



Casa abierta al tiempo

**Universidad Autónoma Metropolitana**

**Azcapotzalco**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**Posgrado de Ciencias Básicas e Ingeniería**

---

**“ELECTROCATALIZADORES DE RUTENIO-NÍQUEL, HIERRO-COBALTO Y ÓXIDOS TIPO PEROVSKITAS (HIERRO, COBALTO Y MANGANESO) PARA LA OXIDACIÓN DE ETANOL”**

**Idónea Comunicación de Resultados:  
Para obtener el grado de  
Maestra en Ciencias e Ingeniería de Materiales**

**PRESENTA:**

I.Q. Stephanie Yomara Rivera Estrada

**Directores:**

Dra. Guadalupe Montes de Oca Yemha  
Área Ingeniería de Materiales, Depto. Materiales

Dr. Mario Alberto Romero Romo  
Área Ingeniería de Materiales, Depto. Materiales

CDMX, Octubre 2018



***“Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado. Un esfuerzo total es una victoria completa”.***

***Mahatma Gandhi.***

***“Muchos de los fracasos vitales son de gente que no se dieron cuenta lo cerca que estaban del éxito cuando se rindieron”.***

***Thomas A. Edison.***

## Dedicatoria

***A mis padres y hermanos;** por su inmenso apoyo y siempre creer en mí, a ustedes por haberme enseñado a luchar a pesar de todas las adversidades, pero sobre todo porque me enseñaron que el límite no es el cielo puesto que siempre existen huellas en la luna. Gracias por ser siempre los mil oficios con tal de verme realizar mis sueños y sobre todo por acompañarme en mi camino a la cima de la montaña. Gracias por impulsarme día a día para no darme por vencida y por enseñarme que las caídas duelen, pero siempre habrá una mano para ayudarme a levantar, gracias por ser siempre esa mano.*

*Esto es por y para ustedes mi familia.*



## Agradecimientos

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco por proveerme absolutamente de todo lo necesario a lo largo de la maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado a lo largo de mis estudios de maestría.

A mis asesores; la Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha y al Dr. Mario Alberto Romero Romo, por la enseñanza, el apoyo y el tiempo dedicado para dar sus valiosas observaciones durante el desarrollo de este proyecto de investigación, pues todo ello ayudo al enriquecimiento de mi investigación y a mejorar mucho intelectualmente. Gracias por confiar en mí y saber que podría con una estancia en el extranjero.

La finalización de este trabajo de investigación, también representa la culminación de una estancia en el Instituto de Cerámica y Vidrio en Madrid, España. Por esta razón quiero agradecer a la Dra. Eva Chinarro Martín, Rosa Navidad y al grupo ELAMAT por haberme apoyado y estar al pendiente durante mi estancia en este centro de investigación, fueron parte fundamental para llevar a cabo la realización de este proyecto, pues me guiaron llevándome de la mano para entender muchas cosas.

A mis amigos y a algunos compañeros de la maestría, por demostrarme su amistad, confianza y apoyo durante estos años, sin olvidar los grandes momentos que me han proporcionado. Sin ustedes, sin su presencia, nada habría sido igual.

Y por último y no menos importante a ti M.A.V.D., por siempre estar ahí escuchándome y apoyándome en todas y cada una de mis decisiones, por creer siempre en mí y sobre todo por impulsarme a mirar siempre a la cima de la montaña para no resbalar en ella.

**GRACIAS** a cada uno de ustedes porque de alguna u otra manera contribuyeron para que llegara hoy hasta aquí.

## Reconocimientos

La experimentación realizada en este proyecto de investigación se llevó a cabo en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC) en Madrid-España, por medio de una estancia de investigación bajo la Dirección de la Dra. Eva Chinarro Martín, colaborando con el grupo de investigación de Materiales con Aplicaciones Electroquímicas (ELAMAT) y dentro de los proyectos ENE2013-49111-C2-1-R del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO, España), S2013/MAE-2975 (PILCONAER) de la Comunidad de Madrid (CAM, España) y la European Social Fund (ESF).

## Resumen

En el presente trabajo, se estudió la reacción de oxidación de etanol (ROE), usando electrocatalizadores de rutenio-níquel (Ru-Ni), hierro-cobalto (Fe-Co) y óxidos tipo perovskitas ( $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{LaCoO}_3$ ), sintetizados mediante combustión y coprecipitación. Se caracterizaron diversas propiedades de los catalizadores mediante diversas técnicas como: difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*), se observó la formación de la estructura policristalina para los diferentes catalizadores y aplicando la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño de cristalito para cada uno, obteniendo el mayor tamaño en la aleación Fe-Co (sintetizada con nitratos por coprecipitación) con un valor de 51.74 nm y arrojando 14.94 nm como el menor tamaño correspondiente a la perovskita  $\text{LaFeO}_3$  (por combustión). Con microscopías electrónicas de barrido y transmisión (SEM y TEM, *Scanning and Transmission Electron Microscopies*), se mostró la morfología de cada uno de los catalizadores notando que la predominación en su mayoría son de aspecto de aglomerados con diversos tamaños; por medio de las técnicas de análisis térmico diferencial (DTA, *Differential Thermal Analysis*) y análisis termogravimétrico (TGA, *Thermogravimetry*) se realizaron estudios de la evolución de las propiedades de los electrocatalizadores cuando son sometidos a un tratamiento térmico, mostrando que los catalizadores tipo perovskita ( $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{LaCoO}_3$ ) no muestran cambios significativos, es decir, que sus propiedades no cambian al aplicarles altas temperaturas, mientras que, los catalizadores Fe-Co y Ru-Ni si tienden a cambiar su estructura al ser llevados a temperaturas superiores a 400 °C (formando óxidos); con la técnica de fisisorción de nitrógeno se obtuvo la superficie específica (área BET), tamaño y volumen de poro de los electrocatalizadores, siendo los catalizadores de mayor y menor área específica el  $\text{LaMnO}_3$  (por coprecipitación) y Fe-Co (con nitratos por coprecipitación) de 74.1206 y 2.46 11  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Mientras que, por técnicas electroquímicas, como: voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA), se estudió la reacción de oxidación de etanol (ROE) y con ello se obtuvo la densidad de corriente anódica ( $j_{ss}$ ) en estado estacionario, evaluando así la actividad catalítica de los electrocatalizadores.

## Abstract

The ethanol oxidation reaction (EOR) was studied in the present work, using ruthenium-nickel (Ru-Ni), iron-cobalt (Fe-Co) and perovskites-type ( $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{LaCoO}_3$ ) oxides electrocatalysts, synthesized through combustion and coprecipitation. Several catalysts properties were characterized by means of: X-ray diffraction (XRD, *X-Ray Diffraction*), which indicated the presence of the structures polycrystalline for each of the different catalysts, while applying the Scherrer equation the crystallite size was determined for each case, where the largest size corresponded to the Fe-Co alloy (synthesized with nitrates by coprecipitation) with a value of 51.74 nm whereas the smallest size was 14.94 nm corresponding to the  $\text{LaFeO}_3$  (by combustion) perovskite. With scanning and transmission electron microscopies (SEM and TEM), showed the morphology attained by each of the catalysts, although note that by large, the agglomerates of varying size predominated. Differential thermal (DTA) and thermogravimetric (TGA) analyses allowed studying the evolution of the electrocatalysts properties as a function of increasing temperature to show that the perovskite-type catalysts ( $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{LaCoO}_3$ ) did not display significant changes; This is, their properties are not thermally determined whereas the los Fe-Co and Ru-Ni catalysts did display structural changes with increasing temperatures up to above 400 °C (forming oxides). Nitrogen physisorption rendered the area BET, the pore size and volume of the electrocatalysts, where those with the largest and smallest specific area were the  $\text{LaMnO}_3$  (coprecipitation) and Fe-Co (with nitrates by coprecipitation) with 74.1206 and 2.4611  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectively. Whereas electrochemical techniques as: cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA), it became possible to study the ethanol oxidation reaction (EOR) in order to obtain the steady state anodic current density ( $j_{ss}$ ), thus evaluating the catalytic activity of the materials synthesized.

## Índice general

|  |    |
|--|----|
| Resumen .....  | 8  |
| Abstract .....   | 9  |
| Índice general .....   | 10 |
| Índice de figuras .....  | 13 |
| Índice de tablas.....  | 17 |
| Capítulo 1. Introducción .....   | 18 |
| 1.2 Generalidades del proyecto .....   | 19 |
| 1.2.1 Estado del arte .....  | 19 |
| 1.2.2 Justificación .....  | 20 |
| 1.2.3 Hipótesis.....   | 21 |
| 1.2.4 Objetivos .....  | 21 |
| 1.2.4.1 Objetivo general .....   | 21 |
| 1.2.4.2 Objetivos específicos .....  | 22 |
| Capítulo 2. Marco teórico.....   | 23 |
| 2.1 Celdas de combustible (CC) .....   | 24 |
| 2.2 Primeros años para las CC .....  | 26 |
| 2.3 Tipos de CC .....  | 27 |
| 2.3.1 Celdas de combustible alcalinas (CCA).....                               | 28 |
| 2.3.2 Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (CCMIP) ..... | 29 |
| 2.3.3 Celdas de combustible de alcohol directo (CCAD).....                     | 29 |
| 2.3.4 Celdas de combustible de ácido fosfórico (CCAF).....                     | 30 |
| 2.3.5 Celdas de combustible de carbonato fundido (CCCF).....                   | 30 |
| 2.3.6 Celdas de combustible de óxido sólido (CCOS).....                        | 30 |
| 2.4 Celdas de combustible de alcohol directo (CCAD) .....                      | 31 |
| 2.4.1 Celdas de combustible de etanol directo (CCED).....                      | 31 |
| 2.5 Electrocatálisis .....   | 32 |
| 2.5.1 Reacción de oxidación de etanol (ROE) .....                              | 33 |
| 2.5.2 Catalizadores para la ROE .....  | 37 |

|  |    |
|--|----|
| 2.5.3 Influencia del tamaño de partícula en el catalizador .....                           | 38 |
| 2.6 Métodos de síntesis de los catalizadores .....   | 38 |
| 2.6.1 Síntesis por combustión .....  | 39 |
| 2.6.2 Síntesis por co-precipitación .....  | 39 |
| 2.7 Aplicaciones de las celdas de combustible .....  | 39 |
| Capítulo 3. Metodología y dispositivos experimentales .....                                | 41 |
| 3.1 Síntesis por combustión .....  | 41 |
| 3.1.1 Síntesis de los catalizadores Ru-Ni y Fe-Co .....                                    | 41 |
| 3.1.2 Síntesis de los catalizadores LaMO <sub>3</sub> (donde M= Fe, Mn y Co) .....         | 42 |
| 3.2 Síntesis por co-precipitación .....  | 43 |
| 3.2.1 Síntesis de los catalizadores LaMO <sub>3</sub> (donde M= Fe, Mn y Co) y Fe-Co ..... | 43 |
| 3.3 Caracterizaciones estructurales de los materiales .....                                | 44 |
| 3.3.1 Difracción de rayos X (DRX) .....  | 44 |
| 3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....                                       | 45 |
| 3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET) .....                                   | 46 |
| 3.4 Caracterización superficial de los materiales .....                                    | 46 |
| 3.4.1 Fisisorción de nitrógeno (área BET) .....  | 46 |
| 3.5 Caracterización térmica de los materiales .....  | 47 |
| 3.5.1 Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG) .....                   | 47 |
| 3.6 Caracterización electroquímica .....   | 47 |
| 3.6.1 Voltamperometría cíclica (VC) .....  | 48 |
| 3.6.2 Cronoamperometria (CA) .....   | 49 |
| 3.6.3 Condiciones experimentales en la electroquímica .....                                | 49 |
| 3.6.3.1 Respuesta electroquímica .....   | 50 |
| 3.6.3.2 Estudio de la ROE .....  | 50 |
| Capítulo 4. Resultados y discusión .....   | 51 |
| 4.1 DRX .....  | 51 |
| 4.2 MEB .....  | 57 |
| 4.3 MET .....  | 62 |
| 4.4 Área BET .....   | 65 |
| 4.6 ATG/ATD .....  | 67 |

|  |    |
|--|----|
| 4.8 Voltamperometría cíclica (VC)..... | 71 |
| 4.8.1 Respuesta electroquímica .....   | 71 |
| 4.8.2 Cronoamperometría (CA).....      | 82 |
| 4.8.2.1 Respuesta electroquímica ..... | 82 |
| 4.8.2.2 Respuesta de la ROE .....      | 84 |
| Capítulo 5. Conclusiones .....         | 87 |
| Referencias .....                      | 89 |

## Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1 Estimación del consumo mundial de energía para el 2030.....  | 18 |
| Figura 2.1 (a) Demanda de energía primaria consumida a nivel mundial y (b) Representación del aumento en la concentración de CO <sub>2</sub> en la atmósfera relacionado con el incremento de temperatura ..... | 23 |
| Figura 2.2 Representación esquemática de una CC con hidrógeno y oxígeno con una membrana de intercambio protónico .....   | 25 |
| Figura 2.3 Esquema del principio de operación de una CCED .....   | 32 |
| Figura 2.4 Esquema de la reacción de electro-oxidación de etanol.....   | 34 |
| Figura 2.5 Esquema de la reacción de electro-oxidación de etanol.....   | 35 |
| Figura 2.6 Esquema de la ROE a CO <sub>2</sub> propuesto por Lamy y colaboradores.....  | 35 |
| Figura 2.7 Mecanismos para la ROE propuestos con cinco rutas alternativas .....   | 36 |
| Figura 2.8 Esquema de las etapas de la ROE en Pt.....   | 36 |
| Figura 3.1 Semi-celda electroquímica convencional de tres electrodos.....   | 49 |
| Figura 4.1 Difractogramas del catalizador LaFeO <sub>3</sub> , mediante la síntesis de combustión y co-precipitación. ....  | 51 |
| Figura 4.2 Difractogramas del catalizador LaMnO <sub>3</sub> , mediante la síntesis de combustión y co-precipitación. ....  | 52 |
| Figura 4.3 Difractogramas del catalizador LaCoO <sub>3</sub> , mediante la síntesis de combustión y co-precipitación. ....  | 53 |
| Figura 4.4 Difractogramas del catalizador Fe-Co, mediante la síntesis de combustión (con nitratos y acetilacetatos) y co-precipitación (con nitratos). ....   | 54 |
| Figura 4.5 Difractogramas del catalizador Ru-Ni, mediante la síntesis de combustión (con nitratos y acetilacetatos). ....   | 55 |
| Figura 4.6 Micrografías del catalizador LaFeO <sub>3</sub> por (a) combustión y (b) co-precipitación, calcinados a 500 °C/6 h en aire. ....   | 57 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 4.7 Micrografías del catalizador $\text{LaMnO}_3$ por (a) combustión y (b) co-precipitación, calcinados a 600 y 650 °C/6 h en aire, respectivamente. ....                 | 58 |
| Figura 4.8 Micrografías del catalizador $\text{LaMnO}_3$ por (a) combustión y (b) co-precipitación, calcinados a 600 y 650 °C/6 h en aire, respectivamente. ....                 | 59 |
| Figura 4.9 Micrografías del catalizador Fe-Co por combustión, (a) con nitratos (b) con acetilacetatos), reducidos a 450 °C/4 h en $\text{N}_2:\text{H}_2$ .....                  | 60 |
| Figura 4.10 Micrografías del catalizador Fe-Co por co-precipitación (con nitratos), reducido a 450 °C/4 h en $\text{N}_2:\text{H}_2$ .....                                       | 61 |
| Figura 4.11 Micrografías del catalizador Ru-Ni por combustión, (a) con acetilacetatos y (b) con nitratos, reducidos a 450 °C/4 h en $\text{N}_2:\text{H}_2$ .....                | 62 |
| Figura 4.12 Micrografías del catalizador $\text{LaMnO}_3$ por: (a) combustión y (b) co-precipitación, calcinados a 600 y 650 °C/6 h en aire, respectivamente. ....               | 63 |
| Figura 4.13 Micrografías del catalizador Fe-Co (con nitratos) por: (a) combustión y (b) co-precipitación (con nitratos), reducidos a 450 °C/4 h en $\text{N}_2:\text{H}_2$ ..... | 64 |
| Figura 4.14 Micrografías del catalizador Ru-Ni por combustión (con acetilacetatos), reducido a 450 °C/4 h en $\text{N}_2:\text{H}_2$ . ....                                      | 64 |
| Figura 4.15 Isotermas de adsorción-desorción para los diferentes catalizadores sintetizados por combustión y co-precipitación.....   | 65 |
| Figura 4.16 Comportamiento general de las isotermas de adsorción-desorción para los diferentes catalizadores sintetizados por combustión y co-precipitación. ....                | 66 |
| Figura 4.17 Análisis ATD-ATG para el catalizador $\text{LaFeO}_3$ (a) por combustión (b) por coprecipitación. ....   | 68 |
| Figura 4.18 Análisis ATD-ATG para el catalizador $\text{LaMnO}_3$ (a) por combustión (b) por coprecipitación. ....   | 69 |
| Figura 4.19 Análisis ATD-ATG para el catalizador $\text{LaCoO}_3$ (a) por combustión (b) por coprecipitación. ....   | 69 |
| Figura 4.20 Análisis ATD-ATG para el catalizador Fe-Co (a) con nitratos por combustión (b) con acetilacetatos por combustión (c) con nitratos por co-precipitación.....          | 70 |

Figura 4.21 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (con Ar) para el catalizador  $\text{LaFeO}_3$  por: (a) combustión y (b) co-precipitación, en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y velocidad de barrido ( $v$ )  $100 \text{ mVS}^{-1}$ . ..... 72

Figura 4.22 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (sin Ar) para el catalizador  $\text{LaFeO}_3$  por: (a) combustión y (b) co-precipitación, en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $v$   $100 \text{ mVS}^{-1}$  ..... 73

Figura 4.23 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (con Ar) para el catalizador  $\text{LaMnO}_3$  por: (a) combustión y (b) co-precipitación, en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $v$   $100 \text{ mVS}^{-1}$  ..... 74

Figura 4.24 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (sin Ar) para el catalizador  $\text{LaMnO}_3$  por: (a) combustión y (b) co-precipitación, en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $v$   $100 \text{ mVS}^{-1}$ . ..... 75

Figura 4.25 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (con Ar) para el catalizador  $\text{LaCoO}_3$  por: (a) combustión y (b) co-precipitación, en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $v$   $100 \text{ mVS}^{-1}$  ..... 76

Figura 4.26 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (sin Ar) para el catalizador  $\text{LaCoO}_3$  por: (a) combustión y (b) co-precipitación, en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $v$   $100 \text{ mVS}^{-1}$ . ..... 77

Figura 4.27 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (con Ar) para el catalizador Fe-Co, (a) combustión (con nitratos), (b) combustión (con acetilacetatos) y (c) co-precipitación (con nitratos), en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $v$   $100 \text{ mVS}^{-1}$ . ..... 78

Figura 4.28 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (sin Ar) para el catalizador Fe-Co, (a) combustión (con nitratos), (b) combustión (con acetilacetatos) y (c) co-precipitación (nitratos), en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $v$   $100 \text{ mVS}^{-1}$ . ..... 80

Figura 4.29 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (con Ar) para el catalizador Ru-Ni por combustión, (a) con nitratos y (b) acetilacetatos, en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $v$   $100 \text{ mVS}^{-1}$  ..... 81

Figura 4.30 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (sin Ar) para el catalizador Ru-Ni por combustión, (a) con nitratos y (b) acetilacetatos, en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $v$   $100 \text{ mVS}^{-1}$  ..... 82

Figura 4.31 Comportamiento del análisis de CA registrados a 0.33 y 0.5 V a diversas temperaturas (caso específico para  $\text{LaMnO}_3$  por combustión (con Ar)), en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 1.0 M etanol. .... 83

Figura 4.32 Comportamiento del análisis de CA registrados a 0.33 y 0.5 V a diversas temperaturas (caso específico para Ru-Ni por combustión con acetilacetatonatos (sin Ar)), en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 1.0 M etanol. .... 85

## Índice de tablas

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1. Características principales para los diferentes tipos de CC.....  | 28 |
| Tabla 2. Condiciones experimentales para la síntesis de los catalizadores Fe-Co y Ru-Ni. .   | 42 |
| Tabla 3. Condiciones experimentales para la síntesis de los catalizadores óxidos tipo perovskita. ....   | 43 |
| Tabla 4. Condiciones experimentales para la síntesis de los catalizadores LaMO <sub>3</sub> (donde M= Fe, Mn y Co) y Fe-Co. ....               | 44 |
| Tabla 5. Tamaño promedio del cristalito de los catalizadores sintetizados por combustión y co-precipitación. ....                              | 56 |
| Tabla 6. Superficie específica, tamaño de poro y volumen de poro de los catalizadores sintetizados por combustión y co-precipitación. ....     | 67 |
| Tabla 7. Valores para la $J_{SS}$ de los catalizadores sintetizados por combustión y co-precipitación en la oxidación de H <sub>2</sub> . .... | 84 |
| Tabla 8. Valores para la $J_{SS}$ de los catalizadores sintetizados por combustión y co-precipitación en la oxidación de etanol. ....          | 86 |

## Capítulo 1. Introducción

En la mayor parte del mundo la contaminación ambiental es provocada por automóviles, generando más de la mitad de las emisiones de gases de efecto invernadero. Actualmente existen alrededor de 750 millones de automóviles que se encuentran en circulación, y se estima que para el año 2050 esta cifra se triplicará, por ello, ha aumentado la demanda de vehículos cero emisiones. Por lo que, desde los años ochenta diversas empresas automotrices se han esforzado realizando investigaciones sobre este tema, produciendo así, automóviles tanto híbridos como eléctricos, ya que estos en comparación a los automóviles de combustión interna generan menor contaminación [1].

Otro de los grandes problemas que aqueja a la sociedad es la gran demanda energética para cubrir las necesidades diarias de cada persona y la evidente necesidad de proteger al medio ambiente. La humanidad actualmente consume  $410 \cdot 10^{18}$  J de energía cada año, esto es equivalente a la energía que contiene  $9 \cdot 10^{16}$  L de Petróleo, lo que ha provocado una notoria crisis hacia los combustibles fósiles, además de los altos costos en la producción de crudo y la gran inestabilidad de los mercados, de seguir así se estima que para el 2030 esta demanda aumentará gravemente (ver Figura 1.1), por lo que se ha tratado de promover el desarrollo de nuevas fuentes de suministro de energía. En las últimas décadas ha surgido un gran interés por las celdas de combustible (CC), debido a que estas son capaces de producir energía eléctrica de una manera limpia, eficiente y con una alta calidad, utilizando principalmente como combustible al hidrógeno [2] [3].

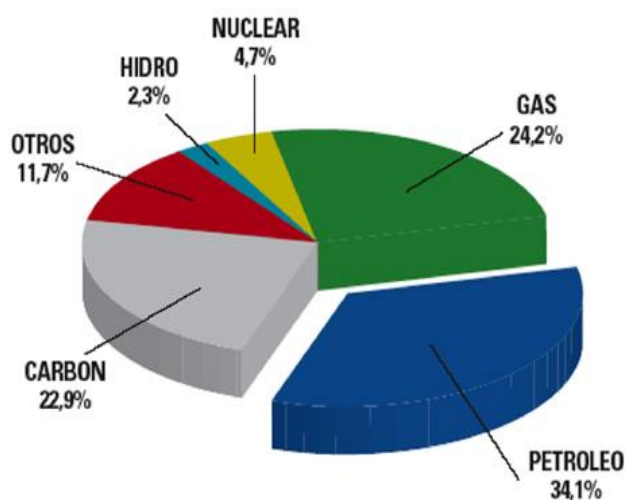


Figura 1.1 Estimación del consumo mundial de energía para el 2030 [4].

## 1.2 Generalidades del proyecto

### 1.2.1 Estado del arte

Actualmente; se han desarrollado varias investigaciones sobre diversos tipos de electrocatalizadores [5–7], recibiendo gran atención como materiales de electrodo eficientes los óxidos tipo perovskita. Entre los óxidos tipo perovskita, el óxido de lantano con manganeso ( $\text{LaMnO}_3$ ) exhibe una actividad catalítica alta, debido a su retículo defectuoso deficiente en cationes y la presencia de Mn en dos estados de oxidación ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ), pero todavía tiene una cierta brecha comparada con Pt/C comercial [8].

En los últimos años, se ha centrado especial interés en cierto grupo de perovskitas ( $\text{LaMO}_3$  con  $M = \text{Cr, Fe, Mn, Co}$  o  $\text{Ni}$ ), debido a que exhiben excelentes propiedades de oxidación–reducción, alta movilidad de oxígeno alta y estabilidad estructural. Sus propiedades fisicoquímicas particulares, hacen de estos sólidos, unos excelentes candidatos para ser utilizados como catalizadores para reacciones de oxidación, las cuales revisten un interés económico y tecnológico [9].

Wankassama Harona et al. [10], sintetizaron mediante un nuevo procedimiento de coprecipitación los óxidos de perovskita basados en la nanoestructura de  $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Al, Co}$  o  $\text{Fe}$ ) usando nitrato del metal y sales de carbonato como materiales de partida, y llevando a cabo mediante estos materiales la detección de etanol, arrojando resultados favorables en el uso de este tipo de catalizadores.

Investigaciones recientes [8, 9, 11], concluyen que los electrocatalizadores más activos para las CC son los metales nobles y de transición [platino (Pt), rutenio (Ru), iridio (Ir), níquel (Ni), cobalto (Co), etc.] y sus aleaciones (Pt/Ru, Ru/Ni, óxidos  $\text{RuO}_x$ ,  $\text{IrO}_x$ , etc.), ya que son relativamente más económicos y abundantes en comparación con el Pt; además, parecen tener un mejor desempeño en la estabilización y la activación de los catalizadores [12, 13].

Jurzinsky et al. [14], desarrollaron estudios sobre materiales anódicos para CC de alcohol directo usando metanol como combustible. En dicho estudio sintetizaron y caracterizaron diferentes electrocatalizadores PdM/C ( $M = \text{Ag}$  o  $\text{Ni}$ ). Después de eso, fue posible verificar que los catalizadores sintetizados lograron un alto rendimiento para este combustible e informaron que el Pd es superior al Pt, especialmente en ambientes alcalinos.

Moreno et al. [15], evaluaron la influencia que tienen las características morfológicas y estructurales sobre la actividad catalítica hacia la oxidación de etanol, empleando aleaciones ternarias de Pt-Sn-Ni sintetizadas mediante el método de combustión, con una

disminución de Pt y aumentando el contenido de Ni de los electrocatalizadores, obteniendo resultados eficientes en dicha oxidación.

Song et al. [16], mencionan que para diferentes catalizadores bimetalicos se observa la siguiente tendencia en el rendimiento en términos de electro-oxidación de etanol: PtSn/C > PtRu/C > PtW/C > PtPd/C > Pt/C. Por otro lado, Celorrio [17], menciona que los catalizadores ternarios de PtRuM, siendo M un tercer metal, han presentado una mayor actividad que los bimetalicos de PtRu, y los catalizadores ternarios de PtSnM, donde M puede ser, por ejemplo: Ir y Rh que han presentado una mejor actividad que los bimetalicos de PtSn.

Los catalizadores con metales de transición aún continúan siendo un tema de discusión, debido a que algunos de ellos mejoran sus propiedades catalíticas al incorporarse como aleaciones con Pt, el cual presenta ciertas limitaciones, lo que lleva al estudio de la incorporación de catalizadores con aleaciones libres de este elemento; algunos estudios [12, 13] han reconocido que el Ru, Ni e Fe interactúan eficientemente con el Pt para la oxidación de metanol y etanol, pero aún existen discrepancias en lo que a ello concierne.

En general, la búsqueda de catalizadores para el ánodo y cátodo apropiados para la oxidación de metanol y etanol en CC aún continúa siendo tema de investigación, ya que estos enfrentan varios problemas que dificultan aun su comercialización.

### 1.2.2 Justificación

Las CC son una alternativa de energía limpia, eficiente, renovable y prometedora para el desarrollo de la sociedad moderna, sin embargo, presentan inconvenientes en su uso, su mayor limitante para esta tecnología es el costo de los componentes, principalmente del catalizador. El Pt es el metal más usado y estudiado como electrocatalizador, pero, su tiempo de vida es corto, por la adsorción de CO en los sitios activos del catalizador [18]. Además, es un material escaso y con costos elevados, lo cual ha impedido el uso de las CC.

Por lo anterior, se han hecho enormes esfuerzos investigando alternativas para sustituir este electrocatalizador; una de ellas es la introducción de iones metálicos del grupo de los metales de transición, debido a que estos prometen mejorar la actividad catalítica hacia la ROE, esto en comparación con los metales puros utilizados como electrocatalizadores. Además, dichas investigaciones involucran la combinación de dos o más metales en diferentes configuraciones (aleaciones, corazón envolvente, entre otras), y algunas de ellas

han demostrado que los catalizadores de este tipo tienden a mejorar las propiedades catalíticas de los electrocatalizadores.

Los alcoholes, principalmente el metanol, se han propuesto ampliamente como una alternativa de combustibles para aplicaciones en CC empleadas para la generación de energía eléctrica. La oxidación directa del metanol ha sido ampliamente investigada. Hasta hace algunos años, el metanol era el combustible más utilizado, se ha avanzado en el desarrollo y la optimización de las CC de metanol directo (CCMD), sin embargo, el metanol es tóxico para los seres humanos, es volátil e inflamable, además de que puede causar problemas ambientales debido a su alta miscibilidad en agua y es no renovable. De esta manera, el etanol es una alternativa atractiva como combustible para las CC, porque puede producirse a gran escala a partir de productos agrícolas y es la mayor fuente renovable de fermentación de biomasa [8]. Por lo anterior, se busca impulsar el desarrollo de las CC de etanol directo (CCED) y estimular el uso de otros tipos de electrocatalizadores que ayuden a aumentar la actividad catalítica y durabilidad del catalizador en este tipo de CC para poder ser comercializadas, para ello se ha optado por los catalizadores Fe-Co, Ru-Ni y óxidos tipo perovskita, porque poseen características deseables como conductividad eléctrica y actividad catalítica altas, así como sus costos son mucho más bajos que los catalizadores a base de Pt.

### **1.2.3 Hipótesis**

Ru-Ni, Fe-Co y los óxidos tipo perovskitas ( $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{LaCoO}_3$ ) sintetizados por dos métodos (combustión y co-precipitación) presentan actividad electrocatalítica para la oxidación del etanol a diferentes temperaturas.

### **1.2.4 Objetivos**

#### **1.2.4.1 Objetivo general**

Evaluar la actividad catalítica de los electrocatalizadores de Ru-Ni, Fe-Co y de los óxidos tipo perovskitas ( $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{LaCoO}_3$ ) para la ROE.

#### **1.2.4.2 Objetivos específicos**

- a) Sintetizar los catalizadores Ru-Ni, Fe-Co y óxidos tipo perovskita ( $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{LaCoO}_3$ ) por el método de combustión y co-precipitación.
- b) Examinar las propiedades estructurales (tamaño, morfología, composición, estructura cristalina, entre otras) de los catalizadores por medio de DRX, MEB, MET, ATG, ATD y área BET.
- c) Determinar la respuesta electroquímica de los catalizadores con voltamperometría cíclica en medio ácido.
- d) Evaluar la actividad catalítica con la densidad de corriente anódica en estado estacionario ( $j_{ss}$ ) obtenida a través de cronoamperometría a diferentes temperaturas.

## Capítulo 2. Marco teórico

Actualmente, la gran mayoría de la energía que se utiliza es proporcionada principalmente por el uso indiscriminado de combustibles fósiles, lo que no ha resultado favorecedor, porque las reservas han venido decayendo con los años. Además de que se ha originado una mayor contaminación en el aire y emisión de gases de efecto invernadero, como: dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que afectan drásticamente al ambiente, a la salud humana y propician el cambio climático severo (ver Figura 2.1) [19].

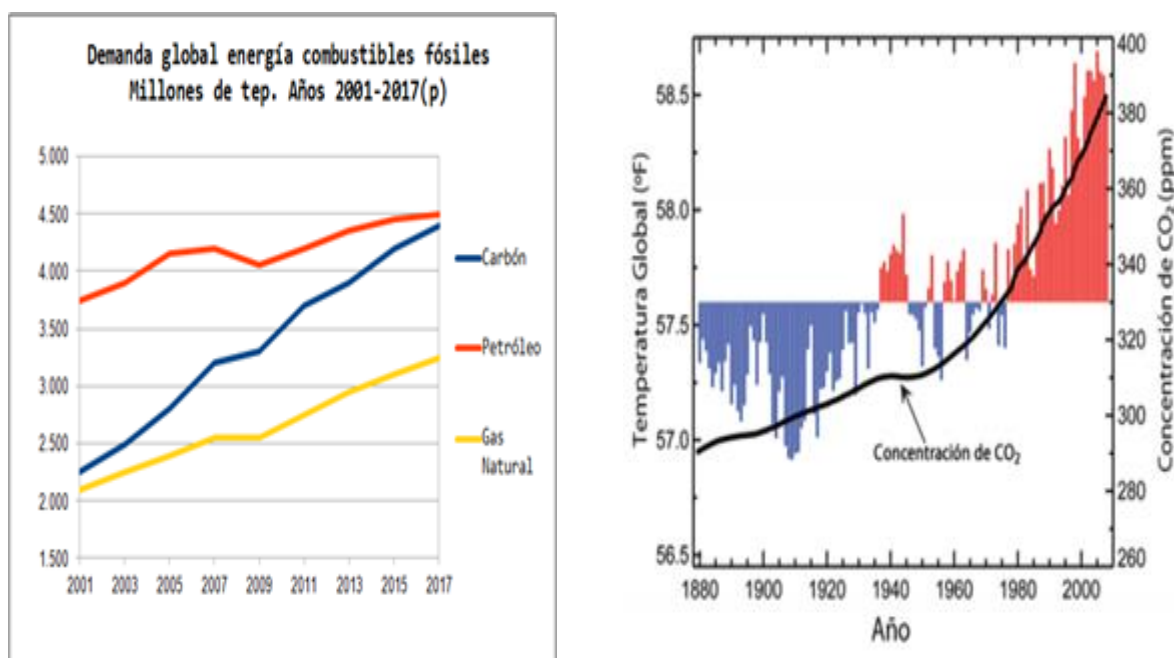


Figura 2.1 (a) Demanda de energía primaria consumida a nivel mundial y (b) Representación del aumento en la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera relacionado con el incremento de temperatura [20, 21].

Uno de los principales problemas en los últimos años es la gestión de las emisiones de  $\text{CO}_2$ , por lo que representa una oportunidad concreta para impulsar el diseño de sistemas energéticos y la consecuente difusión de tecnologías avanzadas. Una de las tecnologías de conversión de energía más prometedoras son las CC, porque son dispositivos electroquímicos en donde la energía química se convierte directamente en energía eléctrica, de una manera limpia, eficiente y con un bajo impacto ambiental [19].

La diferencia principal entre una CC y una batería convencional es que las últimas son acumuladoras de energía, en las que la máxima energía depende de la cantidad de reactivos

químicos almacenados en ellas, dejando de producir la energía, cuando se consumen dichos reactivos. Sin embargo, las CC son dispositivos que teóricamente tienen la capacidad de producir energía eléctrica de forma continua mientras se suministre combustible y oxidante a los electrodos. Tan sólo la degradación o el mal funcionamiento de los componentes limitarían la vida de operación práctica de las CC [20].

El combustible utilizado comúnmente en las CC es el hidrógeno ( $H_2$ ), porque es el combustible más electroquímicamente activo en cuanto a su tasa de ionización durante las reacciones [4]. Sin embargo, las desventajas del  $H_2$  incluyen que no es un combustible primario y es difícil de producir, transportar y almacenar. Los alcoholes son un tipo de combustible que se ha aplicado ampliamente en condiciones ambientales para las CC. Las CCAD tienen una serie de propiedades atractivas. Los alcoholes son líquidos en condiciones ambientales que los hacen fáciles de manejar, almacenar y transportar. Además, también tienen mayor densidad de energía volumétrica que el  $H_2$  a temperatura y presión ambiente, por lo que los combustibles líquidos de alcohol, se convierten en una alternativa [4, 6-7].

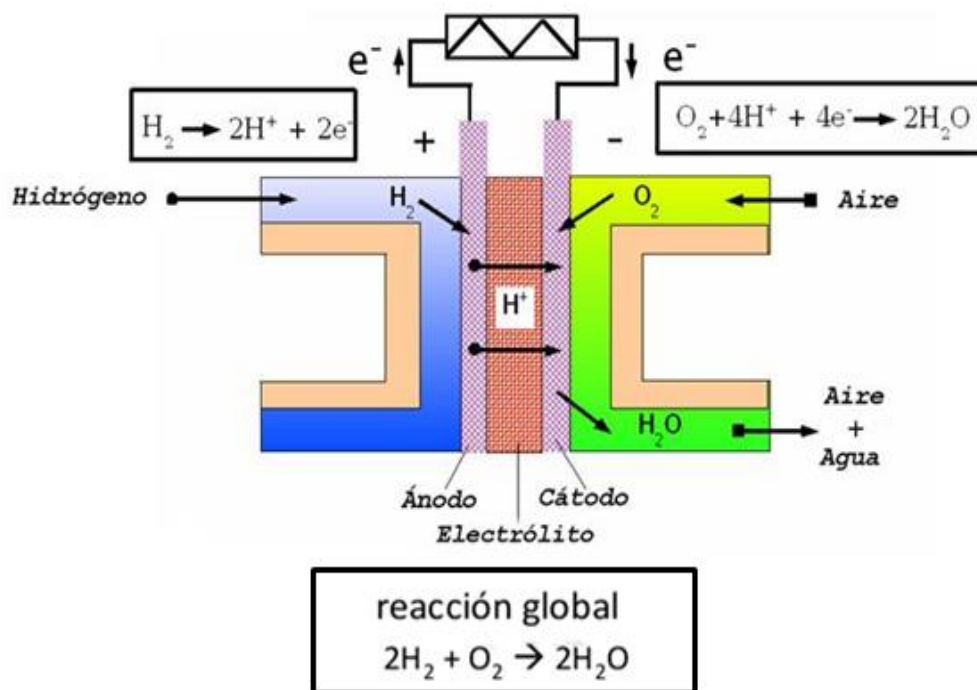
## 2.1 Celdas de combustible (CC)

Una CC es un sistema de flujo estable en donde tanto el combustible como el oxidante son suministrados mediante una fuerza externa que provee un medio de transformar energía química en eléctrica, sin combustión y sin contaminar el aire ni el agua, en un proceso continuo y directo mediante reacciones de reducción y oxidación en presencia de un catalizador [23].

La mayor diferencia de una CC y un motor de combustión reside en que, en el segundo su eficiencia está regida por el ciclo de Carnot y limitados por la temperatura, mientras que, la eficiencia teórica de las CC está dada por las leyes de Faraday, relacionando directamente la corriente producida en una reacción electroquímica con la cantidad de material reactivo (cantidad de combustible). Una de las grandes ventajas de este tipo de CC es que estas no se encuentran limitadas por la temperatura, lo que ayuda a alcanzar altas eficiencias, además de que la reacción electroquímica es exotérmica, por lo que el calor que se desprende puede ser utilizado para aumentar la eficiencia de las CC. Por otra parte, también ofrecen la posibilidad de utilizar casi cualquier combustible que contenga hidrógeno, aunque hidrocarburos como el gas natural, metanol, etanol, biogás y propano, así como el diésel y gasolina son los que mayor atención han recibido por razones de tipo práctico [22].

Las CC funcionan mediante una celda electroquímica que consiste en dos electrodos (ánodo y cátodo), los cuales se encuentran separados por un electrolito. En el ánodo (electrodo

negativo), se oxida el combustible, generalmente hidrógeno o una molécula orgánica y en el cátodo (electrodo positivo) se reduce el oxígeno, mientras que el electrolito es la sustancia que contiene iones libres, cuyo fin es ser el medio de transporte para los protones que van de un electrodo al otro. Estas CC trabajan combinando hidrógeno ( $H_2$ ) y oxígeno ( $O_2$ ) en una reacción química para producir electricidad (ver Figura 2.2). En principio, las CC funcionan como una batería, sin embargo, una CC no se agota ni necesita recarga, pues esta producirá energía en forma de electricidad, siempre y cuando se suministre combustible, debido a que las CC dependen de la electroquímica y no de la combustión [22]. En principio, cualquier sustancia que pueda suministrarse de forma continua a la CC y que sea susceptible de oxidación química, puede ser usada como combustible. De igual forma, cualquier sustancia que se reduzca químicamente de manera suficientemente rápida puede servir como oxidante, siendo el hidrógeno y oxígeno los mayormente utilizados como combustible y oxidante respectivamente para la mayoría de las aplicaciones de las CC.



**Figura 2.2** Representación esquemática de una CC con hidrógeno y oxígeno con una membrana de intercambio protónico [24].

## 2.2 Primeros años para las CC

Las CC son una fuente de energía alternativa y los primeros descubrimientos de este tipo de CC fueron en 1801, por el químico británico Humphry Davy, el cual puso los fundamentos científicos para las CC. En 1839, el fisicoquímico William Robert Grove realizó la primera batería voltaica de gas, con la que demostró que una reacción electroquímica entre oxígeno e hidrógeno produce una corriente eléctrica. Posteriormente, diversas investigaciones fueron introduciendo ciertas modificaciones, así en 1855, Becquerel construyó otra batería que consumía carbono a partir de un electrolito de nitrato fundido (nitrato de potasio) contenido en un recipiente de Pt [2, 16].

Para 1889 Ludwig Mond y Charles Langer indagaron en el trabajo de Grove desarrollando y diseñando una batería que utilizaba el carbón como combustible e introdujeron el término de CC. En 1894, estos autores utilizaron como electrodos unas planchas de Pt con pequeños orificios, que fueron recubiertos con Pt negro, utilizando como electrolito ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) diluido dentro de una matriz porosa denominada Paris [16].

En 1896, William Jacques, un empresario de Boston, experimentó desarrollando una CC que se componía de una barra central de carbón que actuaba como ánodo y se encontraba en un electrolito de hidróxido de potasio (KOH) fundido entre 400 – 500 °C. Para lograr retener dicho electrolito utilizó contenedores circulares de hierro y a su vez estos contenedores cumplían la función de catalizadores en el cátodo, obteniendo como resultado un desempeño excelente en la CC, logrando así ser una tecnología novedosa [2].

Nernst en 1898 sugirió que el sistema de una CC se basará en una reacción tipo redox (oxidación-reducción). En 1958, se realizó la primera CC alcalina, usada más tarde en la nave espacial Apollo. Para 1959, se introdujo el primer tractor impulsado por celdas de tipo alcalino realizado por Irigh de la compañía de Allis-Chalmers en Milwaukee. A finales de los cincuenta, Grubb y Niedrach diseñaron la primera CC de membrana de intercambio polimérica utilizada por la NASA [16].

En las décadas de 1950 y 1960, Shell Co. y posteriormente Exxon realizaron los primeros desarrollos de CC de metanol y etanol directo, dichas investigaciones fueron abandonadas debido a que no se veía que los precios del petróleo fueran a producir un alza sustancial, además de que se consideró que la comercialización de estas CC de alcohol directo era extremadamente difícil para aplicaciones vehiculares [19].

General Motors a mediados de la década de 1960 incorporó una CC a una furgoneta, está fue desarrollada por la Unión Carbide, pero fue hasta el comienzo de la década de 1990 que

se probaron sistemas de CC para diversos tipos de aplicaciones, como en automóviles, autobuses, submarinos, aviones, entre otros [16].

En 2008, la empresa Honda comienza la venta del vehículo eléctrico con CC, FCX Clarity y en tanto que Panasonic se convierte en la primera empresa en el mundo en vender la CC para uso doméstico. En la actualidad, las CC continúan siendo un tema de interés, por lo que se han desarrollado diversos estudios sobre ellas tratando de impulsar su desarrollo, lo cual va en ascenso, esperando que en las próximas décadas la mayor parte de los vehículos sean propulsados por CC [25].

La empresa británica "ACAL Energy " en 2013 desarrolló una CC que ha alcanzado un tiempo de operación de 10,000 horas utilizando su tecnología FlowCath. A diferencia del diseño de una CC convencional de hidrógeno, la tecnología FlowCath no se basa en el Pt como catalizador, pues ha sido sustituido por un catalizador líquido patentado que actúa como refrigerante y catalizador que mejora radicalmente la durabilidad de la CC al tiempo que reduce el costo del sistema, ofreciendo así una alternativa de costo potencialmente menor [16].

### 2.3 Tipos de CC

La clasificación de las CC depende de varios parámetros tales como: estructura de la CC, tipo de membrana, ion intercambiado, tipo de combustible, temperatura o presión de funcionamiento, y tipo de electrolito utilizado (sólido o líquido) [8]. La naturaleza del electrolito les confiere diferentes pautas de funcionamiento y características, como pueden ser la temperatura de operación, los gases reactantes, los materiales utilizados para su construcción, o incluso su vida útil y área de aplicación.

La clasificación de alta y baja temperatura es quizás las más adecuada, debido a que todas las CC operan a diversas temperaturas, las primeras suelen operar a temperaturas mayores de 200 °C y utilizan electrólitos no acuosos, mientras que, las de baja temperatura su operación está por debajo de 200 °C [25].

Las CC que operan a bajas temperaturas suelen utilizar catalizadores basados en metales nobles, como por ejemplo el Pt, con el objetivo de favorecer las reacciones que se producen en los electrodos [26]. Entre todas ellas, las CCED se convierte en una de las opciones más prometedoras para diversas aplicaciones debido a su gran eficiencia, no sufren problemas de corrosión, poseen una estructura compacta, densidad de corriente y baja temperatura de operación. En la Tabla 1, se muestra la clasificación de las CC, de acuerdo a diferentes

parámetros, utilizando un apartado para hacer énfasis en las CCAD, ya que este estudio comprende a este tipo de CC.

**Tabla 1.** Características principales para los diferentes tipos de CC [25].

| Tipo de CC               | Celdas de combustible de baja temperatura                                 |  |   | Celdas de combustible de alta temperatura   |   |   |   |
|--------------------------|---|--|---|---|---|---|---|
|                          | Alcalina (CCA)  | de Membrana de Intercambio Protónico (CCMIP)                             | de alcohol (metanol o etanol) directo (CCAD)  | de Ácido Fosfórico (CCAF)   | de Carbonato Fundido (CCCF)   | de Óxido Sólido (CCOS)  |   |
| Temperatura de operación | 50 - 200 °C   | 25 - 80 °C   | 50 - 80 °C  | ~ 220 °C  | ~ 650 °C  | 500 - 1000 °C   |   |
| tipo de electrolito      | Hidróxido de sodio (NaOH) o de potasio (KOH)                              | Polímero sólido  | Polímero sólido   | Ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )   | Carbonato de litio (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) o de potasio (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )  | Zirconia estabilizada con itrio   |   |
| Portador de carga        | Ion hidróxido (OH <sup>-</sup> )  | Protón o ion hidrógeno (H <sup>+</sup> )                                 | Protón o ion hidrógeno (H <sup>+</sup> )  | Protón o ion hidrógeno (H <sup>+</sup> )  | Ion carbonato (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )  | Ion oxígeno (O <sup>2-</sup> )  |   |
| Reacción anódica         | H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup>   | H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>                       | CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 3H <sub>2</sub> O → 2CO <sub>2</sub> + 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup> | H <sub>2</sub> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> | H <sub>2</sub> + O <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup>                 |   |
| Reacción catódica        | 1/2O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → 2OH <sup>-</sup> | 1/2O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O | 3/2O <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → 3H <sub>2</sub> O                   | 3O <sub>2</sub> + 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup> → 6H <sub>2</sub> O                                     | 1/2O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O                              | 1/2O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 1/2O <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → O <sup>2-</sup> |
| Reacción Global de la CC | H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O                     | H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O                    | CH <sub>3</sub> OH + 3/2O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O                | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 3O <sub>2</sub> → 2CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O                     | H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O   | H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O                                 | H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O |
| Eficiencia               | 70%   | ~ 40 %   | ~ 40 %  | > 40 %  | > 60 %  | > 70 %  |   |
| Aplicaciones             | Aplicaciones espaciales y militares                                       | Transportes, aplicaciones domésticas y aplicaciones portátiles           | Transportes, aplicaciones domésticas y aplicaciones portátiles                              | Cogeneración industrial y generación distribuida de calefacción para edificios.                               | Generación eléctrica.   | Aplicaciones domésticas y generación eléctrica.                                       |   |

### 2.3.1 Celdas de combustible alcalinas (CCA)

Históricamente este tipo de celdas fueron las primeras en ser utilizadas, durante mucho tiempo se usaron en misiones espaciales de la NASA, pudiendo alcanzar eficiencias de generación eléctrica de hasta 70%. El electrolito utilizado en este tipo de CC es el hidróxido de potasio (KOH) al 35-50% para temperaturas inferiores a 120 °C, cuando la concentración

del electrolito se lleva hasta 85% estas pueden ser operadas a 200 °C y es necesario utilizar una matriz que retenga al electrolito debido a que se trata de un electrolito líquido. Estas CC suelen utilizar un amplio intervalo de electrocatalizadores, como níquel, plata, óxidos metálicos y espinelas y el combustible debe de ser H<sub>2</sub> puro, ya que, si llegarán a existir restos de CO<sub>2</sub>, éste es adsorbido por el KOH y se forma carbonato potásico, lo que reduciría enormemente la eficiencia de la CC [16, 26, 27]. Una de las grandes ventajas de este tipo de celdas es su gran desempeño en la reacción catódica y una limitante es su elevado costo para poder eliminar el CO<sub>2</sub> del combustible [16, 26, 27]. Hasta hace poco tiempo eran demasiado costosas para aplicaciones comerciales pero varias compañías están examinando formas de reducir estos costos y mejorar la flexibilidad en su operación [27].

### **2.3.2 Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (CCMIP)**

La temperatura de operación para este tipo de CC se encuentra alrededor de 80 °C, lo que permite que estas celdas tengan un arranque y enfriamiento rápido, lo cual le da una generación de potencia alta. La membrana de intercambio protónico es una hoja de polímero delgado que conduce los iones de H<sup>+</sup> permitiendo que pasen a través de ella, ésta se encuentra cubierta en ambos lados con partículas de aleación dispersas (principalmente Pt) que funcionan como catalizador, sin embargo, dado que este tipo de celdas opera a bajas temperaturas existe una mayor sensibilidad a la degradación del catalizador por parte del CO, cuando el CO es adsorbido por el Pt en un electrolito ácido bloquea el acceso del hidrógeno a los sitios activos del ánodo. El electrolito que utiliza es un polímero ácido orgánico. Una de las desventajas de este tipo de CC es que el catalizador es sensible a los intermediarios de reacción, además, de ser costoso [16, 26, 27].

### **2.3.3 Celdas de combustible de alcohol directo (CCAD)**

Cuando el combustible que se utiliza es un alcohol que se electro-oxida directamente en el ánodo, las celdas se nombran: CCAD. Este tipo de CC son similares a las CCMIP, ya que ambas celdas utilizan como electrolito una membrana de intercambio protónico, sin embargo, en las CCMD el catalizador del ánodo extrae al H<sub>2</sub> del alcohol (metanol o etanol) líquido, eliminando la necesidad de un reformador de combustible y suelen ser operadas entre 50–80 °C. Uno de los inconvenientes que tienen este tipo de celdas es que en ellas se produce CO<sub>2</sub> y su catalizador es sensible a los intermediarios de reacción [16, 26, 27]. La mayor ventaja de este tipo de celdas es abastecer alcohol líquido directamente. De este

modo no requiere de un voluminoso y pesado sistema de almacenamiento de hidrógeno o de un subsistema reformador, esto reduce costes y simplifica el sistema. Es una tecnología relativamente nueva en comparación a las otras celdas.

#### **2.3.4 Celdas de combustible de ácido fosfórico (CCAF)**

Fue la primera tecnología para su comercialización. Utilizan ácido fosfórico concentrado como electrolito, que es retenido en una matriz de carburo de silicio; este tipo de electrolito requiere de un control del líquido para evitar derrames, su temperatura de operación es 220 °C, lo que le asocia a una buena cinética rápida. Sus electrodos son de Pt soportado sobre carbón, con una sensibilidad alta al envenenamiento por CO. Uno de los obstáculos en la utilización de este tipo de CC es su catalizador que tiene un costo elevado, además de que generan poca potencia [16, 26, 27]. Se menciona que son el tipo de CC más avanzado de los disponibles hoy en día, tanto desde el punto de vista tecnológico como comercial.

#### **2.3.5 Celdas de combustible de carbonato fundido (CCCF)**

Estas CC utilizan una solución líquida de carbonatos de litio, sodio o potasio, los cuales presentan una elevada conductividad iónica en estado fundido, estos se encuentran embebidos en una matriz de aluminato de litio para formar el electrolito. Operan a temperaturas de aproximadamente 650 °C, lo que causa que aumente la corrosión. Los materiales que utiliza comúnmente como electrodos son níquel dopado con cromo o aluminio para el ánodo y óxido de níquel litiado para el cátodo, estando en investigación otros materiales que sean más resistentes a la corrosión. Suelen utilizar diversos tipos de combustibles como: gas natural, biogás, bioetanol, etc., debido a que suelen admitir altas concentraciones de CO y CO<sub>2</sub> en los gases de alimentación [16, 26, 27]. Están consideradas como la segunda generación de CC.

#### **2.3.6 Celdas de combustible de óxido sólido (CCOS)**

Este tipo de CC consiste en un electrolito sólido no poroso, pero que permite la conducción de iones O<sup>2-</sup>. El ánodo está compuesto de óxidos de níquel o cobalto, mezclados con circonia, mientras que el cátodo está formado de manganitas dopadas con estroncio. Existen tres formas principales de construir celdas de óxidos sólidos: tubular, bipolar o plana. En

cualquier caso, la temperatura de funcionamiento puede llegar a alcanzar 1000 °C, lo que algunas veces puede causar el desgaste de sus componentes [26, 28]. Por la alta temperatura de operación, estas celdas no necesitan Pt u otro metal precioso como catalizador. Aparte del bajo costo que esto permite, hace que sean mucho más tolerantes a las impurezas como el CO. Por otra parte, puesto que en este tipo de CC el electrolito es sólido, se eliminan los problemas derivados de la corrosión asociada al electrolito, a la vez que se dificulta la difusión de los gases de un electrodo a otro.

## 2.4 Celdas de combustible de alcohol directo (CCAD)

Su funcionamiento es el mismo que el de las CCMIP, pero utilizando como combustible metanol o etanol, el cual se oxida directamente en el ánodo a bajas temperaturas. Uno de los problemas que tienen, es el denominado “*crossover*” que consiste en que el combustible (metanol o etanol) cruza a través de la membrana del ánodo al cátodo, haciendo disminuir la actuación del cátodo y gastando el combustible.

Existen diferentes tipos de compuestos orgánicos que pueden ser utilizados en CC: ácido fórmico, formaldehído, etilenglicol, n-propanol, etanol y metanol, no obstante, de todos estos, los dos últimos han sido mayormente estudiados [3, 26]. El metanol y etanol son dos alcoholes comunes portadores de H<sub>2</sub>, que son económicos y fáciles de transportar, por lo que son candidatos prometedores para las CC. Las CC de metanol directo (CCMD) han sido investigadas durante bastante tiempo, pero las desventajas como la toxicidad del combustible restringen su aplicación. Por el contrario, el etanol no es tóxico, tiene mayor densidad de energía, y puede ser en gran parte producido a partir de bioprocesos agrícolas [7]. Además, se ha demostrado que el etanol tiene una tasa de cruce por la membrana polimérica menor y el rendimiento del cátodo es menos severamente afectado que los ánodos operados por metanol, además de que, la energía producida a partir de una CCED es teóricamente más alta que la CCMD [29]. Basado en lo anterior, las CC de etanol directo (CCED) aparecen como una tecnología más atractiva que las CCMD.

### 2.4.1 Celdas de combustible de etanol directo (CCED)

Una CCED consiste en un ánodo y cátodo, los cuales se caracterizan por ser conductores electrónicos separados por un electrolito, que es una membrana de intercambio protónico. En el ánodo se alimenta una solución acuosa de etanol, en donde este es oxidado para producir dióxido de carbono y liberar simultáneamente protones y electrones. Los protones

son transportados al cátodo a través del electrolito y los electrones fluyen a través del circuito externo. Los protones en las CC permanecen en un estado iónico viajando de molécula a molécula a través del uso de materiales poliméricos especiales, la conducción de los protones se da por migración y difusión a través de la membrana. En el cátodo, el oxidante (ya sea aire u oxígeno puro) reacciona con los protones y electrones transportados desde el ánodo para producir agua como se muestra en la Figura 2.3. Tanto el ánodo como el cátodo contienen un catalizador para acelerar los procesos electroquímicos [29].

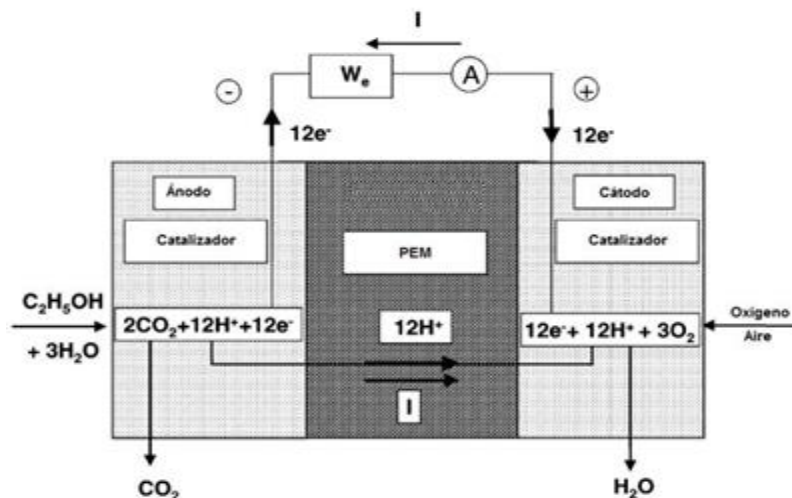


Figura 2.3 Esquema del principio de operación de una CCED [26].

Una de las mayores ventajas de este tipo de CC es la de abastecer etanol líquido directamente. De este modo no requiere de un voluminoso y pesado sistema de almacenamiento de  $H_2$  o de un sistema reformador. Lo que ayuda a reducir costos y simplificar el sistema.

Recientes adelantos en investigación y desarrollo en las CCED han sido sustanciales, sin embargo, existen obstáculos críticos en relación a la producción de corriente alta. La cantidad necesaria del catalizador de Pt es todavía costosa en comparación a las del tipo CCMIP [13, 29].

## 2.5 Electrocatálisis

Una reacción redox consta de dos semireacciones separadas, una de oxidación que ocurre en el ánodo, y otra de reducción producida en el cátodo.

Para el caso de las CC, la reacción que se produce entre el combustible y el  $O_2$  ocurre lentamente, por lo que es necesario acelerar el proceso para que el dispositivo funcione y produzca potencia eléctrica. El proceso para que una molécula de combustible llegue al ánodo y sufra una disociación en iones y electrones no es inmediato, pues para conseguirlo se tiene que superar una energía de activación que debe de ser inferior a la energía liberada en la reacción para así poder llevar a cabo esta reacción a un ritmo suficientemente rápido. Por lo que, el funcionamiento de las CC está limitado en gran medida por la baja velocidad de reacción que presenta la reducción del  $O_2$ , la cual es aproximadamente 100 veces más lenta que la reacción de oxidación del combustible [17, 30].

Al usar catalizadores o aumentar la temperatura son posibles soluciones a un ritmo de reacción demasiado lento, pero los electrolitos de las CCAD operan a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , por lo que, aumentar la temperatura resultaría inviable [17, 30].

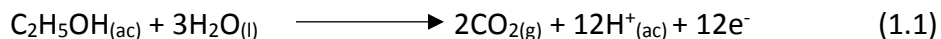
Dado que a esta temperatura las reacciones son aún lentas, la única solución posible es utilizar catalizadores que aumenten la velocidad de oxidación y reducción. Este último punto es un factor de vital importancia en la fabricación y diseño de las CC ya que se hace necesario reducir al máximo la cantidad de catalizador debido a su elevado precio, sin perjudicar el funcionamiento del dispositivo [17].

Un electrocatalizador para CC debe cumplir una serie de requisitos como son, poseer una actividad intrínseca alta tanto para la oxidación electroquímica del combustible en el lado del ánodo como para la reducción de  $O_2$  en el cátodo, una durabilidad, una conductividad eléctrica, ser económicamente viable de fabricar y ser reproducible.

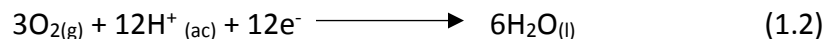
### 2.5.1 Reacción de oxidación de etanol (ROE)

Para alcanzar eficiencias energéticas altas en la operación de las CCED, se requiere que el etanol se oxide directamente generando  $CO_2$  y liberando la máxima cantidad de electrones por mol de etanol. La oxidación completa del etanol a  $CO_2$  como se puede ver en la reacción 1.3, requiere un átomo de oxígeno extra, el cual puede provenir de la molécula de agua directamente o de residuos producto de la adsorción disociativa del agua. Es por esto que, para promover la oxidación completa de este combustible, se requieren materiales electrocatalíticos que no sólo activen la quimisorción del alcohol, sino también la del agua [31].

Las CCED consisten esencialmente del ánodo en el cual el etanol es electro-oxidado mediante la reacción (1.1):



El cátodo, en el cual el oxígeno (generalmente proveniente del aire) es reducido para formar agua, como se muestra en la reacción (1.2):



Entonces, la reacción completa es la indicada en (1.3):



El Pt ha sido identificado como el material catalítico más activo para la ROE, sin embargo, se ha observado que, sobre el electrodo de Pt, la adsorción del etanol se desarrolla de forma rápida, lo que conduce a la auto-inhibición de la ROE. Cuando esto sucede, se presenta el llamado envenenamiento del electrodo en la superficie a través de la formación de las especies fuertemente adsorbidas, como la formación de CO, resultado de la quimisorción disociativa del etanol [31].

El mecanismo de reacción para alcoholes como el etanol, de alto peso molecular y con enlaces carbono-carbono (C-C) comprende múltiples etapas, involucrando la formación de diversos intermediarios adsorbidos, productos y subproductos. Se ha observado que a temperaturas altas (arriba de 100 °C) las CCED dan un mejor rendimiento con una mayor formación de CO<sub>2</sub> como producto final de la oxidación. Por el contrario, a temperaturas por debajo de 100 °C ocurren reacciones paralelas y consecutivas en las que predominan especies como el acetaldehído y ácido acético (Figura 2.4) [19, 31].

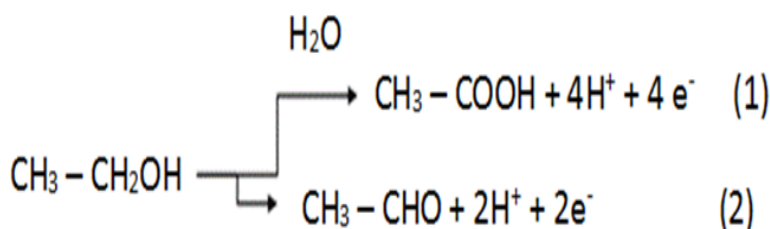


Figura 2.4 Esquema de la reacción de electro-oxidación de etanol [19].

A partir de los productos identificados en la ROE sobre electrodos base Pt en un medio ácido, se han presentado en la literatura, diferentes mecanismos de reacción, involucrando reacciones de oxidación en paralelo y consecutivas. En la Figura 2.5, se presentan algunos de los mecanismos propuestos para la ROE con base a resultados obtenidos a partir de técnicas cromatográficas [19, 31].

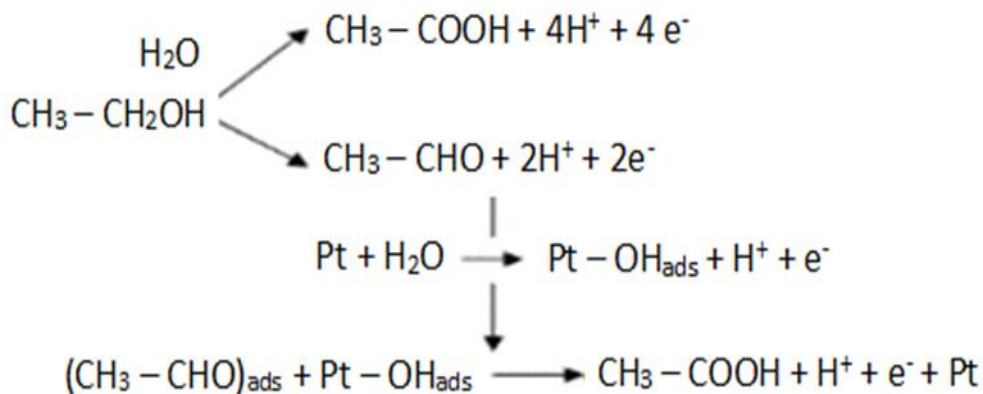


Figura 2.5 Esquema de la reacción de electro-oxidación de etanol [19].

En la Figura 2.6, se observa que el etanol interactúa con agua para formar dos productos, ácido acético ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ) o acetaldehído ( $\text{CH}_3\text{-CHO}$ ). El  $\text{CH}_3\text{-CHO}$  reacciona con los protones y es catalizada con Pt, el cual forma un complejo de hidróxido de Pt ( $\text{Pt-OH}$ ), dando como resultado la formación de ácido acético. Por otro lado, en la Figura 2.5, el  $\text{CH}_3\text{-CHO}$  actúa como un producto intermediario en la formación de  $\text{CO}_2$  al interactuar con Pt (el cual reacciona previamente con agua por medio de adsorción disociativa) [32].

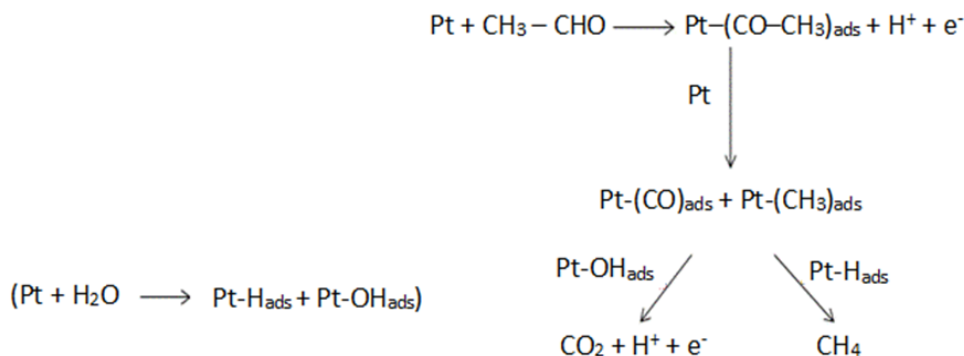


Figura 2.6 Esquema de la ROE a  $\text{CO}_2$  [19].

Iwasita *et al.* [32], propusieron la ruta de la ROE ilustrada en la Figura 2.7. En este estudio, se concluyó que las rutas (I), (III), (IV) y (V) que tienen como productos  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  involucran un segundo átomo de oxígeno, el cual deberá provenir de especies como Pt-OH, mientras que la ruta (II) no requiere la presencia de especies oxigenadas, por lo tanto, a concentraciones altas de etanol el cubrimiento del electrodo por especies orgánicas será alto, esto limitará la formación de la especie Pt-OH y disminuirá la formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

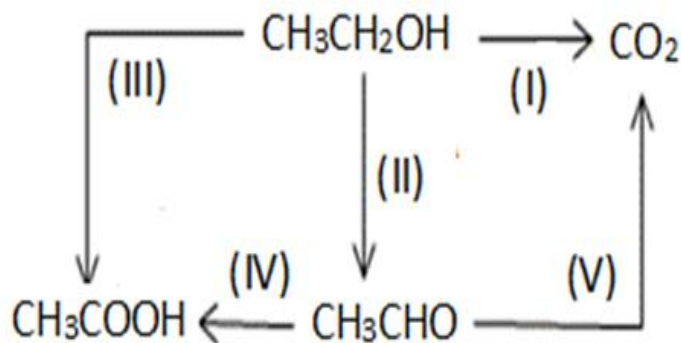


Figura 2.7 Mecanismos para la ROE propuestos con cinco rutas alternativas [19].

Mientras que por técnicas como, espectroscopía de impedancia electroquímica diferencial de masa, espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier y espectroscopía de desorción de masa, se puede establecer que la ROE sobre Pt en soluciones ácidas conduce a la formación de  $\text{CO}_2$ , acetaldehído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) y ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) mediante un probable mecanismo de reacciones en paralelo (ver Figura 2.8), se aprecia que la formación de  $\text{CO}_2$  se produce mediante intermediarios fuertemente adsorbidos  $\text{C1}_{\text{ads}}$  y  $\text{C2}_{\text{ads}}$ , mientras que el  $\text{CH}_3\text{CHO}$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  se forman por intermediarios débilmente adsorbidos. La formación de  $\text{CO}_2$  se favorece a concentraciones altas de etanol mientras que a concentraciones bajas se favorece la producción de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [32].

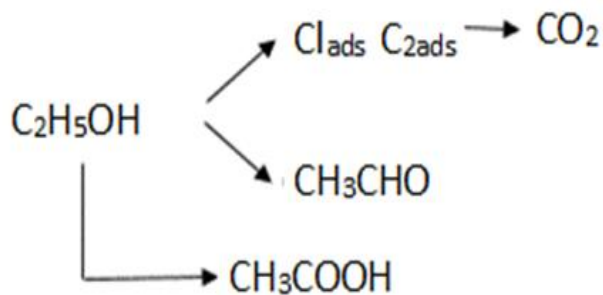


Figura 2.8 Esquema de las etapas de la ROE en Pt [32].

Existe una variedad de estudios sobre el mecanismo de la ROE, sin embargo, aún continúa siendo estudiado, esto debido a diversas investigaciones para la modificación de los electrodos.

### 2.5.2 Catalizadores para la ROE

Aunque las CCED son fuentes de energía alternativas, su rendimiento debe mejorarse con el fin de hacerlas adecuadas para diversas aplicaciones. Las reacciones de oxidación y reducción de las CC son catalizadas normalmente con Pt. Sin embargo, el Pt es de elevado costo, poco abundante en la corteza terrestre y no es un catalizador anódico eficiente para las CCED, porque se envenena rápidamente por intermediarios de reacción que se adsorben fuertemente en los sitios activos, tales como CO que se forman por la deshidrogenación inicial de las moléculas de alcohol, dando lugar a pérdidas sustanciales en su funcionamiento [19]. Además, se observa una cinética lenta de electro-oxidación con Pt. Con el fin de mejorar la cinética de reacción es necesario desarrollar nuevos electrocatalizadores, porque activan reacciones electroquímicas, aumentan la velocidad de oxidación de combustible y la reducción de oxígeno y con respecto a los catalizadores anódicos para las CCAD, es posible utilizar metales relativamente económicos y abundantes en lugar de Pt, entre los elementos modificadores, los metales nobles parecen tener un mejor desempeño en la estabilización y la activación de los catalizadores [7, 30, 33]. La efectividad de un catalizador se puede describir en términos de su capacidad para electro-oxidar etanol directamente hacia CO<sub>2</sub>.

En particular, la sustitución de Pt y sus aleaciones en el ánodo requieren más investigación, siendo la mejor solución el uso de catalizadores libres de Pt o con un bajo contenido del mismo [34]. Entre los diversos tipos de electrocatalizadores estudiados, los óxidos tipo perovskita que han recibido atención como materiales de electrodo eficientes, esto debido a su estructura defectuosa, conductividad electrónica e iónica relativamente alta y excelente movilidad de oxígeno.

Los óxidos tipo perovskita presentan una estructura ABO<sub>3</sub>, donde A puede ser un catión metálico alcalino, alcalinotérreo o de tierras raras, bismuto o plomo y B puede ser un catión de los elementos de transición y de menor tamaño en relación con A. Estos óxidos exhiben importantes propiedades catalíticas principalmente en las reacciones de combustión, reformadas y oxidación parcial de metano, en la reducción de CO<sub>2</sub>, óxido de nitrógeno (NO) y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>). Dichas características han abierto un campo de investigación hacia estos materiales, haciéndolos atractivos para la aplicación en CCED [10, 34].

Las perovskitas, especialmente de lantano, han adquirido interés por sus aplicaciones como catalizadores o soportes catalíticos en reacciones de oxidación parcial y combustión de hidrocarburos, gracias a su estabilidad térmica y a la permanente actividad a las temperaturas de operación en estas reacciones [34].

Sin embargo, un reto en el desarrollo de la tecnología de las CCED es la necesidad de preparar catalizadores de bajo costo, eficientes y tiempos de vida largos. Los catalizadores deben de tener una actividad catalítica y selectividad altas para la ROE. Los electrocatalizadores de aleaciones tanto binarias como ternarias son usados ampliamente en los estudios para promover la electroactividad para la ROE, además de que la incorporación de metales de transición disminuye la energía de Gibbs. La actividad catalítica del metal depende fuertemente de la morfología de la partícula, tamaño y distribución de tamaño [35, 36]. Por tanto, la comercialización de la tecnología CCAD depende del desarrollo de nuevos catalizadores.

### **2.5.3 Influencia del tamaño de partícula en el catalizador**

La catálisis es un proceso de superficie y depende principalmente de los sitios disponibles en la superficie del material catalítico, por lo que, a medida que se incrementa el tamaño de partícula, la relación entre átomos de superficie al total de átomos de la partícula disminuye. Además, a un mayor tamaño de partícula la distribución de ellas sobre el sustrato se hace irregular, bloqueando aún más la cantidad de sitios disponibles para catalizar una reacción [17].

## **2.6 Métodos de síntesis de los catalizadores**

Uno de los principales retos de la Ciencia de Materiales, es la investigación en la síntesis de materiales de composición, estructura y propiedades específicas para alguna aplicación en particular. La síntesis de materiales requiere del conocimiento de la química cristalina, además de la termodinámica, el equilibrio de fases y cinética de reacción. Las propiedades fisicoquímicas de varios materiales son determinadas de acuerdo al método de síntesis utilizado. La elección del método de síntesis es crucial para el control de la composición, estructura y morfología del material deseado.

### 2.6.1 Síntesis por combustión

Un proceso de combustión es una reacción redox exotérmica, es decir, reacciones de oxidación y reducción que tienen lugar simultáneamente, entre un oxidante y un combustible. Sólo cuando el oxidante y combustible están mezclados en una proporción fija, puede iniciar la combustión. En varios casos el calor necesario para iniciar la reacción es generado de manera interna, sin embargo, éste también puede ser suministrado por alguna fuente externa. Una vez que la mezcla se enciende, ocurre una reacción química rápida, donde el calor liberado es mayor al calor requerido para la reacción. El residuo o ceniza que emerge después de que se completa la combustión es el material de interés [37].

### 2.6.2 Síntesis por co-precipitación

Este proceso involucra el uso de sales como precursores usualmente cloruros, oxiclорuros o nitratos, disueltos en agua o en otro disolvente. Los correspondientes hidróxidos de metales formados una vez disueltas las sales del precursor son precipitados por la adición de una solución básica como hidróxido de sodio o cloruro de amonio. Los hidróxidos del metal son lavados y filtrados para eliminar las sales de cloruros o nitratos solubles en el medio y calcinados para obtener un polvo del óxido como producto final [38].

## 2.7 Aplicaciones de las celdas de combustible

Para aplicaciones prácticas, una única CC no es suficiente, por lo que, deben de ser unidas varias de ellas para conseguir la potencia y potencial adecuados, formando de esta manera una CC. Las celdas están unidas eléctricamente en serie, cada cierto número de celdas unitarias se inserta un dispositivo que permite extraer el calor generado por la reacción electroquímica, manteniendo de esta forma la temperatura dentro de los márgenes óptimos para cada tipo de celda. El calor extraído a través del circuito interno de refrigeración es recogido mediante una serie de intercambiadores que lo entregan a un circuito externo, produciéndose en la misma agua caliente o vapor, dependiendo de la temperatura de funcionamiento de la CC. La energía térmica así obtenida puede emplearse como tal, o bien utilizarse en la generación de una cantidad adicional de energía eléctrica, aumentando así el rendimiento del sistema [26].

En general, existen tres grandes sectores para la aplicación de las CC: i) Estacionario (industrias, residencias), ii) Transporte (terrestre, marítimo, aéreo, etc.) y iii) Portable. El sector que se ha investigado y desarrollado con mayor atención es el sector estacionario, debido al futuro desabastecimiento eléctrico en diferentes países y a la disminución de la producción de combustibles derivados del petróleo aunado a su correspondiente irregularidad en los precios. Actualmente ha venido incrementando la investigación para aplicaciones del sector transporte debido a la contaminación de las fuentes móviles y al aumento automovilístico a nivel mundial. En tercera instancia se encuentra la investigación del sector portable con diversas aplicaciones de baja potencia y la enseñanza de esta tecnología en organizaciones educativas [26].

## Capítulo 3. Metodología y dispositivos experimentales

Dado que el método de síntesis por combustión y co-precipitación permiten tener una homogeneidad alta en el material, y no se requieren de altas temperaturas, en el presente trabajo se eligieron estos dos métodos de síntesis, siendo los catalizadores Fe-Co y los óxidos tipo perovskita ( $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{LaCoO}_3$ ) los que se sintetizaron por combustión y co-precipitación, mientras que el catalizador Ru-Ni se sintetizó solo por el método de combustión.

### 3.1 Síntesis por combustión

#### 3.1.1 Síntesis de los catalizadores Ru-Ni y Fe-Co

Para llevar a cabo la síntesis, se parte de una mezcla estequiométrica de acetilacetonato de níquel (II)  $[(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ni}]$  (97%), acetilacetonato de rutenio (III)  $[(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Ru}]$  (97%), acetilacetonato de hierro (III)  $[(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Fe}]$  (98%), acetilacetonato de cobalto (II)  $[(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Co}]$  (98%) y como combustible urea  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ . Posteriormente, se realizó una segunda síntesis cambiando los precursores de los metales, mediante una mezcla estequiométrica de acetilacetonato de rutenio (III)  $[(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Ru}]$  (97%), nitrato de níquel (II)  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (98%), nitrato de hierro (III)  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  (98%), nitrato de cobalto (II)  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (98%) y como combustible urea  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ . Para ambos casos los reactivos se homogenizan y calientan hasta 100-150 °C usando una manta calefactora y removiendo la mezcla con ayuda de una varilla (todos los reactivos empleados fueron de la marca Sigma Aldrich). Una vez que la disolución comenzó a espumar, la temperatura se elevó hasta 300 °C, en pocos segundos se produce el encendido de la mezcla reaccionante (ver Tabla 2). Finalmente, los polvos obtenidos fueron tamizados a través de una malla de 100  $\mu\text{m}$ .

**Tabla 2.** Condiciones experimentales para la síntesis de los catalizadores Fe-Co y Ru-Ni.

| Catalizadores          | Reactivos presentes en la reacción   | g utilizados del reactivo (Para obtener 3g de producto) |        |
|------------------------|--|---|--------|
| Fe-Co (Nitratos)       | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} =$  | 3.519  |
|                        |  | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} =$  | 2.535  |
|                        |  | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 =$                            | 2.092  |
| Fe-Co (acetilacetatos) | $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Fe} + (\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Co} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$               | $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Fe} =$         | 0.769  |
|                        |  | $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Co} =$         | 0.56   |
|                        |  | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 =$                            | 2.741  |
| Ru-Ni (Nitratos)       | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + (\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Ru} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$        | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} =$  | 1.246  |
|                        |  | $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Ru} =$         | 0.91   |
|                        |  | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 =$                            | 1.879  |
| Ru-Ni (acetilacetatos) | $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Ru} + (\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ni} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$               | $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Ru} =$         | 0.6225 |
|                        |  | $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ni} =$         | 0.4    |
|                        |  | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 =$                            | 1.879  |

### 3.1.2 Síntesis de los catalizadores $\text{LaMO}_3$ (donde M= Fe, Mn y Co)

Para la perovskita de  $\text{LaFeO}_3$  se parte de una mezcla estequiométrica de nitrato de lantano y hierro (III) [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] (99%, Sigma-Aldrich) y como combustible urea [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ]. Los reactivos se homogenizan y calientan hasta 100-150 °C usando una manta calefactora y removiendo la mezcla con ayuda de una varilla. Una vez que la disolución comenzó a espumar, la temperatura se elevó hasta 300 °C. Finalmente, los polvos preparados fueron tamizados a través de una malla 100  $\mu\text{m}$ . Para las perovskitas  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{LaCoO}_3$ , se aplicó el mismo procedimiento, cambiando el  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  por nitratos de cobalto y manganeso (II) [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99.9% c/u, Sigma-Aldrich], respectivamente (ver Tabla 3).

**Tabla 3.** Condiciones experimentales para la síntesis de los catalizadores óxidos tipo perovskita.

| Catalizadores      | Reactivos presentes en la reacción  | g utilizados del reactivo (Para obtener 3g de producto) |       |
|--------------------|---|---|-------|
| LaCoO <sub>3</sub> | La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O + Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O + CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O =  | 5.284 |
|                    |   | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O =  | 3.551 |
|                    |   | CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =                     | 2.931 |
| LaMnO <sub>3</sub> | La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O + Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O + CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O =  | 5.371 |
|                    |   | Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O =  | 3.113 |
|                    |   | CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =                     | 2.98  |
| LaFeO <sub>3</sub> | La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O =  | 5.351 |
|                    |   | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O =  | 4.992 |
|                    |   | CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =                     | 3.71  |

### 3.2 Síntesis por co-precipitación

#### 3.2.1 Síntesis de los catalizadores LaMO<sub>3</sub> (donde M= Fe, Mn y Co) y Fe-Co

La síntesis de los catalizadores LaMO<sub>3</sub> (M = Fe, Mn y Co) y Fe-Co se realizó por co-precipitación. Para LaFeO<sub>3</sub>, se empleó nitrato de lantano y hierro (III) [La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O] (99% c/u, Sigma-Aldrich) como precursores de los metales; estos fueron disueltos en 250 ml de agua desionizada para preparar una disolución 1.0 M de cada uno. Las dos disoluciones fueron mezcladas bajo agitación en un dispositivo con reflujo hasta alcanzar una temperatura de 60 °C. A continuación, se añadió gota a gota 1.0 M de hidróxido de sodio (NaOH, 98%, Sigma-Aldrich) a la disolución para iniciar la precipitación. Una vez completada la precipitación se mantuvo este precipitado a 60 °C durante 4.0 horas con agitación, posterior a ello se procedió a filtrar. Finalmente, el producto se secó a 100 °C durante 6.0 horas y después se calcinó a 500 °C por 6.0 horas para obtener la estructura de perovskita LaFeO<sub>3</sub>. Para las perovskitas LaMnO<sub>3</sub> y LaCoO<sub>3</sub>, se aplicó el mismo procedimiento, cambiando únicamente el Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O por nitrato de cobalto y manganeso [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 99.9% c/u, Sigma-Aldrich], respectivamente

y la disolución de estos precursores se preparó a 0.02 M. Mientras que para el catalizador Fe-Co fueron cambiados los dos precursores, utilizando nitrato de hierro (III) y cobalto (II)  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  y  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , 99.9% c/u, Sigma-Aldrich] a 1.0 M, ambas disoluciones (ver Tabla 4) [39].

**Tabla 4.** Condiciones experimentales para la síntesis de los catalizadores  $\text{LaMnO}_3$  (donde M= Fe, Mn y Co) y Fe-Co.

| Catalizadores    | Reactivos presentes en la reacción   | Molaridad de la solución de los precursores | Molaridad de la solución de NaOH | g utilizados del reactivo (Para obtener 3g de producto) |        |
|------------------|--|---|----------------------------------|---|--------|
| $\text{LaCoO}_3$ | $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ | 0.02 M en 0.25 L                            | 1.0 M en 0.1 L                   | $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} =$  | 2.2    |
|                  |  |   |                                  | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} =$  | 1.48   |
|                  |  |   |                                  | NaOH =  | 4.08   |
| $\text{LaMnO}_3$ | $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ | 0.02 M en 0.25 L                            | 1.0 M en 0.1 L                   | $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} =$  | 2.2    |
|                  |  |   |                                  | $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} =$  | 1.307  |
|                  |  |   |                                  | NaOH =  | 4.08   |
| $\text{LaFeO}_3$ | $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ | 1.0 M en 0.25 L                             | 1.0 M en 0.1 L                   | $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} =$  | 11.045 |
|                  |  |   |                                  | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} =$  | 10.305 |
|                  |  |   |                                  | NaOH =  | 4.08   |
| Fe-Co (Nitratos) | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ | 1.0 M en 0.25 L                             | 1.0 M en 0.1 L                   | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} =$  | 10.305 |
|                  |  |   |                                  | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} =$  | 7.424  |
|                  |  |   |                                  | NaOH =  | 4.08   |

### 3.3 Caracterizaciones estructurales de los materiales

#### 3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Es fundamentalmente una técnica de caracterización estructural de sólidos, por lo que se utilizó para la obtención de la estructura cristalina y el tamaño de cristal de los catalizadores sintetizados.

Esta técnica se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo, de un haz de rayos X sobre una muestra plana. El haz se incide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción y puede interpretarse aplicando la ley de Bragg. Dependiendo de la estructura cristalina en el espectro, se registran los picos correspondientes al ordenamiento de la muestra [38].

Por medio de los patrones de DRX obtenidos, se calculó el tamaño promedio de cristalito para los diferentes catalizadores. Para realizar el cálculo se aplicó la ecuación de Scherrer, la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo [38]. Siendo la ecuación de Scherrer la siguiente:

$$\beta = \frac{K \times \lambda}{FWHM (S) \cos \theta} \quad (1)$$

donde  $\beta$  es el tamaño promedio de cristal, K el factor de forma del cristal (para cristales cúbicos pequeños toma el valor de 0.94),  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{Cu}$ ),  $\theta$  la posición del pico de difracción y  $FWHM (S)$  el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

Los análisis se realizaron en un equipo Bruker AXS Advance D8 con detector rápido (lynxeye), usando una radiación Cu-K $\alpha$  (40 kV y 25 mA), en condiciones ambientales. Los difractogramas fueron obtenidos en el intervalo de  $2\theta$  de 20-70° con una resolución de 0.01°.

### 3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología de los catalizadores fue observada por MEB utilizando un equipo Hitachi TM-1000 de sobremesa, con un voltaje de aceleración de 16 V. Esta técnica consiste en la proyección de un haz de electrones acelerados (haz primario) que barre la superficie de la muestra. Debido a que la muestra es opaca a los electrones, cuando estos inciden sobre la superficie se generan dos tipos de electrones: electrones secundarios de baja energía ( $E < 50$  eV) y electrones retrodispersados. Los electrones secundarios de baja energía resultan de la emisión por parte de los átomos de la muestra (los más cercanos a la superficie), generando una imagen tridimensional de la muestra. Mientras que los electrones

retrodispersados son electrones del propio haz incidente que han interactuado (colisionando) con los átomos de la muestra y han sido reflejados, revelando diferencias en la composición química por diferencias de contraste [40].

### **3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)**

La técnica de MET fue empleada para observar la morfología de los catalizadores. En esta técnica, un haz de electrones acelerados a una velocidad y al aplicarles una elevada diferencia de potencial, atraviesan la muestra produciéndose la dispersión de los mismos en diferentes trayectorias características de la estructura del material observado. Colocando una barrera física de pequeña apertura angular por debajo del plano de la muestra, los electrones dispersados según ciertos ángulos, serán eliminados del haz, siendo la imagen formada menos intensa en aquellas zonas correspondientes a una mayor masa de la misma. La imagen formada es aumentada y proyectada sobre una pantalla fluorescente para su visualización en tiempo real, pudiendo registrarse tanto digitalmente como en negativos para su estudio posterior. La utilización de un fino haz de electrones acelerados a una velocidad como fuente de iluminación, confieren al microscopio electrónico una alta resolución. [65]. El microscopio utilizado en este trabajo fue un MET JEM-2100F (200kV) con una resolución punto a punto de 0.28 nm [38].

## **3.4 Caracterización superficial de los materiales**

### **3.4.1 Fisorción de nitrógeno (área BET)**

La fisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ mol<sup>-1</sup>. Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis. Estas isotermas, que informan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión, permiten

también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución y los calores de adsorción [40].

El equipo utilizado para realizar este análisis fue un Micromeritics ASAP 2020. Antes de realizar el análisis, las muestras fueron desgasificadas a 250 °C por 1200 min.

### **3.5 Caracterización térmica de los materiales**

#### **3.5.1 Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG)**

Mediante análisis térmicos (ATD y ATG) se realizaron estudios de la evolución de las propiedades de los catalizadores sintetizados cuando estos son sometidos a un calentamiento a altas temperaturas. Se realizaron medidas tanto de flujo de calor como de cambios de peso en función de la temperatura (ATD y ATG) en una atmósfera controlada, en un equipo TGA DynTHERM de la serie Rubotherm, en un intervalo de 10 °Cmin<sup>-1</sup> hasta 900 °C para las perovskitas, mientras que, para el catalizador Fe-Co solo fue hasta 600 °C. El ATG permite estudiar procesos que llevan asociada una variación en el peso de la muestra mientras que el ATD es más versátil y puede detectar cualquier proceso que se produce con un cambio de energía. Los resultados obtenidos por ATD son mucho más dependientes de las condiciones experimentales que el ATG.

### **3.6 Caracterización electroquímica**

Las técnicas electroquímicas, consisten en medir la respuesta a una señal impuesta. La señal perturba el estado de equilibrio del sistema y el comportamiento resultante constituye la respuesta, cuya detección permite obtener la información acerca de las propiedades del sistema. La perturbación del equilibrio de un sistema electroquímico se consigue mediante la variación del potencial del electrodo, paso de corriente, variación de concentración de especie electroactiva, cambios de presión o temperatura, o por medio de otros procedimientos de excitación. En general, a una variación de potencial o a la aplicación de una corriente, el sistema responde a estas perturbaciones con cambios en su comportamiento que pueden seguirse por las variaciones del potencial del electrodo, de la corriente o de la carga [17].

La selección de la técnica a emplear para un estudio determinado requiere la elección de la variable eléctrica a controlar y considerar la posibilidad de obtención de la variable a medir. Normalmente, las técnicas electroquímicas utilizan un sistema compuesto por tres electrodos, un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar o contraelectrodo.

- Electrodo de referencia (ER): se caracteriza por poseer un valor de potencial constante y conocido, por tanto, permite conocer a qué potencial ocurre el proceso de reducción u oxidación a estudiar.
- Electrodo de trabajo (ET): electrodo donde ocurre la reacción de interés (la reacción que va a ser objeto de estudio). El electrodo de trabajo es un electrodo plano que posee un disco de naturaleza inerte y de diámetro conocido.
- Electrodo auxiliar o contra-electrodo (CE): electrodo no polarizable el cual está acoplado al electrodo de trabajo.

### 3.6.1 Voltamperometría cíclica (VC)

Es la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad es combinada con la facilidad de identificar los potenciales de oxidación y reducción, lo cual hace que sea empleada ampliamente en diversos campos.

La VC consiste en variar el potencial del electrodo de trabajo (WE) con el tiempo, entre dos límites, superior e inferior, a la vez que se registra la corriente que circula a través de este electrodo. El barrido de potencial se puede realizar a distintas velocidades, cubriendo diferentes intervalos de potencial. La elección de estas variables depende de la respuesta cinética del sistema electroquímico. En ciertas condiciones de perturbación, con determinados procesos electroquímicos, se puede lograr un verdadero estado estacionario. A medida que aumenta la velocidad de barrido, disminuye la influencia de los procesos de transporte de materia que condicionan la respuesta estacionaria del sistema y se ponen de manifiesto los procesos de transferencia de carga. En consecuencia, este método es útil para estudiar los procesos de oxidación, reducción, electroadsorción y electrodesorción que ocurren en la interfaz [17].

### 3.6.2 Cronoamperometría (CA)

Mediante esta técnica se determina la variación de la corriente en función del tiempo debido a la aplicación de un potencial sobre el sistema. Normalmente, el experimento comienza con la aplicación de un potencial inicial, en el cual no circula corriente eléctrica en el sistema, para pasar posteriormente a otro potencial donde la corriente eléctrica depende del comportamiento difusional del sistema.

Al aplicar el potencial, la concentración en la superficie de la especie activa se hace cero, pero después, con la renovación de dicha especie procedente del seno de la solución, se obtiene un comportamiento característico de variación de la corriente en función del tiempo y de la distancia al electrodo [17].

### 3.6.3 Condiciones experimentales en la electroquímica

La caracterización electroquímica de los distintos catalizadores sintetizados fue usando VC, y CA, que se diferencian entre sí en la forma en la que se hace variar el potencial aplicado frente al tiempo. Los análisis de la actividad electroquímica de los catalizadores sintetizados se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos (ver Figura 3.1) y en un equipo potencióstato-galvanostato de la marca AUTOLAB.

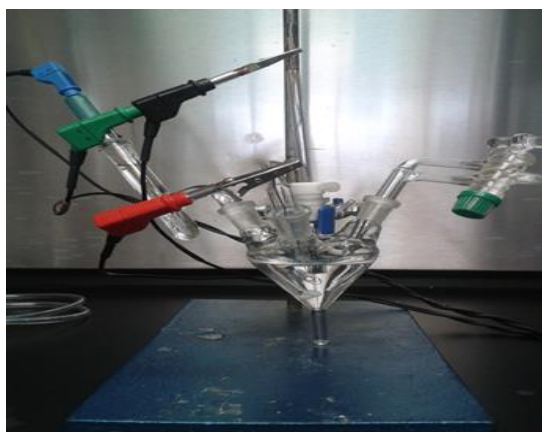


Figura 3.1 Celda electroquímica de tres electrodos.

### 3.6.3.1 Respuesta electroquímica

Para el estudio de la respuesta electroquímica se empleó como electrodo de trabajo, un disco de carbón vítreo de  $0.0769 \text{ mm}^2$  de área. Se depositaron  $\sim 20 \mu\text{L}$  de tinta del catalizador, compuesta por el electrocatalizador objeto de estudio, el ionómero (Nafion) e isopropanol:agua, que se dispersa en un baño de ultrasonido durante 30 minutos, para posteriormente dejar secar una gota sobre el área del electrodo de trabajo. Durante las medidas de actividad, el electrodo de carbón vítreo con la gota a estudiar se dispone en contacto con la disolución electrolítica ( $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ), de modo que sólo la superficie cubierta del catalizador entra en contacto con la misma. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) en  $3.0 \text{ M}$  cloruro de potasio (KCl) y como contra-electrodo un alambre de Pt. Las medidas se llevaron a cabo por VC, sometiendo el electrocatalizador a 5 ciclos consecutivos a  $100 \text{ mVs}^{-1}$  entre  $-0.2$  a  $0.8 \text{ V}$  y partiendo del OCP. Se realizaron CA durante 300 segundos a dos diferentes potenciales ( $0.33$  y  $0.5 \text{ V}$ ). Se realizaron unas segundas mediciones haciendo pasar un gas inerte (Ar) por la disolución de electrolito de fondo ( $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) para desairear todo el sistema durante 30 min.

### 3.6.3.2 Estudio de la ROE

El estudio se realizó solamente mediante CA, con una disolución electrolítica compuesta de  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH}$  a potenciales de  $0.33$  y  $0.5 \text{ V}$ , durante 300 s. Se ha reportado en la literatura [41–44] que el potencial para la ROE esta alrededor de  $0.4 \text{ V}$ , por lo que se tomaron potenciales por debajo y encima de ese valor ( $0.33$  y  $0.5 \text{ V}$ ) para el análisis de la ROE. Con el análisis de la respuesta electroquímica se determinó la densidad de corriente anódica,  $j_{ss}$ , este parámetro sirve para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores en la ROE. Todos los experimentos se realizaron por duplicado en un potencióstato/galvanostato de Autolab (Methrom).

## Capítulo 4. Resultados y discusión

### 4.1 DRX

En la Figura 4.1, se observan los patrones de DRX correspondientes al catalizador de  $\text{LaFeO}_3$ , sintetizado por combustión y co-precipitación, en donde se confirma la formación de la estructura perovskita de  $\text{LaFeO}_3$  (tarjeta JCPDS 00-037-1493), obtenida a una temperatura de calcinación de  $500^\circ\text{C}$  durante 6 h para ambos casos. En los espectros se puede observar que la perovskita de  $\text{LaFeO}_3$  por los dos métodos de síntesis presenta señales en  $2\theta = 22.7, 32.25, 39.8, 46.3, 52.1, 57.4$  y  $67.4^\circ$  correspondientes a los planos cristalinos (101), (121), (220), (202), (103), (123) y (242) respectivamente, asociados a la fase cristalina ortorrómbica, lo cual indica la naturaleza cristalina del catalizador. Sin embargo, la intensidad de la difracción observada en  $2\theta = 32.25^\circ$ , sugiere que una gran parte del catalizador presenta una orientación preferencial hacia el plano (121). También se observa que el catalizador  $\text{LaFeO}_3$  obtenido por combustión presenta reflexiones más definidas y con mayor intensidad, y con un menor tamaño de cristalito en comparación con el catalizador sintetizado por co-precipitación como se puede ver en la Tabla 5.

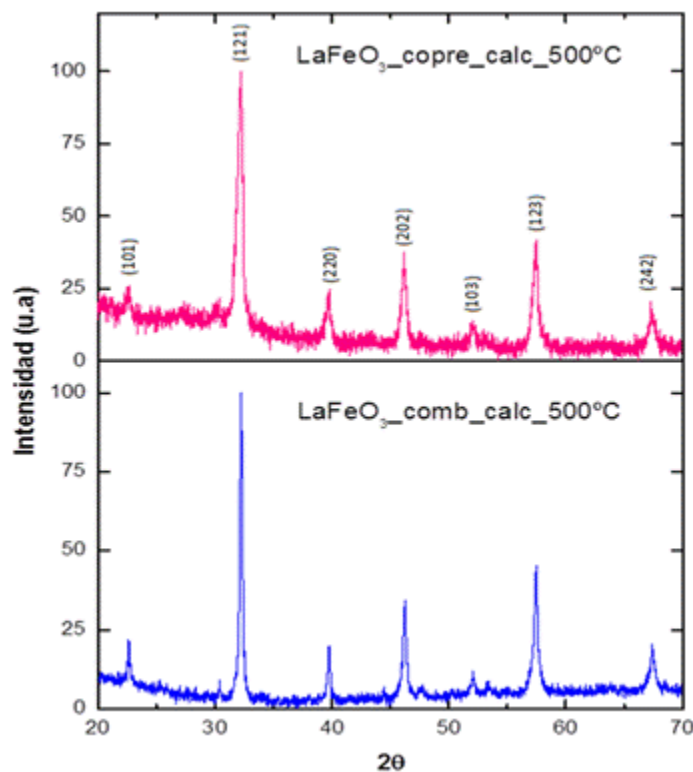


Figura 4.1 Difractogramas del catalizador  $\text{LaFeO}_3$ , mediante la síntesis de combustión y co-precipitación.

Los difractogramas obtenidos para el catalizador  $\text{LaMnO}_3$  mediante las síntesis de combustión y co-precipitación, se muestran en la Figura 4.2, en ambos casos se puede observar la formación de la estructura perovskita de  $\text{LaMnO}_3$  (tarjeta JCPDS 00-048-0123) a diferentes temperaturas de calcinación. Mediante la síntesis por combustión se logra la formación completa de la estructura perovskita a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h, mientras que en la perovskita sintetizada vía co-precipitación se logra la formación completa de la estructura hasta  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h, confirmando su naturaleza cristalina con sus picos en  $2\theta = 22.9, 33, 40.3, 46.9, 53.3, 58.2$  y  $68.6^\circ$  que coinciden con los planos cristalinos (012), (110) (024), (202), (116), (214) y (208) respectivamente, correspondientes a la fase cristalina romboédrica. Observando un pico de mayor intensidad en  $2\theta = 33^\circ$ , indicando que el catalizador presenta orientación preferencial hacia el plano (110). La perovskita  $\text{LaMnO}_3$  obtenida por co-precipitación muestra sus picos mayormente definidos y de intensidad mayor en comparación a los obtenidos por combustión, presentando un tamaño de cristalito mayor que el de co-precipitación (ver Tabla 5).

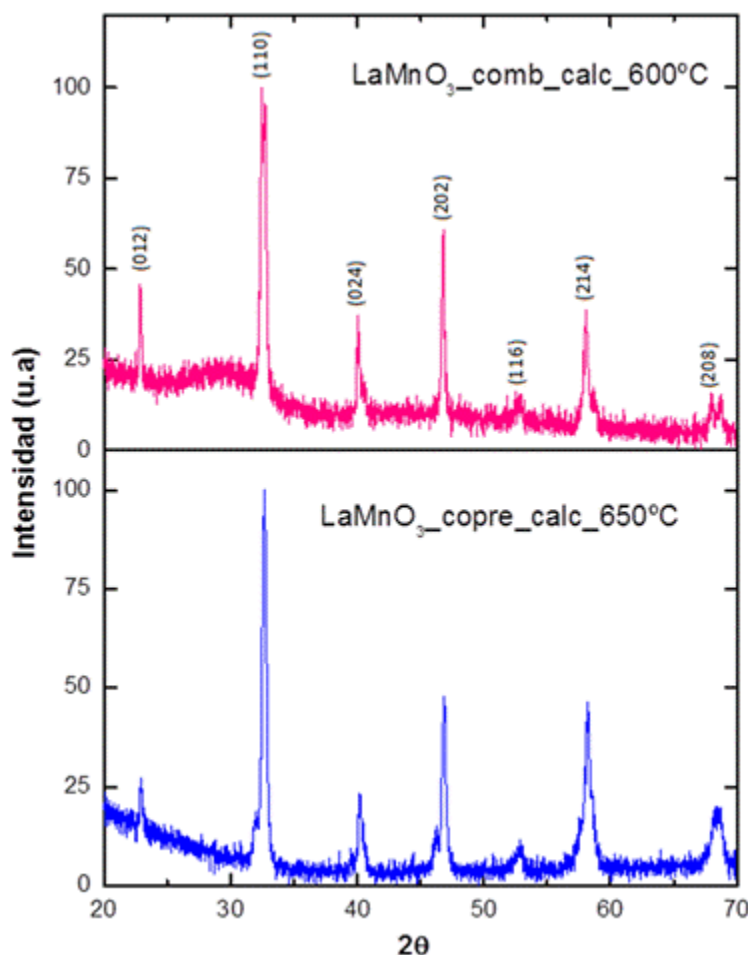


Figura 4.2 Difractogramas del catalizador  $\text{LaMnO}_3$ , mediante la síntesis de combustión y co-precipitación.

Los patrones obtenidos por DRX para el catalizador  $\text{LaCoO}_3$ , mediante las síntesis por combustión y co-precipitación, se muestran en la Figura 4.3. En ambas síntesis se puede apreciar la naturaleza cristalina y la formación de la estructura perovskita de  $\text{LaCoO}_3$  (patrón tomado de la literatura ICSD 08232), notando que el  $\text{LaCoO}_3$  mediante el método de combustión logra primeramente su formación de la estructura completa a una temperatura de calcinación de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h, mientras que, por el método de co-precipitación se logra obtener la estructura calcinando hasta  $650\text{ }^\circ\text{C}$  en 6 h, en ambos difractogramas se muestran los picos característicos del  $\text{LaCoO}_3$  confiriéndole su naturaleza cristalina con picos en  $2\theta = 23.2, 32.9, 33.2, 40.7, 41.3, 47.5, 53.2, 53.8, 58.9, 58.96$  y  $68.9^\circ$ , con planos cristalinos (101), (110), (012), (021), (003), (202), (211), (113), (122), (104) y (220), respectivamente, asociados a la fase cristalina romboédrica. Las intensidades de la difracción observadas en  $2\theta = 32.9$  y  $33.2^\circ$  muestran dos picos juntos que promueven que el catalizador presenta una orientación preferencial hacia los planos (110) y (012), siendo el método de co-precipitación por el cual se obtienen picos con una mayor definición y ligeramente una mayor intensidad, lo que le confiere un mayor tamaño de cristalito (ver tabla 5).

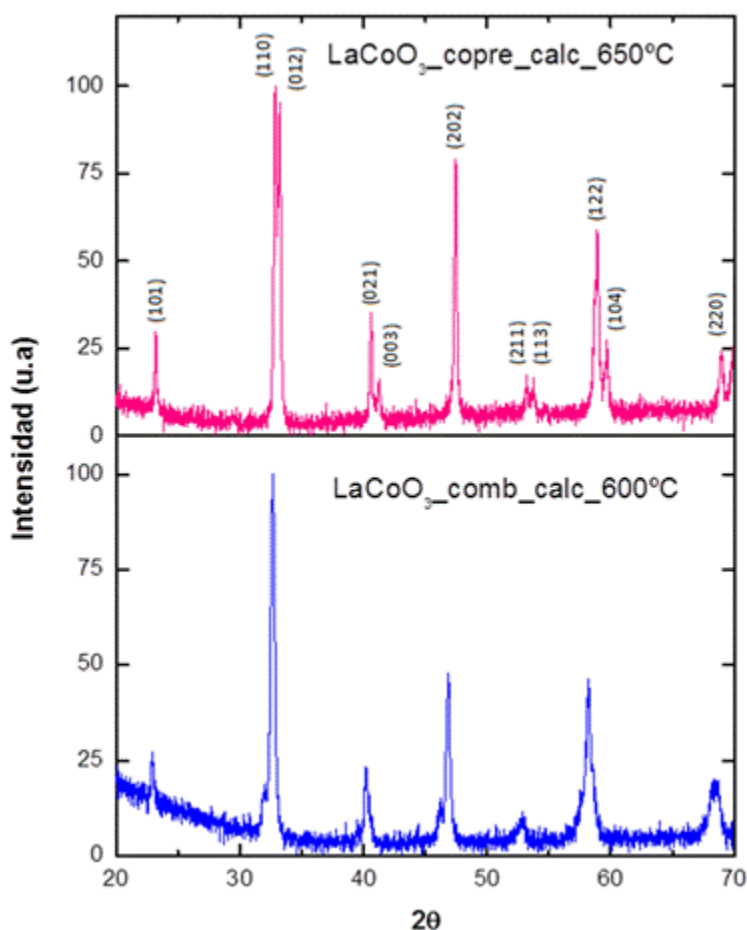
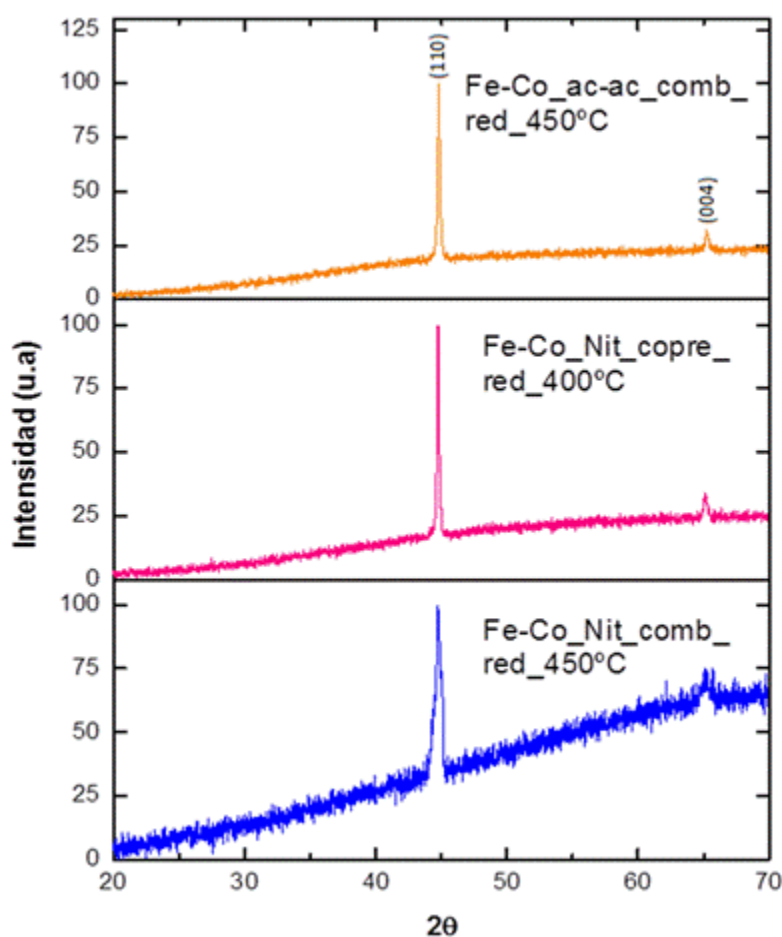


Figura 4.3 Difractogramas del catalizador  $\text{LaCoO}_3$ , mediante la síntesis de combustión y co-precipitación.

Se muestran en la Figura 4.4 los patrones de DRX obtenidos para el catalizador Fe-Co mediante las síntesis de combustión (con nitratos y acetilacetatos) y co-precipitación (con nitratos). Para los tres espectros se puede apreciar la formación de la estructura de la aleación Fe-Co (tarjeta JCPDS 00-044-1433), la cual se logró sometiendo al catalizador a una reducción usando una mezcla de gas  $N_2/H_2$  a una temperatura de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h. Se observan dos picos en  $2\theta = 44.8$  y  $65.9^\circ$ , correspondientes a los planos de difracción (110) y (004) asociados a la fase cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Se observa que el pico en  $2\theta = 44.8^\circ$  es de mucha mayor intensidad para los tres difractogramas, lo cual promueve que gran parte del catalizador presente una orientación preferencial en el plano (110), siendo el método de co-precipitación (con nitratos) el que muestra picos con una mayor intensidad y ligeramente más definidos, en comparación con los otros dos espectros y presentando picos ligeramente menos intensos y menormente definidos el método de combustión (con nitratos). En la tabla 5, se muestra que el tamaño de cristalito es mayor para el caso de co-precipitación (con nitratos) concordando con las características del patrón de DRX.



**Figura 4.4** Difractogramas del catalizador Fe-Co, mediante la síntesis de combustión (con nitratos y acetilacetatos) y co-precipitación (con nitratos).

La Figura 4.5 muestra los difractogramas obtenidos para el catalizador Ru-Ni, mediante la síntesis de combustión (con nitratos y acetilacetatos), en donde se aprecia que no se logra la formación de la aleación del catalizador Ru-Ni, este fue sometido a un tratamiento de reducción usando una mezcla de gas  $H_2/N_2$ , a diferentes temperaturas (400 y 450 °C) durante 5 y 4 horas respectivamente, para tratar de completar la formación del Ru-Ni, sin embargo, lo único que se logró es que parte del Ru se introdujera en la estructura cristalina del Ni, y el resto se mantuvo como Ru metálico (JCPDS 00-001-12533 y JCPDS 00-004-0850), se optó por no someter a otro tratamiento de reducción, ya que las diferencias entre ambos tratamientos fueron mínimas, y se creyó que no se producirían cambios apreciables en los mismos al someterlos a tratamientos muchos más largos, que estarían fuera del propósito del proyecto de disminuir el costo de los electrodos de las CCED. A pesar de no haber obtenido una aleación pura, el patrón de DRX muestra la cristalinidad del Ru-Ni presentando picos en  $2\theta = 44.4, 38.4, 42.2, 51.7$  y  $58.7^\circ$ , con planos cristalográficos en (111), (100), (002), (004) y (110), respectivamente. Observando que el pico en  $2\theta = 44.4^\circ$  tiene una mayor intensidad, lo cual sugiere que el catalizador presenta la fase Ni en (111) y siendo Ru-Ni con nitratos la que presenta picos mayormente definidos y ligeramente más intensos.

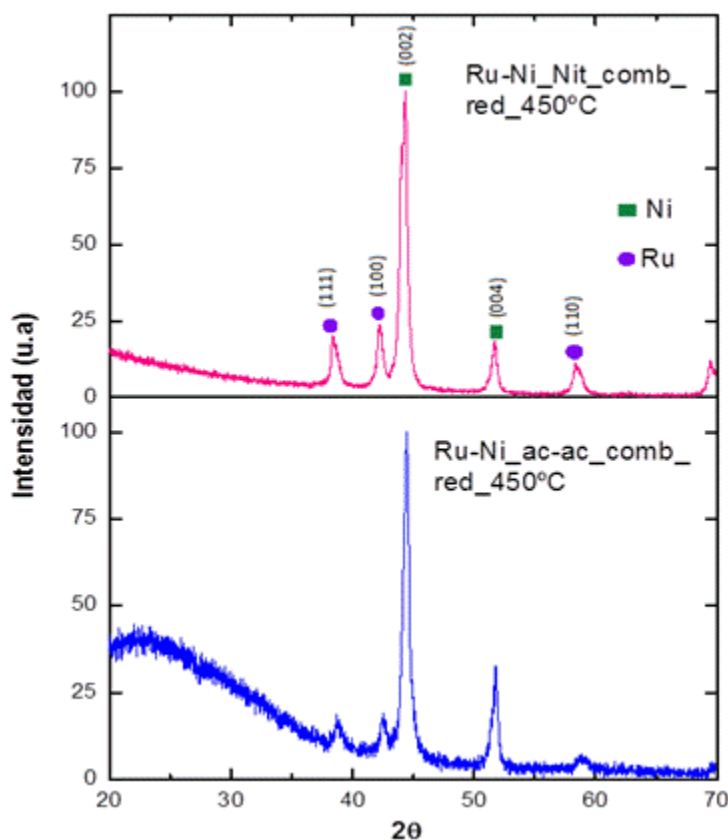


Figura 4.5 Difractogramas del catalizador Ru-Ni, mediante la síntesis de combustión (con nitratos y acetilacetatos).

En la Tabla 5, se pueden apreciar los diferentes catalizadores obtenidos con los diferentes métodos de síntesis empleados, en donde se muestra el tamaño promedio del cristalito, calculado a partir de los patrones de DRX aplicando la ecuación de Scherrer (mencionada en la sección 3.3). En base a los datos arrojados se puede deducir que el método de síntesis tiene una repercusión grande en el tamaño de cristalito, así mismo, se comprueba que la temperatura de calcinación o reducción tiene una influencia menor. En la Tabla 5, se observa que el mayor tamaño de cristalito lo tiene el catalizador Fe-Co (con nitratos) por coprecipitación, mientras que, el menor tamaño de cristalito lo tiene el catalizador de LaFeO<sub>3</sub> por combustión, cuando se tiene un menor tamaño de cristal hay un mejor acomodamiento de átomos [38]. El emplear dos métodos de síntesis diferentes permite ver este tipo de diferencias asociadas al método de síntesis.

**Tabla 5.** Tamaño promedio del cristalito de los catalizadores sintetizados por combustión y co-precipitación.

| Síntesis        | Material de síntesis         | Temp. de calcinación o reducción | Tamaño de cristal (nm) |
|-----------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| Coprecipitación | LaCoO <sub>3</sub>           | 650 °C por 6 h                   | 29.75                  |
|                 | LaMnO <sub>3</sub>           | 650 °C por 6 h                   | 23.14                  |
|                 | LaFeO <sub>3</sub>           | 500 °C por 6 h                   | 39.63                  |
|                 | Fe-Co (Nitratos)             | 400 °C durante 1.5 h             | 51.74                  |
| Combustión      | LaCoO <sub>3</sub>           | 600 °C por 6 h                   | 23.22                  |
|                 | LaMnO <sub>3</sub>           | 600 °C por 6 h                   | 32.91                  |
|                 | LaFeO <sub>3</sub>           | 500 °C por 6 h                   | 14.94                  |
|                 | Fe-Co (Nitratos)             | 450 °C durante 4 h               | 47.73                  |
|                 | Fe-Co (con acetilacetonatos) | 450 °C durante 4 h               | 15.14                  |
|                 | Ru-Ni (con nitratos)         | 450 °C durante 4 h               | -                      |
|                 | Ru-Ni (con acetilacetonatos) | 450 °C durante 4 h               | -                      |

## 4.2 MEB

En la Figura 4.6a y b se puede ver claramente que el catalizador  $\text{LaFeO}_3$  por combustión y co-precipitación muestran morfologías distintas. Las micrografías se encuentran a diferentes magnificaciones 200 y 1800 aumentos, respectivamente, en donde se puede apreciar que el polvo de  $\text{LaFeO}_3$  por combustión comprende principalmente estructuras de aglomerados de diversos tamaños, de formas irregulares y con una gran cantidad de poros relativamente grandes (Figura 4.6a). Por el contrario,  $\text{LaFeO}_3$  por co-precipitación contiene estructuras de prismas irregulares de tamaños variados y grandes agregados de partículas de borde redondeado con diferentes morfologías, tamaños y porosidad menos apreciable que en el material obtenido por combustión (Figura 4.6 b). En ambos casos se observan límites de fusión en superficies de partículas grandes, lo que significa crecimiento de grano después de alta temperatura calcinación. Entre los dos catalizadores de  $\text{LaFeO}_3$ , tiene el tamaño estructural más pequeño, la porosidad más alta y relativamente área de superficie alta, es el sintetizado vía combustión.

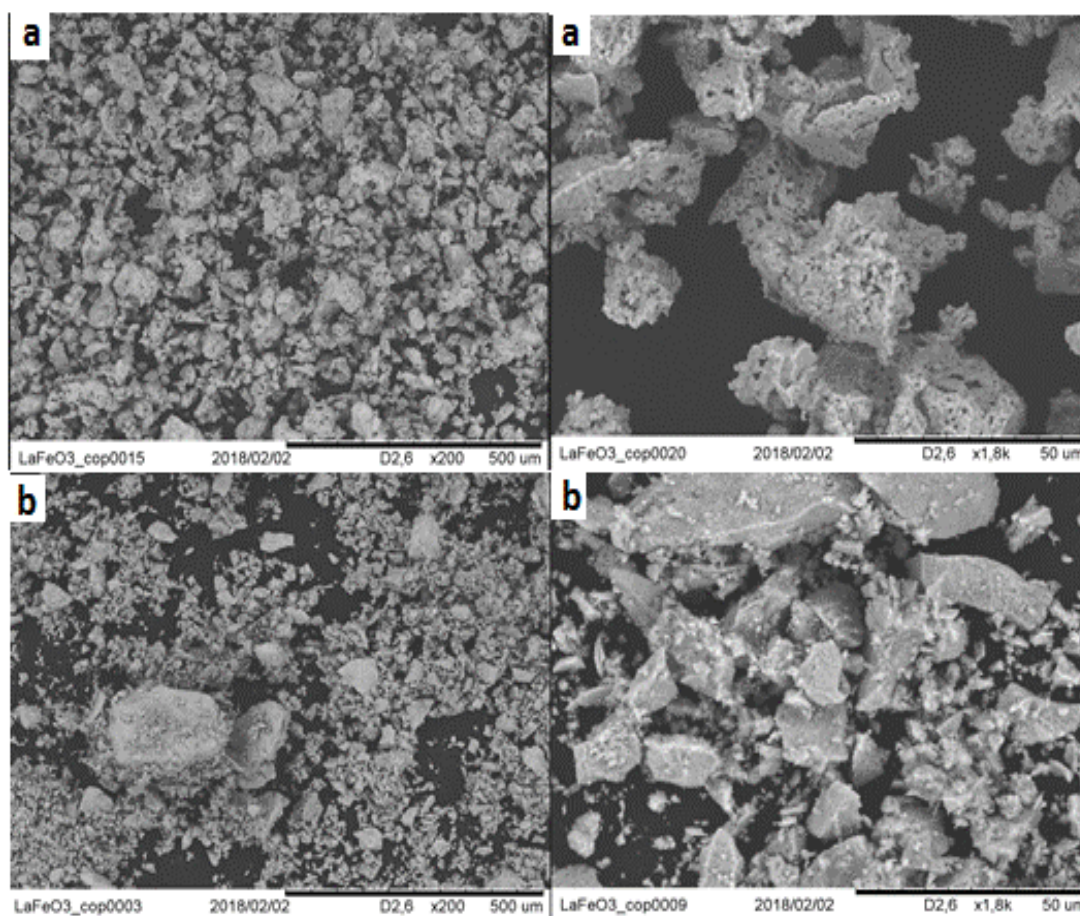


Figura 4.6 Micrografías del catalizador  $\text{LaFeO}_3$  por (a) combustión y (b) co-precipitación, calcinados a 500 °C/6 h en aire (ambos a 200 y 1800 aumentos).

Las micrografías para el catalizador  $\text{LaMnO}_3$  por combustión a 200 y 1800 aumentos y co-precipitación a 200 y 1500 aumentos se observan en la Figura 4.7a y b, respectivamente. Se aprecia que para ambos casos su morfología es parecida, en donde se nota que los polvos se caracterizan por formar granos cuasi-esféricos de tamaños variados, en los cuáles hay muchas partículas de aglomerados que se han presinterizado, de tamaños menores y con formas irregulares. En el catalizador de  $\text{LaMnO}_3$  por combustión (Figura 4.7a) se distingue la porosidad elevada sobre la superficie del material, que a diferencia del de co-precipitación (Figura 4.7b) no se observa de forma sencilla, siendo el catalizador sintetizado vía co-precipitación el que tiene el tamaño estructural y área de superficie más alto y de menor porosidad.

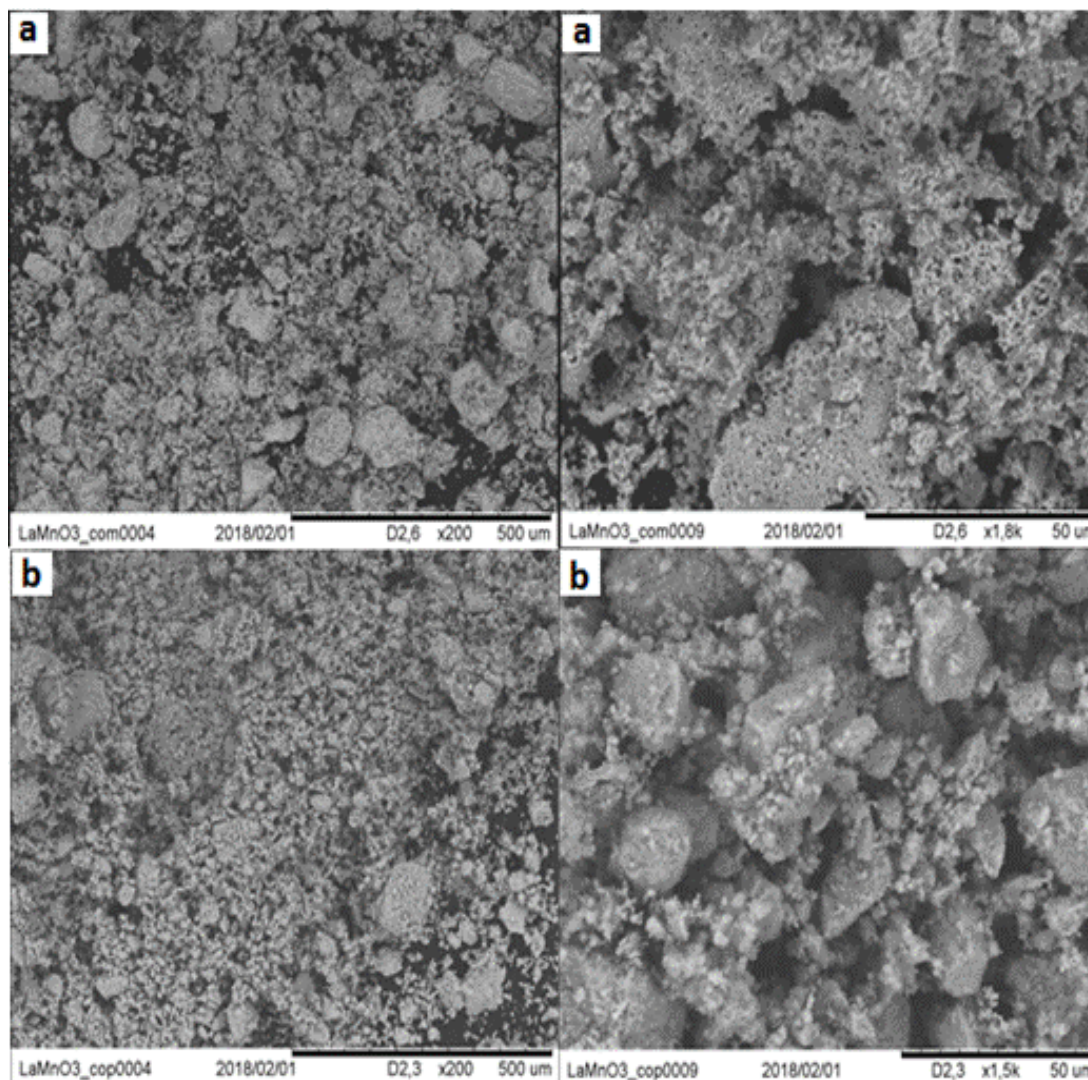


Figura 4.7 Micrografías del catalizador  $\text{LaMnO}_3$  por (a) combustión (a 200 y 1800 aumentos) y (b) co-precipitación (a 200 y 1500 aumentos), calcinados a 600 y 650 °C/6 h en aire, respectivamente.

La Figura 4.8a y b muestra claramente que el catalizador  $\text{LaCoO}_3$  por combustión a 200 y 1500 aumentos y co-precipitación a 200 y 800 aumentos muestran morfologías distintas. Para el catalizador por vía combustión se observa que el polvo se caracteriza por aglomerados de partículas de prismas irregulares de varios tamaños sobre los cuales se forman presinterizaciones de tamaños menores, con una gran porosidad (Figura 4.8a). Por el contrario,  $\text{LaCoO}_3$  por co-precipitación contiene estructuras cuasi-esféricas de tamaños sumamente variados, con bordes redondeados y un poco esponjosos, sobre los cuáles se observan grandes agregados de partículas. El catalizador tiene el tamaño estructural más pequeño, la porosidad más alta y relativamente área de superficie baja, es el sintetizado vía co-precipitación.

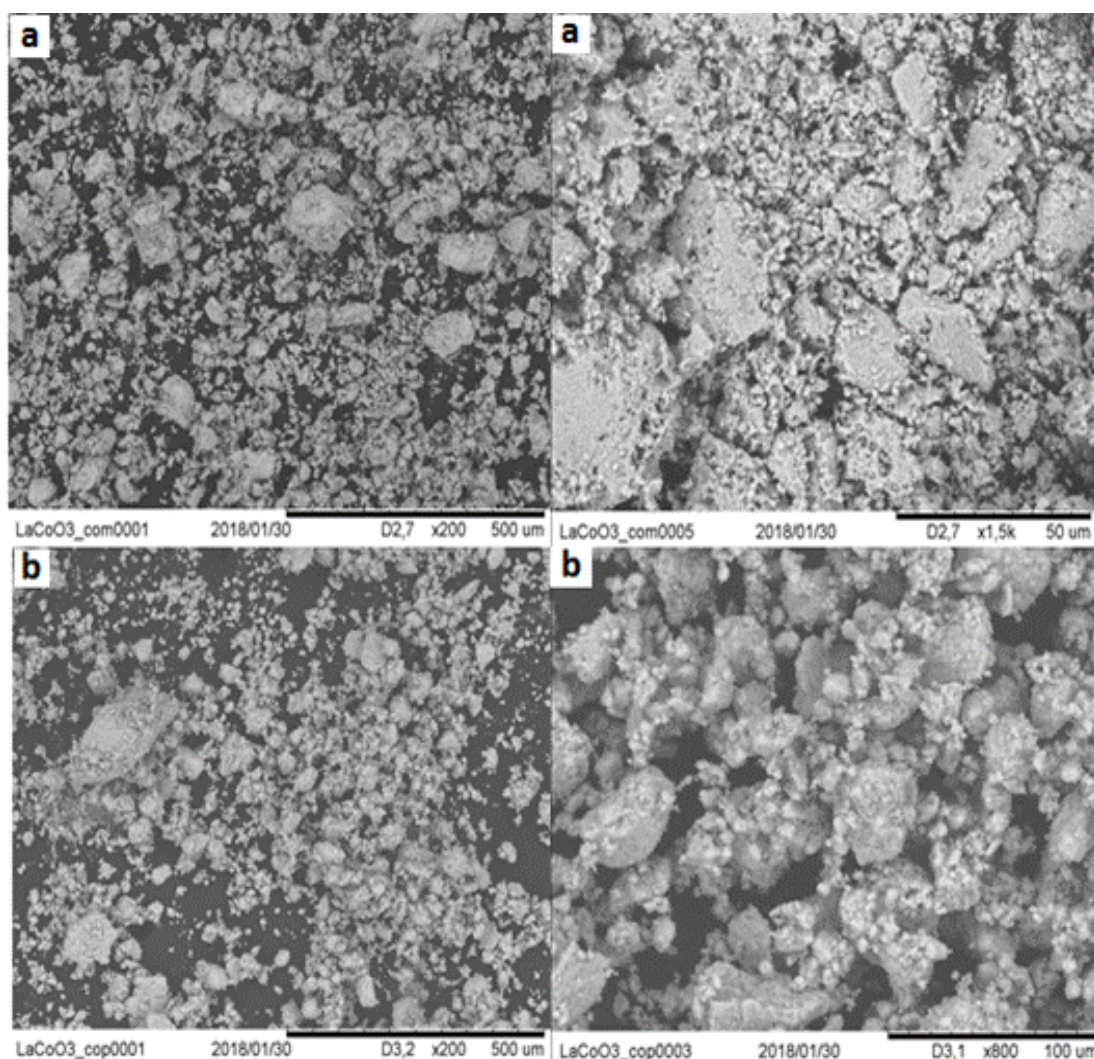


Figura 4.8 Micrografías del catalizador  $\text{LaCoO}_3$  por (a) combustión (a 200 y 1500 aumentos) y (b) co-precipitación (a 200 y 800 aumentos), calcinados a 600 y 650 °C/6 h en aire, respectivamente.

Las micrografías de la Figura 4.9a y b pertenecen al catalizador de Fe-Co por combustión con acetilacetonatos a 300 y 1500 aumentos y con nitratos a 150 y 2000 aumentos, en donde se aprecia que los dos muestran morfologías completamente diferentes. Para el catalizador sintetizado con nitratos, se observa que el polvo se caracteriza por aglomerados de partículas en forma de prismas irregulares de diversos tamaños, con una cantidad de poros dentro de las mismas partículas (Figura 4.9a). Por el contrario, el Fe-Co sintetizado con acetilacetonatos que muestra aglomerados de partículas que en su mayoría tienen forma de hojuelas delgadas y más pequeños que los de la muestra sintetizada con nitratos (Figura 4.9 b). En ambos materiales se observa que se tiene una porosidad elevada, pero el catalizador que tiene el tamaño estructural más pequeño y relativamente área de superficie alta, es el sintetizado con acetilacetonatos.

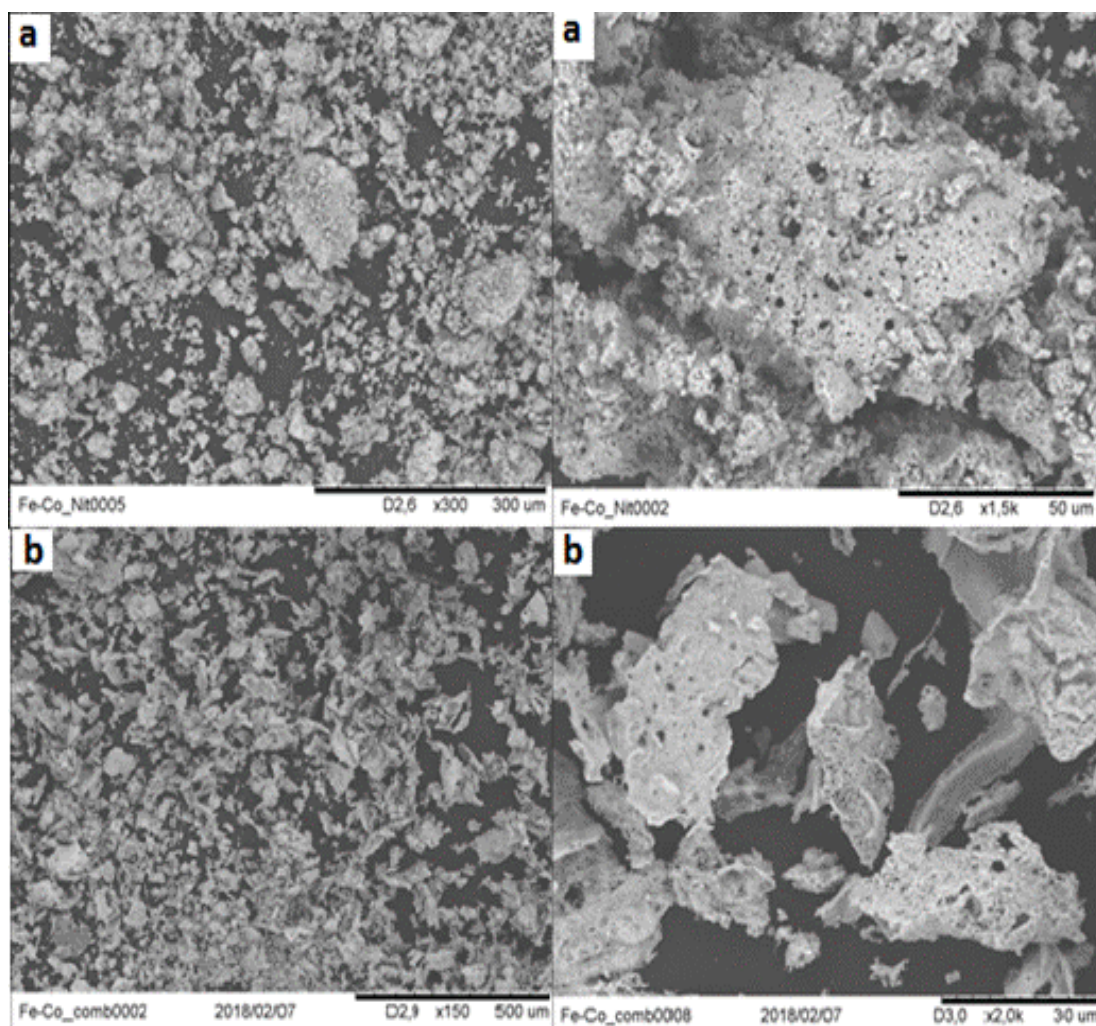
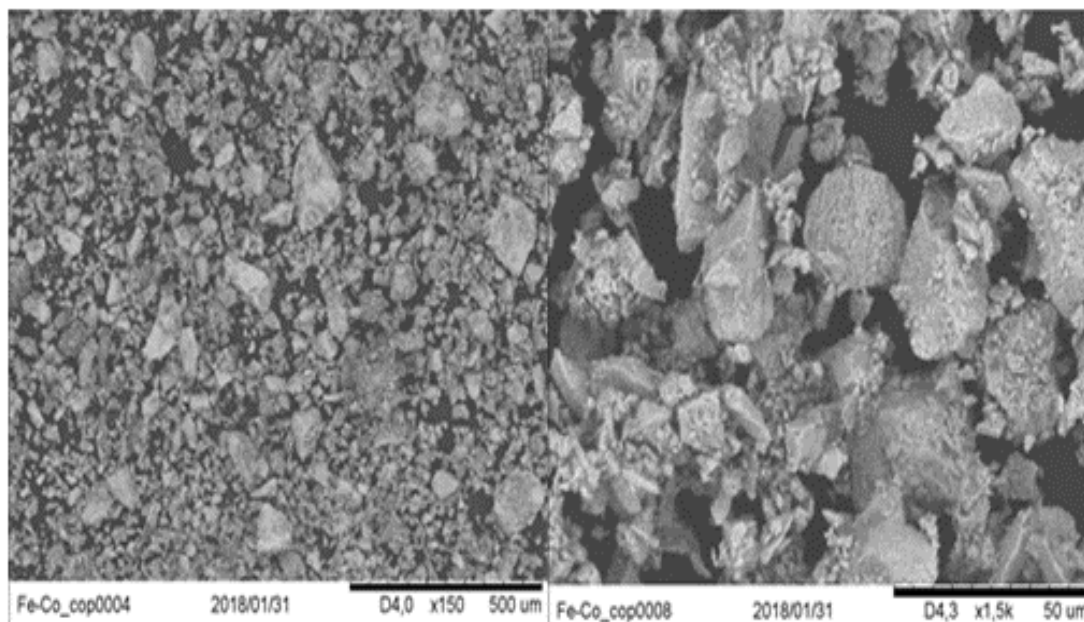


Figura 4.9 Micrografías del catalizador Fe-Co por combustión, (a) con nitratos (a 300 y 1500 aumentos) y (b) con acetilacetonatos (a 150 y 2000 aumentos), reducidos a 450 °C/4 h en N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>.

En la Figura 4.10 se exhiben las micrográficas del catalizador Fe-Co (con nitratos) por co-precipitación, realizadas a 150 y 1500 aumentos, en donde se observa que el polvo se caracteriza por aglomerados con diversas formas de prismas irregulares de diversos tamaños. Que en comparación con la Figura 4.10 la morfología es completamente diferente.



**Figura 4.10** Micrográficas del catalizador Fe-Co por co-precipitación (con nitratos a 150 y 1500 aumentos), reducido a 450 °C/4 h en N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>.

La Figura 4.11a y b muestra claramente que los catalizadores Ru-Ni por combustión con acetilacetonatos y nitratos a 200 y 1800 aumentos, muestran morfologías completamente similares, en donde se observa que el polvo se caracteriza por aglomerados de partículas en forma de hojuelas en su mayoría de tamaños pequeños y delgadas, además, se puede ver que se encuentran sobrepuestas entre ellas. Entre estos dos catalizadores, la estructura del Ru-Ni sintetizado con acetilacetonatos (Figura 4.11a) exhibió ligeramente un mayor tamaño de aglomerados.

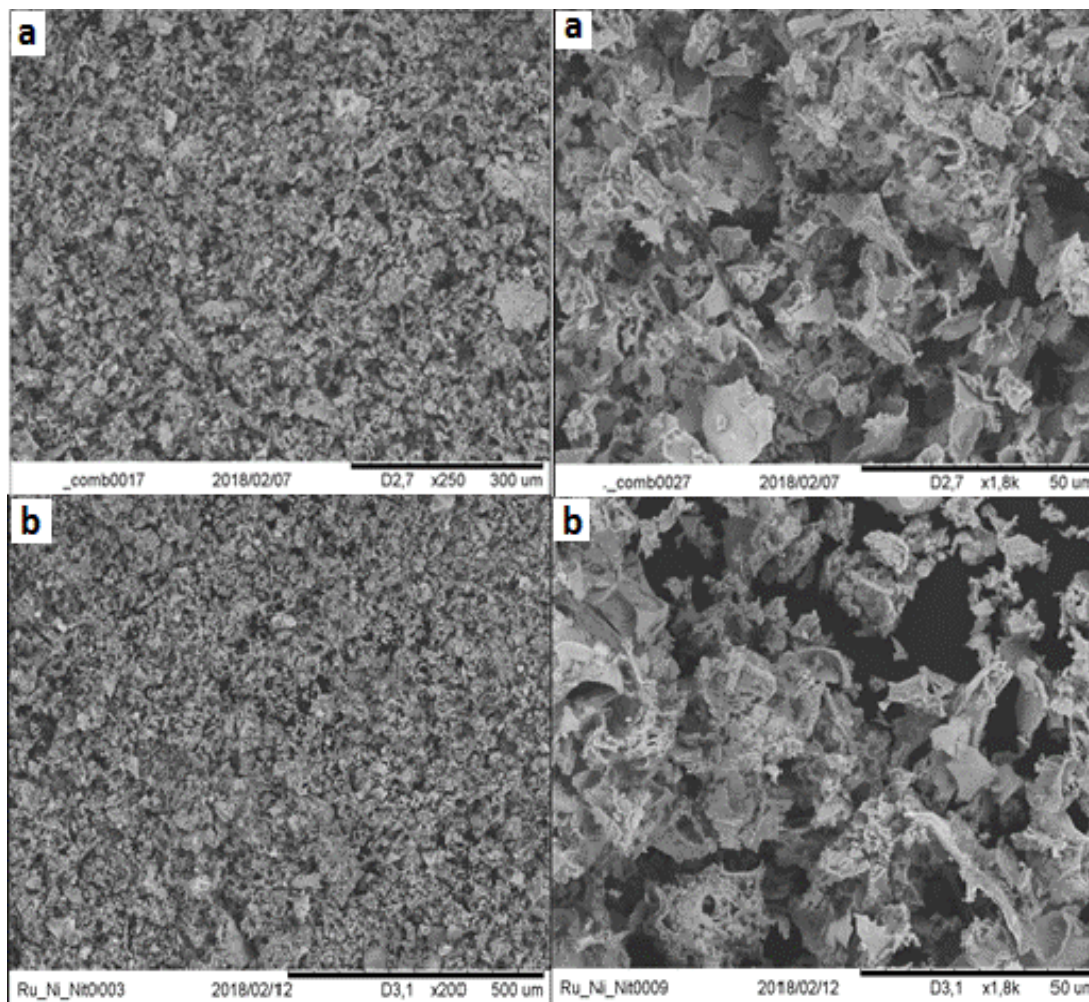


Figura 4.11 Micrografías del catalizador Ru-Ni por combustión, (a) con acetilacetonatos (a 250 y 1800 aumentos) y (b) con nitratos (a 200 y 1800 aumentos), reducidos a 450 °C/4 h en N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>.

### 4.3 MET

Se eligieron los catalizadores de LaMnO<sub>3</sub> (por combustión y co-precipitación), Fe-Co con nitratos (por combustión y co-precipitación) y Ru-Ni por combustión (con acetilacetonatos) para estudiar la dispersión mediante MET. La Figura 4.12 (a y b) muestra las imágenes obtenidas mediante MET a diferentes magnificaciones para el catalizador LaMnO<sub>3</sub> por combustión y co-precipitación, respectivamente. Se observa que las partículas tienen formas poliédricas con los bordes redondeados, además de tener aglomerados presinterizados que ya se habían observado mediante las micrografías por MEB. El diámetro de las partículas no se determinó ya que fue difícil debido a los presinterizados que se tienen, pero puede deducirse que los tamaños de ellos son sumamente variados. Se puede

ver también que las partículas no se encuentran distribuidas uniformemente. Mientras que, en la Figura 4.13 (a y b) se aprecian las imágenes para el catalizador Fe-Co (con nitratos) por combustión y co-precipitación respectivamente, en donde se ven muchos agregados en las partículas de diversos tamaños que se encuentran sumamente aglomerados y que además no se encuentran uniformemente dispersados. Por otro lado, en la Figura 4.14 se encuentran las imágenes obtenidas para el catalizador Ru-Ni sintetizado por combustión con acetilacetonatos, en donde se aprecia que las hojuelas que se observaron por MEB, forman cadenas largas entrecruzadas, que al igual que las anteriores imágenes de TEM, muestran diversos tamaños de partículas que no es tan fácil medir para la determinación del diámetro de las partículas.

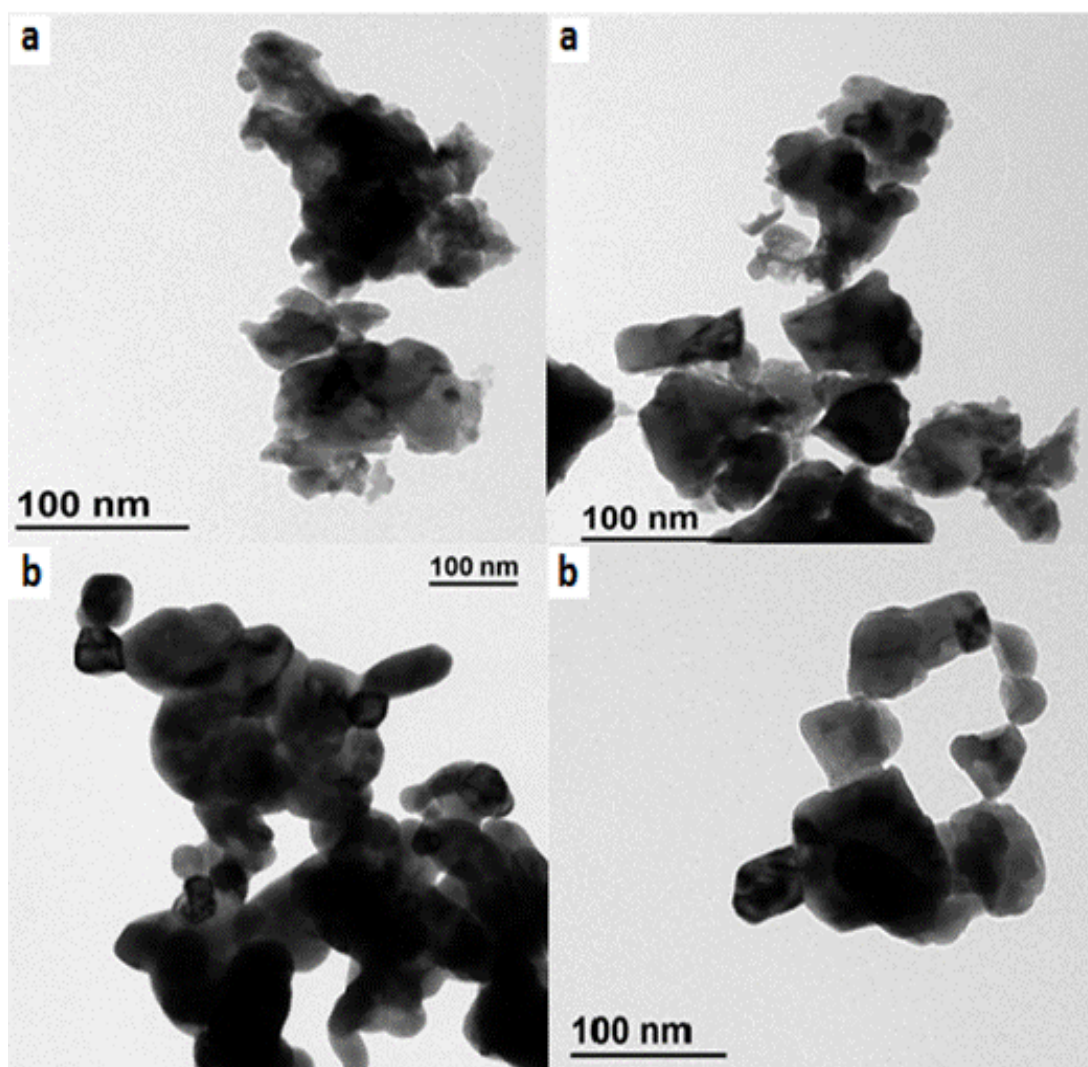


Figura 4.12 Micrografías del catalizador  $\text{LaMnO}_3$  por: (a) combustión y (b) co-precipitación, calcinados a 600 y 650 °C/6 h en aire, respectivamente.

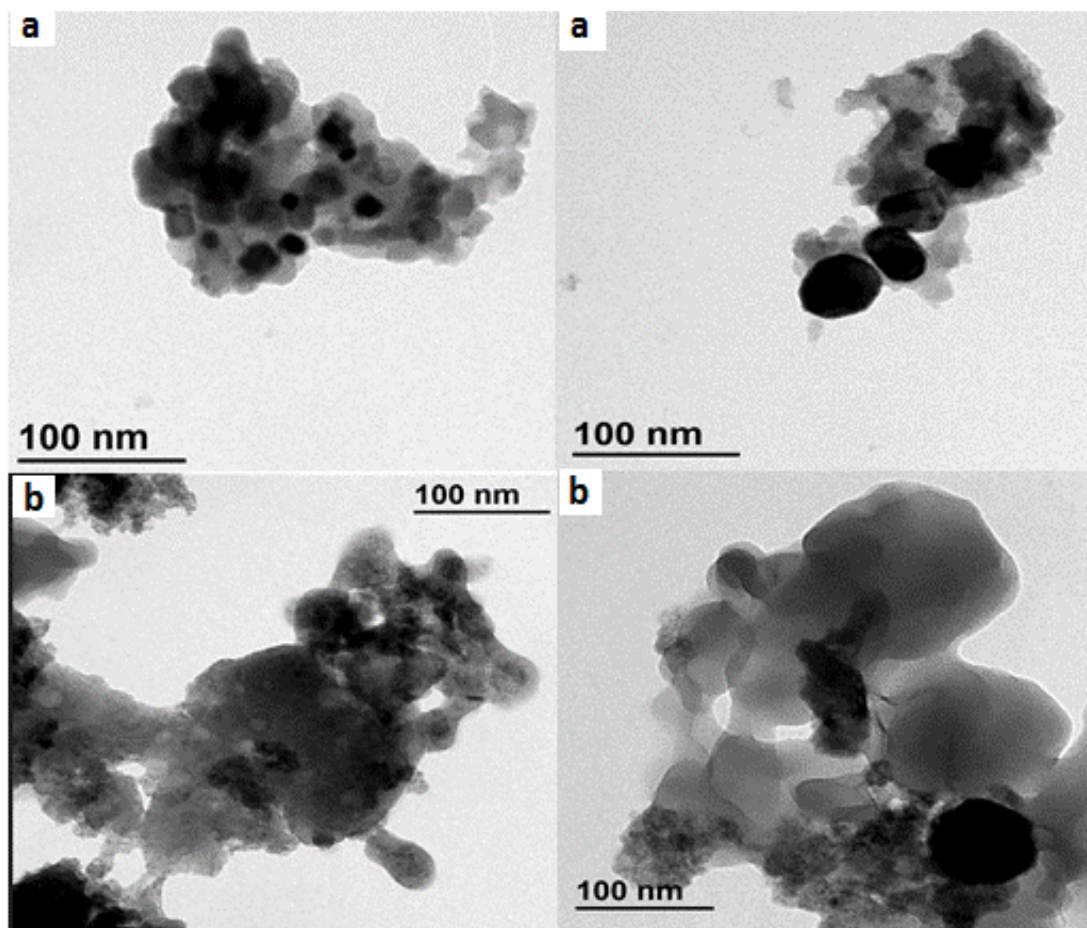


Figura 4.13 Micrografías del catalizador Fe-Co (con nitratos) por: (a) combustión y (b) co-precipitación, reducidos a 450 °C/4 h en N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>.

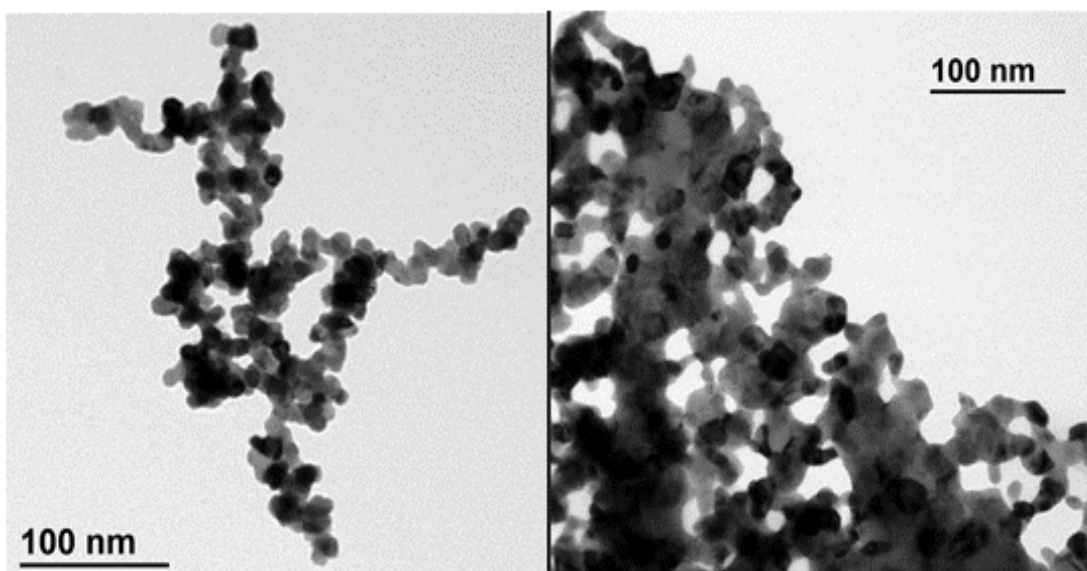
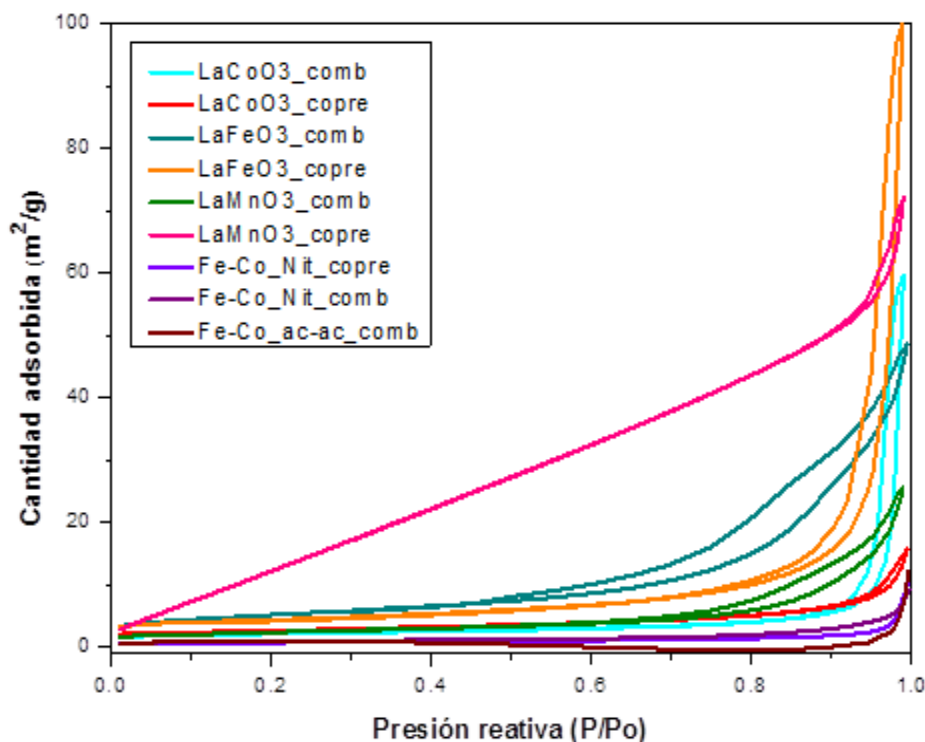


Figura 4.14 Micrografías del catalizador Ru-Ni por combustión (con acetilacetonatos), reducido a 450 °C/4 h en N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>.

#### 4.4 Área BET

En la figura 4.15 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores sintetizados por combustión y coprecipitación. En términos generales, las curvas de adsorción presentan un régimen de adsorción relativamente paralelo al eje x (a excepción del  $\text{LaMnO}_3$  por coprecipitación que se encuentra más alejado), seguido por un incremento agudo de la adsorción a presiones relativas cercanas a 0.9. Las isothermas de adsorción no obedecen estrictamente al comportamiento ideal de alguno de los tipos generales de isothermas de adsorción de la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), sin embargo, la amplia región con régimen de adsorción cercanamente paralelo al eje x, podría asociarse a la adsorción sobre superficies no porosas mientras que el incremento agudo de la adsorción a presiones relativas por encima de 0.9, se atribuye a la adsorción en mesoporos del material, este último aspecto en acuerdo con el ciclo de histéresis en la curva de adsorción-desorción (Figura 4.16) y la evidente presencia de mesoporos. Por su parte, los ciclos de histéresis (Figura 4.16) presentan una forma que obedece al tipo A de la clasificación IUPAC y que ha sido asociado a la condensación capilar en mesoporos abiertos por ambos extremos, poros cuya morfología puede ser cilíndrica, semiesférica o de tipo botella con cuello estrecho [45].



**Figura 4.15** Isothermas de adsorción-desorción para los diferentes catalizadores sintetizados por combustión y co-precipitación.

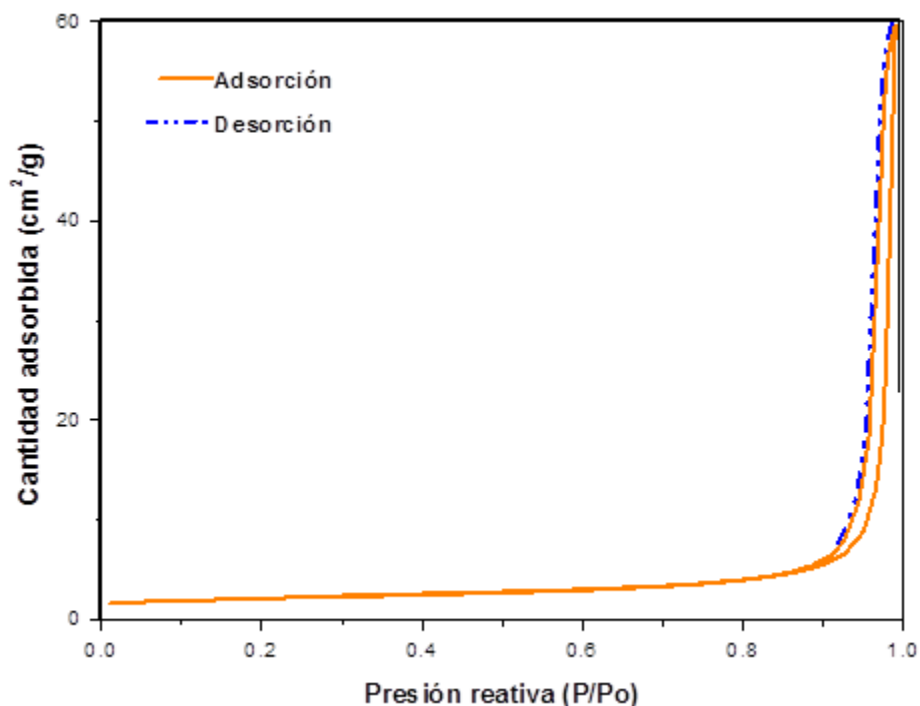


Figura 4.16 Comportamiento general de las isothermas de adsorción-desorción para los diferentes catalizadores sintetizados por combustión y co-precipitación.

La Tabla 6 resume los datos obtenidos por medio de fisisorción de nitrógeno, en donde se aprecia el tamaño de poro, volumen de poro y la superficie específica para cada uno de los catalizadores sintetizados por combustión y co-precipitación. En la tabla se observa que los catalizadores son materiales en su mayoría mesoporos, siendo el único catalizador macroporoso el Fe-Co (con acetilacetatos) por combustión y resaltando que el catalizador con mayor área específica es el catalizador  $\text{LaMnO}_3$  por co-precipitación, lo que le confiere una mayor interacción, mientras que el catalizador con menor superficie específica fue el Fe-Co (con nitratos) por coprecipitación. Se observa también que el catalizador con el menor volumen de poro fue el Fe-Co (con nitratos) por co-precipitación, siendo el de mayor volumen de poro el  $\text{LaMnO}_3$  por coprecipitación.

**Tabla 6.** Superficie específica, tamaño de poro y volumen de poro de los catalizadores sintetizados por combustión y co-precipitación.

| muestra                                     | superficie específica (m <sup>2</sup> /g) | tamaño de poro (Å) | volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g) |
|---|---|--------------------|--------------------------------------|
| LaFeO <sub>3</sub> por combustión           | 18.3021                                   | 117.489            | 0.075827                             |
| LaFeO <sub>3</sub> por coprecipitación      | 15.2115                                   | 331.68             | 0.15805                              |
| LaCoO <sub>3</sub> por combustión           | 7.4526                                    | 479.272            | 0.092275                             |
| LaCoO <sub>3</sub> por coprecipitación      | 8.6401                                    | 158.891            | 0.022774                             |
| LaMnO <sub>3</sub> por combustión           | 8.3647                                    | 167.826            | 0.039841                             |
| LaMnO <sub>3</sub> por coprecipitación      | 74.1206                                   | 68.202             | 0.115832                             |
| Fe-Co (con nitratos) por coprecipitación    | 2.4611                                    | 337.071            | 0.015767                             |
| Fe-Co (con nitratos) por combustión         | 3.0806                                    | 155.463            | 0.014216                             |
| Fe-Co (con acetilacetonatos) por combustión | 4.0392                                    | 570.704            | 0.01868                              |

#### 4.6 ATG/ATD

La Figura 4.17 (a y b) muestra las curvas ATG y ATD para el catalizador LaFeO<sub>3</sub> por combustión y co-precipitación calcinados a 500 °C, respectivamente. Las curvas de ATG revelan una primera región de pérdida de masa, seguidas de varias regiones de pérdida, por lo que, las muestras llegan a perder tan solo un total de 5% de masa a lo largo de todo el tratamiento, esto puede ser atribuido probablemente a la eliminación de trazas de orgánicos aún presentes en el material por la baja temperatura de calcinación empleada (y advertidos también en los rayos X por la amplia señal de fondo que se presentan). Por otro lado, el análisis de ATD muestra cambios poco significativos para la Figura 4.17a, mientras que, en la Figura 4.17b, se puede observar que entre 550 y 650 °C se forma un ligero pico endotérmico. Entonces, puede decirse que este catalizador puede someterse a altas temperaturas de calentamiento sin tener cambios que afecten a su estructura.

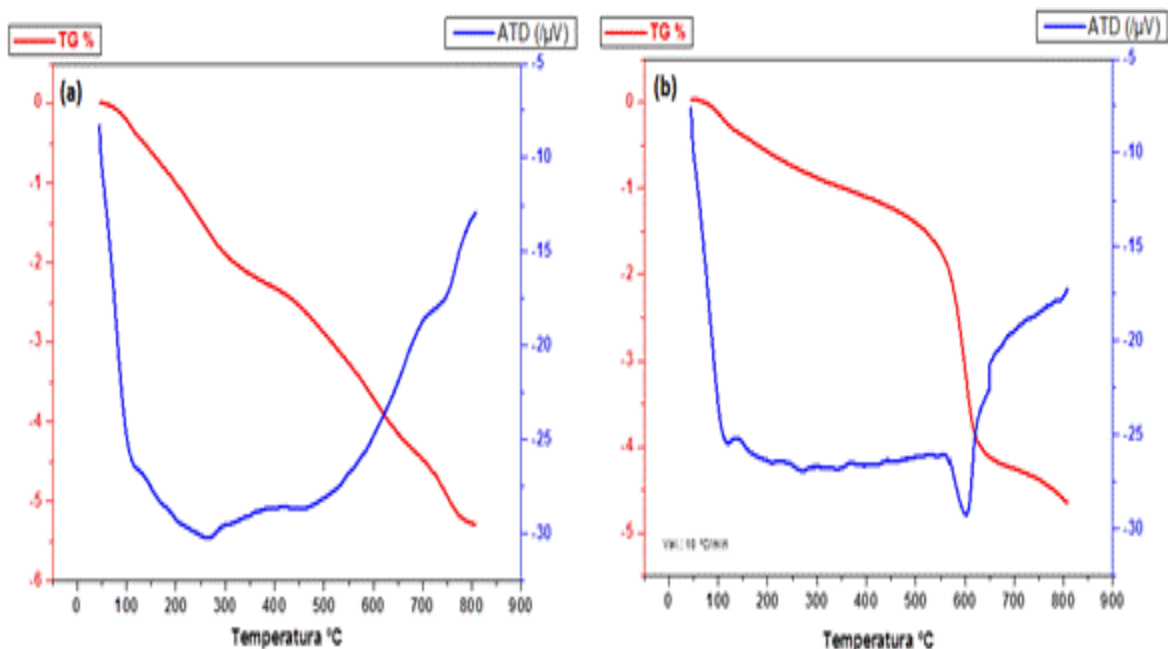
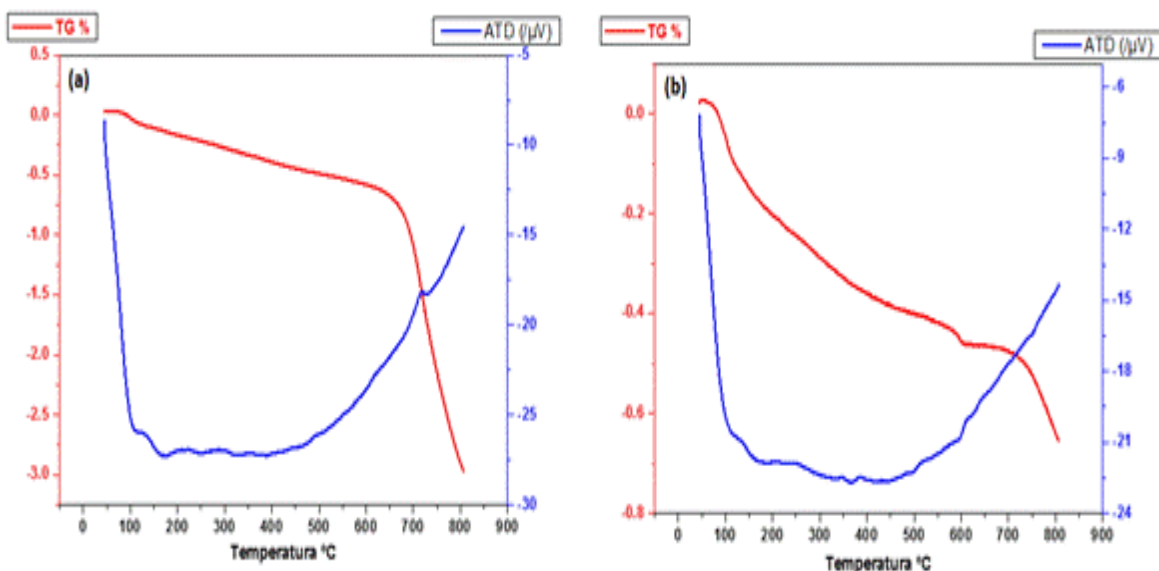


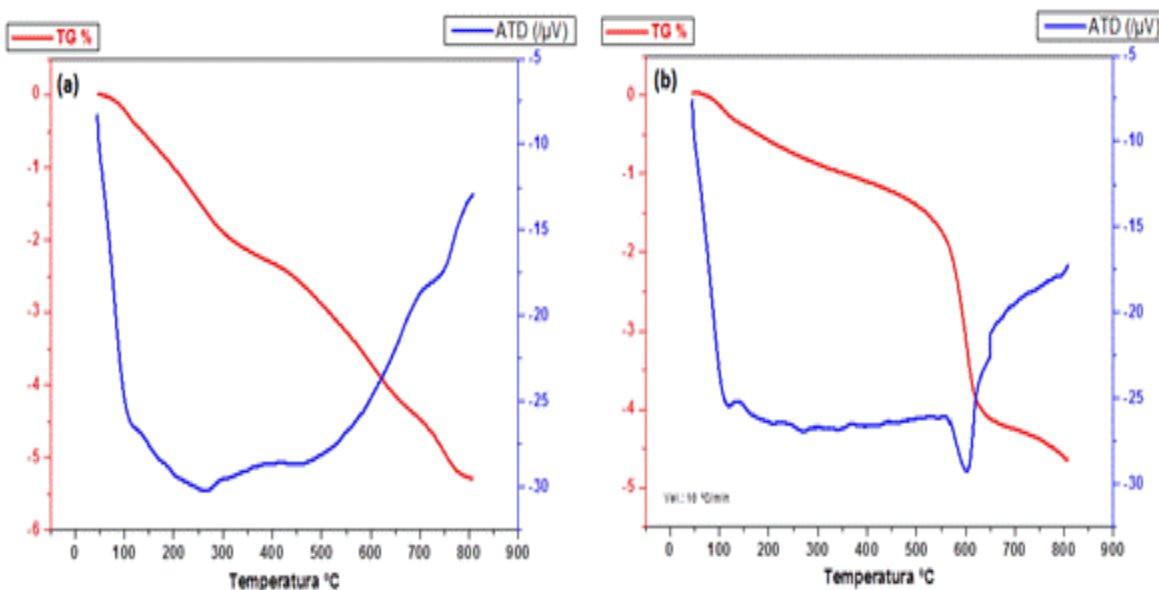
Figura 4.17 Análisis ATD-ATG para el catalizador  $\text{LaFeO}_3$  por: (a) combustión y (b) co-precipitación, calcinados a  $500^\circ\text{C}$ .

Los análisis correspondientes de ATG y DTA para el catalizador de  $\text{LaMnO}_3$  (por combustión y co-precipitación) calcinados a  $600$  y  $650^\circ\text{C}$  respectivamente, se muestran en la figura 4.18a y b. Mediante ATG se observa en la figura 4.18a que a una temperatura de  $650$ - $700^\circ\text{C}$  hay una pérdida de masa poco considerable, pues durante todo el tratamiento hay una pérdida de masa de  $3\%$ , mientras que, el análisis de ATD no muestra cambios significativos que se pudieran resaltar. Por otro lado, la figura 4.18b en ATG, se observa que a una temperatura de  $50$ - $100^\circ\text{C}$  y entre  $650$  y  $700^\circ\text{C}$  existe una pérdida de masa insignificante, pues durante todo el tratamiento la muestra solo pierde  $0.7\%$  de masa, mientras que, en el ATD no se ven cambios relevantes para la muestra. Se dice entonces, que no cambia su estructura de este catalizador cuando es sometido a altas temperaturas.



**Figura 4.18** Análisis ATD-ATG para el catalizador  $\text{LaMnO}_3$  (a) por combustión y (b) por co-precipitación, calcinados a 600 y 650 °C, respectivamente.

En la figura 4.19a y b, se exhiben los gráficos de ATG y ATD para el catalizador  $\text{LaCoO}_3$  por combustión y coprecipitación calcinada a 600 y 650 °C, respectivamente. Se puede ver que para ambas muestras hay una pérdida de masa de 0.7%, mientras que, en el análisis ATD no se aprecian cambios relevantes sobre la muestra, por lo que al aplicarle altas temperaturas no se modifica su estructura.



**Figura 4.19** Análisis ATD-ATG para el catalizador  $\text{LaCoO}_3$  por: (a) combustión y (b) co-precipitación, calcinados a 600 y 650 °C, respectivamente.

Para el catalizador Fe-Co por combustión (con nitratos y acetilacetatos) y co-precipitación (con nitratos), tratado a 450 y 400 °C respectivamente en N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, se muestran los gráficos de ATG y ATD en la figura 4.20a, b y c. Para los tres casos, se puede ver por ATG que hay un aumento de masa que está alrededor del 20-25%, el cual se atribuye a la oxidación del material, esto se debe a que el tratamiento fue en atmósfera de aire. Para el análisis ATD, se nota que todas las muestras poseen un pico exotérmico alrededor de 400-500 °C, por lo que se deduce que este catalizador al ser sometido a altas temperaturas de calentamiento en atmósfera oxidante su estructura se modifica de manera significativa (forma un óxido).

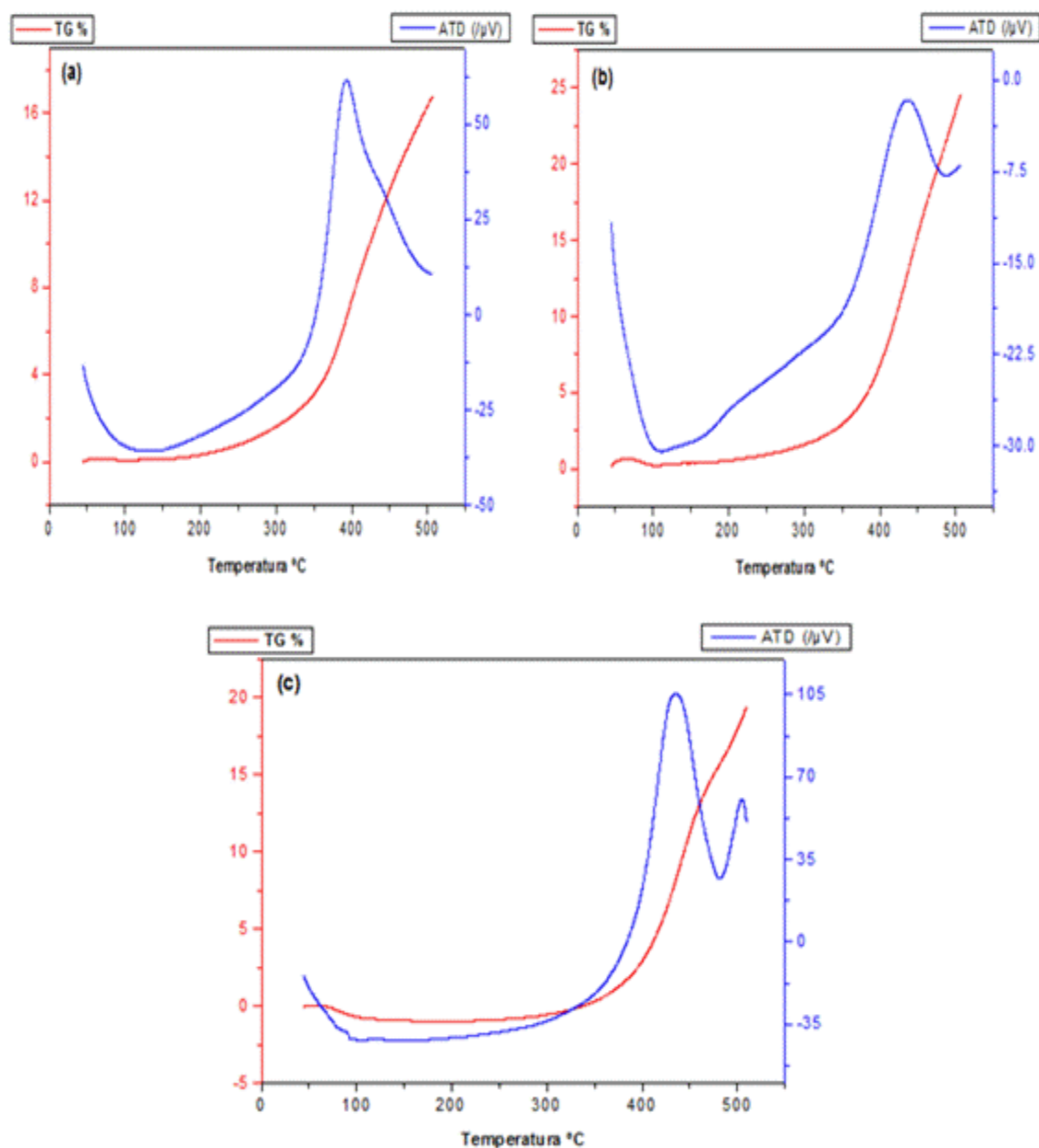


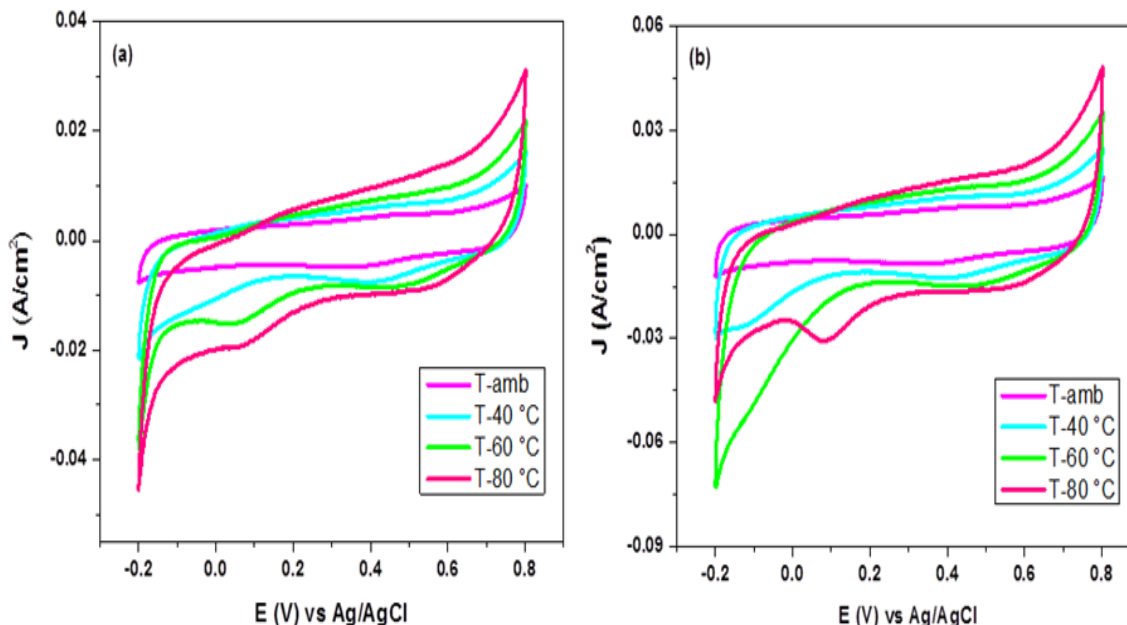
Figura 4.20 Análisis ATD-ATG para el catalizador Fe-Co por combustión con: (a) nitratos, (b) acetilacetatos y (c) nitratos por co-precipitación, tratado a 450 y 400 °C en N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, respectivamente.

## 4.8 Voltamperometría cíclica (VC)

### 4.8.1 Respuesta electroquímica

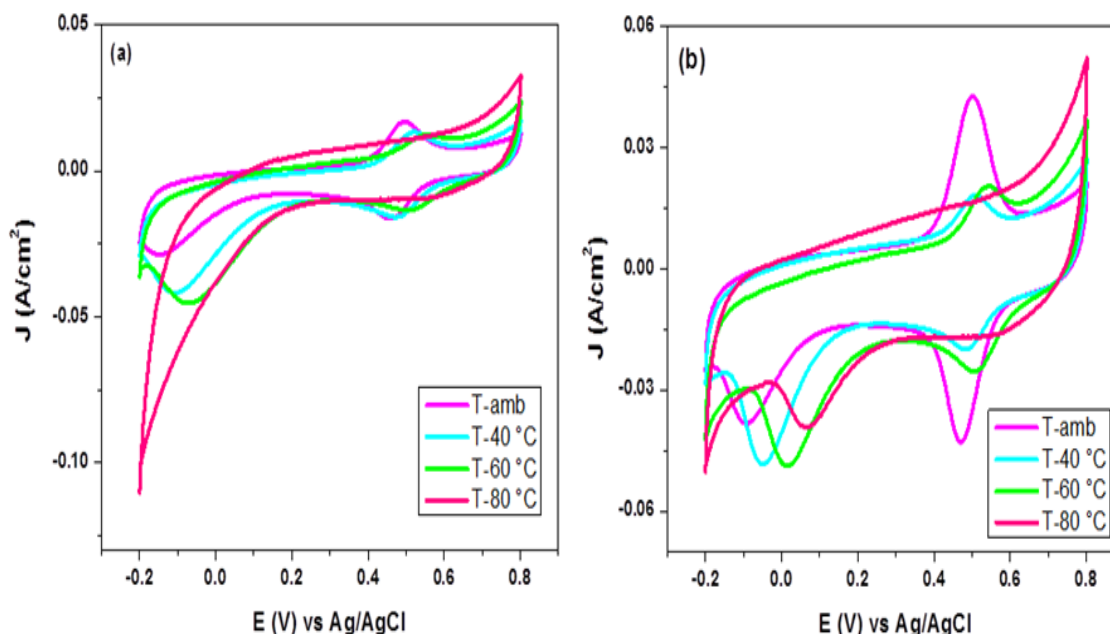
Para el análisis de todas las VC, las corrientes fueron normalizadas con el área geométrica del electrodo de trabajo y fueron evaluadas variando la temperatura (ambiente, 40, 60 y 80 °C).

En la Figura 4.21a y b, se muestran series de VC para el catalizador de  $\text{LaFeO}_3$  por combustión y co-precipitación, las VC se realizaron variando la temperatura y haciendo pasar gas Ar durante 20 min en la disolución. Se observan los picos de oxidación y reducción del  $\text{LaFeO}_3$ , adsorción/desorción y la reacción de evolución de hidrógeno (HER), en los intervalos de potencial de -0.2 a 0.8 V. En la Figura 4.21a, se aprecian las respuestas electroquímicas para el  $\text{LaFeO}_3$  por combustión, observando una oxidación del  $\text{LaFeO}_3$  a potenciales entre 0.6 a 0.8 V, mientras que, en el sentido catódico, se muestra la reducción del  $\text{LaFeO}_3$  con un pico que alcanza a mejorar a 60 y 80 °C a un intervalo de potencial 0.45 a 0.65 V, la desorción de H alcanza a percibirse mayormente para 60 °C a potenciales de -0.15 a -0.1 V, así mismo, la adsorción de H se ve mayormente a temperaturas de 60 y 80 °C en potenciales de 0.05 a 0.15, mostrando también una respuesta en la zona del H. Por otro lado, en la Figura 4.21b para el catalizador  $\text{LaFeO}_3$  por co-precipitación puede observarse que entre -0.15 a 0 V se encuentra la desorción de H logrando distinguirse mejor a 40 °C, para 80 °C se nota con mayor claridad la adsorción de H en potenciales de 0 a 0.2 V, en el sentido anódico se aprecia la oxidación exhibiendo un pico en potenciales de 0.6 a 0.75 V mayormente definido a 80 °C. En el sentido catódico, se aprecia un pico bien definido para todas las temperaturas que corresponde a la reducción del catalizador para potenciales de 0.6 a 0.8 V, la adsorción/desorción de H, para los potenciales de -0.05 a 0.2 V y -0.175 a 0 V, respectivamente, siendo en 80 °C más notorios y se percibe la zona del H. En base a la Figura 3.21a y b, se observa que las mejores respuestas electroquímicas se obtienen cuando se aumenta la temperatura, sin embargo, el catalizador sintetizado por co-precipitación muestra mejores resultados tanto para la oxidación como en la reducción de protones, mejorando estos al elevar la temperatura hasta 80 °C.



**Figura 4.21 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (con Ar) para el catalizador  $\text{LaFeO}_3$  por: (a) combustión y (b) co-precipitación, en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y velocidad de barrido ( $\nu$ )  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .**

La Figura 4.22a y b, ilustra el efecto de las VC sin Ar y para diferentes temperaturas, con intervalo de potencial de -0.2 a 0.8 V. Se muestra en la figura 4.22a ( $\text{LaFeO}_3$  por combustión) que al variar la temperatura la respuesta electroquímica cambia desfavorablemente, ya que sus picos de: adsorción/desorción de hidrógeno, oxidación y reducción del electrocatalizador presentan un decaimiento considerable, sin embargo, a temperatura ambiente se aprecia mayormente la desorción de hidrógeno a potenciales de 0.4 a 0.6 V, en el sentido anódico se observa el pico correspondiente a la oxidación del material en potenciales de 0.75 a 0.8 V, mientras que, la reducción se ve con un pico catódico que se alcanza a potenciales de 0.4 a 0.55 V continuado por una adsorción de H en el intervalo de potencial de -0.175 a 0.5 V (siendo mayormente a 60 °C) y exhibiendo también una respuesta en la zona del H. Para el catalizador  $\text{LaFeO}_3$  por co-precipitación (Figura 4.22b) se muestra que al ir aumentando la temperatura, el pico correspondiente a la desorción de H se va haciendo menos intenso en potenciales entre 0.35 a 0.7 V, apreciando también que el pico de oxidación del catalizador va aumentando encontrándose a potenciales de 0.7 a 0.8 V, mientras que, el pico de reducción va decayendo en potenciales de 0.4 a 0.65 V y va en aumento la adsorción de H entre -0.175 a 0.25 V, notando también la presencia de una respuesta en la zona del H. En base a esta Figura (4.22a y b), las mejores respuestas electroquímicas se obtienen con el catalizador sintetizado por co-precipitación, sin realizar incrementos en su temperatura.



**Figura 4.22** Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (sin Ar) para el catalizador  $\text{LaFeO}_3$  por: (a) combustión y (b) co-precipitación, en  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  y  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Las VC para el catalizador  $\text{LaMnO}_3$  por combustión y coprecipitación se muestran en la Figura 4.23a y b, burbujeando Ar para su medición. Para el catalizador  $\text{LaMnO}_3$  por combustión (Figura 4.23a) se observa que al incrementar la temperatura su respuesta electroquímica cambia favorablemente, lo que lleva a un aumento de desorción de H en potenciales entre  $-0.175$  a  $0 \text{ V}$ , en el sentido anódico su pico de oxidación del catalizador aumenta observándose entre  $0.65$  a  $0.8 \text{ V}$ , mientras que, su reducción (sentido catódico) aparece para potenciales de  $0.4$  a  $0.6 \text{ V}$  y la adsorción de H no alcanza a percibirse en ninguna temperatura, apreciando una respuesta en la zona del H. Por otro lado, en la Figura 4.23b se ve el comportamiento electroquímico para el catalizador  $\text{LaCoO}_3$  por coprecipitación realizando incrementos en su temperatura, en donde se ve que al modificar (aumentar) su temperatura sus respuestas electroquímicas varían satisfactoriamente incrementando su pico de desorción de H en potenciales de  $-0.15$  a  $0.1 \text{ V}$ , el pico de oxidación (sentido anódico) se ve a potenciales entre  $0.7$  y  $0.8 \text{ V}$ , en el sentido catódico su pico de reducción esta para potenciales de  $0.35$  a  $0.55 \text{ V}$ , la adsorción de H aparece en potenciales entre  $0$  a  $0.15 \text{ V}$  y se presenta también una respuesta para la zona de H. El catalizador sintetizado por combustión presentó las mejores respuestas electroquímicas al aumentar la temperatura.

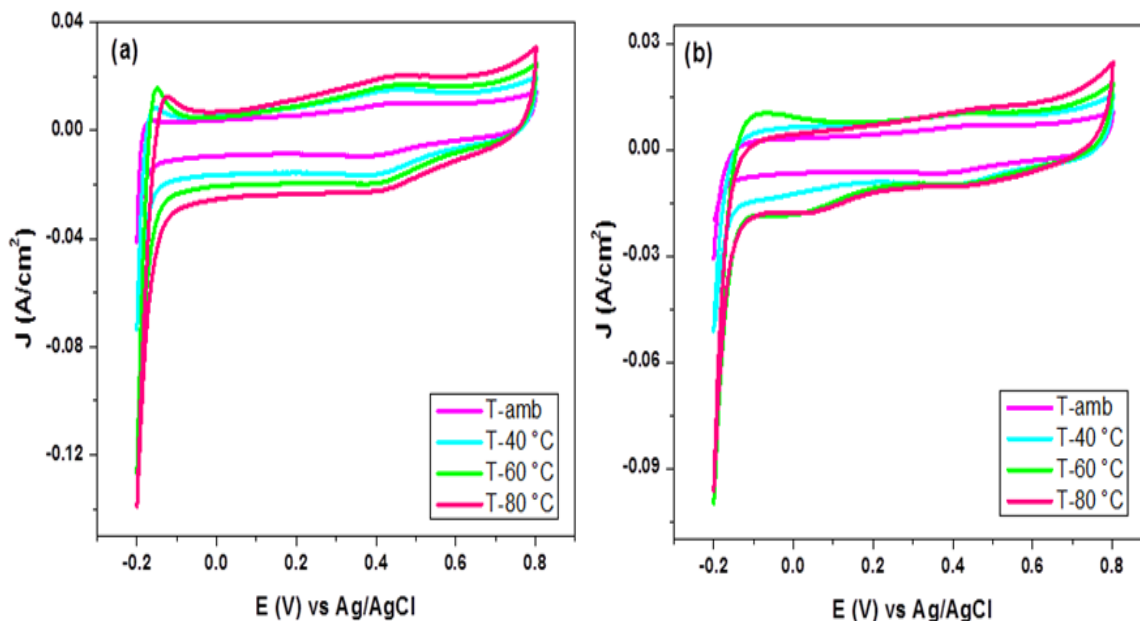
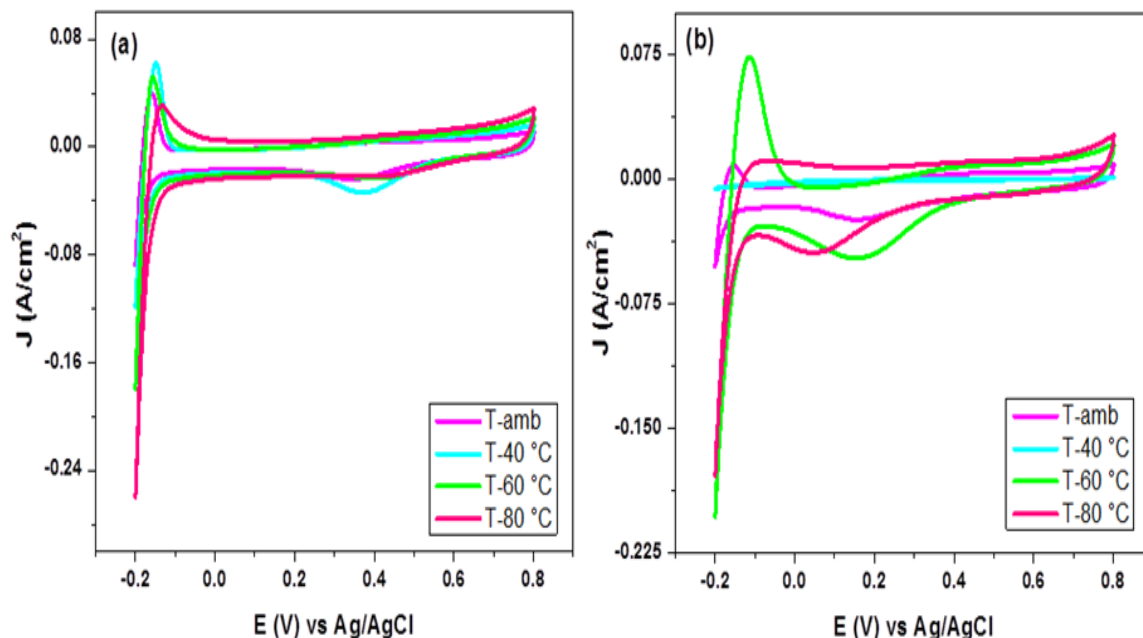


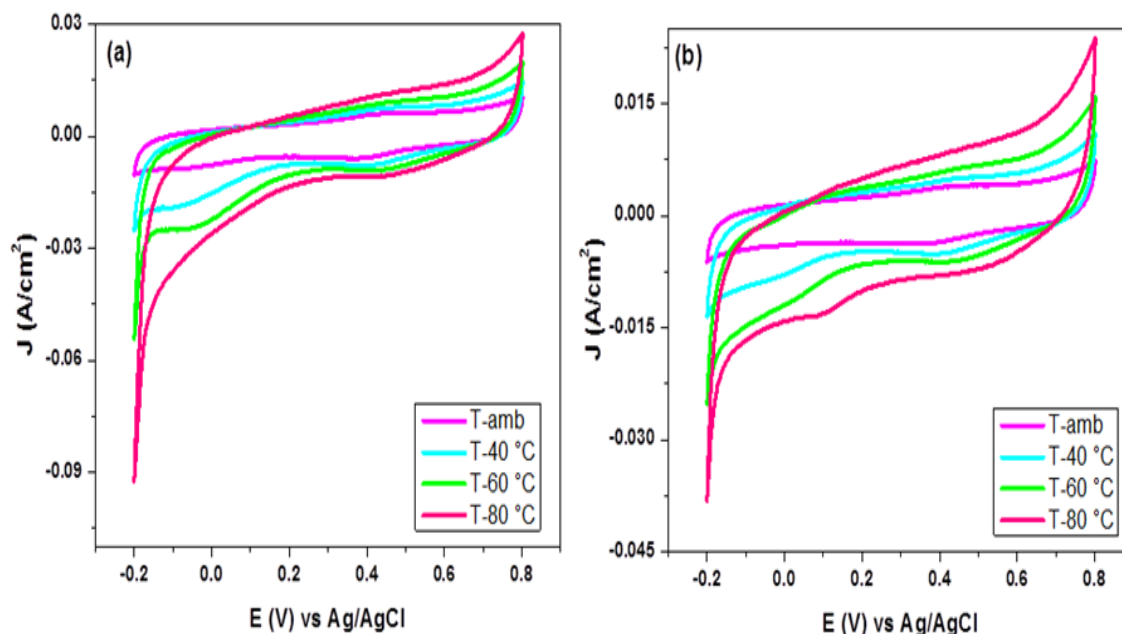
Figura 4.23 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (con Ar) para el catalizador LaMnO<sub>3</sub> por: (a) combustión y (b) co-precipitación, en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y u 100 mVs<sup>-1</sup>.

Se exhiben en la Figura 4.24a y b, las VC para el catalizador de LaMnO<sub>3</sub> por combustión sin Ar y con variación de temperaturas. Se observa que para el catalizador sintetizado por combustión (Figura 4.24a) al incrementar la temperatura, se mejoran satisfactoriamente todas sus respuestas electroquímicas. La desorción de H se observó a potenciales entre -0.15 a 0 V, mientras que, en potenciales de 0.75 a 0.8 V aparece el pico de oxidación del LaMnO<sub>3</sub> (sentido anódico), en el sentido catódico (reducción) el pico aparece en potenciales de 0.25 a 0.5 V, también se observa una respuesta para la zona de H. En la Figura 4.24b (LaMnO<sub>3</sub> por co-precipitación) se muestra que las respuestas electroquímicas se distinguen a 60 °C, la desorción del H aparece entre -0.175 a 0.05 V (siendo mejor en 60 °C), el pico anódico (oxidación) aparece para potenciales de 0.7 a 0.8 V, mientras que, el pico de reducción se exhibe para potenciales de 0 a 0.4 V y una respuesta en la zona de H. Las respuestas electroquímicas más notorias fueron con el catalizador sintetizado mediante co-precipitación y una temperatura en la celda electroquímica de 60 °C.



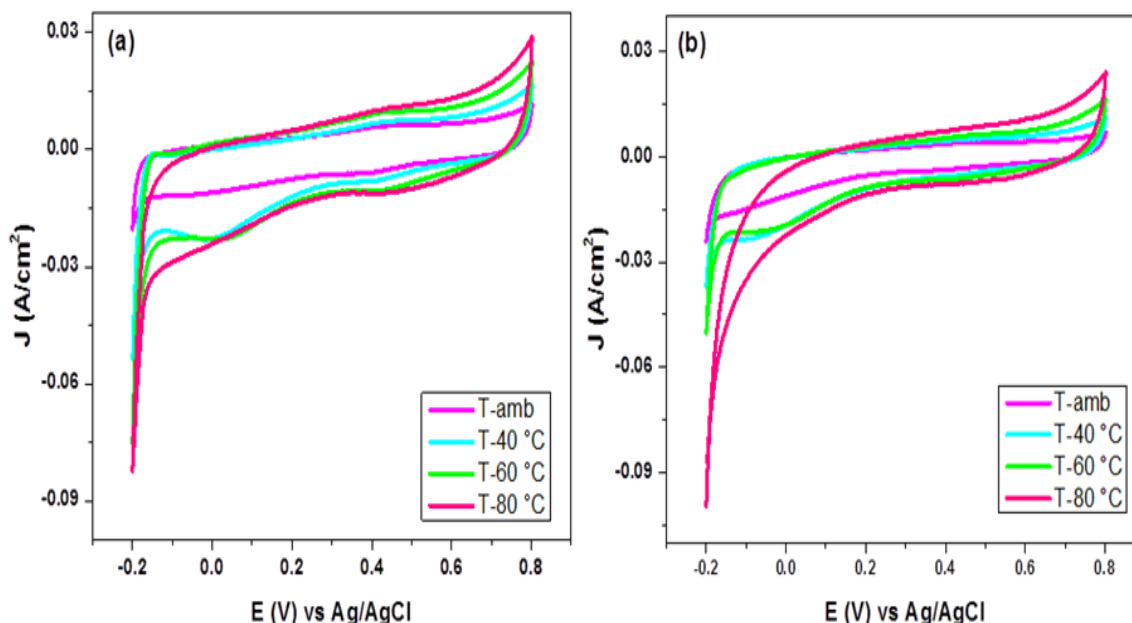
**Figura 4.24** Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (sin Ar) para el catalizador  $\text{LaMnO}_3$  por: (a) combustión y (b) co-precipitación, en  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  y  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Las respuestas electroquímicas mediante VC para el catalizador de  $\text{LaCoO}_3$  por combustión y co-precipitación (sin Ar) se aprecian en las figuras 4.25a y b. Las VC para el catalizador  $\text{LaCoO}_3$  por combustión (Figura 4.25a) muestran que al incrementar la temperatura en el sistema el pico de oxidación aumenta encontrándose a potenciales entre 0.7 a 0.8 V, mientras que, su pico de reducción el incremento es mínimo en potenciales de 0.4 a 0.65 V, la adsorción de H alcanza a percibirse entre -0.15 a 0 V y se aprecia principalmente a 60 °C, se muestra también la presencia de una respuesta en la zona de H. En la Figura 4.25a ( $\text{LaCoO}_3$  co-precipitación) se distinguen las respuestas electroquímicas al aumentar la temperatura en el sistema, su pico de oxidación aparece en potenciales de 0.6 a 0.8 V, mientras que, el pico de reducción aparece para potenciales entre 0.4 a 0.7 V, la adsorción de H fue mayor a 80 °C y a potenciales entre 0 a 0.2 V, exhibiendo de igual forma una respuesta correspondiente a la región de H. El catalizador sintetizado por combustión muestra señales electroquímicas que son notorias e incrementa la densidad de corriente al aumentar la temperatura en el sistema.



**Figura 4.25 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (con Ar) para el catalizador  $\text{LaCoO}_3$  por: (a) combustión y (b) co-precipitación, en  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  y  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .**

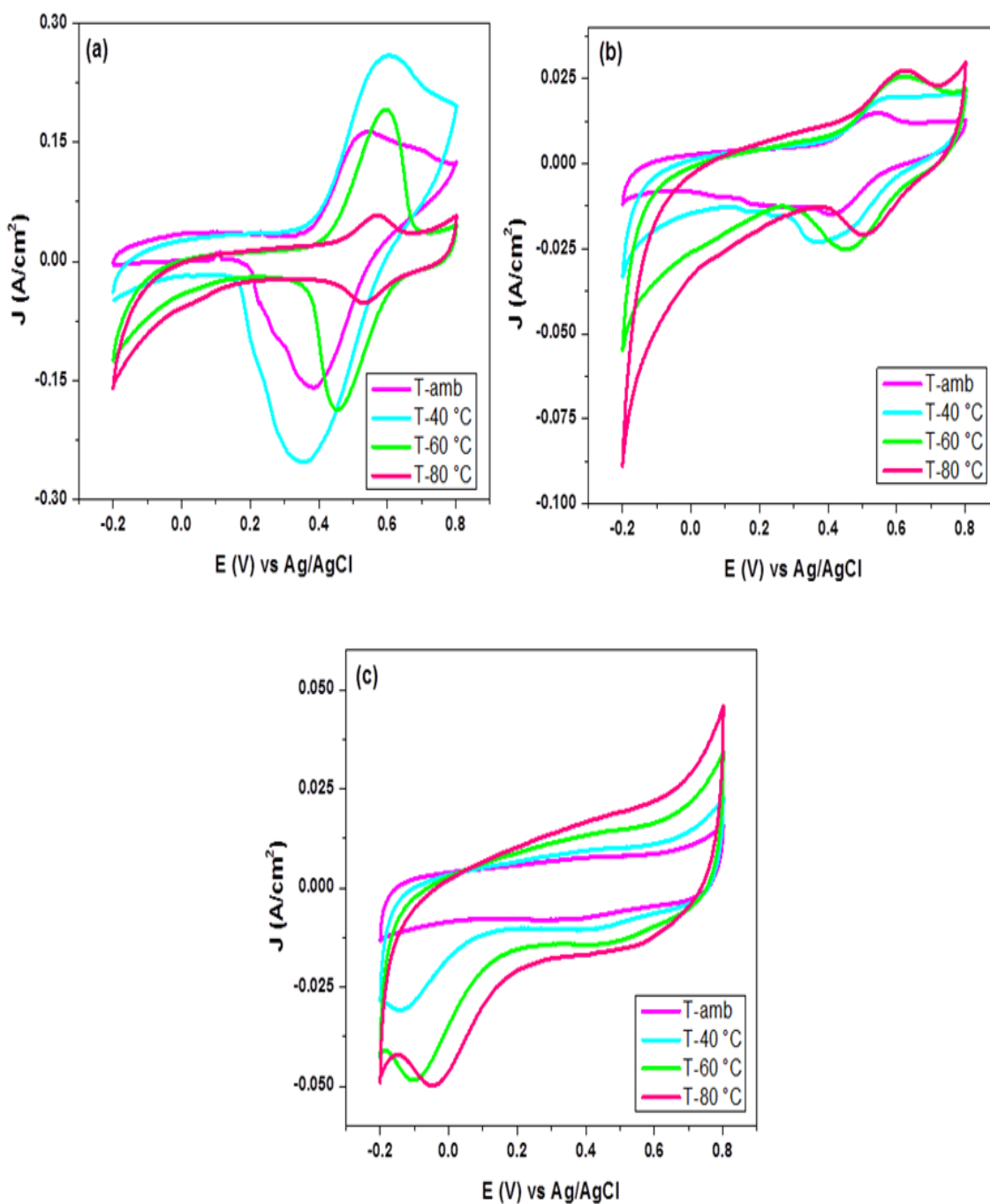
La figura 4.26a y b corresponde a las respuestas electroquímicas obtenidas al variar la temperatura para el catalizador de  $\text{LaCoO}_3$  sintetizados por combustión y co-precipitación (sin Ar). Las VC para el catalizador  $\text{LaCoO}_3$  por combustión (figura 4.26a) muestran que al realizar un incremento en la temperatura del sistema la densidad de corriente aumenta; entre  $-0.175$  a  $-0.05 \text{ V}$ , donde se distingue la desorción de H (principalmente a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ), el pico de oxidación se presenta en potenciales de  $0.7$  a  $0.8 \text{ V}$ , mientras que, su pico de reducción se ve a potenciales entre  $0.3$  a  $0.5 \text{ V}$ , la adsorción del H alcanza a observarse mayormente a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  y a potenciales de  $-0.1$  a  $0.2 \text{ V}$ , presentando también una respuesta en la región de H. En la Figura 4.26b ( $\text{LaCoO}_3$  por co-precipitación) se aprecia que el pico de oxidación está entre  $0.7$  a  $0.8 \text{ V}$ , mientras que, el pico de reducción se percibe a potenciales de  $0.4$  a  $0.7 \text{ V}$ , así mismo, se muestra la adsorción de H, se ve mayormente a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  en potenciales de  $-0.15$  a  $0.1 \text{ V}$  y la zona de H se observa. La síntesis por combustión para el catalizador  $\text{LaCoO}_3$  se muestra como mejor opción al obtener respuestas electroquímicas con mayor densidad de corriente en comparación con la de co-precipitación, y al aumentar la temperatura del sistema, aumentan las densidades de corriente.



**Figura 4.26 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (sin Ar) para el catalizador  $\text{LaCoO}_3$  por: (a) combustión y (b) co-precipitación, en  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  y  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .**

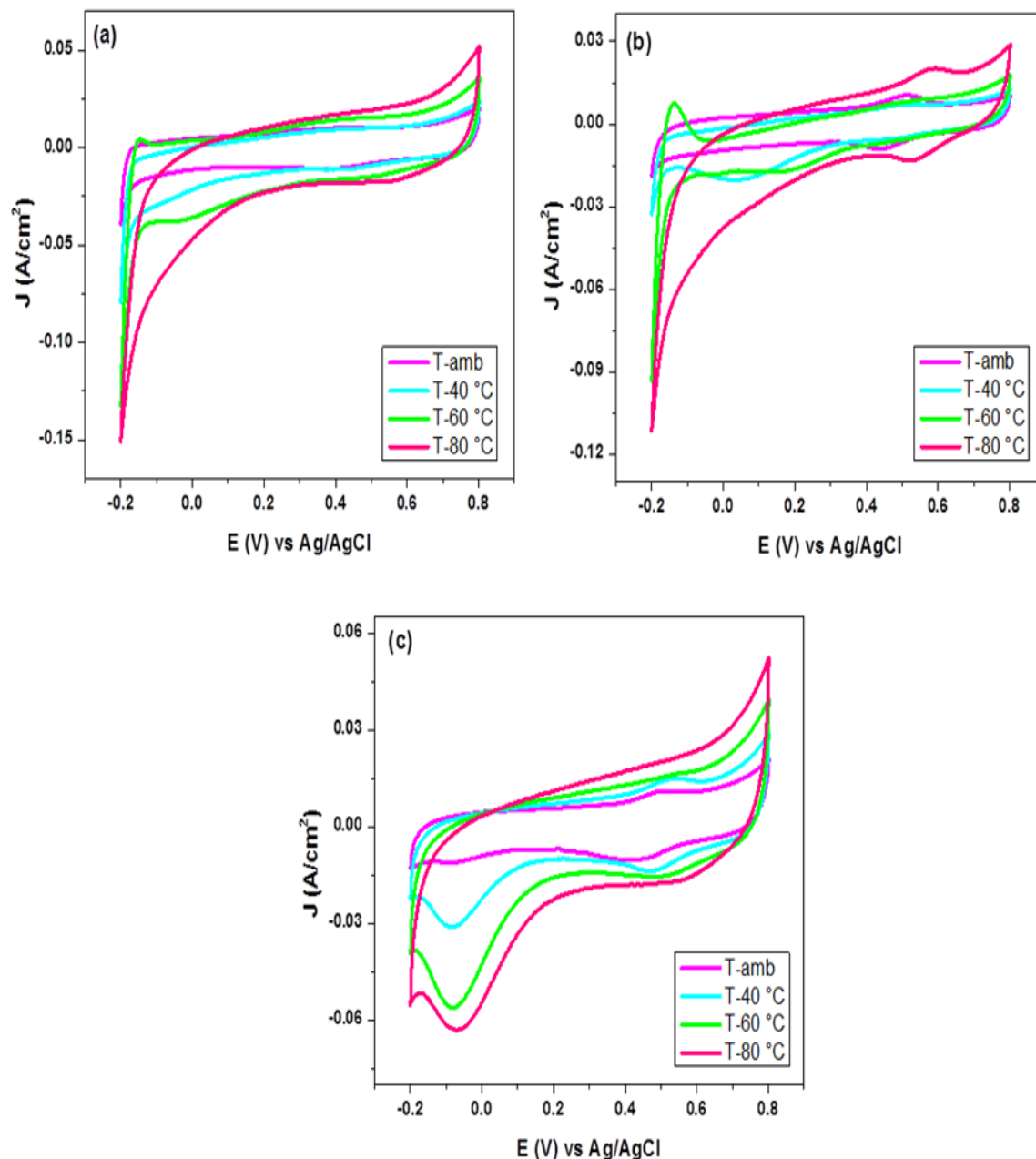
Las VC a diferentes temperaturas (sin Ar) para el catalizador Fe-Co por combustión (con nitratos y acetilacetonatos) y co-precipitación (con nitratos) se muestran en la Figura 4.27a, b y c. La Figura 4.27a (Fe-Co por combustión con nitratos) muestra que al incrementar su temperatura las densidades de corriente aumentan (se definen los picos de oxidación y reducción); la desorción de H aparece en potenciales de 0.4 a 0.7 V, el pico de oxidación solamente aparece a 80 °C a potenciales de 0.6 a 0.8 V, mientras que el pico correspondiente a la reducción aparece en todas las temperaturas entre 0.3 a 0.65 V, viendo también una respuesta correspondiente a la adsorción y desorción de H. Para la Figura 4.27b (Fe-Co por combustión con acetilacetonatos) se muestra que al realizar incrementos de temperatura en el sistema las densidades de corriente aumentan, se aprecia la desorción de H a potenciales de 0.5 a 0.75 V, el pico de oxidación solo se aprecia a 80 °C, mientras que el pico de reducción aparece a potenciales entre 0.25 a 0.65 V, se puede ver una respuesta correspondiente a la zona de H. Para el catalizador Fe-Co co-precipitación (con nitratos) (Figura 4.27c) se observa que al realizar incrementos en la temperatura del sistema todas las densidades de corriente aumentan, su pico de oxidación se aprecia en potenciales de 0.6 a 0.8 V, mientras que, su pico de reducción se ve a potenciales entre 0.45 a 0.75 V, la adsorción de H se ve a potenciales de -0.175 a 0.1 V, también, se muestra una respuesta correspondiente a la zona de H. Observando la figura 4.27a, b y c se aprecia que para todos los casos al aumentar la temperatura todas las densidades de corriente aumentan, lo que es bueno, porque es lo que se desea, pero, el catalizador Fe-Co por combustión (con

nitratos) es el que parece exhibir mejores respuestas electroquímicas en comparación a los otros.



**Figura 4.27** Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (con Ar) para el catalizador Fe-Co, (a) combustión (con nitratos), (b) combustión (con acetilacetonatos) y (c) co-precipitación (con nitratos), en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y u 100 mVs<sup>-1</sup>.

En la Figura 4.28a, b y c se aprecian las VC a diferentes temperaturas para el catalizador Fe-Co por combustión (con nitratos y acetilacetatos) y co-precipitación (con nitratos) sin Ar. En la Figura 4.27a (Fe-Co por combustión con nitratos), se aprecia la desorción de H en potenciales de -0.175 a -0.1 V (principalmente a 60 °C, apareciendo el pico de oxidación a potenciales de 0.65 a 0.8 V, mientras que su pico de reducción aparece entre 0.4 a 0.75 V, la adsorción de H se aprecia principalmente a 60 °C a potenciales de -0.15 a 0.05 V, viendo también una respuesta correspondiente a la reducción de H e igual que los catalizadores anteriores al aumentar la temperatura aumenta la densidad de corriente. Para el catalizador Fe-Co por combustión con acetilacetatos (Figura 4.27b), se observa que a potenciales de -0.175 a 0 V para 60 °C ocurre la desorción de H, mientras que, para las demás temperaturas la respuesta electroquímica se encuentra entre de 0.4 a 0.7 V, en todas las temperaturas el pico de oxidación se aprecia fácilmente entre 0.7 a 0.8 V, el pico de reducción aparece principalmente a 60 y 80 °C para potenciales de 0.4 a 0.7 V, la adsorción de H aparece solamente a 40 °C a potenciales de -0.1 a 0.1 V junto con una respuesta correspondiente a la zona de H. En la Figura 4.27c (Fe-Co co-precipitación con nitratos), se ve que cuando se aumenta la temperatura aumentan las respuestas electroquímicas del catalizador, la desorción del H se percibe solamente a temperatura ambiente y 40 °C entre 0.45 y 0.65 V, el pico de oxidación se aprecia desde 0.65 a 0.8 V, mientras que el pico de reducción está en 0.4 a 0.75 V, la única VC en donde no se percibe la adsorción de H es a temperatura ambiente, pero, a potenciales de -0.175 a 0.5 V puede percibirse perfectamente para las demás temperaturas como también se ve una respuesta correspondiente a la zona de H. El catalizador con el cuál se lograron adquirir mejores resultados fue el sintetizado por co-precipitación con nitratos pues aumenta todas las respuestas electroquímicas y le favorece el aumento de temperatura en el sistema.



**Figura 4.28** Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (sin Ar) para el catalizador Fe-Co, (a) combustión (con nitratos), (b) combustión (con acetilacetonatos) y (c) co-precipitación (nitratos), en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y  $v$  100 mVs<sup>-1</sup>.

Las VC para el catalizador Ru-Ni a diversas temperaturas por combustión (con nitratos y acetilacetonatos) se muestran en la Figura 4.29a y b, en las cuáles se colocó Ar al sistema. En la Figura 4.29a (Ru-Ni con nitratos) se observa que al aumentar la temperatura aumentan las respuestas electroquímicas del catalizador, se muestra una desorción de H en el intervalo de potencial de -0.175 a 0 V, el pico de oxidación se aprecia a potenciales de 0.7 a 0.8 V, mientras que su pico de oxidación se encuentra en potenciales de 0 a 0.5 V mostrando

una respuesta en la zona de H. Por otro lado, la Figura 4.29b (Ru-Ni con acetilacetatos) tiende a aumentar sus respuestas electroquímicas cuando hay un incremento en la temperatura, la desorción del H se observa a potenciales de -0.15 a 0.1 V, en el sentido anódico puede apreciarse un pico de oxidación sumamente bajo a 80 °C y a potenciales de 0.75 a 0.8 V, mientras que, el pico de reducción alcanza a percibirse para 60 y 80 °C, se nota que todas las gráficas presentan una respuesta que corresponde a la adsorción y desorción de H. La Figura 4.29a y b, muestra que el catalizador sintetizado por combustión con nitratos exhibe mejores respuestas electroquímicas al aumentarle la temperatura.

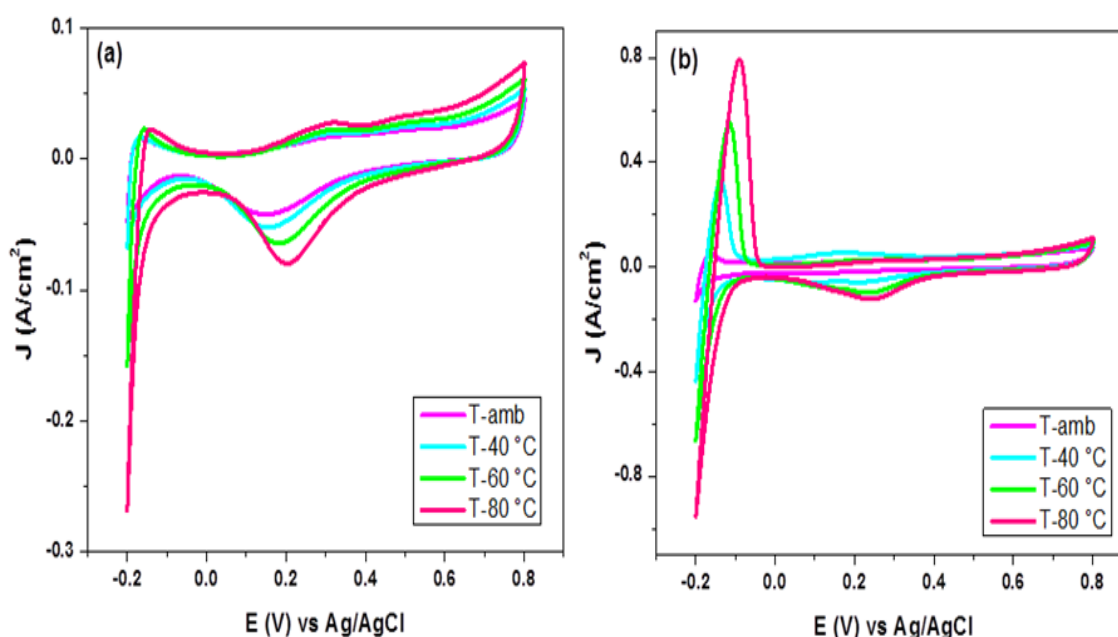


Figura 4.29 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (con Ar) para el catalizador Ru-Ni por combustión, (a) con nitratos y (b) acetilacetatos, en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

En la Figura 4.30a y b, se muestran las VC a diferentes temperaturas para el catalizador Ru-Ni por combustión con nitratos y con acetilacetatos, las VC se llevaron a cabo sin burbujear Ar al sistema. En la Figura 4.30a (Ru-Ni con nitratos) se ve que el incremento de temperatura ayuda a aumentar las respuestas electroquímicas del catalizador, se ve la desorción de H en potenciales de -0.175 a 0 V, se aprecia el pico de oxidación para potenciales entre 0.7 a 0.8 V, mientras que el pico de reducción se ve a potenciales de 0 a 0.4 V, se muestra también una respuesta correspondiente a adsorción y desorción del H. Por otro lado, el catalizador Ru-Ni con nitratos (Figura 4.30b) exhibe un pico correspondiente a la desorción de H para potenciales entre -0.175 a 0 V, se presenta un pico de oxidación en potenciales de 0.65 a 0.8 V, mientras que su pico de reducción se ve en potenciales de 0.05 a 0.4 V y al aumentar la temperatura, las densidades de corriente

aumentan. El Ru-Ni con acetilacetonatos es el que exhibe mejores resultados y cuando se incrementa la temperatura estos tienden a mejorarse.

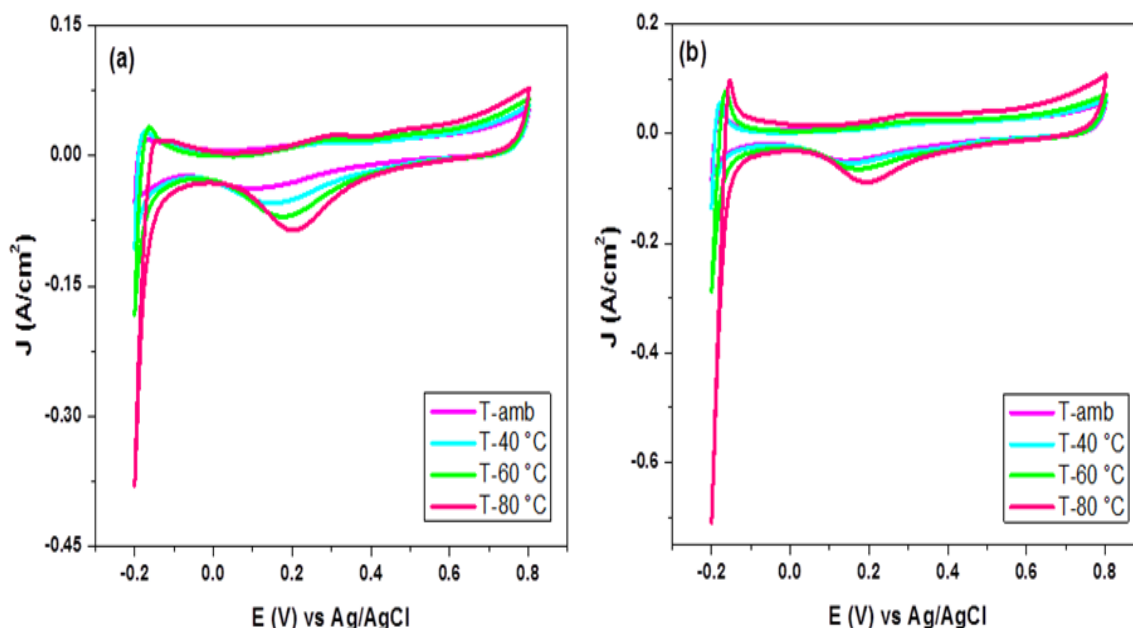


Figura 4.30 Voltamperometrías cíclicas a diferentes temperaturas (sin Ar) para el catalizador Ru-Ni por combustión, (a) con nitratos y (b) acetilacetonatos, en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $v$  100  $\text{mVs}^{-1}$ .

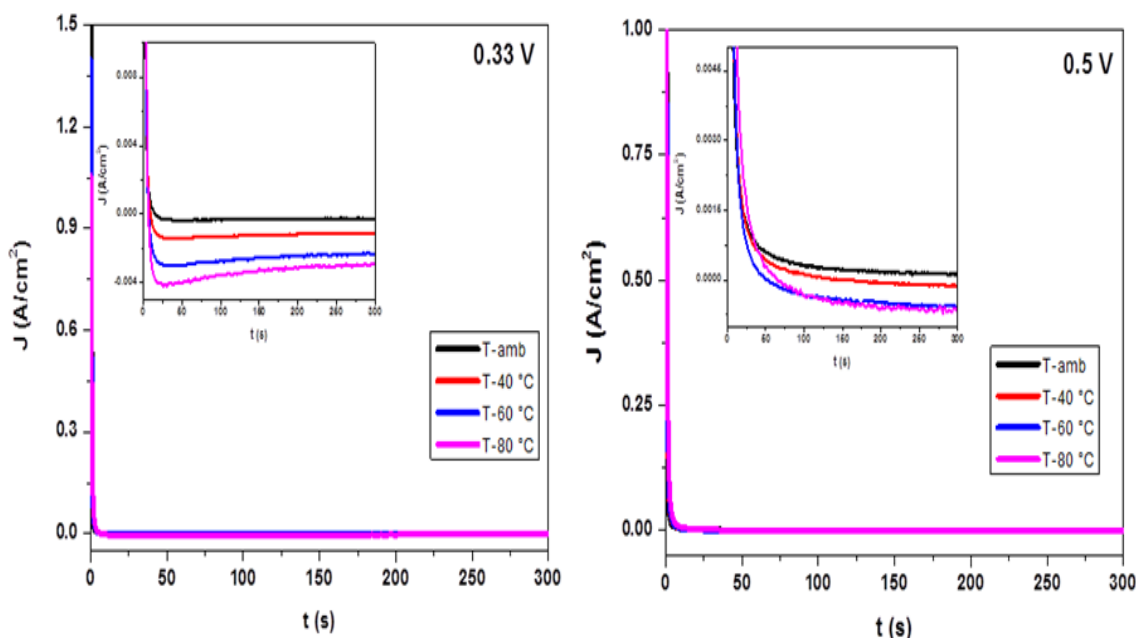
## 4.8.2 Cronoamperometría (CA)

Para el análisis de todas las CA, las corrientes fueron normalizadas con el área utilizada del electrodo de trabajo y fueron evaluadas variando (incrementando) la temperatura.

### 4.8.2.1 Respuesta electroquímica

Con el fin de determinar el rendimiento de los catalizadores bajo condiciones potencioestáticas, se registraron curvas corriente-tiempo a potenciales de 0.33 y 0.50 V, a diferentes temperaturas (ambiente, 40, 60 y 80 °C) y con y sin presencia de Ar, durante 300 s. Los resultados de estas pruebas se ejemplifican en la Figura 4.41a y b (caso del catalizador  $\text{LaMnO}_3$  por combustión (sin Ar)). En la figura 4.31, se aprecia reducción pronunciada en la densidad de corriente durante los primeros segundos, posteriormente la densidad de

corriente presenta una lenta disminución. En el caso de todos los catalizadores y por los dos métodos de síntesis (combustión y co-precipitación), se logró un rendimiento estable en un corto período de tiempo y todos los catalizadores exhibieron el mismo comportamiento por lo que, la figura 4.31 ejemplifica los resultados obtenidos mediante CA. Los resultados confirmaron que los catalizadores sintetizados por combustión y co-precipitación son activos.



**Figura 4.31** Comportamiento del análisis de CA registrados a 0.33 y 0.5 V a diversas temperaturas (caso específico para  $\text{LaMnO}_3$  por combustión (con Ar)), en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

En la tabla 7, se reportan los valores obtenidos de todos los catalizadores (por combustión y co-precipitación) mediante cronoamperometría (con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), los cuáles fueron tomados en el valor de la densidad de corriente a 300 s, que es donde el sistema llega a un estado estacionario, reportando con base a esto la  $J_{ss}$ . Entonces, en dicha tabla se puede apreciar que todos los catalizadores muestran electroactividad, pero el catalizador Fe-Co (con nitratos tanto por combustión y coprecipitación) y  $\text{LaMnO}_3$  (por co-precipitación) cuando se le hace burbujear Ar exhiben las mayores densidades de corriente, por lo que, se puede deducir que estos catalizadores son los que cuentan con una mayor electroactividad en comparación con los otros, observando también en la tabla que al no aplicar Ar estos dos catalizadores vuelven a exhibir la mayor electroactividad (mayores  $J_{ss}$ ), por otro lado los catalizadores con y sin Ar que presentan la menor electroactividad (menores  $J_{ss}$ ) fueron el Fe-Co (con acetilacetatos por combustión) y la perovskita de  $\text{LaCoO}_3$  por combustión.

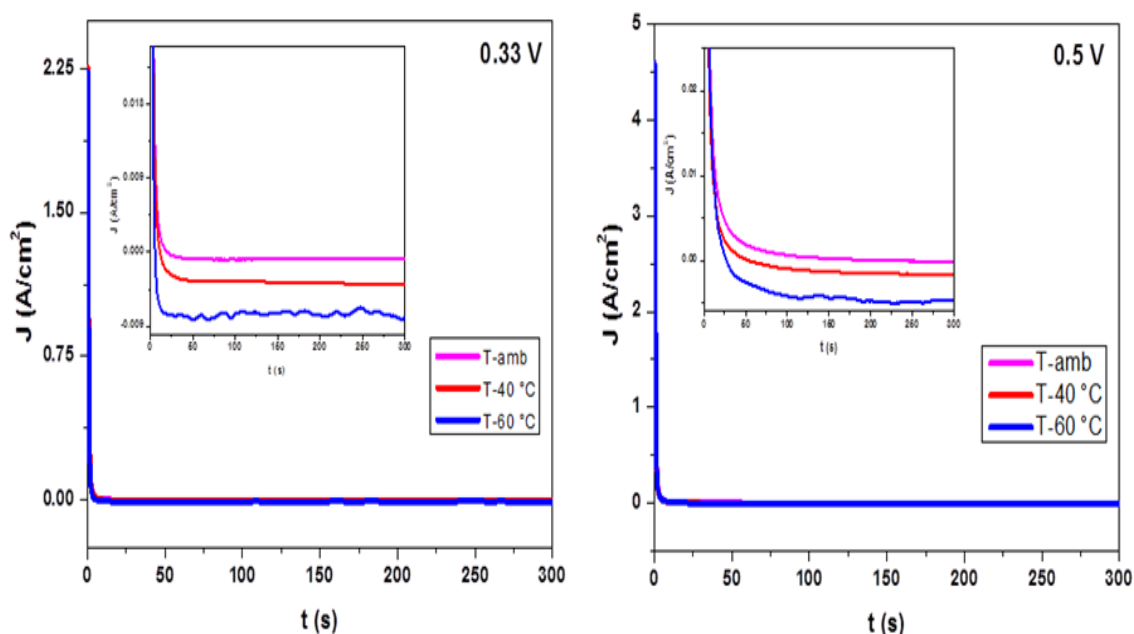
**Tabla 7.** Valores para la  $J_{ss}$  de los catalizadores sintetizados por combustión y co-precipitación sin la presencia de etanol.

| $H_2SO_4$            |                  |               |                   |           |                   |           |                   |           |                   |           |
|----------------------|------------------|---------------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Catalizador          | Síntesis         | Potencial (V) | T-amb             |           | T- 40 °C          |           | T- 60 °C          |           | T- 80 °C          |           |
|                      |                  |               | $J_{ss} (A/cm^2)$ |           | $J_{ss} (A/cm^2)$ |           | $J_{ss} (A/cm^2)$ |           | $J_{ss} (A/cm^2)$ |           |
|                      |                  |               | con Ar            | sin Ar    | con Ar            | sin Ar    | con Ar            | sin Ar    | con Ar            | sin Ar    |
| LaFe <sub>3</sub>    | Combustión       | 0.33          | 2.98E-05          | -2.92E-03 | -8.73E-05         | -5.71E-03 | -4.37E-04         | -5.61E-03 | -9.84E-04         | -7.20E-04 |
|                      |                  | 0.5           | 1.65E-04          | -5.67E-04 | 1.98E-04          | -1.80E-03 | 2.58E-04          | -3.90E-03 | -1.98E-04         | 1.83E-04  |
|                      | Co-precipitación | 0.33          | 4.37E-05          | -2.65E-03 | -4.37E-05         | -3.23E-03 | -3.58E-04         | -6.75E-03 | -5.79E-04         | -5.80E-03 |
|                      |                  | 0.5           | 2.35E-04          | -2.00E-04 | 2.38E-04          | -5.83E-04 | 4.28E-04          | -3.58E-03 | 1.26E-04          | -2.16E-03 |
| LaMnO <sub>3</sub>   | Combustión       | 0.33          | -2.68E-04         | -9.31E-03 | -1.13E-03         | -9.45E-03 | -2.37E-03         | -7.73E-03 | -2.88E-03         | -7.10E-03 |
|                      |                  | 0.5           | 1.24E-04          | -8.85E-03 | -1.19E-04         | -6.72E-03 | -5.74E-04         | -5.41E-03 | -7.00E-04         | -1.05E-03 |
|                      | Co-precipitación | 0.33          | -4.10E-05         | -3.49E-03 | -1.58E-04         | -5.24E-03 | -3.39E-04         | -3.68E-03 | -7.94E-04         | -2.10E-03 |
|                      |                  | 0.5           | 1.26E-04          | -3.39E-03 | 1.20E-04          | -1.21E-03 | 3.45E-05          | -6.18E-04 | -3.93E-04         | -6.71E-04 |
| LaCo <sub>3</sub>    | Combustión       | 0.33          | 1.27E-05          | -4.84E-04 | -1.83E-04         | -1.05E-03 | -5.00E-04         | -1.09E-03 | -8.41E-04         | -1.30E-03 |
|                      |                  | 0.5           | 2.34E-04          | 1.10E-04  | 1.23E-04          | 1.33E-04  | 5.95E-05          | 9.84E-05  | -1.51E-04         | -1.37E-04 |
|                      | Co-precipitación | 0.33          | 2.06E-05          | -3.04E-04 | -9.20E-05         | -5.60E-04 | -3.29E-04         | -9.64E-04 | -6.33E-04         | -7.85E-04 |
|                      |                  | 0.5           | 1.35E-04          | 3.14E-05  | 2.00E-04          | 1.23E-04  | 2.17E-04          | 5.56E-05  | -3.42E-04         | -1.67E-04 |
| Fe-Co (con nitratos) | Co-precipitación | 0.33          | -8.25E-05         | 9.12E-04  | -2.29E-04         | -3.10E-05 | -6.91E-04         | -4.09E-04 | -2.40E-03         | -1.36E-03 |
|                      |                  | 0.5           | 1.49E-04          | 1.85E-03  | 1.24E-04          | 7.87E-04  | 4.12E-04          | 7.18E-04  | -2.07E-03         | 4.41E-04  |
| Fe-Co (con ac-ac)    | Combustión       | 0.33          | -2.92E-04         | -2.58E-04 | -6.40E-04         | -2.11E-03 | -3.02E-03         | -3.78E-03 | -1.94E-03         | -4.16E-03 |
|                      |                  | 0.5           | 5.24E-04          | 1.96E-04  | 4.14E-04          | 2.09E-04  | 6.03E-05          | -2.62E-05 | 2.35E-04          | -1.19E-04 |
| Fe-Co (con nitratos) | Co-precipitación | 0.33          | 2.77E-02          | -4.72E-05 | 1.86E-02          | -2.39E-04 | -6.30E-04         | -1.26E-03 | -1.02E-03         | -1.75E-03 |
|                      |                  | 0.5           | 4.54E-02          | 2.35E-04  | 4.65E-02          | 5.11E-04  | -8.51E-04         | 4.32E-04  | 3.25E-04          | -7.50E-05 |
| Ru-Ni (con ac-ac)    | Combustión       | 0.33          | 8.48E-04          | -1.04E-03 | -1.53E-03         | -3.58E-03 | -7.87E-03         | -5.95E-03 | -1.09E-02         | -6.57E-03 |
|                      |                  | 0.5           | 2.94E-03          | -2.27E-04 | 5.85E-04          | -1.89E-03 | -3.57E-03         | -3.81E-03 | -8.20E-03         | -2.81E-03 |
| Ru-Ni (con nitratos) | Co-precipitación | 0.33          | 7.26E-05          | -9.15E-04 | -2.09E-04         | -3.64E-03 | -2.09E-03         | -6.16E-03 | -3.41E-03         | -6.83E-03 |
|                      |                  | 0.5           | 7.54E-04          | 2.99E-04  | 4.89E-04          | -2.09E-03 | 3.25E-05          | -3.78E-03 | -2.28E-03         | -4.27E-03 |

#### 4.8.2.2 Respuesta de la ROE

Con el fin de determinar el rendimiento de los catalizadores hacia la electrooxidación de etanol bajo condiciones potencioestáticas, se registraron curvas corriente-tiempo a potenciales de 0.33 y 0.50 V, a diferentes temperaturas (ambiente, 40 y 60 °C), con y sin presencia de Ar, durante 300 s. Los resultados de estas pruebas se ejemplifican en la Figura 4.32 (caso particular del catalizador Ru-Ni por combustión con acetilacetatos). En la figura 4.32, se observa una reducción pronunciada en la densidad de corriente durante los

primeros segundos. Subsecuentemente, la densidad de corriente presenta una lenta disminución. Esto ocurre debido a que los sitios activos se encuentran libres inicialmente de moléculas de etanol adsorbidas/oxidadas. Sin embargo, a medida que la reacción se desarrolla, la velocidad de adsorción de una nueva molécula de etanol dependerá de la disponibilidad de sitios activos en el catalizador. En el caso de todos los catalizadores y por los dos métodos de síntesis (combustión y co-precipitación), se muestran densidades de corriente en los primeros segundos, similar a la figura 4.32, ilustrando así, el comportamiento general para todos los catalizadores. Estos resultados confirman que los catalizadores sintetizados por combustión y co-precipitación son notablemente más activos en la electrooxidación de etanol.



**Figura 4.32** Comportamiento del análisis de CA registrados a 0.33 y 0.5 V a diversas temperaturas (caso específico para Ru-Ni por combustión con acetilacetatos (sin Ar)), en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 1.0 M etanol.

En la tabla 8, se reportan los valores obtenidos de todos los catalizadores (por combustión y co-precipitación) mediante cronoamperometría (con 0.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), los cuáles fueron tomados en el valor de la densidad de corriente a 300 s, que es donde el sistema llega a un estado estacionario, reportando con base a esto la  $J_{ss}$ . Entonces, en dicha tabla se puede apreciar que todos los catalizadores muestran electroactividad, pero el catalizador Fe-Co (con nitratos tanto por combustión y coprecipitación) y LaMnO<sub>3</sub> (por co-precipitación) cuando se le hace burbujear Ar exhibe las mayores densidades de corriente

y esta tiende a mejorarse con la presencia del etanol, por lo que, se puede deducir que estos catalizadores son los que cuentan con una mayor electroactividad en comparación con los otros, observando también en la tabla que al no aplicar Ar estos dos catalizadores vuelven a exhibir la mayor electroactividad (mayores  $J_{ss}$ ), por otro lado los catalizadores con y sin Ar que presentan la menor electroactividad (menores  $J_{ss}$ ) fueron el Fe-Co (con acetilacetatos por combustión) y la perovskita de  $\text{LaCoO}_3$  por combustión.

**Tabla 8.** Valores para la  $J_{ss}$  de los catalizadores sintetizados por combustión y co-precipitación en oxidación de etanol.

| Etanol + $\text{H}_2\text{SO}_4$ |                  |               |                                     |           |                                     |           |                                     |           |
|----------------------------------|------------------|---------------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|
| Catalizador                      | Síntesis         | Potencial (V) | T-amb                               |           | T- 40 °C                            |           | T- 60 °C                            |           |
|                                  |                  |               | $J_{ss}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) |           | $J_{ss}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) |           | $J_{ss}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) |           |
|                                  |                  |               | con Ar                              | sin Ar    | con Ar                              | sin Ar    | con Ar                              | sin Ar    |
| $\text{LaFeO}_3$                 | Combustión       | 0.33          | -4.10E-04                           | -5.38E-04 | -1.25E-03                           | -9.62E-04 | -2.74E-03                           | -5.19E-03 |
|                                  |                  | 0.5           | 1.11E-05                            | 7.74E-05  | -1.98E-05                           | -7.18E-05 | -7.08E-04                           | -1.71E-03 |
|                                  | Co-precipitación | 0.33          | -1.16E-03                           | -3.84E-04 | -2.57E-03                           | -8.39E-04 | -3.23E-03                           | -1.18E-02 |
|                                  |                  | 0.5           | 7.75E-04                            | 1.40E-04  | 6.33E-04                            | 5.48E-05  | -6.44E-04                           | -4.70E-03 |
| $\text{LaMnO}_3$                 | Combustión       | 0.33          | -1.04E-03                           | -1.13E-03 | -9.26E-04                           | -2.03E-03 | -2.13E-03                           | -3.92E-03 |
|                                  |                  | 0.5           | -3.31E-04                           | -1.77E-04 | 7.82E-06                            | -1.25E-03 | -3.38E-04                           | -2.03E-03 |
|                                  | Co-precipitación | 0.33          | -2.50E-03                           | -2.98E-04 | -1.07E-03                           | -2.74E-04 | -1.81E-03                           | -1.80E-03 |
|                                  |                  | 0.5           | -1.35E-03                           | 2.14E-05  | 5.56E-06                            | 1.54E-04  | -4.90E-04                           | -4.49E-04 |
| $\text{LaCoO}_3$                 | Combustión       | 0.33          | -9.40E-04                           | -1.64E-03 | -6.85E-04                           | -2.50E-04 | -7.94E-04                           | -1.45E-03 |
|                                  |                  | 0.5           | -6.98E-04                           | -3.64E-03 | -1.05E-04                           | 1.15E-04  | 9.13E-05                            | -5.52E-04 |
|                                  | Co-precipitación | 0.33          | -8.59E-05                           | -6.04E-05 | -1.84E-04                           | -9.60E-05 | -6.17E-04                           | -4.75E-04 |
|                                  |                  | 0.5           | 1.90E-05                            | 1.14E-04  | 5.16E-05                            | 2.10E-04  | -7.22E-05                           | 1.94E-04  |
| $\text{Fe-Co}$ (con nitratos)    | Co-precipitación | 0.33          | 7.21E-03                            | 2.74E-03  | 9.59E-03                            | -8.07E-04 | 8.16E-03                            | -1.10E-03 |
| 0.5                              |                  | 2.01E-02      | 3.97E-03                            | 1.41E-02  | -6.31E-05                           | 1.13E-02  | 9.05E-05                            |           |
| $\text{Fe-Co}$ (con ac-ac)       | Combustión       | 0.33          | 2.21E-04                            | -4.92E-05 | 5.87E-05                            | -6.55E-05 | -3.29E-04                           | -1.18E-04 |
| 0.5                              |                  | 1.81E-03      | 1.29E-04                            | 2.43E-04  | 2.18E-04                            | 3.89E-04  | 2.80E-04                            |           |
| $\text{Fe-Co}$ (con nitratos)    | Combustión       | 0.33          | 7.86E-04                            | -5.06E-04 | -2.74E-04                           | -7.20E-04 | -1.81E-03                           | -1.20E-03 |
| 0.5                              |                  | 2.04E-02      | 7.10E-05                            | 9.31E-03  | 6.75E-05                            | 1.67E-04  | 2.22E-04                            |           |
| $\text{Ru-Ni}$ (con ac-ac)       | Combustión       | 0.33          | 1.44E-04                            | -8.08E-04 | -2.52E-03                           | -3.93E-03 | -1.46E-03                           | -7.99E-03 |
| 0.5                              |                  | 8.02E-04      | -1.45E-04                           | 7.20E-04  | -1.72E-03                           | 2.89E-04  | -4.68E-03                           |           |
| $\text{Ru-Ni}$ (con nitratos)    | Combustión       | 0.33          | 4.27E-04                            | -1.54E-03 | -1.30E-03                           | -5.50E-03 | -9.39E-03                           | -8.96E-03 |
| 0.5                              |                  | 1.65E-03      | -6.71E-04                           | 2.30E-03  | -2.64E-03                           | -3.65E-03 | -5.72E-03                           |           |

## Capítulo 5. Conclusiones

- Para la síntesis de los catalizadores  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ , Fe-Co y Ru-Ni, se emplearon dos métodos, coprecipitación y combustión controlando la composición de las muestras.
- Las técnicas de síntesis por combustión y co-precipitación para la preparación de los catalizadores ( $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ , Fe-Co y Ru-Ni), mostraron que el método de síntesis tiene una fuerte repercusión en la, morfología, tamaño de partícula, superficie específica, tamaño de poros, volumen de poros, etc., los cuales son parámetros que modifican la actividad catalítica para la ROE.
- La caracterización por DRX mostró que utilizando la síntesis por combustión se obtienen tamaños de cristalito más pequeños en comparación a la síntesis por co-precipitación.
- Del análisis de MEB, se demostró que las mejores dispersiones de partículas se obtuvieron mediante la síntesis por combustión.
- Los mayores tamaños de poro se obtuvieron para los materiales sintetizados por combustión, como lo demuestran los resultados de fisisorción de nitrógeno. Similarmente, la fisisorción de nitrógeno indicó que la mayor superficie específica la exhibió el catalizador de  $\text{LaMnO}_3$ , sintetizado por coprecipitación, en comparación con los demás catalizadores; las respectivas isothermas de adsorción así lo demuestran.
- Los catalizadores tipo perovskita ( $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{LaCoO}_3$ ) no modifican su estructura al someterse a altas temperaturas, lo cual es una ventaja comparativa evidente con el Fe-Co.
- Para el caso de las VC, se observa que, al pasar un flujo de Ar, se limita la actividad de los catalizadores. Se aprecia que los catalizadores tipo perovskita a temperaturas superiores a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  presentan la adsorción y desorción de hidrógeno. Se exhibe también que en las perovskitas de  $\text{LaFeO}_3$  y  $\text{LaCoO}_3$  sus variaciones en los VC se debe a que se oxida y reduce la superficie del material. El catalizador que mayor actividad presenta con respecto a las reacciones redox de hidrógeno (reducción de protones y oxidación de hidrógeno) es el Fe-Co por combustión (con nitratos y acetilacetatos).

- Mediante la técnica electroquímica de CA, se determinó que las mayores densidades de corriente se obtienen en presencia de etanol, siendo los catalizadores de Fe-Co con nitratos (por co-precipitación y combustión) y  $\text{LaMnO}_3$  por co-precipitación los que exhiben una mayor densidad de corriente para la ROE.

## Referencias

- [1] E. Flores Suárez and E. Martínez Espinosa, “Estado Actual del Hidrógeno Aplicado a Celdas de Combustible,” (tesis doctoral), Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, 2016.
- [2] Z. L. Escobedo Enrique, “Modelado dinámico de celdas de combustible,” (tesis de maestría), Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Cuernavaca, Morelos, 2006.
- [3] A. A. Gar, “Materiales con estructura tipo  $K_2NiF_4$  como cátodos para Pilas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia 1.0,” (tesis doctoral), Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, 2006.
- [4] “Informe industrial.” [Online]. Available: [http://www.informeindustrial.com.ar/verNota.aspx?nota=El\\_rey\\_¿está\\_desnudo?\\_\\_\\_59](http://www.informeindustrial.com.ar/verNota.aspx?nota=El_rey_¿está_desnudo?___59). [Accessed: 20-Nov-2017].
- [5] E. Antolini, “Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part I. Preparation methods and structural characteristics,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 74, no. 3–4, pp. 324–336, 2007.
- [6] H. Mao, T. Huang, and A. Yu, “Surface noble metal modified PdM / C ( M  $\frac{1}{4}$  Ru , Pt , Au ) as anode catalysts for direct ethanol fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 676, pp. 390–396, 2016.
- [7] M. Ammam and E. B. Easton, “Quaternary PtMnCuX/C ( X = Fe, Co, Ni, and Sn) and PtMnMoX/C ( X = Fe, Co, Ni, Cu and Sn) alloys catalysts: Synthesis, characterization and activity towards ethanol electrooxidation,” *J. Power Sources*, vol. 215, pp. 188–198, 2012.
- [8] J. P. Pereira, D. S. Falcão, V. B. Oliveira, and A. M. F. R. Pinto, “Performance of a passive direct ethanol fuel cell,” *J. Power Sources*, vol. 256, no. June, pp. 14–19, 2014.
- [9] M. A. Matin, J. H. Jang, and 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*, vol. 262, pp. 356–363, 2014.
- [10] W. Haron, A. Wisitsoraat, and S. Wongnawa, “Nanostructured perovskite oxides – LaMO<sub>3</sub> ( M=Al, Co, Fe) prepared by co-precipitation method and their ethanol-sensing characteristics,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 6, pp. 5032–5040, 2017.
- [11] Z. Liu, X. Y. Ling, X. Su, and J. Y. Lee, “Carbon-supported Pt and PtRu nanoparticles as catalysts for a direct methanol fuel cell,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 24, pp. 8234–8240, 2004.

- [12] U. Lucia, "Overview on fuel cells," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 30, pp. 164–169, 2013.
- [13] J. Bentley and R. Derby, "Ethanol & Fuel Cells : Converging Paths of Opportunity," pp. 1–14, 2001.
- [14] T. Jurzinsky, C. Cremers, F. Jung, K. Pinkwart, and J. Tübke, "Development of materials for anion-exchange membrane direct alcohol fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 35, pp. 11569–11576, 2015.
- [15] B. Moreno, E. Chinarro, J. C. Pérez, and J. R. Jurado, "Combustion synthesis and electrochemical characterisation of Pt-Ru-Ni anode electrocatalyst for PEMFC," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 76, no. 3–4, pp. 368–374, 2007.
- [16] M. Gutierrez, "Estudio de factibilidad de una celda de combustible para aplicación en autobuses urbanos," p. 96, 2015.
- [17] V. Celorrio, "Catalizadores para pilas de combustible de alcohol directo," (tesis doctoral), Instituto de carboquímica, Zaragoza, España, 2012.
- [18] J. M. Andújar and F. Segura, "Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries," *Renew. Sustain. energy Rev.*, vol. 13, no. 9, pp. 2309–2322, 2009.
- [19] N. Margareth and C. Cuello, "Estudio cinético de la oxidación de etanol en electrodos de platino-estaño-níquel", (tesis doctoral), Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia, 2012.
- [20] "Consumo y recursos energéticos a nivel mundial." [Online]. Available: <https://web.archive.org/web/20170702153811/http://www.bp.com/>. [Accessed: 18-Oct-2017].
- [21] E. Sara, "Cambio climático global," 03-October, 2015. [Online]. Available: <http://blogdesara1964.blogspot.com.es/2015/10/sara-esther.html>. [Accessed: 11-Oct-2017].
- [22] Z. Zakaria, S. K. Kamarudin, and S. N. Timmiati, "Membranes for direct ethanol fuel cells: An overview," *Appl. Energy*, vol. 163, pp. 334–342, 2016.
- [23] U. Cano, "Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica," *Boletín IIE*, pp. 208–215, 1999.
- [24] J. Dufour, "'Grandes avances en el campo de las pilas de hidrógeno,'" 23 de marzo, 2007. [Online]. Available: <http://www.madrimasd.org/blogs/energiasalternativas/2007/03/23/62133>. [Accessed: 05-Jun-2017].
- [25] E. Cid, "Estudio de la durabilidad de pilas de metal directo.", (tesis doctoral), Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.

- [26] V. Peñalosa, “Vector hidrógeno y celdas de combustible.”,(tesis maestría), Universidad Euskal Herriko, País Vasco.
- [27] Yoder López, “el hidrógeno como fuente alterna de energía,” (tesis de licenciatura), Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Ciudad de México, 2007.
- [28] O. Ramírez, “Diseño y construcción de un sistema de humidificación par un banco de celdas de combustible tipo PEM,” 2016.
- [29] M. A. F. Akhairi and S. K. Kamarudin, “Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 7, pp. 4214–4228, 2016.
- [30] F. Vigier, S. Rousseau, C. Coutanceau, J. M. Leger, and C. Lamy, “Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell,” *Top. Catal.*, vol. 40, no. 1–4, pp. 111–121, 2006.
- [31] B. Hoyos, “El mecanismo de la electro-oxidación de metanol y etanol. Una revisión bibliográfica,” *Dyna*, vol. 69, no. January 2002, pp. 9–22, 2002.
- [32] C. Lamy and E. M. Belgsir, “Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols : Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC),” *Electrochem. commun*, pp. 799–800, 2001.
- [33] H. Mao, T. Huang, and A. Yu, “Surface Palladium rich Cu x Pd y/carbon catalysts for methanol and ethanol oxidation in alkaline media,” *Electrochim. Acta*, vol. 174, pp. 1–7, 2015.
- [34] E. Grabowska, “Selected perovskite oxides : Characterization , preparation and photocatalytic properties — A review,” *Electrochem. commun*, vol. 186, pp. 97–126, 2016.
- [35] E. Antolini, F. Colmati, and E. R. Gonzalez, “Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalysts,” *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 3, pp. 398–404, 2007.
- [36] M. R. Zamanzad Ghavidel, A. H. A. Monteverde Videla, S. Specchia, and E. B. Easton, “The relationship between the structure and ethanol oxidation activity of Pt-Cu/C alloy catalysts,” *Electrochim. Acta*, vol. 230, pp. 58–72, 2017.
- [37] Carrillo Torres Roberto Carlos, “síntesis del CaO por el Método de Solución en Combustión y sus Propiedades Termoluminiscentes.” *Electrochim. Acta*, p. 84, 2016.
- [38] P. Lucía, “síntesis de catalizadores.” 21 de marzo, 2018. [Online]. Available: [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/V\\_\\_S%C3%ADntesis\\_y\\_caracterizaci%C3%B3n\\_de\\_los\\_catalizadores.pdf?sequence=9](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/V__S%C3%ADntesis_y_caracterizaci%C3%B3n_de_los_catalizadores.pdf?sequence=9)
- [39] W. Haron, A. Wisitsoraat, and S. Wongnawa, “Nanostructured perovskite oxides – LaMO<sub>3</sub> (M=Al, Co, Fe) prepared by co-precipitation method and their ethanol-

sensing characteristics," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 6, pp. 5032–5040, 2017.

- [40] A. Gresa, "xerogeles de carbono como soporte de electrocatalizadores para pilas de combustible," (tesis doctoral), Universidad Zaragoza, Zaragoza, España.
- [41] Z. Gu, S. Li, Z. Xiong, H. Xu, F. Gao, and Y. Du, "Rapid synthesis of platinum-ruthenium bimetallic nanoparticles dispersed on carbon support as improved electrocatalysts for ethanol oxidation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 521, pp. 111–118, 2018.
- [42] Q. Q. Xia, L. Y. Zhang, Z. L. Zhao, and C. M. Li, "Growing Platinum-Ruthenium-Tin ternary alloy nanoparticles on reduced graphene oxide for strong ligand effect toward enhanced ethanol oxidation reaction," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 506, pp. 135–143, 2017.
- [43] T. Li *et al.*, "Carbon supported ultrafine gold phosphorus nanoparticles as highly efficient electrocatalyst for alkaline ethanol oxidation reaction," *Electrochim. Acta*, vol. 231, pp. 13–19, 2017.
- [44] Y. Zheng, J. Qiao, J. Yuan, J. Shen, A. jun Wang, and S. Huang, "Controllable synthesis of PtPd nanocubes on graphene as advanced catalysts for ethanol oxidation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 10, pp. 4902–4911, 2018.
- [45] "Fenómenos de superficie. Adsorción," 2010. [Online]. Available: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion\\_19664.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf). [Accessed: 10-Mar-2018].