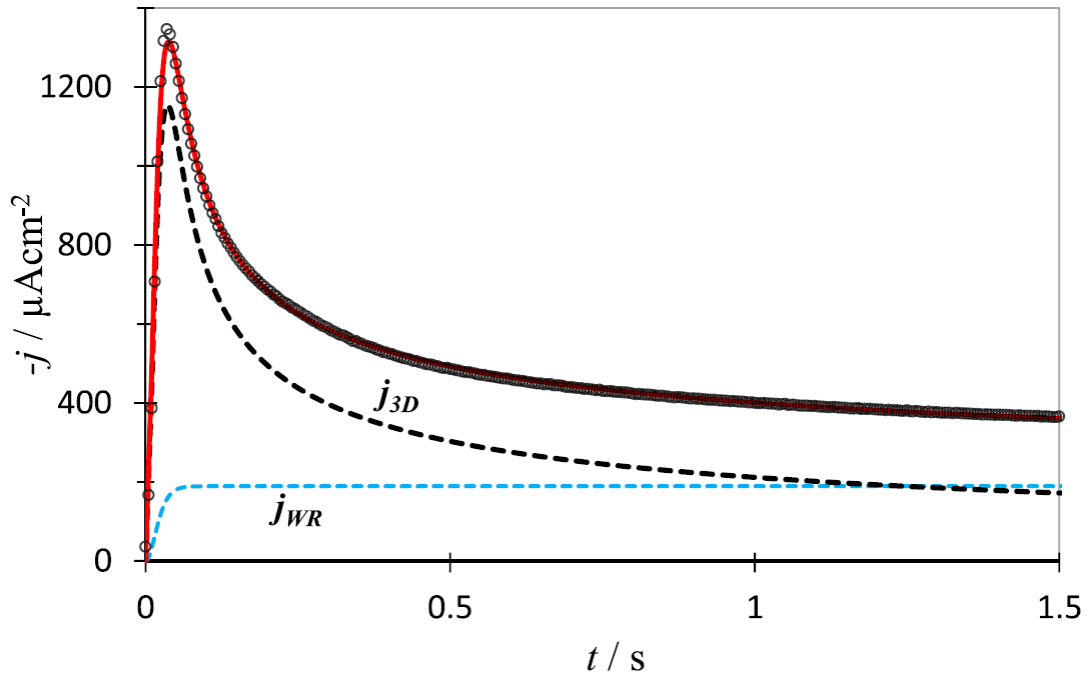
En estas ecuaciones,  $\lambda$  es la variable de integración,  $n$  es el número de electrones de la reacción de electrodeposición de Pd,  $F$  es la constante de Faraday,  $C_0$  y  $D$  son la concentración total y el coeficiente de difusión de Pd(II), respectivamente,  $M$  y  $\rho$  son la masa atómica y la densidad de Pd, respectivamente,  $z_{WR}$  es el número de electrones transferidos durante la reacción de reducción de agua,  $k_{WR}$  es la constante de velocidad de la reacción de reducción de agua en la superficie del electrodepósito de Pd,  $A$  es la frecuencia de nucleación del electrodepósito de Pd y  $N_0$  es la densidad numérica de sitios activos para la nucleación de Pd en la superficie del electrodo. Los valores numéricos  $a = 0.051314213$ ,  $b = 0.47910725$ ,  $c = 1.2068142$  y  $d = 1.185724$  corresponden a los parámetros del método polinomial de la integral de Dawson.

Por tanto, la ecuación 1 se puede parametrizar de la siguiente manera:

$$j(t) = (P_3 + P_1 t^{-1/2}) \left( \frac{1 - \left[ \frac{a + b(At)^{1/2}}{(1 - c(At)^{1/2} + d^* At)(At)^{1/2}} \right]}{1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At}} \right) \left( 1 - \exp \left( -P_2 \left( 1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At} \right) \right) \right) \quad \text{Ec. 10}$$

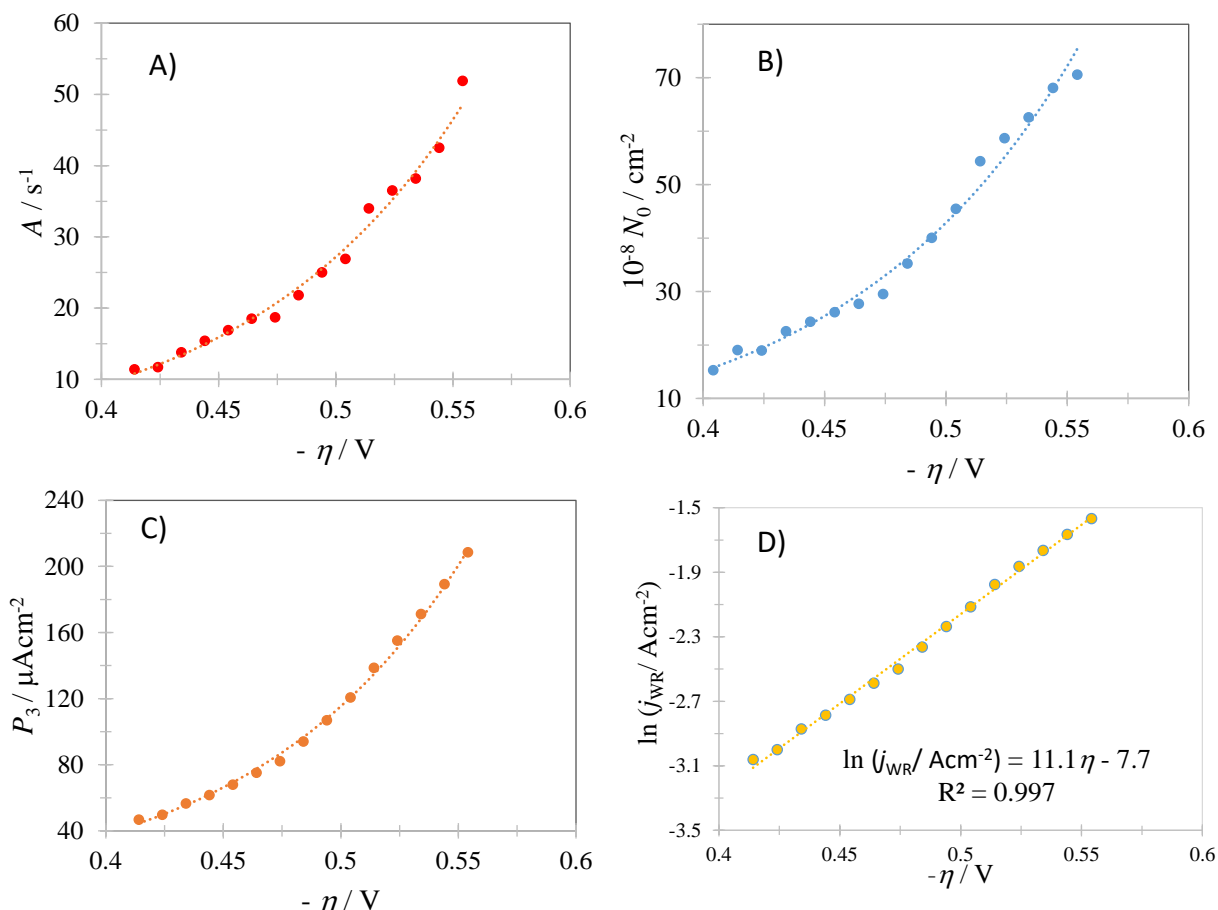
En la Figura 4.4 se muestra un ejemplo de la aplicación de la ecuación 10 al análisis de los gráficos  $j-t$ , registrados durante la electrodeposición potenciostática de Pd

en un GCE a partir del *reline*. Se puede observar que la densidad de corriente teórica del transitorio se ajustó bastante bien a los datos experimentales. Los parámetros de mejor ajuste obtenidos de los análisis de algunos de los gráficos  $j-t$  de la Figura 4.3a se reportan en la Tabla 4.1 junto con el coeficiente de difusión de los iones Pd(II) en este sistema, estimado a partir del parámetro  $P_1$  ( $D = (1.65 \pm 0.10) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Este valor es menor que el encontrado para los iones Pd(II) en *etaline* DES,  $(2.77 \pm 0.19) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , a 298 K [20] pero mayor que el valor informado de  $0.19 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 322 K, por Lanzinger *et al.* [28], utilizando la ecuación de Randles-Sevcik.



**Figura 4.4** Comparación de un transitorio teórico (línea continua) obtenido después del ajuste no lineal de la ecuación 10 en los datos experimentales (puntos) registrados en  $\eta = -0.54 \text{ V}$  junto con las contribuciones individuales (líneas discontinuas) debido a la nucleación 3D controlada por transferencia de masa,  $j_{3D}$  y reducción de agua,  $j_{WR}$ . Los parámetros de mejor ajuste se muestran en la Tabla 4.1.

Los valores de  $A$ ,  $N_0$  (calculada a partir de la Ec. 8) y  $k_{WR}$ , (que es directamente proporcional a  $P_3$ , ver Ec. 9), aumentan exponencialmente con el sobrepotencial aplicado, como se puede ver en la Figura 4.5.



**Figura 4.5** Dependencia del sobrepotencial respecto de los parámetros cinéticos, mencionados, (A) la frecuencia de nucleación, (B) la densidad numérica de sitios activos y (C)  $P_3$  (asociado con la corriente de reducción de agua residual,  $j_{WR}$ ), involucrado durante la nucleación de Pd y el crecimiento en GCE a partir de *reline* a 343 K, obtenido a partir de análisis de gráficos  $j-t$  en la Figura 4.3b usando la Ec. 10, ver la Tabla 4.1. (D) Variación de  $\ln |j_{WR}|$  vs  $\eta$ , obtenido de los datos  $P_3$  en  $Acm^{-2}$  reportados en la Figura 4.5 C) y la Tabla 4.1. La línea de puntos y la ecuación se obtuvieron por ajuste lineal de los datos experimentales (puntos).

Además, la variación de sobrepotencial del parámetro  $P_3$ , ver Ec. 9, que corresponde a la densidad de corriente debido a la reacción de reducción de agua en la superficie de los núcleos de Pd,  $j_{WR}$ , representada en la Figura 4.5 C), se analizó de acuerdo con la rama catódica de la ecuación Tafel, Ec. 11; ver Figura 4.5 D):

$$\ln|j_{WR}| = \ln(j_{0,WR}) + -\alpha_{WR}z_{WR}FR^{-1}T^{-1}\eta \quad \text{Ec. 11}$$

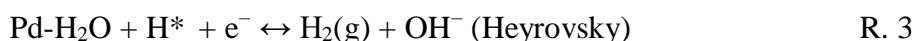
Donde:  $j_{WR}$  es la densidad de corriente debido a la reacción de reducción de agua en la superficie del núcleo de Pd,  $z_{WR}$  es el número de electrones involucrados,  $j_{0,WR}$  y  $\alpha_{WR}$  son la densidad de corriente de intercambio y el coeficiente de transferencia de energía de la reacción de reducción de agua, respectivamente.

**Tabla 4.1.** Parámetros de mejor ajuste y coeficiente de difusión de Pd(II) obtenidos de los transitorios de corriente potenciostáticos experimentales representados en la Figura 4.3b utilizando la ecuación 10.

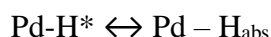
$\eta$ / V	$P_1$ / $\mu\text{Acm}^{-2}\text{s}^{1/2}$	$P_2$ / $\text{s}^{-1}$	$P_3$ / $\mu\text{Acm}^{-2}$	$A$ / $\text{s}^{-1}$	$10^7 D^*$ / $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$
0.40	232 ± 2	29.2 ± 0.3	40 ± 1	9.7 ± 0.3	1.82
0.41	228 ± 2	34.9 ± 0.2	47 ± 1	11.4 ± 0.3	1.75
0.42	229 ± 2	35.3 ± 0.3	50 ± 1	11.7 ± 0.3	1.78
0.43	226 ± 1	40.7 ± 0.2	57 ± 1	13.8 ± 0.4	1.72
0.44	225 ± 1	43.4 ± 0.3	62 ± 1	15.4 ± 0.4	1.70
0.45	224 ± 1	46.2 ± 0.3	68 ± 1	16.9 ± 0.3	1.69
0.46	226 ± 1	50.1 ± 0.3	75 ± 1	18.5 ± 0.2	1.73
0.47	227 ± 1	53.7 ± 0.3	82 ± 1	18.7 ± 0.2	1.74
0.48	224 ± 1	62.6 ± 0.3	94 ± 1	21.8 ± 0.3	1.70
0.49	222 ± 1	70.0 ± 0.3	107 ± 2	25.0 ± 0.4	1.67
0.50	220 ± 1	77.7 ± 0.2	121 ± 2	26.9 ± 0.3	1.63
0.51	214 ± 2	88.0 ± 0.2	139 ± 2	34.0 ± 0.4	1.54
0.52	217 ± 2	97.5 ± 0.1	155 ± 1	36.5 ± 0.3	1.58
0.53	212 ± 2	99.8 ± 0.1	171 ± 1	38.2 ± 0.4	1.52
0.54	209 ± 2	105.4 ± 0.1	189 ± 2	42.5 ± 0.3	1.48
0.55	210 ± 2	109.9 ± 0.1	207 ± 1	51.9 ± 0.4	1.49

\* Calculado a partir de  $P_1$ , ver ecuación 7. Las incertidumbres se estimaron a partir de al menos tres repeticiones.

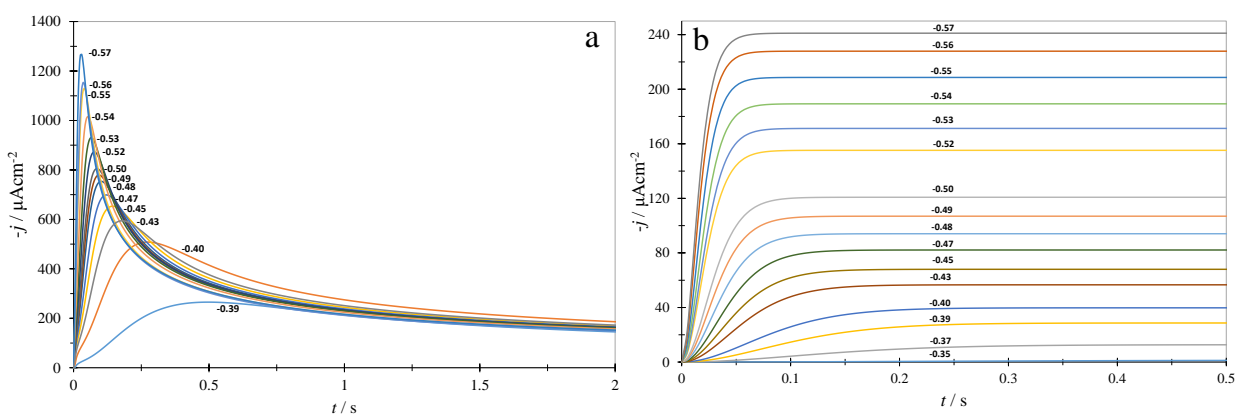
A partir de la pendiente de la línea representada en la Figura 4.5D y la Ec. 11, se puede estimar el coeficiente de transferencia de energía,  $\alpha$ , de la reacción de reducción de agua considerando los siguientes valores:  $F = 96480 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $R = 8.314 \text{ J/(mol K)}$ ,  $T = 343 \text{ K}$ , y  $z_{\text{WR}} = 1$ , si es la etapa de Volmer, ver la reacción R. 2, es la etapa de control de la reacción de reducción de agua, o  $z_{\text{WR}} = 2$ , si son las reacciones de Volmer, Heyrovsky (R. 3) y Tafel (R. 4) [29, 30]. Por lo tanto, se encontró para  $z_{\text{WR}} = 1$  que  $\alpha$  es igual a 0.33 o 0.16 para  $z_{\text{WR}} = 2$ . Ambos resultados están dentro de los valores esperados para el coeficiente de transferencia de energía,  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Por lo tanto, este análisis respalda firmemente que la estimación con respecto a la contribución a la reducción de agua utilizando el modelo informado en la ref. 7, es correcta.



El primer paso de descarga implica la electroreducción de agua en Pd-H\* atómico adsorbido, que es seguido por desorción electroquímica de hidrógeno (paso de Heyrovsky) o desorción química de hidrógeno (paso de Tafel). Simultáneamente, se puede adsorber algo de hidrógeno que se difunde en el electrodo:

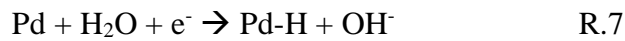


Dado que R. 5 no es una reacción de faradaica, no se espera ningún efecto sobre la descripción de los transitorios actuales. Es importante mencionar que el estudio no permite discernir el destino final de los átomos de hidrógeno adsorbidos en los PdNPs (R. 4 o R. 5), sino estimar la corriente consumida en su formación ( $j_{\text{WR}}$ ). Esto, a su vez, permite descontarlo de la gráfica  $j-t$  original para tener una estimación más precisa de la corriente involucrada en la nucleación de Pd ( $j_{3\text{D}}$ ), como se puede ver en la Figura 4.6. Este es un cálculo práctico interesante si, por ejemplo, se va a estimar la actividad de masa de un electrocatalizador.



**Figura 4.6.** Contribuciones individuales de la densidad de corriente total, para los diferentes sobrepotenciales aplicados, debido a: (a) nucleación 3D controlada por difusión,  $j_{3\text{D}}$ , y (b) reducción de agua,  $j_{\text{WR}}$ , involucrada durante la electrodeposición de Pd a partir del DES *reline*. Las contribuciones se deconvolucionaron a partir del análisis de los transitorios de densidad de corriente experimentales, que se muestran en la Figura 4.3b, con Ec. 10 y generado con Ec. (2 y 3) utilizando los parámetros de mejor ajuste que se muestran en la Tabla 4.1.

Es importante mencionar Scharifker et al., [31], han desarrollado un modelo para el análisis de transitorios potencioestáticos de corriente que consideran la posibilidad de que el hidrógeno, generado mediante la reducción simultánea de protones o agua sobre la superficie de núcleos metálicos, particularmente Pd, quedé ocluido en el éstos, dado que Es bien conocido que el Pd es capaz de absorber cantidades importantes de hidrógeno [32]: Considerando entonces el crecimiento de núcleos hemisféricos de Pd-H sobre un electrodo plano. La electrodeposición del agregado binario involucra la reducción de  $\text{Pd}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  presentes en la solución como se muestran en las ecuaciones 6-8.



Suponiendo que la cinética de crecimiento de los núcleos hemisféricos está limitada por la difusión de  $\text{Pd}^{2+}$  desde el seno de la solución y que la incorporación del hidrógeno al núcleo en crecimiento ocurre por reducción del agua presente en la disolución. La corriente que acompaña el crecimiento del agregado binario está compuesta por las dos corrientes parciales  $I_{\text{Pd}}$  e  $I_{\text{H}}$  correspondientes a la reducción de  $\text{Pd}^{2+}$  y la incorporación de H respectivamente, con una tercera corriente parcial  $I_{\text{wr}}$  debida a la reducción de agua con evolución de  $\text{H}_2$ . La primera viene dada por el flujo difusivo de  $\text{Pd}^{2+}$  en la superficie del núcleo hemisféricos de radio  $r_0$ , descrita por la ley de Fick.

$$J_{\text{Pd}^{2+}} = -D \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde:  $c$  es la concentración de  $\text{Pd}^{2+}$  y  $D$  su coeficiente de difusión.

El gradiente de concentración de los iones depositantes en la superficie del agregado lo obtenemos resolviendo la segunda ley de Fick expresada en coordenadas polares.

$$\frac{\partial c_{\text{Pd}}}{\partial t} = D_{\text{Pd}} \left( \frac{\partial^2 c_{\text{Pd}}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{\text{Pd}}}{\partial r} \right) \quad \text{Ec. 13}$$

Para difusión semi-infinita a un electrodo esférico de radio  $r_0$ , el perfil de concentración que resulta de la solución de (13) es bien conocido:

$$c(r, t) = c^b \left[ 1 - \frac{r_0}{r} \right] \text{erfc} \left( \frac{r-r_0}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \text{Ec. 14}$$

Donde:  $c^b$  es la concentración de  $\text{Pd}^{2+}$  en el seno de la solución lejos de la superficie, y  $\text{erfc}(y) = 1 - \text{erfc}(y)$  es el componente de la función de error  $\text{erfc}(y)$ .

La corriente de reducción de Pd<sup>2+</sup>, reacción (6), en la superficie del agregado es entonces:

$$I_{Pd} = DzF2\pi r_0^2 \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad \text{Ec. 15}$$

Donde: zF es la carga molar transferida durante la electrodeposición de Pd, con z = 2.

Tomando la derivada de (13) evaluada en r = r<sub>0</sub> y sustituyéndola en (15), obtenemos la corriente de crecimiento del núcleo hemisférico debida a la difusión de Pd<sup>2+</sup>.

$$I_{Pd} = DzF2\pi r_0^2 c^b \left( \frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \quad \text{Ec. 16}$$

Durante las etapas iniciales los núcleos son muy pequeños y su crecimiento ocurre en estado estacionario de difusión esférica [33], por lo que se puede despreciar el término de difusión plana dependiente del tiempo en (16), obteniéndose:

$$I_{Pd} = 2\pi z F D c^b r_0 \quad \text{Ec. 17}$$

La ecuación (17) toma cuenta del flujo de materia que limita la velocidad de crecimiento del agregado, pero la corriente de crecimiento del núcleo tiene un segundo componente  $i_H$  debido a la incorporación de hidrógeno al núcleo con fracción molar  $x_H$ . Podemos expresar  $I_H$  de acuerdo con la ley de Faraday en términos de la cantidad de H incorporada al agregado,

$$I_H = F x_H dn_H/dt \quad \text{Ec. 18}$$

Donde: F es la carga molar transferida durante la incorporación de hidrógeno y  $n_H$  son los moles de H incorporados.

Sumando las corrientes (17) y (18) de incorporación de Pd y H, la corriente  $I_{Pd-H} = I_{Pd} + I_H$  de crecimiento del núcleo queda expresada entonces como:

$$I_{Pd-H} = 2\pi F D c^b r_0 + F x_H \frac{dn_H}{dt} \quad \text{Ec. 19}$$

La corriente  $I_{Pd-H}$  de crecimiento del núcleo también la podemos expresar en términos de las contribuciones parciales molares de incorporación de Pd y H:

$$I_{Pd-H} = (zF x_{Pd} + F x_H) \frac{dn}{dt} \quad \text{Ec. 20}$$

Donde:  $n = x_{Pd}n_{Pd} + x_H n_H$ . Igualando (19) y (20)

$$2\pi D c^b r_0 + x_H \frac{dn_H}{dt} = (z x_{Pd} + x_H) \frac{dn}{dt} \quad \text{Ec. 21}$$

El cambio de cantidad de materia en el tiempo puede relacionarse con el cambio de volumen por unidad de tiempo:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{\bar{v}} \frac{dV}{dt} \quad \text{Ec. 22}$$

Donde:  $\bar{v}$  es el volumen molar del depósito, que se expresará en términos de la combinación lineal de los volúmenes parciales de sus componentes.

$$\bar{v} = x_{Pd} \bar{v}_{Pd} + x_H \bar{v}_H \quad \text{Ec. 23}$$

Donde:  $\bar{v}_{Pd} = 8.85 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  es el volumen molar parcial del Pd, que supondremos corresponde en el depósito al volumen molar del Pd puro, y  $\bar{v}_H = 1.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  es el volumen molar parcial del hidrógeno en el binario Pd-H [34].

Suponiendo que los núcleos son hemisféricos, su volumen es  $V = 2\pi r_0^3/3$  y;

$$\frac{dV}{dt} = 2\pi r_0^2 \frac{dr_0}{dt} \quad \text{Ec. 24}$$

Sustituyendo (23) y (24) en (22), se obtiene la variación de moles con el tiempo en función del tamaño del núcleo y su velocidad de crecimiento,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{x_{Pd} \bar{v}_{Pd} + x_H \bar{v}_H} 2\pi r_0^2 \frac{dr_0}{dt} \quad \text{Ec.25}$$

Sustituyendo la ecuación (24) en (19), y considerando que el aporte de la incorporación de hidrógeno al crecimiento del núcleo es:

$$\frac{dn_H}{dt} = \frac{1}{\bar{v}_H} 2\pi r_0^2 \frac{dr_0}{dt} \quad \text{Ec. 26}$$

Se obtiene la ecuación diferencial

$$Dc^b dt = \left[ \left( \frac{x_{Pd} + x_H}{x_{Pd} \bar{v}_{Pd} + x_H \bar{v}_H} \right) - \frac{x_H}{\bar{v}_H} \right] r_0 dr_0 \quad \text{Ec. 27}$$

Que proporciona la dependencia temporal del tamaño de núcleo depositado.

$$r_0 = \left[ \frac{2Dc^b t}{\left( \frac{x_{Pd} + x_H}{x_{Pd} \bar{v}_{Pd} + x_H \bar{v}_H} \right) - \frac{x_H}{\bar{v}_H}} \right]^{1/2} \quad \text{Ec.28}$$

La corriente para el crecimiento de un núcleo aislado del binario Pd-H se obtiene sustituyendo (28) en (19).

$$I_{Pd-H} = \pi F \left[ \frac{\left( \frac{zx_{Pd} + x_H}{x_{Pd}\bar{v}_{Pd} + x_H\bar{v}_H} \right)}{\left( \left( \frac{zx_{Pd} + x_H}{x_{Pd}\bar{v}_{Pd} + x_H\bar{v}_H} \right) - \frac{x_H}{\bar{v}_H} \right)^{3/2}} \right] (2Dc^b)^{3/2} t^{1/2} \quad \text{Ec. 29}$$

Para describir la corriente de crecimiento múltiples núcleos y la transición de difusión localmente esférica alrededor de núcleos individuales a difusión planar a la superficie del electrodo, consideraremos el área plana de superficie a la que difunde la misma cantidad de material por difusión planar que la transportada por difusión radial a un núcleo hemisférico. Igualando entonces el flujo radial (12), tomando en cuenta que  $r_0$  esta dado por (28), con la ecuación de Cottrell a dicho segmento de área plana.

$$\frac{2^{3/2} \pi F (Dc^b)^{3/2}}{\left( \left( \frac{zx_{Pd} + x_H}{x_{Pd}\bar{v}_{Pd} + x_H\bar{v}_H} \right) - \frac{x_H}{\bar{v}_H} \right)^{1/2}} t^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} F D c^b r_d^2}{(Dt)^{1/2}} \quad \text{Ec. 30}$$

Y despejamos el radio  $r_d$  de la zona de difusión planar

$$r_d = (kDt)^{1/2} \quad \text{Ec. 31}$$

Donde:

$$k = \left[ \frac{8\pi c^b}{\left( \left( \frac{zx_{Pd} + x_H}{x_{Pd}\bar{v}_{Pd} + x_H\bar{v}_H} \right) - \frac{x_H}{\bar{v}_H} \right)} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 32}$$

Para obtener el transitorio de corriente para el crecimiento de múltiples núcleos en la superficie consideramos el crecimiento de zonas planas de área  $S = \pi kDt$ . El número de zonas planas en función del tiempo es  $N(t) = N_0[1 - \exp(-At)]$  donde  $N_0$  es la densidad numérica de sitios activos y  $A$  es la frecuencia de nucleación. Su cobertura extendida  $\theta_{ex}$  sin considerar solapamiento entre ellas es:

$$\theta_{ex} = N_0 \pi k D \int_0^t [1 - \exp(-At)] dt = N_0 \pi k D \left( t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \quad \text{Ec. 33}$$

Y obtenemos su cobertura real  $\theta$  mediante el teorema de Avrami  $\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex})$

$$\theta = 1 - \exp \left[ N_0 \pi k D \left( t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \right] \quad \text{Ec. 34}$$

Y la densidad de corriente debida a la electrodeposición de los agregados binarios Pd-H vendrá dada por el flujo plano de difusión de  $Pd^{2+}$  a la fracción del electrodo cubierto por zonas de difusión.

$$j_{Pd-H}(t) = \frac{DFc^b}{\sqrt{\pi Dt}} \left( 1 - \exp \left[ -N_0 \pi k D \left( t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right) \quad \text{Ec. 35}$$

Además de esta densidad de corriente debemos considerar la debida a la reducción de agua según la ecuación (8) sobre la superficie de los agregados depositados con evolución de H<sub>2</sub>.

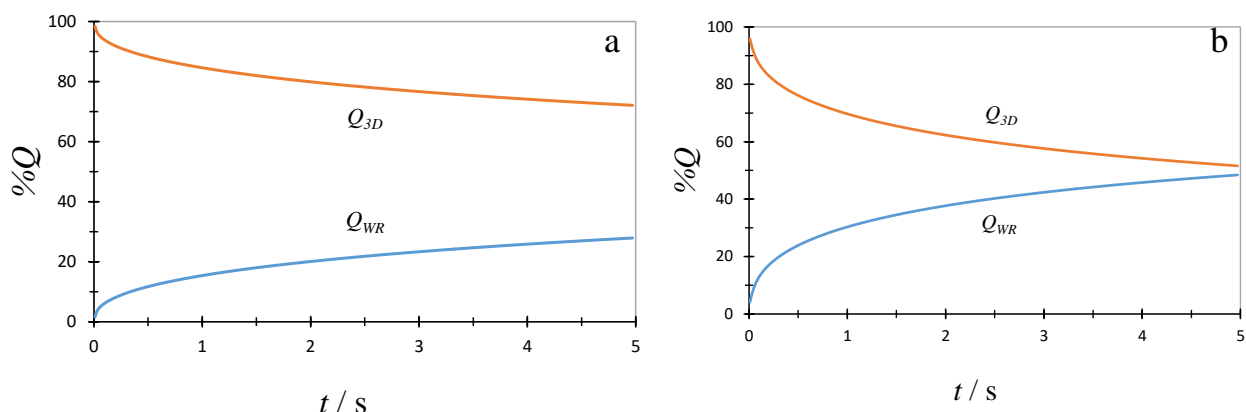
$$j_{wr}(t) = \left[ \frac{2Dc^b t}{\left( \frac{zx_{Pd} + x_H}{\bar{v}_{Pd}x_{Pd} + \bar{v}_H x_H} \right) - \frac{x_H}{\bar{v}_H}} \right]^{1/2} z_{wr} F k_{wr} \left\{ 1 - \exp \left[ N_0 \pi k D \left( t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \right] \right\} \quad \text{Ec. 36}$$

Donde:  $z_{wr}F$  es la carga molar transferida durante la reducción de agua y  $k_{wr}$  es la constante de velocidad de la reacción sobre la superficie de los agregados depositados. La densidad de corriente total  $j(t) = j_{Pd-H}(t) + j_{wr}(t)$  se obtienen sumando ambos componentes (35) y (36).

$$j(t) = \left( z_{wr} F k_{wr} \left[ \frac{2Dc^b}{\left( \frac{zx_{Pd} + x_H}{\bar{v}_{Pd}x_{Pd} + \bar{v}_H x_H} \right) - \frac{x_H}{\bar{v}_H}} \right]^{1/2} t^{1/2} + \frac{DFc^b}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \left( 1 - \exp \left[ -N_0 \pi k D \left( t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right)$$

Ec. 37

A partir de la integración de las gráficas  $j-t$  reportadas en la Figura 4.6, es posible estimar la densidad de carga,  $Q$ , de cada contribución, a un sobrepotencial de electrodeposición aplicado dado, y a partir de estos valores, el porcentaje, % $Q$ , de cada uno. La Figura 4.7 muestra un ejemplo de este procedimiento para dos sobrepotenciales de electrodeposición. Se puede observar que la contribución de cada proceso depende tanto del tiempo como del sobrepotencial de electrodeposición. En particular, es importante mencionar que % $Q_{WR}$  aumenta con el tiempo y que dicho incremento es mayor a medida que el sobrepotencial de electrodeposición se vuelve más negativo.



**Figura 4.7.** Evolución temporal de la densidad de carga,  $Q$  (%), asociada con cada una de las contribuciones individuales involucradas durante la electrodeposición de Pd en el GCE a partir de la mezcla eutéctica *reline* estimada a partir de la integración de las contribuciones individuales correspondientes con la gráfica  $j-t$ , ver Figura 4.6, registrada a diferentes sobrepotenciales: (a)  $-0.45$  y (b)  $-0.54$  V.

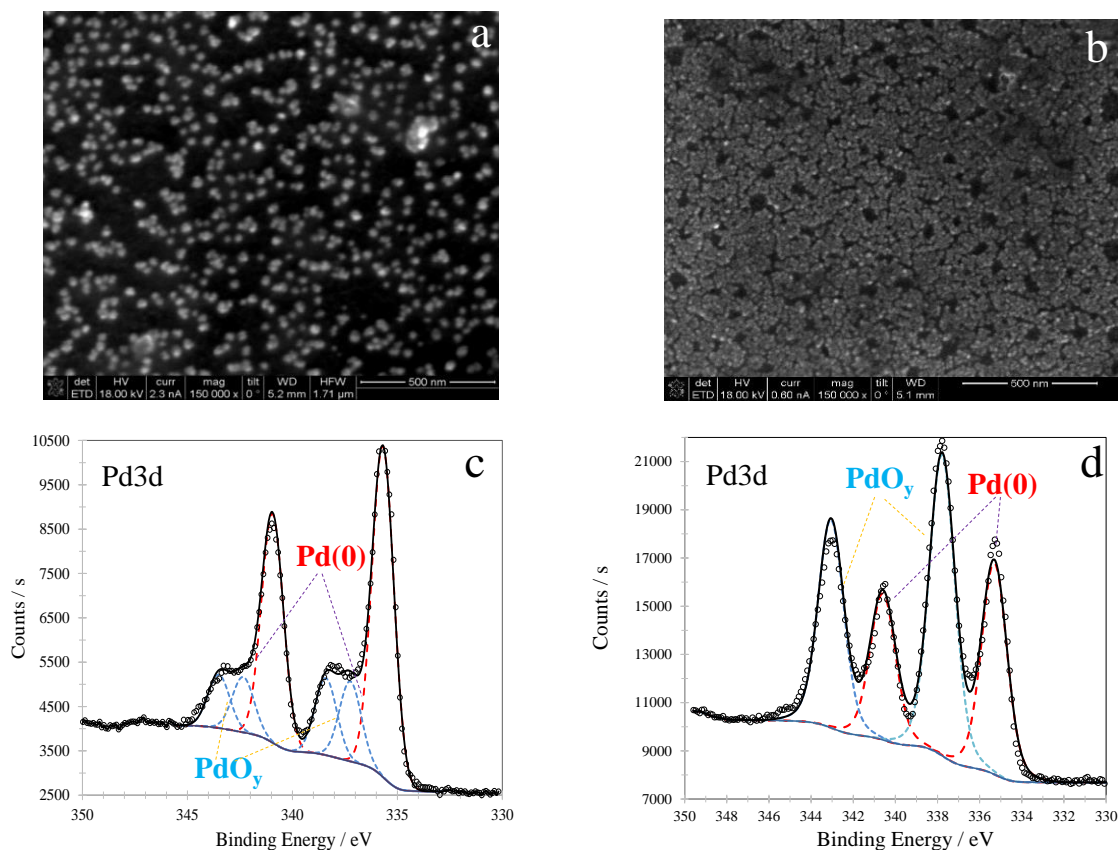
#### 4.4.3 Caracterización SEM y XPS

Las partes a y b de la Figura 4.8 muestran micrografías de SEM tomadas en el GCE electrodepositado con Pd, en dos diferentes sobrepotenciales aplicados, de la mezcla eutéctica *reline*. La formación de PdNPs es evidente en ambos casos; sin embargo, para los sobrepotenciales más negativos, la densidad de núcleos de PdNPs es aproximadamente 4 veces mayor. La densidad de nanopartículas de Pd se determinó a partir de estas micrografías SEM como  $(2.36 \pm 0.11) \times 10^8$  núcleos  $\text{cm}^{-2}$  para  $\eta = -0.40$  V, ver Figura 4.8a, y  $(9.2 \pm 0.4) \times 10^8$  núcleos  $\text{cm}^{-2}$  para  $\eta = -0.54$  V, ver la Figura 4.8b. Esto es congruente con la densidad numérica de sitios activos calculada a partir del análisis de los transitorios de densidad de corriente potencioestática, ver Figura 4.5 B. Sin embargo, esta comparación debería hacerse más bien con la densidad numérica de saturación,  $N_s$ , de los núcleos que se puede estimar a partir de la ecuación 38 [35].

$$N_s = (AN_0/2kD)^{1/2} \quad \text{Ec. 38}$$

Donde

$$k = (8\pi MC_0/\rho)^{1/2}$$

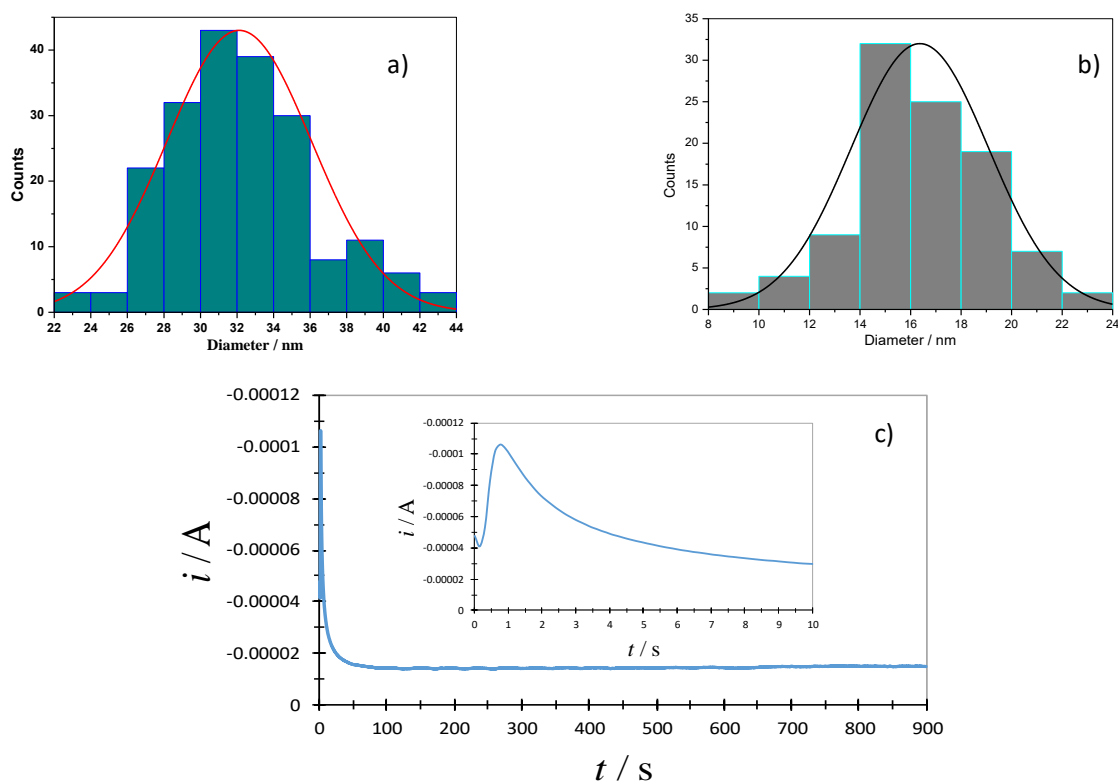


**Figura 4.8.** Micrografías SEM de la superficie del GCE electrodepositado con PdNPs a dos sobrepotenciales diferentes: (a)  $-0.40$  y (b)  $-0.54$  V durante 120 s con sus correspondientes espectros XPS (c y d) respectivamente. Los espectros XPS experimentales (o) de la región Pd3d se realizaron en la superficie del GCE electrodepositado con PdNPs, misma muestra que en la Figura a y b. La línea continua es el ajuste de los perfiles XPS multiplexados con la suma de las funciones de Lorentzian y Gauss, utilizando el software Avantage 5. El pico de Pd3d se dividió en picos  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ , cada uno de los cuales estaba compuesto con picos que representaban estados metálicos ( $\text{Pd}^0$ ) y oxidado ( $\text{Pd}^{m+}$ ). Algunos de los óxidos de  $\text{Pd}^{m+}$  podrían ser  $\text{PdO}$  y  $\text{PdO}_2$ .

A partir de los datos presentados en la Figura 4.5B y la Tabla 4.1, se puede estimar que  $N_s = 1.1 \times 10^9$  y  $5.4 \times 10^9$  núcleos  $\text{cm}^{-2}$  a sobrepotenciales de  $-0.4$  y  $-0.54$  V, respectivamente, que son  $\approx 5$  veces más grandes que los estimados a partir de micrografías SEM,  $N_{s\text{-SEM}}$ . Recientemente, Ustarroz [36] informó de un número mucho mayor de partículas observadas mediante microscopía,  $N_{s\text{-SEM}}$ , que las que surgen del análisis de corrientes transitorias,  $N_s$ . Según Ustarroz, esto puede deberse a vías de crecimiento no clásicas, principalmente el movimiento, agregación y coalescencia de adátomos y pequeños racimos con alta movilidad superficial, o según varios autores, como evidencia de que la nucleación es un proceso no activado como la descomposición espinodal o un mecanismo de crecimiento agregativo electroquímico alternativo. Adicional, estas

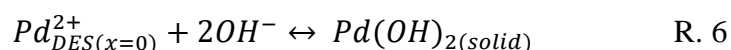
diferencias pueden ser debidas a complicaciones mecánicas en donde la reducción ocurre en varios pasos, es decir el mecanismo específico de las reacciones electroquímicas tiene un impacto significativo en la respuesta de los transitorios potenciostáticos [37]. Esta diferencia entre  $N_s$  y  $N_{s-SEM}$  observada en este electrolito no acuoso, sugiere que el mecanismo a través del cual se formaron las PdNPs puede no seguir las vías no clásicas propuestas. Una razón plausible para esto sería la fuerte adsorción de cloruro del medio DES que podría dificultar la movilidad de los racimos electrodepositados, inhibiendo las vías alternativas de agregación consideradas. Hammons *et al.* [38], consideraron el mismo DES y el mismo sustrato para el estudio de la formación de PdNPs utilizando un enfoque integral *in situ* junto con micrografías SEM *ex situ*. Demostraron que las PdNPs se ensamblaron en superestructuras 2-D con una capa aniónica inducida en la parte superior, estabilizada a potenciales muy negativos por especies adsorbidas vinculadas a la presencia de DES. De acuerdo con el mecanismo de formación de NPs descrito anteriormente, el electrodeposición de Pd contiene no solo Pd si no H y OH, lo cual afecta la velocidad del crecimiento controlado por difusión de las NPs.

Además, el tamaño de partícula promedio de las PdNPs también se estimó como  $(32 \pm 4)$  nm, ver Figura 4.9a, y  $(16 \pm 3)$  nm, ver Figura 4.9b, para electrodeposición a  $\eta = -0.40$  V y  $\eta = -0.54$  V respectivamente.

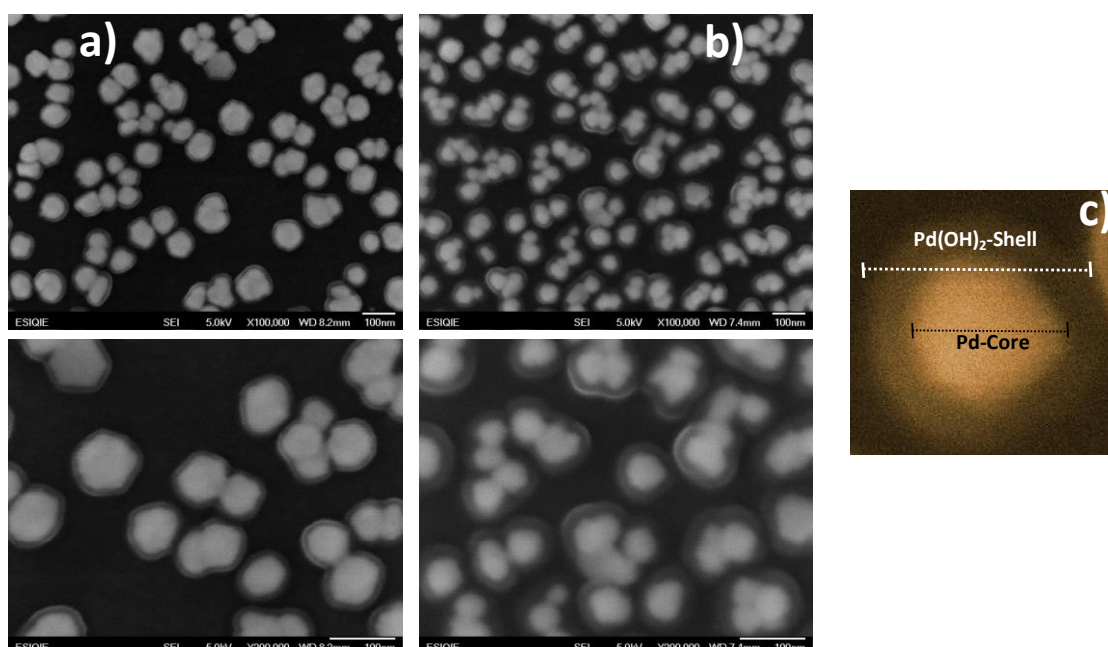


**Figura 4.9.** Histogramas de la distribución de nanopartículas de Pd determinadas a partir de las micrografías SEM en (a) Figura 4.8a y (b) Figura 4.8b, (c) Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente registrados en el sistema GCE/5 mM PdCl<sub>2</sub>, disuelto en la mezcla eutéctica *reline* a 343 K, aplicando un sobrepotencial de -0.40 V. El recuadro muestra un primer plano de la gráfica transitoria actual para un tiempo inferior.

Los correspondientes espectros XPS se muestran en las partes c y d de la Figura 4.8. A partir de estos espectros, se puede establecer que las PdNPs están formadas por Pd metálico y óxidos de Pd, PdOy. La presencia de estos óxidos es más notoria en las PdNPs electrodepositadas ya que el sobrepotencial es más negativo. Una vez más, estos resultados apoyan la validez del modelo utilizado para el análisis de los gráficos  $j-t$ , que predice que la contribución a la reducción del agua residual debería aumentar a sobrepotenciales más negativos y, por lo tanto, la cantidad de iones hidroxilo producidos a través de la reacción R. 1 formaría más Pd(OH)<sub>2(s)</sub>, ver reacción R. 6. De la comparación de los espectros XPS en las partes c y d de la Figura 4.8 con los reportados por Murali *et al.* [39], para Pd(OH)<sub>2</sub>/C, parece que en este caso el PdOy está formado principalmente por Pd(OH)<sub>2</sub>.



La Figura 4.10 muestra micrografías SEM del GCE electrodepositado con PdNPs, como se describe en las Figuras 4.8a y 4.8b, tomadas a mayores aumentos. La estructura corazón-envolvente de estas PdNPs, ver Figura 4.10c, se vuelve simple. Es importante mencionar que Guerrero-Ortega *et al.* [40] reportaron una síntesis organometálica laboriosa, lenta y costosa de nanopartículas corazón-envolvente de Pd@PdO, y su uso como electrocatalizador para la oxidación del metanol, que se aparta de la síntesis electroquímica bastante sencilla mostrada en este trabajo.



**Figura 4.10.** Micrografías SEM de la superficie del GCE electrodepositado con PdNPs a dos sobrepotenciales diferentes: (a)  $-0.40$  y (b)  $-0.54$  V durante 900 s a dos aumentos diferentes: 100 (arriba) y 200 kX (abajo). (c) revela la estructura corazón-envolvente de las PdNPs.

---

Hasta ahora, se ha demostrado claramente que la reducción de agua residual ocurre en la superficie de crecimiento de las nanopartículas de Pd(0) al mismo tiempo que la electrodeposición de Pd y que usando Ec. 10, para el análisis de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente, se puede cuantificar ambas contribuciones a la corriente total. Este no es un hallazgo menor en absoluto; por ejemplo, si las PdNPs se usarían como electrocatalizador para alguna reacción de electrodo, a saber, la reacción de oxidación del ácido fórmico [20], la actividad de masa de estas nanopartículas (obtenida como la relación entre la corriente de oxidación del ácido fórmico y la masa del electrocatalizador) debe ser estimado. Si estas nanopartículas se sustentaran en el electrodo de carbono mediante un proceso de electrodeposición, entonces, utilizando la primera ley de Faraday, sería posible estimar la cantidad de masa de Pd utilizada para modificar la superficie del electrodo. Sin embargo, de acuerdo con lo que se ha encontrado en el presente estudio, solo una parte de la carga medida,  $q_{3D}$ , debe usarse para este cálculo porque el resto,  $q_{WR}$ , no correspondería a la electrodeposición de Pd.

## 4.5 Conclusiones

Se ha demostrado a partir del análisis de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente, registrados durante la electrodeposición de Pd sobre GCE desde el DES *reline*, que la electrodeposición de Pd se produjo por nucleación 3D múltiple y crecimiento controlado por difusión, con la reducción simultánea del agua residual en las superficies de crecimiento de los núcleos de Pd. Las diferentes contribuciones al proceso general dependen del tiempo y el sobrepotencial aplicado. A partir del análisis SEM y XPS del GCE electrodepositado con Pd, se demostró que los electrodepósitos de Pd estaban formados por múltiples nanopartículas de Pd (alrededor de  $10^8$  núcleos  $\text{cm}^{-2}$ ) con un tamaño de partícula promedio de  $(32 \pm 4)$  o  $(16 \pm 3)$  nm, dependiendo del sobrepotencial aplicado, y que estas PdNPs se conforman como corazón-envolvente, con Pd(0) como corazón y Pd(OH)<sub>2</sub> como envolvente.

## Referencias

- [1] Palomar-Pardavé, M.; Scharifker, B. R.; Arce, E. M.; Romero-Romo, M. Nucleation and Diffusion-Controlled Growth of Electroactive Centres. Reduction of Protons During Cobalt Electrodeposition. *Electrochim. Acta* 2005;50:4736-4745.
- [2] Budevski, E.; Staikov, G.; Lorenz, W. J. *Electrochemical Phase Formation and Growth. An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*; VCH Publishers: New York, 1996.
- [3] Hernández-Espejel, A.; Palomar-Pardavé, M.; Cabrera-Sierra, R.; Romero-Romo, M.; Ramírez-Silva, M. T.; Arce-Estrada, E. M. Kinetics and Mechanism of the Electrochemical Formation of Iron Oxidation Products on Steel Immersed in Sour Acid Media. *J. Phys. Chem. B* 2011;115:1833-1841.
- [4] Cobos-Murcia, J. A.; Galicia, L.; Rojas-Hernández, A.; Ramírez-Silva, M. T.; Álvarez-Bustamante, R.; Romero-Romo, M.; Rosquete-Pina, G.; Palomar-Pardavé, M. Electrochemical Polymerisation of 5-Amino-1,10-Phenanthroline onto Different Substrates. *Experimental and Theoretical Study. Polymer* 2005;46:9053-9063.

- 
- [5] Licona-Sánchez, T. de J. G.; Álvarez-Romero, A.; Mendoza-Huizar, L. H.; Galán-Vidal, C. A.; Palomar-Pardavé, M.; Romero-Romo, M.; Herrera-Hernández, H.; Uruchurtu, J.; Juárez-García, J. M. Nucleation and Growth Kinetics of Electrodeposited Sulfate-Doped Polypyrrole: Determination of the Diffusion Coefficient of  $\text{SO}_4^{2-}$  in the Polymeric Membrane. *J. Phys. Chem. B* 2010;114:9737–9743.
- [6] Sánchez-Rivera, A. E.; Vital-Vaquier, V.; Romero-Romo, M.; Ramírez-Silva, M.T.; Palomar-Pardavé, M. Electrochemical Deposition of Cetyltrimethylammonium Surface Hemimicelles at the Hg / 0.1 M NaCl(aq) Interface. *J. Electrochem. Soc.* 2004;151:C666-C673.
- [7] Palomar Pardavé, M.; González, I.; Batina, N. New Insights into Evaluation of Kinetic Parameters for Potentiostatic Metal Deposition with Underpotential and Overpotential Deposition Processes. *J. Phys. Chem. B* 2000;104:3545-3555.
- [8] Romero-Romo, M.; Aldana-González, J.; Botello, L. E.; Montes de Oca, M. G.; Ramírez-Silva, M. T.; Corona-Avendaño, S.; Palomar-Pardavé, M. Electrochemical Nucleation and Growth of Cu onto Au Nanoparticles Supported on a Si (111) Wafer Electrode. *J. Electroanal. Chem.* 2017;791:1–7.
- [9] Palomar-Pardavé, M.; Aldana-González, J.; Botello, L.E.; Arce-Estrada, E.M.; Ramírez-Silva, M. T.; Mostany, J.; Romero-Romo, M. Influence of Temperature on the Thermodynamics and Kinetics of Cobalt Electrochemical Nucleation and Growth. *Electrochim. Acta* 2017;241:162-169.
- [10] Gabe, D. The Role of Hydrogen in Metal Electrodeposition Processes, *J. Appl. Electrochem.* 1997;27:908-915.
- [11] Abbott, A. P.; Barron, J. C.; Ryder, K. S.; Wilson, D. Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations. *Chem.: Eur. J.* 2007;13:6495-6501.
- [12] Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.* 2014;114:11060–11082.
- [13] Abbott, A. P.; Al-Barzinjy, A.A.; Abbott, P. D.; Frisch, G. R.; Harris, C.; Hartley, J.; Rydera, K.S. Speciation, Physical and Electrolytic Properties of Eutectic Mixtures Based on  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and Urea. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014;16:9047-9055.
- [14] Abbott, A. P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 2004;126:9142-9147.
- [15] Aldana-González, J.; Romero-Romo, M.; Robles-Peralta, J.; Morales-Gil, P.; Palacios-González, E.; Ramírez-Silva, M. T.; Mostany, J.; Palomar-Pardavé, M. On the Electrochemical Formation of Nickel Nanoparticles onto Glassy Carbon from a Deep Eutectic Solvent. *Electrochim. Acta* 2018;276:417-423.
- [16] Mejía-Caballero, I.; Aldana-González, J.; Manh, Tu Le; Romero-Romo, M.; Arce-Estrada, E.M.; Campos-Silva, I.; Ramírez-Silva, M. T.; Palomar-Pardavé, M. Mechanism and Kinetics of Chromium Electrochemical Nucleation and Growth from a Choline Chloride/Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent. *J. Electrochem. Soc.*, 2018;165:D393-D401.
- [17] Palomar-Pardavé, M.; Mostany, J.; Muñoz-Rizo, R.; Botello, L. E.; Aldana-González, J.; Arce-Estrada, E. M.; Montes de Oca-Yemha M. G.; Ramírez-Silva, M. T.; Romero Romo, M. Electrochemical Study and Physicochemical Characterization of Iron Nanoparticles Electrodeposited onto HOPG from Fe(III) Ions Dissolved in the Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent. *J. Electroanal. Chem.* 2019;851:1134533.
- [18] Manh, Tu Le; Arce-Estrada, E. M.; Mejía-Caballero, I.; Rodríguez-Clemente, E.; Sánchez, W.; Aldana-González, J.; Lartundo-Rojas, L.; Romero-Romo, M.; Palomar-Pardavé, M. Iron Electrodeposition from Fe(II) Ions Dissolved in a Choline Chloride: Urea Eutectic Mixture, *J. Electrochem. Soc.* 2018;165:D808–D812.
- [19] Rodríguez-Clemente, E.; Manh, Tu Le; Guinto-Pano, C. E.; Romero-Romo, M.; Mejía-Caballero, I.; Morales-Gil, P.; Palacios-González, E.; Ramírez-Silva, M. T.; Palomar-Pardavé, M. Aluminum Electrochemical Nucleation and Growth onto a Glassy Carbon Electrode from a Deep Eutectic Solvent. *J. Electrochem. Soc.*, 2019;166:D3035-D3041.

- 
- [20] Espino-López, I. E.; Romero-Romo, M.; Montes de Oca-Yemha, M. G.; Morales-Gil, P.; Ramírez-Silva, M. T.; Mostany, J.; Palomar-Pardavé, M. Palladium Nanoparticles Electrodeposition onto Glassy Carbon from a Deep Eutectic Solvent at 298 K and their Catalytic Performance toward Formic Acid Oxidation. *J. Electrochem. Soc.*, 2019;166:D3205-D3211.
- [21] Hammond, O. S.; Bowron, D. T.; Edle, K. J. Liquid Structure of the Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent (Reline) from Neutron Diffraction and Atomistic Modelling. *Green Chem.* 2016;18:2736–274.
- [22] Haile Mamme, M.; Moors, S. L. C. M.; Mernissi Cherigui, E. A.; Terryn, H.; Deconinck, J.; Ustarroz, J.; De Proft, F. Water Distribution at the Electrified Interface of Deep Eutectic Solvents. *Nanoscale Adv.* 2019;1:2847-2856.
- [23] Lukaczynska, M.; Mernissi Cherigui, E. A.; Ceglia, A.; Van Den Bergh, K.; De Strycker, J.; Terryn, H.; Ustarroz, J. Influence of Water Content and Applied Potential on the Electrodeposition of Ni Coatings from Deep Eutectic Solvents. *Electrochim. Acta* 2019;319:690-704.
- [24] Mernissi Cherigui, E.A.; Sentosun, K.; Bouckenooge, P.; Vanrompay, H.; Bals, S.; Terryn, H.; Ustarroz, J. Comprehensive Study of the Electrodeposition of Nickel Nanostructures from Deep Eutectic Solvents: Self-Limiting Growth by Electrolysis of Residual Water, *J. Phys. Chem. C* 201;121:9337-9347.
- [25] Scharifker, B. R.; Mostany, J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I: Number Censity of Active Sites and Nucleation Rates per Site. *J. Electroanal. Chem.* 1984;177:3-23.
- [26] Heerman, L.; Tarallo, A. Theory of the Chronoamperometric Transient for Electrochemical Nucleation with Diffusion-Controlled Growth. *J. Electroanal. Chem.* 1999;470:70-76.
- [27] Arbib, M.; Zhang, B.; Lazarov, V.; Stoychev, D.; Milchev, A.; Buess-Herman, C. Electrochemical Nucleation and Growth of Rhodium on Gold Substrates. *J. Electroanal. Chem.* 2001;510:67-77.
- [28] Lanzinger, G.; Böck, R.; Freudenberger, R.; Mehner, T.; Scharf I.; Lampke, T. Electrodeposition of Palladium Films from Ionic Liquid (IL) and Deep Eutectic Solutions (DES): Physical-Chemical Characterisation of Non-Aqueous Electrolytes and Surface Morphology of Palladium Deposits. *Transactions of the IMF.* 2013;91:133-140.
- [29] Mao, R.; Lan, H.; Yan, L.; Zhao, X.; Liu, H.; Qu, J. Enhanced Indirect Atomic H\* Reduction at a Hybrid Pd/Graphene Cathode for Electrochemical Dechlorination under Low Negative Potentials. *Environ. Sci.: Nano* 2018;5:2282-2292.
- [30] Filhol, J.-S.; Neurock, M. Elucidation of the Electrochemical Activation of Water Over Pd by First Principles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006;45:402-406.
- [31] Scharifker, B. R., Torres, D., Ng, E., (2021). Comunicación personal.
- [32] Lewis, F.A. *The Palladium Hydrogen System*, Academic Press, London, 1967:1160-1161.
- [33] Hills, G. J., Schiffrin, D. J., & Thompson, J. Electrochemical nucleation from molten salts—I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates. *Electrochimica Acta*, 1974;19(11):657-670.
- [34] Kirchheim, R. Solid solutions of hydrogen in complex materials. *Solid State Physics-Advances in Research and Applications.* 2004;59:203-292.
- [35] Serruya, A.; Mostany, J.; Scharifker, B. R. Spatial Distributions and Saturation Number Densities of Lead Nuclei Deposited on Vitreous Carbon Electrodes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993;89:255-261 255.
- [36] Ustarroz, J. Current Atomic-Level Understanding of Electrochemical Nucleation and Growth on Low-Energy Surfaces. *Curr. Opin. Electrochem.* 2020;19:144–152.
- [37] Torres, D., Madriz, L., Vargas, R., Scharifker, B. R. Electrochemical formation of copper phosphide From aqueous solutions of Cu (II) and hypophosphite ions. *Electrochim. Acta.* 2020;354:136705.

- 
- 
- [38] Hammons, J. A.; Muselle, T.; Ustarroz, J.; Tzedaki, M.; Raes, M.; Hubin, A.; Terryn, H. Stability, Assembly, and Particle/Solvent Interactions of Pd Nanoparticles Electrodeposited from a Deep Eutectic Solvent, *J. Phys. Chem. C*. 2013;117:14381–14389.
- [39] Murali, C.; Shashidhar, M. S.; Gopinath, C. S. Hydroxyl Group Deprotection Reactions with Pd(OH)<sub>2</sub>/C: a Convenient Alternative to Hydrogenolysis of Benzyl Ethers and Acid Hydrolysis of Ketals. *Tetrahedron* 2007;63:4149–4155.
- [40] Guerrero-Ortega, L. P. A.; Ramírez-Meneses, E.; Cabrera-Sierra, R.; Palacios-Romero, L. M.; Philippot, K.; Santiago-Ramírez, C. R.; Lartundo-Rojas, L.; Manzo-Robledo, A. Pd and Pd@PdO Core-Shell Nanoparticles Supported on Vulcan Carbon XC-72 R: Comparison of Electroactivity for Methanol Electro-Oxidation Reaction. *J. Mater. Sci.* 2019;54:13694–13714.

---

## CAPÍTULO 5

# OXIDACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE ÁCIDO FÓRMICO MEDIANTE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO SINTETIZADAS ELECTROQUÍMICAMENTE A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO

### 5.1 Resumen

Nanopartículas de paladio (PdNPs) fueron sintetizadas y soportadas sobre la superficie de un electrodo de carbono vítreo, GCE, a partir de un solo paso potencioestático, utilizando  $\text{PdCl}_2$  como sal precursora disuelta en el disolvente eutéctico profundo formado por cloruro de colina y urea. El análisis de los transitorios de densidad de corriente permite establecer con precisión la cantidad de Pd electrodepositado en la superficie del GCE necesaria para determinar la llamada actividad de masa, definida por la relación entre la corriente de oxidación del ácido fórmico y la masa de Pd electrodepositada sobre electrodo. A partir del análisis SEM de la superficie del GCE modificado con las PdNPs, se encontró que las PdNPs se distribuían uniformemente sobre la superficie del electrodo, con un tamaño promedio de  $(60 \pm 9)$  nm, dependiendo del potencial aplicado. Los análisis de EDX y XPS confirman una morfología corazón-envolvente constituida por un corazón de Pd rodeado por una envolvente de  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ . Se utilizaron electrodos GCE/PdNPs para oxidar al ácido fórmico en baños electrolíticos acuosos añadidos con  $\text{HClO}_4$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Se demostró que la actividad másica máxima dependía tanto de la naturaleza del baño electrolítico como del potencial aplicado para la electrodeposición de las PdNPs. Sin embargo, la mejor actividad másica ( $(5085 \pm 129)$   $\text{mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ ) se logró con las GCE/PdNPs, formadas a  $-700$  mV *vs* Ag QRE, sumergidas en el baño electrolítico de  $\text{HClO}_4$ , incluso cuando la concentración de ácido fórmico era la mitad del utilizado en el baño electrolítico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Además, las actividades másicas de las PdNPs, reportadas en este trabajo, presentan un lugar alto entre otros valores reportados en la literatura para NPs basadas en Pd pero sintetizadas por métodos más complejos y costosos, teniendo la ventaja de ser obtenidas con un método electroquímico simple, rápido y rentable.

---

## 5.2 Introducción

Las celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC) han generado un interés significativo en las tecnologías de conversión y el almacenamiento de energía porque el ácido fórmico ofrece varias ventajas que lo clasifican como un combustible para este tipo de aplicación [1]. La reacción de oxidación del ácido fórmico, ROAF, se ha estudiado utilizando electrocatalizadores de Pt y/o sus aleaciones. Aunque el Pt presenta un buen comportamiento catalítico para esta reacción, es costoso y sufre un envenenamiento superficial a través de especies intermedias, como el CO, que se adsorben fuertemente y provocan su pasivación [2, 3]. Por otro lado, el Pd también es un metal noble con mayor abundancia y es 45% más económico que el Pt [4, 5-7], a la vez que presenta un buen desempeño como electrocatalizador para la ROAF ya que no sufre envenenamiento en la superficie tan fuerte como el Pt.

Las PdNPs se sintetizan normalmente a través de métodos costosos y prolongados de varias etapas en los que se utilizan habitualmente sustancias químicas como  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_4$  [8], polipirrol [9],  $\text{NaBH}_4$  [10] como agentes reductores, estabilizadores o mediadores de pH. En este trabajo, las PdNPs se sintetizaron directamente sobre el sustrato GCE mediante un simple paso de electrodeposición de Pd(II) disuelto en un disolvente eutéctico profundo (DES), formado por la mezcla eutéctica de cloruro de colina y urea. Los electrodos de GCE/PdNPs resultantes se utilizaron para evaluar su actividad catalítica hacia la ROAF mediante la actividad másica, es decir; la relación entre la corriente de la ROAF obtenida por experimentos potenciodinámicos o potencioestáticos, en soluciones acuosas de  $\text{HClO}_4$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y la cantidad de Pd electrodepositado como PdNPs, estimada a partir de la corriente de reducción de iones Pd(II) deconvolucionada de los transitorios potencioestáticos usando el método de análisis previamente descrito en [11].

## 5.3 Metodología Experimental

### 5.3.1 Materiales

Los reactivos utilizados fueron: cloruro de colina ( $\text{ChCl}$ , 99%), urea (U, 99%), cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ , 99.999%), agua desionizada (18.2  $\text{M}\Omega\text{cm}$ ), ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ , 98%), ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ , 99.99%), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 97%) y etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 99.5%), todos de Sigma Aldrich.

---

### 5.3.2 Preparación del DES

La preparación del DES denominado Reline se realizó mezclando el ChCl y U en una relación molar 1:2, agitado magnéticamente sobre una parrilla de calentamiento a 60 °C durante 12 h. Cuando la mezcla pareció uniforme, se añadió 5 mM PdCl<sub>2</sub> como sal precursora y se agitó de nuevo durante 24 h a 50 °C. El DES resultante se denominó Pd(II)-DES, mientras que el que no tenía Pd, se denominó blanco. La temperatura de trabajo fue de 70 °C, a esta temperatura donde el DES muestra una menor viscosidad y alta conductividad eléctrica.

### 5.3.3 Estudio electroquímico

#### 5.3.3.1 Electrodeposición de NPs de Pd

Las PdNPs se sintetizaron mediante electrodeposición utilizando una celda de vidrio típica de tres electrodos que contenía el Pd(II)-DES y alambre de plata, alambre de Pt y el disco de GCE como pseudo-referencia, electrodo auxiliar y electrodo de trabajo, respectivamente.

El área geométrica (0.1963 cm<sup>2</sup>) de este último, se pulió con alúmina de 0.3 μm hasta un acabado espejo, se lavó abundantemente y se sonicó con etanol durante 5 min antes de cada experimento. La temperatura de la celda se controló con la ayuda de un recirculador Lauda RMS con enfriador de baño de líquido refrigerante RM6, de -15 a 100 °C; con estabilidad de temperatura de ± 0.02 °C. El estudio electroquímico se realizó mediante voltamperometría cíclica, CV y cronoamperometría, CA. Los experimentos de CV y CA se llevaron a cabo en un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT 30 acoplado a una PC con el software NOVA 2.1 para la adquisición y control de datos experimentales.

#### 5.3.3.2 Evaluación electroquímica de la actividad catalítica de las PdNPs hacia la ROAF

La actividad catalítica de GCE modificado con las PdNPs (GCE/PdNPs) hacia la ROAF se evaluó mediante CV. Las pruebas de estabilidad se llevaron a cabo ejecutando 50 ciclos en las mismas condiciones tanto para las mediciones de la ROAF como en ausencia de ácido fórmico. Los experimentos de CA se llevaron a cabo en una celda de vidrio de tres electrodos que contenía 1.0 M HCOOH + 0.1 M HClO<sub>4</sub> o 2.0 M HCOOH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Ag/AgCl con 3.0 M KCl como electrodo de referencia, un alambre de Pt como contraelectrodo y el GCE/PdNPs como electrodo de trabajo.

---

### 5.3.4 Caracterización fisicoquímica

La morfología de las PdNPs electrodepositadas sobre el GCE se caracterizó en un SEM JEOL de alta resolución, JSM-6701F utilizando electrones secundarios y software Inca. Además, la composición del electrodepósito se estableció mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) utilizando un instrumento Escalab 250 Thermo Scientific equipado con un filamento de Al a 1486.6 keV utilizando el software Avantage 5 para la adquisición y procesamiento de datos.

## 5.4 Resultados y discusión

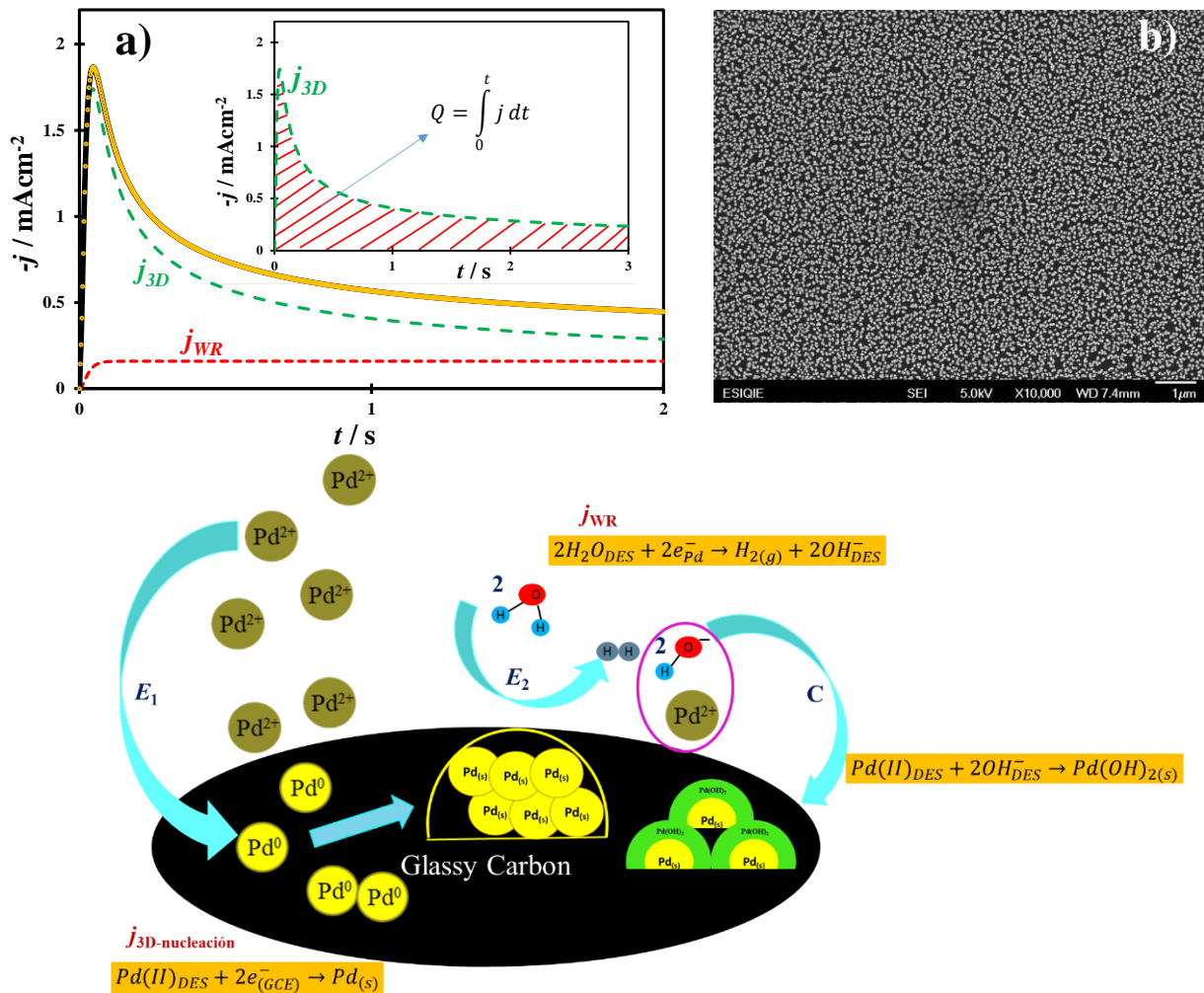
### 5.4.1 Modificación del GCE con PdNPs

#### 5.4.1.1 Síntesis electroquímica de PdNPs

La Figura 5.1a muestra un transitorio potencioestático típico de densidad de corriente potencioestática registrado durante la electrodeposición de Pd sobre una superficie GCE sumergido en el DES relíne que contiene iones Pd(II). El electrodepósito de Pd resultante se muestra en la Figura 5.1b. Se ha demostrado que esta técnica electroquímica es bastante útil para la electrosíntesis controlada de nanopartículas metálicas, NPs, por ejemplo. CoNPs, [12-14], CrNPs [15] y NiNPs [16] de DES y soluciones acuosas. El gráfico experimental  $j-t$  resultante se analizó como se describe en [11]. Este modelo considera que la electrodeposición de PdNPs ocurre a través de un mecanismo  $E_1E_2C$  (dos reacciones electroquímicas ( $E_1$  y  $E_2$ ) seguidas de un paso químico, C.  $E_1$  está relacionado con la nucleación múltiple tridimensional, 3D, y crecimiento controlado por difusión,  $\text{Pd(II)}_{\text{Relíne}} + 2e^-_{\text{(GCE)}} \rightarrow \text{Pd}_{\text{(s)}}$ , (cuya contribución a la densidad de corriente total se denomina  $j_{3D}$ ),  $E_2$  corresponde a la reducción simultánea del agua residual ( $2\text{H}_2\text{O}_{\text{DES}} + 2e^-_{\text{(Pd)}} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-_{\text{DES}}$ ) en las superficies de crecimiento de PdNPs,  $j_{\text{WR}}$ , (por tanto,  $j_{\text{total}} = j_{3D} + j_{\text{WR}}$ ) y la reacción química  $\text{Pd(II)}_{\text{Relíne}} + 2\text{OH}^-_{\text{(Relíne)}} \rightarrow \text{Pd(OH)}_{2(\text{sólido})}$  provocado por la interacción entre los iones hidroxilo, generada por la reducción concomitante del agua residual en el DES sobre las PdNPs y los iones Pd(II) disueltos en el DES. La descripción esquemática de este proceso se muestra en la Figura 5.1c. Este modelo representa no solo los parámetros de la cinética de nucleación del Pd, sino que permite deconvolucionar efectivamente las contribuciones individuales de la corriente total. A partir de la integración de los gráficos  $j-t$  de las contribuciones  $j_{3D}$  (ver el inserto en la Figura 5.1a), la cantidad de Pd efectivamente electrodepositado en la superficie GCE por medio de la primera ley de electrolisis de Faraday (Ec. 1). El conocimiento de  $m_{\text{Pd}}$  permite determinar la actividad másica (corriente/ $m_{\text{Pd}}$ ) del electrodo modificado hacia la ROAF, como se describe a continuación, que es un parámetro muy útil para comparar la eficiencia de un electrocatalizador frente a una reacción específica. Los valores de  $m_{\text{Pd}}$  calculados, como se obtiene con la ec. (1), para los diferentes potenciales aplicados,  $E_{\text{ap}}$ , considerados en este trabajo fueron 1.1, 0.98 y 0.94  $\mu\text{g}$  para -700, 750 y -850 mV vs Ag QRE respectivamente.

$$m_{Pd} = PA_{Pd} * n_{Pd} = PA_{Pd} * \left(\frac{q}{zF}\right) = \frac{PA_{Pd}}{zF} * S * Q = \frac{S * PA_{Pd}}{zF} \int_0^t j_{3D} dt \quad (1)$$

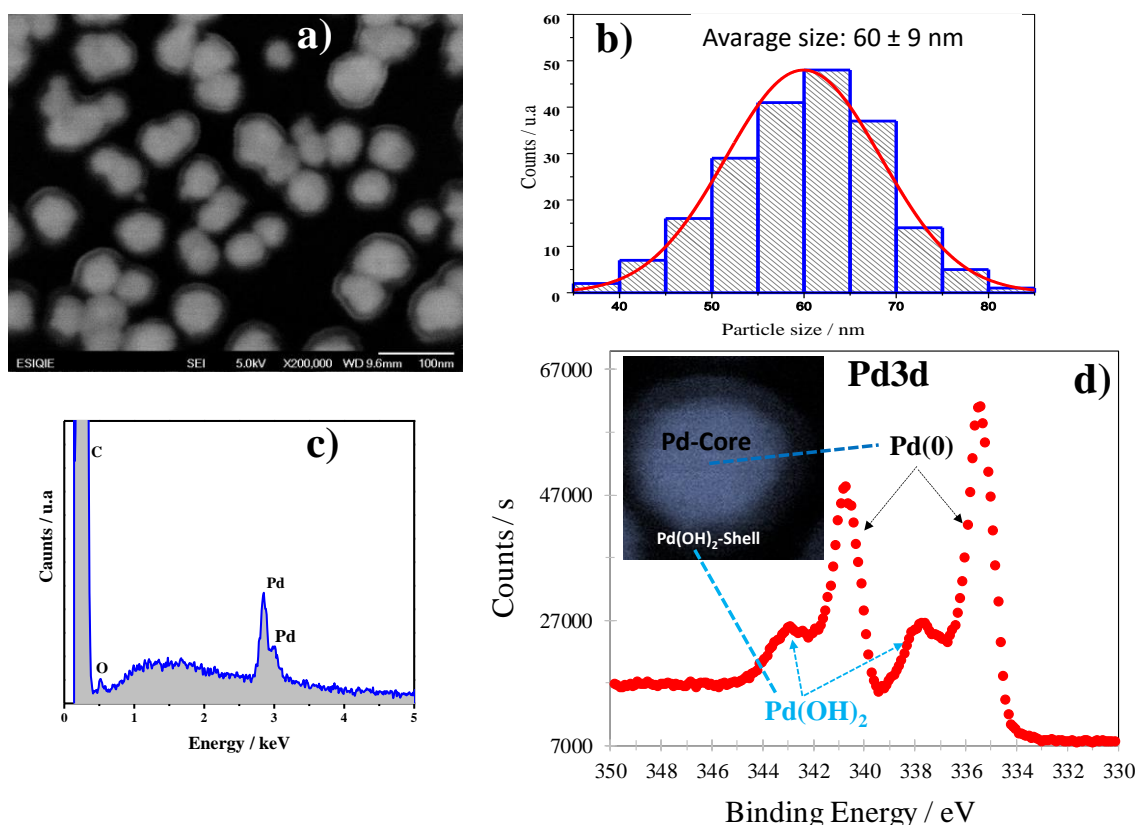
Donde  $m_{Pd}$  es la masa de Pd metálico electrodepositado,  $PA_{Pd}$  y  $n_{Pd}$  son el peso molecular y las moles de Pd respectivamente,  $q$  es la cantidad de electricidad que pasa a través del electrolito durante la electrólisis,  $S$  es el área geométrica del electrodo,  $z$  es el número de electrones involucrados durante la reacción de reducción de Pd(II),  $F$ , es la constante de Faraday y  $Q$  es la densidad de carga total ( $Q = q / S$ ).



**Figura 5.1** a) Comparación de un transitorio potenciostático de densidad de corriente potenciostática experimental (círculos amarillos) registrado en el sistema GCE/Reline DES + 5 mM PdCl<sub>2</sub> a -850 mV vs Ag QRE y 70 °C con uno teórico (línea negra continua) generado con el modelo descrito en [16], también se muestran las contribuciones individuales a la corriente total ( $j_{\text{total}} = j_{3D} + j_{WR}$ ). El recuadro muestra la integración de la contribución de  $j_{3D}$  para obtener la densidad de carga total,  $Q$ , involucrada durante la formación de las PdNPs. b) Imagen SEM del GCE después de la electrodeposición potenciostática de PdNPs. c) Representación esquemática del mecanismo  $E_1E_2C$  involucrado durante la electrodeposición de las PdNPs.

## 5.4.2 Caracterización SEM y XPS

La Figura 5.2a muestra una imagen SEM típica del GCE después de la electrodeposición potencioestática de Pd. Se puede observar claramente la formación de las PdNPs que representan una morfología de corazón-envolvente, con un corazón de Pd y un envoltente compuesto por Pd(OH)<sub>2</sub>, ver el mecanismo E<sub>1</sub>E<sub>2</sub>C que se muestra en la Figura 5.1c. El tamaño de partícula promedio obtenido de estos electrodepósitos fue (60 ± 9) nm, ver Figura 5.2b, para los otros potenciales que se consideran en este trabajo para la electrodeposición de PdNPs a saber -750 y -850 mV vs Ag QRE los tamaños promedio fueron (58 ± 8) nm y (39 ± 5) nm, respectivamente. La presencia de Pd y oxígeno está respaldada por EDX, ver Figura 2c, y análisis XPS, Figura 2d. Además, a partir de este último es posible poner en evidencia que el Pd en las nanopartículas se presenta en forma de Pd de valencia cero (que forma el núcleo de las NPs) y Pd(II), Pd(OH)<sub>2</sub> (la capa de las NPs), ver recuadro en la Figura 2d.

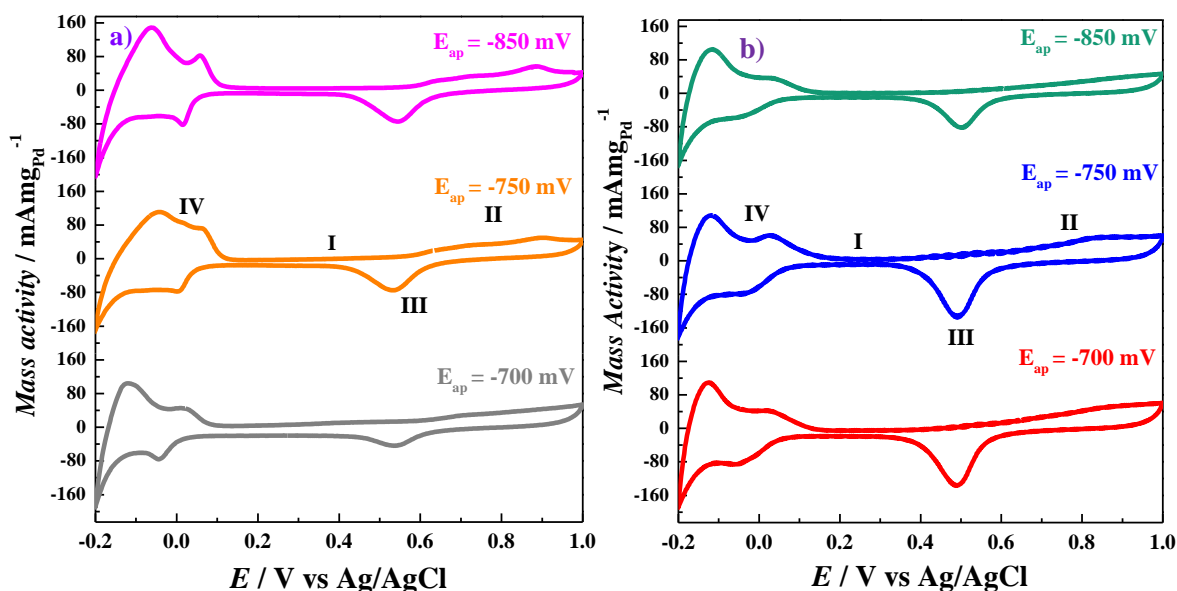


**Figura 5.2** a) Micrografías SEM registradas en las superficies GCE después de la electrodeposición potencioestática de las PdNPs en Reline DES + 5 mM PdCl<sub>2</sub> a -700 mV frente a Ag QRE y 70 °C b) Histograma de la distribución de tamaños de las PdNPs determinados a partir de las micrografías SEM como se muestra en las Figuras 5.1b y 5.2a. c) EDX y d) XPS de alta resolución (región Pd3d) registrados en la superficie GCE/PdNPs que se muestra en la Figura 2a.

### 5.4.3 ROAF in medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ o $\text{HClO}_4$ ) usando electrodos de GCE/PdNPs

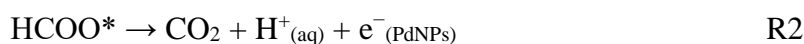
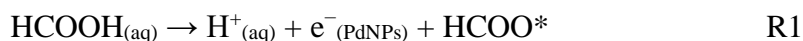
#### 5.4.3.1 Estudio potenciodinámico

Previo a la evaluación de la ROAF, los CVs se registraron con los electrodos GCE/PdNPs sumergidos en el electrolito soporte puro,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HClO}_4$ , ver la Figura 5.3. En todos los casos, las respuestas electroquímicas exhiben las características típicas reportadas para un electrodo de Pd, como: un intervalo de corriente constante asociado con la región de doble capa (I), un aumento de corriente, de 0.5 a 1.0 V, asociado con la formación del óxido de Pd(II), un pico de corriente bien definido (III) debido a la reducción del óxido de Pd a Pd(0) y finalmente la región de sorción-desorción de hidrógeno (IV) en el intervalo de potencial de  $-0.2$  a  $0.15$  V, que respaldan aún más la presencia de las PdNPs estables en las superficies del GCE, independientemente del potencial aplicado para la formación de las PdNPs y la naturaleza del medio ácido.

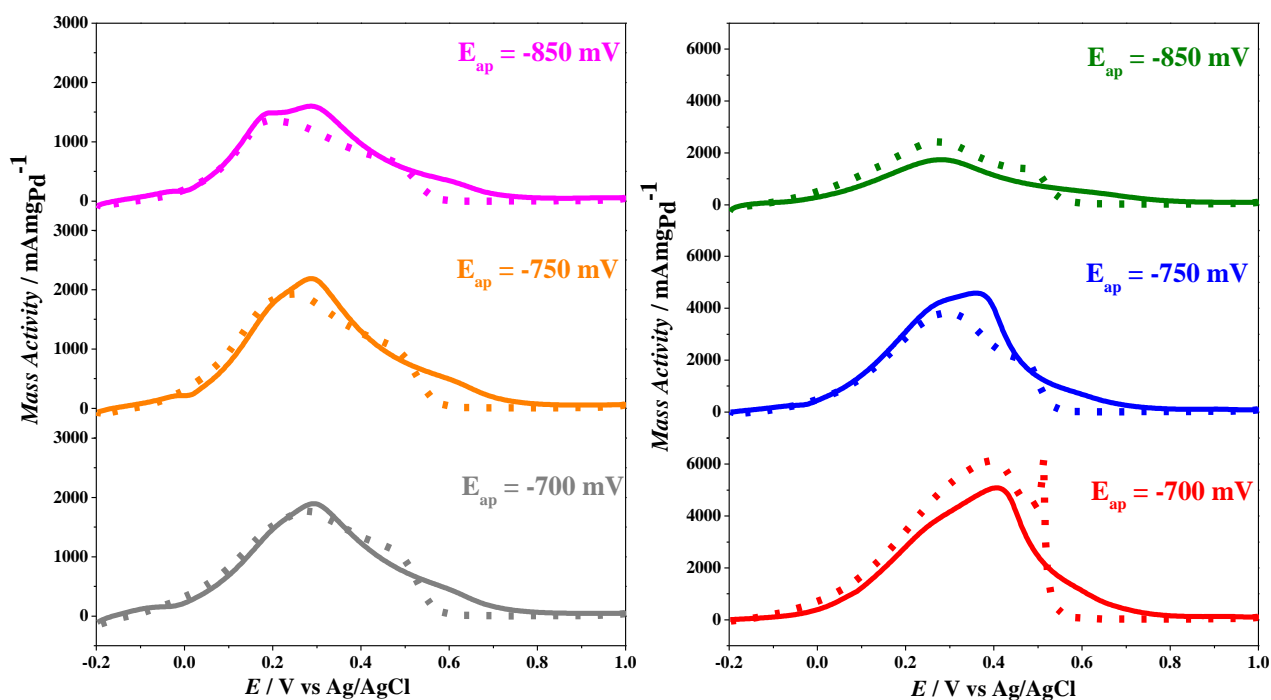


**Figura 5.3** VCs experimentales registrados en los sistemas a) GCE/PdNPs /  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  y b) GCE/PdNPs /  $0.1 \text{ M HClO}_4$ . En todos los casos, el barrido de potencial inició aproximadamente en  $0.45 \text{ V}$  (OPC) en la dirección positiva a  $100 \text{ mVs}^{-1}$  y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . El potencial aplicado,  $E_{\text{ap}}$ , utilizado para la electrodeposición potencioestática de las PdNPs se muestra en las Figuras, junto a la VC correspondiente.

La Figura 5.4 muestra los VCs correspondientes a la ROAF utilizando los electrodos GCE/PdNPs sumergidos en una solución acuosa que contiene  $\text{HCOOH}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HClO}_4$ . En todos los casos se puede observar la formación de un máximo de actividad másica durante el barrido de potencial hacia adelante debido a la ROAF sin envenenamiento por CO a través de la llamada "vía directa":



El cual ha sido generalmente aceptado para la ROAF en Pd [17,18]. El valor de este máximo de actividad másica depende tanto de la naturaleza del baño electrolítico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HClO}_4$ ) como del potencial aplicado para la electrodeposición de las PdNPs, ver Tabla 5.1. Sin embargo, la mejor actividad másica ( $(5085 \pm 129) \text{ mAmpd}^{-1}$ ) se logró con los electrodos GCE/PdNPs, formados a  $-700 \text{ mV}$  vs Ag QRE, sumergidos en el baño electrolítico de  $0.1 \text{ M HClO}_4 + 1.0 \text{ M HCOOH}$  incluso cuando la concentración de ácido fórmico era la mitad de la utilizada en el otro baño ( $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2.0 \text{ M HCOOH}$ ). Cabe mencionar que estos ácidos:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [2, 5, 6, 8, 9 19-25] y  $\text{HClO}_4$  [1, 17, 26-29] se utilizan típicamente como parte de los baños electrolíticos para la evaluación catalítica de las NPs base Pd hacia la ROAF.



**Figura 5.4.** VCs experimentales registrados en los sistemas a) GCE/PdNPs /  $2.0 \text{ M HCOOH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  y b) GCE/PdNPs /  $1.0 \text{ M HCOOH} + 0.1 \text{ M HClO}_4$ . En todos los casos, el barrido de potencial comenzó en  $-0.2 \text{ V}$  frente a Ag/AgCl en la dirección positiva a  $100 \text{ mVs}^{-1}$  y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se muestra el potencial aplicado,  $E_{\text{ap}}$ , utilizado para la electrodeposición potenciales de las PdNPs, junto al VC correspondiente. Las líneas continuas y discontinuas son los barridos de potenciales de ida y regreso, respectivamente.

**Tabla 5.1.** Actividad másica hacia la ROAF alcanzada por los electrodos GCE/PdNPs empleados, en función de la composición del baño electrolítico y el potencial aplicado,  $E_{ap}$  para la electrodeposición de las PdNPs. Los valores de la actividad másica informados son el promedio de 50 valores máximos consecutivos obtenidos durante el barrido directo de los VCs mostrados en la Figura 5.4, con la desviación estándar correspondiente.

$E_{ap} / \text{mV}$	<i>Actividad másica / <math>\text{mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}</math></i>	
	0.1 M $\text{HClO}_4$ + 1.0 M $\text{HCOOH}$	0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 2.0 M $\text{HCOOH}$
<b>-700</b>	5085 ± 129	1582 ± 445
<b>-750</b>	3963 ± 170	2134 ± 78
<b>-850</b>	1690 ± 56	1594 ± 14

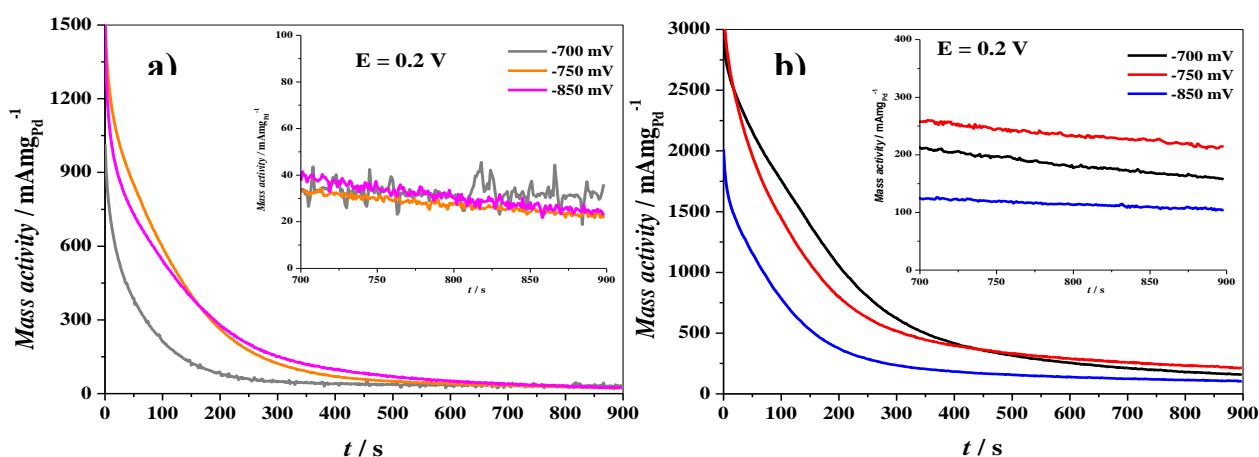
La Tabla 5.2 muestra claramente diversas condiciones experimentales para evaluar la ROAF, lo que dificulta realizar una comparación justa del rendimiento de diferentes electrocatalizadores basados en Pd. Sin embargo, a partir de los datos disponibles, los mejores resultados se obtienen utilizando ácido perclórico. Además, la actividad másica de las PdNPs alcanzada en este trabajo supera a otros valores reportados, teniendo la ventaja de que proviene de una modificación superficial alcanzada mediante un método electroquímico simple, rápido y rentable.

**Tabla 5.2.** Comparación de los máximos de actividad másica mostrados para diferentes electrocatalizadores nanoestructurados hacia la ROAF, obtenidos en el barrido directo de los VC experimentales.

Electrocatalizadores / Tamaño promedio (nm)	Sustrato	Método de síntesis	Condiciones experimentales para la ROAF	Actividad másica / $\text{mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$	Ref.
<b>Pd / 60 ± 9</b>	GCE	Electrodeposición a partir del DES relina a -700 mV vs Ag QRE	$1.0 \text{ M HCOOH} + 0.1 \text{ M HClO}_4$ a $100 \text{ mVs}^{-1}$ <hr/> $1.0 \text{ M HCOOH} + 0.1 \text{ M HClO}_4$ a $20 \text{ mVs}^{-1}$	$5085 \pm 129$ <hr/> $4000 \pm 100$	Este trabajo
<b>Pd / 7.8</b> <b>Pd<sub>2</sub>Ni / 7.2</b> <b>PdCo / 7.1</b> <b>PdFe / 6.8</b> <b>PdMn / 6.9</b>	GCE	Reacciones sonoquímicas de Pd(acetilacetato) <sub>2</sub> con M(acac) <sub>2</sub> (M = Ni, Co, Mn) o Fe(acac) <sub>3</sub> en etilenglicol	$0.1 \text{ M HClO}_4 + 0.5 \text{ M HCOOH}$ a $50 \text{ mVs}^{-1}$	$715 \pm \text{NR}$ $1704 \pm \text{NR}$ $2330 \pm \text{NR}$ $2436 \pm \text{NR}$ $2129 \pm \text{NR}$	1
<b>Pd / 5</b> <b>Pt / 4</b>	Carbón Vulcan XC-72	Calentamiento por microondas de etilenglicol en soluciones de sales de Pt o Pd	$2.0 \text{ M HCOOH} + 1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a $10 \text{ mVs}^{-1}$	$1000 \pm \text{NR}$ $250 \pm \text{NR}$	2 2
<b>Pd / 5</b> <b>PdP<sub>2</sub> / 5</b> <b>Pd<sub>5</sub>P<sub>2</sub> / 5</b>	Carbón	Ultrasonido de Pd/C disperso en trioctilfosfina y calentamiento a $300 \text{ }^\circ\text{C}$	$0.5 \text{ M HCOOH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a $10 \text{ mVs}^{-1}$	$1250 \pm \text{NR}$ $2500 \pm \text{NR}$ $2000 \pm \text{NR}$	4
<b>Pd / 6 ± 2</b> <b>Pd / 4 ± 1</b>	GCE/Vulcan Carbón XC-72	Comercial <hr/> Reducción Química usando amino-borano en DMF	$2.0 \text{ M HCOOH} + 0.1 \text{ M HClO}_4$ a $50 \text{ mVs}^{-1}$	$2000 \pm \text{NR}$ $7240 \pm \text{NR}$	17
<b>Pd / 15</b> <b>Pd / 10</b>	CNF helical <hr/> MWCNT	Fijación de NPs de Pd método vía polyol	$3.0 \text{ M HCOOH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a $10 \text{ mVs}^{-1}$	$100 \pm \text{NR}$ $60 \pm \text{NR}$	25
<b>Pd / 5</b>	Subóxidos de tungsteno (WO <sub>2.72</sub> )	Síntesis Química usando 1-octadeno	$0.1 \text{ M HClO}_4 + 0.1 \text{ M HCOOH}$ a $50 \text{ mVs}^{-1}$	$1600 \pm \text{NR}$	26
<b>Co<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> / 8</b>	Carbón	Co-reduction en oleamina y trioctilfosfina	$0.1 \text{ M HClO}_4 + 2.0 \text{ M HCOOH}$ a $50 \text{ mVs}^{-1}$	$774 \pm \text{NR}$	27
<b>Pd / 3.7 ± 0.8</b> <b>Pd<sub>1</sub>Fe<sub>5</sub> / 3.8 ± 0.7</b> <b>Pd<sub>1</sub>Fe<sub>10</sub> / NR</b> <b>Pd<sub>1</sub>Fe<sub>15</sub> / NR</b>	Carbón Vulcan XC-72	Reducción química usando NaBH <sub>4</sub>	$0.5 \text{ M HCOOH} + 0.1 \text{ M HClO}_4$ a $100 \text{ mVs}^{-1}$	$0.5 \pm \text{NR}$ $5 \pm 0.5$ $1.2 \pm \text{NR}$ $1.0 \pm \text{NR}$	28
<b>Pd / NR</b> <b>Pd / 20</b>	Carbón <hr/> Grafeno dopado con F	Comercial <hr/> Método hidrotérmal usando nanocables de Si (SiNWs) como un electrodo de sacrificio	$0.5 \text{ M HCOOH} + 0.1 \text{ M HClO}_4$ a $100 \text{ mVs}^{-1}$	$240 \pm \text{NR}$ $697 \pm \text{NR}$	29

### 5.4.3.2 Estudio potencioestático

La actividad másica en estado estacionario presentada por las PdNPs consideradas en este trabajo se midió mediante transitorios de corriente potencioestática, CAs. La Figura 5.5 muestra una comparación de las CAs registradas a 0.2 V utilizando ácido sulfúrico, Figura 5.5a o perclórico Figura 5.5b, y las PdNPs electrodepositadas a diferentes potenciales aplicados. En todos los casos, las CAs comienzan con una actividad másica bastante grande, aunque a medida que pasa el tiempo, disminuye a un estado independiente del tiempo. Los valores de actividad másica en estado estacionario obtenidos a 0.2 V de las PdNPs electrodepositadas se muestran en la Tabla 5.3.



**Figura 5.5** CAs experimentales registrados en los sistemas: a) GCE/PdNPs/2.0 M HCOOH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y b) GCE/PdNPs/1.0 M HCOOH + 0.1 M HClO<sub>4</sub>. En todos los casos el potencial aplicado fue de 0.2 V vs. Ag/AgCl a 25 °C. El potencial aplicado,  $E_{ap}$ , utilizado para la electrodeposición potencioestática de las PdNPs se muestra en las Figuras. Los insertos representan las respectivas regiones cerradas de la actividad másica durante tiempos más largos.

**Tabla 5.3.** Actividad másica potencioestática en estado estacionario hacia la ROAF presentada por los electrodos GCE/PdNPs usados en este trabajo en función del baño electrolítico y el potencial aplicado,  $E_{ap}$  usado para la electrodeposición de las PdNPs. Los valores de actividad másica se obtuvieron de las CAs correspondientes representados en la Figura 5.5.

$E_{ap}$ / mV	Actividad másica en estado estacionario / mA mgPd <sup>-1</sup>	
	0.1 M HClO <sub>4</sub> + 1.0 M HCOOH	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2.0 M HCOOH
-700	158 ± 10	38 ± 5
-750	215 ± 17	28 ± 6
-850	104 ± 9	26 ± 3

A partir de la Tabla 5.3 es posible observar que la mejor actividad másica potenciostática en estado estacionario se obtuvo con los GCE/PdNPs (formados a -750 mV) sumergidos en el baño electrolítico formado por 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 1.0 M HCOOH. La Tabla 5.4 muestra una comparación de la actividad másica en estado estacionario hacia la ROAF reportado para diferentes electrocatalizadores base Pd. De la Tabla 5.4 se puede observar que el desempeño potenciostático de las PdNPs reportadas en este trabajo, evaluados en condiciones muy similares, es superior a otras NPs base Pd reportadas.

**Tabla 5.4.** Comparación de la actividad másica potenciostática en estado estacionario reportadas para diferentes electrocatalizadores nanoestructurados hacia la ROAF, registrada a partir de las CAs experimentales

Electrocatalizador / Tamaño promedio (nm)	Sustrato	Método de síntesis	Condiciones experimentales para la evaluación de la ROAF	Actividad másica / mAmp <sub>pd</sub> <sup>-1</sup>	Ref.
<b>Pd / 60 ± 9</b>	GCE	Electrodeposición a partir del DES relíne a -750 mV vs. Ag QRE	1.0 M HCOOH + 0.1 M HClO <sub>4</sub> a 0.2 V	215 ± 17	Este trabajo
<b>Pd / 5</b> <b>Pd<sub>5</sub>P<sub>2</sub> / 5</b>	Carbón	Ultrasonicación de Pd/C disperso en trioctilfosfina y calentamiento a 300 °C	0.5 M HCOOH + 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 0.4 V (1600 rpm)	15 ± NR 110 ± NR	4
<b>Pd / 3.7 ± 0.8</b> <b>Pd<sub>1</sub>Fe<sub>5</sub> / 3.8 ± 0.7</b>	Carbón Vulcan XC-72	Reducción Química usando NaBH <sub>4</sub>	0.5 M HCOOH + 0.1 M HClO <sub>4</sub> a 0.1 V	0.1 ± NR 5 ± 0.5	28

## 5.5 Conclusiones

Las PdNPs se electrodepositaron sobre GCE, teniendo una estructura de corazón (Pd)-envolvente (Pd(OH)<sub>2</sub>), como se muestra mediante los análisis SEM y XPS. La estimación de la actividad másica de las PdNPs hacia la ROAF se mejora en gran medida extrayendo de la corriente total de electrodeposición de PdNPs el componente relacionado exclusivamente con la reducción de iones Pd(II). Estas NPs exhiben una mayor actividad másica hacia la ROAF que muchos otros sistemas de NPs reportadas en la literatura, sintetizados por métodos más costosos y que requieren más tiempo. El valor de actividad másica más alto, se obtuvo en medios de ácido perclórico en comparación

---

con el rendimiento de las PdNPs similares en ácido sulfúrico, lo que probablemente indica que la adsorción concurrente de especies químicas presentes en el electrolito y/o el grado de desprotonación del ácido fórmico debido a las condiciones de pH [30] tienen un impacto en el desempeño de las NPs hacia la ROAF. Este importante aspecto está fuera del alcance de la presente investigación, pero se examinaría en trabajos futuros.

## Referencias

- [1] M. A. Matin, J.-H. Jang, Y.-U. Kwon, PdM nanoparticles (M= Ni, Co, Fe, Mn) with high activity and stability in formic acid oxidation synthesized by sonochemical reactions, *J. Power Sources*, 262 (2014) 356-363.
- [2] Z. Liu, L. Hong, M.P. Tham, T.H. Lim, H. Jiang, Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells, *J. Power Sources*, 161 (2006) 831-835.
- [3] A. Calderón-Cárdenas, F.W. Hartl, J.A.C. Gallas, H. Varela, Modeling the triple-path electro-oxidation of formic acid on platinum: cyclic voltammetry and oscillations, *Catal. Today*, 1 (2021) 90-98.
- [4] A.R. Kucernak, K. Fahy, V.N. Sundaram, Facile synthesis of palladium phosphide electrocatalysts and their activity for the hydrogen oxidation, hydrogen evolutions, oxygen reduction and formic acid oxidation reactions, *Catal. Today*, 262 (2016) 48-56.
- [5] G.A. El-Nagar, A.F. Darweesh, I. Sadiek, A novel nano-palladium complex anode for formic acid electro-oxidation, *Electrochim. Acta*, 215 (2016) 334-338.
- [6] Y. Zhou, J. Liu, J. Ye, Z. Zou, J. Ye, J. Gu, T. Yu, A. Yang, Poisoning and regeneration of Pd catalyst in direct formic acid fuel cell, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 5024-5027.
- [7] F. Ren, H. Wang, C. Zhai, M. Zhu, R. Yue, Y. Du, P. Yang, J. Xu, W. Lu, Clean method for the synthesis of reduced graphene oxide-supported PtPd alloys with high electrocatalytic activity for ethanol oxidation in alkaline medium, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 6 (2014) 3607-3614.
- [8] L. Zhang, T. Lu, J. Bao, Y. Tang, C. Li, Preparation method of an ultrafine carbon supported Pd catalyst as an anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1625-1627.
- [9] Z. Bai, L. Yang, L. Li, J. Lv, K. Wang, J. Zhang, A facile preparation of hollow palladium nanosphere catalysts for direct formic acid fuel cell, *J. Phy. Chem. C*, 113 (2009) 10568-10573.
- [10] L. Juárez-Marmolejo, S. Pérez-Rodríguez, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, A. Ezeta-Mejía, P. Morales-Gil, M. Martínez-Huerta, M. Lázaro, Carbon supported PdM (M= Fe, Co) electrocatalysts for formic acid oxidation. Influence of the Fe and Co precursors, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 44 (2019) 1640-1649.
- [11] L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, E. M. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, Mechanism and kinetics of palladium nanoparticles electrochemical formation onto glassy carbon, from a deep eutectic solvent (reline), *J. Phy. Chem. B*, 124 (2020) 3973-3983.
- [12] T. Le Manh, E. Arce-Estrada, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, M. Palomar-Pardavé, On wetting angles and nucleation energies during the electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon from a deep eutectic solvent, *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017) D694.
- [13] M. Palomar-Pardavé, J. Aldana-González, L. Botello, E. Arce-Estrada, M. Ramírez-Silva, J. Mostany, M. Romero-Romo, Influence of temperature on the thermodynamics and kinetics of cobalt electrochemical nucleation and growth, *Electrochim. Acta*, 241 (2017) 162-169.
- [14] M. Palomar-Pardavé, B. Scharifker, E. Arce, M. Romero-Romo, Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 4736-4745.

- 
- [15] I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, T. Le Manh, M. Romero-Romo, E. Arce-Estrada, I. Campos-Silva, M.T. Ramírez-Silva, M. Palomar-Pardavé, Mechanism and kinetics of chromium electrochemical nucleation and growth from a choline chloride/ethylene glycol deep eutectic solvent, *J. Electrochem. Soc.*, 165 (2018) D393.
- [16] J. Aldana-González, M. Romero-Romo, J. Robles-Peralta, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M.T. Ramírez-Silva, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, On the electrochemical formation of nickel nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent, *Electrochim. Acta*, 276 (2018) 417-423.
- [17] Q. Wang, Y. Liao, H. Zhang, J. Li, W. Zhao, S. Chen, One-pot synthesis of carbon-supported monodisperse palladium nanoparticles as excellent electrocatalyst for ethanol and formic acid oxidation, *J. Power Sources*, 292 (2015) 72-77.
- [18] A. Klinkova, P. De Luna, E. H. Sargent, E. Kumacheva, P.V. Cherepanov, Enhanced electrocatalytic performance of palladium nanoparticles with high energy surfaces in formic acid oxidation, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 11582-11585.
- [19] J. Yang, C. Tian, L. Wang, H. Fu, An effective strategy for small-sized and highly-dispersed palladium nanoparticles supported on graphene with excellent performance for formic acid oxidation, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 3384-3390.
- [20] B. Ulas, A. Caglar, A. Kivrak, N. Aktas, H. Kivrak, Tailoring the metallic composition of Pd, Pt, and Au containing novel trimetallic catalysts to achieve enhanced formic acid electrooxidation activity, *Ionics*, 26 (2020)3109-3121.
- [21] P. Kankla, J. Limtrakul, M. L.H. Green, N. Chanlek, P. Luksirikul, Electrooxidation of formic acid enhanced by surfactant-free palladium nanocubes on surface modified graphene catalyst, *Appl. Surf. Sci.*, 471 (2019) 176-184
- [22] R.-X. Wang, Y.-J. Fan, Z.-R. Liang, J.-M. Zhang, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, PdSn nanocatalysts supported on carbon nanotubes synthesized in deep eutectic solvents with high activity for formic acid electrooxidation, *RSC Adv.*, 6 (2016) 60400-60406.
- [23] D. Bhalothia, T.-H. Huang, P.-H. Chou, K.-W. Wang, T.-Y. Chen, Promoting formic acid oxidation performance of Pd nanoparticles via Pt and Ru atom mediated surface engineering, *RSC Adv.*, 10 (2020) 17302-17310.
- [24] E. N. El Sawy, P. G. Pickup, Formic Acid Oxidation at Ru@Pt Corazón-envolvente Nanoparticles, *Electrocatalysis*, 7 (2016) 477-485.
- [25] F. Nitze, M. Mazurkiewicz, A. Malolepszy, A. Mikołajczuk, P. Kedzierzawski, C.-W. Tai, G. Hu, K. J. Kurzydłowski, L. Stobinski, A. Borodzinski, T. Wągberga, Synthesis of palladium nanoparticles decorated helical carbon nanofiber as highly active anodic catalyst for direct formic acid fuel cells, *Electrochim. Acta*, 63 (2012) 323-328.
- [26] Z. Xi, D.P. Erdosy, A. Mendoza-Garcia, P.N. Duchesne, J. Li, M. Muzzio, Q. Li, P. Zhang, S. Sun, Pd nanoparticles coupled to WO nanorods for enhanced electrochemical oxidation of formic acid, *Nano letters*, 17 (2017) 2727-2731.
- [27] V. Mazumder, M. Chi, M.N. Mankin, Y. Liu, O. Metin, D. Sun, K.L. More, S. Sun, A facile synthesis of MPd (M= Co, Cu) nanoparticles and their catalysis for formic acid oxidation, *Nano Letters*, 12 (2012) 1102-1106.
- [28] M. Liao, Q. Hu, J. Zheng, Y. Li, H. Zhou, C.-J. Zhong, B.H. Chen, Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electro-oxidation, *Electrochim. Acta*, 111 (2013) 504-509.
- [29] Y. Shen, S. Zhang, F. Liao, J. Sun, Q. Dang, M. Shao, Z. Kang, Pd nanoparticles with various twin structures loaded on F doped graphene for formic acid oxidation, *ChemCatChem* 12 (2020) 504-509.
- [30] S. Brimaud, J. Solla-Gulln, I. Weber, J. M. Feliu, R. J. Behm, Formic acid electrooxidation on noble-metal electrodes: Role and mechanistic implications of pH, surface Structure, and anion adsorption, *ChemElectroChem*, 1 (2014) 1075-1083.

---

---

## CAPÍTULO 6

# ELECTRODEPOSICIÓN DE NPs DE Fe Y PdFe A PARTIR DE RELINE COMO DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO Y SU APLICACIÓN COMO ELECTROCATALIZADORES ANÓDICOS PARA LA ROAF

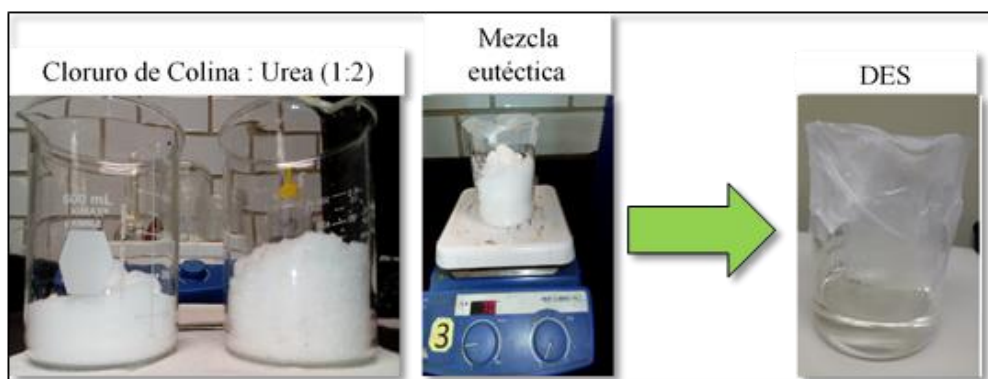
### 6.1 Resumen

En este Capítulo se describen los resultados obtenidos de la electrodeposición de Fe y PdFe a partir del DES *reline*. El estudio potenciodinámico y potenciostático se realizaron a una temperatura de trabajo de 343 K. Para ambos sistemas, Fe(II)-DES y PdFe-DES el intervalo de potencial de trabajo fue de -1.30 a 0.40 V, el cual comprende los intervalos de potencial de los sistemas monometálicos de Pd (-0.8 a 0.4 V) y Fe (-1.3 a 0.4 V). Se realizaron voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido con la finalidad de determinar qué proceso controla la electrodeposición de los sistemas. Las NPs de Fe y PdFe fueron electrodepositadas a diferentes potenciales por un tiempo de 15 minutos, con la finalidad de caracterizarlas fisicoquímicamente para conocer la morfología y composición de las NPs. En el caso de los electrodeósitos de PdFe, estos fueron empleados como electrocatalizadores anódicos para la ROAF en medio ácido, empleando ácido sulfúrico como electrolito. Es importante mencionar que el Fe no tiene actividad electroquímica frente a la ROAF. Por otro lado, los resultados obtenidos en la electrodeposición de Pd mostraron buenas actividades másicas, sin embargo, en la literatura se ha reportado que la adición de metales de transición como: Fe que puede mejorar la actividad electroquímica en comparación con el Pd monometálico [1-5].

### 6.2 Metodología experimental

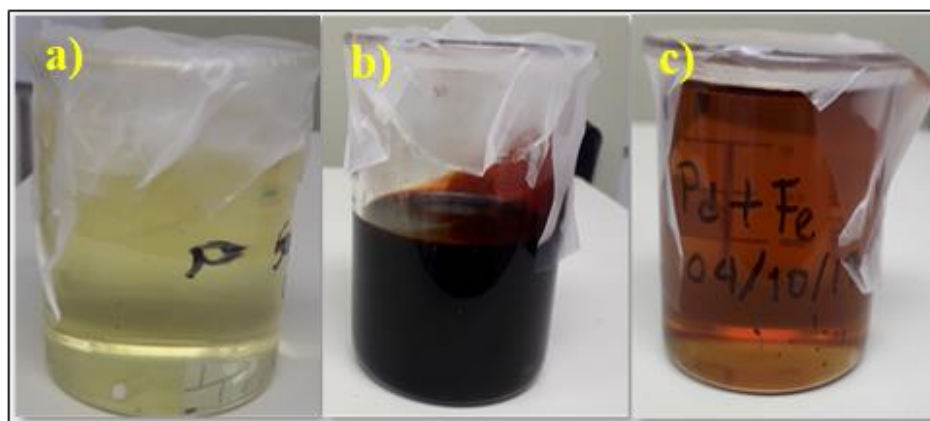
#### 6.2.1 Síntesis del DES y las disoluciones de Fe y PdFe en reline

La preparación del DES fue a partir de una mezcla de cloruro de colina (ChCl): Urea (U), (ChCl:U) en una relación molar 1:2; acorde con la literatura este DES se conoce como “*reline*” [6,7]. El DES fue preparado pesando las cantidades correspondientes de las sales individuales, 139.62 g de ChCl y 120.12 g de U, después fueron mezcladas en un vaso de precipitado con agitación constante y calentamiento a 343 K por 12 horas. La mezcla final produjo un líquido incoloro como se muestra en la Figura 6.1.



**Figura 6.1** Síntesis del disolvente eutéctico profundo formado por cloruro de colina y urea (*relina*) en una relación molar 1:2 a 343 K.

Posteriormente, se hizo la disolución de las sales precursoras en un volumen de 50 mL de DES y se añadió 50 mM  $\text{FeCl}_2$  para el sistema Fe(II)-DES y 5 mM  $\text{FeCl}_2 + 5$  mM  $\text{PdCl}_2$  para el sistema PdFe-DES, con una relación molar de 1:1 para el bimetálico. Una vez adicionada la sal metálica, el DES se dejó en agitación y calentamiento a 323 K por 24 horas, y se decidió llamarlo M-DES, donde M es Fe o PdFe mientras que el DES libre de metal fue llamado *blanco*. La Figura 6.2 muestra las disoluciones de los sistemas monometálicos de Fe-DES y el bimetálico PdFe-DES preparados a las concentraciones correspondientes.



**Figura 6.2** Soluciones de trabajo nono- y bi-metálicas de: a) 5 mM  $\text{PdCl}_2$ , b) 50 mM  $\text{FeCl}_2$  y c) 5 mM  $\text{PdCl}_2 + 5$  mM  $\text{FeCl}_2$  disueltos en *relina* a 323 K.

## 6.2.2 Estudio electroquímico: electrodeposición de las NPs de Fe y PdFe

A partir de la preparación del *reline*, así como de las disoluciones de trabajo de Fe(II) y Pd(II)-Fe(II) disueltas en el DES, nombradas Fe(II)-DES y PdFe-DES, respectivamente, se realizó el montaje experimental de cada sistema el cual consistió en una celda electroquímica convencional de vidrio de 5 bocas con tres electrodos: un alambre de Pt como contra electrodo (CE), un alambre de Ag como electrodo de pseudo-referencia (ER) y carbono vítreo (GCE) como electrodo de trabajo (ET), la celda que contenía el sistema a estudiar se mantuvo a temperatura de 343 K, el montaje experimental se muestra en la Figura 6.3a. Los electrodos empleados fueron sometidos a limpieza mecánica antes de estar inmersos en la disolución de la sal metálica en el DES, el electrodo de carbono vítreo fue pulido con alúmina 0.3  $\mu\text{m}$  y lavado con agua desionizada, después el electrodo se sometió al baño de ultrasonido por 5 min inmerso en etanol. Después de la limpieza mecánica, los electrodos fueron sometidos a una limpieza electroquímica antes de cada experimento con la finalidad de eliminar alguna impureza expuesta en la superficie de los electrodos.

Los electrodeósitos de las NPs metálicas de Fe y PdFe se analizaron con los estudios potenciodinámicos y potencioestáticos, con la finalidad de conocer la actividad electroquímica de los iones metálicos de las NPs (potenciales de oxidación-reducción) y así establecer la zona de potencial para electrodepositar Fe y PdFe. En este método de síntesis se emplearon técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y cronoamperometría usando un potencióstato-galvanostato modelo Autolab 30 marca Methrom y software NOVA 2.1, el cual estaba acoplado al sistema de trabajo (M-DES)



**Figura 6.3** a) Celda electroquímica y electrodos de referencia, trabajo y contra electrodo acoplados a la celda electroquímica y b) Montaje experimental de la celda convencional.

---

La electrodeposición de las sales precursoras se realizó en dos etapas:

- i) La primera etapa fue un estudio potenciodinámico, usando la voltamperometría cíclica, que se realizaron en un intervalo de potencial donde ocurría la reducción de los metales a electrodepositar, Fe y PdFe. Para cada metal se empleó un intervalo de potencial que previamente fue optimizado. Las voltamperometrías cíclicas fueron realizadas a diferentes velocidades de barrido para determinar qué proceso controla la reacción, es decir, si es controlado por transferencia de masa (difusión) o transferencia de carga.
- ii) La segunda etapa fue un estudio potencioestático, usando la cronoamperometría, que consistió en realizar transitorios potencioestáticos a diferentes potenciales, que conforman el intervalo de potencial en el que aparece el pico de reducción del metal de interés. Los transitorios fueron realizados a tiempos determinados para lograr la respuesta electroquímica esperada, ya que cada metal requiere de un determinado tiempo.

### 6.2.3 Caracterización fisicoquímica de los electrodepositos de Fe y PdFe

Para conocer la morfología del GCE modificado con las PdNPs y PdFeNPs electrodepositadas a partir del DES *reline*, se obtuvo mediante microscopía electrónica de barrido empleando un microscopio de alta resolución modelo JSM-6701F marca JEOL con detector de espectroscopía de dispersión de energía y electrones secundarios, usando el software Inca para la adquisición de datos.

El análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), fue empleado para determinar la composición del electrodeposito, utilizando un equipo Escalab 250 Thermo Scientific (presión base  $\sim 2 \times 10^{-9}$  mbar) con un filamento de Al que emite rayos X a 1486.6 keV. Los experimentos de XPS se llevaron a cabo antes y después de la pulverización catódica (tiempo de ataque de 20 s con Ar).

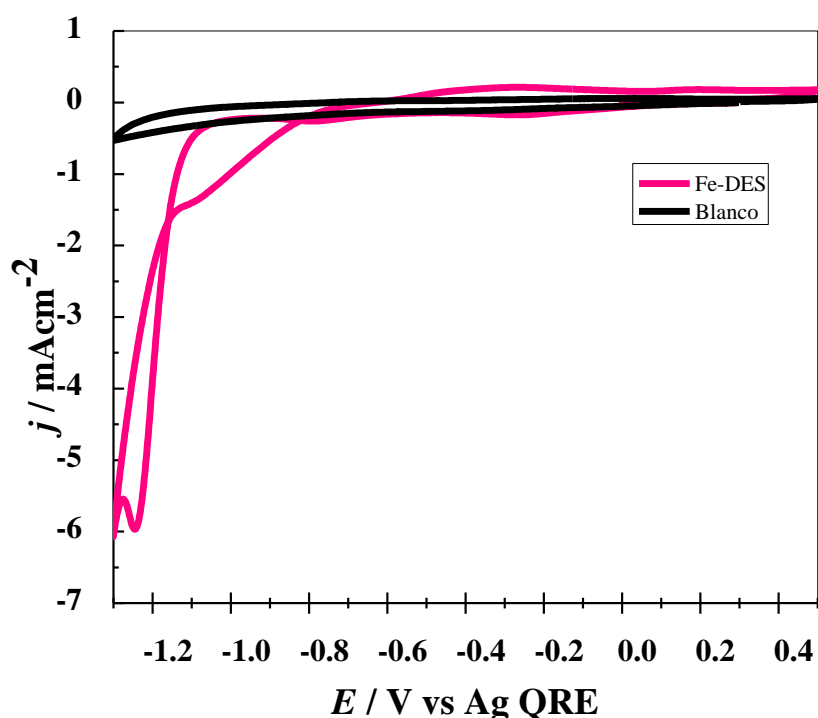
### 6.2.4 Evaluación de la reacción de oxidación de ácido fórmico

La ROAF fue evaluada en una disolución de 50 mL del electrolito 2.0 M HCOOH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los electrolitos fueron H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, 98%) y HCOOH (Sigma Aldrich, 98%). Primero se burbujeó con N<sub>2</sub> el electrolito base 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 10 min, después se adicionaron 4.0 mL de ácido fórmico (AF) y se realizó una VC a una velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup> en un intervalo de potencial de -0.20 a 1.0 V, por 3 ciclos, todos los experimentos fueron realizados a temperatura de 298 K. Este procedimiento fue empleado para los electrodos de GCE modificados con las NPs de PdFe, y los datos experimentales obtenidos fueron normalizados con la masa depositada y así hablar en términos de su actividad másica.

## 6.3 Resultados y discusión

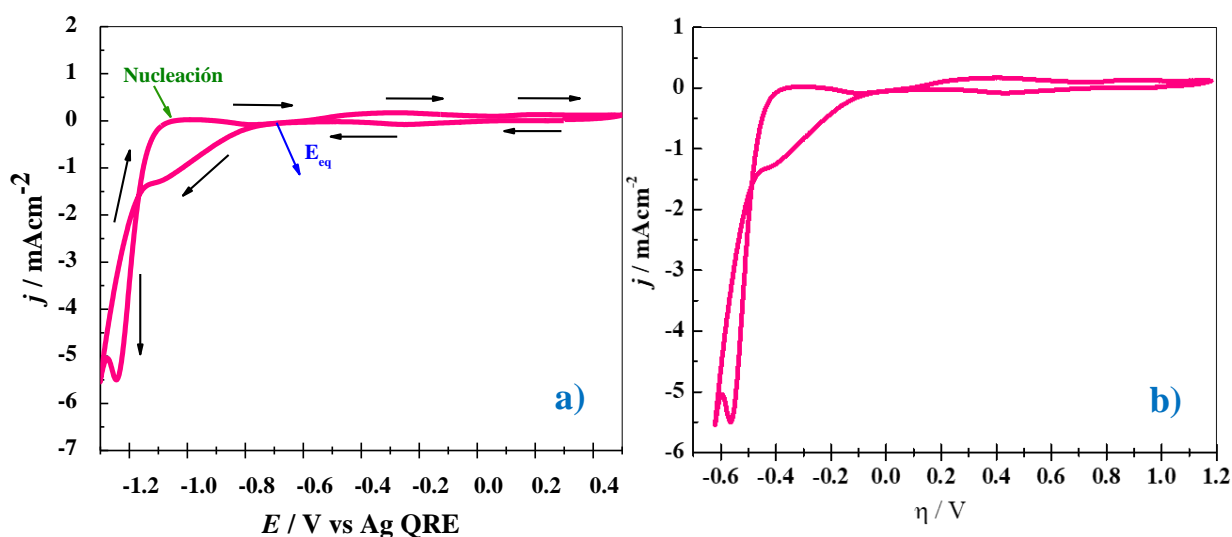
### 6.3.1 Estudio potenciodinámico de los electrodepósitos de Fe

El sistema Fe(II)-DES fue preparado usando la sal precursora de  $\text{FeCl}_2$  en una concentración de 50 mM. La Figura 6.4 muestra el voltamperograma experimental obtenido para la electrodeposición de Fe a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , donde el intervalo de potencial de trabajo fue de -1.3 a 0.4 V. La VC inicia en un potencial de 0.30 V hacia el sentido catódico, donde a partir de -0.38 V se observa una disminución de la corriente debida a la reducción de los iones de Fe(II) disueltos en el DES hasta llegar a la formación de un pico en un intervalo de potencial de -1.10 hasta -1.25 V debido a la electrodeposición de Fe sobre la superficie de carbono vítreo, la reacción de este proceso es:  $\text{Fe(II)}_{\text{relina}} + 2e^- = \text{Fe}_{\text{(s)}}$ . Adicional, un pico en -1.30 V se asocia a la degradación del medio (DES) [8]. Por otro lado, al igual que ocurre en el sistema de Pd, en el sistema de Fe se observa un bucle cuando el sentido del barrido se invierte hacia el sentido catódico, que es la respuesta típica del proceso de nucleación del metal (Fe), posteriormente, se invierte el sentido del barrido hacia el anódico y un pico es apreciado en un intervalo de potencial desde -0.65 a -0.03 V, y que está asociado con la oxidación del  $\text{Fe}_{\text{(s)}}$  a Fe(II). Adicional, se muestra el voltamperograma del sistema DES a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , para comparar la respuesta de ambos sistemas, donde se observan claramente los picos de reducción y oxidación del Fe.



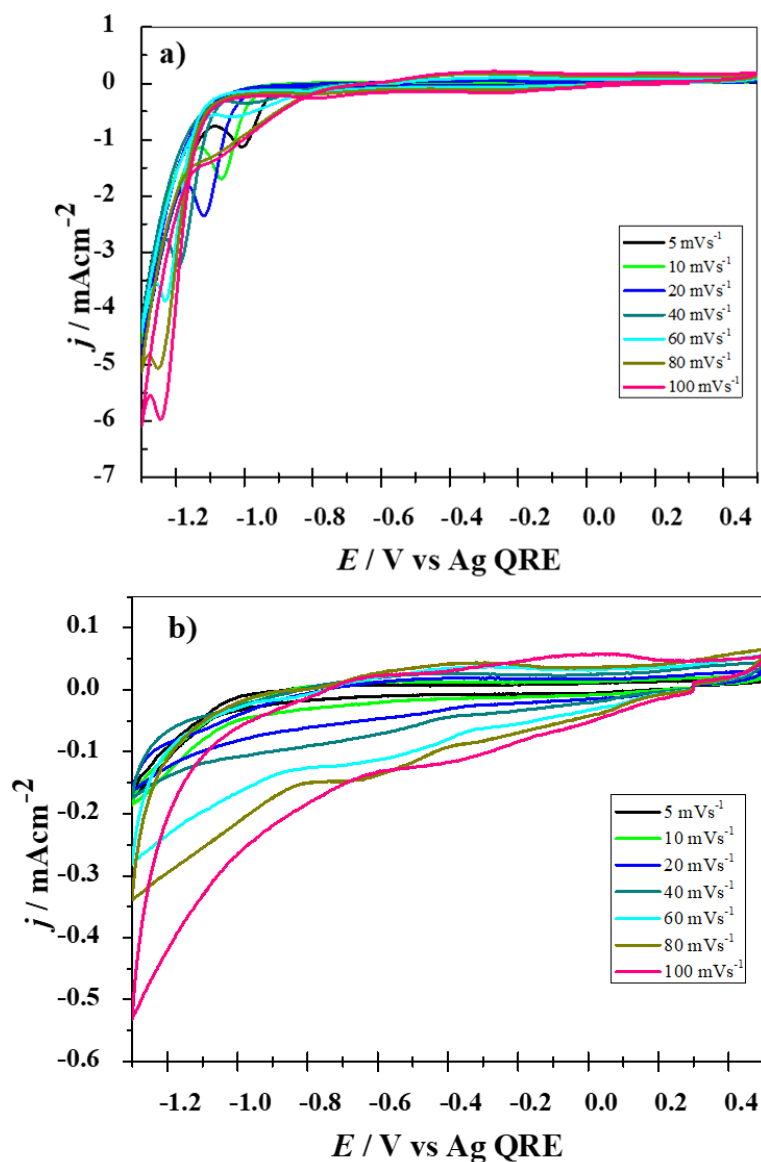
**Figura 6.4** VCs experimentales típicos registrados con electrodo GCE inmerso en los sistemas Fe-DES/GCE (línea rosa) y blanco (línea negra), comenzando el barrido de potencial en 0.3 V en dirección negativa a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$  a 343 K e invirtiendo el sentido del barrido de potencial en -1.3 V.

Por otro lado, al igual que ocurre en el sistema de Pd, durante la electrodeposición de Fe es observado un bucle cuando el sentido del barrido se invierte hacia el sentido anódico, que es la respuesta típica del proceso de nucleación del metal (Fe), este bucle es observado en un intervalo de potencial desde  $-0.60$  a  $-1.15$  V, de tal manera que el potencial de equilibrio del sistema Fe(II)/Fe(0) es  $-0.68$  V, esta característica aparece cuando Fe es electrodepositado en una superficie que interactúa con el precursor metálico, como lo es el carbono vítreo. A partir de ambas VCs experimentales (Fe-DES y Blanco) se puede conocer la respuesta de Fe en ausencia del DES como se muestra en la Figura 6.5a, mediante la resta de la corriente obtenida para el sistema Fe-DES – Blanco, de tal manera que el voltamperograma obtenido es la respuesta del Fe en ausencia del DES. Una vez que se conoce el potencial de equilibrio el voltamperograma de la Figura 6.4, la corriente puede ser expresada en términos de sobrepotencial, la Figura 6.5b muestra el voltamperograma del sistema Fe en términos del sobrepotencial ( $\eta$ ).



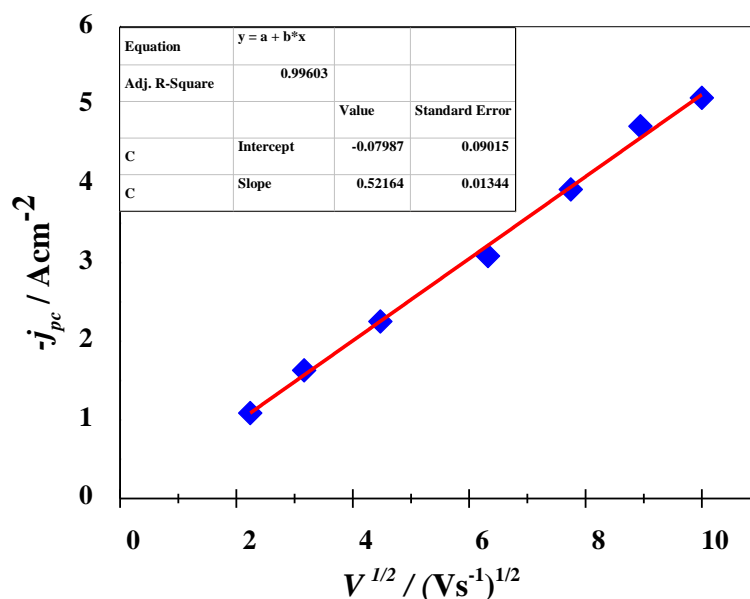
**Figura 6.5** a) VCs experimentales obtenidos a partir de la resta de corriente de Fe-DES y blanco, b) VC del sistema Fe en términos de sobrepotencial.

La Figura 6.6a y 6.6b muestra la familia de voltamperogramas experimentales obtenidos para la electrodeposición de Fe-DES y blanco respectivamente a diferentes velocidades de barrido en un intervalo de ( $5$  a  $100$   $\text{mVs}^{-1}$ ), donde se observa que a medida que la velocidad de barrido aumenta, la densidad de corriente también incrementa. Además, claramente se observa que la densidad de corriente obtenida en el sistema de Fe-DES es mucho mayor que la del sistema blanco, alrededor de 10 veces más corriente debido a la concentración de la sal precursora de Fe que fue de  $50$  mM. Y por lo tanto, el aumento de la densidad de corriente sugiere un aumento en el número de sitios activos sobre el sustrato



**Figura 6.6** a) Familia de VCs típicos registrados en el sistema Fe-DES y b) Familia de VCs del sistema blanco a diferentes velocidades de barrido, iniciando en 0.3 V hacia el sentido negativo e invirtiendo el sentido del barrido de potencial en 1.3 V.

A partir de cada VC experimental del sistema Fe-DES se obtuvo la densidad de corriente del pico catódico de los diferentes voltamperogramas a las diferentes velocidades de barrido, de manera que se graficó la corriente del pico catódico ( $j_{pc}$ ) en función de la velocidad de barrido elevada a la 1/2 ( $v^{1/2}$ ) como se muestra en la Figura 6.7 y al observarse un comportamiento lineal con un valor de correlación lineal ( $R^2$ ) de 0.996, se confirma que el proceso está controlado por transferencia de masa (difusión).



**Figura 6.7** El gráfico muestra la variación de la densidad de corriente máxima de pico catódica,  $j_{pc}$ , en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $j_{pc}$  vs  $v^{1/2}$ , puntos azules) y la línea roja corresponde al ajuste lineal de los datos experimentales obtenidos.

A partir del ajuste lineal se determinó el coeficiente de difusión con la ecuación de Berzins Delahay:

$$j_{pc} = 0.61 \left( \frac{z^3 F^3}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} C_o v^{1/2} = 342.6 z^{3/2} D^{1/2} C_o v^{1/2} \quad \text{Ec. 1}$$

Dónde:

z: número de electrones transferidos

F: constante de Faraday

R: constante de los gases ideales  $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T: temperatura en Kelvin

D: coeficiente de difusión en  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$

$C_o$ : concentración en  $\text{mol cm}^{-3}$

v: velocidad de barrido en  $\text{Vs}^{-1}$ .

El coeficiente de difusión obtenido para el sistema Fe-DES fue de  $1.16 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , de acuerdo con lo reportado por otros autores este valor obtenido se encuentra un orden de magnitud más grande que el obtenido por Tu *et al*, [9] de  $1.34 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

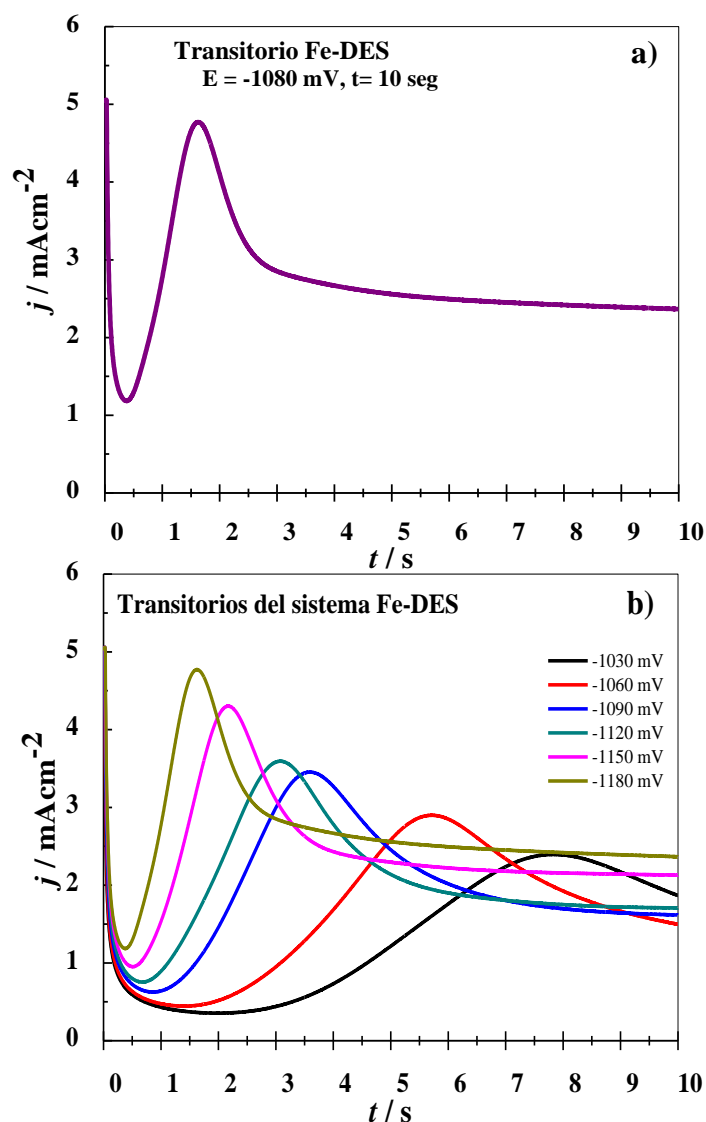
---

### 6.3.2 Estudio potencioestático de los electrodepósitos de Fe

El estudio potenciodinámico permitió conocer el intervalo de potencial donde ocurría la reducción del Fe de -1.10 hasta -1.25 V. El estudio potencioestático se realizó mediante la técnica de cronoamperometría (CA) para conocer el mecanismo de nucleación y crecimiento de Fe sobre una superficie de carbono vítreo en el DES *reline*. Los experimentos fueron evaluados durante un tiempo de 10 segundos aplicando diferentes potenciales, desde -1.030 hasta -1.080 V.

Como ejemplo, la Figura 6.8a muestra el transitorio obtenido a -1.080 V dónde ocurre la nucleación de  $\text{Fe(II)} + 2e^- = \text{Fe(0)}$ , mientras que la Figura 6.8b muestra la familia de transitorios obtenidos, que exhiben la forma típica de nucleación y crecimiento de la electrodeposición de Fe en una superficie de carbono vítreo, y crecimiento 3D limitado por la difusión. Los transitorios se caracterizan por una disminución inicial de la corriente negativa debido al proceso de adsorción y la formación de los primeros núcleos en el electrodo de carbono vítreo. Esto es seguido por un incremento de corriente negativa que conduce a un valor máximo en un tiempo particular, que se atribuye al crecimiento tridimensional de un metal sobre los núcleos que resulta en un aumento del área de la superficie, después la corriente negativa decae con el tiempo después de alcanzar un máximo. Además, se observa que a medida que el potencial aplicado se vuelve más negativo, los transitorios comienzan a mostrar el desarrollo de una corriente de estado estacionario adicional, característica de las reacciones electroquímicas concomitantes que ocurren simultáneamente en las superficies de los núcleos en crecimiento, como describen Palomar-Pardavé *et al* [10].

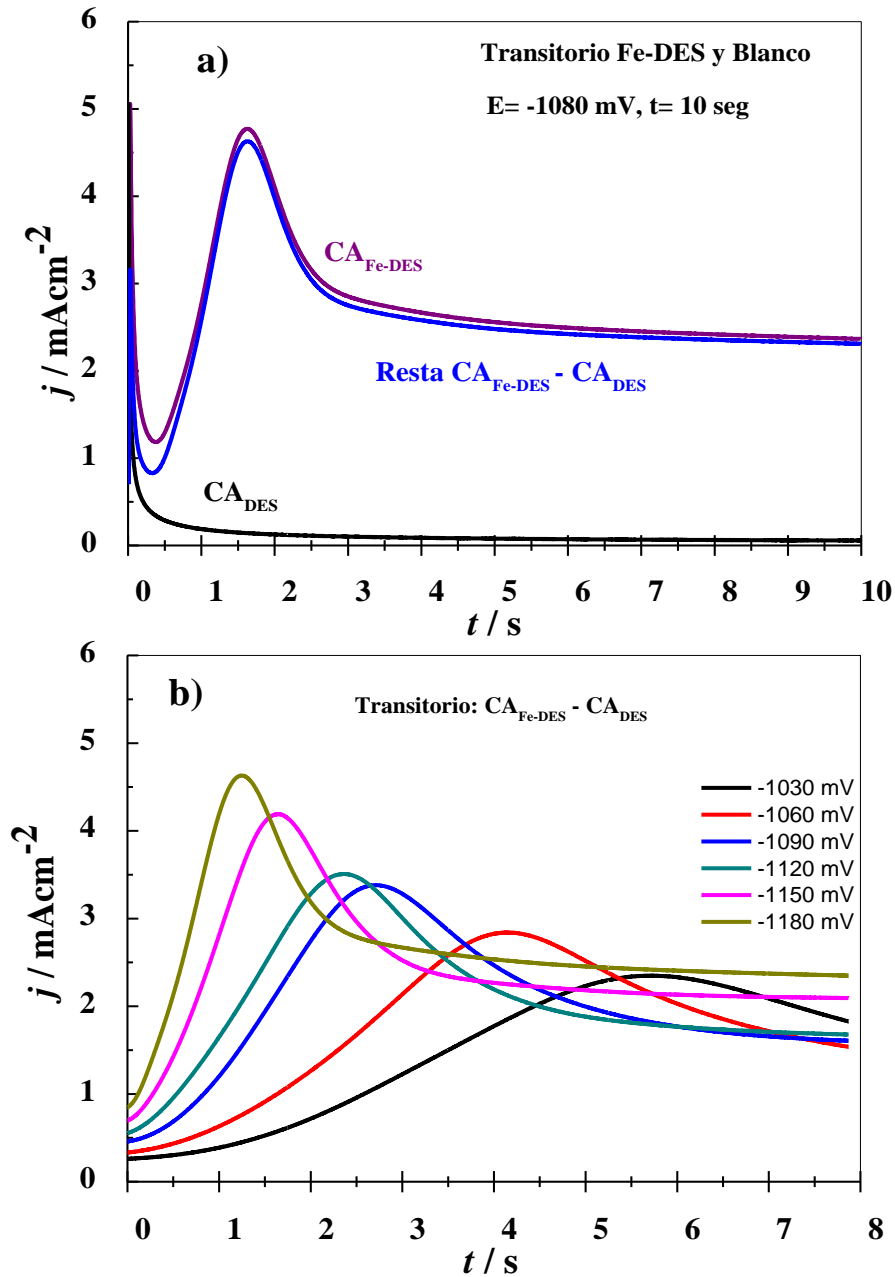
Por otro lado se observa que a medida que el potencial del transitorio se vuelve más negativo el inicio de la nucleación del Fe inicia a tiempos más cortos, esto debido a un tiempo de inducción que está asociado con procesos con cinética lenta en la superficie previo a la nucleación del electrodepósito de Fe, posteriormente da inicio al proceso de nucleación que ocurre de manera rápida hasta llegar a un máximo de densidad de corriente, seguido de la disminución de densidad de corriente provocando que predomine principalmente el crecimiento de las NPs debido a que las zonas de difusión empiezan a traslapar. De tal manera que si el tiempo de inducción es corto la formación de núcleos se ve involucrada con una cinética rápida, mientras que a tiempos largos de inducción se generan núcleos a tiempos mayores [11].



**Figura 6.8** Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente experimentales típicos registrados en el sistema GCE/50 mM FeCl<sub>2</sub>, disueltos en la mezcla eutéctica *reline* a 343 K, a) Al potencial aplicado de -1080 mV por 10 segundos y b) Familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente a diferentes potenciales aplicados.

Por otro lado, se realizaron cronoamperometrías para conocer la respuesta electroquímica del blanco, la Figura 6.9a muestra los transitorios de los sistemas Fe-DES, Blanco y la respuesta del sistema de Fe en ausencia del blanco. Con esta respuesta  $CA_{\text{Fe(II)-DES}} - CA_{\text{Blanco}}$  se observa que la caída grande de corriente que disminuye está asociada a la respuesta del Blanco. Además, la Figura 6.9b muestra la familia de transitorios potenciostáticos a diferentes potenciales y en ausencia del blanco. La electrodeposición de algunos núcleos metálicos catalíticos a partir de medios acuosos, generalmente se acompaña de la reacción de evolución de hidrógeno que disminuye la eficiencia catódica

y provoca que el electrodeposición metálico se vuelva quebradizo debido a la fragilidad del hidrógeno, sin embargo, en algunos casos, se ha demostrado que incluso en DES, la reducción del agua residual puede ocurrir en las superficies en crecimiento de los metales durante su electrodeposición.



**Figura 6.9** Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente experimentales típicos registrados en el sistema GCE/50 mM  $\text{FeCl}_2$ , disueltos en la mezcla eutéctica relina a 343 K a) Deconvolución de  $CA_{\text{Fe(II)-DES}} - CA_{\text{DES}}$  y b) Familia de transitorios de Fe(II) en ausencia del blanco.

---

---

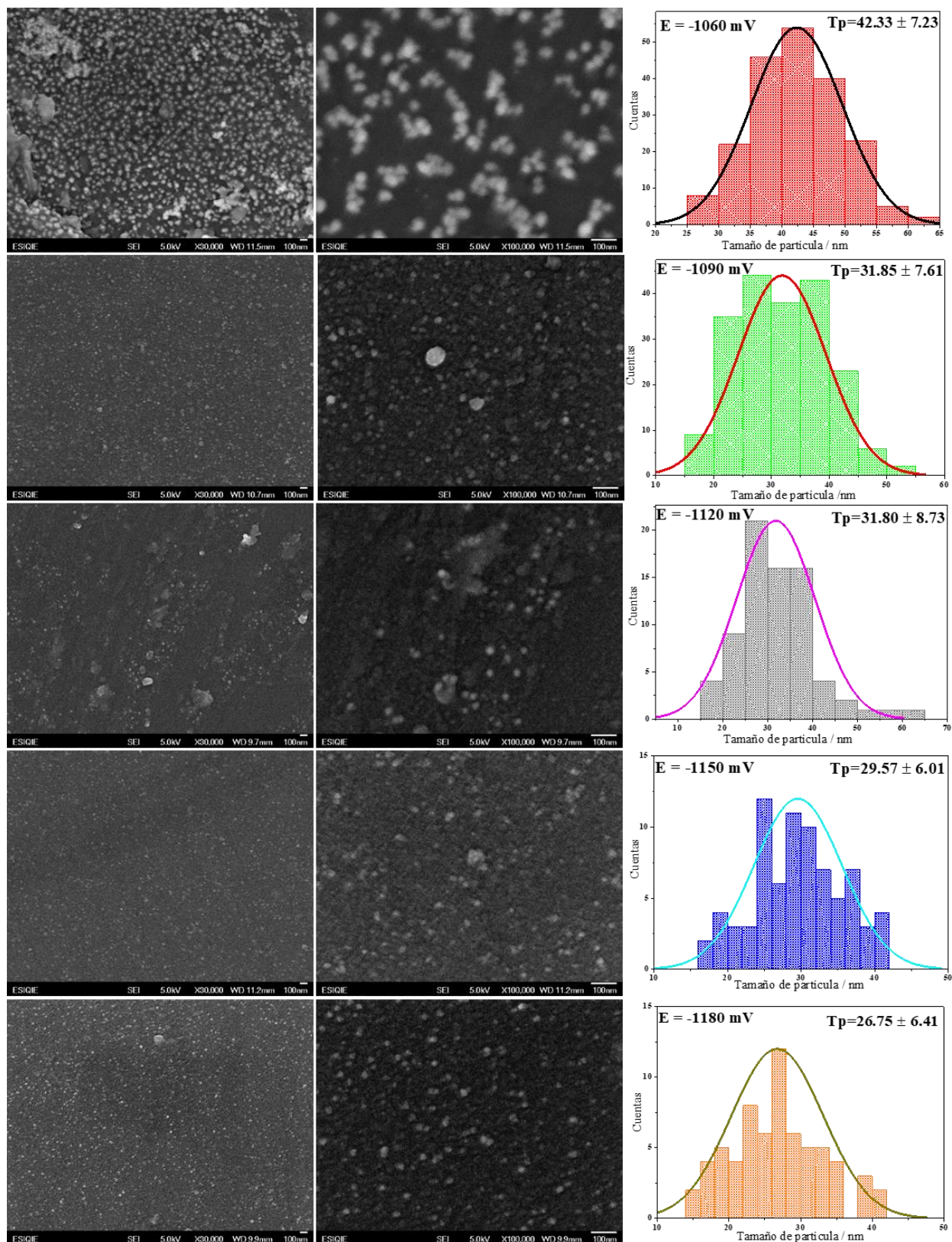
### 6.3.3 Caracterización por SEM de los electrodepósitos de Fe

Los electrodepósitos de Fe sobre el carbono vítreo a los potenciales aplicados de -1060, -1090, -1120, -1150 y -1180 mV por un tiempo de 15 minutos fueron caracterizados por SEM para conocer la morfología de las NPs de Fe. La Figura 6.10 muestra las micrografías SEM obtenidas para cada potencial, mostrando que el electrodepósito de Fe exhibe menor diámetro promedio de partícula en comparación con los electrodepósitos de Pd; el tamaño promedio de partícula de los electrodepósitos de Fe se encuentra entre 26 - 42 nm como se muestra en la Tabla 6.1.

El efecto del potencial de electrodepósito aplicado es disminuir el tamaño de partícula a medida que se vuelve más negativo. A partir de las micrografías SEM se determinó la densidad de sitios activos midiendo el número de NPs electrodepositadas por un área determinada, obteniendo  $1.68 \times 10^{10}$  núcleos  $\text{cm}^{-2}$ , en comparación con Pd este valor resulta ser mayor, lo que indica que hay una mayor formación de núcleos.

**Tabla 6.1** Tamaño promedio de partícula de las NPs de Fe electrodepositados en el GCE a 343 K a los diferentes potenciales aplicados.

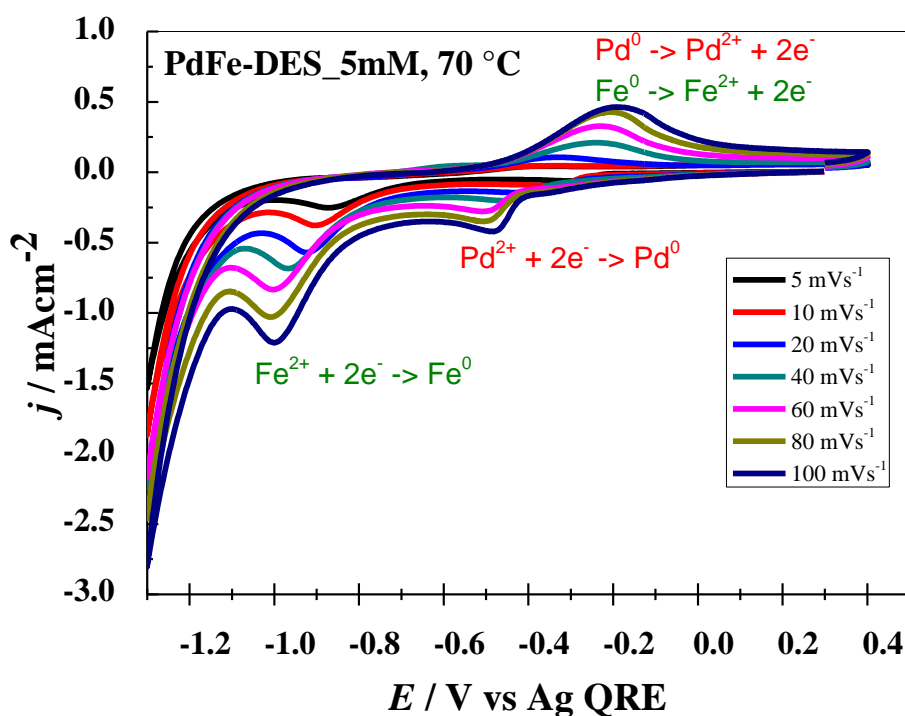
Potencial aplicado / mV	Tamaño de partícula / nm
<b>-1060</b>	$42.33 \pm 7.23$
<b>-1090</b>	$31.85 \pm 7.61$
<b>-1120</b>	$31.80 \pm 8.73$
<b>-1150</b>	$29.57 \pm 6.01$
<b>-1180</b>	$26.75 \pm 6.41$



**Figura 6.10** Micrografías SEM a 30,000X y 100,000X aumentos de los electrodepositos de Fe sobre la superficie de carbono vítreo a los diferentes potenciales impuestos durante 15 min e histogramas de la distribución de NPs electrodepositadas a los diferentes potenciales.

### 6.3.4 Estudio potenciodinámico de los electrodepositos de PdFe

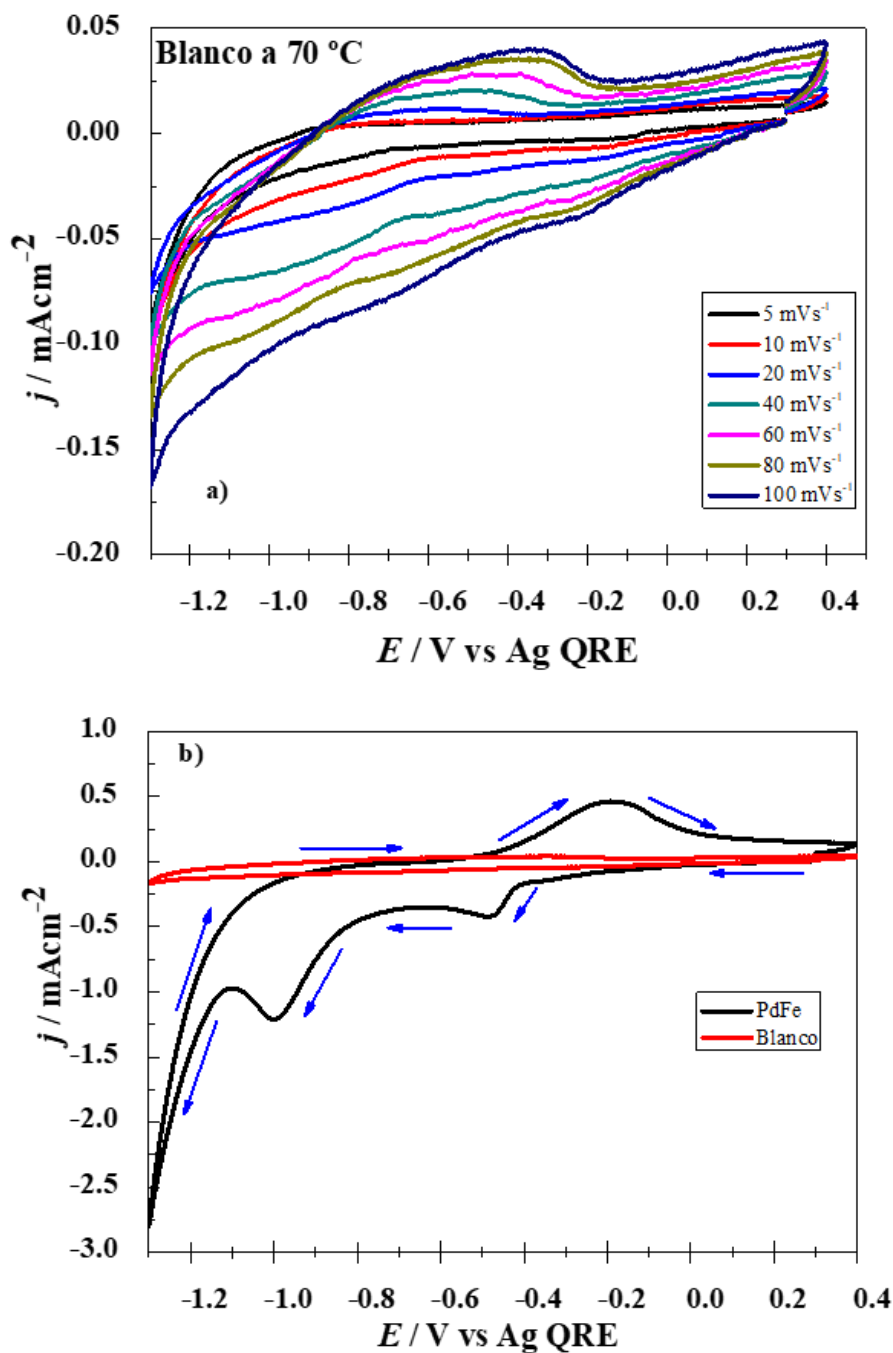
El estudio potenciodinámico del sistema PdFe fue evaluado por medio de la VC tal y como se realizó con el sistema monometálico de Pd y Fe disuelto en el *reline*, se realizaron VC para obtener la familia de VC en 70 °C. La Figura 6.11 muestra la familia de VCs de PdFe, partiendo de un potencial de 0.3 V hacia el sentido catódico, se observan dos picos de reducción, el primero asociado a la electrodeposición de Pd en un intervalo de potencial de -0.40 a -0.60 V, mientras que el segundo pico asociado a la reducción de los iones de Fe(II) entre -0.80 a -1.10 V, de acuerdo con la respuesta obtenida de la electrodeposición de los metales en forma individual (sin ser mezcla) Pd(II) se reduce en un intervalo de potencial de -0.40 a -0.70 V, mientras que, Fe(II) de -1.10 a 1.5 V, lo que sugiere que Pd en PdFe, comienza a reducirse en el mismo potencial de -0.4 V, aunque el pico no termine en el mismo potencial de reducción -0.7 y -0.6 V para Pd y PdFe, respectivamente. Por otro lado, el pico II asociado a Fe(II) en el sistema PdFe comienza a reducirse en -0.8 V mientras que Fe(II) sin Pd se reduce en -1.10 V lo que implica que la reducción de Fe en presencia de Pd inicia 250 mV antes que el Fe sin Pd.



**Figura 6.11** Familia de VCs típicos registrados en el sistema GCE/PdFe disuelto en el reline a 343 K y diferentes velocidades de barrido, iniciando en 0.3 V hacia el sentido negativo e invirtiendo el sentido del barrido de potencial en -1.3 V.

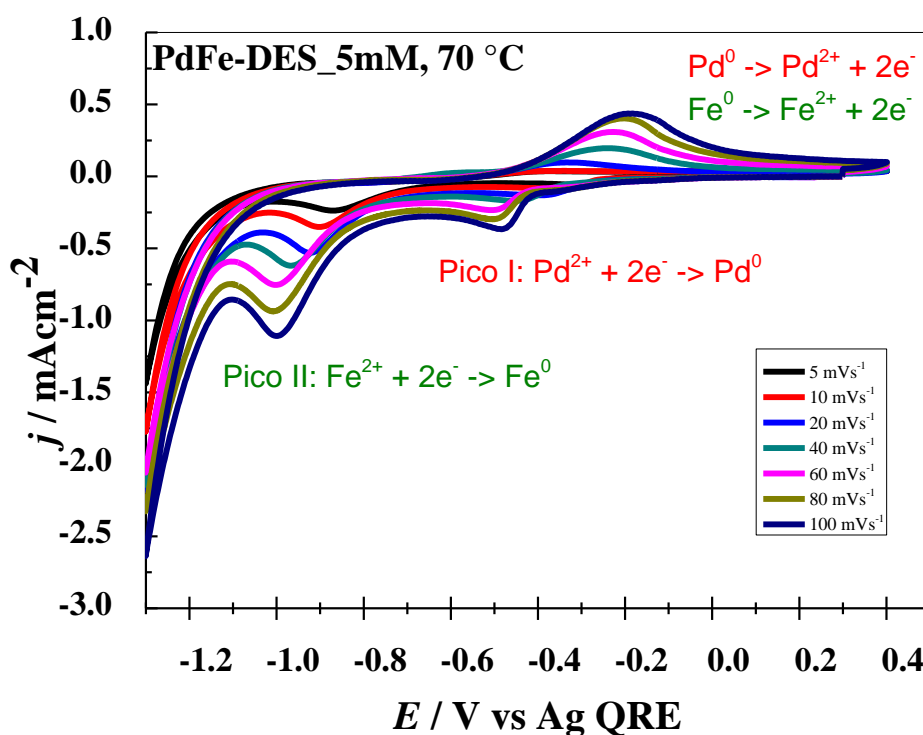
De la misma manera, se obtuvieron voltamperogramas cíclicos del blanco como se muestra en la Figura 6.12a para conocer la respuesta de la aleación PdFe en ausencia del medio (DES), mientras que la Figura 6.12b muestra los VCs de los sistemas PdFe-DES y blanco realizados a 100  $\text{mVs}^{-1}$ . De esta manera se observan los dos picos de

reducción asociados a los metales de Pd y Fe; tal y como se esperaba, al contener dos metales disueltos en el medio, la respuesta electroquímica sugería la formación de dos picos de reducción y dos de oxidación, sin embargo, el pico de oxidación observado ocurre en un amplio intervalo de potencial el cual involucra ambos intervalos de potencial tanto de Pd(II) como el de Fe(II).



**Figura 6.12** a) Voltamperogramas cíclicos experimentales del sistema Blanco. 6b). VCs experimentales de los sistemas: Fe-DES (línea negra) y Blanco (línea roja) sobre carbono vítreo a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$  a 343 K, iniciando en 0.3 V hacia el barrido de potencial negativo en invirtiendo el baerrido de potencial en -1.3 V.

Una vez que la corriente obtenida para los blancos, a las diferentes velocidades de barrido fueron restadas del sistema PdFe-DES (ver Figura 6.13). Se puede ver que no hay cruce o formación del *bucle* cuando el sentido del barrido se invierte de catódico a anódico como en el caso de Pd y Fe, este *cruce* o *bucle* representa la respuesta típica del proceso de nucleación del metal. Las VCs experimentales de PdFe disuelto en DES, mostraron dos picos de reducción, la Tabla 6.2 muestra el intervalo de potencial en dónde se forman los picos de reducción y oxidación del sistema PdFe, Fe y Pd.

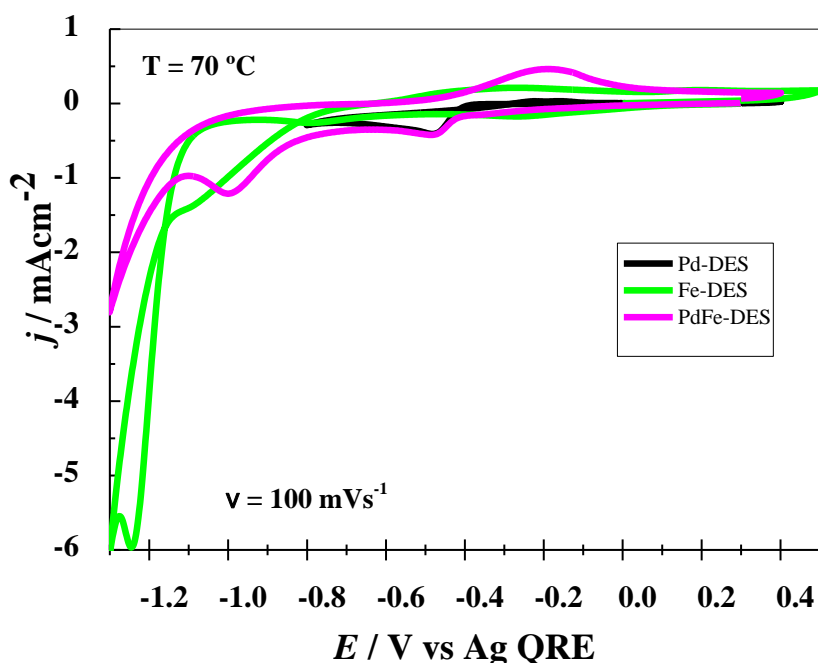


**Figura 6.13** a) Voltamperogramas cíclicos experimentales obtenidos a partir de la resta de las densidades de corriente de PdFe y blanco, evaluados a diferentes velocidades de barrido indicados en la Figura y a 343 K, iniciando en 0.3 V hacia el barrido de potencial negativo en invirtiendo el barrido de potencial en -1.3 V.

**Tabla 6.2** Intervalos de potencial de los picos de oxidación, reducción y coeficiente de difusión obtenido por la ecuación 1, para los sistemas Pd, Fe y PdFe en DES.

Metal	Intervalo de potencial en el pico de oxidación	Intervalo de potencial en el pico de reducción	D cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Pd <sup>2+</sup>	-0.05 a -0.3 V	-0.4 a -0.75 V	8.36 X10 <sup>-8</sup>
Fe <sup>2+</sup>	0 a -0.60 V	-1.10 a -1.25 V	1.16 X10 <sup>-7</sup>
PdFe	0.10 a -0.60 V	Pico I (Pd): -0.4 a -0.6 Pico II (Fe): -0.8 a -1.10 V	6.14 X10 <sup>-8</sup> 4.65 X10 <sup>-7</sup>

De acuerdo con los resultados obtenidos en los sistemas individuales de Fe y Pd, el sistema bimetalico PdFe presenta intervalos de potencial cercanos a los metales por individual, lo que sugiere que el pico I corresponde a la reducción del Pd mientras que el pico estaría asociado a la reducción del Fe, sin embargo en comparación con los resultados de Pd y Fe disueltos en DES, se puede apreciar que Pd y Fe aleados favorecen el proceso de la reducción, pues estos picos se dan a potenciales menos negativos en comparación con el monometálico, es decir el pico II en el sistema PdFe está 250 mV desplazado con respecto a Fe-DES como se muestra en la Figura 6.14.

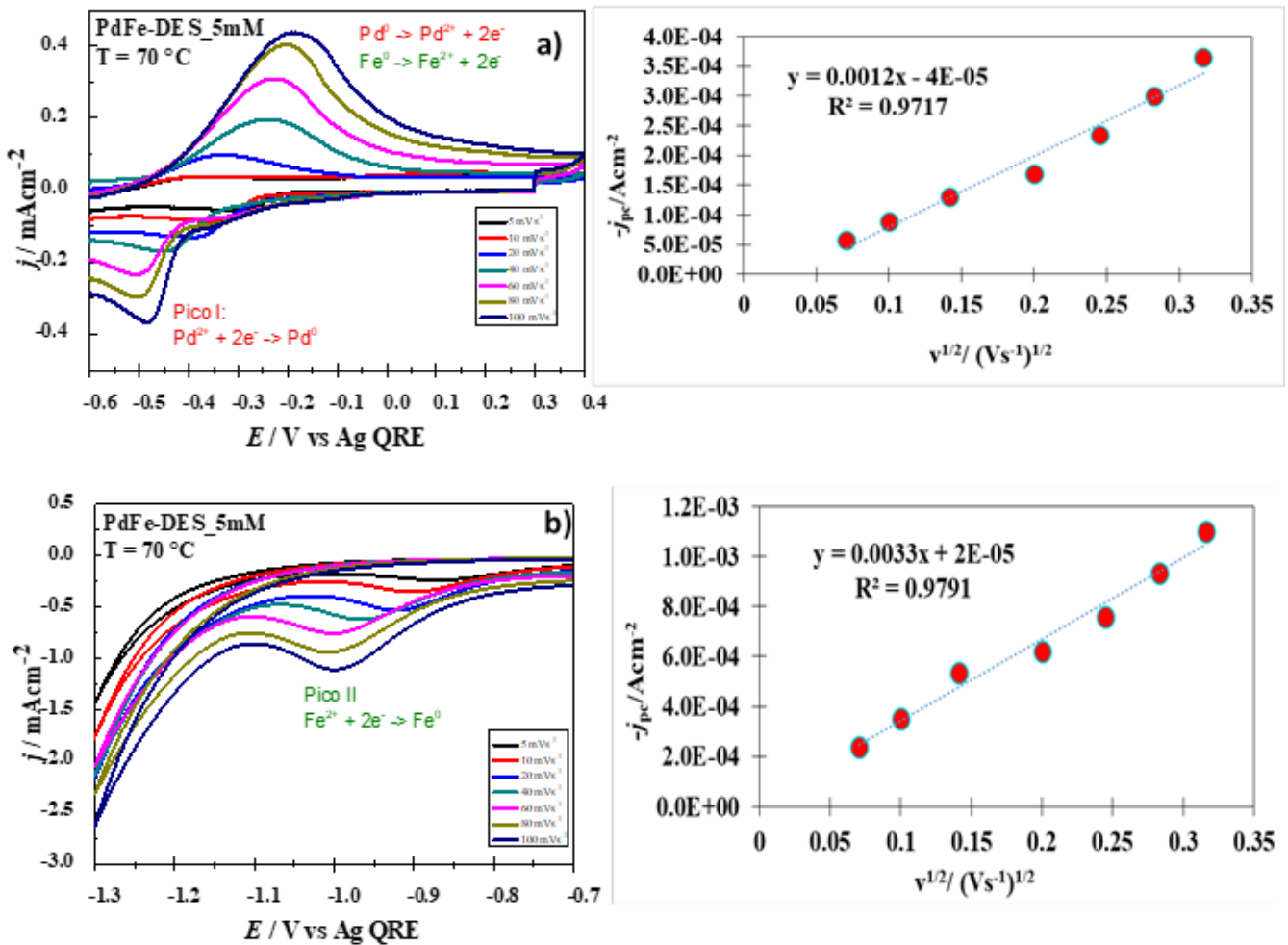


**Figura 6.14** Comparativo de los voltamperogramas cíclicos experimentales obtenidos de los sistemas Pd-DES a 5 mM, Fe-DES a 50 mM y PdFe-DES a 5 mM con una velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$  a 343 K, iniciando en 0.3 V hacia el barrido de potencial negativo.

Se determinó el coeficiente de difusión con la ecuación de Berzains Delahay de cada uno de los picos del sistema PdFe-DES; la Figura 6.15a muestra el pico I (Pd) y para gráfica de  $j_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  obteniendo un valor de  $R^2$  de 0.9717 y una pendiente de 0.0012, por lo que se calcula un coeficiente de difusión de  $6.14 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .

Por otro lado, la Figura 6.15b muestra el pico II (Fe) y la gráfica de  $j_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  que en este caso el valor de  $R^2$  es de 0.9791 y la pendiente de 0.0033, obteniendo un coeficiente de difusión de  $4.65 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . En ambos casos el valor de  $R^2$  es cercano a 1 lo que indica que el proceso está controlado por difusión como se había determinado en las VCs experimentales de los sistemas monometálicos de Pd(II) y Fe(II).

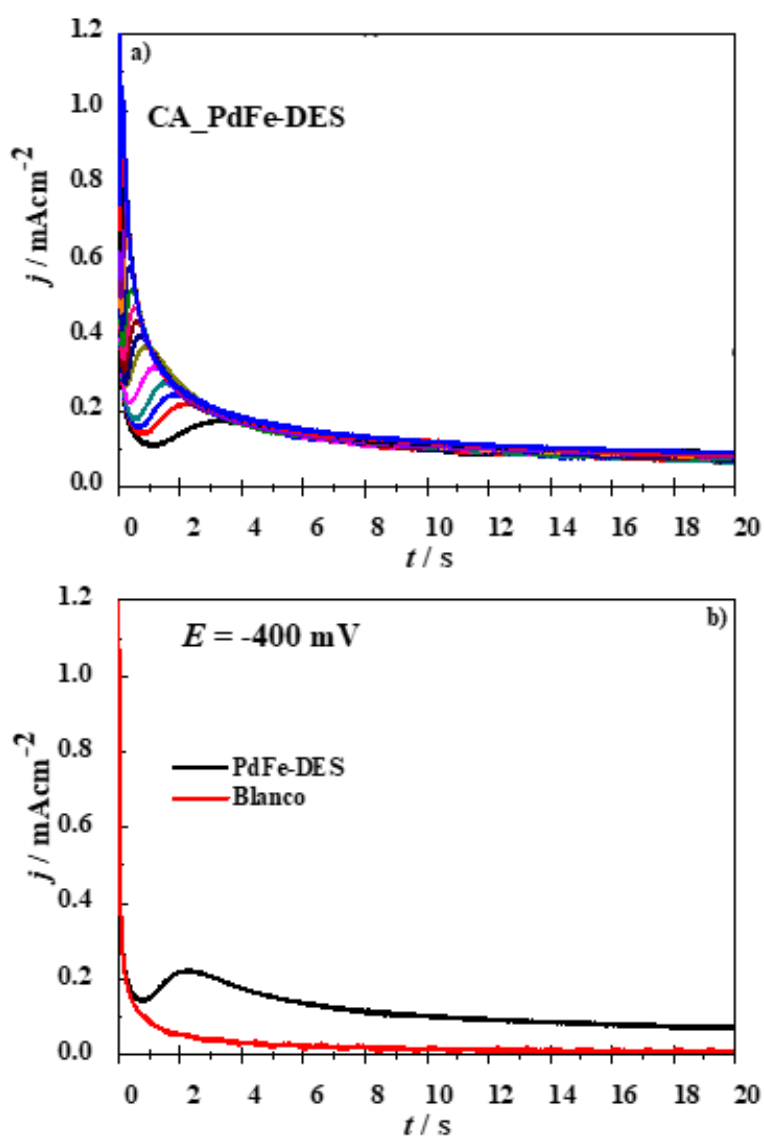
Hasta el momento la literatura no ha reportado coeficientes de difusión para un sistema PdFe. Pero acorde con los coeficientes de difusión obtenidos y mostrados en la Tabla 6.2, se puede observar que Pd y el Pico I de PdFe, así como Fe y el pico II de PdFe son del mismo orden de magnitud de  $\times 10^{-8}$  y  $\times 10^{-7}$  respectivamente, y en términos del valor numérico son cercanos uno con respecto al otro.



**Figura 6.15** VCs experimentales del sistema PdFe-DES para: a) pico I y b) pico II y su respectiva variación de la densidad de corriente máxima de pico catódica,  $j_{pc}$ , en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $j_{pc}$  vs  $v^{1/2}$ , puntos azules) y la línea roja corresponde al ajuste lineal de los datos experimentales obtenidos.

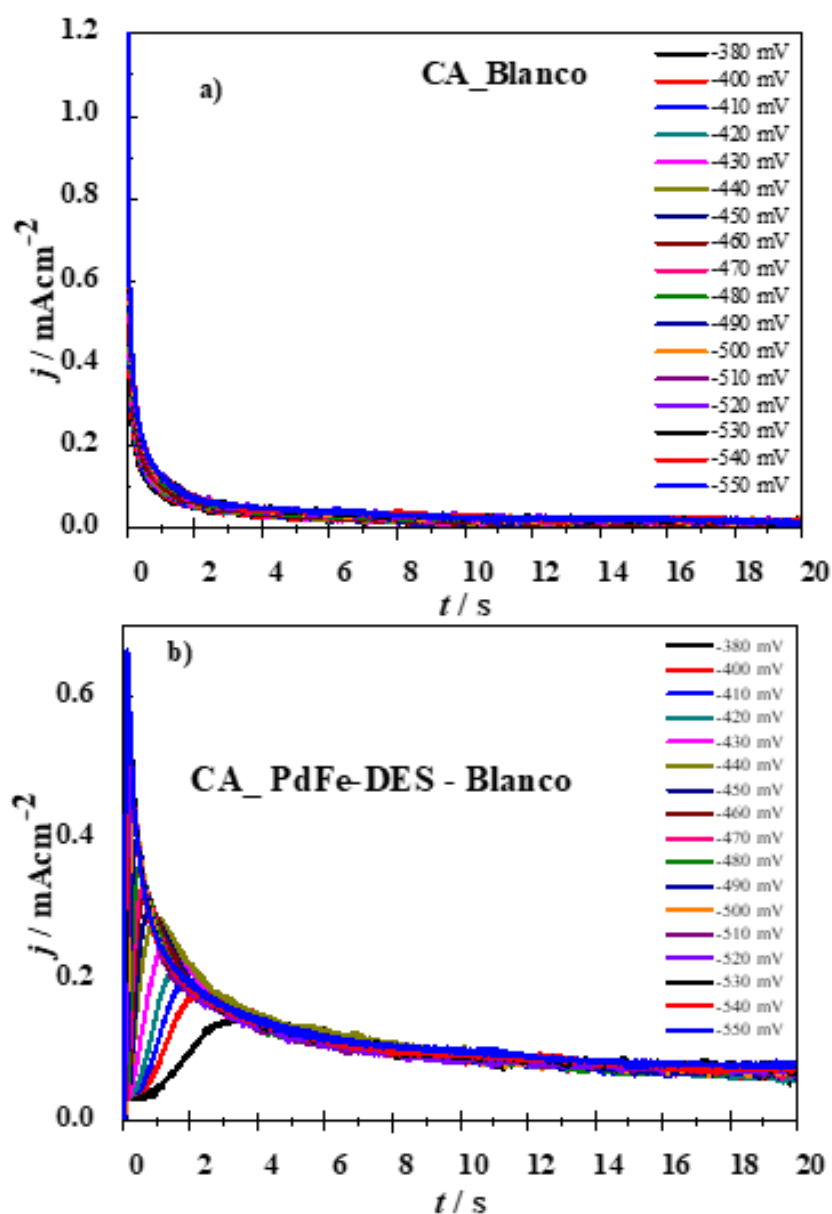
### 6.3.5 Estudio potencioestático de los electrodepósitos de PdFe

El análisis potencioestático para el sistema PdFe-DES se realizó a partir de las VCs obtenidas en la Figura 6.16, donde se observan dos picos de reducción, uno asociado a Pd(II) y el otro a Fe(II). Por lo tanto, el intervalo de potencial del estudio potenciodinámico comprende de -400 a -1125 mV, la Figura 6.16a muestra la familia de transitorios potencioestáticos asociados al primer pico donde se favorece la reducción de los iones disueltos de Pd(II) se observa que desde -380 mV empieza a nuclear el metal hasta llegar a -550 mV potencial donde se deja de ver el pico de la nucleación de Pd. Por otro lado, la Figura 6.16b muestra como ejemplo los transitorios de los sistemas PdFe-DES y blanco al potencial aplicado de -400 mV, se puede observar que la caída de corriente tan grande es debida al medio (DES).



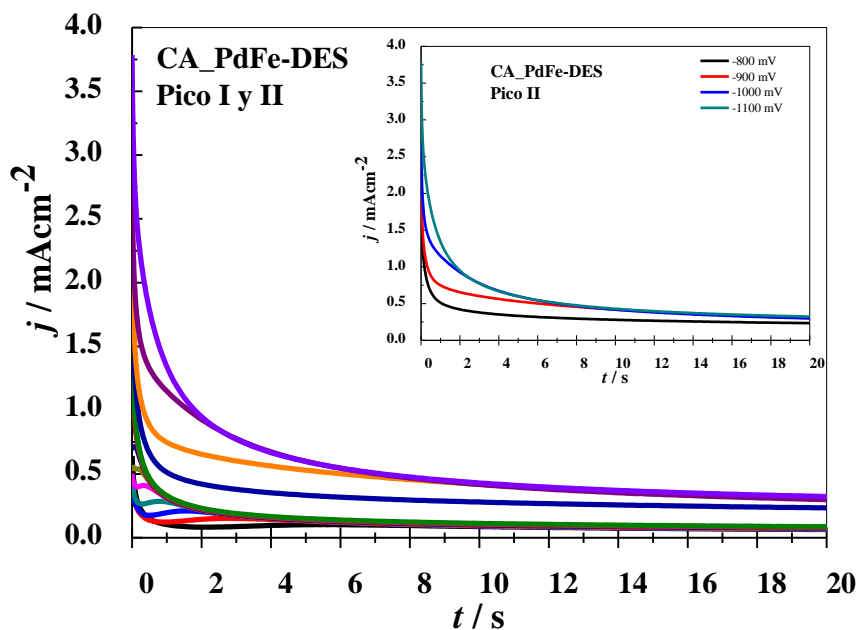
**Figura 6.16** a) Familia de transitorios potencioestáticos de densidad de corriente del sistema GCE-PdFe disuelto en *relina* a 343 K, desde -380 a -550 mV por 20 segundos. b) Transitorio potencioestático de densidad de corriente del sistema GCE-PdFe-DES y Blanco a -400 mV disuelto en el DES.

Adicionalmente se hicieron los blancos en el mismo intervalo de potencial como se muestra en la Figura 6.17a para obtener la respuesta de nucleación y crecimiento de PdFe libre de DES. Mientras que, la Figura 6.17b muestra la familia de los transitorios experimentales restando la contribución del DES es decir, en ausencia del medio, se observa que a medida que el potencial de electrodeposición aumenta, la corriente incrementa hasta  $0.67 \text{ mAcm}^{-2}$  en el potencial de  $-550 \text{ mV}$ , a partir de  $-380$  a  $-550 \text{ mV}$  la corriente de los transitorios aumenta a medida que potencial se vuelve más negativo ya que está asociado a la nucleación y crecimiento del metal para potenciales mayores a  $-550 \text{ mV}$  ya no se observa el pico característico de la nucleación debido a la presencia de un electrodeposito masivo.



**Figura 6.17** a) Familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente registrados en el sistema GCE-Reline desde  $-380$  a  $-550 \text{ mV}$  por 20 segundos. b) Resta de transitorios potenciostáticos del sistema PdFe-DES y Blanco.

Los transitorios potenciostáticos de la Figura 6.17 corresponden al intervalo de potencial del pico I del sistema PdFe-DES. Por otro lado se realizaron transitorios en el intervalo de potencial del segundo pico y se observó una respuesta nula como se ve en la Figura 6.18, es decir no hubo transitorios asociados a la nucleación del Fe a pesar de evaluarse en los potenciales donde ocurre la nucleación y crecimiento del monometal de Fe, esto puede ocurrir debido a la baja concentración del metal empleada en la disolución bimetálica ya que se empleó una menor concentración que en la del monometal, siendo 50 mM para la electrodeposición de Fe y 5 mM para la electrodeposición de PdFe-DES.

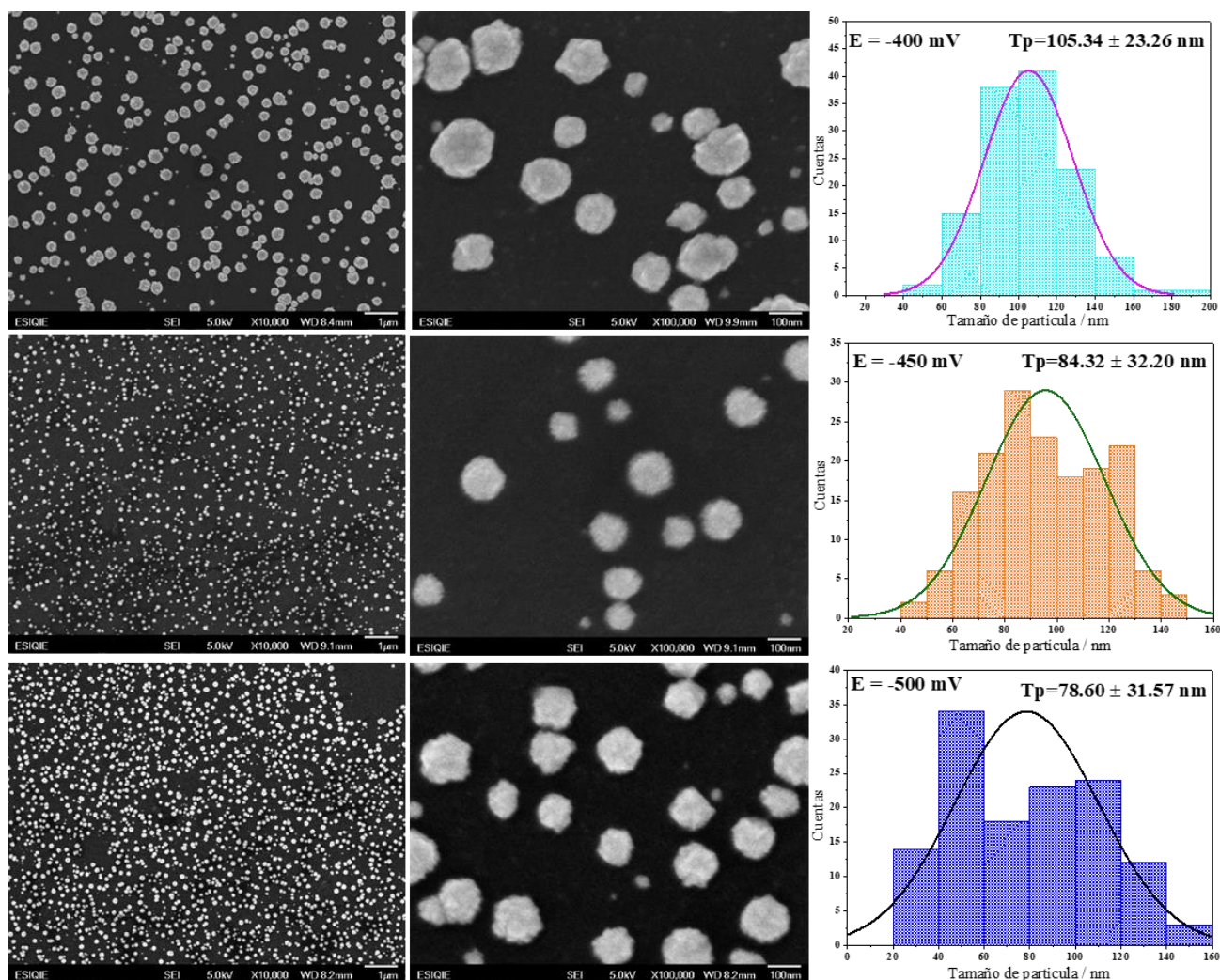


**Figura 6.18** Transitorios potenciostáticos experimentales del sistema PdFe-DES a diferentes potenciales asociados al intervalo de potencial del pico II observado en la VC y evaluado en el sistema GCE/5 mM PdCl<sub>2</sub> + 5 mM FeCl<sub>2</sub> disuelto en el DES.

### 6.3.6 Caracterización por SEM de los electrodepósitos de PdFe a partir del relíne

Para conocer la morfología y tamaño de partícula de las NPs de PdFe electrodepositadas a partir del DES sobre la superficie de carbono vítreo, se realizaron electrodepósitos por 15 min a los potenciales de -400, -450 y -500 mV sobre la superficie de carbono vítreo con la finalidad de conocer la morfología en función del potencial aplicado. Los electrodos modificados fueron caracterizados por SEM, la Figura 6.19 muestra micrografías SEM a 5,000X y 30,000X aumentos donde se aprecia claramente la formación de las NPs de manera homogénea sobre el sustrato, de igual manera se observa que a -400 mV las NPs muestran un tamaño más grande ( $81 \pm 15$ ) nm y a medida que el potencial aumenta a el tamaño se ve disminuido hasta ( $65 \pm 12$ ) nm para el potencial de -550 mV. En general, se observa que la superficie del carbono vítreo muestra una

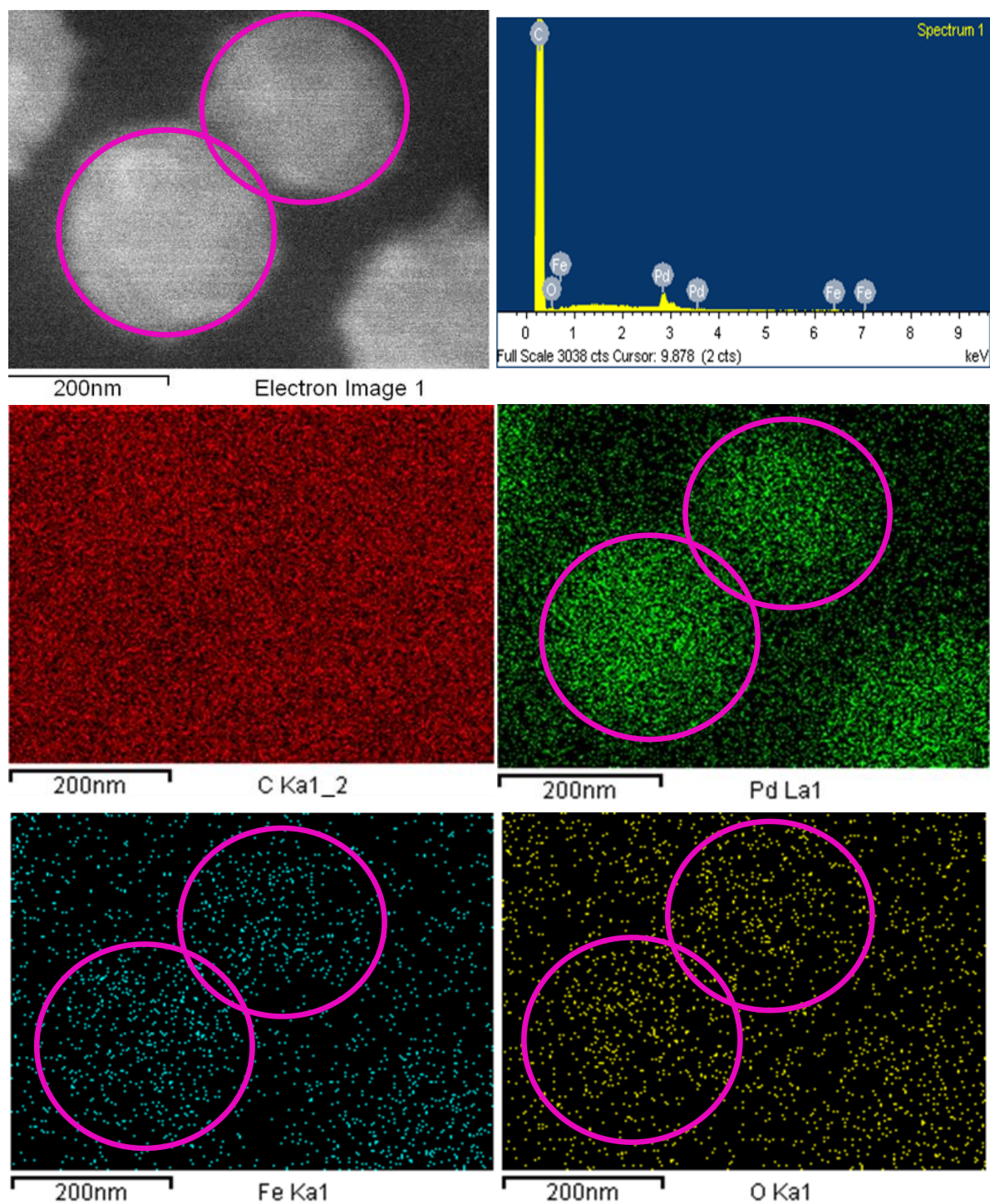
distribución uniforme de NPs de PdFe y a medida que el potencial aumenta la distribución de las NPs cambia; generando menos huecos del sustrato sin presencia de metal.



**Figura 6.19** Micrografías SEM a 5,000X y 30,000X aumentos de los electrodepositos de PdFe sobre la superficie de carbono vítreo a los diferentes potenciales impuestos durante 15 min e histogramas de la distribución de NPs electrodepositadas a los diferentes potenciales.

Además, el análisis EDX confirmó la presencia de ambos elementos Pd y Fe aunque con mayor intensidad Pd, este resultado se esperaba, pues de acuerdo con lo observado en la Figura 6.13, el primer pico de reducción que aparece está asociado al Pd(II). Además se hizo un mapeo al sistema PdFe a -400 mV con la finalidad de conocer la distribución de los elementos sobre el sustrato como se muestra en la Figura 6.19, en la electrodeposición de PdFe los elementos de Pd, Fe y O aparecen en el mapeo, donde se observa que el elemento que mayor presencia y cantidad exhibió fue Pd mientras que la cantidad de Fe electrodepositada en la superficie del carbono vítreo es menor a la de Pd, por lo que se confirma que al potencial de -400 mV se favorece la electrodeposición

de Pd y muy poco Fe. Finalmente, el oxígeno presente en el electrodepósito muestra aparentemente la misma proporción de Fe lo que confirma que el Fe se encuentra en diferentes fases como forma metálica y en su forma de óxido, además de óxidos de Pd generados en la superficie del electrodepósito debido a la exposición del ambiente al preparar las muestras.



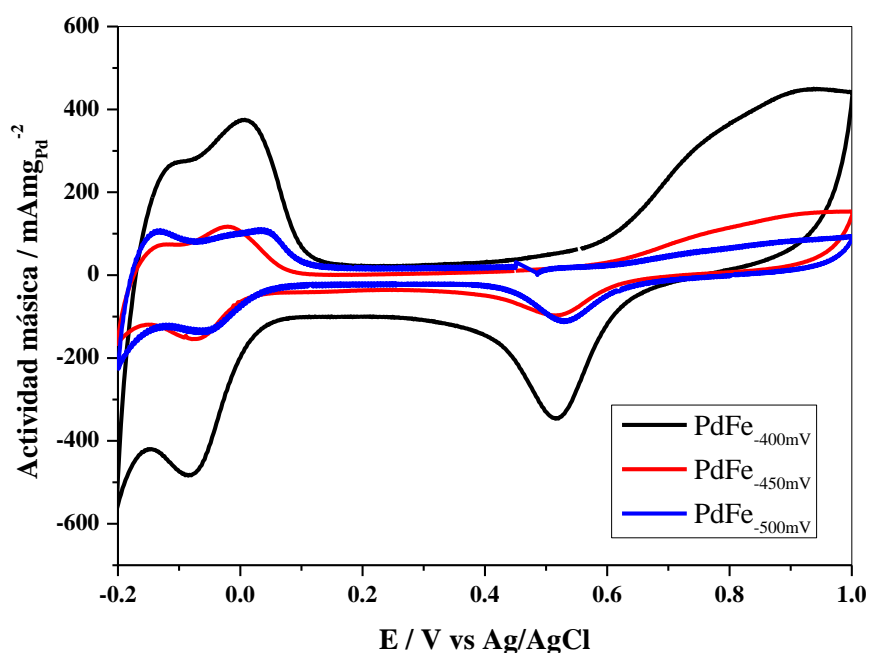
**Figura 6.20** Distribución de los elementos Pd y Fe en el electrodepósito de PdFe a -400 mV por 15 min a 200,000X.

## 6.3.7 Oxidación electroquímica de ácido fórmico

### 6.3.7.1 Respuesta electroquímica de las NPs de PdFe electrodepositadas evaluadas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

La actividad electroquímica de los electrocatalizadores de PdFe a los diferentes potenciales de electrodeposito fue estudiada con VC y CA, utilizando un intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V y una velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup> empleando los electrolitos 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 2.0 M HCOOH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los electrocatalizadores de PdFe fueron nombrados “PdFe<sub>Eaplicado</sub>” donde E<sub>aplicado</sub> corresponde a -400, -450 y -500 mV.

En la Figura 6.21, se muestra los voltamperogramas de los electrocatalizadores de PdFe a los diferentes potenciales, esta VC fue realizada para confirmar la respuesta típica de Pd en medio ácido (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), el barrido de la VC comienza desde el potencial de circuito abierto (OCP) aproximadamente 0.45 V hacia la dirección anódica hasta llegar a 1.0 V e invertir el sentido del barrido hacía el catódico. Todos los voltamperogramas obtenidos experimentalmente mostraron las regiones principales relacionadas con los diferentes procesos electroquímicos que ocurren en la superficie del Pd de acuerdo a lo reportado en la literatura. La Tabla 6.4 muestra los intervalos de potencial de las regiones principales de los procesos electroquímicos de los electrodepositos evaluados. Todos los resultados fueron normalizados con respecto a la masa electrodepositada de PdFe, obtenida a partir del ajuste del transitorio potencioestático correspondiente a cada potencial estudiado.



**Figura 6.21** Voltamograma cíclico típico registrado en el sistema GCE/PdFe en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup>, comenzando en el valor del OCP hacia la dirección positiva e invirtiendo el potencial en 1.0 V.

**Tabla 6.3** Intervalo de potenciales de las regiones principales en la superficie de Pd a partir de los electrodepósitos de PdFe a los diferentes potenciales de electrodepósito.

<b>Electrocatalizador</b>	<b>Sorción / Desorción de H E / V</b>	<b>Doble capa E / V</b>	<b>Formación de PdO E / V</b>	<b>Reducción de PdO E / V</b>
<b>PdFe<sub>-400</sub></b>	-0.2 a 0.15	-0.15 a 0.49	0.49 a 1.0	0.52
<b>PdFe<sub>-450</sub></b>	-0.2 a 0.15	-0.15 a 0.54	0.54 a 1.0	0.53
<b>PdFe<sub>-500</sub></b>	-0.2 a 0.15	-0.15 a 0.54	0.54 a 1.0	0.53

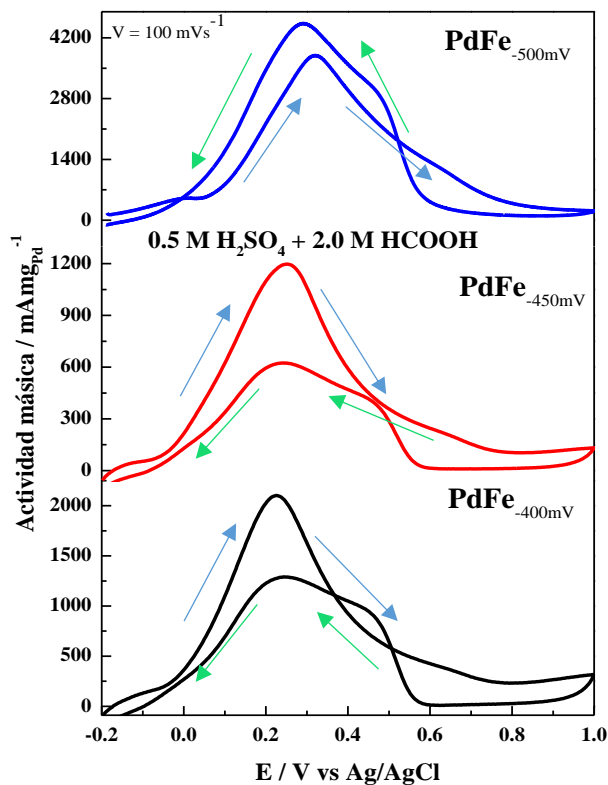
### 6.7.3.2 Respuesta electroquímica de las NPs electrodepositadas de PdFe evaluadas en la ROAF

La ROAF fue estudiada en 2.0 M HCOOH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> empleando la técnica de VC, los resultados se muestran en la Figura 6.22, la VC fue realizada en un intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V y a una velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup>. Las VCs muestran la respuesta característica del comportamiento de la ROAF. El barrido inicia en -0.2 V hacia el sentido anódico y a medida que el potencial es más positivo, la corriente aumenta hasta llegar a un máximo entre 200-300 mV, donde se alcanza la mayor velocidad de la ROAF. Una vez alcanzado el máximo, la corriente disminuye; debido a la formación de óxidos de Pd que no son activos en esta reacción. Cuando se invierte el sentido del barrido hacia el catódico, los óxidos de Pd formados en el barrido anódico se reducen y por tanto la superficie de Pd vuelve a ser activa para oxidar al ácido fórmico nuevamente.

Los resultados obtenidos mostraron que para todos los electrocatalizadores de PdFe a los diferentes potenciales de electrodepósito, permitieron oxidar al ácido fórmico (AF) a potenciales entre 200–300 mV, lo que sugiere que a mayor potencial del electrodepósito menor es el potencial que se requiere para oxidar al AF. Mientras que, en términos de actividad másica el electrocatalizador de mayor actividad másica para la ROAF en medio ácido fue PdFe<sub>-500</sub> que presenta 3788.26 mA<sub>mg</sub><sup>-1</sup><sub>Pd</sub>, seguido de Pd<sub>-400</sub> y Pd<sub>-450</sub> con 2108.76 y 1198.69 mA<sub>mg</sub><sup>-1</sup><sub>Pd</sub>, respectivamente. Sin embargo, Pd<sub>-450</sub> fue el que menor desempeño tuvo presentando una actividad másica de 1198.69 mA<sub>mg</sub><sup>-1</sup><sub>Pd</sub>. La Tabla 6.4 muestra los potenciales en que el AF fue oxidado, además de sus actividades másicas.

Por otro lado, cuando el barrido del sentido catódico resulta ser menor que el barrido anódico sugiere que los electrocatalizadores tienden a ser tolerantes al envenenamiento, tal y como lo sugiere Liu *et al.*, si la relación de la densidad de corriente del pico de ida entre la densidad de corriente del pico de regreso es cercana a 1 indica que el electrocatalizador tiende a ser tolerante al envenenamiento debido a la presencia de los iones formiatos o CO [12,13]. Con los resultados obtenidos, la relación de la actividad

másica del pico de ida entre la densidad de corriente del pico de regreso, indican que para  $\text{Pd}_{400} = 0.91$ ,  $\text{Pd}_{450} = 1.04$  y  $\text{Pd}_{500} = 1.10$ , por lo tanto, los electrocatalizadores de Pd a los diferentes potenciales de electrodeposición son tolerantes al envenenamiento. Además,  $\text{Pd}_{500}$  tiene 2 y 3 veces más actividad másica que  $\text{Pd}_{400}$  y  $\text{Pd}_{450}$ .



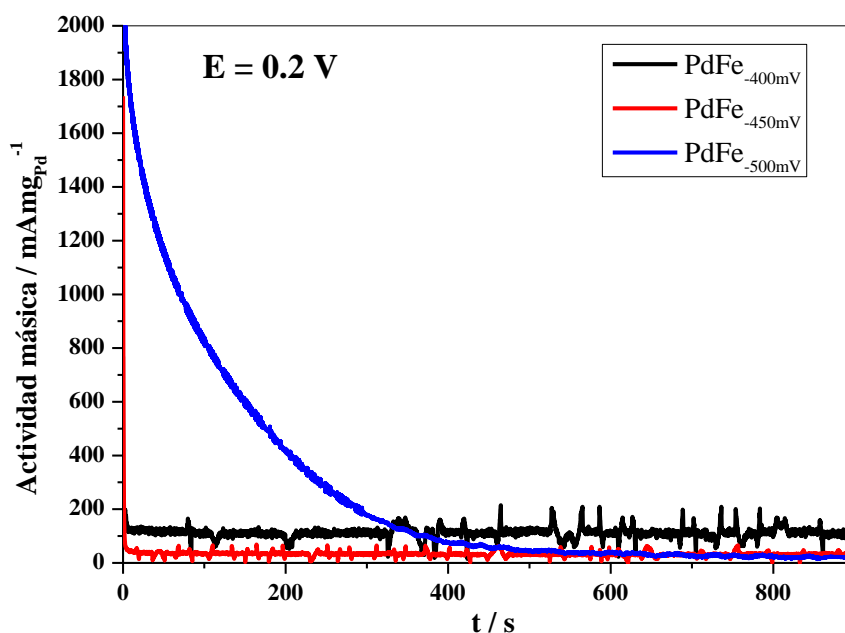
**Figura 6.22** Voltamogramas cíclicos típicos registrados en el sistema GCE/PdFe evaluado en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2.0 M  $\text{HCOOH}$  a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , comenzando en -0.2 V en la dirección anódica y cambiando el potencial en 1.0 V.

**Tabla 6.4** Potencial y actividad másica de los picos máximos de los VC experimentales mostrados en la Figura 6.22.

Electrocatalizador	E / mV Ida	$j \text{ max} /$	E / mV Regreso	$j \text{ max} /$
		$\text{mA mg}^{-1}_{\text{Pd}}$ Ida		$\text{mA mg}^{-1}_{\text{Pd}}$ Regreso
<b>Pd<sub>400</sub></b>	224.87	2108.76	245.37	1291.69
<b>Pd<sub>450</sub></b>	251.42	1198.69	241.34	625.37
<b>Pd<sub>500</sub></b>	321.34	3788.26	291.09	4537.92

### 6.7.3.3 Evaluación de la densidad de corriente anódica en estado estacionario de los electrodepositos de PdFe

La densidad de corriente en estado estacionario ( $j_{ss}$ ) para la ROAF fue evaluada con la técnica de cronoamperometría en el sistema 2.0 M HCOOH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> imponiendo los potenciales de 0.2, 0.4 y 0.6 V por un tiempo de 900 segundos. La Figura 6.23 muestra los transitorios de los electrocatalizadores sintetizados al potencial de 0.2 V, se observa para todos los electrocatalizadores que al tiempo cero la densidad de corriente parte de un máximo y a medida que el tiempo transcurre la densidad de corriente va disminuyendo hasta alcanzar el estado estacionario.



**Figura 6.23** Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente anódica en estado estacionario registrados en los electrodos de carbono vítreo modificados con NPs de PdFe electrodepositadas en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.0 M HCOOH a 0.2 V durante 900 s.

Los resultados obtenidos mostraron que a 0.2 V el electrocatalizador que presenta la mayor  $j_{ss}$  es Pd<sub>-500</sub> seguido de Pd<sub>-400</sub> los valores de  $j_{ss}$  se observan en la Tabla 6.5; sin embargo, Pd<sub>-450</sub> resulta ser el electrocatalizador con menor  $j_{ss}$  a 0.2 V, el orden decreciente en función del parámetro  $j_{ss}$  y el potencial aplicado es:

$$0.2 \text{ V: Pd}_{-500} > \text{Pd}_{-400} > \text{Pd}_{-450}.$$

$$0.4 \text{ V: Pd}_{-400} > \text{Pd}_{-450} > \text{Pd}_{-500}.$$

$$0.6 \text{ V: Pd}_{-400} > \text{Pd}_{-450} > \text{Pd}_{-500}.$$

Claramente se observa que las densidades de corriente en función del potencial de electrodeposición varían con respecto al potencial aplicado para evaluar la ROAF. Encontrando que el peor potencial de evaluación para la ROAF es 0.6 V, misma respuesta que se observa en la VC de la ROAF, que muestra que a 0.6 V la densidad de corriente es muy baja, y 0.2 V resulta ser el potencial que más favorece la ROAF.

**Tabla 6.5** Densidades de corriente en estado estacionario a los potenciales 0.2, 0.4 y 0.6 V de las NPs PdFe electrodepositadas en el GCE a partir del DES relíne, medidos en la Figura 6.23.

Electrocatalizador	0.2 V	0.4 V	0.6 V
<b>Pd<sub>400</sub></b>	104.41	110.68	102.32
<b>Pd<sub>450</sub></b>	22.97	7.02	29.99
<b>Pd<sub>500</sub></b>	116.19	5.56	2.66

Las actividades másicas de los electrodepositos de PdFe así como la densidad de corriente anódica en estado estacionario fueron comparados con resultados reportados en la literatura, la Tabla 6.6 muestra los comparativos de los electrocatalizadores y las condiciones con las que fueron sintetizados, los resultados mostraron que PdFe<sub>500</sub> mostró el mejor desempeño exhibiendo  $3788.26 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ , seguido de PdFe-NTCo<sub>x</sub> con  $3720.81 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ , estos electrocatalizadores fueron sintetizados en este proyecto de investigación con el método electroquímico y químico, respectivamente. De acuerdo con Martin *et al.* [14], sintetizaron NPs de PdFe soportado en carbón encontrando un valor de  $2400 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$  en la ROAF, a pesar de ser una actividad másica alta en comparación con los demás autores reportados en la literatura PdFe/C exhibió el mejor desempeño en la ROAF, sin embargo, este valor fue menor en comparación con el mejor electrocatalizador reportado en este trabajo. Por lo que resulta ser muy conveniente el uso de DES para la síntesis de NPs de PdFe pues favorece la ROAF exhibiendo actividades másicas altas en comparación con Pd puro sintetizado por el mismo método y los métodos reportados en la literatura.

**Tabla 6.6** Comparativos de la densidad de corriente anódica en estado estacionario y actividad másica de la corriente de pico del barrido de ida en la VC de la ROAF de los electrocatalizadores sintetizados por el método químico, electroquímico y algunos reportados en la literatura.

Electrocatalizador	Método de síntesis	Actividad másica		Ref
		( $j_{\max}$ barrido de ida en la ROAF) $\text{mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pd}}^{-1}$	$j_{\text{ss}}$ $\text{mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pd}}^{-1}$	
<b>PdFe-700/CV</b> <b>PdFe-450/CV</b> <b>PdFe-500/CV</b>	Electrodeposición de Pd usando DES	2108.76	104.41	Este trabajo
		1198.69	22.97	
		3788.26	116.19	
<b>PdFe/NFC</b> <b>PdFe/NFCox</b>	Reducción con $\text{NaBH}_4$	347.12	22.18	Este trabajo
		199.27	13.43	
<b>PdFe/NTC</b> <b>PdFe/NTCox</b>	Reducción con $\text{NaBH}_4$	573.11	34.87	Este trabajo
		3720.81	521.81	
<b>PdFe/OG</b>	Reducción con $\text{NaBH}_4$	548.68	64.85	Este trabajo
<b>PdFe/OGr(1:7)</b> <b>PdFe/OGr(1:6)</b> <b>PdFe/OGr(1:5)</b> <b>PdFe/OGr(1:4)</b> <b>PdFe/OGr(1:3)</b>	Reducción en fase acuosa	$\approx 220$		[15]
		$\approx 400$		
		$\approx 1000$	NR	
		$\approx 220$		
		$\approx 100$		
<b>PdFe/NTC</b>	Reducción química usando PDDA	1425	NR	[16]
<b>PdFe/C (1:5)</b> <b>PdFe/C (1:10)</b> <b>PdFe/C (1:15)</b>	Desplazamiento espontaneo	$\approx 5$	$\approx 1$	[17]
		$\approx 1.3$	NR	
		$\approx 1$	NR	
<b>PdFe/C</b>	Sonoquímica en etilenglicol	$\approx 2400$	NR	[14]

NR. No Reportado

---

## 6.4 Conclusiones

- ★ A partir del estudio potenciodinámico la gráfica  $j_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  exhibió que el proceso de nucleación de Fe está controlado por difusión.
- ★ El estudio potenciodinámico permitió determinar el coeficiente de difusión de Fe a partir de la ecuación de Berzins Delahay es  $1.16 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .
- ★ Los transitorios potencioestáticos experimentales mostraron que a medida que el potencial de electrodeposición aumenta, disminuye el tiempo de inducción de la nucleación del Fe.
- ★ La caracterización por SEM demostró que la morfología de las NPs de Fe no es homogénea y se favorece la formación de aglomerados.
- ★ El tamaño de partícula de los electrodepositos de Fe a los diferentes potenciales aplicados fue de 26 a 42 nm.
- ★ El tamaño de partícula disminuye a medida que el potencial de electrodeposición aumenta.
- ★ La densidad numérica de núcleos fue de  $1.68 \times 10^{10}$  núcleos  $\text{cm}^{-2}$ .
- ★ A partir del estudio potenciodinámico la gráfica  $j_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  exhibió que el proceso de nucleación de PdFe en DES está controlado por difusión.
- ★ El estudio potenciodinámico permitió determinar el coeficiente de difusión de PdFe a partir de la ecuación de Berzains Delahay obteniendo coeficientes de difusión de  $6.14 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  para el pico I de la aleación PdFe y  $4.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  para el pico II del sistema PdFe.
- ★ En el pico II no se observaron transitorios potencioestáticos asociados a la reducción de Fe, lo cual puede ser atribuido a la baja concentración de Fe en la disolución bimetálica disuelta en DES.
- ★ Las micrografías SEM mostraron que la morfología de las NPs bimetálicas son de tipo aglomerado.
- ★ El tamaño de partículas de las NPs de PdFe electrodepositadas a partir de un disolvente eutéctico profundo (ChCl:U) fue de 78 a 105 nm.
- ★ El análisis EDX confirmó que los elementos Pd, Fe, O y C se encuentran presentes en los electrodepositos.
- ★ El mapeo confirmó la formación de aglomerados conformados por Pd y Fe, pero con mayor cantidad de Pd.
- ★ El comportamiento de los electrocatalizadores sintetizados a los diferentes potenciales de electrodeposición frente a la ROAF sugiere que son tolerantes al envenenamiento.
- ★ El electrocatalizador que mayor actividad másica mostró fue Pd<sub>500</sub>, seguido Pd<sub>450</sub> y Pd<sub>400</sub>.
- ★ Pd<sub>500</sub> resultó mostrar el mejor desempeño en términos del parámetro de  $j_{ss}$  a 0.2 V con  $3788.26 \text{ mA mg}_{Pd}^{-1}$ , pero Pd<sub>400</sub> mostró el mejor desempeño a los potenciales aplicados de 0.4 y 0.6 V.

---

## Referencias

- [1] Matin MA, Jang J-H, Kwon Y-U. PdM nanoparticles (M= Ni, Co, Fe, Mn) with high activity and stability in formic acid oxidation synthesized by sonochemical reactions. *J Power Sources* 2014;262:356-63.
- [2] Yu B, Wen W, Li W, Yang Y, Hou D, Liu C. 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*. 2016;196:223-30.
- [3] Liao M, Hu Q, Zheng J, Li Y, Zhou H, Zhong C-J, et al. Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta*. 2013;111:504-9.
- [4] Feng A, Bai J, Shao W, Hong W, Tian Z-q, Xiao Z. Surfactant-free Pd-Fe nanoparticles supported on reduced graphene oxide as nanocatalyst for formic acid oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42:15196-202.
- [5] Liao M, Hu Q, Zheng J, Li Y, Zhou H, Zhong C-J, et al. Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta*. 2013;111:504-9.
- [6] Hammond OS, Bowron DT, Edler KJ. Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomistic modelling. *Green Chemistry*. 2016;18:2736-44.
- [7] Mjalli FS, Ahmed OU. Physical properties and intermolecular interaction of eutectic solvents binary mixtures: reline and ethaline. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2016;11:549-57.
- [8] Le Manh T, Arce-Estrada E, Romero-Romo M, Mejía-Caballero I, Aldana-González J, Palomar-Pardavé M. On wetting angles and nucleation energies during the electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon from a deep eutectic solvent. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017;164:D694.
- [9] Le Manh T, Arce-Estrada E, Mejía-Caballero I, Rodríguez-Clemente E, Sánchez W, Aldana-González J, et al. Iron electrodeposition from Fe (II) ions dissolved in a choline chloride: urea eutectic mixture. *Journal of The Electrochemical Society*. 2018;165:D808.
- [10] Palomar-Pardavé M, Scharifker B, Arce E, Romero-Romo M. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition. *Electrochimica Acta*. 2005;50:4736-45.
- [11] Volmer M. *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopf, Dresden and Leipzig (1939), Edwards Bros. Ann Arbor, Mich. 1945.
- [12] Agudelo SC, Chica EL, Carrascal E. El hidrógeno, una solución energética. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. 2002:142-8.
- [13] García Fierro JL, Peña Jiménez MA, Martínez Huerta M, Tsiouvaras N, Rojas Muñoz S, García Rodríguez S, et al. Avances en las celdas de combustible de intercambio protónico (PEM): alimentación con etanol. 2007.
- [14] Matin MA, Jang J-H, Kwon Y-U. PdM nanoparticles (M= Ni, Co, Fe, Mn) with high activity and stability in formic acid oxidation synthesized by sonochemical reactions. *Journal of Power Sources*. 2014;262:356-63.
- [15] Feng A, Bai J, Shao W, Hong W, Tian Z-q, Xiao Z. Surfactant-free Pd-Fe nanoparticles supported on reduced graphene oxide as nanocatalyst for formic acid oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42:15196-202.
- [16] Ji Y, Zhao R, Zhang G, Chen Y, Tang Y, Lu T. Room-temperature synthesis and electrocatalysis of carbon nanotubes supported palladium-iron alloy nanoparticles. *Electrochimica Acta*. 2013;111:898-902.
- [17] Liao M, Hu Q, Zheng J, Li Y, Zhou H, Zhong C-J, et al. Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta*. 2013;111:504-9.

---

---

## CAPÍTULO 7

# DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS CORAZÓN-ENVOLVENTE DE Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> SOBRE CARBONO VÍTREO A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO (RELIN) Y SU USO COMO ELECTROCATALIZADOR PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE METANOL

### 7.1 Resumen

Nanopartículas tipo corazón-envolvente de Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> se electrodepositaron potencioestáticamente sobre un electrodo de carbono vítreo, GCE, a partir de iones Pd(II) disueltos en el disolvente eutéctico profundo (reline). El electrodo modificado con GCE/Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> muestra una alta actividad catalítica hacia la reacción de oxidación electroquímica del metanol (MOR) en solución alcalina, revelando una actividad de másica de  $(2371 \pm 452) \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$  en el potencial pico (para VC registrados a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ), muy superior a los reportados hasta ahora para otras nanopartículas, como por ejemplo: Pd, Cu<sub>1</sub>Pd<sub>2</sub>, Pd<sub>4</sub>Ag<sub>1</sub>, PdFe, PtPdPt, Pt o Pt<sub>2</sub>Ru<sub>1</sub>, que fueron sintetizadas mediante métodos técnicamente elaborados, lentos, o los electrodepositados a partir de medios acuosos. En particular, la densidad de corriente en estado estacionario en términos de su actividad másica reportada para las PdNPs electrodepositadas de medios acuosos respecto de la MOR, presentó valores de alrededor  $3 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$  mientras que los formados a partir del DES (este trabajo) alcanzaron valores alrededor de  $42 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ . Además, se muestra que las nanopartículas de Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> presentan excelentes tolerancias de envenenamiento, de 2 a 8, dependiendo de la velocidad de barrido del potencial aplicado que permanece prácticamente constante después de 200 ciclos voltamperométricos.

### 7.2 Introducción

Debido a que el metanol líquido posee alta densidad energética y sólo requiere de manipulación fácil, como un combustible, las CsC que funcionan a base de metanol directo (DMFC) son uno de los dispositivos de conversión de energía más prometedores para desarrollar energía limpia y sostenible [1]. Como parte de la MOR, el proceso faradaico que ocurre en el ánodo del DMFC, puede llevarse a cabo en medios ácidos o básicos; sin embargo, la cinética de las reacciones de oxidación del alcohol y reducción

---

de oxígeno en las CsC alcalinas directas de alcohol (ADAFc), abre la posibilidad de utilizar electrocatalizadores metálicos menos costosos, como plata, níquel y paladio, que hacen de las ADAFC una tecnología potencialmente de bajo coste en comparación con la tecnología de celda de combustible de alcohol directo ácido, que emplea electrocatalizadores de Pt [2]. Para mejorar el rendimiento de la DMFC se han aplicado varios tipos de nanopartículas como materiales catalíticos de ánodo hacia el MOR en medios alcalinos, por ejemplo: A base de Pt: PtRuIn/C [3], electrocatalizadores libres de metales nobles: Ni(OH)<sub>2</sub>/GC [4, 5] y, en particular, los basados en Pd que han mostrado una mayor tolerancia al envenenamiento durante la MOR en medios alcalinos que los electrocatalizadores basados en Pt: Cu<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C [6], Pd<sub>x</sub>Ag<sub>y</sub>/C [7], PdFe/MWCNT [8], PtPdPt/GCE [9], PdCu/VC [10], Pd<sub>y</sub>Cu<sub>x</sub>/rGO [11], Pd-GO/CC [12], PdCu/GCE [13] y PdCuCo/rGO [14]. La modificación de las superficies de los electrodos con estas nanopartículas implica, en general [4-8, 10-14], dos etapas, a saber: la síntesis de las nanopartículas y su soporte sobre el electrodo. En esta metodología, la síntesis generalmente se lleva a cabo por reducción química del precursor metálico utilizando agentes reductores (es decir, ácido ascórbico [7,11,13] o borohidruro de sodio [14]) y estabilizadores (por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio [14], hidrato de hidrazina [11]) y otras moléculas como ácido oleico, oleilamina, etilenglicol [6,10], PVPK30 [6,13], etanodiol [14] y una serie de operaciones como sonicación [6,7,11,14], calentamiento [6,10,11,13], evaporación [10,14], agitación constante [7,11,13], filtración, centrifugación [6,10,13], lavado [6,7,10,11,13,14] y secado [7,11,13,14] en hornos de vacío y desecadores, y calcinación [6] son comúnmente necesarios. Sin embargo, cuando se utiliza la técnica de electrodeposición [9, 12], los electrodos se pueden modificar en una sola etapa. Al respecto, Wang *et al.* [9], investigaron la electrodeposición potenciodinámica de nanopartículas de Pt, PtPd y PtPdPt usando un GCE a partir de una solución acuosa y sus usos para la MOR en solución alcalina; las partículas obtenidas mostraron la siguiente actividad másica hacia MOR: 388, 568 y 706 mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>, respectivamente. Recientemente, se ha demostrado [15] que las nanopartículas de paladioPd, PdNPs, electrodepositadas a partir de una mezcla de cloruro de colina: etilenglicol (*etaline*) mostraban un desempeño sobresaliente en la ROAF. En este trabajo, se aborda, por primera vez, la electrodeposición de nanopartículas Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> en un GCE, a partir del disolvente eutéctico profundo cloruro de colina:urea (*reline*) [16], y su aplicación como electrocatalizador de la MOR en medios alcalinos

---

## 7.3 Metodología experimental

### 7.3.1 Preparación del reline y solución de Pd(II)

El disolvente eutéctico profundo *reline*, DES, se preparó mezclando cloruro de colina y urea en una proporción molar de 1:2 a 362 K siguiendo los detalles experimentales descritos en [17]. La sal de PdCl<sub>2</sub> previamente seca se disolvió en el DES con agitación durante 12 horas, convirtiéndose así en: la solución electrolítica y el DES sin iones Pd, en el blanco. Todos los reactivos eran de calidad analítica de Sigma-Aldrich. El contenido de agua del DES se determinó mediante valoración coulombimétrica de Karl Fischer usando un Coulómetro Titrino modelo 756 de Metrohm® dando menos del 0,15%.

### 7.3.2 Estudio Electroquímico

#### 7.3.2.1 Electrodeposición de nanopartículas corazón-envolvente

##### Pd@Pd(OH)<sub>2</sub>

Se utilizó una celda de vidrio electroquímica de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue un disco de carbono vítreo, GCE, con un área expuesta de 0.1963 cm<sup>2</sup>, el contraelectrodo fue un alambre de Pt y se utilizó un alambre de plata como electrodo de quasi referencia (Ag QRE). La nucleación y el crecimiento de Pd a partir de DES, sobre un GCE, se llevó a cabo mediante transitorios de densidad de corriente potenciostática (CT) en *reline* que contenía 5 mM PdCl<sub>2</sub>. La temperatura de la celda se fijó a 343 K con la ayuda de un circulador Lauda RMS con enfriador de baño de agua refrigerante RM6, de -15 a 100 °C; con estabilidad de temperatura de ± 0.02 °C. El GCE se pulió previamente con un spray de diamante de tamaño 0.25 μm, se sonicó en metanol durante 30 minutos y finalmente se enjuagó con acetona para eliminar las partículas residuales y mejorar la adherencia superficial del metal electrodepositado.

#### 7.3.2.2 Oxidación electroquímica de metanol

Para este estudio también se usó una celda de vidrio electroquímica de tres electrodos, pero el electrodo de trabajo fue el GCE modificado con PdNPs electrodepositado potenciostáticamente a diferentes sobrepotenciales, el contraelectrodo fue un alambre de Pt, y como referencia se usó un electrodo de Ag/AgCl, KCl 3M. La MOR se estudió mediante voltamperometría cíclica (CV) y los CT se registraron en una solución acuosa, resistividad de 18.2 MΩ cm, que contenía 0.1 M KOH y 1.0 M CH<sub>3</sub>OH a 298 K. Se utilizó KOH (90%) y CH<sub>3</sub>OH (99,9%) de Sigma Aldrich.

---

---

Las pruebas de CV y CA se realizaron en un potenciostato-galvanostato AutoLab PGSTAT30 acoplado a un PC con el software NOVA 2.1 para la adquisición de datos y control experimental.

### 7.3.3 Análisis SEM

La morfología del Pd electrodepositado desde el GCE de DES se obtuvo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un instrumento SEM FEI de doble haz modelo Nova-2000 Nanolab con electrones secundarios.

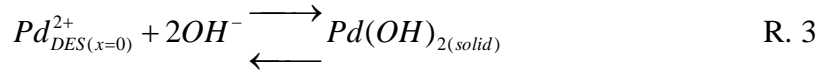
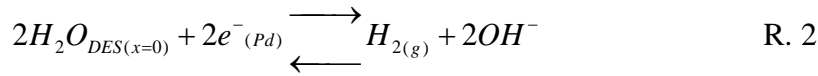
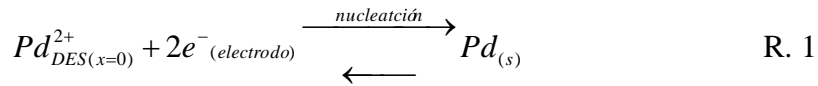
### 7.3.4 Análisis XPS

La composición del electrodeposición se determinó mediante mediciones de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), realizadas en un equipo Escalab 250 Thermo Scientific (presión base  $\sim 2 \times 10^{-9}$  mbar) con un filamento de Al que emite rayos X a 1486.6 keV. Los experimentos de XPS se llevaron a cabo antes y después de la pulverización catódica (tiempo de ataque de 20 s con Ar).

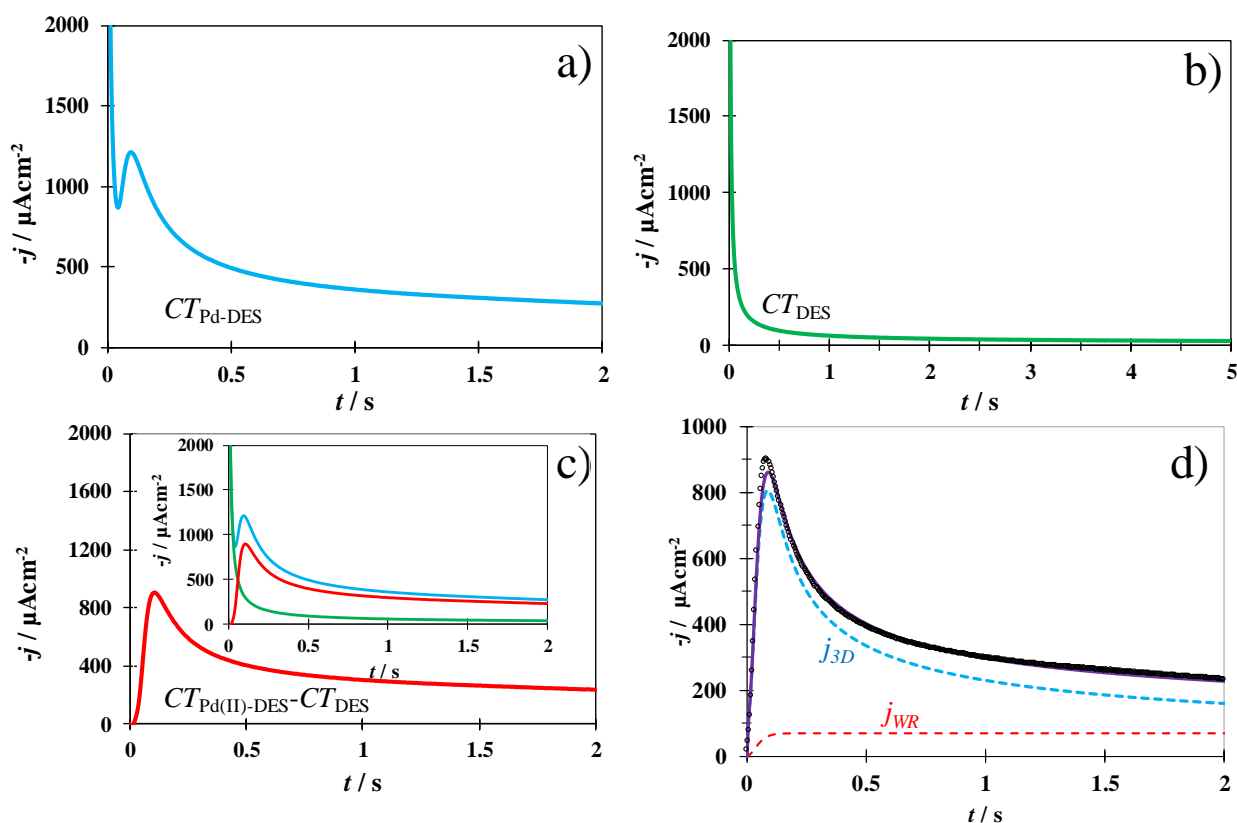
## 7.4 Resultados y discusión

### 7.4.1 Electrodeposición potenciostática de PdNPs en GCE

La superficie de GCE se modificó con PdNPs utilizando la técnica potenciostática. La Figura 7.1a muestra un transitorio típico de densidad de corriente potenciostática registrado durante la electrodeposición de Pd,  $CT_{Pd-DES}$ , a partir del *reline* que conteniendo iones Pd(II), y la Figura 7.1b el transitorio correspondiente registrado en *reline* sin iones Pd (blanco). Para analizar la respuesta debida únicamente al Pd, la respuesta del blanco,  $CT_{DES}$ , se restó del transitorio registrado en presencia de iones Pd ( $CT_{Pd-DES}$ ). El gráfico  $j-t$  resultante ( $CT_{Pd-DES} - CT_{DES}$ ) se muestra en la Figura 7.1c, (el recuadro muestra un ejemplo de este procedimiento). Este gráfico  $j-t$  fue analizado por el modelo teórico descrito por Aldana-González *et al.* [17]. El modelo involucra, en estos casos, las contribuciones individuales a la corriente total debido a la nucleación 3D múltiple y el crecimiento controlado por transferencia de masa de PdNPs,  $j_{3D}(t)$ , ver reacción R.1, y la reducción de agua residual, ver reacción R.2, en las superficies de crecimiento de las PdNPs,  $j_{WR}(t)$ . Adicional, una vía alternativa para la formación de Pd(OH)<sub>2</sub> involucrando solo reacciones superficiales es mediante la sorción de hidrógeno en Pd, ( $Pd + H_2O + e^- \rightarrow Pd-H + OH^-$ ), seguido de la reacción de hidrógeno sorbido y el Pd con agua, con formación de Pd(OH)<sub>2</sub>, directamente en la superficie, con desprendimiento de hidrógeno ( $Pd + 2H + H_2O \rightarrow Pd(OH)_2 + H_2$ ).



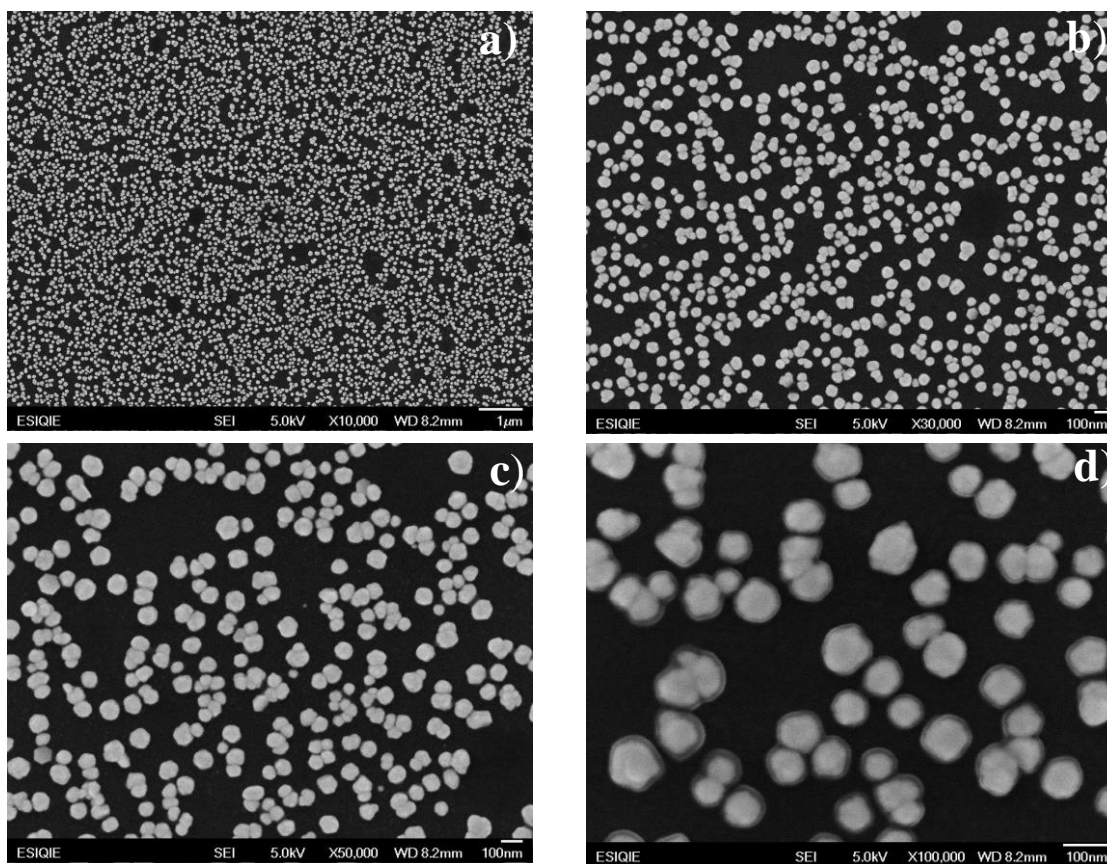
En la Figura 7.1d, se puede observar que el transitorio de densidad de corriente teórica se ajusta bastante bien a los datos experimentales. Una característica importante del modelo utilizado para el análisis de las gráficas  $j-t$ , en el presente sistema, es que permite la deconvolución de la corriente total en sus contribuciones individuales, a saber:  $j_{3D}$  y  $j_{WR}$ , como puede verse en la Figura 7.1d. A partir de la integración de las gráficas  $j-t$  de cada uno de estos aportes, fue posible estimar la cantidad de carga de cada proceso depende del tiempo de electrodeposición y del potencial aplicado. El conocimiento de la carga de electrodeposición de PdNPs permite determinar la actividad másica del electrodo modificado hacia la MOR, como se describe a continuación, la cual es un parámetro útil para comparar la eficiencia de un electrocatalizador hacia una reacción específica. Se pueden encontrar más detalles sobre el mecanismo y la cinética de la electrodeposición de PdNPs en este sistema en otro sitio [19]. En este trabajo, se muestra que la reacción R2 es un proceso cinéticamente controlado, ver sección 3.1.2 en la Ref. [19]. Además, siendo la concentración de agua aproximadamente 20 veces mayor que la concentración de Pd(II), es bastante seguro asumir que el control cinético está garantizado y no se debe esperar una limitación de transferencia de masa de la reacción de reducción de agua que produce iones hidróxido.



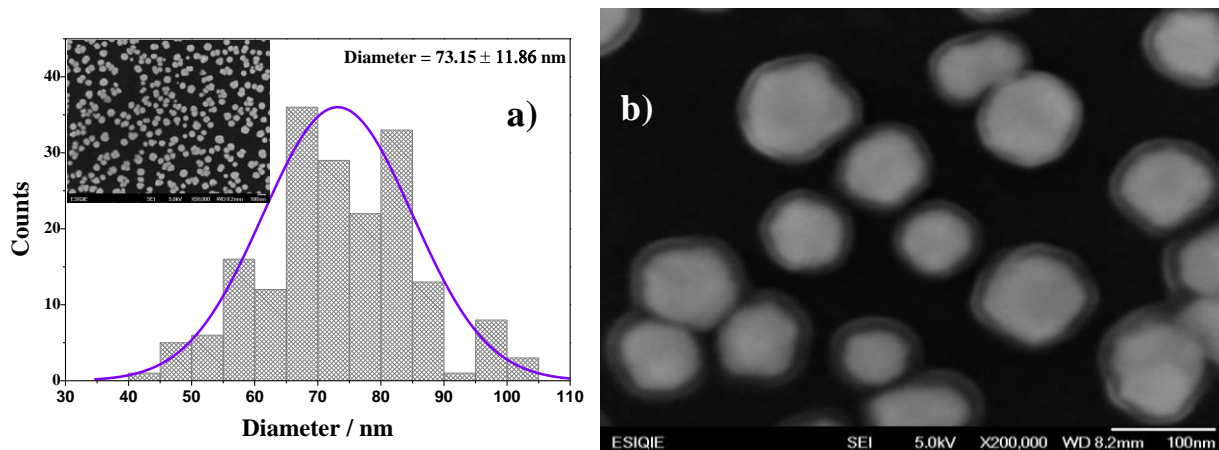
**Figura 7.1.** (a) Transitorio típico de densidad de corriente potenciostático experimental registrado en el sistema GCE/5 mM PdCl<sub>2</sub>, disuelta en la mezcla eutéctica *reline* a 343 K para un sobrepotencial aplicado de  $-0.40$  V. (b) Transitorio de densidad de corriente potenciostática registrada en las mismas condiciones pero en ausencia de Pd(II), blanco. (c) Transitorio de densidad de corriente potenciostática obtenido después de restar el blanco ( $CT_{DES}$ ) del gráfico obtenido en las mismas condiciones, pero en presencia de iones Pd(II) ( $CT_{Pd-DES}$ ). El recuadro muestra un ejemplo de este procedimiento (d) Comparación de un transitorio teórico (línea continua) obtenido después de un ajuste no lineal de con Ec. (10) en [17] en los datos experimentales (puntos) junto con las contribuciones individuales (líneas discontinuas) debido a la nucleación 3D controlada por transferencia de masa,  $j_{3D}$  y reducción de agua,  $j_{WR}$ .

## 7.4.2 Caracterización SEM y XPS

La Figura 7.2 muestra micrografías SEM tomadas en el GCE electrodepositado con Pd, a diferentes aumentos, de la mezcla eutéctica *reline*. Se hace evidente la formación de PdNPs en toda la superficie del electrodo. La densidad de PdNPs se determinó a partir de estas micrografías SEM como  $(8.3 \pm 1.3) \times 10^9$  núcleos  $\text{cm}^{-2}$ . La densidad numérica de partículas observadas microscópicamente (Figura 7.2) se compara razonablemente bien con la deducida del análisis de los transitorios de corriente [19]. Además, el tamaño de partícula promedio de los PdNPs también se estimó como  $(73 \pm 12)$  nm, ver Figura 7.3a. La forma de estas PdNPs es de tipo corazón-envolvente, que se observa en la imagen SEM tomada con el mayor aumento, ver Figura 7.3b.



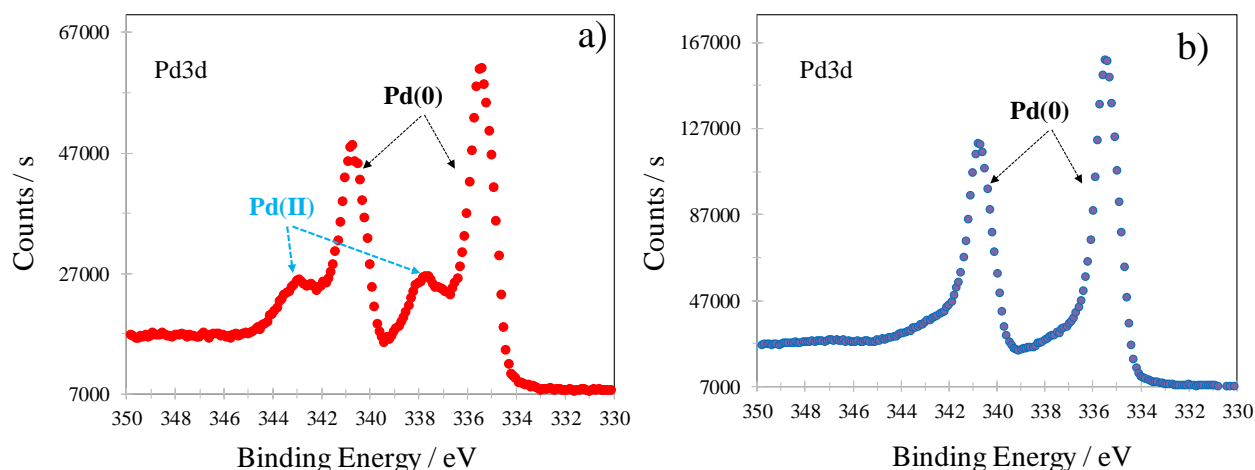
**Figura 7.2.** Micrografías SEM de la superficie del GCE electrodepositado con PdNPs a un sobrepotencial de  $-0.40$  V durante 120 s a diferentes aumentos: (a) 10,000X (b) 30,000X (c) 50,000X y (d) 100,000X.



**Figura 7.3.** (a) Histograma de la distribución de tamaño de PdNPs determinado a partir de las micrografías SEM en la Figura 7.2 y (b) Imagen SEM del GCE electrodepositado con PdNPs a un sobrepotencial de  $-0.40$  V durante 120 s.

### 7.4.3 Formación de las nanopartículas corazón-envolvente Pd@Pd(OH)<sub>2</sub>

El modelo utilizado para el análisis de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente  $j-t$  involucra la producción de iones hidroxilo, a través de la reacción (R.2), en las superficies de crecimiento de los núcleos de Pd electrodepositados. Estas moléculas de OH<sub>(DES)</sub> y los iones Pd(II) presentes en el DES reaccionan para formar Pd(OH)<sub>2(s)</sub>, ver reacción (R.3), en la superficie de las PdNPs y, por tanto, forman nanopartículas corazón-envolvente Pd@Pd(OH)<sub>2</sub>, con Pd de valencia cero como núcleo y una coraza formada por Pd(OH)<sub>2</sub>. Los correspondientes espectros XPS se muestran en la Figura 7.4. A partir del espectro que se muestra en la Figura 7.4a, se puede establecer que las PdNPs están formados en realidad por Pd(0) y Pd(II). De la comparación de este espectro XPS con el informado por C. Murali *et al.* [19] para Pd(OH)<sub>2</sub>/C, parece que en el presente trabajo el Pd(II) está formado principalmente por Pd(OH)<sub>2</sub>, sin embargo, el XPS se registra en las mismas superficies pero luego de un proceso de *sputtering*, Figura 7.4b, revela la presencia de Pd(0) puro lo que confirma que las PdNPs obtenidos después de la electrodeposición son del tipo corazón-envolvente con un corazón formado por Pd(0) y un envolvente delgado de (PdO/Pd(OH)<sub>2(ad)</sub>).

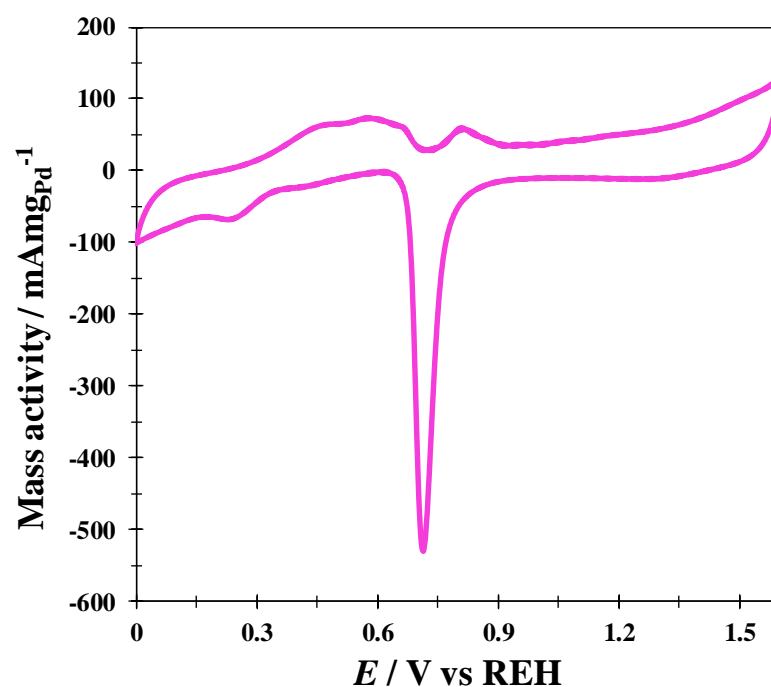


**Figura 7.4.** Espectros XPS experimentales (o) realizados en la superficie del GCE electrodepositado con PdNPs, misma muestra que en la Figura 7.2, (a) antes y después (b) *sputtering* (tiempo de evaporación 20 s con Ar). Los dos picos observados en Ebe = 335 eV y Ebe = 341 eV corresponden a Pd(0) mientras que los formados en Ebe = 337 eV y Ebe = 343 eV son de Pd(II), probablemente deben a Pd(OH)<sub>2</sub> [19].

## 7.4.4 Oxidación Electroquímica de Metanol

### 7.4.4.1 Respuesta electroquímica de las PdNPs modificadas en GCE en KOH

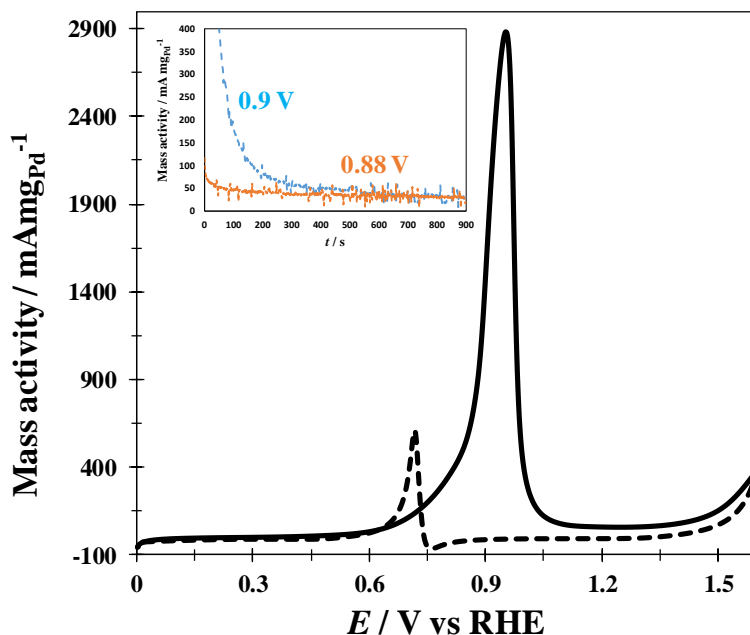
La Figura 7.5 muestra un VC típico registrado en el sistema GCE-PdNPs/0.1 M KOH, donde las PdNPs fueron electrodepositadas potencioestáticamente a partir del DES *reline* en el GCE a  $\eta = -0.40$  V, durante 900 s. Los valores de corriente fueron normalizados por la masa de PdNPs utilizada para la modificación del electrodo; por tanto, el eje “y” se denomina como la actividad de másica. La cantidad de Pd efectivamente electrodepositado fue en este caso de  $5.64 \times 10^{-3}$  mg, un valor calculado usando la ley de Faraday, con la densidad de carga de la electrodeposición de Pd obtenida por integración de la gráfica *j-t* correspondiente (ver por ejemplo la gráfica *j<sub>3D</sub>* en la Figura 7.1d) y el área de la superficie del electrodo. Las VCs presentan la respuesta típica debida a la oxidación del Pd para formar óxidos de Pd durante del barrido directo de potencial y su correspondiente reducción en el barrido de regreso se presenta en las VCs. Esta evidencia experimental respalda aún más la presencia de PdNPs en el GCE después de aplicar el salto de potencial.



**Figura 7.5.** Voltamperograma cíclico típico registrado en el sistema GCE/PdNPs ( $\eta = -0.40$  V)/0.1 M KOH a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , comenzando en 0 V en la dirección positiva e invirtiendo el potencial en 1.6 V.

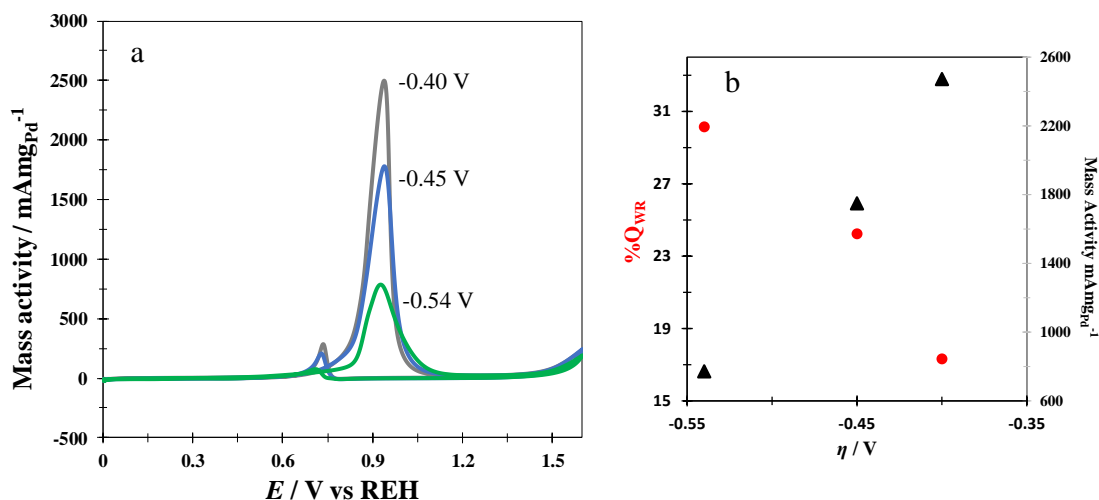
#### 7.4.4.2 Respuesta electroquímica de las PdNPs modificadas en GCE para la MOR en KOH

El rendimiento catalítico de las PdNPs electrodepositadas en la superficie de GCE, normalizado por la masa de Pd electrodepositada en la MOR, se muestra en la Figura 7.6. La actividad másica alcanzó un máximo de  $(2371 \pm 452) \text{ mA mgPd}^{-1}$  en el potencial del pico, estimado por 3 repeticiones. La Figura insertada muestra cronoamperometrías registradas a diferentes potenciales aplicados durante MOR, utilizando los mismos electrodos que en Figura 7.6. Es posible notar que, independientemente del potencial aplicado para MOR, la actividad másica en estado estacionario fue prácticamente la misma,  $(30 \pm 2) \text{ mA mgPd}^{-1}$ .



**Figura 7.6.** Voltamperograma cíclico típico registrado en el sistema GCE/PdNPs ( $\eta = -0.40$  V)/0.1 M KOH + 1.0 M CH<sub>3</sub>OH a una velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup>, comenzando en 0 V en la dirección positiva y cambiando el sentido del barrido de potencial en 1.6 V. Las líneas continuas y discontinuas son el barrido de potencial de ida y regreso, respectivamente. El recuadro muestra las curvas cronoamperométricas registradas con el electrodo PdNPs/GCE para MOR, polarizado a diferentes potenciales constantes frente a RHE, indicado en la figura.

Es importante mencionar que la actividad másica de estas PdNPs/GCE hacia la MOR, depende del sobrepotencial de electrodeposición aplicado para la modificación de GCE con las PdNPs. A medida que el sobrepotencial se vuelve más negativo, la actividad másica correspondiente se vuelve más baja, ver Figura 4.7a. Esta disminución de la actividad de másica de los electrodos GCE/PdNPs parece estar relacionada con la cantidad de reducción de agua que ocurre durante la electrodeposición de PdNPs, que debería favorecer la formación de hidróxido de Pd debido a la alcalinización (R.3) de la vecindad de las PdNPs durante la reducción del agua. Esta misma tendencia hacia la mayor formación de Pd(OH)<sub>2</sub> resultaría también debido a la presencia de más hidrógeno sorbido a potenciales más negativos, bajo la premisa de que la formación del Pd(OH)<sub>2</sub> ocurre heterogéneamente por reacción de Pd e H con agua, con desprendimiento de H<sub>2</sub>, como se describió anteriormente. De la Figura 4.7b resulta claro que, como el porcentaje de densidad de carga correspondiente a la reducción de agua, %Q<sub>WR</sub>, calculado mediante la integración de la gráfica  $j_{WR}$  (ver Figura 7.1d) aumenta, la actividad de másica disminuye.



**Figura 4.7.** (a) Voltamperogramas cíclicos registrados con GCE modificados con PdNPs, por electrodeposición potenciostática a partir del *reline*, a 3 diferentes sobrepotenciales, indicados en la Figura, inmersos en 0.1 M KOH + 1.0 M CH<sub>3</sub>OH a una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup>, comenzando en 0 V hacia la dirección positiva y cambiando el barrido de potencial en 1.6 V. b) Gráfica de doble eje y que representa la variación de sobrepotencial del %Q<sub>WR</sub>, involucrada durante la electrodeposición de las PdNPs, y la actividad másica hacia la MOR en el GCE modificado con PdNPs a diferentes sobrepotenciales aplicados.

La Tabla 7.1 muestra una comparación del desempeño electroquímico de diferentes electrodos basados en PdNPs reportados en la literatura, hacia la MOR en medios alcalinos. A partir de esta comparación, se puede observar que el GCE modificado con PdNPs, por electrodeposición potenciostática del DES *reline*, muestra una actividad electrocatalítica adecuada hacia la MOR.

#### 7.4.5 Estabilidad de los electrodos GCE/PdNPs para la oxidación de metanol.

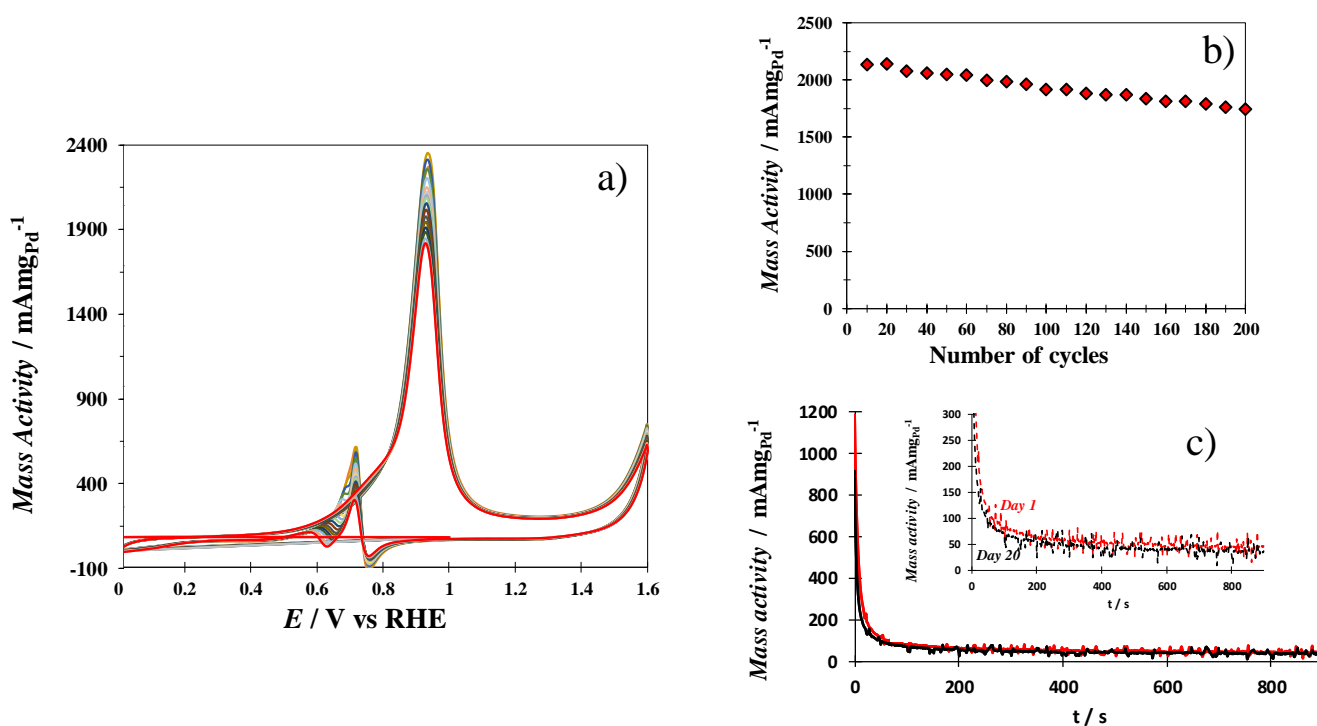
La Figura 7.8a presenta los VCs (240 ciclos) registrados durante la MOR, utilizando las PdNPs-GCE. Es posible observar en la Figura 7.8b, que la actividad másica registrada en el pico de corriente a 0.9 V, permanece dentro del intervalo de 1000 a 1200 mAmp<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>, y que prácticamente permanece constante después de 190 ciclos. Además, en la Figura 7.8c se muestra una comparación de los transitorios de actividad másica potenciostática después de 1 y 20 días de uso continuo, se hace evidente que la actividad de másica en estado estacionario, es prácticamente la misma.

**Tabla 7.1** Comparación de la actividad másica ( $\text{mA}_{\text{mgPd}}^{-1}$ ) de diferentes electrodos hacia la MOR.

Electrodo	Método de síntesis de NPs	Electrolito	Potenciodinámico	Potenciostático	Ref.
			*	**	
Pd/GCE	Electroquímico	0.1 M KOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	2371 ± 452 (0.10 Vs <sup>-1</sup> )	30 ± 2	Este trabajo
			1414 ± 498 (0.02 Vs <sup>-1</sup> )	(0.9 V)	
Pd/GCE	Electroquímico	1.0 M KOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	849 ± 200 (0.10 Vs <sup>-1</sup> )	42 ± 2	Este trabajo
			609 ± 120 (0.05 Vs <sup>-1</sup> )	(0.9 V)	
			347 ± 100 (0.02 Vs <sup>-1</sup> )		
Cu <sub>1</sub> Pd <sub>2</sub> /C	Químico	0.5 M KOH + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH	220 ± NR (0.05 Vs <sup>-1</sup> )	18 ± NR (0.8 V)	6
Pd <sub>4</sub> Ag <sub>1</sub> /C	Químico	1.0 M NaOH + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH	201 ± NR (0.05 Vs <sup>-1</sup> )	12 ± NR (0.65 V)	7
PdFe/CNT	Químico	0.1 M NaOH + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH	1425 ± NR (0.05 Vs <sup>-1</sup> )	NR	8
PtPdPt/GCE	Electroquímico	1.0 M NaOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	706 ± NR (0.10 Vs <sup>-1</sup> )	76 ± NR (0.7 V)	9
PtPd/GCE	Electroquímico	1.0 M NaOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	568 ± NR (0.10 Vs <sup>-1</sup> )	41 ± NR (0.7 V)	9
PdPt/GCE	Electroquímico	1.0 M NaOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	375 ± NR (0.10 Vs <sup>-1</sup> )	26 ± NR (0.7 V)	9
Pt/GCE	Electroquímico	1.0 M NaOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	358 ± NR (0.10 Vs <sup>-1</sup> )	18 ± NR (0.7 V)	9
Pd/GCE	Electroquímico	1.0 M NaOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	29.05 ± NR (0.10 Vs <sup>-1</sup> )	3 ± NR (0.7 V)	9
Pd <sub>5</sub> Cu <sub>1</sub> /VC	Químico	1.0 M KOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	589 ± NR (0.05 Vs <sup>-1</sup> )	37 ± NR (0.75 V)	10

Pd <sub>84</sub> Cu <sub>8</sub> Co <sub>8</sub> /rGO	Químico	1.0 M KOH + 1 M CH <sub>3</sub> OH	800 ± NR (0.05 Vs <sup>-1</sup> )	< 5 (0.75 V)	14
PdCu/rGO	Químico	1.0 M KOH + 1 M CH <sub>3</sub> OH	900 ± NR (0.05 Vs <sup>-1</sup> )	< 20 (0.8 V)	11
Pt <sub>2</sub> Ru <sub>1</sub> /Au	Electroquímico	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH	550 ± NR (0.02 Vs <sup>-1</sup> )	NR	1
Pd/C	Químico	0.5 M KOH + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH	550 ± NR (0.02 Vs <sup>-1</sup> )	50 ± NR (0.7 V)	20
PdAg/C	Químico	0.5 M KOH + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH	650 ± NR (0.02 Vs <sup>-1</sup> )	190 ± NR (0.7 V)	20

\* Potencial de pico \*\* Condición en estado estacionario ( $E$  vs RHE), NR No Reportado

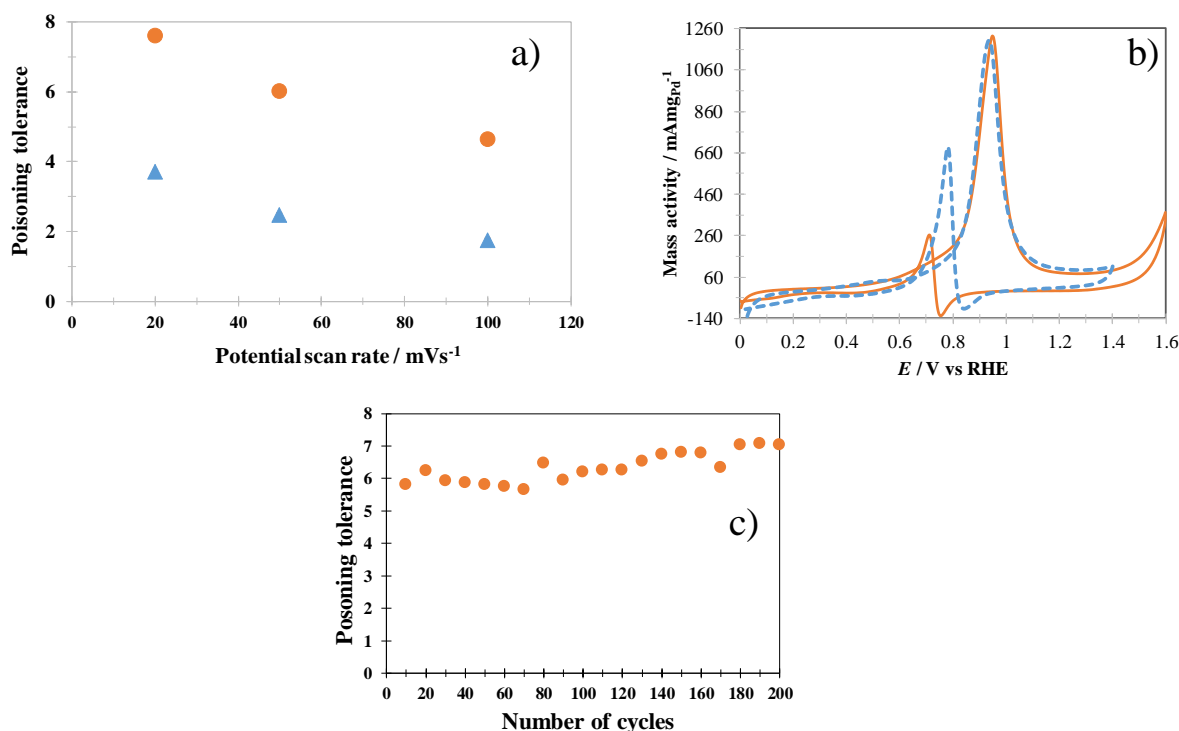


**Figura 7.8.** (a) VC (200 ciclos) registrados en el sistema GCE-PdNPs ( $\eta = -0.40$  V)/0.1 M KOH + 1.0 M CH<sub>3</sub>OH a una velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup>, comenzando en 0 V en dirección positiva e invirtiendo el barrido de potencial en 1.6 V. (b) Actividad másica en función del número de ciclos voltamperométricos registrados de VC en a) en el pico de corriente (0.9 V). c) Comparación de los transitorios potenciostáticos de actividad de másica registrados a (0.9 V) después de 1 y 20 días de uso continuado.

---

#### 7.4.6 Tolerancia al envenenamiento de los electrodos GCE/PdNPs

La tolerancia al envenenamiento por CO y otras especies carbonáceas intermediarias formadas durante la MOR, se define como la relación de densidad de corriente máxima del barrido de potencial de ida y regreso ( $j_{pt}/j_{pb}$ ) [22]. Mientras que  $j_{p,f}$  se debe a la MOR, el pico anódico,  $j_{p,b}$ , durante el pico de regreso se atribuye a la remoción de residuos carbonosos intermedios formados en el electrocatalizador durante el barrido de potencial directo [23]. Por ejemplo, el valor de la tolerancia al envenenamiento para Pt/C comercial es aproximadamente 0.77 [22, 23] lo que indica que un número significativo de moléculas de metanol se oxidan sólo parcialmente en el barrido directo. La Figura 7.9a representa la tolerancia al envenenamiento de las nanopartículas de Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> electrodepositadas sobre GCE. A partir de esta Figura, es posible observar que sus valores dependen tanto de la velocidad de barrido de potencial como del potencial invertido aplicado durante la prueba potenciodinámica. Para una velocidad de barrido de potencial, la tolerancia al envenenamiento es siempre más alta que cuando el potencial invertido fue 1.6 V. En este potencial, se oxida más Pd que a 1.4, lo que puede indicar que los óxidos de Pd favorecieron la tolerancia al envenenamiento de las PdNPs, incluso cuando su actividad másica medida durante el barrido de potencial directo disminuye. Además, como se puede observar en la Figura 7.9c, la tolerancia al envenenamiento de las PdNPs permanece prácticamente constante después de 200 ciclos voltamperométricos. Es importante mencionar que Wang *et al.*, [9] reportaron valores de 1.93, 2.04, 1.72, 1.95 y 2.3 para las tolerancias de envenenamiento de nanoelectrocatalizadores de Pd, Pt, PdPt, PtPd y PtPdPt, respectivamente, registrados a partir de VC a 100 mV s<sup>-1</sup> durante la MOR en solución alcalina. Todos estos valores son al menos 3 veces más pequeños que los presentados por las NPs de Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> electrodepositadas en GCE, ver Figura 7.9a. Para determinar aún más la alta actividad catalítica y la tolerancia al envenenamiento encontradas, sería relevante tomar micrografías SEM y realizar análisis XPS de las superficies de los electrodos después de las pruebas de estabilidad y tolerancia al envenenamiento para la MOR, el cual se tendrá en cuenta en trabajos futuros.



**Figura 7.9.** (a) Variación de la tolerancia al envenenamiento de las nanopartículas de Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> electrodepositadas en GCE hacia especies carbonáceas, formadas durante la MOR, obtenidas de la VC como las reportadas en la Figura 7.9b pero aplicando diferentes velocidades de barrido de potencial y diferentes inversiones anódicas de potencial: 1.4 V (triángulos azules) y 1.6 V (círculos naranjas). (b) VCs registrados en el sistema GCE/PdNPs ( $\eta = -0.40$  V)/0.1 M KOH + 1.0 M CH<sub>3</sub>OH a 100 mVs<sup>-1</sup>, comenzando en 0 V en la dirección positiva y dos potenciales de inversión diferentes esto es: 1.4 (línea discontinua azul) y 1.6 V (línea continua naranja). (c) tolerancias de envenenamiento en función del número de ciclos voltamperométricos obtenidos a partir de los VCs registrados a 50 mVs<sup>-1</sup> y un potencial de inversión de 1.6 V.

## 7.5 Conclusiones

Se ha demostrado a partir del análisis de los transitorios de densidad de corriente potencioestática, registrados durante la electrodeposición de Pd sobre GCE desde el DES *reline*, que la electrodeposición de Pd se produjo por nucleación 3D múltiple y crecimiento controlado por difusión, con la reducción simultánea del agua residual en las superficies de crecimiento de los núcleos de Pd. A partir del análisis SEM y XPS del GCE electrodepositado con Pd, se demostró que los electrodepósitos de Pd estaban formados por múltiples nanopartículas de Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> ( $(8.3 \pm 1.3) \times 10^9$  núcleos cm<sup>-2</sup>) con un tamaño medio de partícula de  $(73 \pm 12)$  nm. Además, también se mostró que el electrodo modificado con GCE/Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> muestra una alta actividad catalítica, durabilidad y tolerancia al envenenamiento durante la MOR en solución alcalina.

---

## Referencias

- [1] M. Tian, S. Shi, Y. Shen, and H. Yin, "PtRu alloy nanoparticles supported on nanoporous gold as an efficient anode catalyst for direct methanol fuel cell." *Electrochim. Acta*, 2019;293:390-398.
- [2] E. Antolini and E. R. Gonzalez, "Alkaline direct alcohol fuel cells." *J. Power Sources*, 2010;195:3431-3450.
- [3] M. C. L. Santos, J. Nandenha, J. M. S. Ayoub, M. H. M. T. Assumpção, and A. O. Neto, "Methanol oxidation in acidic and alkaline electrolytes using PtRuIn/C electrocatalysts prepared by borohydride reduction process." *J. Fuel Chem. Technol.*, 2018;46(12):1462-1471.
- [4] J. Taraszewska and G. Roslonek, "Electrocatalytic oxidation of methanol on a glassy carbon electrode modified by nickel hydroxide formed by ex situ chemical precipitation." *J. Electroanal. Chem.*, 1994;364:209-213.
- [5] S. Dessources, D. X. J. González-Quijano, and W. J. Pech-Rodríguez, "Non-noble metal as catalysts for alcohol electro-oxidation reaction." *Advanced Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells*, ed. F. J. Rodríguez-Varela and T. W. Napporn (Springer International Publishing, Switzerland) Springer Nature, 2018;263-290.
- [6] H. Mao, T. Huang, and A. Yu, "Surface palladium rich  $Cu_xPd_y$ /carbon catalysts for methanol and ethanol oxidation in alkaline media." *Electrochim. Acta*, 2015;174:1-7.
- [7] S. R. Chowdhury, S. Ghosh, and S. K. Bhattacharya, "Improved catalysis of greensynthesized Pd-Ag alloy-nanoparticles for anodic oxidation of methanol in alkali." *Electrochim. Acta*, 2017;225:310-321.
- [8] Y. Ji, R. Zhao, G. Zhang, Y. Chen, Y. Tang, and T. Lu, "Room-temperature synthesis and electrocatalysis of carbon nanotubes supported palladium-iron alloy nanoparticles." *Electrochim. Acta*, 2013;111:898-902.
- [9] Z. Wang, W. Xie, F. Zhang, J. Xia, S. Gong, and Y. Xia, "Facile synthesis of PtPdPt nanocatalysts for methanol oxidation in alkaline solution." *Electrochim. Acta*, 2016;192:400-406.
- [10] Z. Yin, W. Zhou, Y. Gao, D. Ma, C. J. Kiely, and X. Bao, "Supported Pd-Cu bimetallic nanoparticles that have high activity for the electrochemical oxidation of methanol." *Chem. Eur. J.*, 2012;18(16):4887-4893.
- [11] H. Ye, Y. Li, J. Chen, J. Sheng, X. Z. Fu, R. Sun, and C. P. Wong, "PdCu alloy nanoparticles supported on reduced graphene oxide for electrocatalytic oxidation of methanol." *J. Mater. Sci.*, 2018;53:15871-15881.
- [12] A. Safavi, H. Kazemi, and S. H. Kazemi, "In situ electrodeposition of graphene/nanopalladium on carbon cloth for electrooxidation of methanol in alkaline media." *J. Power Sources*, 2014;256:354-360.
- [13] J. Sheng, J. Kang, H. Ye, J. Xie, B. Zhao, X. Z. Fu, Y. Yu, R. Sun, and C. P. Wong, "Porous octahedral PdCu nanocages as highly efficient electrocatalysts for the methanol oxidation reaction." *J. Mater. Chem. A.*, 2018;6(9):3906-3912.
- [14] F. Yang, B. Zhang, S. Dong, C. Wang, A. Feng, X. Fan, and Y. Li, "Reduced graphene oxide supported Pd-Cu-Co trimetallic catalyst: synthesis, characterization and methanol electrooxidation properties." *J. Energy Chem.*, 2019;29:72-78.
- [15] I. E. Espino-López, M. Romero-Romo, M. G. Montes de Oca-Yemha, P. Morales-Gil, M. T. Ramírez-Silva, J. Mostany, and M. Palomar-Pardavé, "Palladium nanoparticles electrodeposition onto glassy carbon from a deep eutectic solvent at 298 K and their catalytic performance toward formic acid oxidation." *J. Electrochem. Soc.*, 2019;166:D3205.
- [16] O. S. Hammond, D. T. Bowron, and K. J. Edle, "Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomistic modelling." *Green Chem.*, 2016;18(9):2736-2744.
- [17] J. Aldana-González, M. Romero-Romo, J. Robles-Peralta, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M. T. Ramírez-Silva, J. Mostany, and M. Palomar-Pardavé, "On the electrochemical formation of nickel nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent." *Electrochim. Acta*, 2018;276:417-423.

- 
- [18] A. Yadav and S. Pandey, "Densities and viscosities of (choline chloride + urea) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range 293.15 K to 363.15 K." *J. Chem. Eng. Data*, 2014;59(7):2221-2229.
- [19] L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, E. M. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, J. Mostany, and M. Palomar-Pardavé, "Mechanisms and kinetics of the palladium nanoparticles electrochemical formation onto glassy carbon, from a deep eutectic solvent (reline)." *J. Phys. Chem. B*, 2020;124(19):3973-3983.
- [20] C. Murali, M. S. Shashidhar, and C. S. Gopinath, "Hydroxyl group deprotection reactions with Pd(OH)<sub>2</sub>/C: a convenient alternative to hydrogenolysis of benzyl ethers and acid hydrolysis of ketals." *Tetrahedron*, 2007;63(19):4149-4155.
- [21] T. Jurzinsky, C. Cremers, K. Pinkwart, and J. Tübke, "On the influence of Ag on Pd-based electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline media: a comparative differential electrochemical mass spectrometry study." *Electrochim. Acta*, 2016;199:270-279.
- [22] L. Liu, E. Pippel, R. Scholz, and U. Gösele, "Nanoporous Pt-Co alloy nanowires: fabrication, characterization, and electrocatalytic properties." *Nano Lett.*, 2009;9(12):4352-4358.
- [23] X. Ge, R. Wang, P. Liu, and Y. Ding, "Platinum-decorated nanoporous gold leaf for methanol electrooxidation." *Chem. Mater.*, 2007;19(24):5827-5829.

---

---

## CONCLUSIONES GENERALES

- NPs de Pd, Fe y PdFe fueron sintetizadas por dos métodos: químico (reducción de borohidruro de sodio) y electroquímico (electrodeposición usando DES).
- Las NPs de Pd, Fe y PdFe sintetizados por el método químico fueron soportadas en NFC, NFCox, NTC, NTCox y OG.
- La ROAF fue evaluada en medio ácido empleando electrocatalizadores Pd y PdFe soportados en NFC, NFCox, NTC, NTCox, OG y Carbono vítreo.
- Para mejorar el sistema bimetalico el aumento de la concentración de Fe podría favorecer la deposición del metal e incluso la formación de una nueva fase.
- La mejor actividad másica la exhibió PdFe sintetizado por el método de electrodeposición usando DES.
- El empleo de DES para la síntesis de NPs de Pd y PdFe resulta ser un método prometedor debido a la facilidad del método, además de mejorar la actividad másica frente a la ROAF.
- El uso de DES permite trabajar en un medio libre de agentes reductores, estabilizadores de pH en comparación con otros métodos químicos convencionales.
- Un aspecto importante en los electrocatalizadores bi-metálicos es que, mediante la adición de un segundo metal, se logra disminuir la carga del metal más costoso como es el caso de Pd; además, se presentan efectos electrónicos y geométricos por la presencia del segundo metal, como lo han reportado con estudios teóricos.
- En cuestión de costos Pd es 450 veces más caro que Fe, y Pd es 4 veces más caro que Co, por lo que los resultados mostraron un punto favorable en el uso de electrocatalizadores de PdFe.
- La adición de Fe a la red de Pd permite disminuir la cantidad de Pd hasta en un 50% lo que favorece en términos económicos, además la sinergia que causa la adición en un metal de transición favorece la ROAF.
- Para mejorar la actividad másica frente a la ROAF, los electrocatalizadores podrían incrementar su desempeño en un sistema  $\text{HClO}_4 + \text{HCOOH}$ .

---

---

## APENDICE A

### PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

- **Participación en Congresos**

- 1) **XXXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 10th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society**, Guanajuato, Gto. México, del 5 al 8 de junio, 2017. Cartel: *“Oxidación electroquímica de ácido fórmico con electrocatalizadores Pd y PdFe en medio ácido”*.
- 2) **Coloquio de Investigación de egresados y alumnos de los posgrados de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería**, CDMX, México, 25-26 abril, 2018. Cartel *“Oxidación electroquímica de ácido fórmico usando nanopartículas de Pd y Pde. Influencia del método de síntesis y del soporte carbonoso”*.
- 3) **The Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science (AiMES 2018), a joint conference of the 234<sup>th</sup> Meeting of The Electrochemical Society (ECS), the XXXIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ)**, Cancún, Q. Roo, México, del 30 de Septiembre al 4 de octubre, 2018. Cartel: *“Electrocatalytic Performance of Palladium-Based Electrocatalysts Supported on Carbon Nanofibers for Formic Acid Oxidation”*.
- 4) **24<sup>th</sup> Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE)**, Mérida, México, del 7 al 10 de abril 2019. Cartel: *“On the Palladium Nanoparticles Electrochemical Nucleation and Growth from the Choline Chloride/Urea Eutectic Mixture”*.
- 5) **XXXIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 12th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society**, Querétaro, México, del 2 al 6 de junio, 2019. Cartel: *“Electrooxidación de ácido fórmico empleando nanopartículas base Pd soportadas en nanotubos de carbono”*.
- 6) **XXXIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 12th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society**, Querétaro, México, del 2 al 6 de Junio, 2019. Cartel: *“Mecanismo y cinética de la nucleación electroquímica de Paladio usando cloruro de colina-urea 1:2 como disolvente eutéctico profundo”*.
- 7) **236<sup>th</sup> ECS Meeting**, Atlanta, GA, EUA, del 13 al 17 de octubre, 2019. Cartel: *“Electrocatalytic Performance of Palladium-Based Electrocatalysts Supported on Carbon Nanotubes for Formic Acid Oxidation”*.

- 
- 
- 8) XX Aniversario del Posgrado en Ciencias e Ingeniería, CDMX, México, del 3 al 5 de diciembre, 2019. Cartel: *“Oxidación electroquímica de ácido fórmico usando nanopartículas de Pd y Pde. Influencia del método de síntesis y del soporte carbonoso”*.
  - 9) XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ) 2020 y 13th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society (ECS), Cd. Juárez, Chihuahua, 26 al 23 de Octubre. Cartel: *“Electrodeposición de nanopartículas de Pd a partir de Cloruro de colina y Urea como disolvente eutéctico profundo y su aplicación para la oxidación de ácido fórmico”*.
  - 10) XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ) 2020 y 13th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society (ECS), Cd. Juárez, Chihuahua, 26 al 23 de Octubre, Cartel: *“Nanopartículas de Pd electrodepositadas a partir de un disolvente eutéctico profundo (DES) para la oxidación de metanol”*.
  - 11) XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis 2020, México, 26 -28 de Octubre, Presentación oral. *“Pd nanoparticles electrodeposited from a deep eutectic solvent for the electrooxidation of formic acid”*.

- **Premios y Distinciones**

- 1) **Reconocimiento por haber obtenido el primer lugar en el concurso de Carteles Nivel Doctorado**, en el congreso Internacional: The Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science (AiMES 2018), a joint conference of the 234<sup>th</sup> Meeting of The Electrochemical Society (ECS), the XXXIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ), Cancún, Q. Roo, México, del 30 de Septiembre al 4 de Octubre, 2018. Cartel: *“Electrocatalytic Performance of Palladium-Based Electrocatalysts Supported on Carbon Nanofibers for Formic Acid Oxidation”*.

- **Conferencias**

- 1) IV Simposium Iberoamericano en Nanotecnología y Calidad Ambiental, CDMX, México, del 7 al 10 de Octubre 2019. Conferencia: *“Síntesis de nanopartículas de Pd como electrocatalizadores para reacciones anódicas en las celdas de combustible de alcohol directo”*.

---

---

- **Artículos publicados**

- 1) Carbon supported PdM (M = Fe, CO) electrocatalysts for formic acid oxidation. Influence of the Fe and Co precursors, L. Juárez-Marmolejo, S. Pérez-Rodríguez, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, A. Ezeta-Mejía, P. Morales-Gil, M. V. Martínez-Huerta, M. J. Lázaro, International Journal of Hydrogen Energy, 2019,44, 1640-1649.  
<http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.112>  
(Impact Factor 2019: 4.220)
- 2) Mechanism and Kinetics of the Palladium Nanoparticles Electrochemical Formation onto Glassy Carbon, from a Deep Eutectic Solvent (Reline), L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, E. M Arce-Estrada, P. Morales-Gil, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, The Journal of Physical Chemistry B, 2020,124,3973-3983.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.0c01014>  
(Impact Factor 2019: 2.923)
- 3) Electrochemical Deposition of Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> Corazón-envolvente Nanoparticles onto Glassy Carbon from a Deep Eutectic Solvent (Reline) and their Use as Electrocatalyst for the Methanol Oxidation Reaction, L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, E. M Arce-Estrada, P. Morales-Gil, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, Journal of The Electrochemical Society, 2020,167(11),112509.  
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/aba7d9>  
(Impact Factor 2019: 2.930)

- **Publicaciones en transactions**

- 1) Electrocatalytic Performance of Palladium-Based Electrocatalysts Supported on Carbon Nanofibers for Formic Acid Oxidation. L. Juárez-Marmolejo, M.G. Montes de Oca-Yemha, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, A. Ezeta-Mejía, E. M. Arce-Estrada, S. Pérez-Rodríguez, M. J. Lázaro, ECS Meeting Abstracts, 2018,45,1565.
- 2) Electrocatalytic Performance of Palladium-Based Electrocatalysts Supported on Carbon Nanotubes for Formic Acid Oxidation, L. Juárez-Marmolejo, M.G. Montes de Oca-Yemha, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, A. Ezeta-Mejía, E. M. Arce-Estrada, S. Pérez-Rodríguez, M. J. Lázaro, ECS Transactions, 2019,92(8),317.

---

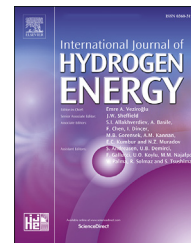
---

- **Boletines publicados**

- 1) Electrocatalizadores bimetálicos de PdCo y PdFe para la reacción de oxidación de ácido fórmico, L. Juárez-Marmolejo, S. Pérez-Rodríguez, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, A. Ezeta-Mejía, P. Morales-Gil, M. V. Martínez-Huerta, M. J. Lázaro, Boletín del Grupo Español del Carbón, No.53, 2019, ISSN 2172-6094.

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ijhe](http://www.elsevier.com/locate/ijhe)

# Carbon supported PdM (M = Fe, Co) electrocatalysts for formic acid oxidation. Influence of the Fe and Co precursors

L. Juárez-Marmolejo<sup>a</sup>, S. Pérez-Rodríguez<sup>b</sup>,  
M.G. Montes de Oca-Yemha<sup>a,\*</sup>, M. Palomar-Pardavé<sup>a</sup>, M. Romero-Romo<sup>a</sup>,  
A. Ezeta-Mejía<sup>c</sup>, P. Morales-Gil<sup>d</sup>, M.V. Martínez-Huerta<sup>e</sup>, M.J. Lázaro<sup>b,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, C.P. 02200, CDMX, Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, Spain

<sup>c</sup> Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, UPALM Ed. 7, C.P. 07738, CDMX, Mexico

<sup>d</sup> Instituto Mexicano Del Petróleo, Laboratorio de Caracterización de Materiales Sintéticos y Naturales, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, CDMX, CP 07730, Mexico

<sup>e</sup> Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049 Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 8 June 2018

Received in revised form

20 October 2018

Accepted 17 November 2018

Available online 11 December 2018

### Keywords:

Palladium

Palladium-iron

Palladium-cobalt

Formic acid oxidation

CO oxidation

## ABSTRACT

Pd and PdM (M = Fe or Co) nanostructured electrocatalysts were synthesized by the impregnation method and supported on carbon black Vulcan XC-72R for the formic acid oxidation reaction, FAOR, in acid medium. Nitrates or chlorides were used as Fe and Co precursors to study the counter ion role on the physicochemical features and electrochemical performance of the electrocatalysts. TEM analysis showed that PdM was deposited on the carbon material with a particle size around 2–3 nm. From XRD, peaks associated with the fcc palladium planes were observed along with evidence of PdM alloy formation, particularly when the nitrate salts were used as metal precursors. Furthermore, XPS analyses indicated that nitrates promote the metal oxide formation to a greater extent than chlorides, mainly for Pd. PdCo electrocatalyst obtained from nitrates exhibited the highest performance for FAOR with a steady state current density of 451 and 313  $\mu\text{A cm}^{-2}$  at 200 and 400 mV respectively, which is in both cases, 3 times larger than that developed for a commercial Pd/C catalyst.

© 2018 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Introduction

Direct formic acid fuel cells (DFAFCs) have attracted considerable interest as a promising alternative for clean energy generation due to their overall efficiency and low pollutant

emissions [1]. The use of formic acid as fuel presents potential advantages such as its non-toxicity, stability at ambient temperature and low permeation through the Nafion<sup>®</sup> membrane (crossover effect) [2–5]. In addition, formic acid can be used in high concentrations, up to 20 M as compared with methanol [4,6,7].

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [mgmy@correo.azc.uam.mx](mailto:mgmy@correo.azc.uam.mx) (M.G. Montes de Oca-Yemha), [mlazaro@icb.csic.es](mailto:mlazaro@icb.csic.es) (M.J. Lázaro).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.112>

0360-3199/© 2018 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Further, it has been stated that the formic acid oxidation reaction (FAOR) mechanism possibly evolves through either a direct or an indirect route. The former involves its direct oxidation into carbon dioxide, whereas dehydration of formic acid to adsorbed carbon monoxide and its subsequent oxidation into carbon dioxide constitutes the latter [8–11].

The rate of FAOR can increase when using an electrocatalyst that usually consists of metal nanoparticles dispersed on convenient carbon materials with different structures, morphologies and sizes [12]. These carbonaceous supports increase the active surface area and hence, enhance the electrochemical activity. In addition, carbon supported materials display adequate physicochemical and chemical properties, such a large specific surface area, high conductivity and stability, which play a fundamental role on the overall electrocatalysts efficiency [13].

Electrocatalysts based on Pt and its alloys have been widely studied for FAOR. Although generally speaking Pt-based electrodes exhibit a good performance toward FAOR, different disadvantages must be addressed, such as its high cost and the surface poisoning arising from significant CO adsorption as reaction intermediary, which blocks the direct formic acid oxidation [14]. In order to improve the FAOR efficiency, notable efforts have been made into designing more active electrocatalysts. Pd has attracted special attention due to its higher activity for FAOR as compared with pure Pt [14–18]. It is well known that Pd-based catalysts favor oxidation reactions of various organic molecules such as: methanol, ethanol and formic acid. This is because the use of Pd-based as a catalyst has some advantages as tolerance to CO as well as, good catalytic activity [19,20].

However, the stability of monometallic Pd is not satisfactory and its performance needs to be improved in terms of CO tolerance. In order to address these issues, the use of bimetallic nanocatalytic systems adding a second transition metal, such as Fe, Co, Ir, Au, Cu, Sn, Ni, Ag to the Pd structure have been proposed [21–33].

Several electrocatalysts synthesis methods have been reported in the literature, which usually involve the reduction of a metal salt with a chemical agent (e.g. H<sub>2</sub>, sodium borohydride, ethylene glycol, hydrazine) [34–36]. Different metal precursor salts have been used such as chlorides, nitrates and sulfates. However, up to now the role of the counter ion of the metal precursor salt on the catalytic performance has not been thoroughly studied. The use of different counter ions could result in electrocatalysts with different physicochemical properties and thus, the activity for FAOR could be modified.

This work deals with the effect of Fe and Co precursor (P) salts namely: chlorides (Cl) or nitrates (N) on the electrochemical performance toward FAOR of PdM-P/C (M = Fe or Co) electrocatalysts. Carbon-supported electrocatalysts were synthesized by the impregnation method using sodium borohydride as reducing agent. Iron/Cobalt chloride/nitrates were used as metal precursors. Pd/C catalyst was also synthesized as comparison. The resulting catalysts were characterized by different analytical techniques such as X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy

(EDX) analysis. The electrochemical performance was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Under laboratory temperature conditions, namely 25 °C.

## Experimental setup

### Electrocatalysts synthesis

The carbon-supported Pd electrocatalyst was synthesized using sodium borohydride, NaBH<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, 99.9%) as reducing agent and the commercial carbon black Vulcan XC-72R (Cabot) as support. Briefly, the carbon Vulcan was dispersed in deionized water followed by ultrasonication for 1 h. Subsequently, a 5 mM Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, 98%) solution was added to that containing the support and the pH was set to 5 with 0.5 M NaOH (Sigma-Aldrich, 99.99%); then, a 26 mM NaBH<sub>4</sub> solution was added slowly. The resulting electrocatalyst (named Pd/C) was filtered followed by repeated washing and drying at 70 °C overnight.

For PdFe and PdCo catalysts, the Pd precursor was 5 mM H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> synthesized as follows: PdCl<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, 99%) was diluted and brought to boiling with hydrochloric acid, 0.25 M HCl (Sigma-Aldrich, 36.5%) under reflux. Then 5 mM Fe or Co precursor chlorides or nitrates-base salts were dissolved in water. Nitrate (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 98%; Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 98%) or chloride (FeCl<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, 97%; CoCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 98%) salts were used as metal precursors to obtain the corresponding PdM-P/C (M = Fe or Co) electrocatalysts. Finally, the mixture of both metallic precursors was added to the support dispersion following the same synthesis method used for the Pd/C catalyst. Catalysts obtained from nitrates were denoted as PdM-N/C, while those obtained from chlorides were labeled as PdM-Cl/C. The metal molar ratio in the PdFe and PdCo electrocatalysts was 1:1. Appropriate amounts of metal precursors were used to obtain a theoretical metal loading of 20 wt% onto Vulcan XC-72R.

### Physicochemical characterization

The Pd-based electrocatalysts were characterized by EDX, XRD, XPS and TEM to study the composition, structure and particle size of the resulting nanoparticles, as well as their dispersion onto the carbon support.

To establish the powder electrocatalyst composition a Hitachi S-3400N SEM equipment was used coupled with a Röntec XFlash Si(Li) detector for EDX analysis.

XRD patterns were recorded using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer with a  $\theta$ - $\theta$  configuration and Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15406$  nm). Scans were carried out at 1.0° min<sup>-1</sup> for  $2\theta$  values from 10 to 80°.

TEM micrographs were obtained in a JEOL-2000 FXII microscope equipped with a LaB<sub>6</sub> gun operated at 200 keV. The samples were dispersed in ethanol, and a drop of the resulting dispersion was carefully deposited on a copper grid. Particle size distribution of the synthesized electrocatalysts was obtained using the Digital Micrograph software counting over 200 particles from different areas.

XPS measurements were performed in an Escalab 250 Thermo Scientific (base pressure  $\sim 2 \times 10^{-9}$  mbar) equipment with an Al filament emitting X rays at 1486.6 eV. The Avantage 5 software was used for fitting the XPS profiles with Gaussian-Lorentzian (GL) line shape functions, calibrated by assigning a binding energy (BE) value of 285 eV to the C1s.

### Electrochemical characterization

The electrochemical performance of the synthesized electrocatalysts was studied by means of cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) in a conventional three-electrode electrochemical cell coupled with a  $\mu$ -Autolab Metrohm type III series  $\mu$ 3Aut70922 potentiostat-galvanostat. A glassy carbon bar (5.0 mm of diameter) was used as working electrode substrate, together with a graphite bar as counter electrode and a Ag/AgCl/3.0 M KCl inserted in a Luggin capillary as reference electrode, to which all potentials herein are referred to. The working electrodes were prepared as follows: first, the glassy carbon surface was polished with 0.3  $\mu$ m alumina slurry, followed by water washing and sonication. Then, a 20  $\mu$ L aliquot of each electrocatalyst ink was deposited over the glassy carbon electrode and subsequently dried under a N<sub>2</sub> (INFRA air products, High purity) stream. Catalyst inks were prepared mixing 2 mg of the corresponding electrocatalyst with 15  $\mu$ L of Nafion (5% wt. % alcohol base, Sigma-Aldrich) and 500  $\mu$ L of ultrapure water (Milli-Q<sup>®</sup> 18.2 M $\Omega$  cm). The mixture was sonicated for 40 min to obtain a homogeneous suspension.

Electrochemical experiments were carried out at room temperature and atmospheric pressure. The working electrode was immersed in the supporting electrolyte 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, 99.999%) deaerated with N<sub>2</sub>. The electrocatalysts were cycled from  $-200$  to  $1000$  mV at  $500$  mV s<sup>-1</sup> for 20 complete cycles to clean the surface. Then, 3 cyclic voltammograms (CVs) were recorded at  $20$  mV s<sup>-1</sup> in the same potential range to activate the surface. The last voltammogram was termed as blank.

CO-stripping voltammograms were monitored to study the performance of the catalysts toward CO electrooxidation. For such a purpose, CO (INFRA air products, High purity) was adsorbed on the electrocatalyst by bubbling it through the working electrolyte during 15 min at  $-170$  mV. Then, the solution was saturated with N<sub>2</sub> for 20 min to remove the CO excess and a cyclic voltammetry was carried out from  $-200$  to  $1000$  mV at  $20$  mV s<sup>-1</sup> for 3 cycles. Electrochemically active surface areas, EASA, were obtained by the ratio between the experimental charge (obtained by CO stripping peak integration) and the charge density corresponding to a CO adsorbed monolayer oxidation on Pd polycrystalline surface ( $315$   $\mu$ C cm<sup>-2</sup>) [23]. The faradaic currents were normalized by the respective EASA to obtain the current densities ( $\mu$ A cm<sup>-2</sup>) given in the text.

The FAOR voltammograms were assessed in  $0.5$  M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +  $2.0$  M HCOOH (Sigma Aldrich, 95%) by cycling the potential between  $-200$  and  $1000$  mV at  $20$  mV s<sup>-1</sup>. Chronoamperometry evaluation of the current density response at steady state conditions ( $j_{ss}$ ) was carried out stepping the potential to  $200$  and  $400$  mV, both for  $900$  s.

The electrochemical performance of the synthesized catalysts was compared with that obtained using a commercial

Pd/C catalyst (Sigma-Aldrich, 30 wt %), labeled as Pd<sub>SA</sub>/C in the text.

## Results and discussion

### Physicochemical characterization

The metal content of the Pd-based catalysts was studied by EDX (Table 1). All the laboratory-made electrocatalysts presented a metal loading similar to the nominal value (20 wt%). Additionally, the EDX atomic ratio was around 50:50 for the bimetallic catalysts in agreement with the theoretical values.

Fig. 1a shows the XRD patterns of Pd<sub>SA</sub>/C and synthesized electrocatalysts. A characteristic peak at around  $2\theta = 25^\circ$ , associated with the graphite (002) diffraction plane of the support was shown by all synthesized electrocatalysts. Also, their diffraction patterns exhibit three characteristic peaks at around  $2\theta = 40.09^\circ$ ,  $46.63^\circ$  and  $68.08^\circ$ , which are assigned to (111), (200) and (220) planes of Pd fcc. Comparing the position of Pd-related peaks of the synthesized Pd/C catalyst and bimetallic catalysts, a shift to higher  $2\theta$  values was observed for the bimetallic catalysts obtained from nitrate salts (see Table 1 and Fig. 1b), which may be explained by the contraction of the Pd lattice structure by the introduction of the second metal Fe or Co. However, this shift is not as evident for catalysts obtained from chlorides due to a lower alloying degree. Other authors have obtained poor alloying after using synthesis methods of electrocatalysts involving low temperatures [20,37–40]. Reduction treatments at higher temperatures or the control of other experimental conditions (such as pH, concentration, reducing agent, stabilizing agent, synthesis method) resulted in nanoparticles with an improved alloying degree, as well as cluster-type and core-shell morphologies [18,41–43]. Finally, monometallic Pd catalysts (Pd/C and Pd<sub>SA</sub>/C) showed a diffraction peak around  $34^\circ$  associated to PdO formation PdM-Cl catalysts display some relatively low intensity peaks on the XRD patterns at  $2\theta = 35.76^\circ$  and  $65.63^\circ$  that can be associated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> respectively.

In order to further characterize the catalysts, the XPS technique was used. Fig. 2 presents XPS spectra recorded from

**Table 1 – Physical characteristics of the Pd-based electrocatalysts: total metal content and ratio obtained from EDX, 2 Theta of Pd (111) from XRD and particle size from TEM of the electrocatalysts.**

Electrocatalyst	XRD	TEM	SEM-EDX	
	Pd (111)	Particle size	Elemental composition	
	2 Theta/degree	(nm)	Metal content wt. %	Pd:M at. %
Pd/C	40.10	$2.98 \pm 0.69$	21.00	100
Pd <sub>SA</sub> /C	40.09	$7.00 \pm 1.19$	29.94	100
PdFe-Cl/C	40.14	$2.88 \pm 0.66$	18.94	45:55
PdCo-Cl/C	40.12	$2.89 \pm 0.65$	20.26	43:57
PdFe-N/C	40.23	$2.20 \pm 0.42$	17.91	45:55
PdCo-N/C	40.33	$2.60 \pm 0.47$	19.46	54:46

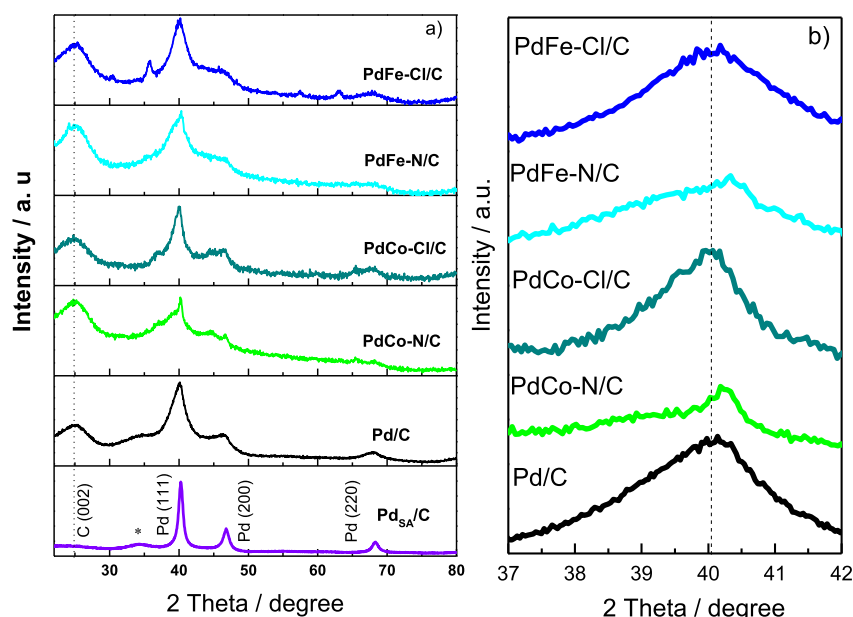


Fig. 1 – a) XRD patterns of the Pd-based electrocatalysts and b) Zoom around the 2 Theta Pd(111) region.

PdM catalysts synthesized in this work. From these images it is possible to note that regardless of the precursor salt, Co (see Fig. 2a) and Fe (see Fig. 2b) were fully oxidized at the surface technique. In the case of Co the main component was  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [44,45] while for Fe it was present as a mixture of  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (Fe(II)) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fe(II) and Fe(III)) species [46]. As can be noted from Fig. 2c (chloride precursor) and 2d (nitrate precursor), Pd was formed by Pd(0), PdO (Pd(II)) and  $\text{PdO}_2$  (Pd(IV)). However, the metal to oxide ratio was greater when the chloride precursor was used, this result was the same regardless of the second metal.

Fig. 3 shows the TEM images and particle size distributions of the synthesized electrocatalysts. In general, a good dispersion of the metal nanoparticles on the carbon support was obtained for all the samples. In addition, narrow particle size distributions were obtained for all Pd-based electrocatalysts with a mean particle size ranging from 2 to 3 nm. These results show that the chloride and nitrate salts did not have a significant effect on the sizes of the nanoparticles obtained. According to the bibliography nanoparticles with an average size of around 2.2–9.0 nm have a good electrocatalytic activity towards the FAOR [3,27]. Thus, the synthesized electrocatalysts seem to be promising candidates for FAOR. Finally, the commercial catalyst presented larger average particle size (7 nm).

### Electrochemical characterization

#### Electrochemical features in the base electrolyte

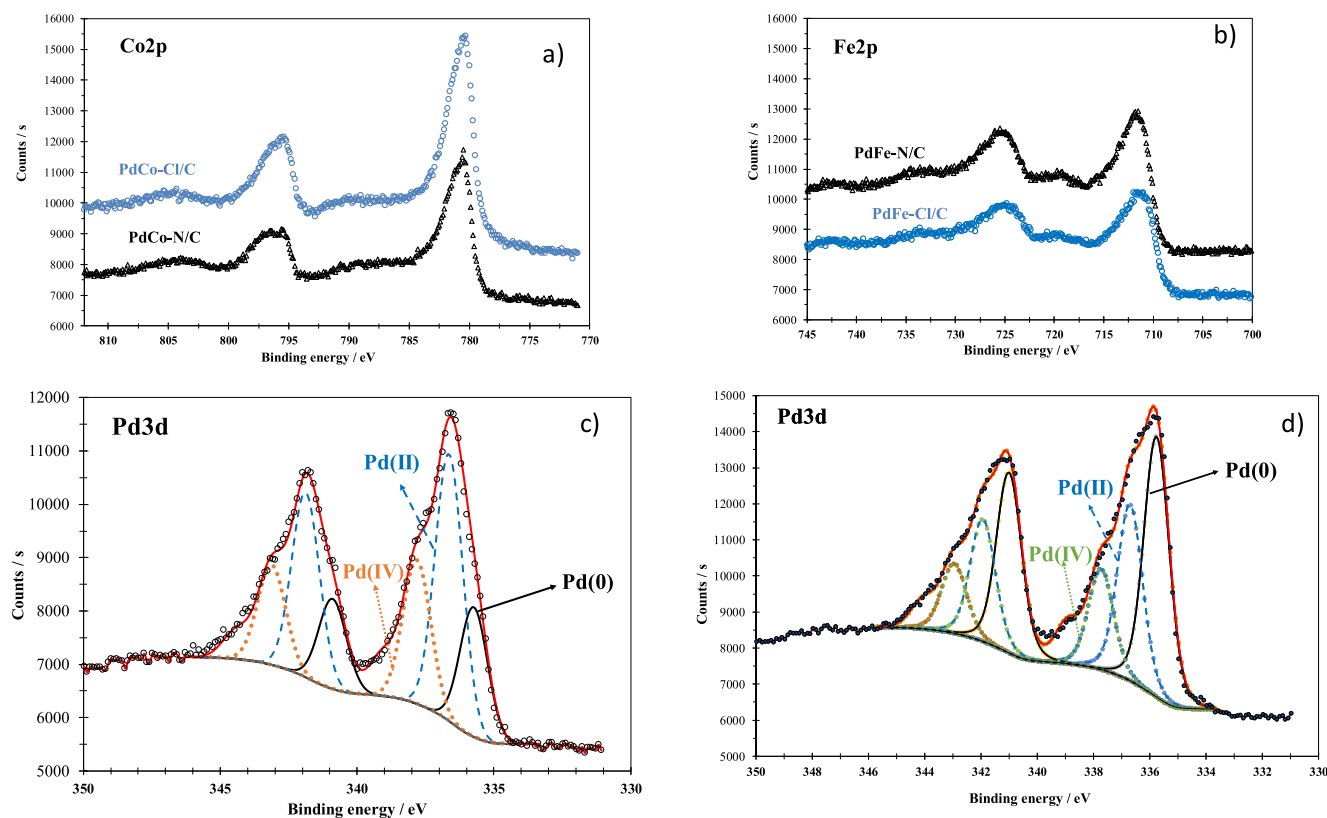
The electrochemical features of the Pd-based synthesized catalysts was evaluated in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  by cyclic voltammetry, cycling the potential from  $-200$  to  $1000$  V at  $20 \text{ mV s}^{-1}$  and starting from the open circuit potential (OCP) in the anodic direction. The blank voltammograms obtained for all synthesized catalysts are shown in Fig. 4.

All the electrocatalysts evidenced the characteristic Pd features reported in the literature [27,47]. The potential scan in the negative direction shows hydrogen adsorption/absorption, followed by the hydrogen evolution reaction at potentials below  $-150$  mV. During the anodic sweep, hydrogen desorption takes place and palladium oxide is formed at potentials greater than  $600$  mV, which is reduced in the negative scan at around  $500$  mV. In the potential interval from  $100$  to  $200$  mV the current density remains constant and is associated to interfacial electrical control (double layer). Interestingly, the PdFe electrocatalyst synthesized using nitrates as a metal precursor (PdFe-N/C) presented another oxidation peak from  $300$  to  $500$  mV which could be associated with the oxidation of exposed Fe. Han and Xu [48] synthesized PdFe alloy nanoparticles, where the voltammogram, see Fig. 4a in 48, also showed an oxidation peak prior to that of Pd oxide formation, that corresponded to the electrochemical oxidation of exposed Fe atoms from the surface layer.

#### CO stripping

CO stripping voltammetry was used to obtain the electroactive surface area (EASA) of Pd-based electrocatalysts and to evaluate the catalyst surface tolerance for CO poisoning. Fig. 5 shows the results obtained for all the electrocatalysts.

During the anodic sweep of the first scan (solid curves) the hydrogen adsorption/absorption/desorption region is totally blocked confirming that CO was adsorbed at the catalyst surfaces. Two peaks attributed to CO electrooxidation are discerned for all the electrocatalysts, with the exception of the commercial catalyst which presented a main peak at  $723$  mV. The location of the peaks depends on the electrocatalyst: the first contribution (peak I) is centered within the  $558$ – $673$  mV, while the second one (peak II) occurs at potentials from  $707$  to  $723$  mV. Bimodal CO oxidation profiles have been already reported by other authors on Pd electrocatalysts supported on



**Fig. 2** – XPS spectra recorded from PdM synthesized catalyst a) Co2p, b) Fe2p, c) Pd3d (for nitrate precursors) and d) Pd3d (for chloride precursors).

carbon materials [47,49,50]. The maximum oxidation potentials of both peaks and the onset potential for the CO oxidation reaction are summarized in Table 2.

A different catalytic activity toward CO electrooxidation is evident, which is ascribed to differences in the size and structure of metal nanoparticles [51]. In this context, the commercial catalyst requires a more positive potential to oxidize CO compared with the synthesized Pd/C. In fact, the main oxidation occurs at 716 mV in the catalyst obtained by reduction with  $\text{NaBH}_4$ , while 723 mV are required in the commercial one. Further, the first oxidation contribution does not appear at  $\text{Pd}_{5A}/\text{C}$  surface. These results clearly indicate that the synthesized catalyst with a particle size around 2–3 nm display an improved activity toward CO oxidation than the commercial catalyst with a larger particle size. Thus, larger particle sizes led to a less activity for CO removal.

The second metal addition (Fe or Co), favored CO oxidation since the onset potential shifted to more negative potentials from 538 mV at Pd/C to 423–507 mV for the bimetallic electrocatalysts. Thus, bimetallic surfaces seem to favor CO oxidation. In addition, an improved condition for CO removal was obtained on the bimetallic catalyst PdCo-N/C compared to PdCo-Cl/C. Similar particle sizes (2–3 nm) were obtained for all the samples and hence, these differences are associated with the different composition/structure of the catalysts. Nitrate precursors resulted in a higher alloying degree (in agreement with the XRD results), which seems to favor the activity towards CO electrooxidation in the case of the PdCo catalyst. Interestingly, the PdCo-N/C catalyst exhibited the

lowest potential for the main oxidation peak (peak II) with a current density ( $85.25 \mu\text{Acm}^{-2}$ ) maximum at 707 mV. Peak I appeared also at low potentials (620 mV).

Finally, it is important to note that after CO oxidation the electrochemical behavior is similar to the blanks reported before (compare red lines in Fig. 5 with lines of Fig. 4), which evidences that CO was removed completely from the base electrocatalyst.

#### Formic acid oxidation reaction

The performance of the electrocatalysts toward FAOR was studied in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2.0 \text{ M HCOOH}$  cycling the potential from –200 to 1000 mV Fig. 6 shows the results of all the catalysts.

All the Pd-based electrocatalysts display similar features: during the positive-going potential scan, a rise in the faradaic current density is evident, exhibiting an anodic peak with its maxima dependent on the catalyst (in the 270–638 mV potential range). A close inspection of FAOR voltammograms evidences that bimetallic catalysts present the maxima at potentials around 200–300 mV during the positive-going potential scan, with the exception of PdFe-Cl/C with the main oxidation (488 mV) at potentials similar to monometallic Pd catalysts (448 at Pd/C and 638 mV at the commercial electrode). In the cathodic sweep, once Pd oxide reduction takes place, formic acid is again re-oxidized displaying even higher current densities than those developed during the anodic excursion, which is explained by a high tolerance to catalyst poisoning [50,52]. Table 3 displays the main oxidation

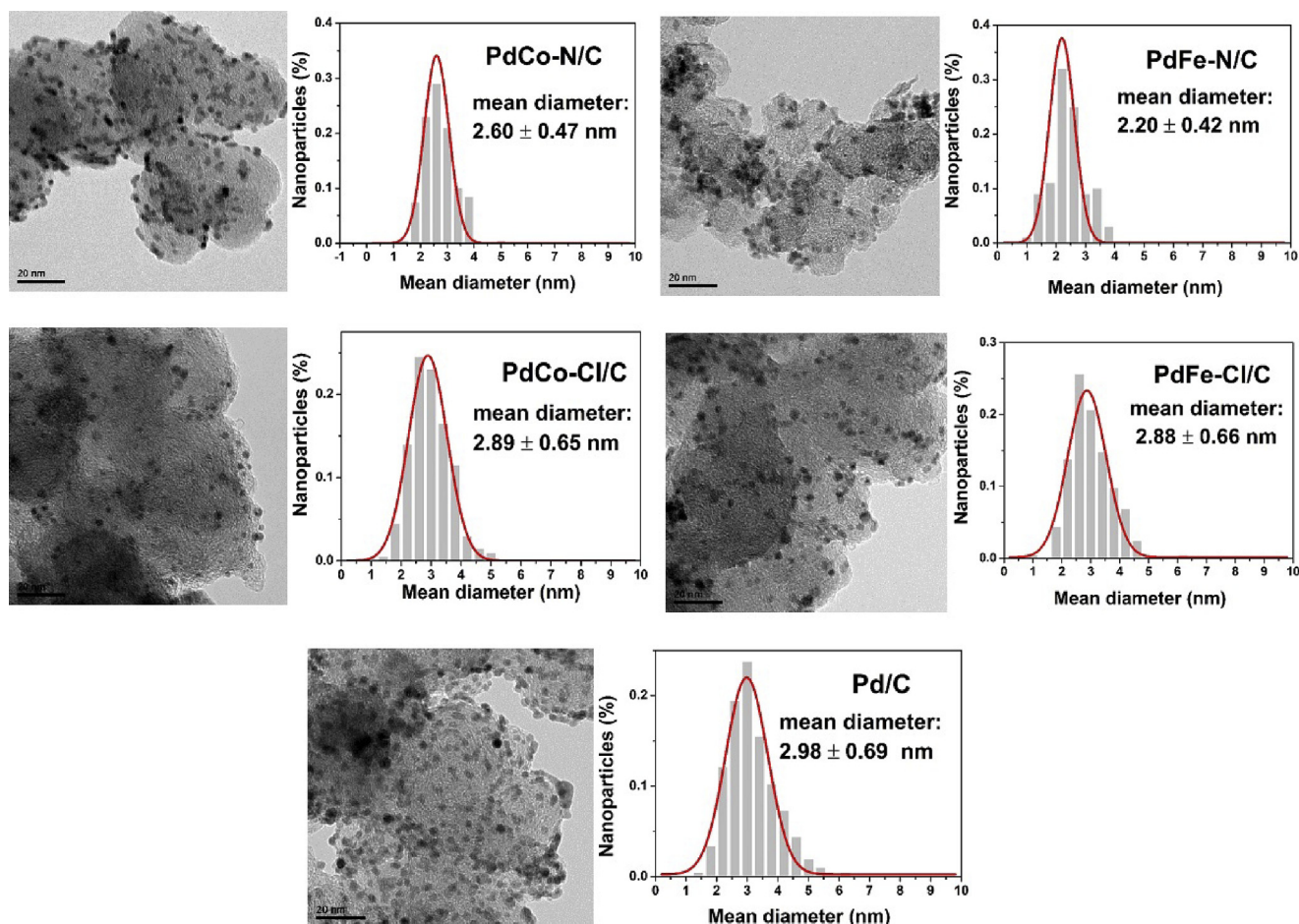


Fig. 3 – TEM images and particle size distribution of the Pd-based electrocatalysts.

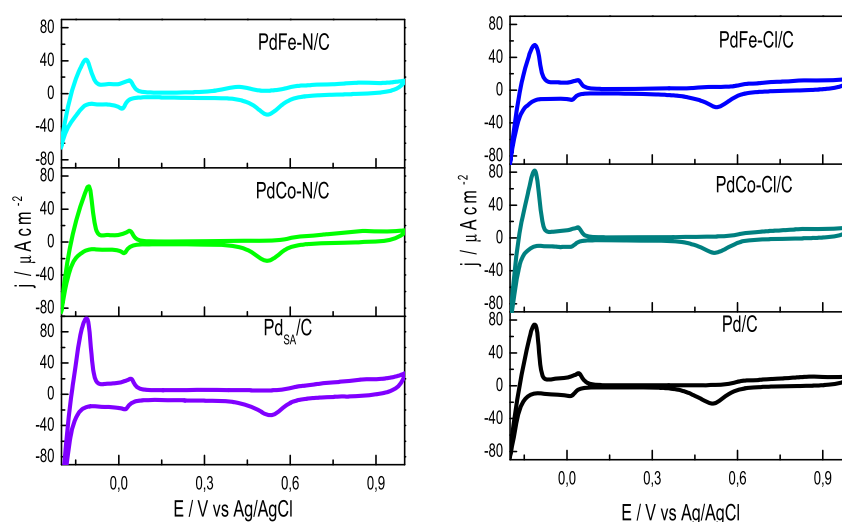


Fig. 4 – Cyclic voltammograms of the Pd-based electrocatalysts recorded in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

potential ( $E_p$ ) and the peak current density ( $j_p$ ) developed during the anodic excursion.

$\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{C}$  displayed the largest current density but the main peak for formic acid oxidation during the anodic excursion

appeared at more positive potentials. Indeed, the anodic peak position developed during the forward scan of Pd-based electrocatalysts follows this sequence:  $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{C}$  (638 mV) > PdFe-Cl/C (488 mV) > Pd/C (448 mV) > PdCo-Cl/C

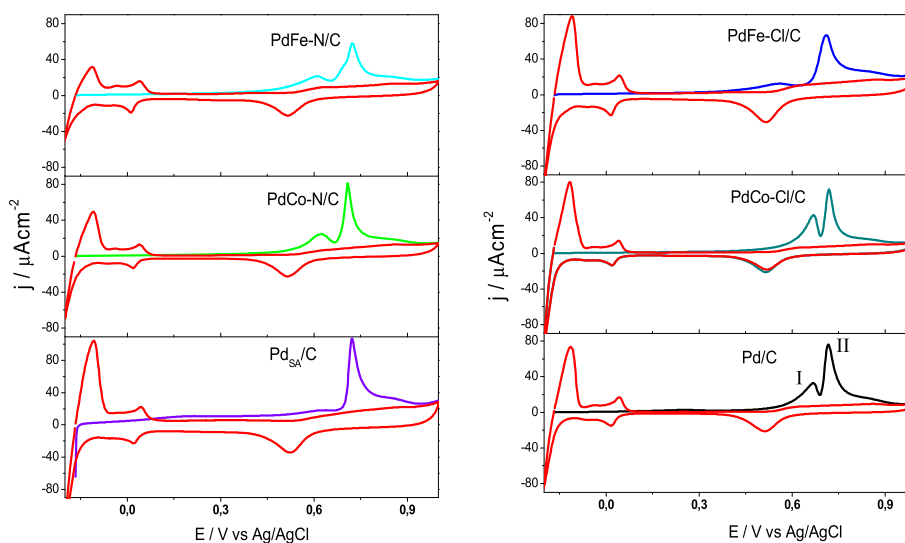


Fig. 5 – CO stripping voltammograms recorded with the Pd-based electrocatalysts in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. At 20 mV s<sup>-1</sup> scan rate.

Table 2 – CO oxidation potentials from cyclic voltammograms shown in Fig. 5 and EASA from CO stripping for the different catalyst.

Electrocatalyst	CO onset potential (mV)	CO oxidation potential peak - I (mV)	CO oxidation potential peak - II (mV)	EASA (cm <sup>2</sup> )
Pd/C	538	673	716	43.39
Pd <sub>SA</sub> /C	551	—	723	13.16
PdFe-Cl/C	423	558	711	9.43
PdCo-Cl/C	507	664	717	17.06
PdFe-N/C	437	610	722	9.94
PdCo-N/C	488	620	707	18.41

(287 mV) > PdFe-N/C (273 mV) > PdCo-N/C (270 mV). Thus, the second metal addition in general resulted in an improved condition toward FAOR for all the electrocatalysts, with the exception of PdFe-Cl/C. This catalyst presented a behavior similar to the synthesized monometallic catalyst (Pd/C). In other words, bimetallic electrodes showed the

highest current density toward FAOR in the potential range from 200 to 300 mV, while pure Pd catalysts and PdFe-Cl/C presented a higher efficiency at potentials around 400–600 mV.

As is well known, for the electrocatalytic oxidation of HCOOH, there are usually involved the so-called dual

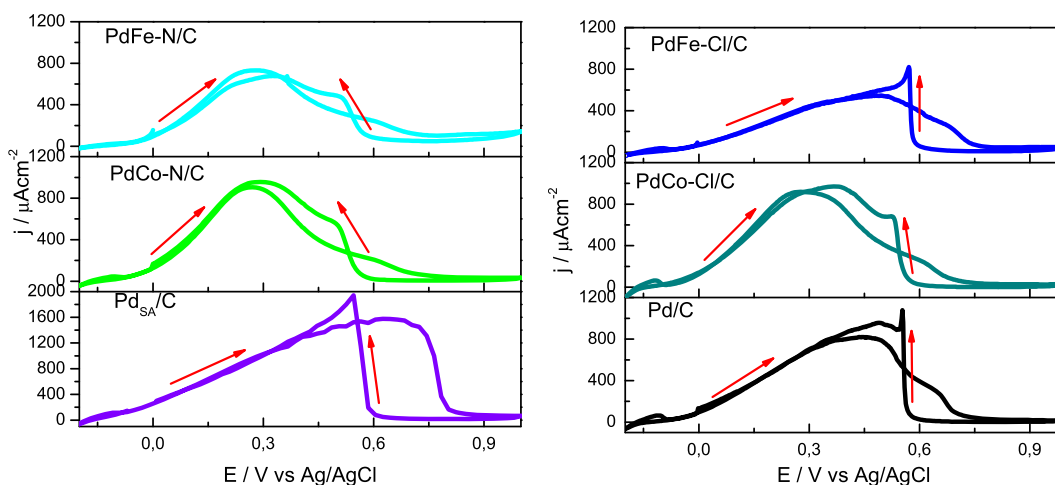
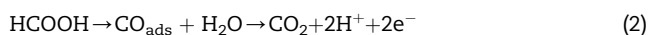


Fig. 6 – Cyclic voltammograms recorded during FAOR with the Pd-based electrocatalysts in 2.0 M HCOOH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at 20 mV s<sup>-1</sup> scan rate. In all cases the potential scan started at -200 mV in the positive direction.

**Table 3 – Potential and current density of the voltammetric peaks of the CVs shown in Fig. 6.**

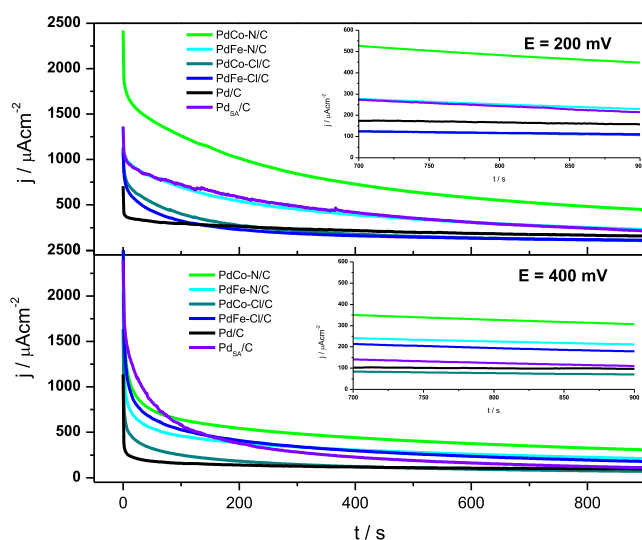
Electrocatalyst	Ep (mV)	$j_p$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
Pd/C	448	819
Pd <sub>SA</sub> /C	638	1573
PdFe-C/C	488	550
PdCo-C/C	287	915
PdFe-N/C	273	738
PdCo-N/C	270	908

pathways, which are dehydrogenation and dehydration, as represented by reactions (1) and (2), respectively [53,54]:



Although the dehydrogenation is the main pathway on Pd catalyst, recent studies reveal that  $\text{CO}_{\text{ads}}$  can still accumulate on the surface of Pd, leading to the degradation of the catalytic performance over time under DFAFC conditions [55]. Therefore, according to the fact that PdCo-N/C catalyst showed high catalytic activity towards CO electrooxidation, it was expected good performance also during the formic acid electrooxidation.

The steady state anodic current density ( $j_{\text{ss}}$ ) was evaluated through chronoamperometry at 200 and 400 mV during 900 s. The  $j_{\text{ss}}$ -t plots for all the electrocatalysts are shown in Fig. 7, while Table 4 reports the current densities of the catalysts evaluated at 900 s at both potentials. The  $j_{\text{ss}}$  at 200 mV followed this sequence: PdCo-N/C > PdFe-N/C > Pd<sub>SA</sub>/C > Pd/C > PdFe-Cl/C > PdCo-Cl/C, while the  $j_{\text{ss}}$  at 400 mV followed this sequence: PdCo-N/C > PdFe-N/C > PdFe-Cl/C > Pd<sub>SA</sub>/C > Pd/C > PdCo-Cl/C.



**Fig. 7 – Potentiostatic current density transients recorded during FAOR, in 2.0 M HCOOH and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, using the synthesized electrocatalysts for two different applied potentials indicated in the figures. The insets show a closed region of the current density at the longest times.**

**Table 4 – Current density at steady state, at 200 and 400 mV for 900 s in 2.0 M HCOOH + 0.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

Electrocatalyst	$j_{\text{ss}}$ at 200 mV ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$j_{\text{ss}}$ at 400 mV ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
Pd/C	157.3	96.9
Pd <sub>SA</sub> /C	214.3	110.2
PdFe-Cl/C	110.9	178.9
PdCo-Cl/C	107.72	70.36
PdFe-N/C	229.3	211.7
PdCo-N/C	451.1	313.1

Interestingly, the PdCo-N/C exhibited the largest current density at both potentials, around two and three times larger than the monometallic catalysts (Pd/C and Pd<sub>SA</sub>/C).

Regarding the effect of the Fe/Co metal precursor, the bimetallic catalysts obtained from nitrates (PdCo-N/C and PdFe-N/C) showed higher activity towards FAOR compared to their analogues (PdCo-Cl/C and PdFe-Cl/C, respectively). Moreover, PdCo-N/C depicted better catalytic activity than PdFe-N/C probably due to a greater alloying degree between Pd and Co.

## Conclusions

In this work, the effect of the Fe/Co metal precursor salt (nitrates or chlorides) on the physicochemical properties and catalytic activity for CO oxidation and FAOR of Pd-M/C (M = Fe or Co) electrocatalysts was studied. Catalysts were obtained by impregnation and reduction with sodium borohydride using iron/cobalt chloride/nitrates as metal precursors. Results were compared with a monometallic Pd/C synthesized catalyst obtained by the same methodology.

XRD patterns evidenced that Pd was deposited on the carbon material with a fcc structure. In the case of bimetallic catalysts, the use of nitrates and chlorides allowed obtaining PdM alloys. However Fe/Co precursors from nitrates showed higher alloying degree with Pd, as compared with the PdM-Cl/C catalysts. XPS results demonstrated that nitrates favored the metal oxide formation. Furthermore, high dispersion of metal nanoparticles with an average size of 2–3 nm was observed by TEM for all the catalysts.

CO-stripping voltammograms showed that the addition of the second metal (Fe or Co) resulted in an improved condition for CO removal.

Regarding the activity of catalysts toward FAOR, PdCo-N/C and PdFe-N/C exhibited the highest steady state anodic current densities.

## Acknowledgements

LJM is grateful to CONACYT for the grant awarded for this research, as well as to the UAM-A and the ICB for the support provided. MGY, MRR, MPP and AEM thank the SNI for the distinction of their membership and the stipend provided. MGY is indebted to L'oreal-UNESCO-CONACYT-AMC for the grant Women in Science 2016. MJL and SPR gratefully acknowledge financial support given by Spanish MINECO (ENE2014-52158-C2-1-R).

## REFERENCES

- [1] Rice C, Ha S, Masel R, Waszczuk P, Wieckowski A, Barnard T. Direct formic acid fuel cells. *J Power Sources* 2002;111:83–9.
- [2] Yu X, Pickup PG. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *J Power Sources* 2008;182:124–32.
- [3] Zhu Y, Kang Y, Zou Z, Zhou Q, Zheng J, Xia B, et al. A facile preparation of carbon-supported Pd nanoparticles for electrocatalytic oxidation of formic acid. *Electrochem Commun* 2008;10:802–5.
- [4] Aslam N, Masdar M, Kamarudin S, Daud W. Overview on direct formic acid fuel cells (DFAFCs) as an energy sources. *APCBEE Procedia* 2012;3:33–9.
- [5] Ong B, Kamarudin S, Basri S. Direct liquid fuel cells: a review. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:10142–57.
- [6] Rice C, Ha S, Masel R, Wieckowski A. Catalysts for direct formic acid fuel cells. *J Power Sources* 2003;115:229–35.
- [7] Rhee Y-W, Ha SY, Masel RI. Crossover of formic acid through Nafion® membranes. *J Power Sources* 2003;117:35–8.
- [8] Cuesta A, Cabello G, Osawa M, Gutiérrez C. Mechanism of the electrocatalytic oxidation of formic acid on metals. *ACS Catal* 2012;2:728–38.
- [9] Jiang K, Zhang H-X, Zou S, Cai W-B. Electrocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces: from fundamental mechanisms to fuel cell applications. *Phys Chem Chem Phys* 2014;16:20360–76.
- [10] Jeon H, Jeong B, Joo J, Lee J. Electrocatalytic oxidation of formic acid: closing the gap between fundamental study and technical applications. *Electrocatalysis* 2015;6:20–32.
- [11] Cai W, Li J, Jiang Y, Liu C, Ma L, Xing W. Formic acid electrocatalytic oxidation at high temperature in supporting electrolyte free system: mechanism study and catalyst stability. *J Electroanal Chem* 2016;761:68–73.
- [12] Uhm S, Kwon Y, Chung ST, Lee J. Highly effective anode structure in a direct formic acid fuel cell. *Electrochim Acta* 2008;53:5162–8.
- [13] Carmo M, Paganin V, Rosolen J, Gonzalez E. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes. *J Power Sources* 2005;142:169–76.
- [14] Zhang X-G, Arikawa T, Murakami Y, Yahikozawa K, Takasu Y. Electrocatalytic oxidation of formic acid on ultrafine palladium particles supported on a glassy carbon. *Electrochim Acta* 1995;40:1889–97.
- [15] Zhou WP, Lewera A, Larsen R, Masel RI, Bagus PS, Wieckowski A. Size effects in electronic and catalytic properties of unsupported palladium nanoparticles in electrooxidation of formic acid. *J Phys Chem B* 2006;110:13393–8.
- [16] Ge J, Xing W, Xue X, Liu C, Lu T, Liao J. Controllable synthesis of Pd nanocatalysts for direct formic acid fuel cell (DFAFC) application: from Pd hollow nanospheres to Pd nanoparticles. *J Phys Chem C* 2007;111:17305–10.
- [17] Li H, Sun G, Jiang Q, Zhu M, Sun S, Xin Q. Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation. *Electrochem Commun* 2007;9:1410–5.
- [18] MaG Montes de Oca, Plana D, Celorrio V, Lazaro MJ, Fermín DJ. Electrocatalytic properties of strained Pd nanoshells at Au nanostructures: CO and HCOOH oxidation. *J Phys Chem C* 2011;116:692–9.
- [19] Moraes L, Matos B, Radtke C, Santiago E, Fonseca F, Amico S, et al. Synthesis and performance of palladium-based electrocatalysts in alkaline direct ethanol fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:6457–68.
- [20] Rivera Gavidia LM, Sebastián D, Pastor E, Aricò AS, Baglio V. Carbon-supported Pd and PdFe alloy catalysts for direct methanol fuel cell cathodes. *Materials* 2017;10:580.
- [21] Wang X, Xia Y. Electrocatalytic performance of PdCo–C catalyst for formic acid oxidation. *Electrochem Commun* 2008;10:1644–6.
- [22] Morales-Acosta D, Ledesma-Garcia J, Godinez LA, Rodríguez HG, Álvarez-Contreras L, Arriaga LG. Development of Pd and Pd–Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *J Power Sources* 2010;195:461–5.
- [23] Celorrio V, Montes de Oca M, Plana D, Moliner R, Fermin D, Lazaro M. Electrochemical performance of Pd and Au–Pd core–shell nanoparticles on surface tailored carbon black as catalyst support. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:7152–60.
- [24] Celorrio V, Montes de Oca M, Plana D, Moliner R, Lázaro M, Fermín D. Effect of carbon supports on electrocatalytic reactivity of Au–Pd core–shell nanoparticles. *J Phys Chem C* 2012;116:6275–82.
- [25] Mazumder V, Chi M, Mankin MN, Liu Y, Metin Ö, Sun D, et al. A facile synthesis of MPd (M = Co, Cu) nanoparticles and their catalysis for formic acid oxidation. *Nano Lett* 2012;12:1102–6.
- [26] Ji Y, Zhao R, Zhang G, Chen Y, Tang Y, Lu T. Room-temperature synthesis and electrocatalysis of carbon nanotubes supported palladium–iron alloy nanoparticles. *Electrochim Acta* 2013;111:898–902.
- [27] Liao M, Hu Q, Zheng J, Li Y, Zhou H, Zhong C-J, et al. Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochim Acta* 2013;111:504–9.
- [28] Zhang L, Wan L, Ma Y, Chen Y, Zhou Y, Tang Y, et al. Crystalline palladium–cobalt alloy nanoassemblies with enhanced activity and stability for the formic acid oxidation reaction. *Appl Catal B Environ* 2013;138(139):229–35.
- [29] Al-Akraa I, Mohammad A M, El-Deab M S, El Anadouli B. Advances in direct formic acid fuel cells: fabrication of efficient Ir/Pd nanocatalysts for formic acid electro-oxidation. *Int J Electrochem Sci* 2015;10:3282–90.
- [30] Mao H, Huang T, Yu A. Electrochemical surface modification on CuPdAu/C with extraordinary behavior toward formic acid/formate oxidation. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:13190–6.
- [31] Vafaei M, Rezaei M, Tabaian SH, Mahboubi F, Haghshenas DF. Facile synthesis of a highly active Pd/Co bimetallic nanocatalyst on carbon fiber cloth via a two-step electrodeposition for formic acid electrooxidation. *J Solid State Electrochem* 2015;19:289–98.
- [32] Zhou Y, Du C, Han G, Gao Y, Yin G. Ultra-low Pt decorated PdFe alloy nanoparticles for formic acid electro-oxidation. *Electrochim Acta* 2016;217:203–9.
- [33] Pires F, Villullas H. Pd-based catalysts: influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:17052–9.
- [34] Aricò AS, Stassi A, D'Urso C, Sebastián D, Baglio V. Synthesis of Pd<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>@ Pt/C core-shell catalysts for methanol-tolerant cathodes of direct methanol fuel cells. *Chem Eur J* 2014;20:10679–84.
- [35] Matin MA, Jang J-H, Kwon Y-U. PdM nanoparticles (M= Ni, Co, Fe, Mn) with high activity and stability in formic acid oxidation synthesized by sonochemical reactions. *J Power Sources* 2014;262:356–63.
- [36] Ma Y, Li T, Chen H, Chen X, Deng S, Xu L, et al. A general strategy to the synthesis of carbon-supported PdM (M= Co, Fe and Ni) nanodendrites as high-performance electrocatalysts for formic acid oxidation. *J Energy Chem* 2017;26:1238–44.
- [37] Calderón J, Nieto-Monge M, Pérez-Rodríguez S, Pardo J, Moliner R, Lázaro M. Palladium–nickel catalysts supported on different chemically-treated carbon blacks for methanol oxidation in alkaline media. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:19556–69.

- [38] Calderón J, Celorrio V, Nieto-Monge M, Fermín D, Pardo J, Moliner R, et al. Palladium–nickel materials as cathode electrocatalysts for alkaline fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:22538–46.
- [39] Zhang Z, Xin L, Sun K, Li W. Pd–Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:12686–97.
- [40] Vecchio CL, Sebastián D, Alegre C, Aricò AS, Baglio V. Carbon-supported Pd and Pd-Co cathode catalysts for direct methanol fuel cells (DMFCs) operating with high methanol concentration. *J Electroanal Chem* 2018;808:464–73.
- [41] Chen A, Ostrom C. Palladium-based nanomaterials: synthesis and electrochemical applications. *Chem Rev* 2015;115:11999–2044.
- [42] Sun D, Si L, Fu G, Liu C, Sun D, Chen Y, et al. Nanobranched porous palladium–tin intermetallics: one-step synthesis and their superior electrocatalysis towards formic acid oxidation. *J Power Sources* 2015;280:141–6.
- [43] Yan H, Bai Z, Chao S, Cui Q, Niu L, Yang L, et al. Effects of additives on palladium nanocrystals supported on multiwalled carbon nanotubes and their electrocatalytic properties toward formic acid oxidation. *Ionics* 2014;20:259–68.
- [44] Petitto SC, Marsh EM, Carson GA, Langell MA. Cobalt oxide surface chemistry: the interaction of CoO (1 0 0), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1 1 0) and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1 1 1) with oxygen and water. *J Mol Catal Chem* 2008;281:49–58.
- [45] Faisal F, Stumm C, Bertram M, Waidhas F, Lykhach Y, Cherevko S, et al. Electrifying model catalysts for understanding electrocatalytic reactions in liquid electrolytes. *Nat Mater* 2018;1.
- [46] Gavidia LMR, García G, Anaya D, Querejeta A, Alcaide F, Pastor E. Carbon-supported Pt-free catalysts with high specificity and activity toward the oxygen reduction reaction in acidic medium. *Appl Catal B Environ* 2016;184:12–9.
- [47] He N, Qin C, Wang R, Ma S, Wang Y, Qi T. Electro-catalysis of carbon black or titanium sub-oxide supported Pd–Gd towards formic acid electro-oxidation. *RSC Adv* 2016;6:68989–96.
- [48] Han B, Xu C. Nanoporous PdFe alloy as highly active and durable electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:18247–55.
- [49] Pérez-Rodríguez S, Rillo N, Lázaro M, Pastor E. Pd catalysts supported onto nanostructured carbon materials for CO<sub>2</sub> valorization by electrochemical reduction. *Appl Catal B Environ* 2015;163:83–95.
- [50] Miyake H, Okada T, Samjeské G, Osawa M. Formic acid electrooxidation on Pd in acidic solutions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys* 2008;10:3662–9.
- [51] Hoshi N, Kida K, Nakamura M, Nakada M, Osada K. Structural effects of electrochemical oxidation of formic acid on single crystal electrodes of palladium. *J Phys Chem B* 2006;110:12480–4.
- [52] Tang Y, Edelman RE, Zou S. Length tunable penta-twinned palladium nanorods: seedless synthesis and electrooxidation of formic acid. *Nanoscale* 2014;6:5630–3.
- [53] Grozovski V, Climent V, Herrero E, Feliu JM. Intrinsic activity and poisoning rate for HCOOH oxidation on platinum stepped surfaces. *Phys Chem Chem Phys* 2010;12:8822–31.
- [54] Zhang J, Chen M, Li H, Li Y, Ye J, Cao Z, et al. Stable palladium hydride as a superior anode electrocatalyst for direct formic acid fuel cells. *Nano Energy* 2018;44:127–34.
- [55] Zhang LY, Zhao ZL, Li CM. Formic acid-reduced ultrasmall Pd nanocrystals on graphene to provide superior electrocatalytic activity and stability toward formic acid oxidation. *Nano Energy* 2015;11:71–7.

# Mechanism and Kinetics of Palladium Nanoparticles Electrochemical Formation onto Glassy Carbon, from a Deep Eutectic Solvent (Reline)

Published as part of *The Journal of Physical Chemistry virtual special issue "Deep Eutectic Solvents"*.

L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, M. G. Montes de Oca-Yemha,\* M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, E. M. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, J. Mostany, and M. Palomar-Pardavé\*

Cite This: *J. Phys. Chem. B* 2020, 124, 3973–3983

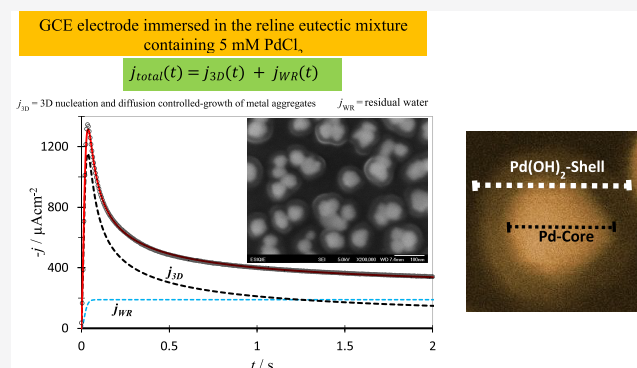
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

**ABSTRACT:** From electrochemical potentiodynamic and potentiostatic techniques, the electrodeposition mechanism and kinetics of palladium nanoparticles (PdNPs) onto a glassy carbon electrode (GCE), from Pd(II) ions dissolved in the choline chloride–urea deep eutectic solvent (reline) at 343 K, are reported for the first time. From the analysis of the potentiostatic current density transients, using the model developed by Palomar-Pardavé et al. [*Electrochim. Acta*, **2005**, *50*, 4736–4745], it shows that the PdNPs electrodeposition occurs by multiple 3D nucleation and diffusion controlled-growth with the simultaneous reduction of residual water on the PdNPs growing surfaces. This model renders not just the quantification of the palladium nucleation kinetics parameters, but it effectively allows deconvolving the individual contributions to the total current and, thus, from the integration of the  $j-t$  plots of these contributions. It was demonstrated that the charge amount of each process depends on the deposition time and applied overpotential. From SEM images, it was possible to verify that the palladium deposits were constituted by PdNPs and from XPS measurements that these PdNPs were formed by a metallic palladium (core) and Pd(OH)<sub>2</sub> (shell).



## 1. INTRODUCTION

Electrochemical processes are of great importance for both basic and applied science (technology). They are used in a variety of processes that include the development of devices for energy generation and/or storage, environmental remediation, the minerals benefit and ore dressing, electrosynthesis, and protection against corrosion through the formation of thin films among others.

The electrochemical processes that involve electrochemical phase formation (EPF)<sup>1</sup> are of particular interest to modern electrochemistry. In EPF processes, an electrical perturbation of an electrode (i.e., varying its electrode potential) promotes a reaction, faradaic and/or capacitive, and a new phase is formed on the surface of the electrode.

Some relevant examples of EPF processes are the formation of anodic films,<sup>2</sup> electrosynthesis of conducting polymers,<sup>3,4</sup> electro-condensation of amphiphilic molecules (surfactants)<sup>5</sup> micelles, and the electrodeposition of metals.<sup>6–9</sup> Although progress in the knowledge of these processes has been significant, there are still many aspects needed to be understood, i.e., the influence of the nature of the electrolytic

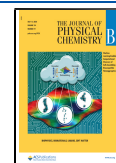
medium on the mechanism and the kinetics of electrocrystallization of metals. In general, most of the electrodeposition processes of metals and their alloys have been carried out in aqueous solution; however, metals as important as Fe, Co, Cr, Ni, and their alloys are practically impossible to deposit without reducing the electrolytic medium at the same time, for instance proton reduction,<sup>7,10</sup> which provokes low faradaic efficiency and hydrogen embrittlement. In some cases, this parallel reaction becomes so important that it inhibits fully the metal electrodeposition, such as when trying to electrodeposit aluminum from aqueous media.

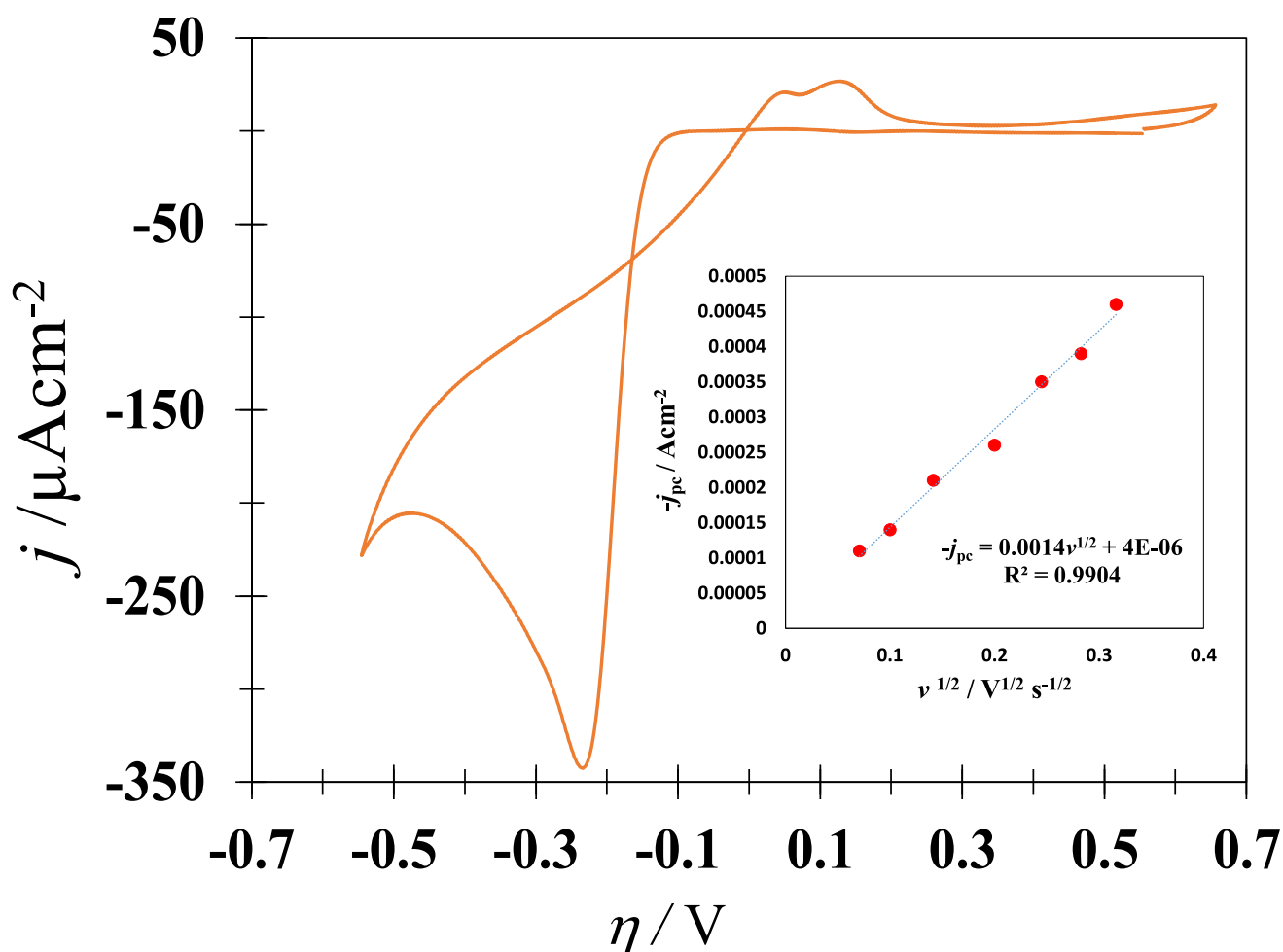
Recently, the synthesis of nonaqueous solvents, the so-called deep eutectic solvents, DES, has been reported.<sup>11–14</sup> DES can be formed among a variety of quaternary ammonium salts and

Received: February 5, 2020

Revised: March 30, 2020

Published: April 20, 2020





**Figure 1.** Typical experimental CV recorded with the GCE electrode immersed in the reline eutectic mixture containing 5 mM PdCl<sub>2</sub>, starting the potential scan at 0.6 V in the negative direction at 80 mV s<sup>-1</sup> sweep potential rate, at 343 K. The inset shows the dependence of the cathodic peak current density,  $j_{pc}$ , as a function of the square root of the potential scan rate,  $\nu$  (points). The dashed line and the equation correspond to the linear fit of the experimental data.

carboxylic acids (proton donors). In general, DES are easy to prepare as they are formed just by mixing two substances, comprising usually large and nonsymmetric ions that have low lattice energy and hence low melting points.<sup>12</sup> Their physical properties, such as viscosity, conductivity, and surface tension are similar to those of the ionic liquids, and they are good solvents for metallic oxides.<sup>14</sup> Furthermore, the operability (low vapor pressure, low electrical resistance, wide potential window), low production costs, and, in general, low toxicity (DES are in general environment-friendly) have positioned DES as suitable substances for scalable metal finishing processes.

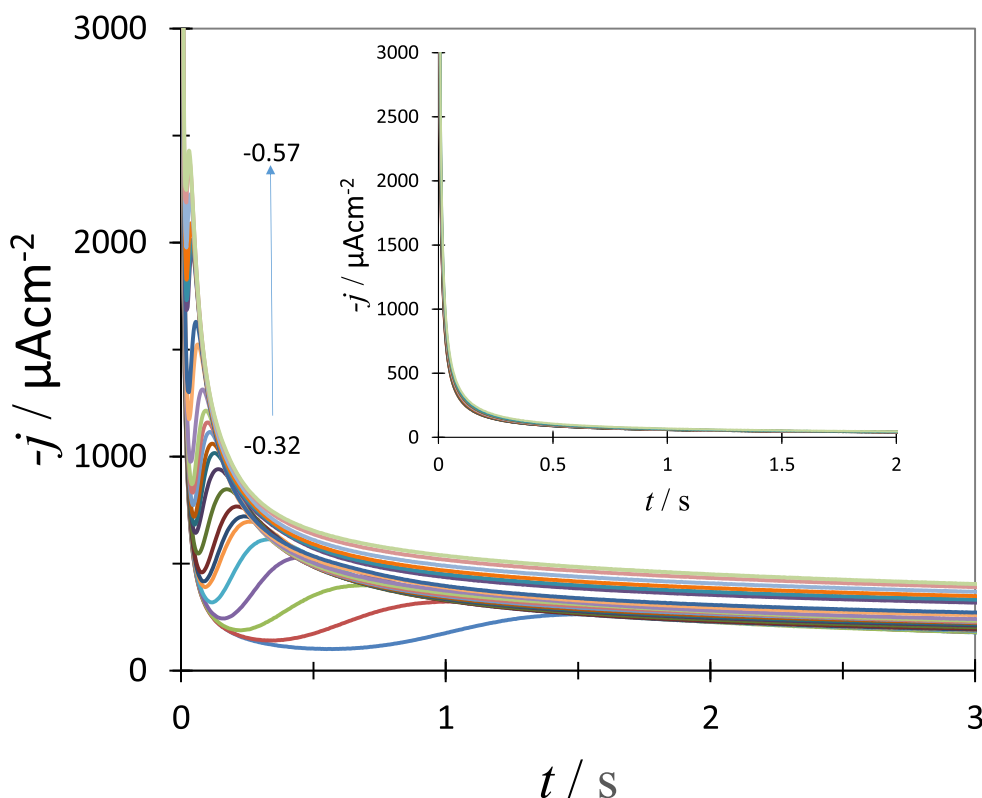
DES have been used for Ni,<sup>15</sup> Cr,<sup>16</sup> Fe,<sup>17,18</sup> and Al<sup>19</sup> electrodeposition. Recently, we have shown<sup>20</sup> that palladium nanoparticles, PdNPs, electrodeposited at 298 K, from a choline chloride:ethylene glycol mixture (ethaline) exhibited an outstanding performance toward formic acid oxidation reaction. In this work, we studied, for the first time, the mechanism and kinetics involved during PdNPs electrodeposition onto a glassy carbon electrode (GCE) from a different DES, reline,<sup>21</sup> formed by the eutectic mixture of choline chloride and urea. Due to the hygroscopic nature of DES, in particular reline, the presence of residual water is

unavoidable,<sup>15,22–24</sup> and thus its influences on the PdNPs electrodeposition would also be considered.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**2.1. Reline and Pd(II) Solution Preparation.** The reline deep eutectic solvent, DES, was prepared by mixing choline chloride and urea in a 1:2 molar ratio at 362 K following the experimental details described in Aldana-González et al.<sup>15</sup> The previously dried PdCl<sub>2</sub> salt was dissolved in the DES under stirring for 12 h, thus becoming the electrolyte solution and the DES without palladium ions the blank. All reagents were analytical grade from Sigma-Aldrich. The water content of the DES was determined by Karl Fischer coulometric titration using a Titrino Coulometer model 756 from Metrohm, giving less than 0.15%. As oxygen removal through nitrogen bubbling was impractical due to the formation of a froth, all the experiments were performed under a N<sub>2</sub> atmosphere previously dried with a pyrogallol trap.

**2.2. Electrochemical Study.** **2.2.1. PdNPs Electrodeposition.** A three electrode-electrochemical glass cell was used. The working electrode was a glassy carbon disk, GCE, with an exposed area of 0.1963 cm<sup>2</sup>, the counter electrode was a Pt wire, and a silver wire was used as quasi reference electrode (Ag QRE). The palladium nucleation and growth



**Figure 2.** Family of experimental potentiostatic current density transients recorded in the system GCE/5 mM PdCl<sub>2</sub>, dissolved in the reline eutectic mixture at 343 K for different applied overpotentials, indicated in the figure (in V). The inset shows the potentiostatic current density transient recorded under the same conditions but in the absence of Pd(II), blanks.

mechanism from DES onto a glassy carbon electrode (GCE) was explored through electrochemical tests such as cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) in the reline eutectic mixture containing 5 mM PdCl<sub>2</sub>. The cell temperature was set to 343 K with the aid of a Lauda RMS Circulator with RM6 refrigerating water bath chiller, −15 to +100 °C; with temperature stability of ±0.02 °C. CVs and CAs were carried out for both pure DES and Pd(II)/DES solutions. The experimental plots recorded only in DES were used as blank and were subtracted from the plots obtained from Pd(II)/DES, as described below, in order to obtain only the palladium electrochemical response in DES. The GCE was polished with diamond spray down to 0.25 μm, sonicated in methanol for 30 min, and finally rinsed with acetone to remove any residual particles and improve the surface adherence of the electro-deposited metal.

The CV and CA experiments were carried out in an AutoLab PGSTAT30 potentiostat–galvanostat coupled to a PC running the NOVA 2.1 software for data acquisition and experimental control.

**2.3. SEM Analysis.** Morphology of palladium electro-deposited on the GCE from DES was obtained through scanning electron microscopy (SEM) using a model Nova-2000 Nanolab double beam FEI SEM instrument with energy dispersive spectroscopy detector or a JEOL 2000X JSM-6701F.

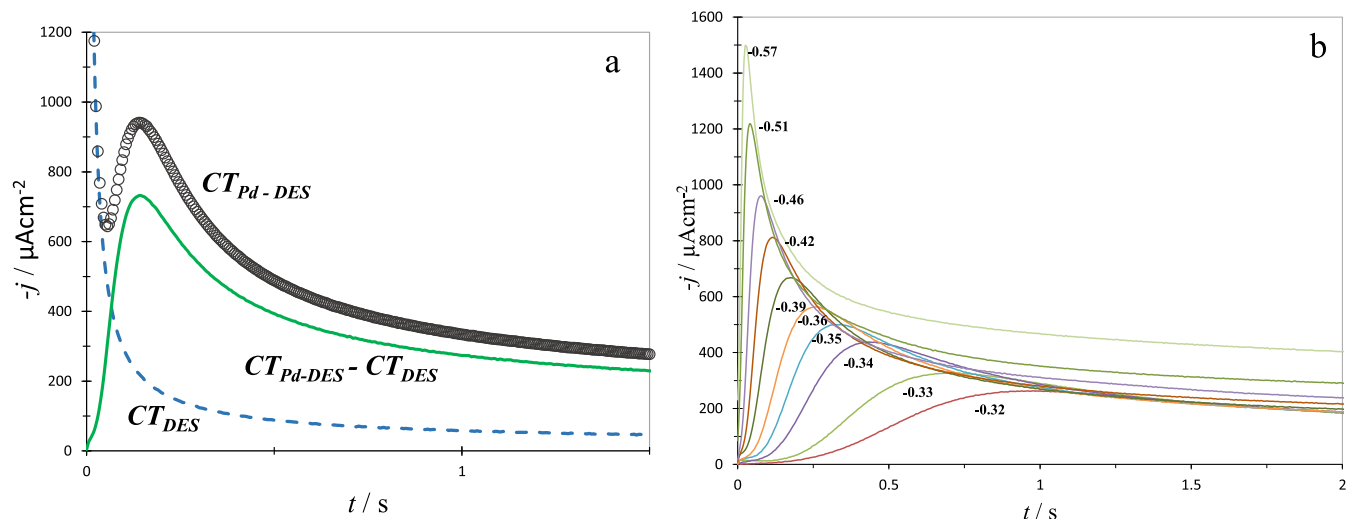
**2.4. XPS Analysis.** The composition of the electrodeposit was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements, performed in an Escalab 250 Thermo Scientific (base pressure  $\sim 2 \times 10^{-9}$  mbar) equipment with an Al filament emitting X-rays at 1486.6 keV. Fitting the XPS profiles was undertaken using the Avantage 5 software. Gaussian–

Lorentzian (GL) line shape functions were employed, calibrated by assigning a binding energy (BE) value of 285 eV to the C 1s.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Electrochemical Study.** **3.1.1. Potentiodynamic.** A typical CV recorded with the GCE immersed in reline containing Pd(II) ions is shown in Figure 1. It is important to mention that the system conditions differ from those observed in choline/ethylene glycol DES<sup>20</sup> on several things, like the viscosity of DES and the temperature imposed on the system. During the cathodic scan, a well-resolved peak, associated with the reaction Pd(II)<sub>Reline</sub> + 2e<sup>−</sup> = Pd<sub>(s)</sub>, is depicted. The current density of the voltammetric maximum,  $j_{cp}$ , increased linearly with the square root of the potential scan rate,  $v$ , as shown in Figure 1 inset, indicating that in this system, palladium electrodeposition is a diffusion-controlled process. A crossover between the cathodic and anodic scans, typical of a nucleation process can also be noted. In the positive going scan, two small peaks are observed, related to the oxidation of absorbed hydrogen and the dissolution of nonpassivated Pd.

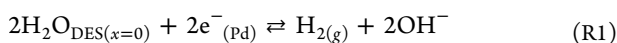
**3.1.2. Potentiostatic.** Figure 2 shows a family of experimental current density transients recorded during the palladium electrodeposition from reline at different applied overpotentials. The inset in this figure depicts the corresponding  $j$ – $t$  plots recorded in reline without Pd(II) ions (blank). The response of the corresponding blank ( $CT_{DES}$ ) was subtracted from each of the experimental current transients in Figure 2, recorded in the presence of Pd(II) ions ( $CT_{Pd-DES}$ ).



**Figure 3.** (a) Potentiostatic current density transient (solid line) obtained at  $\eta = -0.40$  V after subtraction of the respective blank ( $CT_{DES}$ ), see Figure 2, from the plot obtained at the same conditions, but in the presence of Pd(II) ions ( $CT_{Pd-DES}$ ). (b) Family of potentiostatic current density transients obtained after subtraction of the respective blank from some of the  $j-t$  plots shown in Figure 2.

An example of this procedure is shown in Figure 3a. The resulting  $j-t$  plots ( $CT_{Pd-DES} - CT_{DES}$ ) are shown in Figure 3b. These plots depict typically the shape of the  $j-t$  traces due to three-dimensional nucleation with diffusion-controlled growth.<sup>25</sup> As the applied potential becomes more negative, the  $j-t$  plots start to show the development of an additional steady-state current, characteristic of concomitant electrochemical reactions that simultaneously occur on the growing nuclei surfaces, as described by Palomar-Pardavé et al.<sup>7,9,15-17</sup>

The electrodeposition of some catalytic metal nuclei (i.e., cobalt<sup>7,9</sup>) from aqueous media, is generally accompanied by hydrogen evolution, which is a reaction capable of diminishing the cathodic efficiency, inducing brittleness of the metallic deposit due to hydrogen embrittlement, in some cases. Even in DES, the reduction of residual water (see reaction R1) may occur on the growing surfaces of metals (i.e., Ni,<sup>15,23,24</sup> Cr,<sup>16</sup> Fe,<sup>17</sup> and Al,<sup>19</sup> during its electrodeposition.



Considering the aforementioned and the shape of the  $j-t$  plots depicted in Figure 3b, the model proposed by Palomar-Pardavé et al.<sup>7</sup> was used to describe these  $j-t$  plots. In this model, see eq 1, two contributions are considered to occur simultaneously: (i) 3D nucleation and diffusion controlled-growth of metal aggregates ( $j_{3D}$ ) and (ii) a faradaic process involving the residual water reduction ( $j_{WR}$ ), in this case, on the surface of growing nuclei.

$$j_{\text{total}}(t) = j_{3D}(t) + j_{WR}(t) \quad (1)$$

with

$$j_{3D}(t) = P_1 t^{-1/2} \frac{\Phi}{\varphi} \theta(t) \quad (2)$$

$$j_{WR}(t) = P_3 \theta(t) \quad (3)$$

where

$$\theta(t) = (1 - \exp(-P_2 t \varphi(t))) \quad (4)$$

$$\varphi(t) = 1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At} \quad (5)$$

$$\Phi(t) = 1 - \frac{\exp(-At)}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} \exp(\lambda^2) d\lambda$$

$$\cong 1 - \left[ \frac{a + b(At)^{1/2}}{(1 - c(At)^{1/2} + d^*At)(At)^{1/2}} \right] \quad (6)$$

$$P_1 = \frac{nFD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}} \quad (7)$$

$$P_2 = (2\pi)^{3/2} D(MC_0/\rho)^{1/2} N_0 \quad (8)$$

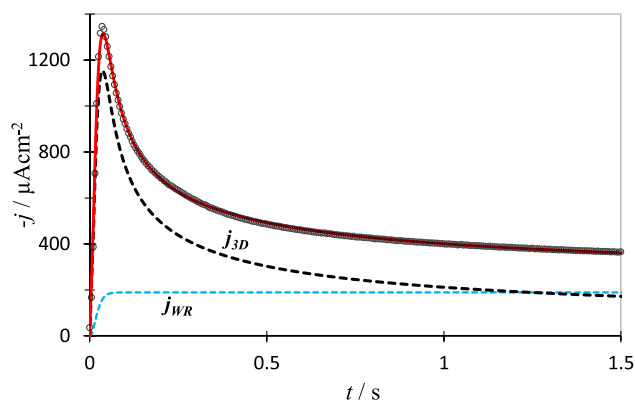
$$P_3 = \left( \frac{2C_0M}{\pi\rho} \right)^{1/2} z_{WR} F k_{WR} \quad (9)$$

In these equations,  $\lambda$  is the integration variable,  $n$  is the electrons number of the palladium electrodeposition reaction,  $F$  is the Faraday constant,  $C_0$  and  $D$  are the bulk concentration and Pd(II) diffusion coefficient, respectively,  $M$  and  $\rho$  are the atomic mass and Pd density, respectively,  $z_{WR}$  is the number of electrons transferred during the water reduction reaction,  $k_{WR}$  is the rate constant of the water reduction reaction on the palladium deposit surface,  $A$  is the palladium deposit nucleation frequency, and  $N_0$  is the number density of active sites for palladium nucleation on the electrode surface. The numerical values  $a = 0.051314213$ ,  $b = 0.47910725$ ,  $c = 1.2068142$ , and  $d = 1.185724$  correspond to the parameters of the polynomial approach of the Dawson integral.<sup>26,27</sup>

Therefore, eq 1 can be parametrized as follows:

$$j(t) = (P_3 + P_1 t^{-1/2}) \left( \frac{1 - \left[ \frac{a + b(At)^{1/2}}{(1 - c(At)^{1/2} + d^*At)(At)^{1/2}} \right]}{1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At}} \right) \left( 1 - \exp \left( -P_2 t \left( 1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At} \right) \right) \right) \quad (10)$$

An example of the application of eq 10 to the analysis of the  $j-t$  plots, recorded during the potentiostatic electrodeposition of Pd onto a GCE from reline, is shown in Figure 4. It can be



**Figure 4.** Comparison of a theoretical transient (solid line) obtained after nonlinear fitting of eq 10 into the experimental data (points) recorded at  $\eta = -0.54$  V along with the individual contributions (broken lines) due to mass transfer-controlled 3D nucleation,  $j_{3D}$ , and water reduction,  $j_{WR}$ . The best fit parameters are shown in Table 1.

noted that the theoretical current density fitted quite well the experimental data. The best-fit parameters obtained from the analyses of some of the  $j-t$  plots in Figure 3b are reported in Table 1 along with the diffusion coefficient of the Pd(II) ions in this system, estimated from parameter  $P_1$  ( $D = (1.65 \pm 0.10) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). This value is smaller than that found for Pd(II) ions in ethaline DES,  $(2.77 \pm 0.19) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , at 298 K<sup>20</sup> but greater than the value reported,  $0.19 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , at 322 K, by Lanzinger et al.,<sup>28</sup> using the Randles–Sevcik equation.

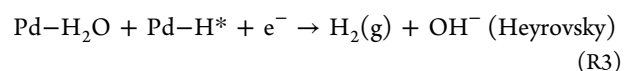
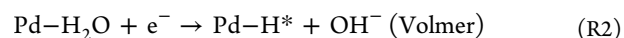
The values of the nucleation frequency,  $A$ , the number density of active sites,  $N_0$  (calculated from eq 8) and  $k_{WR}$ , the rate constant of the water reduction reaction on the palladium deposit surface (which is directly proportional to  $P_3$ , see eq 9), increases exponentially with the applied overpotential, as can be seen in Figure 5.

Furthermore, the overpotential variation of parameter  $P_3$ , see eq 9, which corresponds to the current density due to the water reduction reaction on the Pd nuclei surface,  $j_{WR}$ , depicted in Figure 5 C), was analyzed according to the cathodic branch of the Tafel equation, eq 11; see Figure 5 D):

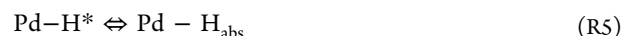
$$\ln|j_{WR}| = \ln(j_{0,WR}) + -\alpha_{WR}z_{WR}FR^{-1}T^{-1}\eta \quad (11)$$

where  $j_{WR}$  is the current density due to the water reduction reaction on the Pd nuclei surface,  $z_{WR}$  is the number of electrons involved,  $j_{0,WR}$  and  $\alpha_{WR}$  are the exchange current density and energy transfer coefficient of the water reduction reaction, respectively.

From the slope of the line depicted in Figure 5D and eq 11, the energy transfer coefficient,  $\alpha$ , of the water reduction reaction can be estimated considering the following values:  $F = 96480 \text{ C/mol}$ ,  $R = 8.314 \text{ J/(mol K)}$ ,  $T = 343 \text{ K}$ , and  $z_{WR} = 1$ , if the Volmer step, see reaction R2, is the controlling step of the water reduction reaction, or  $z_{WR} = 2$ , if the Volmer, Heyrovsky (R3), and Tafel (R4) reactions are also involved.<sup>29,30</sup> Thus, we found for  $z_{WR} = 1$  that  $\alpha$  is equal to 0.33 or 0.16 for  $z_{WR} = 2$ . Both results are within the values expected for the energy transfer coefficient,  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Therefore, this analysis supports strongly that our estimate regarding the water reduction contribution using the model reported in ref 7. is correct.



The first discharge step involves the electroreduction of water into adsorbed atomic Pd-H\*, which is followed by electrochemical hydrogen desorption (Heyrovsky step), or chemical hydrogen desorption (Tafel step). Simultaneously, some hydrogen may be adsorbed which diffuses into the electrode:

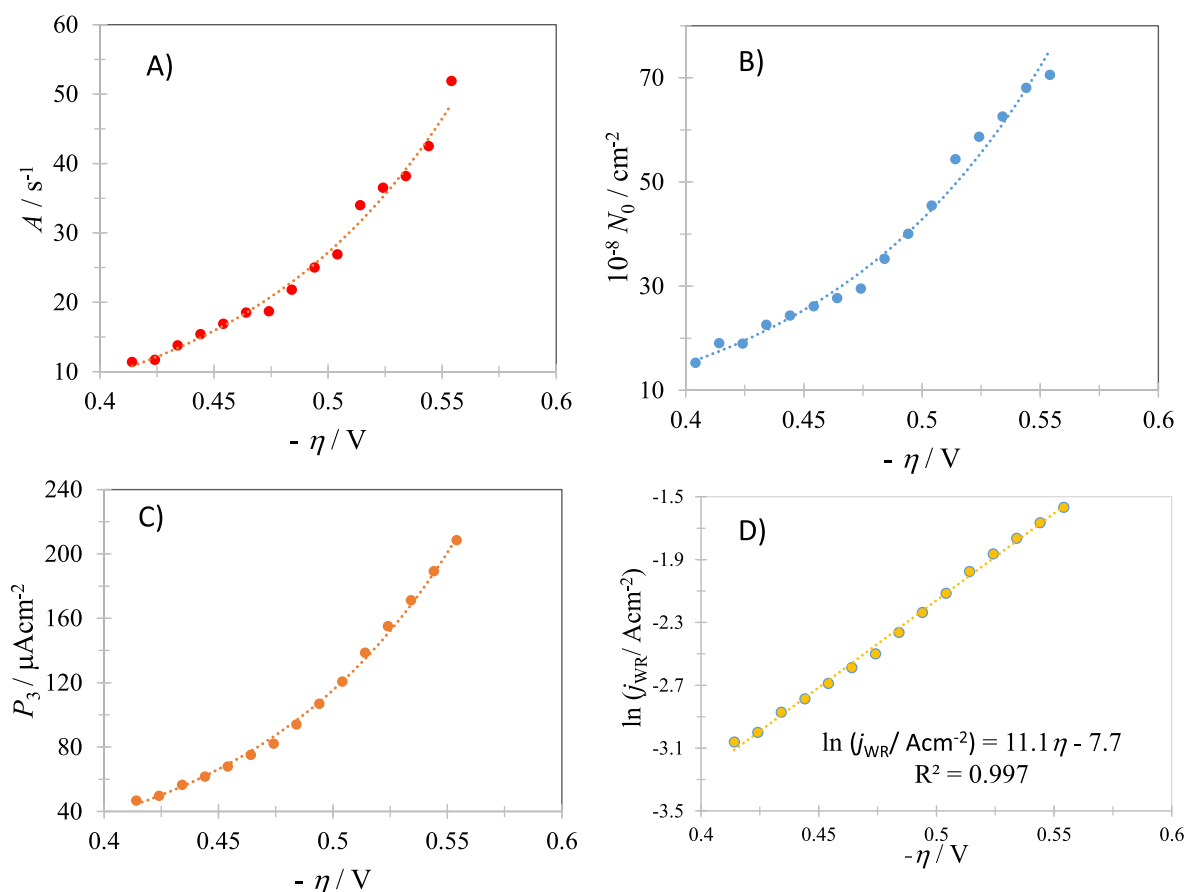


Since R5 is not a Faradaic reaction, no effect on the description of the current transients is expected. It is important to mention that our study does not allow to discern the final destination of the hydrogen atoms adsorbed on the PdNPs (R4 or R5), but to estimate the current consumed in their formation ( $j_{WR}$ ). This, in turn, allows it to be discounted from the original  $j-t$  plot to have a more accurate estimate of the

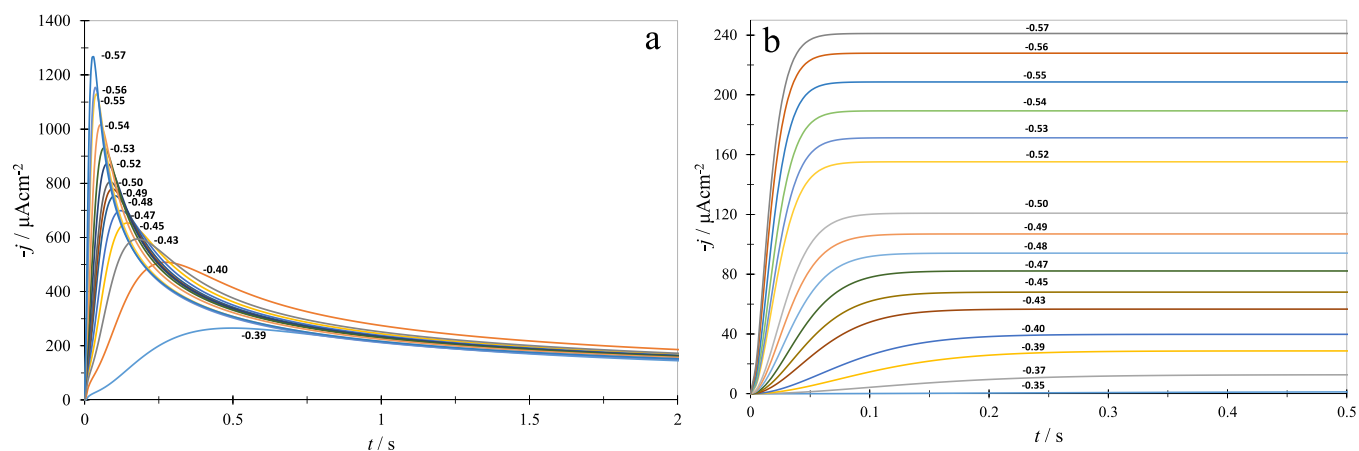
**Table 1.** Best-Fit Parameters and Pd(II) Diffusion Coefficient Obtained from the Experimental Potentiostatic Current Transients Depicted in Figure 3b Using eq 10

$\eta/\text{V}$	$P_1/\mu\text{A cm}^{-2} \text{ s}^{1/2}$	$P_2/\text{s}^{-1}$	$P_3/\mu\text{A cm}^{-2}$	$A/\text{s}^{-1}$	$10^7 D^*/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
0.40	232 ± 2	29.2 ± 0.3	40 ± 1	9.7 ± 0.3	1.82
0.41	228 ± 2	34.9 ± 0.2	47 ± 1	11.4 ± 0.3	1.75
0.42	229 ± 2	35.3 ± 0.3	50 ± 1	11.7 ± 0.3	1.78
0.43	226 ± 1	40.7 ± 0.2	57 ± 1	13.8 ± 0.4	1.72
0.44	225 ± 1	43.4 ± 0.3	62 ± 1	15.4 ± 0.4	1.70
0.45	224 ± 1	46.2 ± 0.3	68 ± 1	16.9 ± 0.3	1.69
0.46	226 ± 1	50.1 ± 0.3	75 ± 1	18.5 ± 0.2	1.73
0.47	227 ± 1	53.7 ± 0.3	82 ± 1	18.7 ± 0.2	1.74
0.48	224 ± 1	62.6 ± 0.3	94 ± 1	21.8 ± 0.3	1.70
0.49	222 ± 1	70.0 ± 0.3	107 ± 2	25.0 ± 0.4	1.67
0.50	220 ± 1	77.7 ± 0.2	121 ± 2	26.9 ± 0.3	1.63
0.51	214 ± 2	88.0 ± 0.2	139 ± 2	34.0 ± 0.4	1.54
0.52	217 ± 2	97.5 ± 0.1	155 ± 1	36.5 ± 0.3	1.58
0.53	212 ± 2	99.8 ± 0.1	171 ± 1	38.2 ± 0.4	1.52
0.54	209 ± 2	105.4 ± 0.1	189 ± 2	42.5 ± 0.3	1.48
0.55	210 ± 2	109.9 ± 0.1	207 ± 1	51.9 ± 0.4	1.49

\* Calculated from  $P_1$ , see eq 7. The uncertainties were estimated from at least three repetitions.



**Figure 5.** Overpotential dependence of kinetic parameters, namely, (A) the nucleation frequency, (B) the number density of active sites, and (C)  $P_3$  (associated with the residual water reduction current,  $j_{WR}$ ), involved during palladium nucleation and growth onto GCE from reline at 343 K, obtained from analyses of  $j-t$  plots in Figure 3b using eq 10, see Table 1. (D) Variation of  $\ln|j_{WR}|$  vs  $\eta$ , obtained from  $P_3$  data (in  $A\text{ cm}^{-2}$ ) reported in Figure 3c) and Table 1. The dotted line and the equation were obtained by linear fit of the experimental data (points).

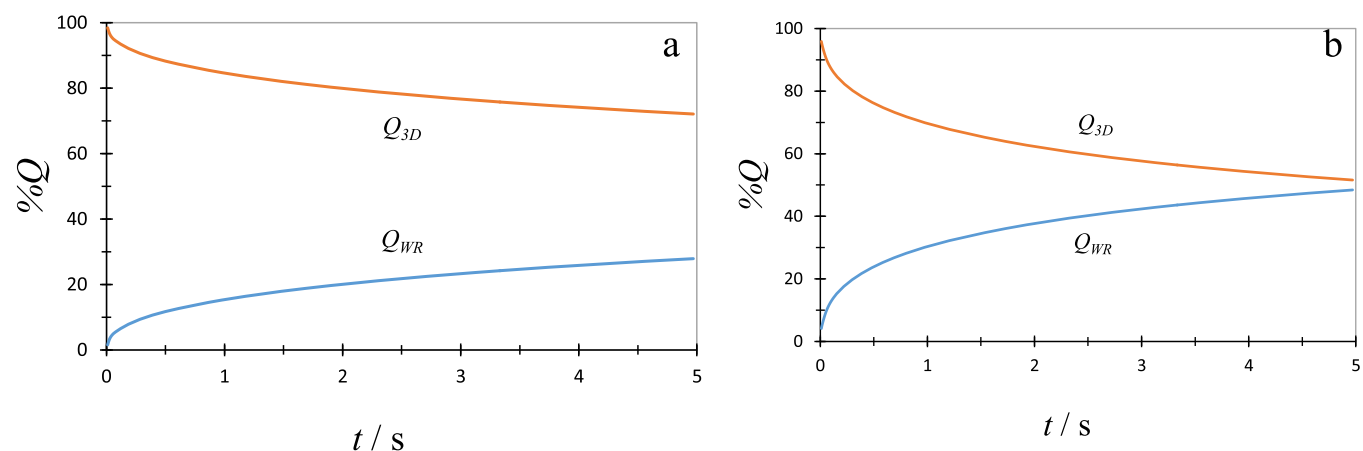


**Figure 6.** Individual contributions to the total current density, for the different applied overpotentials, due to (a) diffusion-controlled-3D nucleation,  $j_{3D}$ , and (b) water reduction,  $j_{WR}$ , involved during palladium electrodeposition from the reline DES. The contributions were deconvolved from the analysis of the experimental current density transients, shown in Figure 3b, with eq 10, and generated with eqs 2 and 3 using the best-fit parameters shown in Table 1.

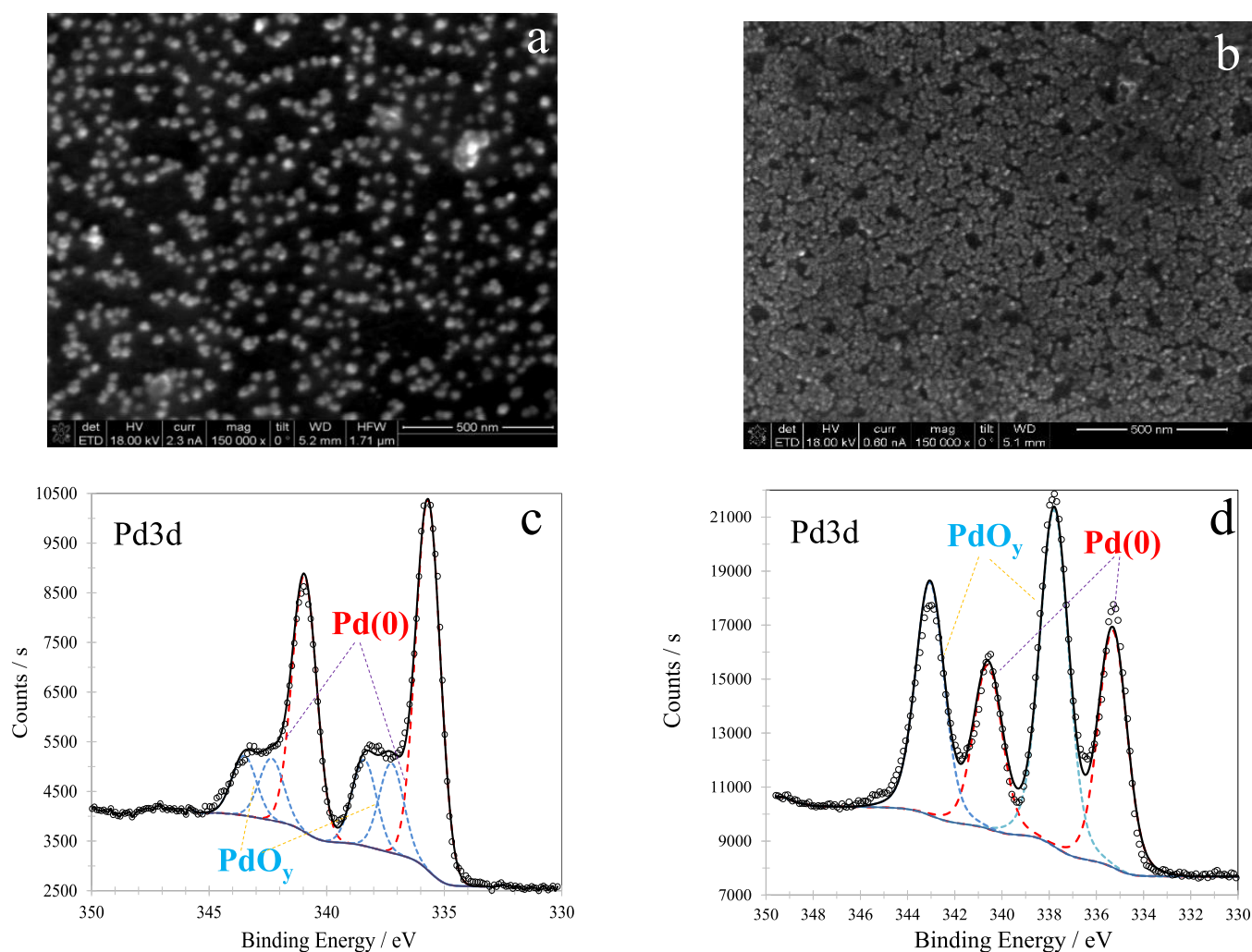
current involved in the nucleation of Pd ( $j_{3D}$ ), as can be seen in Figure 6. This is a calculation of practical interest if, for example, the mass activity of a catalyst is to be estimated.

From the integration of the  $j-t$  traces reported in Figure 6, it is possible to estimate the charge density,  $Q$ , of each contribution, at a given applied electrodeposition overpotential, and from these values, the percentage, %  $Q$ , of

each one. Figure 7 depicts an example of this procedure for two deposition overpotentials. It can be noted that the contribution of each process depends on both the time and deposition overpotential. In particular, it is important to mention that the %  $Q_{WR}$  increases with time and that such increment is higher as the deposition overpotential becomes more negative.



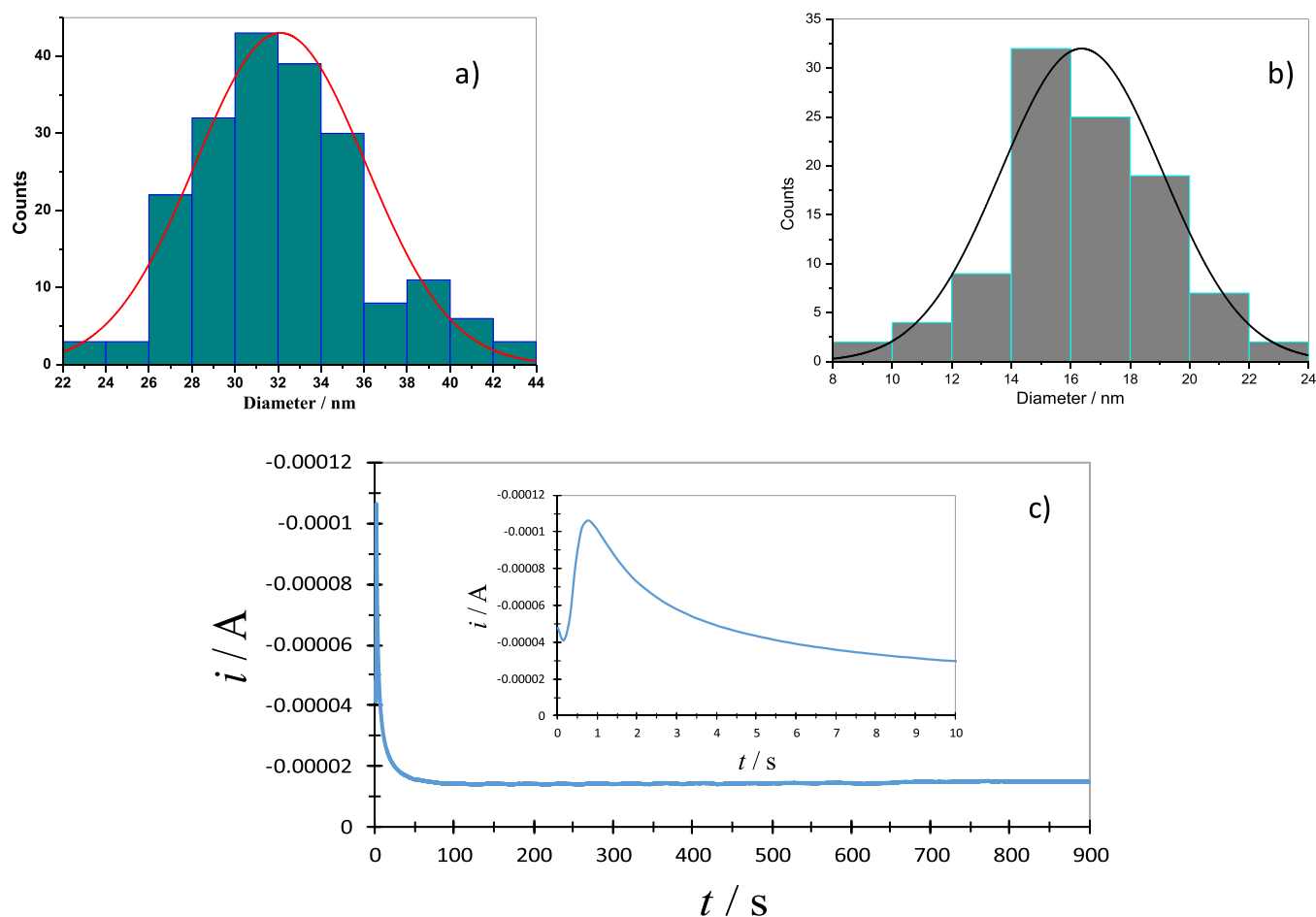
**Figure 7.** Time evolution of the charge density,  $Q$  (%), associated with each of the individual contributions involved during palladium electrodeposition on the GCE from the reline eutectic mixture estimated from integration of the individual contributions corresponding with the  $j$ - $t$  plot, see Figure 6, recorded at different overpotentials: (a)  $-0.45$  V and (b)  $-0.54$  V.



**Figure 8.** SEM images of the surface of the GCE electrodeposited with PdNPs at two different overpotentials: (a)  $-0.40$  and (b)  $-0.54$  V during 120 s with its corresponding XPS spectra (c and d), respectively. The experimental (O) XPS spectra of the Pd 3d region were carried out on the surface of the GCE electrodeposited with PdNPs, with same sample as in parts a and b. The solid line is the fitting of XPS profiles multiplex with the sum of Lorentzian and Gaussian functions, using the Avantage 5 software. The Pd3d peak was split into  $3d_{5/2}$  and  $3d_{3/2}$  peaks, each of which was fitted with peaks representing metallic ( $\text{Pd}^0$ ) and oxidized ( $\text{Pd}^{m+}$ ) states. Some of the  $\text{Pd}^{m+}$  could be PdO and PdO<sub>2</sub>.

**3.2. SEM and XPS Characterization.** parts a and b of Figure 8 show SEM images taken on the GCE electrodeposited

with palladium, at two different applied overpotentials, from the reline eutectic mixture. The formation of PdNPs is evident



**Figure 9.** Histogram of Pd nanoparticles determined from the SEM images in (a) Figure 8a and (b) Figure 8b (c) Potentiostatic current density transients recorded in the system GCE/5 mM PdCl<sub>2</sub>, dissolved in the reline eutectic mixture at 343 K, applying an overpotential of  $-0.40$  V. The inset shows a close-up of the current transient plot for lower time.

in both cases; however, for the more negative overpotentials, the PdNPs nuclei density is around 4 times higher. The Pd nanoparticles density was determined from these SEM images as  $(2.36 \pm 0.11) \times 10^8$  nuclei  $\text{cm}^{-2}$  for  $\eta = -0.4$  V, see Figure 8a, and  $(9.2 \pm 0.4) \times 10^8$  nuclei  $\text{cm}^{-2}$  for  $\eta = -0.54$  V, see Figure 8b. This is congruent with the number density of active sites calculated from the analysis of the potentiostatic current density transients, see Figure 5 B). However, this comparison should rather be made with the saturation number density,  $N_s$ , of nuclei which can be estimated from eq 12:<sup>31</sup>

$$N_s = (AN_0/2kD)^{1/2} \quad (12)$$

where where  $k = (8\pi MC_0/\rho)^{1/2}$

From data reported in Figure 5B and Table 1, one can estimate that  $N_s = 1.1 \times 10^9$  and  $5.4 \times 10^9$  nuclei  $\text{cm}^{-2}$  at  $-0.4$  and  $-0.54$  V overpotentials, respectively, which are just *ca.* 5 times larger as those estimated from SEM images,  $N_{s\text{-SEM}}$ . Recently, Ustarroz<sup>32</sup> reported much larger numbers of particles observed using microscopy,  $N_{s\text{-SEM}}$ , than those arising from the analysis of current transients,  $N_s$ . According to Ustarroz, this may be due to nonclassical growth pathways, mainly the movement, aggregation, and coalescence of adatoms and small clusters with high surface mobility, or according to several authors, as evidence of nucleation being a nonactivated process such as spinodal decomposition or an alternative electrochemical aggregative growth mechanism. Since this large

difference between  $N_s$  and  $N_{s\text{-SEM}}$  was not observed in this nonaqueous electrolyte, the mechanism through which the PdNPs were formed may not follow the proposed nonclassical pathways. One plausible reason for this would be the strong adsorption of chloride from the DES media that could hinder the mobility of the electrodeposited moieties, inhibiting the alternative aggregation pathways considered. Hammons et al.<sup>33</sup> have considered the same DES and the same substrate for the study of the formation of Pd nanoparticles using a comprehensive in situ approach together with ex situ SEM imaging. They showed that the Pd nanoparticles assembled into 2-D superstructures with an induced anionic layer atop, stabilized at very negative potentials by adsorbed species linked to the DES presence.

Moreover, the average particle size of the Pd nanoparticles was also estimated as  $(32 \pm 4)$  nm, see Figure 9a, and  $(16 \pm 3)$  nm, see Figure 9b, for electrodeposition at  $\eta = -0.4$  V and  $\eta = -0.54$  V respectively.

The corresponding XPS spectra are shown in parts c and d of Figure 8. From these spectra, it can be established that the PdNPs are formed by zero valence palladium and palladium oxides, PdOy. The presence of these oxides is more notorious on the PdNPs electrodeposited as the overpotential is more negative. Once again, these results support the validity of model used for the analysis of the  $j-t$  plots, which predicts that the residual water reduction contribution should increase at

more negative overpotentials and therefore, the amount of hydroxyl ions produced through reaction R1 would form more Pd(OH)<sub>2(s)</sub>, see reaction R6. From comparison of the XPS spectra in parts c and d of Figure 8 with that reported by Murali et al.<sup>34</sup> for Pd(OH)<sub>2</sub>/C, it seems that in our case the PdOy is mainly formed by Pd(OH)<sub>2</sub>.

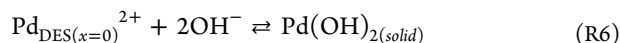
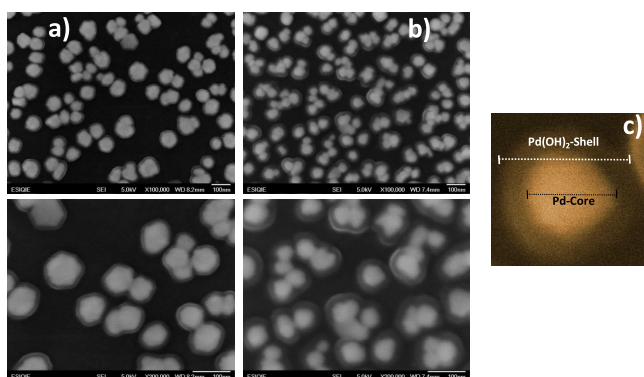


Figure 10 shows SEM images of the GCE electrodeposited with PdNPs, as described in parts a and b of Figure 8, taken at



**Figure 10.** SEM images of the surface of the GCE electrodeposited with PdNPs at two different overpotentials: (a) – 0.40 and (b) – 0.54 V during 900 s at two different magnifications: 100 (up) and 200 kX (down). (c) Core–shell structure of the PdNPs.

higher magnifications. The core–shell structure of these PdNPs, see Figure 10c, becomes plain. It is important to mention that Guerrero-Ortega et al.<sup>35</sup> reported a laborious, time-consuming and expensive, organometallic synthesis of Pd@PdO core–shell nanoparticles, and their use as catalyst for methanol oxidation, which departs from the rather simple electrochemical synthesis shown in this work.

So far, we have clearly shown that residual water reduction occurs on the growing surface of the Pd(0) nanoparticles concurrently with palladium deposition and that using eq 10, for the analysis of the potentiostatic current density transients, we have been able to quantify both contributions to the total current. This is not a minor finding at all; for instance, if the PdNPs would be used as a catalyst toward some electrode reaction, namely the formic acid oxidation reaction,<sup>20</sup> the mass activity of these nanoparticles (obtained as the ratio between the formic acid oxidation current and the mass of the catalyst) must be estimated. If these nanoparticles were supported on the carbon electrode by means of electrodeposition process, then using the first Faraday law, it would be possible to estimate the palladium mass amount used to modify the electrode surface. However, according with what we have found in the present study, solely a portion of the charge measured,  $q_{3D}$ , must be used for this calculation because the rest,  $q_{WR}$ , would not correspond to palladium deposition.

#### 4. CONCLUSIONS

It has been shown from analysis of potentiostatic current density transients, recorded during palladium electrodeposition onto GCE from the reline DES that Pd electrodeposition occurred by multiple 3D nucleation and diffusion controlled-growth, with the simultaneous reduction of residual water on the growing surfaces of the Pd nuclei. The different

contributions to the overall process depend on the time and overpotential applied. From SEM, XPS analysis of the GCE electrodeposited with Pd, it was shown that Pd electrodeposits were formed by multiple Pd nanoparticles (around  $10^8$  nuclei  $\text{cm}^{-2}$ ) with average particle size of  $(32 \pm 4)$  or  $(16 \pm 3)$  nm, depending on the applied overpotential, and that these PdNPs have a core–shell form, with Pd(0) as the core and Pd(OH)<sub>2</sub> the shell.

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Authors

**M. Palomar-Pardavé** – Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CDMX, C.P. 02200, Mexico; [orcid.org/0000-0002-2944-3599](https://orcid.org/0000-0002-2944-3599); Email: [mepp@correo.azc.uam.mx](mailto:mepp@correo.azc.uam.mx)

**M. G. Montes de Oca-Yemha** – Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CDMX, C.P. 02200, México; Email: [mgmy@correo.azc.uam.mx](mailto:mgmy@correo.azc.uam.mx)

##### Authors

**L. Juárez-Marmolejo** – Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CDMX, C.P. 02200, México

**B. Maldonado-Teodocio** – Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CDMX, C.P. 02200, México

**M. Romero-Romo** – Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CDMX, C.P. 02200, México

**M. T. Ramírez-Silva** – Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, CDMX, C.P. 09340, México; [orcid.org/0000-0003-1370-1466](https://orcid.org/0000-0003-1370-1466)

**E. M. Arce-Estrada** – Departamento de Ingeniería en Metalúrgica y Materiales, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, CDMX, C.P. 07738, México

**P. Morales-Gil** – Laboratorio de Caracterización de Materiales Sintéticos y Naturales, Instituto Mexicano del Petróleo, CDMX, C.P. 07730, México

**J. Mostany** – Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas 1080A, Venezuela

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpcc.0c01014>

##### Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript

##### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank CONACyT for Project 258487. L.J.-M. thanks CONACyT for the scholarship granted to pursue postgraduate studies. M.G.M.d.O.-Y., M.R.-R., M.T.R.-S., E.M.A.-E., P.M.-G., and M.P.-P. wish to thank the SNI for the distinction of their membership, and B.M.-T. wishes to thank the SNI for the stipend given to assist a national researcher (SNI III). Thanks are given to Gerardo González Arenas for help with the SEM characterization.

## REFERENCES

- (1) Budevski, E.; Staikov, G.; Lorenz, W. J. *Electrochemical Phase Formation and Growth. An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*; VCH Publishers: New York, 1996.
- (2) Hernández-Espejel, A.; Palomar-Pardavé, M.; Cabrera-Sierra, R.; Romero-Romo, M.; Ramírez-Silva, M. T.; Arce-Estrada, E. M. Kinetics and Mechanism of the Electrochemical Formation of Iron Oxidation Products on Steel Immersed in Sour Acid Media. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 1833–1841.
- (3) Cobos-Murcia, J. A.; Galicia, L.; Rojas-Hernández, A.; Ramírez-Silva, M. T.; Álvarez-Bustamante, R.; Romero-Romo, M.; Rosquete-Pina, G.; Palomar-Pardavé, M. Electrochemical Polymerisation of 5-Amino-1,10-Phenanthroline onto Different Substrates. Experimental and Theoretical Study. *Polymer* **2005**, *46*, 9053–9063.
- (4) Licona-Sánchez, T. de J. G.; Álvarez-Romero, A.; Mendoza-Huizar, L. H.; Galán-Vidal, C. A.; Palomar-Pardavé, M.; Romero-Romo, M.; Herrera-Hernández, H.; Uruchurtu, J.; Juárez-García, J. M. Nucleation and Growth Kinetics of Electrodeposited Sulfate-Doped Polypyrrole: Determination of the Diffusion Coefficient of  $\text{SO}_4^{2-}$  in the Polymeric Membrane. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 9737–9743.
- (5) Sánchez-Rivera, A. E.; Vital-Vaquier, V.; Romero-Romo, M.; Ramírez-Silva, M. T.; Palomar-Pardavé, M. Electrochemical Deposition of Cetyltrimethylammonium Surface Hemimicelles at the Hg/0.1 M NaCl(aq) Interface. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, C666–C673.
- (6) Palomar Pardavé, M.; González, I.; Batina, N. New Insights into Evaluation of Kinetic Parameters for Potentiostatic Metal Deposition with Underpotential and Overpotential Deposition Processes. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3545–3555.
- (7) Palomar-Pardavé, M.; Scharifker, B. R.; Arce, E. M.; Romero-Romo, M. Nucleation and Diffusion-Controlled Growth of Electroactive Centres. Reduction of Protons During Cobalt Electrodeposition. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4736–4745.
- (8) Romero-Romo, M.; Aldana-González, J.; Botello, L. E.; Montes de Oca, M. G.; Ramírez-Silva, M. T.; Corona-Avendaño, S.; Palomar-Pardavé, M. Electrochemical Nucleation and Growth of Cu onto Au Nanoparticles Supported on a Si (111) Wafer Electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *791*, 1–7.
- (9) Palomar-Pardavé, M.; Aldana-González, J.; Botello, L. E.; Arce-Estrada, E. M.; Ramírez-Silva, M. T.; Mostany, J.; Romero-Romo, M. Influence of Temperature on the Thermodynamics and Kinetics of Cobalt Electrochemical Nucleation and Growth. *Electrochim. Acta* **2017**, *241*, 162–169.
- (10) Gabe, D. The Role of Hydrogen in Metal Electrodeposition Processes. *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *27*, 908–915.
- (11) Abbott, A. P.; Barron, J. C.; Ryder, K. S.; Wilson, D. Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations. *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 6495–6501.
- (12) Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11060–11082.
- (13) Abbott, A. P.; Al-Barzinji, A. A.; Abbott, P. D.; Frisch, G. R.; Harris, C.; Hartley, J.; Ryder, K. S. Speciation, Physical and Electrolytic Properties of Eutectic Mixtures Based on  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and Urea. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9047–9055.
- (14) Abbott, A. P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9142–9147.
- (15) Aldana-González, J.; Romero-Romo, M.; Robles-Peralta, J.; Morales-Gil, P.; Palacios-González, E.; Ramírez-Silva, M. T.; Mostany, J.; Palomar-Pardavé, M. On the Electrochemical Formation of Nickel Nanoparticles onto Glassy Carbon from a Deep Eutectic Solvent. *Electrochim. Acta* **2018**, *276*, 417–423.
- (16) Mejía-Caballero, I.; Aldana-González, J.; Manh, Tu Le; Romero-Romo, M.; Arce-Estrada, E. M.; Campos-Silva, I.; Ramírez-Silva, M. T.; Palomar-Pardavé, M. Mechanism and Kinetics of Chromium Electrochemical Nucleation and Growth from a Choline Chloride/Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, D393–D401.
- (17) Palomar-Pardavé, M.; Mostany, J.; Muñoz-Rizo, R.; Botello, L. E.; Aldana-González, J.; Arce-Estrada, E. M.; Montes de Oca-Yemha, M. G.; Ramírez-Silva, M. T.; Romero Romo, M. Electrochemical Study and Physicochemical Characterization of Iron Nanoparticles Electrodeposited onto HOPG from Fe(III) Ions Dissolved in the Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *851*, 113453.
- (18) Manh, Tu Le; Arce-Estrada, E. M.; Mejía-Caballero, I.; Rodríguez-Clemente, E.; Sánchez, W.; Aldana-González, J.; Lartundo-Rojas, L.; Romero-Romo, M.; Palomar-Pardavé, M. Iron Electrodeposition from Fe(II) Ions Dissolved in a Choline Chloride: Urea Eutectic Mixture. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, D808–D812.
- (19) Rodríguez-Clemente, E.; Manh, Tu Le; Guinto-Pano, C. E.; Romero-Romo, M.; Mejía-Caballero, I.; Morales-Gil, P.; Palacios-González, E.; Ramírez-Silva, M. T.; Palomar-Pardavé, M. Aluminum Electrochemical Nucleation and Growth onto a Glassy Carbon Electrode from a Deep Eutectic Solvent. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, D3035–D3041.
- (20) Espino-López, I. E.; Romero-Romo, M.; Montes de Oca-Yemha, M. G.; Morales-Gil, P.; Ramírez-Silva, M. T.; Mostany, J.; Palomar-Pardavé, M. Palladium Nanoparticles Electrodeposition onto Glassy Carbon from a Deep Eutectic Solvent at 298 K and their Catalytic Performance toward Formic Acid Oxidation. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, D3205–D3211.
- (21) Hammond, O. S.; Bowron, D. T.; Edler, K. J. Liquid Structure of the Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent (Reline) from Neutron Diffraction and Atomistic Modelling. *Green Chem.* **2016**, *18*, 2736–2744.
- (22) Mamme, M. H.; Moors, S. L. C. M.; Mernissi Cherigui, E. A.; Terryn, H.; Deconinck, J.; Ustarroz, J.; De Proft, F. Water Distribution at the Electrified Interface of Deep Eutectic Solvents. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 2847–2856.
- (23) Lukaczynska, M.; Mernissi Cherigui, E. A.; Ceglia, A.; Van Den Bergh, K.; De Strycker, J.; Terryn, H.; Ustarroz, J. Influence of Water Content and Applied Potential on the Electrodeposition of Ni Coatings from Deep Eutectic Solvents. *Electrochim. Acta* **2019**, *319*, 690–704.
- (24) Mernissi Cherigui, E. A.; Sentosun, K.; Bouckennoog, P.; Vanrompay, H.; Bals, S.; Terryn, H.; Ustarroz, J. Comprehensive Study of the Electrodeposition of Nickel Nanostructures from Deep Eutectic Solvents: Self-Limiting Growth by Electrolysis of Residual Water. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 9337–9347.
- (25) Scharifker, B. R.; Mostany, J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I: Number Density of Active Sites and Nucleation Rates per Site. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, *177*, 13–23.
- (26) Heerman, L.; Tarallo, A. Theory of the Chronoamperometric Transient for Electrochemical Nucleation with Diffusion-Controlled Growth. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *470*, 70–76.
- (27) Arbib, M.; Zhang, B.; Lazarov, V.; Stoychev, D.; Milchev, A.; Buess-Herman, C. Electrochemical Nucleation and Growth of Rhodium on Gold Substrates. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *510*, 67–77.
- (28) Lanzinger, G.; Böck, R.; Freudenberger, R.; Mehner, T.; Scharf, I.; Lampke, T. Electrodeposition of Palladium Films from Ionic Liquid (IL) and Deep Eutectic Solutions (DES): Physical-Chemical Characterisation of Non-Aqueous Electrolytes and Surface Morphology of Palladium Deposits. *Trans. Inst. Met. Finish.* **2013**, *91*, 133–140.
- (29) Mao, R.; Lan, H.; Yan, L.; Zhao, X.; Liu, H.; Qu, J. Enhanced Indirect Atomic  $\text{H}^*$  Reduction at a Hybrid Pd/Graphene Cathode for Electrochemical Dechlorination under Low Negative Potentials. *Environ. Sci.: Nano* **2018**, *5*, 2282–2292.
- (30) Filhol, J.-S.; Neurock, M. Elucidation of the Electrochemical Activation of Water Over Pd by First Principles. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 402–406.
- (31) Serruya, A.; Mostany, J.; Scharifker, B. R. Spatial Distributions and Saturation Number Densities of Lead Nuclei Deposited on Vitreous Carbon Electrodes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 255–261.

(32) Ustarroz, J. Current Atomic-Level Understanding of Electrochemical Nucleation and Growth on Low-Energy Surfaces. *Curr. Opin. Electrochem.* **2020**, *19*, 144–152.

(33) Hammons, J. A.; Muselle, T.; Ustarroz, J.; Tzedaki, M.; Raes, M.; Hubin, A.; Terryn, H. Stability, Assembly, and Particle/Solvent Interactions of Pd Nanoparticles Electrodeposited from a Deep Eutectic Solvent. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14381–14389.

(34) Murali, C.; Shashidhar, M. S.; Gopinath, C. S. Hydroxyl Group Deprotection Reactions with Pd(OH)<sub>2</sub>/C: a Convenient Alternative to Hydrogenolysis of Benzyl Ethers and Acid Hydrolysis of Ketals. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4149–4155.

(35) Guerrero-Ortega, L. P. A.; Ramírez-Meneses, E.; Cabrera-Sierra, R.; Palacios-Romero, L. M.; Philippot, K.; Santiago-Ramírez, C. R.; Lartundo-Rojas, L.; Manzo-Robledo, A. Pd and Pd@PdO Core-Shell Nanoparticles Supported on Vulcan Carbon XC-72 R: Comparison of Electroactivity for Methanol Electro-Oxidation Reaction. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 13694–13714.



# Electrochemical Deposition of Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles onto Glassy Carbon from a Deep Eutectic Solvent (Reline) and their Use as Electrocatalyst for the Methanol Oxidation Reaction

L. Juárez-Marmolejo,<sup>1</sup> B. Maldonado-Teodocio,<sup>1</sup> M. G. Montes de Oca-Yemha,<sup>1,z</sup> M. Romero-Romo,<sup>1</sup> M. T. Ramírez-Silva,<sup>2</sup> E. M. Arce-Estrada,<sup>3</sup> P. Morales-Gil,<sup>4</sup> J. Mostany,<sup>5</sup> and M. Palomar-Pardave<sup>1,z</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, CDMX, C.P. 02200, México

<sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco #186, Col. Vicentina, CDMX, C.P. 09340, Mexico

<sup>3</sup>Instituto Politécnico Nacional. ESQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales. C.P. 07738 CDMX, Mexico

<sup>4</sup>Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Caracterización de Materiales Sintéticos y Naturales, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, CDMX, C.P. 07730, México

<sup>5</sup>Universidad Simón Bolívar, Departamento de Química, Caracas 1080A, Venezuela

Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> core-shell nanoparticles were potentiostatically electrodeposited onto a glassy carbon electrode, GCE, from Pd(II) ions dissolved in the reline deep eutectic solvent. It is shown that the GCE/Pd@Pd(OH)<sub>2</sub>-modified electrode displays a high catalytic activity towards the methanol electrochemical oxidation reaction (MOR) in alkaline solution, revealing a mass activity of (2370 ± 450) mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup> at the peak potential (for CVs recorded at 0.1 V s<sup>-1</sup>), much greater than those reported to date for other nanoparticles, namely: Pd, Cu<sub>1</sub>Pd<sub>2</sub>, Pd<sub>4</sub>Ag<sub>1</sub>, PdFe, PtPdPt, Pt or Pt<sub>2</sub>Ru<sub>1</sub>, synthesized by means of technically complicated, expensive and time-consuming methods or electrodeposited from aqueous media. In particular, the steady-state current reported for PdNPs electrodeposited from aqueous media towards MOR depicted values around 3 mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>, while those from DES (this work) reached values around 42 mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>. Furthermore, it is shown that the Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> nanoparticles displayed excellent poisoning tolerances, from 2 to 8, depending on the applied potential scan rate and anodic switching potential, which remains practically constant after 200 voltammetric cycles.

© 2020 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited. [DOI: 10.1149/1945-7111/aba7d9]

Manuscript submitted April 14, 2020; revised manuscript received June 24, 2020. Published July 29, 2020.

Due to the high energy density yield and easy handling of liquid methanol as fuel, the direct methanol fuel cell (DMFC) is one of the most promising energy conversion devices for developing sustainable and clean energy sources.<sup>1</sup> As part of the methanol oxidation reaction (MOR), the faradaic process occurring on the DMFC anode may be carried out in acid or basic media, however, the faster alcohol oxidation and oxygen reduction reactions kinetics in alkaline direct alcohol fuel cells (ADAFCs), open up the possibility of using less expensive metal catalysts, as silver, nickel and palladium that make the alkaline direct alcohol fuel cell a potentially low-cost technology compared with acid direct alcohol fuel cell technology, which employs platinum catalysts.<sup>2</sup> To improve the performance of the DMFC, several types of nanoparticles have been applied as anode catalytic materials toward the MOR in alkaline media, for instance: Pt-based, PtRuIn/C<sup>3</sup> and noble metal-free catalysts: Ni(OH)<sub>2</sub>/GC.<sup>4,5</sup> In particular, the Pd-based ones have exhibited greater tolerance towards poisoning during MOR in alkaline media compared with Pt-based electrocatalysts: Cu<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C,<sup>6</sup> Pd<sub>x</sub>Ag<sub>y</sub>/C,<sup>7</sup> PdFe/MWCNT,<sup>8</sup> PtPdPt/GCE,<sup>9</sup> PdCu/VC,<sup>10</sup> Pd<sub>y</sub>Cu<sub>x</sub>/rGO,<sup>11</sup> Pd-GO/CC,<sup>12</sup> PdCu/GCE,<sup>13</sup> and PdCuCo/rGO.<sup>14</sup> The modification of the electrode surfaces with these nanoparticles involves in general two stages,<sup>4-8,10-14</sup> namely, nanoparticles synthesis followed by some procedure for supporting them on the electrode. In this methodology, the synthesis is usually carried out by chemical reduction of the metallic precursor using both, reducing agents (i.e. ascorbic acid<sup>7,11,13</sup> or sodium borohydride<sup>14</sup>) and stabilizers (i.e. cetyl trimethyl ammonium bromide,<sup>14</sup> hydrazine hydrate<sup>11</sup>) and other molecules like oleic acid, oleylamine, ethylene glycol,<sup>6,10</sup> PVP<sub>K30</sub>,<sup>6,13</sup> ethanediol.<sup>14</sup> Then, per necessity, a series of operations like sonication,<sup>6,7,11,14</sup> heating,<sup>6,10,11,13</sup> evaporation,<sup>10,14</sup> constant stirring,<sup>7,11,13</sup> filtration, centrifugation,<sup>6,10,13</sup> washing<sup>6,7,10,11,13,14</sup> and drying<sup>7,11,13,14</sup> in vacuum ovens and desiccators, and calcination,<sup>6</sup> are commonly required.

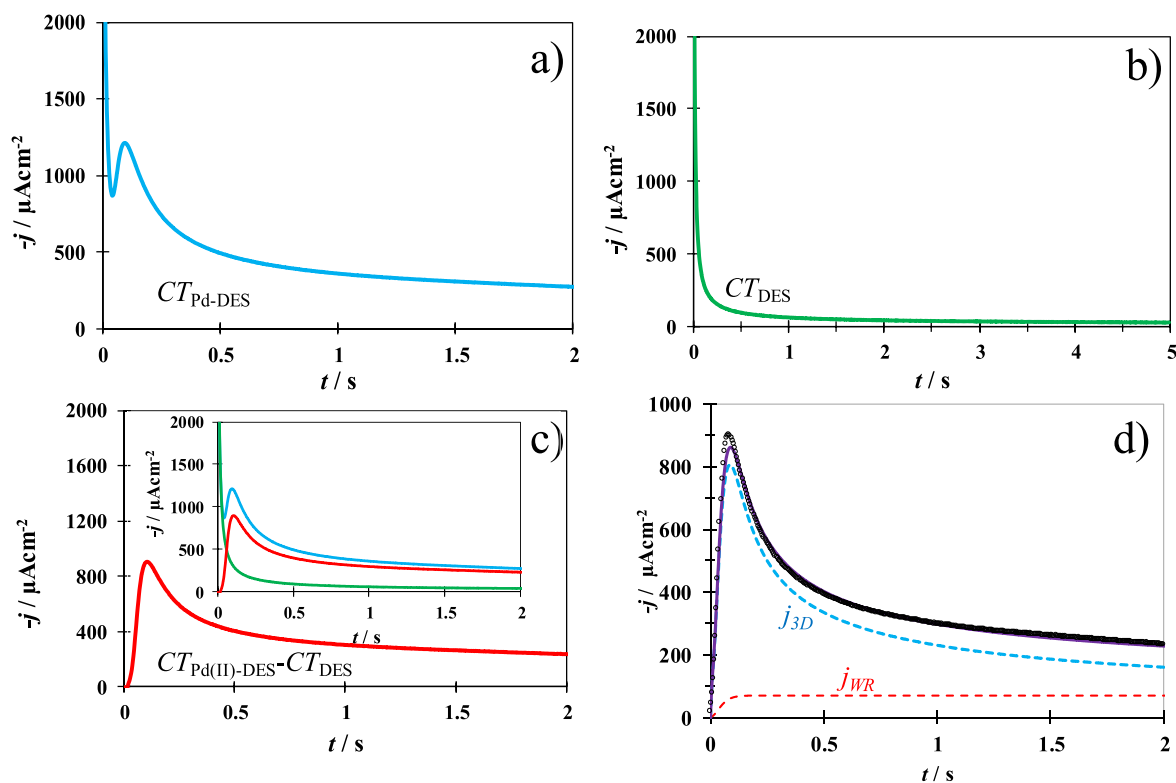
However, when the electrodeposition technique is used,<sup>9,12</sup> the electrodes can be modified in a single stage. In this regard, Wang et al.,<sup>9</sup> reported the potentiodynamic electrodeposition of Pt, PtPd, and PtPdPt nanoparticles onto GCEs from aqueous solution and its uses for MOR in alkaline solution, where these particles displayed the following mass activity towards MOR of 388, 568 and 706 mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>, respectively. Recently, we have shown<sup>15</sup> that palladium nanoparticles, PdNPs, electrodeposited from a choline chloride: ethylene glycol mixture (ethaline) depicted an outstanding performance towards formic acid oxidation reaction. In this work, we broached, for the first time, the electrodeposition of Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> core-shell nanoparticles onto a glassy carbon electrode, from the choline chloride: Urea deep eutectic solvent (reline),<sup>16</sup> and their application as electrocatalyst for the MOR in alkaline media.

## Experimental

**Reline and Pd(II) solution preparation.**—The reline deep eutectic solvent, DES, was prepared by mixing choline chloride and urea in a 1:2 molar ratio at 362 K, following the experimental details described in Ref. 17. The electrolyte solution was prepared dissolving the previously dried PdCl<sub>2</sub> salt in the DES under stirring for 12 h. The palladium-less DES would be termed as the blank. All reagents were analytical grade from Sigma-Aldrich. The DES water content was determined by Karl Fischer coulometric titration using a Titrimo Coulometer model 756 from Metrohm<sup>®</sup>, giving less than 0.15%. Considering the molar mass of water (18 g mol<sup>-1</sup>) and that the density of reline +0.15% water at 343 K is ca. 1.17 g cm<sup>-3</sup>,<sup>18</sup> thus 0.15% water in reline amounts to a molar concentration of ca. 100 mM.

**Electrochemical study.**—Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> core-shell nanoparticles electrodeposition onto GCE.—A three electrode-electrochemical glass cell was used, with a glassy carbon disk (GCE) of

<sup>z</sup>E-mail: mepp@correo.azc.uam.mx; mgmy@correo.azc.uam.mx



**Figure 1.** (a) Typical experimental potentiostatic current density transient recorded in the system GCE/5 mM PdCl<sub>2</sub>, dissolved in the reline eutectic mixture at 343 K for an applied overpotential of  $-0.40$  V. (b) Potentiostatic current density transient recorded at the same conditions but in the absence of Pd(II), blank. (c) Potentiostatic current density transient obtained after blank ( $CT_{DES}$ ) subtraction from the plot obtained at the same conditions, but in the presence of Pd(II) ions ( $CT_{Pd-DES}$ ). The inset shown an example of this procedure (d) Comparison of a theoretical transient (solid line) obtained after non-linear fitting of Eqn. (10) in Ref. 17 into the experimental data (points), along with the individual contributions (broken lines) due to mass transfer-controlled 3D nucleation,  $j_{3D}$ , and water reduction,  $j_{WR}$ .

exposed geometric area =  $0.1963 \text{ cm}^2$ ) as a working electrode, a Pt wire as a counter electrode and silver wire as a quasi-reference electrode (Ag QRE). The palladium nucleation and growth from DES, onto a glassy carbon electrode (GCE), was carried out through chronoamperometric transients (CT) under potentiostatic control in the reline eutectic mixture containing 5 mM PdCl<sub>2</sub>. The cell temperature was set to 343 K with the aid of a Lauda RMS Circulator with RM6 Refrigerating Water Bath Chiller,  $-15$  to  $100$  °C, with temperature stability of  $\pm 0.02$  °C. The GCE was previously polished with a diamond spray down to  $0.25 \mu\text{m}$ , sonicated in methanol for 30 min, and finally rinsed with acetone to remove any residual particles and improve the surface adherence of the electrodeposited metal.

**Methanol electrochemical oxidation.**—For this study, a three-electrode electrochemical glass cell was also used, but the working electrode was the GCE modified with PdNPs potentiostatically electrodeposited at different overpotentials. The counter electrode was a Pt wire, and a Ag/AgCl, 3 M KCl electrode was used as a reference. MOR was studied by cyclic voltammetry (CV), and CTs recorded in an aqueous solution,  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  resistivity, containing 0.1 M KOH, and 1.0 M CH<sub>3</sub>OH at 298 K. KOH (90%) and CH<sub>3</sub>OH (99.9%) were acquired from Aldrich.

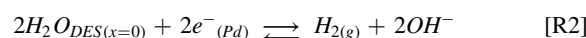
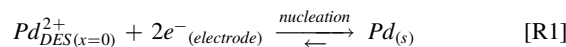
The CV and CT tests were carried out in an AutoLab PGSTAT30 potentiostat-galvanostat coupled to a PC running the NOVA 2.1 software for data acquisition and experimental control.

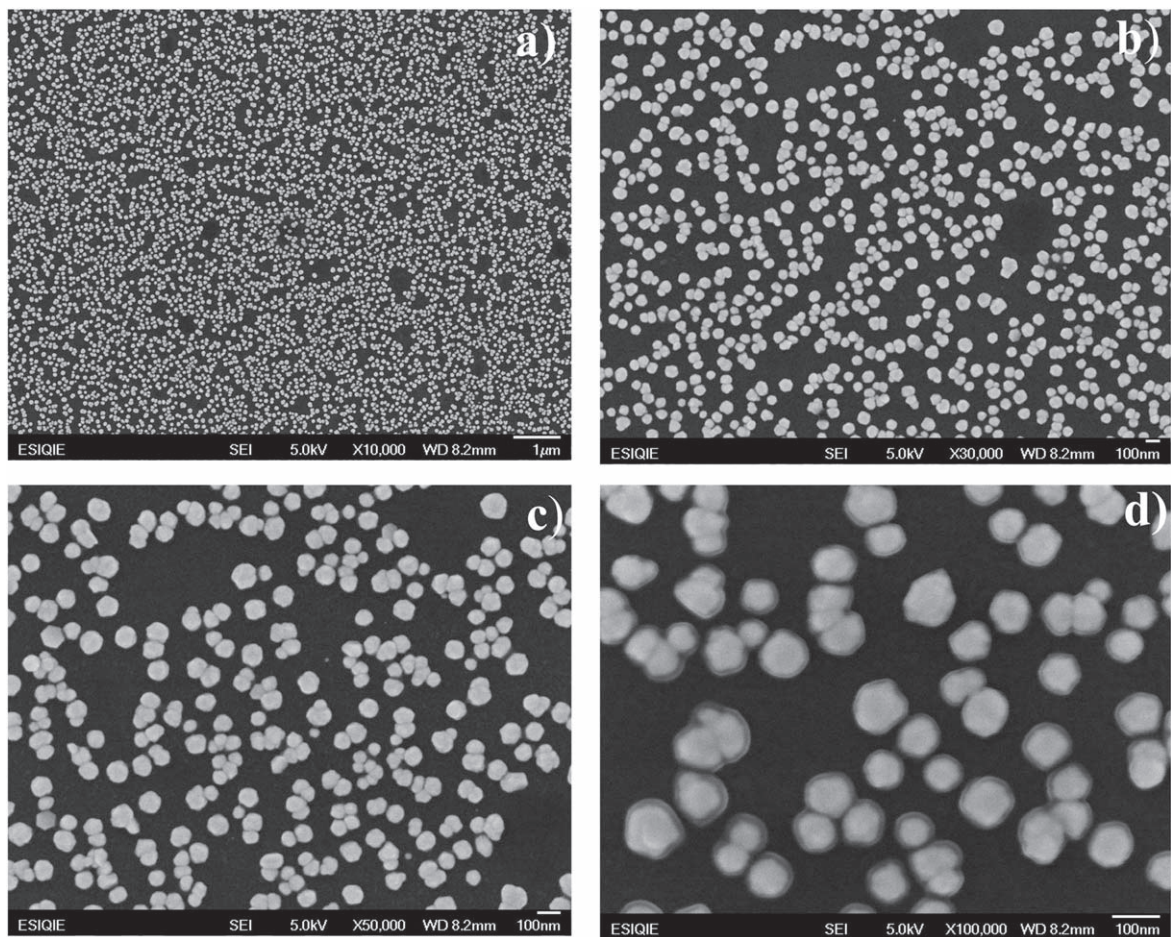
**SEM analysis.**—The morphology of palladium electrodeposited on the GCE from DES was observed through Scanning Electron Microscopy (SEM) using a model Nova-2000 Nanolab double beam FEI SEM instrument with secondary electrons.

**XPS analysis.**—The composition of the electrodeposit was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements, performed in an Escalab 250 Thermo Scientific (base pressure  $\sim 2 \times 10^{-9}$  mbar) equipped with an Al filament emitting K <sub>$\alpha$</sub>  X-rays at 1486.6 keV and a hemispherical analyzer. The XPS experiments were carried out before and after sputtering (20 s etching time with Ar).

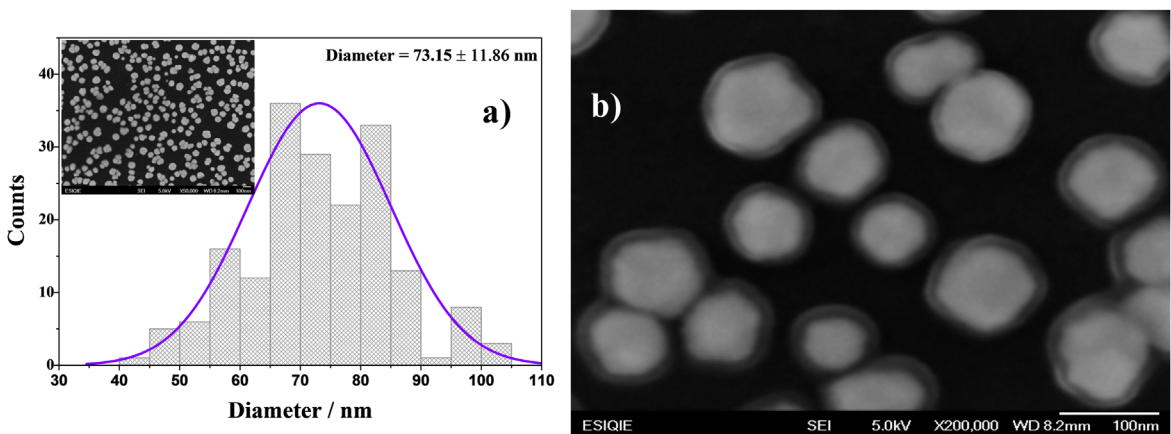
## Results and Discussion

**Potentiostatic electrodeposition PdNPs onto GCE.**—The GCE surface was modified with PdNPs using the potentiostatic technique. Figure 1a shows a typical potentiostatic chronoamperometric transient recorded during the palladium electrodeposition,  $CT_{Pd-DES}$ , from reline containing Pd(II) ions, and Fig. 1b the corresponding transient recorded in reline without Pd(II) ions (the blank). To analyze the response solely due to palladium, the response of the blank,  $CT_{DES}$ , was subtracted from the transient recorded in the presence of Pd(II) ions ( $CT_{Pd-DES}$ ). The resulting  $j-t$  plot ( $CT_{Pd-DES} - CT_{DES}$ ) is shown in Fig. 1c, (the inset is shown as an example of this procedure). The  $j-t$  plot was analyzed with the theoretical model described by Aldana-González et al.<sup>17</sup> This model involves, the individual contributions to the total current due to multiple 3D nucleation and mass transfer-controlled growth of PdNPs,  $j_{3D}(t)$ , see reaction R1, and the residual water reduction, see reaction R2, on the growing surfaces of the PdNPs,  $j_{WR}(t)$ .

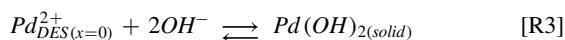




**Figure 2.** SEM images of the surface of the GCE electrodeposited with PdNPs at an overpotential of  $-0.40$  V during 120 s at different magnifications: (a)  $10,000\times$  (b)  $30,000\times$  (c)  $50,000\times$  and (d)  $100,000\times$ .

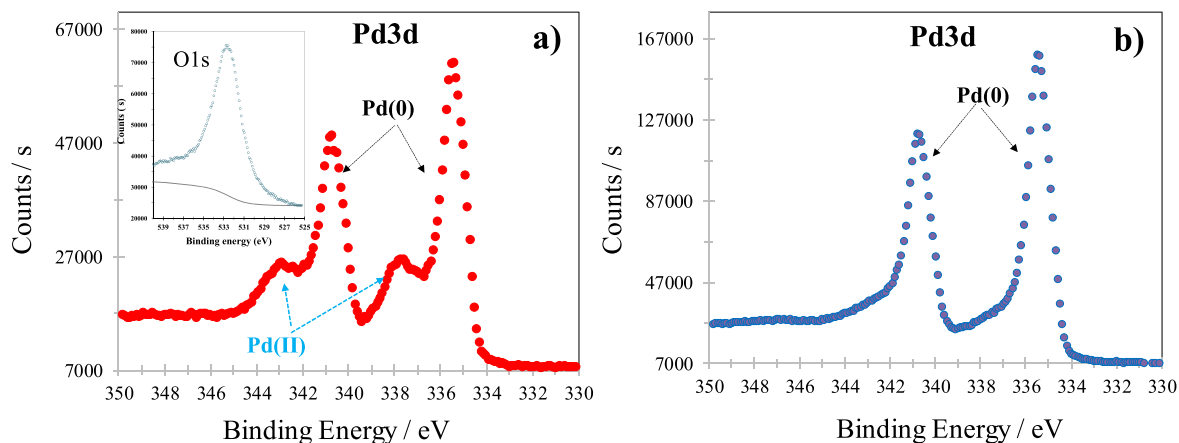


**Figure 3.** (a) Histogram of Pd nanoparticles determined from the SEM images in Fig. 2, and (b) High resolution SEM of the GCE electrodeposited with PdNPs at an overpotential of  $-0.40$  V during 120 s.

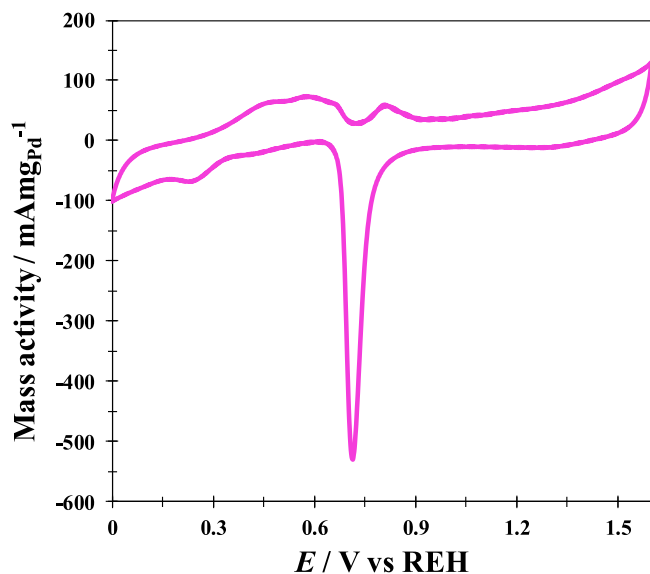


From Fig. 1d, it can be noted that the theoretical current density transient fitted quite well the experimental data. An important feature of the model used for the analysis of the  $j-t$  plots, in the present system, is that it allows the deconvolution of the total current into their individual contributions namely:  $j_{3D}$  and  $j_{WR}$ , as can be seen in Fig. 1d. From the integration of the  $j-t$  plots of each one of

these contributions, it was possible to estimate that the charge amount of each process depends on the deposition time and applied potential. Knowledge of the PdNPs deposition charge allows determining the mass activity of the modified electrode toward methanol oxidation, as described below, a useful parameter to compare the efficiency of a catalyst towards a specific reaction. Further details regarding the mechanism and kinetics of the PdNPs electrodeposition in this system can be found elsewhere.<sup>19</sup> In this work, it is shown that reaction R2 is a kinetically controlled process,



**Figure 4.** Experimental (○) XPS spectra carried out on the surface of the GCE electrodeposited with PdNPs, same sample as in Fig. 2, (a) before and after (b) sputtering (20 s etch time with Ar). The two peaks observed at  $E_{\text{be}} = 335$  eV and  $E_{\text{be}} = 341$  eV corresponds to zero valance palladium while those formed at  $E_{\text{be}} = 337$  eV and  $E_{\text{be}} = 343$  eV are from Pd(II), must probably to Pd(OH)<sub>2</sub>.<sup>20</sup> Inset in Fig. 4a depicts the high resolution O1s spectrum.

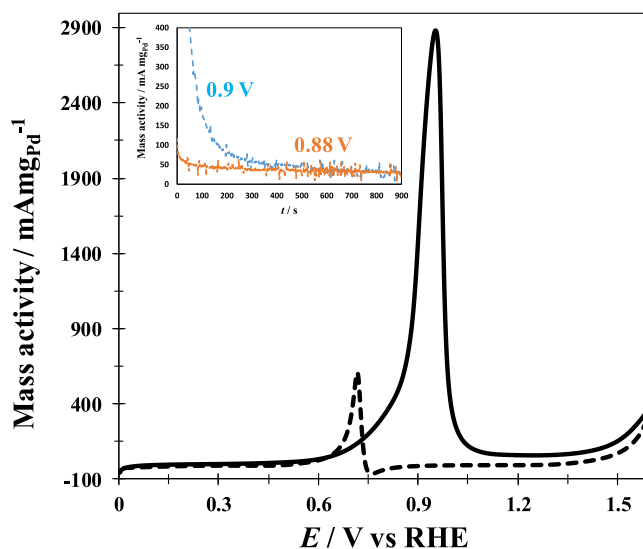


**Figure 5.** Typical cyclic voltammogram recorded in the system GCE/PdNPs ( $\eta = -0.40$  V)/0.1 M KOH at  $100 \text{ mV s}^{-1}$  potential scan rate, starting at 0 V in the positive direction and switching the potential at 1.6 V.

see section 3.1.2 in Ref. 19. Moreover, being the water concentration about 20 times greater than the Pd(II) concentration, it is fairly safe to assume that kinetic control is guaranteed and no mass transfer limitation of the water reduction reaction yielding hydroxide ions should be expected.

**SEM and XPS characterization.**—Figure 2 shows SEM images taken on the GCE electrodeposited with palladium, at different magnifications, from the reline eutectic mixture. The formation of PdNPs all over the electrode surface becomes evident. The density of PdNPs was determined from these SEM images as  $(8.3 \pm 1.3) \times 10^9$  nuclei  $\text{cm}^{-2}$ . The number density of particles observed microscopically (Fig. 2) compare reasonably well with that deduced from the analysis of current transients.<sup>19</sup> Furthermore, the average particle size of the PdNPs was also estimated as  $(73 \pm 12)$  nm, see Fig. 3a. The shape of these PdNPs is core-shell like, which is noted in the SEM image taken at the highest magnification, see Fig. 3b.

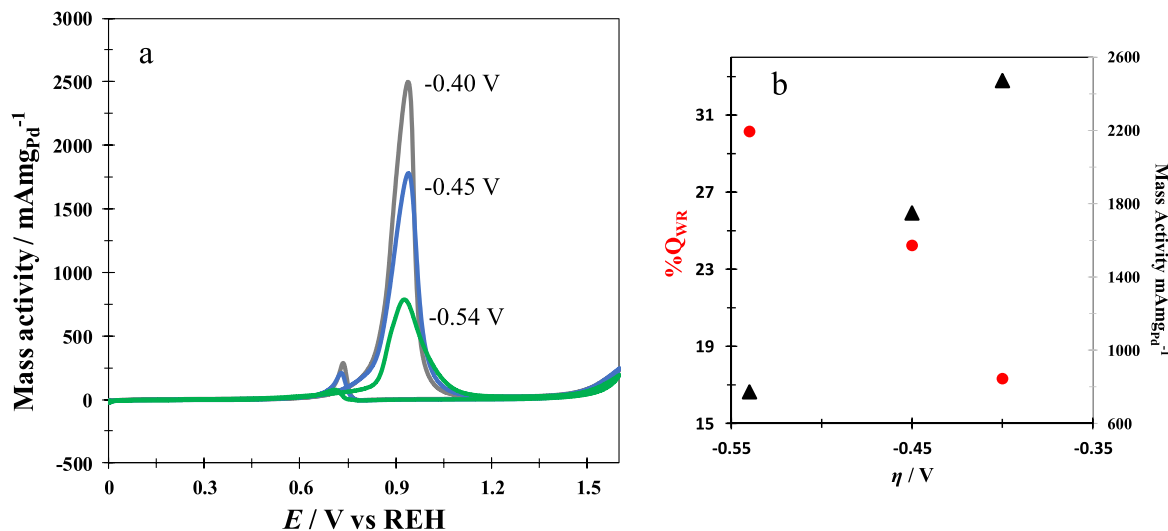
**Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> core-shell nanoparticles formation.** The model used for the analysis of the  $j$ - $t$  plots, involves the production of hydroxyl ions, through reaction R2, on the growing surfaces of the Pd nuclei electrodeposited. These OH<sup>-</sup><sub>(DES)</sub> molecules and the Pd (II) ions present in the DES react to form Pd(OH)<sub>2(ad)</sub>, see the reaction



**Figure 6.** Typical cyclic voltammogram recorded in the system GCE/PdNPs ( $\eta = -0.40$  V)/0.1 M KOH + 1.0 M CH<sub>3</sub>OH at  $100 \text{ mV s}^{-1}$  potential scan rate, starting at 0 V in the positive direction and switching the potential at 1.6 V. Solid and broken lines are the forward and backward potential scans, respectively. The inset depicts chronoamperometric curves recorded with the PdNPs/GCE electrode for MOR, polarized at different constant potentials vs RHE, indicated in the figure.

R3, on the surface of the PdNPs, thus forming Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> core-shell nanoparticles with a zero valance Pd as the core and a shell formed by Pd(OH)<sub>2</sub>. The corresponding XPS spectra are shown in Fig. 4. From the spectrum in Fig. 4a, it can be established that the PdNPs are formed by zero valance palladium and Pd(II). Comparing this XPS spectrum with that for Pd(OH)<sub>2</sub>/C reported by Murali et al.,<sup>20</sup> one may conclude that in our case the Pd(II) is mainly formed by Pd(OH)<sub>2</sub>. This is further confirmed by the high resolution O1s spectrum depicted as inset in Fig. 4a, which indicates the presence oxygen as a metal hydroxide ( $E_{\text{be}} = 532.6$  eV) rather than a metal oxide ( $E_{\text{be}} = (529-530)$  eV). Furthermore, the XPS recorded on the same surface, but after a sputtering process, Fig. 4b, reveals the presence of pure Pd(0), which also supports that the PdNPs obtained after electrodeposition are core-shell type, with a core formed by metallic palladium and a thin shell of Pd(OH)<sub>2(ad)</sub>.

**Electrochemical oxidation of methanol.**—**Electrochemical response of the PdNPs modified-GCE in KOH.**—Figure 5 depicts a typical CV recorded in the system GCE-PdNPs/0.1 M KOH, where



**Figure 7.** (a) Cyclic voltammograms recorded on a glassy carbon electrodes modified with PdNPs, by potentiostatic electrodeposition from reline, at 3 different overpotentials, indicated in the figure, immersed in 0.1 M KOH + 1.0 M CH<sub>3</sub>OH at 20 mV s<sup>-1</sup> potential scan rate, starting at 0 V in the positive direction and switching the potential at 1.6 V. (b) Double y-axis plot depicting the overpotential variation of the  $\%Q_{\text{WR}}$ , involved during the PdNPs electrodeposition, and the mass activity towards MOR of the GCE modified with PdNPs at different applied overpotential.

**Table I.** Comparison of the mass activity ( $\text{mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ ) of different electrodes toward the MOR.

Electrode	NPs synthesis method	Electrolyte	Potentiodynamic <sup>a)</sup>	Potentiostatic <sup>b)</sup>	References
Pd/GCE	Electrochemical	0.1 M KOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	2370 ± 450 (0.10 V s <sup>-1</sup> ) 1414 ± 498 (0.02 V s <sup>-1</sup> )	30 ± 2 (0.9 V)	This work
Pd/GCE	Electrochemical	1.0 M KOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	849 ± 200 (0.10 V s <sup>-1</sup> ) 609 ± 120 (0.05 V s <sup>-1</sup> ) 347 ± 100 (0.02 V s <sup>-1</sup> )	42 ± 2 (0.9 V)	This work
Cu <sub>1</sub> Pd <sub>2</sub> /C	Chemical	0.5 M KOH + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH	220 ± NR (0.05 V s <sup>-1</sup> )	18 ± NR (0.8 V)	6
Pd <sub>4</sub> Ag <sub>1</sub> /C	Chemical	1.0 M NaOH + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH	201 ± NR (0.05 V s <sup>-1</sup> )	12 ± NR (0.65 V)	7
PdFe/CNT	Chemical	0.1 M NaOH + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH	1425 ± NR (0.05 V s <sup>-1</sup> )	NR	8
PtPd/GCE	Electrochemical	1.0 M NaOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	706 ± NR (0.10 V s <sup>-1</sup> )	76 ± NR (0.7 V)	9
PtPd/GCE	Electrochemical	1.0 M NaOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	568 ± NR (0.10 V s <sup>-1</sup> )	41 ± NR (0.7 V)	9
PdPt/GCE	Electrochemical	1.0 M NaOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	375 ± NR (0.10 V s <sup>-1</sup> )	26 ± NR (0.7 V)	9
Pt/GCE	Electrochemical	1.0 M NaOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	358 ± NR (0.10 V s <sup>-1</sup> )	18 ± NR (0.7 V)	9
Pd/GCE	Electrochemical	1.0 M NaOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	29.05 ± NR (0.10 V s <sup>-1</sup> )	3 ± NR (0.7 V)	9
Pd <sub>5</sub> Cu <sub>1</sub> /VC	Chemical	1.0 M KOH + 1.0 M CH <sub>3</sub> OH	589 ± NR (0.05 V s <sup>-1</sup> )	37 ± NR (0.75 V)	10
Pd <sub>84</sub> Cu <sub>8</sub> Co <sub>8</sub> /rGO	Chemical	1.0 M KOH + 1 M CH <sub>3</sub> OH	800 ± NR (0.05 V s <sup>-1</sup> )	<5 (0.75 V)	14
PdCu/rGO	Chemical	1.0 M KOH + 1 M CH <sub>3</sub> OH	900 ± NR (0.05 V s <sup>-1</sup> )	<20 (0.8 V)	11
Pt <sub>2</sub> Ru <sub>1</sub> /Au	Electrochemical	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH	550 ± NR (0.02 V s <sup>-1</sup> )	NR	1
Pd/C	Chemical	0.5 M KOH + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH	550 ± NR (0.02 V s <sup>-1</sup> )	50 ± NR (0.7 V)	21
PdAg/C	Chemical	0.5 M KOH + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH	650 ± NR (0.02 V s <sup>-1</sup> )	190 ± NR (0.7 V)	21

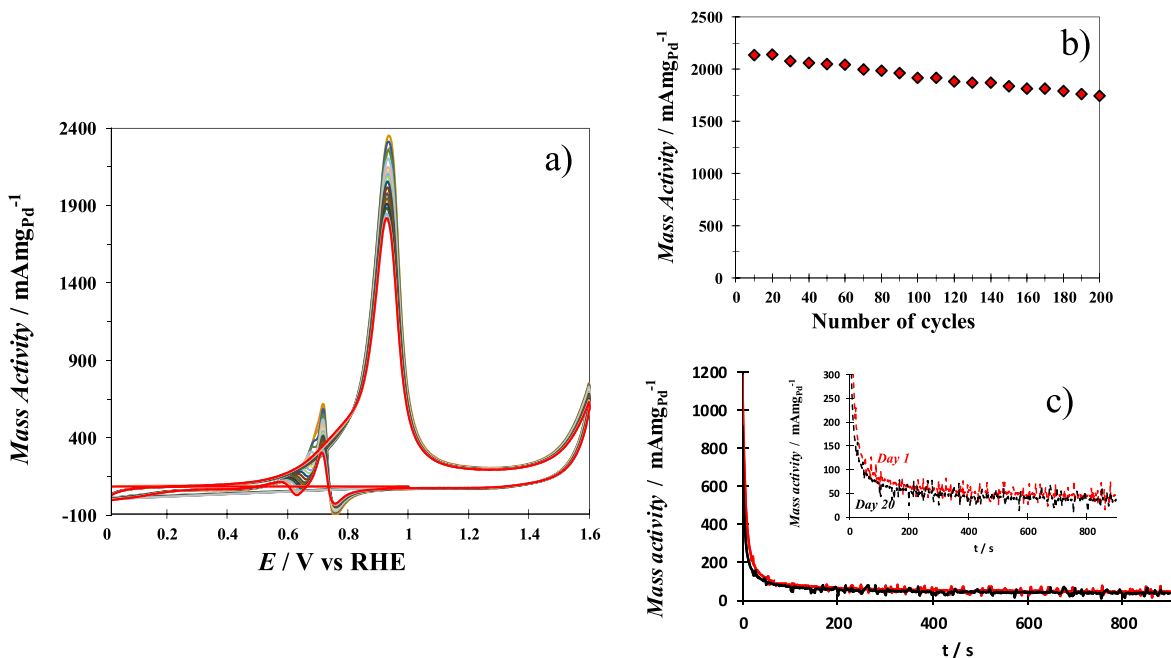
a) At the peak potential. b) at steady-state condition ( $E$  vs RHE) N.P. Not reported.

the PdNPs were potentiostatically electrodeposited from reline DES on the GCE at  $\eta = -0.40$  V, during 900 s. The current values were normalized by the PdNPs mass used for the electrode modification; thus the y-axis is labeled as the mass activity. The amount of palladium effectively deposited was in this case of  $5.64 \times 10^{-3}$  mg, a value calculated using Faraday's law, with the charge density of the palladium deposition obtained by integration of the corresponding  $j-t$  plot (see for instance the plot  $j_{3D}$  in Fig. 1d) and the electrode surface area. The typical response due to palladium oxidation to form palladium oxides within the forward potential scans, and their corresponding reduction during the backward scan is presented in the CVs. This experimental evidence further supports the presence of PdNPs on the GCE after applying the potential step.

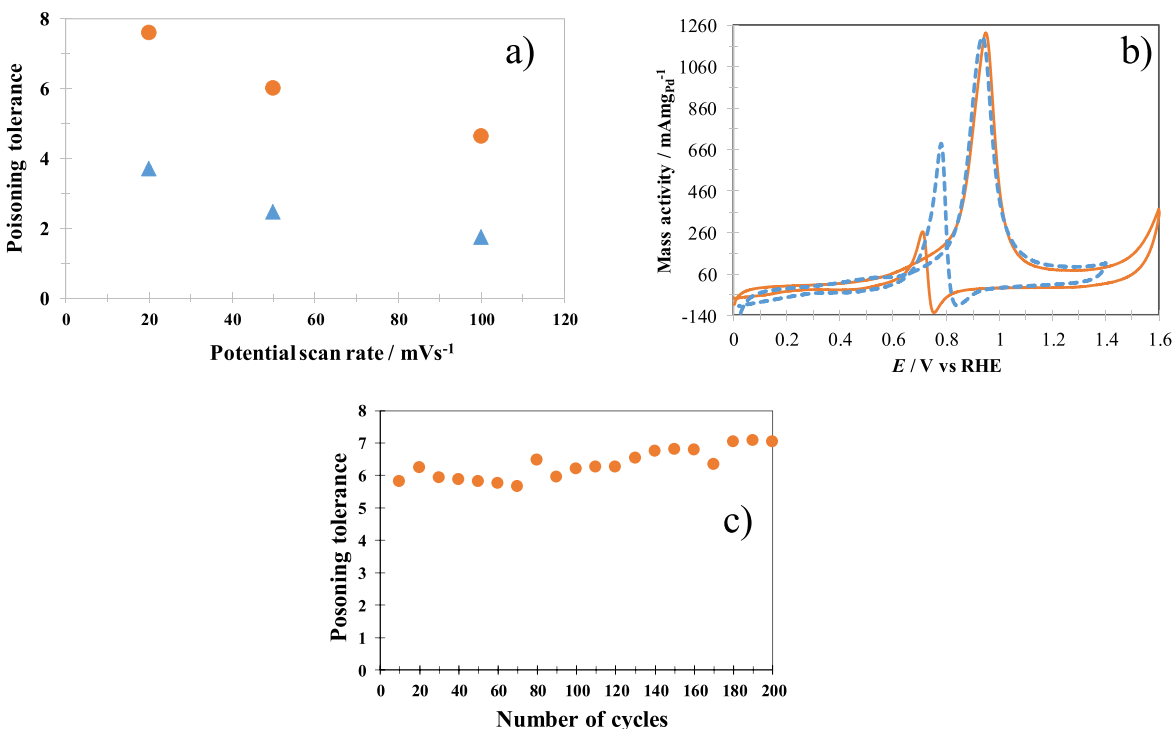
*Electrochemical response of the GCE-PdNPs towards MOR in KOH.*—The catalytic performance of the PdNPs electrodeposited on the GCE surface, normalized by the Pd mass electrodeposited

towards the methanol electrochemical oxidation reaction, is presented in Fig. 6. The mass activity reached a maximum, (2371 ± 452)  $\text{mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$  at the peak potential, estimated by 3 repetitions. The figure inset shows chronoamperometries recorded at different applied potentials during MOR, using the same electrodes as in Fig. 6. It is possible to note that regardless of the potential applied for MOR, the steady-state mass activity was practically the same, (30 ± 2)  $\text{mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ .

It is important to mention that the mass activity of these GCE/PdNPs toward MOR, depends on the deposition overpotential applied for modification of the GCE with PdNPs. As the overpotential becomes more negative, the corresponding mass activity became lower, see Fig. 7a. This diminution of the mass activity of the GCE/PdNPs electrodes seems to be related to the amount of water reduction occurring during PdNP's deposition which should favor the formation of Pd hydroxide due to alkalization (R3) of the Pd NP's vicinity during water reduction. From Fig. 7b it results clear



**Figure 8.** (a) CVs (220 cycles) recorded in the system GCE-PdNPs ( $\eta = -0.40$  V)/0.1 M KOH + 1.0 M CH<sub>3</sub>OH at 100 mV s<sup>-1</sup> potential scan rate, starting at 0 V in the positive direction and switching the potential at 1.6 V. (b) Mass activity as a function of the number of voltammetric cycles recorded from CVs in (a) at the current peak (0.9 V). (c) Comparison of potentiostatic mass activity transients recorded at (0.9 V) after 1 and 20 d of continuous use.



**Figure 9.** (a) Variation of the poisoning tolerance of the Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> nanoparticles electrodeposited onto GCE towards carbonaceous species, formed during methanol electro-oxidation, obtained from CVs as those reported in Fig. 9b, but applying different potential scan rates and different anodic switching potential: 1.4 V (blue triangles) and 1.6 V (orange circles). (b) CVs recorded in the system GCE/PdNPs ( $\eta = -0.40$  V)/0.1 M KOH + 1.0 M CH<sub>3</sub>OH at 100 mV s<sup>-1</sup>, starting at 0 V in the positive direction and two different switching potentials namely: 1.4 V (blue broken line) and 1.6 V (orange solid line). (c) Poisoning tolerances as a function of the number of voltammetric cycles obtained from CVs recorded at 50 mV s<sup>-1</sup> and a 1.6 V switching potential.

that as the charge density percentage corresponding to the water reduction,  $\%Q_{WR}$ , calculated by integration of the  $j_{WR}$  plot, see Fig. 1d, increases, the mass activity diminishes.

Table I depicts a comparison of the electrochemical performance of different PdNPs-based electrodes reported in the literature, towards MOR in alkali media. From this comparison, it can be

noted that the GCE modified with PdNPs, by potentiostatic electro-deposition from the reline deep eutectic solvent, displays an adequate electrocatalytic activity towards MOR.

**Stability of the GCE/PdNPs electrodes for methanol oxidation.** Figure 8a depicts CVs (240 cycles) recorded during methanol oxidation, using the GCE-PdNPs. It is possible to note from Fig. 8b,

that the mass activity recorded at the current peak at 0.9 V, remains within the 1000 to 1200 mA mgPd<sup>-1</sup> interval, and that it practically remains constant after 190 cycles. Furthermore, Fig. 8c shows a comparison of potentiostatic mass activity transients after 1 and 20 days of continuous use, it becomes evident that the mass activity, at steady state, is practically the same.

**Poisoning Tolerance of the GCE/PdNPs electrodes.** The poisoning tolerance to CO and other intermediate carbonaceous species formed during the methanol electro-oxidation, is defined as the peak current density ratio of the forward to backward potential scan ( $j_{p,f}/j_{p,b}$ ).<sup>22</sup> While  $j_{p,f}$  is due to methanol oxidation, the anodic peak,  $j_{p,b}$ , during the backward trace is attributed to the removal of intermediate carbonaceous residues formed on the catalyst during the forward scan.<sup>23</sup> For instance, the value of the poisoning tolerance for commercial Pt/C is about 0.77,<sup>22,23</sup> which indicates that a significant number of methanol molecules are only partially oxidized in the forward scan. Figure 9a depicts the poisoning tolerance of the Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> nanoparticles electrodeposited onto GCE. From this figure it is possible to note that its values depend on both the potential scan rate and the switching potential applied during the potentiodynamic test. For a constant applied potential scan rate, the poisoning tolerance is always higher than when the switching potential was 1.6 V. At this potential, more palladium is oxidized that at 1.4, that may indicate that palladium oxides favored the poisoning tolerance of the PdNPs, even when their mass activity measured during the forward scan diminish. Furthermore, as it is possible to note from Fig. 9c, the poisoning tolerance of the PdNPs remains practically constant after 200 voltammetric cycles. It is important to mention that Wang et al.,<sup>9</sup> reported values of 1.93, 2.04, 1.72, 1.95, and 2.3 for the poisoning tolerances of Pd, Pt, PdPt, PtPd and PtPdPt nanocatalysts, respectively, recorded from CVs at 100 mV s<sup>-1</sup> during methanol oxidation in alkaline solution. All these values are at last 3 times smaller than those depicted by the Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> nanoparticles electrodeposited onto GCE, see Fig. 9a. To further ascertain the high catalytic activity and poisoning tolerance found, it would be relevant to take SEM images and carry out XPS analyses of the electrode surfaces after the stability and poisoning tolerance tests for methanol oxidation. It would be taken into account in future work.

## Conclusions

It has been shown from the analysis of potentiostatic current density transients, recorded during palladium electrodeposition onto GCE from the reline DES, that Pd electrodeposition occurred by multiple 3D nucleation and diffusion controlled-growth, with the simultaneous reduction of residual water on the growing surfaces of the Pd nuclei. From SEM and XPS analysis of the GCE electrodeposited with Pd, it was shown that Pd electrodeposits were formed by multiple Pd@Pd(OH)<sub>2</sub> nanoparticles ( $(8.3 \pm 1.3) \times 10^9$  nuclei cm<sup>-2</sup>) with an average particle size of  $(73 \pm 12)$  nm. Furthermore, it was also shown that the GCE/Pd@Pd(OH)<sub>2</sub>-modified electrode depicts a high catalytic activity, durability, and poisoning tolerance during the methanol electrochemical oxidation reaction in alkaline solution.

## Acknowledgments

The authors like to thank CONACyT for project 258487 and SEP-PRODEP for RedNIQAE. LJM thanks CONACyT for the scholarship granted to pursue postgraduate studies. MGYM, MRR, MTRS, EMAE, PMG, and MPP wish to thank the SNI for the distinction of their membership, and BMT, for the stipend given to assist a national researcher (SNI III). Thanks to I.M.M. Gerardo González Arenas and Dra. Araceli Ezeta Mejía (ESIQUIE) for help with the SEM characterization.

## ORCID

L. Juárez-Marmolejo <https://orcid.org/000-0001-6519-1811>  
M.G. Montes de Oca-Yemha <https://orcid.org/0000-0002-1637-1688>

M. Romero-Romo <https://orcid.org/0000-0002-5783-5776>  
M. T. Ramírez-Silva <https://orcid.org/0000-0003-1370-1466>  
E. M. Arce-Estrada <https://orcid.org/0000-0002-1328-532X>  
P. Morales-Gil <https://orcid.org/0000-0003-1761-8723>  
J. Mostany <https://orcid.org/0000-0002-3163-4001>  
M. Palomar-Pardavé <https://orcid.org/0000-0002-2944-3599>

## References

1. M. Tian, S. Shi, Y. Shen, and H. Yin, "PtRu alloy nanoparticles supported on nanoporous gold as an efficient anode catalyst for direct methanol fuel cell." *Electrochim. Acta*, **293**, 390 (2019).
2. E. Antolini and E. R. Gonzalez, "Alkaline direct alcohol fuel cells." *J. Power Sources*, **195**, 3431 (2010).
3. M. C. L. Santos, J. Nandeha, J. M. S. Ayoub, M. H. M. T. Assumpção, and A. O. Neto, "Methanol oxidation in acidic and alkaline electrolytes using PtRuIn/C electrocatalysts prepared by borohydride reduction process." *J. Fuel Chem. Technol.*, **46**, 1462 (2018).
4. J. Taraszewska and G. Roslonek, "Electrocatalytic oxidation of methanol on a glassy carbon electrode modified by nickel hydroxide formed by ex situ chemical precipitation." *J. Electroanal. Chem.*, **364**, 209 (1994).
5. S. Dessources, D. X. J. González-Quijano, and W. J. Pech-Rodríguez, "Non-noble metal as catalysts for alcohol electro-oxidation reaction." *Advanced Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells*, ed. F. J. Rodríguez-Varela and T. W. Napporn (Springer International Publishing, Switzerland) Springer Nature, p. 263 (2018).
6. H. Mao, T. Huang, and A. Yu, "Surface palladium rich Cu<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>/carbon catalysts for methanol and ethanol oxidation in alkaline media." *Electrochim. Acta*, **174**, 1 (2015).
7. S. R. Chowdhury, S. Ghosh, and S. K. Bhattacharya, "Improved catalysis of green-synthesized Pd-Ag alloy-nanoparticles for anodic oxidation of methanol in alkali." *Electrochim. Acta*, **225**, 310 (2017).
8. Y. Ji, R. Zhao, G. Zhang, Y. Chen, Y. Tang, and T. Lu, "Room-temperature synthesis and electrocatalysis of carbon nanotubes supported palladium-iron alloy nanoparticles." *Electrochim. Acta*, **111**, 898 (2013).
9. Z. Wang, W. Xie, F. Zhang, J. Xia, S. Gong, and Y. Xia, "Facile synthesis of PtPdPt nanocatalysts for methanol oxidation in alkaline solution." *Electrochim. Acta*, **192**, 400 (2016).
10. Z. Yin, W. Zhou, Y. Gao, D. Ma, C. J. Kiely, and X. Bao, "Supported Pd-Cu bimetallic nanoparticles that have high activity for the electrochemical oxidation of methanol." *Chem. Eur. J.*, **18**, 4887 (2012).
11. H. Ye, Y. Li, J. Chen, J. Sheng, X. Z. Fu, R. Sun, and C. P. Wong, "PdCu alloy nanoparticles supported on reduced graphene oxide for electrocatalytic oxidation of methanol." *J. Mater. Sci.*, **53**, 15871 (2018).
12. A. Safavi, H. Kazemi, and S. H. Kazemi, "In situ electrodeposition of graphene/nano-palladium on carbon cloth for electrooxidation of methanol in alkaline media." *J. Power Sources*, **256**, 354 (2014).
13. J. Sheng, J. Kang, H. Ye, J. Xie, B. Zhao, X. Z. Fu, Y. Yu, R. Sun, and C. P. Wong, "Porous octahedral PdCu nanocages as highly efficient electrocatalysts for the methanol oxidation reaction." *J. Mater. Chem. A*, **6**, 3906 (2018).
14. F. Yang, B. Zhang, S. Dong, C. Wang, A. Feng, X. Fan, and Y. Li, "Reduced graphene oxide supported Pd-Cu-Co trimetallic catalyst: synthesis, characterization and methanol electrooxidation properties." *J. Energy Chem.*, **29**, 72 (2019).
15. I. E. Espino-López, M. Romero-Romo, M. G. Montes de Oca-Yemha, P. Morales-Gil, M. T. Ramírez-Silva, J. Mostany, and M. Palomar-Pardavé, "Palladium nanoparticles electrodeposition onto glassy carbon from a deep eutectic solvent at 298 K and their catalytic performance toward formic acid oxidation." *J. Electrochem. Soc.*, **166**, D3205 (2019).
16. O. S. Hammond, D. T. Bowron, and K. J. Edle, "Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomistic modelling." *Green Chem.*, **18**, 2736 (2016).
17. J. Aldana-González, M. Romero-Romo, J. Robles-Peralta, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M. T. Ramírez-Silva, J. Mostany, and M. Palomar-Pardavé, "On the electrochemical formation of nickel nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent." *Electrochim. Acta*, **276**, 417 (2018).
18. A. Yadav and S. Pandey, "Densities and viscosities of (choline chloride + urea) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range 293.15 K to 363.15 K." *J. Chem. Eng. Data*, **59**, 2221 (2014).
19. L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, E. M. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, J. Mostany, and M. Palomar-Pardavé, "Mechanisms and kinetics of the palladium nanoparticles electrochemical formation onto glassy carbon, from a deep eutectic solvent (reline)." *J. Phys. Chem. B*, **124**, 3973 (2020).
20. C. Murali, M. S. Shashidhar, and C. S. Gopinath, "Hydroxyl group deprotection reactions with Pd(OH)<sub>2</sub>/C: a convenient alternative to hydrogenolysis of benzyl ethers and acid hydrolysis of ketals." *Tetrahedron*, **63**, 4149 (2007).
21. T. Jurzinsky, C. Cremers, K. Pinkwart, and J. Tübke, "On the influence of Ag on Pd-based electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline media: a comparative differential electrochemical mass spectrometry study." *Electrochim. Acta*, **199**, 270 (2016).
22. L. Liu, E. Pippel, R. Scholz, and U. Gösele, "Nanoporous Pt-Co alloy nanowires: fabrication, characterization, and electrocatalytic properties." *Nano Lett.*, **9**, 4352 (2009).
23. X. Ge, R. Wang, P. Liu, and Y. Ding, "Platinum-decorated nanoporous gold leaf for methanol electrooxidation." *Chem. Mater.*, **19**, 5827 (2007).

# Electrocatalytic Performance of Palladium-Based Electrocatalysts Supported on Carbon Nanofibers for Formic Acid Oxidation

Manuel Eduardo Palomar-Pardavé<sup>1</sup>, Leticia Juárez Marmolejo<sup>1</sup>, Mario Alberto Romero-Romo<sup>1</sup>,  
Maria Guadalupe Montes de Oca-Yemha<sup>1</sup>, Araceli Ezeta-Mejía<sup>2</sup>, Elsa Miriam Estrada-Arce<sup>3</sup>, Sara Pérez-Rodríguez<sup>4</sup> and  
Maria Jesus Lázaro<sup>4</sup>

© 2018 ECS - The Electrochemical Society

ECS Meeting Abstracts, Volume MA2018-02, I01E-Polymer Electrolyte Fuel Cells and Electrolyzers 18 (PEFC&E 18) - Materials for Alkaline Fuel Cells and Direct-Fuel Fuel Cells

**Citation** Manuel Eduardo Palomar-Pardavé *et al* 2018 *Meet. Abstr.* **MA2018-02** 1565

<sup>1</sup> Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco

<sup>2</sup> Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE

<sup>3</sup> Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE

<sup>4</sup> Instituto de Carboquímica (CSIC)

<https://doi.org/10.1149/MA2018-02/45/1565>

## Abstract

In the last decades, fuel cells have been considered as an alternative power source for electric portable devices. Direct formic acid fuel cells (DFAFC) have attracted particular interest, since formic acid is safe, environmentally-friendly and non toxic. Also, it exhibits high-energy density and fast oxidation kinetics compared with other fuels, such as methanol and ethanol [1]. Palladium electrocatalysts

supported on different carbon materials have been widely used for the formic acid oxidation reaction (FAOR). However, further research is still necessary as Pd deactivates during the FAOR. In order to overcome this limitation, Pd-Metal alloys have been proposed [3-5]. Pd, and PdFe nanoparticles supported on the carbon nanofibers with and without functionalization (NFC and NFCox) have been used for the FAOR in acid media. Electrocatalysts were synthesized by the borohydride reduction method with a metal loading of 20 wt.%. The morphology, composition and structural properties of the electrocatalysts were studied by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray (SEM-EDX) and X-ray diffraction (XRD). The ROAF was evaluated in acid media in a conventional three-electrode cell by means of cyclic voltammetry (VC) and chronoamperometry (CA). The electrochemical behavior of Pd-based electrocatalysts for the FAOR showed that the functionalization of carbon nanofibers (NFCox) increased the electrocatalytic activity of Pd and PdFe electrocatalysts compared with the same electrocatalysts supported on NFC, as shown in Figure 1.

- X. Yu, P. Pickup, *Journal of Power Sources*, 182(124-132) (2008)
- K. Jiang, H. Xuan, S. Zou, W. Bin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(20360-20376) (2014)
- H. Meng, F. Xie, J. Chen, P. Kang, *Journal of Materials Chemistry*, 21(11352-11358) (2011)
- D. Morales, J. Ledesma, L. Godinez, H. Rodríguez, L. Álvarez, L. Arriaga, *Journal of Power Sources*, 195(461-465) (2010)
- L. Zhang, L. Wan, Y. Ma, Y. Chen, Y. Zhou, Y. Tang, T. Lu, *Applied Catalyst B: Environmental*, 138-139(229-235) (2013).

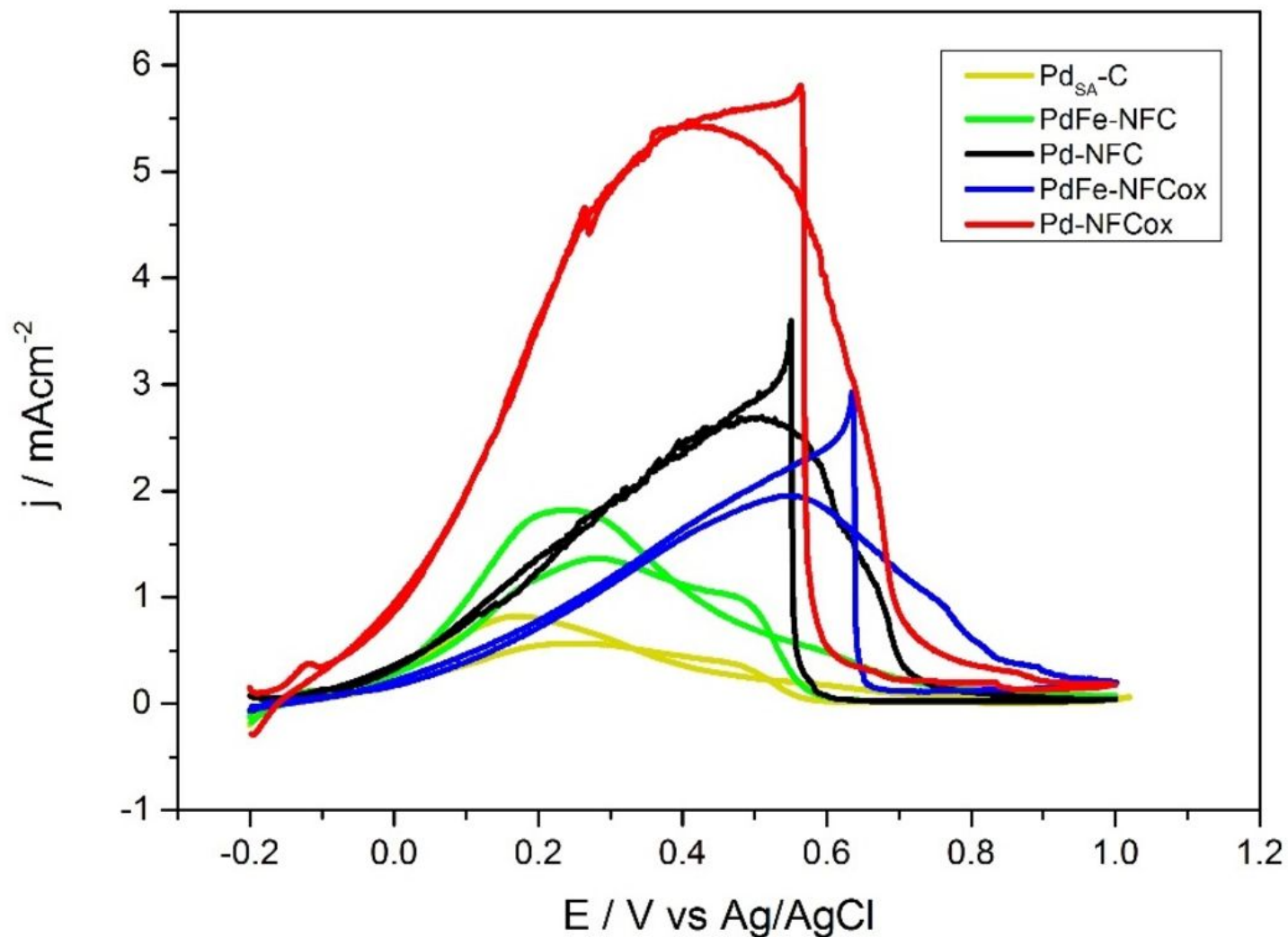


Figure 1: Cyclic voltammeteries for Pd and PdFe supported on the NFC and NFCox for the FAOR in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 1.0 M formic acid at  $20 \text{ mVs}^{-1}$  as scan rate.

Figure 1

Export citation and abstract

[BibTeX](#)

[RIS](#)

## Electrocatalytic Performance of Palladium-Based Electrocatalysts Supported on Carbon Nanotubes for Formic Acid Oxidation

To cite this article: Leticia Juárez-Marmolejo *et al* 2019 *ECS Trans.* **92** 317

View the [article online](#) for updates and enhancements.

## Electrocatalytic Performance of Palladium-Based Electrocatalysts Supported on Carbon Nanotubes for Formic Acid Oxidation.

L. Juárez-Marmolejo<sup>a</sup>, M. G. Montes de Oca-Yemha<sup>a\*</sup>, M. Palomar-Pardavé<sup>a</sup>, M. Romero-Romo<sup>a</sup>, A. Ezeta-Mejía<sup>b</sup>, E. M. Arce-Estrada<sup>b</sup>, S. Pérez-Rodríguez<sup>c</sup>, M. J. Lázaro<sup>c</sup>.

<sup>a</sup> Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CDMX 02200, Mexico

<sup>b</sup> Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, CDMX 07738, Mexico

<sup>c</sup> Instituto de Carboquímica (CSIC), Zaragoza 50018, Spain

### Abstract

In the present work, Pd and PdFe nanoparticles supported on CNT with and without functionalization (CNT and CNTox) were used for Formic Acid Oxidation Reaction (FAOR) in acid media. Electrocatalysts were synthesized by the borohydride reduction method with 20 wt.% metal loading. The CNTs were synthesized by the methane catalytic decomposition, and subjected to an oxidation treatment with nitric acid, named as CNTox. The morphology, composition and structural properties were studied by Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX) and X-Ray Diffraction (XRD). The FAOR was evaluated in acid media in a conventional three-electrode cell by means of cyclic voltammetry and chronoamperometry. From the steady state current density, it was found that Pd and PdFe supported at CNTox allowed improving the catalytic activity in comparison with the non-oxidized support.

### Introduction

Recently, the study of carbon supports like carbon nanotubes, (CNT) has intensified. The interaction between the support and nanoparticles improved the fuel cell efficiency and durability, decreasing the electrocatalyst poisoning and in some cases it can modify the particle size. Palladium based nanostructured electrocatalysts, supported on gassy carbon (1), carbon black Vulcan (2) and CNT (3) are use in electrochemical energy storage devices such as fuel cells (FCs). Direct liquid fuel cells (DLFCs) have been considered an alternative power source for electric portable devices for a growing scientific community. Among the different types of DLFCs, direct formic acid fuel cells (DFAFC) have attracted particular interest, since formic acid is safe, environmental-friendly and non-toxic. In addition, it presents high-energy density and fast oxidation kinetics in comparison to other fuels, such as methanol (4). Further, it has been stated that the FAOR mechanism possibly evolves through either a direct or an indirect route. The former involves its direct oxidation into carbon dioxide, whereas formic acid dehydration to adsorbed carbon monoxide and its subsequent oxidation into carbon dioxide constitutes the latter. The FAOR rate can increase when using an electrocatalyst that usually consists

of metal nanoparticles dispersed on convenient carbon materials with different structures, morphologies and sizes (5).

Palladium-based electrocatalysts supported on carbon materials have generated a great interest for use in the FAOR evaluation. However, further research is still necessary as Pd deactivates during the FAOR. In order to overcome this limitation, Pd-M alloys have been proposed (6-8). Pd catalysts are an alternative because they have electronic properties similar to those of Pt, in addition Pd catalysts alloyed with transition metals such as iron (Fe) increase the Pd catalytic activity. The reactions involved in DFAFC are those shown in reactions 1-3.



The interaction between the support and electrocatalyst improves the efficiency of the FCs, decreasing the electrocatalyst poisoning and in some cases can affect the particle size (9). These carbonaceous supports increase the active surface area and hence, enhance the electrochemical activity. In addition, carbon supported materials display adequate physicochemical and chemical properties, such a large specific surface area, high conductivity and stability, which play a fundamental role on the overall electrocatalysts efficiency (10). The CNT are allotropic forms of carbon with a cylindrical structure and are longer than any other material such as carbon nanofibers. The name is due to the long, hollow structure and its walls formed by a sheet of carbon one atom thick, called graphene. These sheets are rolled at angles in a specific way and the combination of the winding angle and the radius defines the properties of the nanotube. There are two types of CNT, CNT single wall (SWCNT) consisting of a single sheet of rolled graphene, and CNT multiple wall (MWCNT) where they can have more than two concentric layers, this classification depends on the curl degree, and the sheet number that form it (11-14).

### **Experimental Setup**

The Palladium-based electrocatalysts supported on CNT and CNTox were synthesized using sodium borohydride, NaBH<sub>4</sub> as reducing agent according with previous work (2). The metal molar ratio in the PdFe electrocatalysts was 1:1. Appropriate amounts of metal precursors were used to obtain a theoretical metal loading of 20 wt% onto support.

The Pd-based electrocatalysts were characterized by TEM-EDX and XRD to study the particle size, composition and structure of the resulting nanoparticles, as well as their dispersion onto the carbon support.

To establish the powder electrocatalyst composition a JSM-6701F Scanning Electronic Microscopy with a detector for EDX analysis. XRD patterns were recorded using a Philips diffractometer X'pert PRO Scans were carried out at 4° min<sup>-1</sup> for 20

values from 20 to 80° and TEM micrographs were obtained in a JEM-ARM200CF microscope operated at 200 keV.

In the other hand, the electrochemical performance of the synthesized electrocatalysts was studied by means of cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) in a conventional three-electrode electrochemical cell with an autolab 30 Methrom potentiostatic-galvanostatic. The electrodes used were a glassy carbon bar of 5.0 mm as diameter as working electrode, graphite bar was used a counter electrode and Ag/AgCl 3.0 M KCl was used as reference electrode. The working electrode was modified with a electrocatalytic ink (20 mg of electrocatalyst + 500  $\mu$ l ultrapure water + 15  $\mu$ l Nafion, the mixture was sonicated for 40 minutes to obtain a homogeneous suspension). The support electrolyte was 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, while, to evaluate the FAOR the electrolyte was 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.0 M HCOOH.

Electrochemical experiments were carried out at room temperature and atmospheric pressure, all the measurements for CV were evaluated in a potential range of 0.2 to 1.0 V at 20 mVs<sup>-1</sup>, and the measurements by CA were evaluated at the potentials of 0.2 and 0.4 V for 900 seconds. This technique allowed us to know the steady-state current density parameter of the synthesized electrocatalysts.

### Results and discussion

The Pd and PdFe electrocatalysts synthesized were characterised by means of XRD, and the former results showed the peaks belonging to the Pd (fcc) structure for both as presented in Figure 1, while for the PdFe system the Fe was found in the (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oxide.

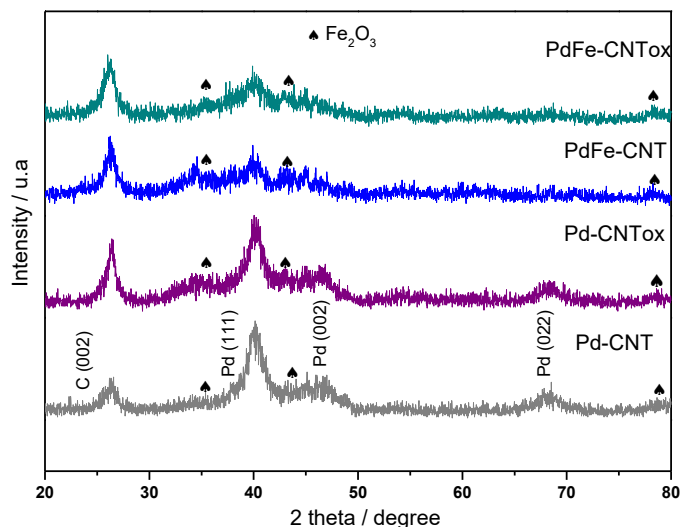


Figure 1. X Ray diffraction results of the electrocatalysts synthesized and supported on the CNT and CNTox.

The results of SEM-EDX reported that the support : metal ratio of the electrocatalysts, was 80:20 %w while for the PdFe system, the said Pd-Fe-support ratio was 10:10:80 %w; the C, Fe and Mg presence from the support and metals used for synthesis, can be clearly seen in Table 1.

TEM aided the identification of the synthesized NPs morphologies along with the support: the images display the CNT shape with the Pd and Fe NPs dispersed over the support as illustrated in Figure 2, where it can be noted that the CNTs synthesized were multi-walled. The particle size was in average size of 2-4 nm.

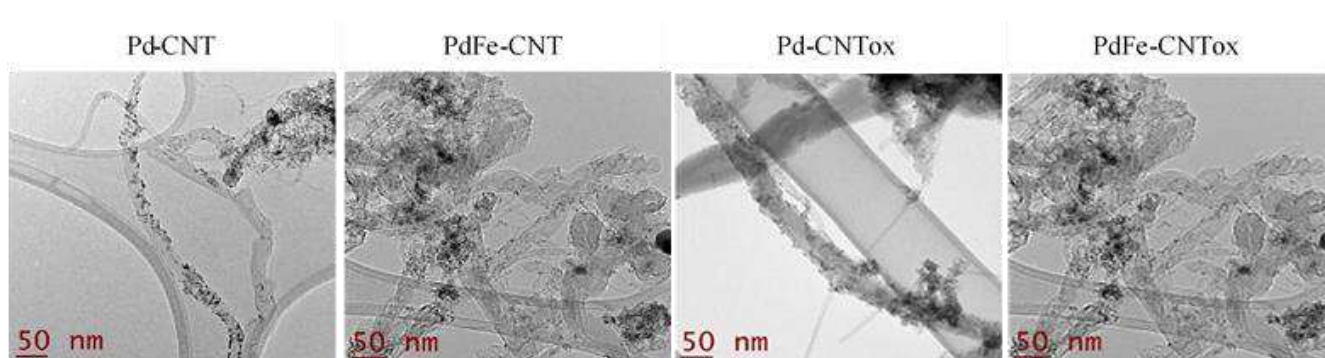


Figure 2. TEM images of the electrocatalysts synthesized and supported on CNT and CNTox.

**Table I.** Elemental composition obtained by EDX of the electrocatalysts synthesized and supported in CNT and CNTox.

Electrocatalyst	Elements									
	%w					%at				
	C	O	Mg	Fe	Pd	C	O	Mg	Fe	Pd
Pd-CNT	71.38	15.74	0.4	1.45	11.03	84.02	13.91	0.23	0.37	1.47
PdFe-CNT	68.13	17.91	0.91	6.02	7.03	81	15.98	0.53	1.54	0.94
Pd-CNTox	71.52	14.29	--	1.75	12.43	85.11	12.77	---	0.45	1.67
PdFe-CNTox	73.44	15.91	--	4.92	5.73	84.33	13.71	--	1.21	0.74

The electrocatalytic activity was evaluated through CV and CA: cyclic voltammetry was carried out in the N<sub>2</sub> presence, using a 0 M HCOOH concentration at 20 mV s<sup>-1</sup> scan rate as shown in Figure 3. The voltammograms exhibit the Pd y PdFe electrocatalysts behavior in acid medium, the CV started at the OCP = 400 mV, in the anodic direction where a current increase becomes apparent from about 500 to 1000 mV associated to the PdO formation, although once formed these become reduced at a potential close to 520 mV. Meantime, at potentials between 10 to -200 mV the peaks pertaining to hydrogen sorption and desorption. The voltammograms obtained display the typical Pd response, apart from the processes typical of the Pd surface as reported in the literature.

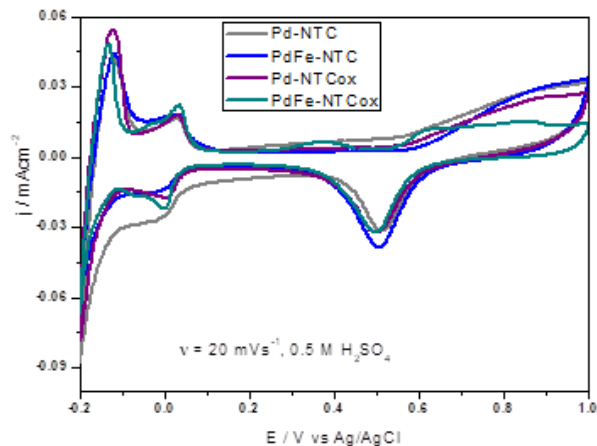


Figure 3. Cyclic voltammetry of the system 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, of the Pd and PdFe supported on the CNT and CNTox. Scan rate ( $\nu$ ) 20 mV s<sup>-1</sup>.

Figure 4 shows the cyclic voltammetry of the FAOR at 20 mVs<sup>-1</sup> scan rate for the Pd-based electrocatalysts supported on CNT and CNTox, the plots clearly display strong oxidation FAOR peaks and those of the corresponding crystal planes of the Pd. A comparison of the electrochemical response obtained between the monometallic and bimetallic systems on the CNT, with and without oxidation, one observes that the Pd-CNT is the electrocatalyst that demanded the least potential to enable oxidation of the formic acid (FA): 256 mV (anodic potential maximum) bearing a current density of 1.36 mAcm<sup>-2</sup>. However, when the support becomes oxidized, the electroactivity in current density increased nearly twice, although the potential increased also to 518 mV; this is, oxidizing the CNT induces increments of the FA oxidation potential for the Pd system that involves an interaction between the groups generated during functionalization of the CNT. Further, for the PdFe system, something similar happened for the Pd, namely, the PdFe-CNT presents a current density of 0.90 mAcm<sup>-2</sup>, at a potential maximum of 494 mV, but when the support became oxidized its activity increased lightly, but the potential demanded decreased only 20 mV, referred to the support without oxidation. Table 2 shows the potential and current density of the maximum peak in both scan directions. The potential to oxidize the FA increases for the Pd system and decreases for the PdFe system, while the current density in both systems increases when the CNT become oxidized. This brings to light the effect of the carbon support oxidation treatment with HNO<sub>3</sub> (CNT).

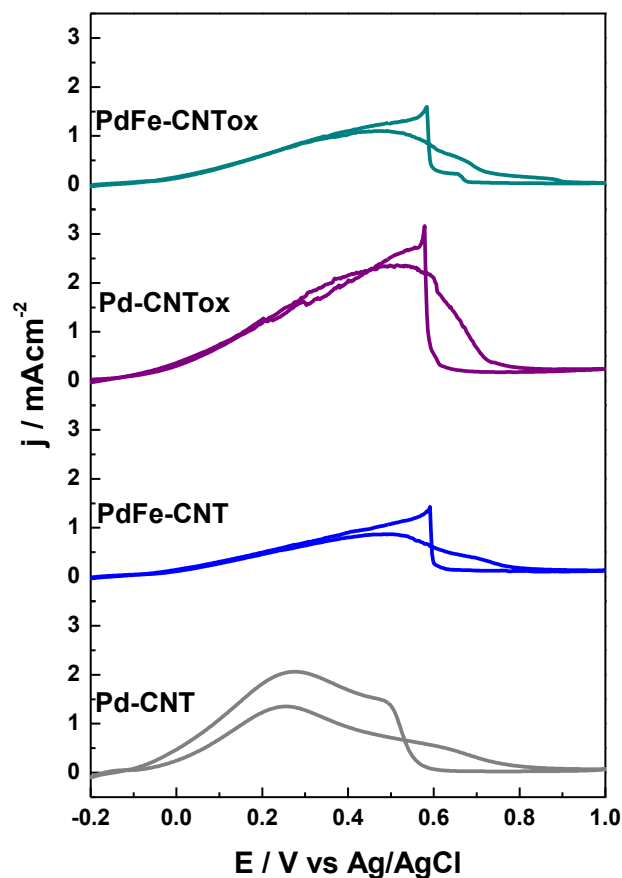


Figure 4. Cyclic voltammetry for the system 2.0 M HCOOH-0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, of the catalysts Pd and PdFe on CNT, CNTox at 20 mV s<sup>-1</sup>.

**Table 2.** Potentials and current densities of the maximum peaks in the CV.

Electrocatalyst	Forward scan		Return scan	
	E / mV	j / mAcm <sup>-2</sup>	E / mV	j / mAcm <sup>-2</sup>
Pd-CNT	256	1.36	276	2.05
PdFe-CNT	494	0.90	587	1.44
Pd-CNTox	518	2.48	578	3.16
PdFe-CNTox	474	1.07	583	1.52

The steady state current density ( $j_{ss}$ ) was evaluated performing three chronoamperometries at 0.2, 0.4 V for 900 s. Figure 5 shows the potentiostatic current density transients for the 0.2 and 0.4 V potentials. The analysis of the results shows that at 0.2 and 0.4 V potentials, Pd-CNTox exhibited the largest  $j_{ss}$ , followed by PdFe-CNTox as observed; the following is the  $j_{ss}$  decreasing order of the electrocatalysts:

$$0.2 \text{ V} \rightarrow \text{Pd-CNTox} > \text{PdFe-CNTox} > \text{PdFe-CNT} > \text{Pd-CNT}$$

0.4 V  $\rightarrow$  Pd-CNTox > PdFe-CNTox > PdFe-CNT > Pd-CNT

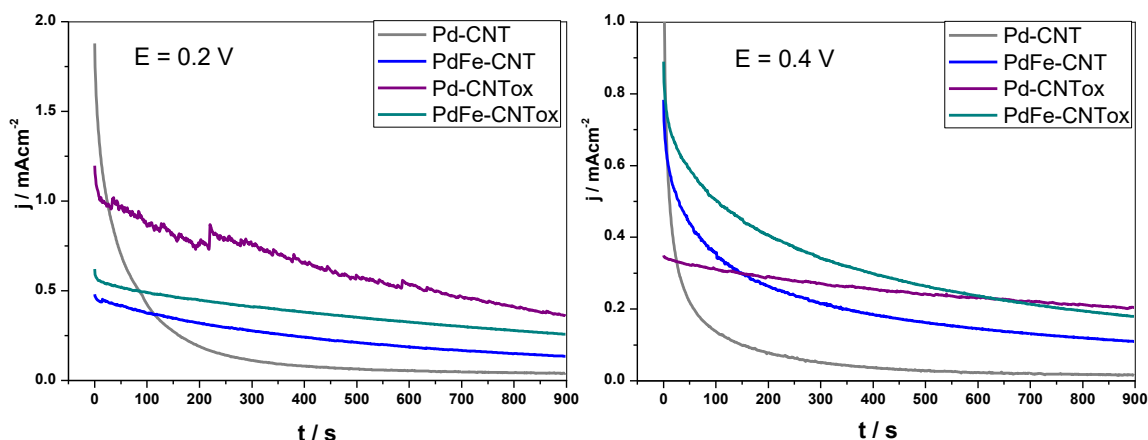


Figure 5. Chronoamperometry of the 2.0 M HCOOH-0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> system, of the catalysts Pd and PdFe supported on CNT, CNTox, t = 900 s.

### Conclusions

This work showed that the Pd y PdFe synthesized NPs supported on CNT and CNTox (oxidized with HNO<sub>3</sub>), were adequately disperse on the carbonaceous support, with a 2-4 nm particle size. The electrocatalytic activity showed that the Pd and PdFe supported on CNTox displayed the largest activity compared with Pd and PdFe supported on CNT. The decreasing order of electroactivity is given as Pd-CNTox > PdFe-CNTox > PdFe-CNT > Pd-CNT, where the Pd-CNTox was the best catalyst followed by PdFe-CNTox. In addition, the support that showed the lowest performance for the FAOR was NFCox. Moreover, the effect of the support is reflected in the results obtained, suggesting that the functionalization improves the performance of the Pd and PdFe electrocatalysts for the FAOR.

### Acknowledgments

The authors thank the organizers of the meeting. LJM is grateful to CONACYT for the scholarship granted for the completion of the PhD studies and the ECS for the support given to attend the meeting. MGYOY, MARR, MEPP and EMAE thank the SNI for the distinction of their membership and the stipend received.

### References

1. I.E. Espino-López, M. Romero-Romo, M.G. Montes de Oca-Yemha, P. Morales-Gil, M.T. Ramírez-Silva, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, D3205 (2019).
2. L. Juárez-Marmolejo, S. Pérez-Rodríguez, M.G. Montes de Oca-Yemha, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, A. Ezeta-Mejía, P. Morales-Gil, M.V. Martínez-Huerta, M.J. Lázaro, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 1640 (2019).
3. H. Yan, Z. Bai, S. Chao, Q. Cui, L. Niu, L. Yang, J. Qiao, K. Jiang, *Ionics* **20**, 259 (2014).

4. D. Morales, J. Ledesma, L. Godinez, H. Rodríguez, L. Álvarez, L. Arriaga, *J. Power Sources*, **195**, 461 (2010).
5. Uhm S, Kwon Y, Chung ST, Lee J. *Electrochim Acta*, **53**, 5162 (2008).
6. L. Zhang, L. Wan, Y. Ma, Y. Chen, Y. Zhou, Y. Tang, T. Lu, *Appl. Catal., B*, **138**, 229 (2013).
7. H. Meng, F. Xie, J. Chen, P. Kang, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11352 (2011).
8. K. Jiang, H. Xuan, S. Zou, W. Bin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 20360 (2014).
9. S. Zhang, M. Qing, H. Zhang, Y. Tian, *Electrochem. Commun.* **11**, 2249 (2009).
10. Carmo M, Paganin V, Rosolen J, Gonzalez E. *J. Power Sources* **142**, 169 (2005).
11. J. Feng, P. Chen, D. Zheng, W. Zhong, *Phys. A: Stat. Mec. Appl.* **493**, 155 (2018).
12. P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal., A*. **253**, 337 (2003).
13. F. Winter, G. Leendert Bezemer, C. Van der Spek, J.D. Meeldijk, A.Jos van Dillen, J. Geus. W, de Jong K. P, *Carbon*. **43**, 327 (2005).
14. V. Selvaraj, A.N. Grace, M. Alagar, *J. Colloid Interface Sci.* **333**, 254 (2009).

## INDICE

Materiales compositos  
MWCNT@MOF FeBTC para  
la reducción fotocatalítica de  
CO<sub>2</sub> a combustibles limpios:  
fotosíntesis artificial.....2

Catalizadores bimetálicos  
de PdCo y PdFe para la  
oxidación electroquímica de  
ácido fórmico.....8

Estudio del sistema TiO<sub>2</sub>-  
grafeno en la generación  
de hidrógeno por medio de  
procesos fotocatalíticos en la  
descomposición de la molécula  
de agua sin asistencia de  
agentes de sacrificio ..... 13

Procedure to obtain  
activated carbons from Pecán  
nutshell..... 19

Avances recientes en  
materiales compositos  
nanocarbon-MOFs y su  
aplicación en fotocatalisis ....23

Synthesis of carbon nanotubes  
by acetylene decomposition in  
MCM-41 and SBA-15 materials  
modified with Ni, Fe & Co for  
H<sub>2</sub> adsorption.....28

Development of filters based  
in nanostructured carbon  
materials for gas separation  
and purification.....31

### Editor Jefe:

**M. Olga Guerrero Pérez**  
Universidad de Málaga

### Editores:

**Carolina Belver Coldeira**  
Universidad Autónoma de Madrid

**Raúl Berenguer Betrián**  
Universidad de Alicante

**Tomás García Martínez**  
Instituto de Carboquímica (CSIC)

**Manuel J. Pérez Mendoza**  
Universidad de Granada

**Fabián Suárez García**  
Instituto Nacional del Carbón  
(CSIC)

## Editorial

### Editorial

En el presente volumen del Grupo Español de Carbón (GEC) se presentan algunas de las investigaciones que se llevan a cabo en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) y su colaboración con otras instituciones como el Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE-IPN) y el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP). La Universidad Autónoma Metropolitana es una de las tres universidades más importantes en México conformada por cinco unidades (Azcapotzalco, Iztapalapa, Lerma, Cuajimalpa y Xochimilco) en donde se realizan investigaciones en diferentes líneas de investigación tales como en el tratamiento de aguas residuales, electroquímica, fotocatalisis, almacenamiento y captura de CO<sub>2</sub>, producción de combustibles limpios (hidrógeno, metanol, etanol, etc), síntesis de materiales carbonosos (nanotubos de carbono, grafeno, etc), entre otras. En casi todas estas líneas de investigación se hace uso de los nanocarbons dado las excelentes propiedades que presentan y sus amplias aplicaciones.

En esta edición se presentan 6 trabajos en donde se muestran algunos de los resultados obtenidos en el uso de los nanocarbons en las diferentes áreas de estudio mencionadas anteriormente.

De los 6 trabajos que se presentan en este volumen cuatro son artículos de investigación, una revisión bibliográfica y una reseña de tesis de investigación. El primer artículo de investigación muestra los resultados obtenidos en el uso de MWCNT's incorporados en el MOF Fe-BTC para la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> a combustibles limpios (metanol y etanol). En el segundo artículo se presentan los resultados obtenidos en el uso de catalizadores basados en Pd, Co y Fe en carbono comercial, (Vulcan XC-72R) para la oxidación de ácido fórmico. El tercer artículo muestra los resultados obtenidos en la producción fotocatalítica de hidrógeno usando materiales soportados de rOG/TiO<sub>2</sub> y luz visible

como fuente de radiación usando como co-catalizador Pt y sin agentes de sacrificio. El óxido de grafeno reducido (rOG) permite que el proceso sea posible sin el uso de un agente de sacrificio y que el fotocatalizador sea activo con luz visible. En el cuarto artículo de investigación se presentan los resultados obtenidos en la síntesis de carbono amorfo a partir de la cáscara de nuez de Pécan de México mediante la carbonización seguida de la activación. En la revisión bibliográfica se presentan los estudios más relevantes de materiales compositos basados en nanocarbons-MOFs y sus principales aplicaciones en fotocatalisis. En la reseña de tesis de doctorado se presentan los principales resultados obtenidos en el uso de materiales mesoporosos como la MCM-41 y SBA-15 intercambiadas con Fe, Ni y Co como soporte catalítico para la síntesis de nanotubos de carbono de múltiple pared mediante el método CVD y acetileno como fuente de carbono.

Finalmente, agradecemos al equipo editorial del boletín por la invitación para participar en el presente volumen y por darnos la oportunidad de presentar algunas de las líneas de investigación que se desarrollan en la UAM-México.

Dra Elizabeth Rojas García  
Universidad Autónoma Metropolitana-  
Unidad Iztapalapa

Dr. Ricardo López Medina  
Universidad Autónoma Metropolitana-  
Unidad Azcapotzalco

# Bimetallic PdCo and PdFe electrocatalysts for the electrochemical oxidation of formic acid

## Catalizadores bimetálicos de PdCo y PdFe para la oxidación electroquímica de ácido fórmico

L. Juárez-Marmolejo<sup>1</sup>, S. Pérez-Rodríguez<sup>2</sup>, M. G. Montes de Oca-Yemha<sup>1\*</sup>, M. Palomar-Pardavé<sup>1</sup>, M. Romero-Romo<sup>1</sup>, A. Ezeta-Mejía<sup>3</sup>, M. V. Martínez-Huerta<sup>4</sup>, M. J. Lázaro-Elorri<sup>2</sup>

1. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, CP02200, CDMX, México

2. Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España

3. Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, UPALM Ed. 7, CP07738, CDMX, México

4. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie2, 28049 Madrid, España

\*Corresponding authors e-mails: mgmy@correo.azc.uam.mx (MGMY) and mlazaro@icb.csic.es (MJLE)

### ABSTRACT

Pd, PdCo and PdFe catalysts were prepared by the impregnation method, using sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) as the reducing agent and a commercial carbon material (Vulcan XC-72R) as support. The synthesized electrocatalysts were tested for the formic acid oxidation reaction (FAOR) in acid medium ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M). The morphology, composition and particle size of the electrocatalysts were characterized by physicochemical techniques as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and transmission electron microscopy (TEM). The catalytic activity was evaluated by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry techniques (CA).

### RESUMEN

Catalizadores de Pd, PdFe y PdCo fueron preparados por el método de impregnación, usando borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente reductor y un material de carbono comercial, (Vulcan XC-72R) como soporte. Los electrocatalizadores sintetizados fueron probados para la reacción de oxidación de ácido fórmico (FAOR, por sus siglas en inglés) en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M). La morfología, la composición y el tamaño de partícula de los electrocatalizadores se caracterizaron mediante técnicas físico-químicas como difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido con espectroscopia por energía dispersiva (SEM-EDS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La actividad catalítica se evaluó mediante técnicas de voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA).

### 1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC, Direct Formic Acid Fuel Cell) han generado un interés como tecnología alternativa para la generación de energía limpia, debido a su alta eficiencia y bajas emisiones de contaminantes [1,2]. El uso de ácido fórmico como combustible presenta amplias ventajas ya que se trata de un líquido no tóxico, estable a temperatura ambiente y con un bajo efecto de permeación. Además, puede usarse en altas concentraciones en comparación con otros combustibles, como por ejemplo el metanol [3-6].

La oxidación de ácido fórmico ocurre por medio de dos rutas de reacción: directa e indirecta. En el primer

caso, el ácido fórmico es oxidado directamente a dióxido de carbono, mientras que la ruta indirecta lleva a la formación de especies adsorbidas de monóxido de carbono que son posteriormente oxidadas a dióxido de carbono [7-10].

Los electrocatalizadores de Pt soportados en materiales de carbono han sido ampliamente estudiados para la reacción de oxidación de ácido fórmico por la comunidad científica [11]. El uso del soporte de carbono permite dispersar la fase activa de forma que se obtenga una mejor utilización del metal, obteniéndose una mayor actividad electroquímica a un menor coste del catalizador. Aunque el Pt muestra un buen comportamiento electroquímico hacia la oxidación de ácido fórmico, este metal presenta un gran envenenamiento de la superficie activa por intermedios de la reacción, además de un elevado precio y baja disponibilidad. Por ello, se ha estudiado el uso de otros metales, incluyendo el Pd, el cuál presenta una buena actividad catalítica para la oxidación de ácido fórmico [12-16]. Una estrategia prometedora para mejorar el comportamiento electroquímico y la tolerancia a CO es la síntesis de catalizadores bimetálicos de Pd, mediante la adición de un segundo metal de transición (Fe, Co, Ir, Au, Cu, Pt) [17-27].

En este trabajo, se han sintetizado catalizadores de PdCo y PdFe soportados en Vulcan-XC-72R para estudiar su comportamiento hacia la FAOR. Un catalizador monometálico de Pd (Pd/C) se preparó también utilizando la misma metodología. Además, un catalizador comercial de Sigma Aldrich de Pd ( $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{C}$ ) se evaluó como comparación con los sintetizados.

### 2. EXPERIMENTAL

Los electrocatalizadores basados en Pd fueron sintetizados por el método de impregnación, usando Vulcan XC-72R como soporte y  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor. El procedimiento de la síntesis del electrocatalizador monometálico de Pd (Pd/C) consistió en la dispersión del soporte en agua mediante sonicación. Posteriormente, una disolución de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  fue añadida a la suspensión y se ajustó el pH a 5 con NaOH. Después, se adicionó el  $\text{NaBH}_4$ , de forma que el metal fue reducido. El catalizador resultante fue filtrado, lavado y secado a 60 °C.

El mismo método de síntesis fue seguido para los electrocatalizadores bimetalicos. Las sales precursoras de Co o Fe empleadas fueron nitratos:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para el electrocatalizador bimetalico PdCo/C, y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en el caso del catalizador PdFe/C. La relación molar de los metales PdCo fue 1:1, así como la composición másica fue 20 % metal y 80% soporte. Para el catalizador comercial la composición másica fue 30% metal y 70% soporte.

Los electrocatalizadores fueron caracterizados por técnicas electroquímicas, para conocer composición, estructura y tamaño de partícula, usando: un microscopio Hitachi S-3400N acoplado con un detector de Si(Li) para el análisis de SEM-EDX, un difractómetro Bruker AXS D8 Advance para el análisis de XRD y un Microscopio JEOL-2000 FXII para el análisis de TEM.

El comportamiento electroquímico de los catalizadores se estudió en una celda de vidrio con tres electrodos, usando Ag/AgCl en KCl 3,0 M como electrodo de referencia y una barra de grafito como contraelectrodo. Como electrodo de trabajo se utilizó una barra de carbón vítreo en la que se depositó una fina película de una tinta electrocatalítica, preparada a partir de una dispersión del correspondiente electrocatalizador en Nafion. Los experimentos electroquímicos se realizaron usando una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Para la evaluación de la actividad a la FAOR se usó  $\text{HCOOH}$  2,0 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

### 3. Resultados

Los electrocatalizadores sintetizados fueron caracterizados por XRD, los difractogramas obtenidos indicaron que los electrocatalizadores eran policristalinos al presentar las señales asociadas a los planos de Pd fcc (111), (200) y (220) a  $2\theta = 40,09^\circ$ ,  $46,63^\circ$  y  $68,08^\circ$  respectivamente. A partir de las posiciones  $2\theta$  del pico de mayor intensidad, Pd (111), se observó un desplazamiento a valores de  $2\theta$  mayores de los catalizadores bimetalicos en comparación con los basados únicamente en Pd (Tabla 1). Estos resultados sugieren una contracción en la red del Pd debido a la incorporación del segundo metal, sugiriendo la formación de una aleación PdCo o PdFe.

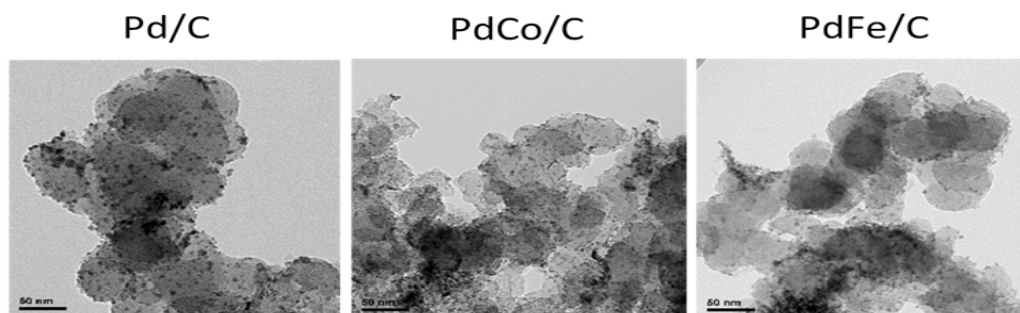
A partir de los resultados obtenidos por SEM-EDX se confirmó la presencia de los elementos que conforman los electrocatalizadores, y a su vez que la carga metálica de los electrocatalizadores base Pd sintetizados fue de 20% en peso.

Los electrocatalizadores se caracterizaron también por TEM para conocer el tamaño de partícula (ver Figura 1). Las imágenes TEM mostraron una buena dispersión del metal en el soporte. Además, se obtuvieron distribuciones estrechas del tamaño de partícula con un valor medio alrededor de 2-3 nm para todos los catalizadores (Tabla 1).

Electrocatalizador	Tamaño de partícula (nm) medido en TEM	Posición $2\theta$ para el pico de Pd (111) medido en XRD
PdCo/C	$2,60 \pm 0,47$	40,33
PdFe/C	$2,20 \pm 0,42$	40,23
Pd/C	$2,98 \pm 0,69$	40,10
Pd <sub>SA</sub> /C	$7,00 \pm 1,19$	40,09

**Tabla 1.** Características físicas de los electrocatalizadores de Pd: posición  $2\theta$  del pico de Pd (111) a partir de XRD y tamaño de partícula medida por TEM.

**Table 1.** Physical characteristics of the palladium-based electrocatalysts: position  $2\theta$  of the peak of Pd (111) from XRD and particle size measured by TEM.



**Figura 1.** Imágenes TEM de los electrocatalizadores base-paladio sintetizados.  
**Figure 1.** TEM images of synthesized base-palladium electrocatalysts.

La actividad electrocatalítica frente a la FAOR fue evaluada con técnicas de CV y CA. En primer lugar, se realizó una CV durante 20 ciclos en el electrolito base ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M), previamente desaireado con  $\text{N}_2$ , en un intervalo de potencial de -0,2 a 1,0 V a  $500 \text{ mVs}^{-1}$  como etapa de limpieza de la superficie del catalizador. Posteriormente, una segunda CV a  $20 \text{ mVs}^{-1}$  fue realizada.

Para estudiar la tolerancia a CO se realizaron oxidaciones de una monocapa de CO previamente adsorbida (CO stripping). En primer lugar, la solución fue burbujeada con CO por 15 min a -0,166 V; seguido de 20 min con  $\text{N}_2$  para remover el CO de la solución y finalmente una CV fue llevada a cabo a  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . Durante el barrido de la CV se aprecia un pico característico de la oxidación de CO y a partir de la integración del pico de oxidación (Ver Figura 2a) de CO, se obtuvo el área catalítica electroactiva (AEA/ $\text{cm}^2$ ), que indica el área efectiva para las reacciones electroquímicas. Debido a que Co y Fe no tienen actividad para la oxidación de CO, el AEA se determinó considerando la densidad de carga reportada para la oxidación de una monocapa de CO adsorbida sobre Pd ( $Q = 320 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ) [18]. Todas las corrientes han sido normalizadas con respecto a esta área (obteniendo las densidades de corriente,  $j$ ). La Figura 2a muestra que el electrocatalizador comercial requiere mayor potencial (con un único pico de oxidación con su máximo a 723 mV) para oxidar al CO, mientras que los electrocatalizadores sintetizados requieren

menores potenciales, siendo PdCo/C el sistema que presenta la máxima oxidación de CO a potenciales más bajos (707 mV).

La FAOR se estudió en  $\text{HCOOH}$  2,0 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, realizando un barrido cíclico de potencial desde -0,2 a 1,0 V a  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . Los resultados se muestran en la Figura 2b. Se puede observar, que el barrido inicia del sentido catódico al anódico y a medida que el potencial aumenta, la corriente aumenta hasta llegar a un máximo (200-300 mV) donde se alcanza la mayor velocidad de oxidación del HCOOH. Una vez alcanzado el máximo la corriente disminuye; no hay oxidación de HCOOH debido a la formación de óxidos de Pd que no son activos en esta reacción. En el barrido inverso, los óxidos se reducen y por tanto la superficie del electrocatalizador vuelve a ser activa para la oxidación de HCOOH. Los resultados indicaron que el electrocatalizador comercial presenta la mayor densidad de corriente para la FAOR pero el máximo de oxidación ocurre a potenciales más positivos (640 mV). Por el contrario, los electrocatalizadores sintetizados presentaron una menor densidad de corriente con un menor potencial de oxidación. Además, la incorporación del segundo metal, favoreció la oxidación a menores potenciales (PdCo/C: 270 mV; PdFe/C: 273 mV) en comparación con el catalizador sintetizado por el mismo procedimiento (Pd/C, 448 mV).

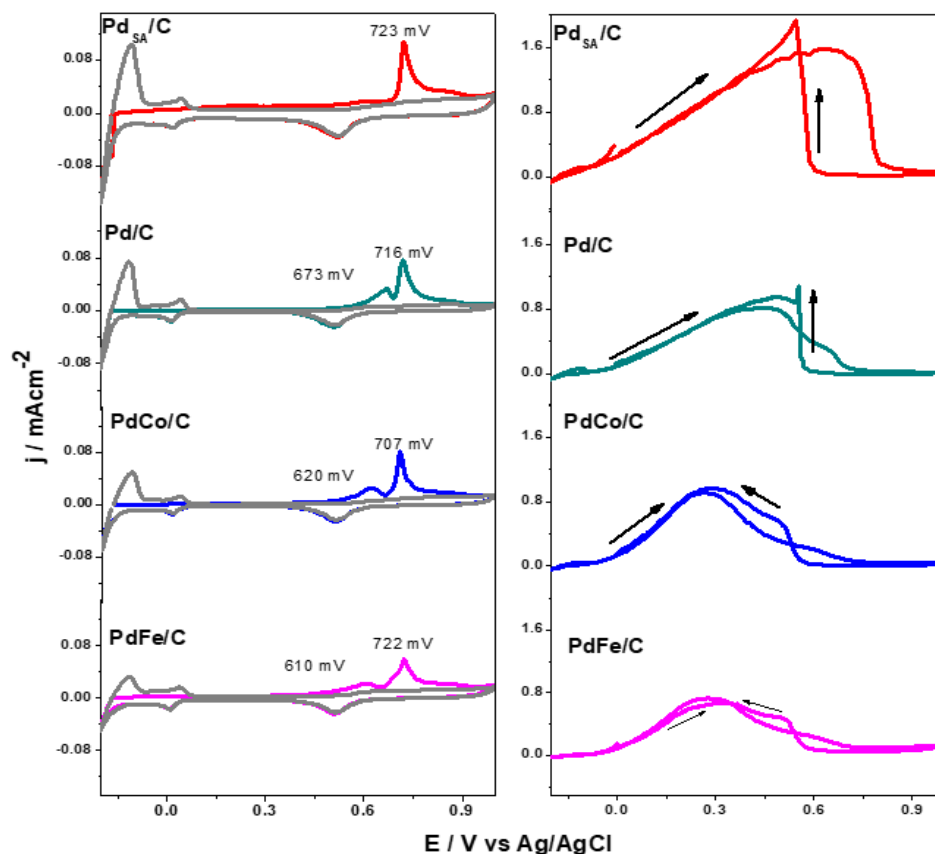


Figura 2. Voltamperogramas de a) adsorción-oxidación de CO y b) FAOR de los electrocatalizadores base Pd.  
Figure 2. Voltammograms of a) adsorption-oxidation of CO and b) FAOR of the electrocatalysts base-Pd.

La densidad de corriente en estado estacionario ( $j_{ss}$ ) fue evaluada con cronoamperometrías a 0,4 V durante 900 segundos. La figura 3 muestra los resultados obtenidos para los electrocatalizadores sintetizados y el comercial. A medida que el tiempo transcurre, se aprecia una disminución de la corriente de oxidación hasta llegar a un valor prácticamente constante. El orden decreciente de la actividad electroquímica es: PdCo/C > PdFe/C > Pd<sub>SA</sub>/C > Pd/C. Estos resultados indican que los electrocatalizadores bimetálicos PdCo y PdFe muestran una mayor actividad catalítica hacia la oxidación de ácido fórmico que los monometálicos de Pd. Además, el catalizador PdCo/C muestra una mayor densidad de corriente que PdFe/C, indicando que la adición de Co favorece la FAOR. Cabe destacar que el catalizador PdCo también mostró la máxima corriente de oxidación de CO a potenciales más negativos.

Adicionalmente, se sintetizaron electrocatalizadores de PdCo y PdFe utilizando sales de cloruros (CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y FeCl<sub>3</sub>), para comparar con los sistemas catalíticos ya estudiados, obtenidos a partir de nitratos. El objetivo del estudio era conocer el efecto que tienen los precursores de Fe y Co de los catalizadores basados en Pd frente a la FAOR en medio ácido. Los resultados XRD mostraron un menor desplazamiento del pico de difracción de Pd (111) a 2θ mayores para los catalizadores obtenidos a partir de cloruros, en comparación

con sus análogos (obtenidos a partir de nitratos). Además, se observaron picos de difracción debidos a la formación de óxidos de Co y Fe (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Por tanto, el uso de cloruros como base precursora favoreció una mayor formación de óxidos y una menor aleación entre PdFe o PdCo en comparación con las muestras obtenidas a partir de nitratos [28]. Estas características fisicoquímicas de los catalizadores condicionaron la actividad hacia la reacción de oxidación de ácido fórmico y de CO. Los estudios de CV y CA mostraron que los electrocatalizadores obtenidos a partir de cloruros presentaron un mayor sobrepotencial y una menor densidad corriente de oxidación de ácido fórmico, comparado con sus análogos respectivamente [28].

De manera general se concluye que, la adición de Co y Fe a los sistemas catalíticos basados en Pd mejora la actividad catalítica frente a la FAOR, así como a la oxidación de CO. De hecho, los electrocatalizadores bimetálicos PdCo/C y PdFe/C presentan un menor sobrepotencial hacia la oxidación de ácido fórmico y CO, en comparación con los electrocatalizadores monometálicos (Pd/C y Pd<sub>SA</sub>/C). Además, los estudios de CA mostraron que el catalizador PdCo/C mostró una mayor densidad de corriente de oxidación de ácido fórmico que su análogo sintetizado a partir de Fe, mostrando un mejor comportamiento en para la FAOR.

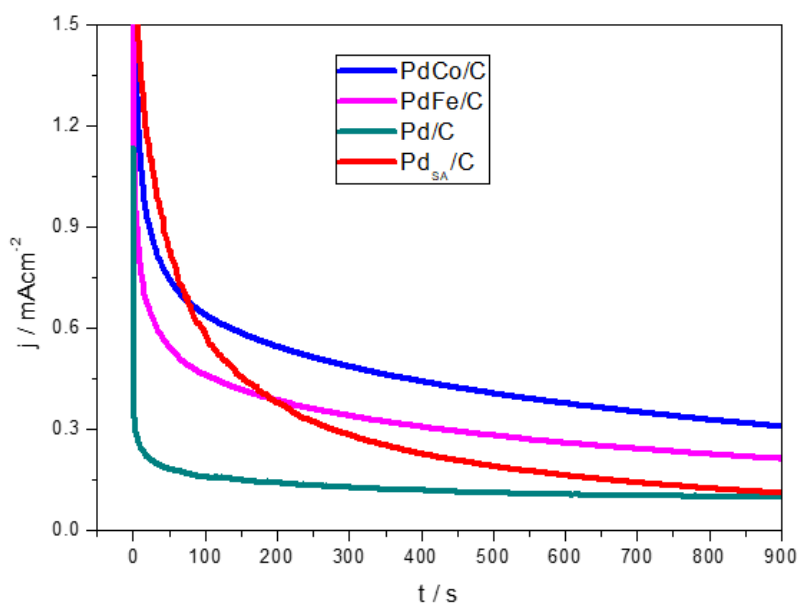


Figura 4. Densidad de corriente en estado estacionario a 0,4 V por 900 s.

Figure 4. Current density at steady state, at 0,4 V for 900 s.

#### 4. AGRADECIMIENTOS

LJM agradece a CONACyT por la beca otorgada para la realización de los estudios de Maestría, así como a UAM-A, ICB, IPN por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo. MGYM, MRR, MEPP y AEM agradecen al SNI. MGYM agradece a L'oreal-UNESCO-CONACyT-AMC por la beca en Mujeres en la Ciencia 2016. MJL and SPR agradecen al Gobierno de Aragón (DGA) y FEDER por la financiación a través del Grupo de Investigación Conversión de Combustibles (T06\_17R).

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rice C, Ha S, Masel RI, Waszczuk P, Wieckowski A, Barnard T. Direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources* 2002; 111(1): 83-89.
- [2] Rice C, Ha S, Masel RI, Wieckowski A. Catalysts for direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources* 2003; 115: 229-235.
- [3] Rhee YW, Ha SY, Masel RI. Crossover of formic acid through Nafion® membranes. *J. Power Sources* 2003; 117: 35-38.
- [4] Yu X, Pickup PG. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *J. Power Sources* 2008; 182: 124-132.

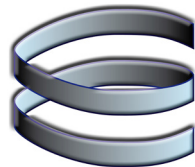
- [5] Zhu Y, Kang Y, Zou Z, Zhou Q, Zheng J, Xia B, Yang H. Facile preparation of carbon-supported Pd nanoparticles for electrocatalytic oxidation of formic acid. *Fuel Cells Bulletin* 2008; 7: 12-15.
- [6] Aslam NM, Masdar MS, Kamurudin SK, Daud WRW. Overview on Direct Formic Acid Fuel Cells (DFAFCs) as an Energy Sources. *APCBEE Procedia* 2012; 3: 33-39.
- [7] Cuesta A, Cabello G, Osawa M, Gutiérrez C. Mechanism of the Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Metals. *ACS Catalysis* 2012; 2: 728-738.
- [8] Jiang K, Zhang HX, Zou S, Cai WB. Electrocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces: from fundamental mechanisms to fuel cell applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014; 16: 20360-20376.
- [9] Jeon H, Jeong B, Joo J, Lee J. Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid: Closing the Gap Between Fundamental Study and Technical Applications. *Electrocatalysis* 2015; 6: 20-32.
- [10] Cai W, Li J, Jiang Y, Liu C, Ma L, Xing W. Formic acid electro-catalytic oxidation at high temperature in supporting electrolyte free system: Mechanism study and catalyst stability. *J. Electroanal. Chem.* 2016; 761: 68-73.
- [11] Lee H, Habas SE, Somorjai GA, Yang P. Localized Pd Overgrowth on Cubic Pt Nanocrystals for Enhanced Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 2008; 130: 165406-5407.
- [12] Zhang XG, Arikawa T, Murakami Y, Yahikizawa K, Takasu Y. Electrocatalytic oxidation of formic acid on ultrafine palladium particles supported on a glassy carbon. *Electrochim. Acta* 1995; 40: 1889-1897.
- [13] Zhou WP, Lewera A, Larsen R, Masel RI, Bagus PS, Wieckowski A. Size Effects in Electronic and Catalytic Properties of Unsupported Palladium Nanoparticles in Electrooxidation of Formic Acid. *J. Phys. Chem. B* 2006; 110: 13393-13398.
- [14] Ge J, Xing W, Xue X, Liu C, Lu T, Liao J. Controllable Synthesis of Pd Nanocatalysts for Direct Formic Acid Fuel Cell (DFAFC) Application: From Pd Hollow Nanospheres to Pd Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2007; 11146: 17305-17310.
- [15] Li H, Sun G, Jiang Q, Zhu M, Sun M, Xin Q. Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation. *Electrochem. Commun.* 2007; 9: 1410-1415.
- [16] Montes de Oca MG, Plana D, Celorrio V, Lázaro MJ, Fermín DJ. Electrocatalytic Properties of Strained Pd Nanoshells at Au Nanostructures: CO and HCOOH Oxidation. *J. Phys. Chem. C* 2012; 116: 692-699. [16] Wang X, Xia Y. Electrocatalytic performance of PdCo-C catalyst for formic acid oxidation. *Electrochem. Commun.* 2008; 10: 1644-1646.
- [17] Morales-Acosta D, Ledesma-García J, Godínez LA, Rodríguez HG, Álvarez-Contreras L, Arriaga LG. Development of Pd and Pd-Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *J. Power Sources* 2010; 195: 461-465.
- [18] Celorrio V, Montes de Oca MG, Plana D, Moliner R, Fermín DJ, Lázaro MJ. Electrochemical performance of Pd and Au-Pd core-shell nanoparticles on surface tailored carbon black as catalyst support. *Int. J. Hydrog. Energy* 2012; 37: 7152-7160.
- [19] Celorrio V, Montes de Oca MG, Plana D, Moliner R, Lázaro MJ, Fermín DJ. Effect of Carbon Supports on Electrocatalytic Reactivity of Au-Pd Core-Shell Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2012; 116: 6275-6282.
- [20] Mazumder V, Chi M, Mankin MN, Liu Y, Metin O, Sun D, More KL, Sun S. A Facile Synthesis of MPd (M = Co, Cu) Nanoparticles and Their Catalysis for Formic Acid Oxidation. *Nano Lett.* 2012; 12: 1102-1106.
- [21] Ji Y, Zhao R, Zhang G, Chen Y, Tang Y, Lu T. Room-temperature synthesis and electrocatalysis of carbon nanotubes supported palladium-iron alloy nanoparticles. *Electrochim. Acta* 2013; 111: 898-902.
- [22] Liao M, Hu Q, Zheng J, Li Y, Zhou H, Zhong CJ, Chen BH. Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochim. Acta* 2013; 111: 504-509.
- [23] Zhang L, Wan L, Ma Y, Chen Y, Zhou Y, Tang Y, Lu T. Crystalline palladium-cobalt alloy nanoassemblies with enhanced activity and stability for the formic acid oxidation reaction. *App. Catal. B: Environmental* 2013; 138-139: 229-235.
- [24] Al-Akraa IM, Mohammad AM, El-Deab MS, El-Anadouki BE. Advances in Direct Formic Acid Fuel Cells: Fabrication of Efficient Ir/Pd Nanocatalysts for Formic Acid Electro-Oxidation. *Int. J. Electrochem. Sci* 2015; 10: 3282-3290.
- [25] Vafaei M, Rezaei M, Tabaian SH, Mahboubi F, Haghshenas DF. Facile synthesis of a highly active Pd/Co bimetallic nanocatalyst on carbon fiber cloth via a two-step electrodeposition for formic acid electrooxidation. *J. Solid State Electrochem.* 2015; 19: 289-298.
- [26] Mao H, Huang T, Yu A. Electrochemical surface modification on CuPdAu/C with extraordinary behavior toward formic acid/formate oxidation. *Int. J. Hydrog. Energy* 2016; 41: 13190-13196.
- [27] Zhou Y, Du C, Han G, Gao Y, Yin G. Ultra-low Pt decorated PdFe Alloy Nanoparticles for Formic Acid Electro-oxidation. *Electrochim. Acta* 2016; 217: 203-209.
- [28] Juárez-Marmolejo L, Pérez-Rodríguez S, Montes de Oca-Yemha M. G, Palomar-Pardavé M, Romero-Romo M, Ezeta-Mejía A, Morales-Gil P, Martínez-Huerta M. V, Lázaro M. Carbon supported PdM (M = Fe, Co) electrocatalysts for formic acid oxidation. Influence of the Fe and Co precursors. *J. Int. J. Hydrogen Energy.* 2019; 44, 1640-1649.

## Socios protectores del Grupo Español del carbón

---



**Industrial Química del Nalón, S.A.**  
NalónChem



**ELCOGAS**