

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA REACCIÓN DE ELECTRO-OXIDACIÓN  
DE ETANOL SOBRE NANO-PARTÍCULAS DE Pt CON Ni Y Co SOPORTADAS EN  
CARBONO**

**ENRIQUE ADALBERTO PAREDES SALAZAR**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO**

**2017**

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA REACCIÓN DE ELECTRO-OXIDACIÓN  
DE ETANOL SOBRE NANO-PARTÍCULAS DE Pt CON Ni Y Co SOPORTADAS EN  
CARBONO**

**ENRIQUE ADALBERTO PAREDES SALAZAR**

**Trabajo de grado en Modalidad Investigación  
como requisito para optar al título de químico**

**Asesores**

**Alfredo Calderón Cárdenas (director)**

**Magister en Ciencias – Química**

**William H. Lizcano Valbuena (director)**

**Doctor en Química**

**Vivianne K. Ocampo Restrepo (co-directora)**

**Magister en Ciencias – Química**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO**

**2017**

Las ideas y conclusiones aportadas en el siguiente trabajo son responsabilidad exclusiva del autor.

Artículo 1 del Acuerdo N° 324 de octubre 11 de 1966 emanado por el Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de aceptación:

---

---

---

---

---

Alfredo Calderón Cárdenas

director

William H. Lizcano Valbuena

director

Vivianne K. Ocampo Restrepo

co-directora

Cesar Augusto Mujica Martínez

Jurado

John Edgar Ortiz Restrepo

Jurado

**Fecha de sustentación:** 29 de junio de 2017

## **Agradecimientos**

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a varias personas que me ayudaron y apoyaron a la realización de este trabajo de investigación.

En primer lugar, al docente Alfredo Calderón, director de trabajo de grado, por sus consejos, disponibilidad y paciencia en el desarrollo de la investigación. Por la amistad sincera que me ha ofrecido, por brindarme las condiciones y por tener confianza en mí durante la estadía en la ciudad de Cali, infinitos agradecimientos a él.

A la Magister Vivianne Ocampo, co-directora del trabajo de grado, quien tuvo disponibilidad para transmitirme sus conocimientos y guiarme en la parte experimental en la que aprendí mucho. Además, por los aportes y sugerencias ofrecidas.

Al Dr. William Lizcano, también director del trabajo de grado, por poner a disposición los equipos y materiales del Laboratorio de Investigación en Catálisis y Procesos (LICAP) y por los aportes hechos al trabajo.

Al Dr. Cesar Mujica, director de nuestro grupo de investigación GIFBA por la colaboración, las sugerencias y el apoyo para realizar este trabajo.

A todos los Docentes del Departamento de Química por la formación recibida, quienes de una u otra forma aportaron para mi formación profesional.

A la Universidad del Valle por el apoyo financiero para el desarrollo del proyecto (Proyecto 2016-71054) y a la Universidad de Nariño por el apoyo económico brindado para la estancia de investigación en la ciudad de Cali.

Finalmente, quiero expresar agradecimiento a mi familia, en especial a mi madre, por el apoyo incondicional sin el cual no hubiera sido posible llegar hasta aquí.

## **Resumen**

En este trabajo se evaluó el efecto de la temperatura, entre 20 y 35 °C, en la reacción de electro-oxidación de etanol y en la reacción de electro-oxidación de acetaldehído en medio alcalino sobre materiales nano-particulados de Pt con Ni y Co soportados sobre carbono. Los catalizadores fueron preparados mediante reducción química con borohidruro de sodio y se caracterizaron físicamente mediante las técnicas de energía dispersiva de rayos-X, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos-X. Con la primera técnica se determinó la composición de los materiales que fueron Pt/C, Pt<sub>59</sub>Ni<sub>41</sub>/C y Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/C; con microscopía electrónica de transmisión se encontraron valores promedio para el diámetro medio de las nano-partículas entre 3.6 y 4.6 nm. La difracción de rayos-X permitió la caracterización de la estructura cristalina de los materiales preparados, además de permitir la determinación de los parámetros de red (Pt/C: 3.91904; Pt<sub>59</sub>Ni<sub>41</sub>/C: 3.885058 y Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/C: 3.834175) que se utilizaron para estimar los grados de aleación del Ni y Co en la estructura fcc del Pt. Los grados de aleación encontrados fueron entre 17 y 38%. Mediante voltamperometría cíclica se determinaron características de la superficie electroquímicamente activa de las nano-partículas. La técnica de cronoamperometría se utilizó para la evaluación de la actividad electro-catalítica de los materiales en la reacción de oxidación de etanol 1.0 M y en la reacción de oxidación de acetaldehído 0.01 M a las temperaturas de 20, 25, 30 y 35 °C. Los resultados muestran que la temperatura afecta la velocidad de la reacción de electro-oxidación de etanol, mientras que no se ve un efecto significativo en la reacción de electro-oxidación de acetaldehído el rango estudiado.

## **Palabras clave**

Celdas de combustible, DEFC, electro-oxidación de acetaldehído, electro-oxidación de etanol, actividad catalítica, efecto de la temperatura, PtCo/C, PtNi/C.

## **Abstract**

The temperature effect, between 20 and 35 ° C, was evaluated in the ethanol electro-oxidation reaction and the acetaldehyde electro-oxidation reaction in alkaline medium on nanoparticles of Pt with Ni and Co supported on carbon. The catalysts were prepared by chemical reduction with sodium borohydride and were physically characterized by X-ray dispersive energy, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction. Using the first technique, the composition of the materials was determined which were close to the nominal compositions. With transmission electron microscopy, average values for the mean diameter of nano-particles were found between 3.6 and 4.6 nm. The X-ray diffraction allowed the characterization of the crystalline structure of the prepared materials. Furthermore, it allowed the determination of the lattice parameters that were used to estimate the incorporation degrees of Ni and Co into the Pt fcc structure. The incorporation degrees were between 17% and 38%. Electrochemically active surface characteristics of the nano-particles were determined by cyclic voltammetry. The chronoamperometry technique was used to evaluate the electro-catalytic activity of the materials in ethanol oxidation reaction 1.0 M and in acetaldehyde oxidation reaction 0.01 M at the temperatures of 20, 25, 30, and 35 °C. The results show that the temperature affects the rate of the ethanol electro-oxidation reaction, whereas no significant effect is seen in the acetaldehyde electro-oxidation reaction in the studied range.

## **Keywords**

Fuel cells, DEFC, electro-oxidation of acetaldehyde, electro-oxidation of ethanol, catalytic activity, temperature effect, PtCo/C, PtNi/C.



## Contenido

Abreviaturas y acrónimos .....	30
Resumen.....	7
Abstract .....	20
1. Introducción.....	32
2. Estado del arte.....	37
3. Marco teórico.....	44
3.1. Celdas de combustible .....	44
3.2. Cinética electroquímica de una reacción simple.....	45
3.3. Preparación de nano-partículas metálicas .....	49
4. Objetivos.....	52
4.1. Objetivo general .....	52
4.2. Objetivos específicos .....	52
5. Materiales y métodos .....	53
5.1. Optimización de la relación metálica Pt:Ni:Co.....	53
5.2. Síntesis de catalizadores soportados .....	53
5.3. Caracterización estructural y morfológica de los catalizadores .....	54
5.3.1. Energía dispersiva de rayos-X.....	54
5.3.2. Difracción de rayos-X.....	54
5.3.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	55

5.4.	Mediciones electroquímicas.....	55
5.4.1.	Cronoamperometrías.....	57
6.	Resultados y discusión.....	58
6.1.	Determinación de la relación metálica Pt:Ni:Co con las mejores actividades catalíticas	
	58	
6.2.	Preparación de nano-partículas de Pt con Ni y Co soportadas sobre carbono .....	63
6.3.	Caracterización estructural, morfológica y electroquímica de los materiales preparados	
	65	
6.3.1.	Energía dispersiva de rayos-X.....	65
6.3.2	Microscopía electrónica de transmisión. ....	66
6.3.3	Difracción de rayos-X. ....	67
6.3.4	Caracterización electroquímica de la superficie de los materiales a 20 °C.....	72
6.4.	Efecto de la temperatura en la electro-catálisis de la EOR y la AOR .....	76
6.4.1.	Reacción de electro-oxidación de etanol. ....	76
6.4.2.	Reacción de electro-oxidación de acetaldehído.....	97
7.	Conclusiones.....	114
8.	Recomendaciones .....	116
9.	Referencias bibliográficas.....	117

## Lista de figuras

Figura 1: Rutas de reacción implicadas en la electro-oxidación de etanol hasta acetaldehído, ácido acético y CO <sub>2</sub> .....	33
Figura 2: Mecanismo propuesto para la reacción de electro-oxidación de etanol.....	38
Figura 3: Superficie de respuesta de los valores de corriente para la EOR obtenida del modelo matemático en el diseño experimental.....	62
Figura 4: Micrografías electrónicas de transmisión con sus respectivos histogramas. (a) Pt/C, (b) Pt <sub>59</sub> -Ni <sub>41</sub> /C (c) Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C.....	66
Figura 5: Difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados: Pt/C, Pt <sub>59</sub> -Ni <sub>41</sub> /C y Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C. ....	68
Figura 6: Regresión lineal de los parámetros de red de la estructura fcc del Pt en función de la cantidad del segundo metal.....	72
Figura 7: Voltamperograma cíclico del material de Pt/C en NaOH 0.1 M. Ciclo 50 a 0.1 V s <sup>-1</sup> y 20 °C. ....	73
Figura 8: Voltamperograma cíclico del material de Pt <sub>59</sub> -Ni <sub>41</sub> /C en NaOH 0.1 M. Ciclo 50 a 0.1 V s <sup>-1</sup> y 20 °C. ....	74
Figura 9: Voltamperograma cíclico del material de Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C en NaOH 0.1 M. Ciclo 50 a 0.1 V s <sup>-1</sup> y 20 °C. ....	75
Figura 10: Cronoamperometrías de la EOR sobre Pt/C a diferentes potenciales y diferentes temperaturas.....	77
Figura 11: Cronoamperometrías de la EOR sobre Pt <sub>59</sub> -Ni <sub>41</sub> /C a diferentes potenciales y diferentes temperaturas.....	78

Figura 12: Cronoamperometrías de la EOR sobre Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C a diferentes potenciales y diferentes temperaturas. ....	79
Figura 13: Curvas de Tafel a diferentes temperaturas para la EOR sobre Pt/C.....	80
Figura 14: Comportamiento de $i_o$ y $n(1 - \alpha)$ en función de la temperatura para la EOR sobre Pt/C. ....	83
Figura 15: Comparación de la corriente calculada con la ecuación ajustada y la corriente experimental a diferentes potenciales para la EOR sobre Pt/C.....	84
Figura 16: Superficie de respuesta de corriente calculada con la ecuación ajustada en función de temperatura y el sobrepotencial para la EOR sobre Pt/C.....	86
Figura 17: Curvas de Tafel a diferentes temperaturas para la EOR sobre Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C. ....	87
Figura 18: Comportamiento de $i_o$ y $n(1 - \alpha)$ en función de la temperatura para la EOR sobre Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C. ....	89
Figura 19: Comparación de la corriente calculada con la ecuación ajustada y la corriente experimental a diferentes potenciales para la EOR sobre Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C. ....	90
Figura 20: Superficie de respuesta de corriente calculada con la ecuación ajustada en función de temperatura y el sobrepotencial para la EOR sobre Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C. ....	92
Figura 21: Curvas de Tafel a diferentes temperaturas para la EOR sobre Pt <sub>59</sub> -Ni <sub>41</sub> /C. ....	93
Figura 22: Comportamiento de $i_o$ y $n(1 - \alpha)$ en función de la temperatura para la EOR sobre Pt <sub>59</sub> -Ni <sub>41</sub> /C. ....	94
Figura 23: Comparación de la corriente calculada con la ecuación ajustada y la corriente experimental a diferentes potenciales para la EOR sobre Pt <sub>59</sub> -Ni <sub>41</sub> /C. ....	95
Figura 24: Superficie de respuestas de corriente predicha por el modelo en función de temperatura y sobrepotencial para la EOR sobre Pt <sub>59</sub> -Ni <sub>41</sub> /C. ....	97

Figura 25: Cronoamperometrías de la AOR sobre Pt/C a diferentes potenciales y diferentes temperaturas.....	98
Figura 26: Cronoamperometrías de la AOR sobre Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C a diferentes potenciales y diferentes temperaturas. ....	99
Figura 27: Cronoamperometrías de la AOR sobre Pt <sub>59</sub> -Ni <sub>41</sub> /C a diferentes potenciales y diferentes temperaturas. ....	100
Figura 28: Curvas de Tafel a diferentes temperaturas para la AOR sobre Pt/C .....	101
Figura 29: Comportamiento de $i_o$ y $n(1 - \alpha)$ en función de la temperatura para la AOR sobre Pt/C. ....	102
Figura 30: Comparación de la corriente calculada con la ecuación ajustada y la corriente experimental a diferentes potenciales para AOR sobre Pt/C.....	103
Figura 31: Superficie de respuesta de corriente calculada con la ecuación ajustada en función de temperatura y el sobrepotencial para la AOR sobre Pt/C. ....	104
Figura 32: Curvas de Tafel a diferentes temperaturas para la AOR sobre Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C.....	105
Figura 33: Comportamiento de $i_o$ y $n(1 - \alpha)$ en función de la temperatura para la AOR sobre Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C. ....	106
Figura 34: Comparación de la corriente calculada con la ecuación ajustada y la corriente experimental a diferentes potenciales para la AOR sobre Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C.....	107
Figura 35: Superficie de respuesta de corriente calculada con la ecuación ajustada en función de temperatura y el sobrepotencial para la AOR sobre Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C.....	108
Figura 36: Curvas de Tafel a diferentes temperaturas para la AOR sobre Pt <sub>59</sub> -Ni <sub>41</sub> /C.....	109
Figura 37: Comportamiento de $i_o$ y $n(1 - \alpha)$ en función de la temperatura para la AOR sobre Pt <sub>59</sub> -Ni <sub>41</sub> /C. ....	111

Figura 38: Comparación de la corriente calculada con la ecuación ajustada y la corriente experimental a diferentes potenciales para la AOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C. .... 112

Figura 39: Superficie de respuesta de corriente calculada con la ecuación ajustada en función de temperatura y el sobrepotencial para la AOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C..... 113

## Lista de tablas

Tabla 1: Composiciones de los materiales preparados en un trabajo previo y valores de corriente a 60 s obtenidos de las cronoamperometrías a 25 °C para la EOR.....	59
Tabla 2: ANOVA para la respuesta electroquímica de la EOR.....	60
Tabla 3: Relación atómica de los metales y porcentaje Metal/Carbono determinados por EDX, en los materiales preparados.....	65
Tabla 4: Valores del diámetro medio de partícula en los materiales preparados.....	67
Tabla 5: Valores del tamaño de cristalito, parámetro de red y grado de aleación para los materiales preparados.....	69
Tabla 6: Valores de los parámetros de red en aleaciones perfectas .....	71
Tabla 7: Ecuaciones y valores de $i_o$ y $n(1- \alpha)$ obtenidos de las curvas de Tafel para la EOR sobre Pt/C a diferentes temperaturas. ....	81
Tabla 8: Ecuaciones y valores de $i_o$ y $n(1- \alpha)$ obtenidos de las curvas de Tafel para la EOR sobre Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C a diferentes temperaturas.....	87
Tabla 9: Ecuaciones y valores de $i_o$ y $n(1- \alpha)$ obtenidos de las curvas de Tafel para la EOR sobre Pt <sub>59</sub> -Ni <sub>41</sub> /C a diferentes temperaturas.....	93
Tabla 10: Ecuaciones y valores de $i_o$ y $n(1- \alpha)$ obtenidos de las curvas de Tafel para la AOR sobre Pt/C a diferentes temperaturas.....	101
Tabla 11: Ecuaciones y valores de $i_o$ y $n(1- \alpha)$ obtenidos de las curvas de Tafel para la AOR sobre Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C a diferentes temperaturas. ....	105
Tabla 12: Ecuaciones y valores de $i_o$ y $n(1- \alpha)$ obtenidos de las curvas de Tafel para la AOR sobre Pt <sub>59</sub> -Ni <sub>41</sub> /C a diferentes temperaturas.....	110

## Glosario

**Actividad catalítica:** Capacidad intrínseca de un material para aumentar la velocidad de una reacción química.

**Adsorción:** Fenómeno por el cual un sólido o un líquido atrae y retiene en su superficie gases, vapores, líquidos o cuerpos disueltos.

**Ánodo:** Es un electrodo en el que se produce una reacción de oxidación, mediante la cual una sustancia, al perder electrones, incrementa su estado de oxidación.

**Cátodo:** Es un electrodo en el que se produce una reacción de reducción, mediante la cual una sustancia, al ganar electrones, disminuye su estado de oxidación.

**Celda de combustible:** Es un sistema de flujo estable, en el cual el combustible y el oxidante se suministran desde una fuente externa que provee un medio de transformar energía química en eléctrica, sin combustión, en un proceso continuo y directo mediante reacciones de reducción y oxidación en presencia de un catalizador.

**Corriente de intercambio:** Es una medida de las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas que ocurren en un electrodo cuando está en el potencial de equilibrio.



**Densidad de corriente:** Es una magnitud vectorial que en cada punto del conductor tiene la dirección de la velocidad de arrastre; y de módulo igual a la cantidad de carga que por unidad de tiempo y por unidad de área, atraviesa la unidad de superficie normal a la velocidad de arrastre.

**Diseño experimental:** Es una técnica utilizada para encontrar el comportamiento de una variable a partir de diferentes combinaciones de factores o variables de entrada de un proceso, que al cambiar afectan la respuesta.

**Electrodo:** Es un conductor eléctrico utilizado para hacer contacto con una parte no metálica de un circuito.

**Sobrepotencial:** Diferencia entre el potencial teórico termodinámico y el potencial que se observa experimentalmente en el proceso redox.

## Abreviaturas y acrónimos

ANOVA:	Análisis de varianza.
AOR:	Reacción de oxidación de acetaldehído (por sus siglas en ingles).
CA:	Cronoamperometría.
CV:	Voltamperometría cíclica (por sus siglas en ingles).
DAFC:	Celda de combustible de alcohol directo (por sus siglas en ingles).
DEFC:	Celda de combustible de etanol directo (por sus siglas en ingles).
DEMS:	Espectrometría diferencial de masas electroquímica (por sus siglas en ingles).
EDX:	Energía dispersiva de rayos-X (por sus siglas en ingles).
EOR:	Reacción de oxidación de etanol (por sus siglas en ingles).
fcc:	Estructura cúbica centrada en las caras.
FTIR:	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.
PEMFC:	Celda de combustible de electrolito polimérico (por sus siglas en ingles).
RHE:	Electrodo reversible de hidrógeno (por sus siglas en ingles).
XRD:	Difracción de rayos-X (por sus siglas en ingles).
SERS:	Espectroscopia RAMAN de superficie mejorada (por sus siglas en ingles).
SHE:	Electrodo normal de hidrógeno (por sus siglas en ingles).
SOFC:	Celda de combustible de óxidos sólidos (por sus siglas en ingles).
TEM:	Microscopia electrónica de transmisión (por sus siglas en ingles).
$E_{\text{cell}}$ :	Potencial experimental de la celda.
$E_{\text{EOR}}^{\circ}$ :	Potencial estándar de la reacción de oxidación de etanol.
$E_{\text{eq}}^{\circ}$ :	Potencial reversible.

$v_f$ : Velocidad de reacción.

$\eta$ : Sobrepotencial global

## Introducción

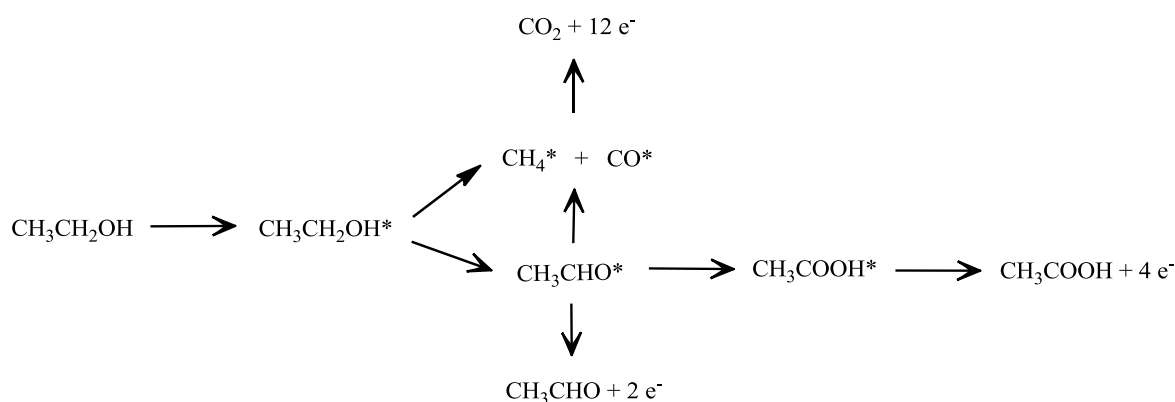
En consonancia con el aumento de la demanda energética, se proyecta que para el año 2050 se consumirán anualmente  $10^{10}$  toneladas de petróleo en el mundo. (Larcher & Tarascon, 2014) Consecuentemente aumentaría el impacto sobre los recursos hídricos, geológicos, biológicos, atmosféricos y socioeconómicos, derivados tanto de la contaminación a causa del consumo de los hidrocarburos como de las consecuencias que genera su explotación. (Larcher & Tarascon, 2014) En este contexto, una de las maneras de aportar al mejoramiento de este panorama energético y ambiental, es aprovechar las fuentes de energía renovables y desarrollar sistemas para su conversión a energía fácilmente utilizable.

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten directamente la energía que se libera a partir de una reacción química entre un combustible y un oxidante, en energía eléctrica. (O'hayre, Cha, Colella, & Prinz, 2016) Un tipo especial de celda de combustible es la 'celda de combustible de alcohol directo' (DAFC) que utiliza alcoholes de baja masa molecular como combustible y se han destacado para posibles aplicaciones de mediana generación y principalmente como fuentes de poder para sistemas electrónicos portátiles. (Calderón Cárdenas, 2011) El etanol es una buena elección para trabajar en estos dispositivos porque es menos tóxico que otros alcoholes como el metanol, tiene una densidad energética alta ( $8.00 \text{ kW h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ) (Antolini & Gonzalez, 2010) y puede ser producido a partir de procesos agrícolas, además que es considerado como fuente de energía renovable. (Kamarudin, Kamarudin, Masdar, & Daud, 2013)

No obstante, la 'reacción de oxidación de etanol' (EOR) se lleva a cabo sobre una superficie catalítica, típicamente de Pt, ya que este metal presenta destacables propiedades para la

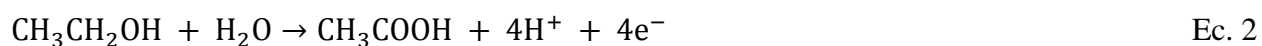
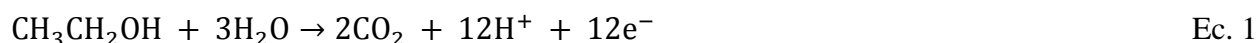
adsorción y disociación del etanol comparado con otros materiales. (García-Rodríguez, Herranz, & Rojas, 2013) Por otra parte, su alto costo es un impedimento para la comercialización futura de las ‘celdas de combustible de etanol directo’ (DEFCs). Así, para un mejor aprovechamiento del metal en estos dispositivos, el Pt se utiliza como nano-partículas dispersas en negro de carbono que es un soporte conductor eléctrico. La literatura describe que un gramo de nano-partículas de Pt soportadas sobre carbón Vulcan XC-72 tiene áreas electroquímicamente activas del orden de  $65 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ . (Paulus, Schmidt, Gasteiger, & Behm, 2001)

Aun considerando las muy buenas propiedades del Pt para la adsorción y disociación del etanol y aumentando notoriamente el área superficial electro-activa del Pt, la EOR es muy lenta y no se consigue aprovechar al máximo la energía química del alcohol porque la reacción no prosigue hacia el producto de completa oxidación. La oxidación completa de etanol produce 12 electrones y 2 moléculas de dióxido de carbono por cada molécula de etanol que reacciona. Mientras que, la oxidación parcial de etanol a acetaldehído y ácido acético produce solo 2 y 4 electrones, respectivamente, como lo indica el siguiente esquema:



**Figura 1:** Rutas de reacción implicadas en la electro-oxidación de etanol hasta acetaldehído, ácido acético y  $\text{CO}_2$ . (Teng, 2013)

Una de las causas de la pobre selectividad hacia  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  es la necesidad de átomos de O adicionales a los que componen las moléculas de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Caso contrario es el de la oxidación de acetaldehído que no requiere átomos de O adicionales. En medio ácido, estos átomos de O son provistos por moléculas de agua tal como se describe en las siguientes ecuaciones:



Diferentes estrategias se han reportado para hacer más disponibles los átomos de O requeridos para la formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Una de ellas consiste en hacer mezclas de Pt con otros metales de transición altamente oxofílicos (Erini et al., 2015) para que contribuyan a facilitar la reacción por medio del denominado ‘mecanismo bi-funcional’ (Teng, 2013) o de ‘Eley-Rideal’. (Christensen, Jones, & Hamnett, 2012) Este mecanismo consiste en una fuerte interacción entre el metal de transición con el agua para formar especies oxigenadas (como  $\text{OH}_{\text{ads}}$ ) más fácilmente que el Pt, mientras que este último se encarga de adsorber y disociar activamente el etanol. (Teng, 2013) Sin embargo, a pesar del aumento en la velocidad de la EOR sobre algunas aleaciones binarias de Pt, aún se genera mayor cantidad de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  que  $\text{CO}_2$  debido a la dificultad adicional de la escisión del enlace C-C. (Teng, 2013)

Otra alternativa para aumentar la disponibilidad de O es llevar a cabo la reacción en un medio alcalino (Kamarudin et al., 2013) en lugar de las soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o  $\text{HClO}_4$  que han

sido bastante utilizadas. Las especies hidroxilo presentes en la solución alcalina pueden ser adsorbidas con mayor facilidad sobre la superficie del ánodo, facilitando la EOR. Un medio como el de una solución de KOH o NaOH aumenta la velocidad de la EOR y ofrece la posibilidad de utilizar mezclas bimetálicas y trimetálicas que son estables en medio alcalino buscando mejorar la eficiencia y selectividad hacia CO<sub>2</sub>. (Obradovic et al., 2016) En nuestro grupo de investigación se ha puesto especial interés en las mezclas de Pt con Ni y Co en medio alcalino, donde el Ni y el Co actúan como co-catalizadores sobre la EOR. Una ventaja adicional de estas mezclas es que el Ni y el Co son metales mucho más baratos que el Pt, por lo que remplazar una fracción del metal noble por la de alguno de estos otros dos metales reduce significativamente el costo de los materiales.

Adicional al mecanismo bi-funcional, en las mezclas metálicas se pueden presentar efectos electrónicos y estructurales. Los efectos electrónicos consisten en la retro-donación electrónica del metal de transición que cambia la densidad electrónica de la banda 'd' del Pt y debilita la unión entre los intermedios de reacción fuertemente absorbidos, como CO<sub>ads</sub> y OH<sub>ads</sub>, y el Pt. Los efectos estructurales, tales como la orientación de los cristales y la distancia interatómica del Pt en la superficie de las nano-partícula, son parámetros también importantes en la actividad de los catalizadores. (Akhairi & Kamarudin, 2016)

Por otro lado, un factor muy importante que también influye en el desempeño de las DEFCs, además de las propiedades del catalizador y las propiedades del electrolito (pH del medio, naturaleza del electrolito, concentración de etanol, etc.), es la temperatura. (Y. Wang, Zou, & Cai, 2015) En términos generales, la velocidad de una reacción se afecta con la temperatura

porque al aumentarla, también aumenta el número de moléculas con una energía superior a la correspondiente energía de activación. Adicionalmente, en reacciones sobre superficies electródicas, se espera que los procesos de absorción/desorción de las especies electro-activas sobre el electrodo y la difusión de las moléculas desde el seno de la disolución a la región interfacial, también se afecten con la temperatura. (Barbosa, Oliveira, Van Drunen, & Tremiliosi-Filho, 2015a) Por lo tanto, la velocidad de una reacción electroquímica como la EOR debe afectarse en función de la temperatura como se ha observado en estudios sobre electrodos de Ni y de Pt soportados en carbono, (De Souza et al., 2010; Teng, 2013) donde la corriente aumenta significativamente al aumentar la temperatura en el rango de -15 a 25 °C. Las propiedades particulares de cada sistema electroquímico, en este caso la EOR sobre mezclas de Pt con Ni y Co en medio alcalino, tienen una dependencia con la temperatura que merece ser estudiada con el fin de determinar la temperatura que optimice la velocidad del proceso reactivo.

Por consiguiente, en la presente investigación se propone estudiar el efecto de la temperatura sobre la EOR en medio alcalino sobre catalizadores de Pt con Ni y Co soportados en carbono con diferentes relaciones metálicas, buscando el aumento en la actividad catalítica, para proyectarlos al uso en celdas de combustible.

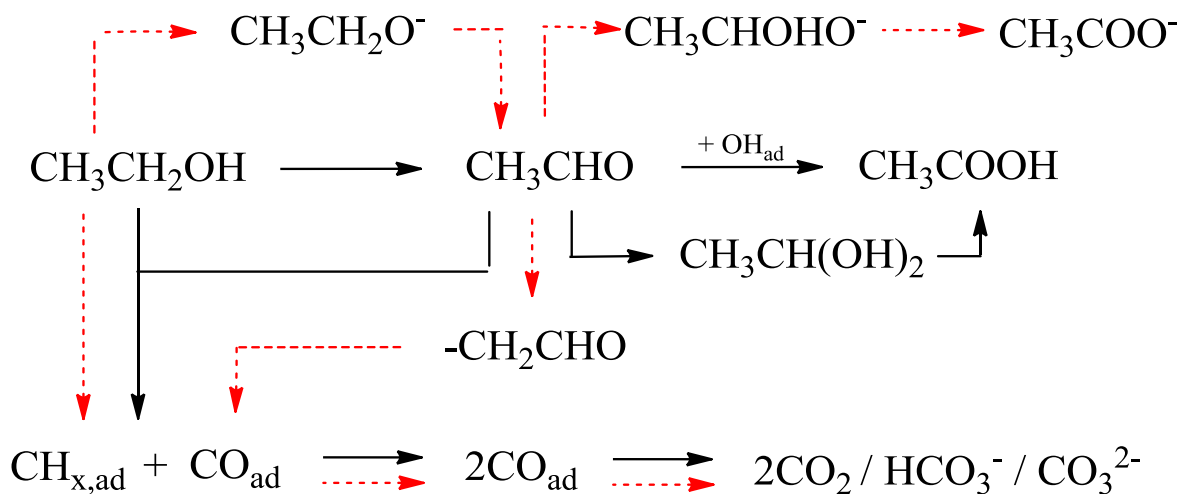


## 1. Estado del arte

Los primeros estudios de electro-oxidación de etanol sobre Pt en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M detectaron como producto mayoritario acetaldehído con pequeñas cantidades de ácido acético, (Podlovchenko, Petry, Frumkin, & Lal, 1966; Rightmire, Rowland, Boos, & Beals, 1964) hasta un potencial de 0.75 V vs. SHE (electrodo normal de hidrógeno), mientras que a potenciales mayores, el ácido acético es el producto final de la EOR, (Blake, Kuhn, & Sundrland, 1973; Podlovchenko et al., 1966; Snell & Keenan, 1981) La mayoría de estudios coinciden en que la escisión del enlace C-C y la formación de intermedios fuertemente adsorbidos en la superficie del Pt como  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , hacen parte de las etapas que limitan el progreso de la EOR. (Asiri & Anderson, 2015; Christensen et al., 2012; Shao & Adzic, 2005; H. Wang, Jusys, & Behm, 2004a; Y.-Y. Yang et al., 2014)

Mediante la combinación de técnicas electroquímicas y espectroscópicas (SERS ‘Espectroscopia RAMAN de superficie mejorada’ y FTIR *in situ* ‘Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier’), el grupo de Koper (S. C. Lai & Koper, 2009; S. C. S. Lai et al., 2010; S. C. S. Lai & Koper, 2009) mostró que la actividad de la reacción sobre electrodos de Pt aumenta significativamente cuando el pH del electrolito es mayor que 10. No obstante, aún no está totalmente claro en qué medida el mecanismo propuesto para la EOR sobre Pt en medio ácido se puede extender al medio alcalino. (Y. Wang et al., 2015) Por ello, buscando comprender la mejora de la actividad catalítica en medio alcalino, estudios relacionados con la identificación de especies adsorbidas en medio básico, (Busó-Rogero, Solla-Gullón, Vidal-Iglesias, Herrero, & Feliu, 2016; Christensen et al., 2012) proponen que en contraste con las soluciones ácidas, los intermediarios interactúan con la superficie a través del O en lugar del C, especulándose

intermedios de reacción como  $-\text{CH}_2\text{-C(=O)-O-}$ , en los que el carbono del grupo metilo y el oxígeno está unidos a los átomos de Pt. Adicionalmente, Lai *et al.* (S. C. S. Lai et al., 2010) sugieren que la forma reactiva del etanol a  $\text{pH} > 11$  es la especie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  la cual es adsorbida para formar el grupo etoxi sobre la superficie del Pt. El etoxi adsorbido luego se oxida a acetaldehído que a su vez puede reaccionar con un  $\text{OH}_{\text{ads}}$  para formar acetato. (Christensen et al., 2012) Si la oxidación de acetaldehído se lleva a cabo con la escisión del enlace C-C de la molécula, aparecen las especies  $\text{CO}$  y  $-\text{CH}_x$  (Y. Wang et al., 2015) cuya desorción requiere de las especies  $-\text{OH}_{\text{ads}}$ , las cuales se encuentran disponibles en la superficie del Pt a potenciales superiores a 0.5 V. (Blake et al., 1973; Busó-Rogero et al., 2016; Rightmire et al., 1964; Snell & Keenan, 1981) En el siguiente esquema, se muestran las posibles rutas que sigue el etanol hasta su oxidación parcial y completa, a pH ácido y pH básico.



**Figura 2:** Mecanismo propuesto para la reacción de electro-oxidación de etanol. (S. C. S. Lai et al., 2010) Las flechas sólidas negras denotan el mecanismo a pH bajo, mientras que las flechas punteadas rojas denotan el mecanismo a pH alto.

Respecto a las mezclas metálicas con Pt, resultados en medio ácido (García, Herranz, & Rojas, 2013) muestran que los catalizadores binarios Pt-Sn y Pt-Ru tienen los mejores resultados para la EOR porque presentan alta actividad y durabilidad. (Sarkar et al., 2015) Conforme al mecanismo bi-funcional anteriormente descrito, la activación de la disociación del agua para formar hidróxidos sobre los átomos de Sn o Ru contribuyen a oxidar más fácilmente los compuestos intermedios de CO y CH<sub>x</sub> obteniéndose un rendimiento relativamente alto sobre estos materiales comparados con Pt. (Du et al., 2012) En medio alcalino, la estabilidad de los materiales electródicos y las especies que se generan sobre sus superficies es diferente. Así, estas y otras mezclas metálicas han sido ensayadas, como es el caso de Pt-Au, (Y. Wang et al., 2015) Pd-Ni-P, (Y. Wang, Shi, Yang, & Cai, 2013) Pd<sub>2</sub>-Ge, (Sarkar et al., 2015) Pd-Mn, (Ahmed, Park, & Jeon, 2016) Pt-Ru, (Fujiwara et al., 2008; Varcoe, Slade, Yee, Poynton, & Driscoll, 2007; Verma & Basu, 2007; C. C. Yang et al., 2008) Pd-Ni, (Krishna, Fernandes, Ventura, Freire, & Titus, 2016; Shen, Zhao, Xu, & Li, 2010) Ru-Ni, (Tarasevich, Bogdanovskaya, & Mazin, 2010) Ni-Co, (An, Zhao, & Li, 2015; Tadanaga, Furukawa, Hayashi, & Tatsumisago, 2010) entre otras, las cuales han mostrado rendimientos relativamente altos para la EOR.

La mejora en la actividad propia de materiales que contienen Ni, es soportada con la idea de que superficies con presencia de átomos de Ni proporcionan especies oxigenadas para la oxidación de etanol de acuerdo con el mecanismo bi-funcional. (Singh & Awasthi, 2013) A conclusiones similares se ha llegado en estudios de Pt-Co/C, donde la actividad catalítica incrementa con el contenido de Co en un rango entre el 0 y 75%, favoreciendo la presencia de especies oxigenadas en la superficie que promueven la oxidación de intermedios de la EOR. (Calderón Cárdenas,

2011) En un reciente trabajo en nuestro grupo de investigación, se prepararon nano-partículas de 9 materiales de Pt, Ni y Co soportadas sobre carbono con diferentes relaciones atómicas y se evaluaron como electro-catalizadores en la EOR y la ‘Reacción de Oxidación de Acetaldehído’ (AOR). En este trabajo, los resultados de ‘voltamperometría cíclica’ (CV) indican que, en el rango de potencial estudiado, el material de Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C tiene el menor potencial de inicio. Los resultados de ‘cronoamperometría’ (CA) a 0.55 V vs. RHE (electrodo reversible de hidrógeno) muestran que transcurridos 60 s, Pt<sub>60</sub>-Ni<sub>40</sub>/C es el material con mayor valor de corriente, lo cual se explica en términos de dos efectos. El primero, asociado a la presencia de Ni, el cual mejora las etapas de oxidación hasta la formación de la especie acetilo, mientras que la presencia de Co mejora los procesos posteriores. El segundo, relaciona la corriente específica con el grado de aleación de Ni y Co dentro de la estructura de Pt, lo que explica que los materiales trimetálicos no superan la actividad catalítica de los materiales bimetálicos. (Ocampo-restrepo, Calderón-Cárdenas, & Lizcano-valbuena, 2017)

Respecto al efecto de la temperatura, autores reportan un estudio de la EOR sobre Pt en dos concentraciones diferentes de ácido fosfórico en un rango de temperatura de 25 a 180 °C. (Camargo, Previdello, Varela, & Gonzalez, 2010) En este estudio, se observó que el potencial de inicio para la EOR disminuye y la corriente aumenta a medida que incrementa la temperatura, viéndose un efecto mucho mayor para la solución con mayor concentración de etanol.

Sun *et al.* (Sun, Halseid, Heinen, Jusys, & Behm, 2009) hicieron mediciones de ‘espectrometría diferencial de masas electroquímica’ (DEMS) de la EOR sobre Pt/C en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M a una concentración 0.1 M de etanol y a diferentes temperaturas (23, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 °C),

se encontró que a potenciales inferiores de aproximadamente 0.35 V vs. RHE a 23 °C, se inhibe la electro-oxidación de etanol, lo que se explica por la presencia de productos intermedios adsorbidos que envenenan la superficie del electrodo, principalmente  $\text{CO}_{\text{ad}}$  y cantidades menores de residuos de hidrocarburos adsorbidos. (Sun et al., 2009) Con el aumento de la temperatura, los potenciales de inicio de la EOR cambian a valores ligeramente más bajos, alcanzando ~ 0.30 V vs. RHE a 100 °C. Este cambio, y el de los máximos de pico a menores valores de potencial, están relacionados con la activación térmica del proceso de oxidación del etanol adsorbido y del proceso de formación de  $\text{OH}_{\text{ad}}$ . (Herrero et al., 2004) En este estudio, se muestra que la corriente Faradaica máxima para la oxidación de etanol y la velocidad de formación de  $\text{CO}_2$  aumenta significativamente en el rango de temperatura de 23 a 100 °C. (Sun et al., 2009)

Sobre nano-partículas de Pt/C en etanol 0.01 M y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a diferentes temperaturas (30, 40, 50 y 60 °C), Wang *et al.* (H. Wang, Jusys, & Behm, 2004b) muestran que, al aumentar la temperatura de 30 a 60 °C, la corriente Farádica se incrementa en un factor de 4. El máximo de pico para la formación de  $\text{CO}_2$  en el barrido de potencial positivo disminuye desde 0.8 V a 30 °C hasta 0.7 V a 60 °C. En el barrido en sentido negativo a 30 °C la formación de  $\text{CO}_2$  es despreciable, sin embargo, se forman cantidades apreciables a 60 °C. Esto indica que el rompimiento de los enlaces C-C se activa a temperaturas elevadas. Con el aumento de la temperatura, disminuye significativamente la desorción de especies etano, lo que implica una cobertura menor de estas especies a temperaturas más altas y se explica teniendo en cuenta que los residuos de hidrocarburos adsorbidos pueden ser parcialmente convertidos en especies de tipo  $\text{CO}_{\text{ad}}$  debido a una reacción lenta con agua. En términos generales, el aumento de la temperatura contribuye a un incremento significativo de la tasa de oxidación de etanol.

En cuanto a la EOR en NaOH 0.1 M, un material de Ni con Pd obtenido por un método de deposición espontánea ha sido utilizado por Pierozynski *et al.* (Mikolajczyk, Turemko, & Pierozynski, 2015; Pierozynski, Mikolajczyk, & Turemko, 2015) Ellos muestran que el aumento de la temperatura de reacción de 20 a 60 °C conlleva a una amplificación significativa de las densidades de corriente registradas en los perfiles de CV. También se observa que el aumento de temperatura tiene un impacto significativo en el potencial de inicio de la EOR, que a 60 °C se desplaza hacia un valor de potencial menor.

Barbosa *et al.* (Barbosa, Oliveira, Van Drunen, & Tremiliosi-Filho, 2015b) investigaron el mecanismo y la cinética de la EOR sobre un electrodo de Ni en solución alcalina de NaOH mediante CV en un rango de temperatura de -15 °C hasta 25 °C. Los resultados muestran que cuando la temperatura disminuye, hay una disminución significativa en la densidad de corriente de los picos observados. Los autores indican que a bajas temperaturas ( $-15\text{ °C} \leq T \leq -10\text{ °C}$ ) los valores de densidad de corriente de pico son menores respecto a los valores observados en el rango de  $-5\text{ °C} \leq T \leq 25\text{ °C}$ , debido probablemente a una disminución en la tasa de oxidación del etanol, resultante del proceso de transferencia de carga más lento entre la molécula de etanol y NiOOH. No obstante, los perfiles de CV muestran que la EOR continúa incluso a una temperatura de -15 °C.

Los antecedentes anteriores nos presentan un panorama general acerca del efecto de la temperatura en la EOR sobre algunas superficies electro-catalíticas. Sin embargo, en nuestro conocimiento no se encuentran reportes donde se evalúe la respuesta electroquímica sobre

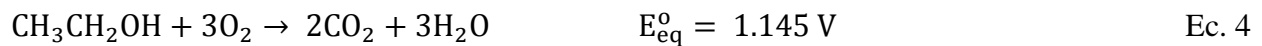
mezclas de Pt con Ni y Co en función de la temperatura. Por lo tanto, en este trabajo se evaluó el efecto de la temperatura en la EOR sobre nanopartículas de Pt con Ni y Co soportadas sobre carbono en un rango de temperatura de 20 a 35 °C, que corresponde a valores de temperatura ambiente, que evitan la evaporación significativa del combustible y que tienen proyección al desarrollo de DEFCs pasivas con aplicaciones como fuentes de poder de baja generación de energía.

## 2. Marco teórico

### 2.1. Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo de conversión electroquímica de energía en el que un combustible y un oxidante son alimentados continuamente. (Celorrio, 2012) La naturaleza del combustible empleado, además de la naturaleza de las especies iónicas que se transportan y su dirección, determinan el tipo la celda y los productos de reacción. (O'hayre et al., 2016) Entre los diversos tipos de celdas se destacan por su avance tecnológico, las 'celdas de combustible de electrolito polimérico' (PEMFCs) y las 'celdas de óxidos sólidos' (SOFCs). Las PEMFCs operan a temperaturas inferiores a 100 °C y se pueden sub-clasificar de acuerdo al combustible utilizado, siendo las DAFCs (O'hayre et al., 2016) aquellas alimentadas con alcoholes como metanol y etanol, principalmente.

La reacción química global en una DEFC está dada por:

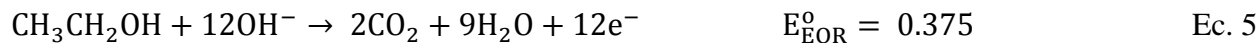


El potencial de equilibrio es de 1.145 V entre los dos electrodos si las reacciones electroquímicas se llevan a cabo en condiciones estándar. Cuando la DEFC opera produciendo corriente eléctrica se espera que la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo disminuya a causa de la resistencia eléctrica, principalmente del electrolito, a la baja velocidad de transporte de las especies químicas a través de la celda y, de especial interés en este trabajo, la “resistencia” a la transferencia de carga, que implica todos los complejos procesos de las reacciones químicas en la



interfase de los electrodos y la solución. A grosso modo, el desarrollo tecnológico de la celda de combustible consiste en disminuir la diferencia entre el potencial experimental  $E_{\text{cell}}$ , y el potencial reversible  $E_{\text{eq}}^0$ , que define el sobrepotencial global,  $\eta$ . (O'hayre et al., 2016) El desarrollo de materiales con alta actividad catalítica para las reacciones de oxidación y reducción en la celda buscan disminuir el sobrepotencial por activación y contribuyen a mejorar la eficiencia voltaica del dispositivo.

Específicamente para la oxidación de etanol hasta  $\text{CO}_2$  en medio alcalino, (Yu, Krewer, & Scott, 2010) el potencial estándar de oxidación es  $-0.77 \text{ V}$  respecto al SHE. (Yu et al., 2010) Si se reporta el potencial de oxidación respecto al RHE al mismo pH del electrolito en el que se lleva la EOR, el valor será  $0.375 \text{ V}$ , como se indica en la siguiente ecuación.



Para interpretar los resultados electroquímicos de este trabajo, cabe aclarar que estos serán mejores cuanto más alta sea la densidad de corriente alcanzada a potenciales de oxidación lo más bajo posibles.

## 2.2. Cinética electródica de una reacción simple (Bard & Faulkner, 1944)

Consideremos que la reacción de la ecuación 6 puede proceder en ambos sentidos.



6

La velocidad de la reacción,  $v_f$  directa (de izquierda a derecha) es proporcional a la concentración de  $R$  en la superficie. Esta concentración se expresa en función desde la distancia de la superficie del electrodo y el tiempo como  $C_R(x, t)$ . Así, en la superficie del electrodo la concentración de  $R$  es  $C_R(0, t)$ , por lo tanto:

$$v_f = k_f C_R(0, t) = \frac{i_a}{nFA} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde  $k_f$  es constante de velocidad del proceso electroquímico,  $i_a$  es la corriente anódica,  $A$  es el área del electrodo,  $F$  es la constante de Faraday y  $n$  el número de electrones. Análogamente, para la reacción inversa tenemos la ecuación 8, donde  $i_c$  es la corriente catódica.

$$v_b = k_b C_O(0, t) = \frac{i_c}{nFA} \quad \text{Ec. 8}$$

Entonces la velocidad neta de la reacción es:

$$v_{net} = v_f - v_b = k_f C_R(0, t) - k_b C_O(0, t) = \frac{i}{nFA} \quad \text{Ec. 9}$$

Entonces:

$$i = i_a - i_c = nFA[k_f C_R(0, t) - k_b C_O(0, t)] \quad \text{Ec. 10}$$

Siguiendo el modelo de Arrhenius, las constantes de velocidad  $k_f$  y  $k_b$  se expresan como:

$$k_f = A_f e^{(-\Delta G_f^\ddagger / RT)} \quad \text{Ec. 11}$$

$$k_b = A_b e^{(-\Delta G_b^\ddagger / RT)} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde  $A$  es el factor pre-exponencial,  $\Delta G_f^\ddagger$  el equivalente a la energía de activación,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura.

A partir de las ecuaciones 10, 11 y 12 y considerando algunas definiciones es posible deducir la ecuación de Butler-Volmer: (Bard & Faulkner, 1944)

$$i = nFAk^\circ \{C_R(0, t) e^{[(1-\alpha)nF\eta/RT]} - C_O(0, t) e^{[-\alpha nF\eta/RT]}\} \quad \text{Ec. 13}$$

Para una reacción electródica en equilibrio electroquímico, la ecuación 13 toma la forma de una ecuación tipo Nernst, ecuación 14. Esta ecuación relaciona el potencial de electrodo en equilibrio electroquímico con las concentraciones de los reactivos en el seno de la solución.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde  $C_R^*$  y  $C_O^*$  son las concentraciones de  $R$  y  $O$  en el seno de la solución respectivamente, y  $E^\circ$  es el potencial estándar de la semi-reacción.

Fuera del equilibrio electroquímico la ecuación de Nernst no aplica. En este caso la ecuación de Butler-Volmer puede modificarse para obtener la ecuación corriente-sobrepotencial:

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{[(1-\alpha)nF\eta/RT]} - \frac{C_O(0,t)}{C_O^*} e^{[-\alpha nF\eta/RT]} \right\} \quad \text{Ec. 15}$$

Donde,  $i_0$  es la corriente de intercambio, la cual es proporcional a  $k^0$ . En esta ecuación, el primer término describe la componente anódica de corriente a cualquier potencial y el segundo término corresponde a la contribución catódica.

Si se ignoran totalmente los procesos de transferencia de masa, es decir, si se considera que las concentraciones en la superficie no difieren considerablemente de las del seno de la solución, la ecuación 15 se puede reescribir como:

$$i = i_0 \{ e^{[(1-\alpha)nF\eta/RT]} - e^{[-\alpha nF\eta/RT]} \} \quad \text{Ec. 16}$$

Para grandes valores de  $\eta$  (positivos) o reacciones irreversibles químicamente, el término catódico se puede despreciar con respecto al primero, obteniendo la ecuación 17:

$$i = i_0 \{ e^{[(1-\alpha)nF\eta/RT]} \} \quad \text{Ec. 17}$$

Despejando el sobrepotencial se llega a la ecuación 18 conocida como ecuación de Tafel o curva de Tafel.

$$\eta = \frac{RT}{n(1-\alpha)F} \ln i - \frac{RT}{n(1-\alpha)F} \ln i_0 \quad \text{Ec. 18}$$

Un gráfico de  $\eta$  en función de  $\ln i$  debe corresponder a una línea recta (a condiciones de altos sobrepotenciales y sin efectos de transporte de masa), a partir del cual es posible determinar los términos  $n(1 - \alpha)$  e  $i_0$ .

### **2.3. Preparación de nano-partículas metálicas**

Los procesos electroquímicos que se acaban de describir pueden ocurrir sobre la superficie de nanopartículas metálicas que constituyen el ánodo. Para la preparación de estas nanopartículas se conocen varios métodos entre los que se destacan:

I) Método de poliol y métodos con micro-emulsiones, en los cuales el metal o metales precursores son disueltos en un poliol o en un agente emulsificante el cual actúa como el disolvente del precursor metálico, el agente reductor y en algunos casos como un agente complejante para los cationes metálicos. Este método ha sido ampliamente usado para la preparación de finos polvos metálicos a nano-escala de Co, Cu, Ni, Pb y Ag donde se pueden obtener polvos de elementos solos o en aleaciones y además depositar películas metálicas sobre diferentes sustratos. Una de las grandes desventajas de estos métodos es que se requieren muchos reactivos y la cantidad de material producido es pequeño en periodos largos de tiempo. (Subbarao et al., 2016)

II) Reducción fotoquímica y radioquímica, las cuales utilizan energías por debajo de 60 eV y 103-104 eV, respectivamente, asociándose a ello la generación de reductores fuertes altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas. Estos métodos de síntesis tienen la ventaja de que producen nano-partículas de alta pureza debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos. Además, permiten producir nano-partículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas. (Zanella, 2012)

III) Descomposición de metales en fase vapor, la cual permite preparar nano-partículas de Fe, Co y Ni. En esta técnica el metal es evaporado a altas temperaturas (~ 1500 °C) hacia un gas inerte de alta pureza. Al colisionar con el gas inerte los átomos metálicos pierden su energía cinética y se condensan sobre una punta fría en forma de un polvo ultra-fino. Este método tiene la desventaja de sintetizar nanopartículas amorfas y presentan una pequeña cantidad de óxido en la superficie. Como ventaja, se puede controlar el tamaño final de los agregados. (Fernández, 2013)

IV) Sol-Gel, es una técnica de síntesis húmeda la cual consta de dos etapas. En la etapa de hidrolisis, se tienen dispersiones coloidales en un líquido y los iones metálicos se unen a la red por medio de enlaces de oxígeno. En la etapa de condensación, las nano-partículas crecen y forman una red rígida con poros de tamaño sub-micrométricas. El método de síntesis sol-gel permite la producción de estructuras homogéneas y la producción de partículas extremadamente finas. (Fernández, 2013)

V) Hidrotermal, en este caso se llevan a cabo reacciones heterogéneas en un medio acuoso por encima de 100 °C y a diferentes presiones dependiendo del solvente utilizado. De esta manera se

logra disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales. Este método tiene como ventaja la capacidad de crear fases cristalinas que no son estables en el punto de fusión y se puede controlar adecuadamente la composición. (Fernández, 2013)

VI) Síntesis electroquímica, que es un método el cual permite tener control sobre el tamaño de las partículas, ajustando parámetros como la densidad de corriente, la distancia entre los electrodos, el tiempo y la temperatura de reacción y la polaridad del disolvente. Tiene como ventaja que no hay contaminación por productos secundarios resultantes de la reducción. (Rodríguez, 2007)

Entre estos diversos métodos de preparación, los métodos químicos, como el usado en este trabajo, ofrecen como ventajas: el control de la relación atómica, la estructura y el tamaño de la partícula. Además, son fáciles de realizar una vez se tenga establecido un protocolo de preparación, por lo que son preferibles en comparación con los demás. Actualmente, la reducción de iones metálicos con borohidruro de sodio es la base de varios procesos comerciales como la preparación de catalizadores selectivos y materiales magnéticos, recuperación de metales preciosos, el retiro y la recuperación de metales pesados de aguas residuales y revestimiento sin corriente. (Lu, Dreisinger, & Cooper, 1997)

### **3. Objetivos**

#### **3.1. Objetivo general**

Evaluar el efecto de la temperatura en la reacción de electro-oxidación de etanol en medio alcalino sobre nano-partículas de Pt con Ni y Co soportadas sobre carbono.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- ✓ Determinar la relación atómica Pt:Ni:Co que presenta las mejores actividades catalíticas para la EOR en medio alcalino.
- ✓ Preparar nano-partículas de Pt con Ni y Co soportadas en carbono como electro-catalizadores para la reacción de oxidación de etanol.
- ✓ Caracterizar la estructura y la morfología de los catalizadores preparados.
- ✓ Estudiar el efecto de la temperatura en la electro-catálisis de la EOR sobre los materiales preparados.



## **4. Materiales y métodos**

### **4.1. Optimización de la relación metálica Pt:Ni:Co**

Los resultados de Ocampo-Restrepo (Ocampo-restrepo et al., 2017) junto a los resultados del presente trabajo hacen parte de un mismo proyecto de investigación realizado en consorcio entre los grupos de investigación GIFBA y LICAP. Así, en el trabajo preliminar de Ocampo-Restrepo (Ocampo-restrepo et al., 2017) se prepararon catalizadores con diferentes relaciones metálicas: Pt/C, Ni/C, Co/C, Pt<sub>60</sub>-Ni<sub>40</sub>/C, Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C, Ni<sub>46</sub>-Co<sub>54</sub>/C, Pt<sub>51</sub>-Ni<sub>24</sub>Co<sub>25</sub>/C, Pt<sub>25</sub>-Ni<sub>48</sub>Co<sub>27</sub>/C y Pt<sub>24</sub>-Ni<sub>25</sub>-Co<sub>51</sub>/C, que fueron utilizados aquí para optimizar la respuesta electroquímica de la EOR en medio alcalino como una función de la composición de estos materiales. La metodología siguió los siguientes pasos: 1) Elección de un diseño de mezclas; 2) Especificación de los experimentos a incluir; 3) Determinación de los factores y su significancia; 4) Optimización de la respuesta. Se utilizó el software STATGRAPHICS Centurión XVI Versión 16.1.17, donde se creó el diseño de mezclas simplex-centroide con 3 componentes (Pt, Ni y Co) y como factor de respuesta se utilizó la corriente normalizada por gramo de Pt, obtenida de los experimentos de CA a 60 s después de aplicar un respectivo potencial. Este valor de corriente fue escogido para evitar los efectos de transferencia de masa y considerar únicamente la actividad catalítica de los materiales preparados.

### **4.2. Síntesis de catalizadores soportados**

Se prepararon los 3 catalizadores con las composiciones metálicas Pt:Ni:Co que mostraron la mayor actividad catalítica según la optimización anterior, usando el método de reducción química con NaBH<sub>4</sub>. Para la obtención de 50.0 mg de polvo catalizador con 20% de metal, se

tomaron alícuotas de las soluciones precursoras de:  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , cuya suma de la masa de Pt, Ni y Co corresponde a 10 mg. La solución resultante se diluyó con agua tipo I y se adicionaron 40.0 mg de carbono Vulcan XC-72R. Se ajustó el pH a 9.0 y se llevó la mezcla a ultrasonido por 1 hora a 20 °C. Posteriormente, se adicionó un volumen apropiado de solución de  $\text{NaBH}_4$  1.0 mg  $\text{mL}^{-1}$ , se filtró la solución y el sólido se secó durante 12 horas en un desecador al vacío.

### **4.3. Caracterización estructural y morfológica de los catalizadores**

Para determinar la composición y caracterizar morfológica y estructuralmente los catalizadores sintetizados, se utilizaron las técnicas de energía dispersiva de rayos-X (EDX), difracción de rayos-X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

#### **4.3.1. Energía dispersiva de rayos-X.**

La técnica se usó para determinar la carga metálica de los catalizadores y la relación atómica entre los metales. Para la preparación de cada muestra, se depositaron 20  $\mu\text{L}$  de una dispersión del polvo catalizador en el portamuestras y se secaron a temperatura ambiente. Luego se tomaron datos de la composición de los materiales en zonas diferentes de la muestra y se reportó el promedio. Las medidas se realizaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5910 LV disponible en la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle.

#### **4.3.2. Difracción de rayos-X.**

La técnica de XRD se utilizó para determinar las fases cristalinas presentes en cada muestra, el parámetro de red y el tamaño de cristalito a través de un tratamiento de datos con el programa

GSAS usando el método de Rietveld, (Pérez & Colorado, 2012) que permite el refinamiento de los difractogramas. Para el análisis se depositaron 8.0 mg de polvo catalizador en un portamuestra para análisis de polvos. Se utilizó una fuente con radiación de Cu  $K\alpha$ , haciendo barridos de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $100^\circ$ . La velocidad de cada barrido fue de  $0.04^\circ \text{ s}^{-1}$  y un tiempo de integración de 0.8 s. El método de refinamiento de Rietveld proporcionó un parámetro relacionado con el tamaño medio de cristalito perpendicular a los rayos incidentes en la muestra,  $L_x$ . El parámetro de red se determinó a partir de la posición de los picos de los difractogramas refinados utilizando la ley de Bragg. Los difractogramas se obtuvieron en un equipo D2 PHASER-BRUKER.

#### **4.3.3. Microscopía electrónica de transmisión.**

A partir de las micrografías de transmisión se realiza un conteo de las partículas dibujando sus contornos y estimando su diámetro medio usando el software Image-Pro, (Calderón Cárdenas, 2011) para posteriormente obtener las distribuciones de tamaño promedio de partícula. Las micrografías de transmisión también son útiles para evaluar la dispersión de las partículas sobre el soporte. Para la preparación de cada muestra se realizó una dispersión muy diluida del polvo catalizador y se depositó una gota de la misma en una rejilla de cobre de 0.4 cm de diámetro. Las imágenes fueron tomadas en un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F20 Super Twin TMP.

#### **4.4. Mediciones electroquímicas**

Cada electrodo de trabajo fue preparado depositando el polvo catalizador sobre un disco de carbón vítreo de 7.0 mm de diámetro previamente pulido, usando un procedimiento modificado

al reportado por Schmidt *et al.* (Schmidt et al., 1998) En resumen, el método consiste en depositar 26.9  $\mu\text{L}$  de una dispersión de 2.0 mg de catalizador con 985  $\mu\text{L}$  de isopropanol y 15  $\mu\text{L}$  de solución de Nafión® sobre la superficie de carbón. Una vez depositada, la dispersión se secó en atmosfera de  $\text{N}_2$  durante 10 minutos. Se usó como contra-electrodo una barra de carbón vítreo y como referencia un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) en NaOH 0.10 M. Los resultados electroquímicos reportados en este trabajo están referidos respecto a este electrodo de referencia que tiene una diferencia de potencial de -0.77 V respecto al SHE. La celda electroquímica utilizada fue una celda de vidrio de doble pared con 6 bocas en las cuales se ubican los tres electrodos, un burbujeador para desairear las soluciones con Ar antes de la medida, una trampa para la salida de los gases y una entrada para las soluciones. Esta celda fue meticulosamente lavada y secada antes de cada jornada de experimentos. Las medidas electroquímicas se realizaron con un potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N disponible en el Laboratorio de Investigación de Catálisis y Procesos en la Universidad del Valle.

Antes de iniciar las medidas electroquímicas sobre cada material, el electrodo de trabajo se activó en la disolución del electrolito soporte mediante barridos cíclicos de potencial a 0.10  $\text{V s}^{-1}$  entre 0.05 V y 0.90 V vs. RHE. Luego se realizaron un par de barridos cíclicos en la misma ventana de potencial, pero ahora a una velocidad de barrido de 0.01  $\text{V s}^{-1}$  para verificar las condiciones de la superficie del material. Posteriormente se realizaron los experimentos de cronoamperometría (CA) con las soluciones de etanol o acetaldehído. Todas estas medidas se repitieron a diferentes temperaturas en un rango de 20.0 °C a 35.0 °C controladas mediante un termostato THOMAS SCIENTIFIC.

#### **4.4.1. Cronoamperometrías.**

Las cronoamperometrías permiten observar el decaimiento de la corriente con el tiempo al aplicar un potencial determinado, siendo posible hacer comparaciones de la actividad catalítica de los materiales. Cada cronoamperometría se obtuvo sobre las soluciones de etanol 1.0 M o de acetaldehído 0.01 M, en NaOH 0.10 M, aplicando un potencial de 0.05 V durante 300 s y luego haciendo un salto de potencial a valores de 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 y 0.7 V durante 800 s.

## **5. Resultados y discusión**

En esta sección se muestra primeramente la determinación de la relación Pt:Ni:Co que presenta la mejor actividad catalítica para la EOR y la AOR mediante un diseño experimental, luego se discutirán aspectos relacionados con la preparación de los materiales y su respectiva caracterización estructural y morfológica. Finalmente, se discutirá la evaluación del efecto de la temperatura en un rango de 20 a 35 °C que es el aspecto central del presente trabajo.

Las figuras mostradas a continuación son producto de esta investigación.

### **5.1. Determinación de la relación metálica Pt:Ni:Co con las mejores actividades catalíticas**

En el trabajo realizado por Ocampo-Restrepo (Ocampo-restrepo et al., 2017) se evaluaron nueve materiales nano-particulados de Pt, Ni y Co soportados en carbono con composiciones atómicas diferentes para la EOR y para la AOR. Entre los materiales evaluados se destacan por su mayor actividad catalítica las mezclas bimetálicas Pt<sub>60</sub>-Ni<sub>40</sub>/C y Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C. El material de Pt<sub>60</sub>-Ni<sub>40</sub>/C presenta una mejor actividad catalítica que Pt/C durante los pasos iniciales del proceso oxidativo del etanol, mientras que, al material Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C se le atribuye una mejor actividad para oxidar intermedios de reacción formados a partir de las especies acetil a bajos potenciales.

A fin de complementar la comparación de la actividad catalítica de los materiales para la EOR, estos resultados fueron usados para plantear un diseño experimental que permitió correlacionar cuantitativamente la corriente de oxidación en función de las fracciones atómicas de los metales presentes. En la tabla 1, se presentan los datos de la composición del material y su respectivo valor de corriente obtenido de las CAs después de 60 s de aplicar un potencial de 0.55 V para la

EOR. Para los materiales que no contienen Pt se asignó un valor de cero para la corriente, ya que el Ni y el Co actúan como co-catalizadores y no presentan actividad catalítica por si solos.

*Tabla 1: Composiciones de los materiales preparados en un trabajo previo y valores de corriente a 60 s obtenidos de las cronoamperometrías a 25 °C para la EOR. (Ocampo-restrepo et al., 2017)*

<b>Pt (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Co (%)</b>	<b>Corriente de la EOR (A g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>)</b>
100	0	0	49.559
0	100	0	0.000
0	0	100	0.000
50	0	50	35.505
0	50	50	0.000
60	40	0	79.578
51	24	25	36.448
25	48	27	24.473
24	25	51	18.868

El diseño propuesto es un diseño de ‘mezclas simplex-centroide’, para el cual se eligió como factor de respuesta el valor de la corriente normalizada por masa de Pt tomada de las CAs después de 60 s de aplicar un potencial de 0.55 V. Estos valores se tomaron a 60 s para garantizar que la respuesta está asociada principalmente a la cinética de los procesos en superficie y no a efectos asociados a fenómenos de transferencia de masa de los reactivos desde

el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo, los cuales son más influyentes a mayor tiempo en las CAs. Todos los valores de corriente en este trabajo están normalizados por la masa en gramos de platino, ya que la respuesta electroquímica depende de la cantidad de metal activo presente y al normalizarse corrige este factor de discrepancia, facilitando la comparación de la actividad catalítica.

El diseño planteado estudió los efectos de las 3 composiciones en 9 corridas sin repeticiones, a través de un modelo cubico especial ajustado (ecuación 19) que solo deja un grado de libertad. El modelo cubico especial considera términos lineales para cada composición; términos cuadráticos de interacción entre dos composiciones y un término cubico de interacción entre las tres composiciones:

$$i_{g_{Pt}}^{-1} = \beta_1 X_{Pt} + \beta_2 X_{Ni} + \beta_3 X_{Co} + \beta_{12} X_{Pt} X_{Ni} + \beta_{13} X_{Pt} X_{Co} + \beta_{23} X_{Ni} X_{Co} + \beta_{123} X_{Pt} X_{Ni} X_{Co}$$

Ec.

19

Los resultados del ‘análisis de varianza’ (ANOVA) para el modelo que corresponde a la EOR se muestran en la tabla 2.

*Tabla 2: ANOVA para la respuesta electroquímica de la EOR.*

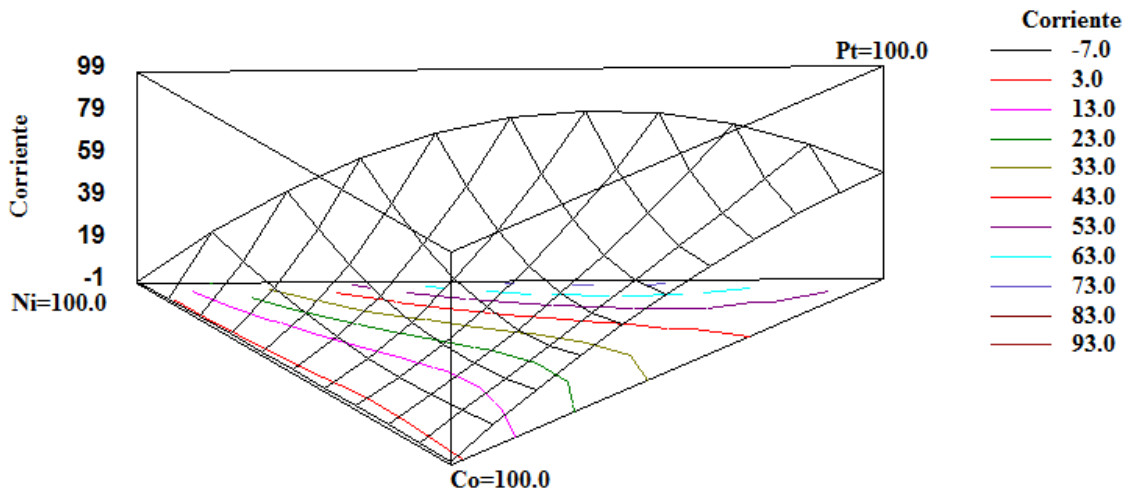
<b>Fuente</b>	<b>Valor-P para EOR</b>	<b>R-cuadrada para EOR</b>
Modelo Cúbico Especial	0.0195	99.3463



Para la EOR el valor-P 0.0195, menor a 0.05, indica que existe una relación estadísticamente significativa entre el factor de respuesta y la composición de los materiales (con un nivel de confianza del 95.0%). El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo explica 99.3% de la variabilidad en corriente. Por lo tanto, el análisis ANOVA permite inferir que el modelo planteado representa bastante bien los datos experimentales. La ecuación del modelo ajustado para la EOR es:

$$\begin{aligned}
 ig_{Pt}^{-1} = & \\
 & 49.1137 X_{Pt} - 0.0616094 X_{Ni} + 0.545961 X_{Co} + 204.499 X_{Pt} X_{Ni} + 42.1482 X_{Pt} X_{Co} + \\
 & 3.59978 X_{Ni} X_{Co} - 493.326 X_{Pt} X_{Ni} X_{Co}
 \end{aligned}
 \tag{Ec. 20}$$

Una vez establecida esta relación matemática es posible estimar la composición que maximiza la corriente y que en este caso corresponde a la mezcla Pt<sub>62</sub>-Ni<sub>38</sub>/C. La superficie de respuesta se muestra en la siguiente figura.



**Figura 3:** Superficie de respuesta de los valores de corriente para la EOR obtenida del modelo matemático en el diseño experimental.

El material  $Pt_{62}-Ni_{38}/C$ , que es el más activo para electro-oxidación de etanol (a 0.55 V), tiene una composición muy cercana a la de uno de los materiales preparados en el trabajo de Ocampo-Restrepo. (Ocampo-restrepo et al., 2017) En ese trabajo se mostró que los mejores resultados entre los catalizadores preparados fueron obtenidos para el material  $Pt_{60}-Ni_{40}/C$  como se mencionó anteriormente indicando coherencia con el análisis del diseño experimental mostrado. Los materiales de  $Ni/C$ ,  $Co/C$  y  $Ni-Co/C$  no muestran actividad catalítica por sí solos en el rango de potenciales estudiado. En este orden de ideas, en el presente trabajo se decide repetir la síntesis del material  $Pt_{60}-Ni_{40}/C$ .

Por otro lado, aunque el diseño experimental presentado fue realizado con los valores de corriente a 0.55 V en el cual no es posible observar el efecto de la presencia del Co como co-catalizador, se decidió incluir el material  $Pt_{50}-Co_{50}/C$  para el análisis de la temperatura dado que

a bajos potenciales este material también es activo para la AOR. Adicionalmente, se incluye el material Pt/C que sirve como referencia para el análisis.

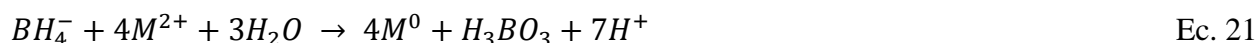
## **5.2. Preparación de nano-partículas de Pt con Ni y Co soportadas sobre carbono**

Una amplia gama de técnicas ha sido desarrollada para preparar nano-materiales con control sobre el tamaño de la partícula y la nano-estructura. (Sobhani, Salavati-Niasari, & Davar, 2012) Entre ellas están, las reacciones elementales directas, el método de solución térmica, el método de poliol, las técnicas que emplean micro-emulsiones, el uso de agentes plantilla como polímeros, micelas, zeolitas y cristales, síntesis ultrasónica, reacciones asistidas por microondas y métodos físicos como molienda. Cada uno de estos métodos tiene ventajas y desventajas que deben sopesarse cuando se decide utilizar uno u otro. Cuando se requieren preparar nano-partículas metálicas, la cantidad de opciones para la síntesis se reduce, y una de las opciones más viables, dada la facilidad y versatilidad, es la reducción química con borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ).

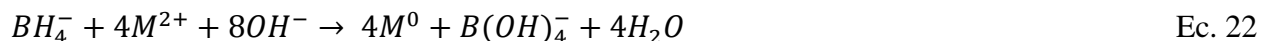
El  $\text{NaBH}_4$  tiene un alto poder reductor con un potencial que va desde  $-1.24 \text{ V vs. SHE}$  a pH 14 hasta  $-0.48 \text{ V vs. SHE}$  a pH 0 y puede generar reacciones redox en diferentes medios tanto acuosos como orgánicos, lo cual lo destaca como agente reductor frente a otros compuestos (Lu et al., 1997) consiguiendo la reducción rápida y completa de los precursores para formar las nano-partículas metálicas. (Cook & Lander, 1979) Dadas estas ventajas, en este trabajo se eligió el método de reducción química con borohidruro de sodio para preparar los materiales mencionados. El requerimiento de un agente reductor fuerte fue tenido en cuenta para obtener la

reducción completa de los tres metales, especialmente del Ni y el Co que son metales difíciles de reducir según sus potenciales estándar de reducción de -0.72 V y -0.73 V respectivamente.

Así, en principio, la ecuación general para la reducción de iones metálicos divalentes hasta estado metálico en medio ácido o neutro es: (Lu et al., 1997)



Mientras que, en medio alcalino, la reducción de los iones metálicos divalentes se expresa mediante la siguiente ecuación: (Lu et al., 1997)



No obstante, muchos factores pueden influir en el proceso de reducción, (Lu et al., 1997) entre ellos la naturaleza química de las sales precursoras, (Salavati-Niasari & Sobhani, 2013) la relación  $BH_4^-/M^{2+}$ , la temperatura, la velocidad de adición del  $NaBH_4$ , el pH, el tiempo de reacción y la presencia de impurezas. Además de afectar la eficiencia del proceso de reducción, estos factores pueden influir sobre la distribución del tamaño de las partículas y su morfología. (Glavee, Klabunde, Sorensen, & Hadjipanayis, 1993)

Lu *et al.* (Lu et al., 1997) reportan que la reacción de iones borohidruro con iones metálicos puede darse vía formación de complejos, es decir por un mecanismo de capa interna. La primera

etapa es remplazar los ligandos por  $BH_4^-$ , seguido de una etapa que involucra una reacción redox espontánea o una transferencia de electrones del complejo intermedio.

Dado que existen varios factores que influyen, la adaptación del método de reducción para la síntesis de las nano-partículas de Pt con Ni y Co, no ha sido un trabajo trivial y por ello se destaca como uno de los aportes más importantes del proyecto de investigación del cual hace parte este trabajo de grado.

### 5.3. Caracterización estructural, morfológica y electroquímica de los materiales preparados

Una vez preparados los materiales, se determina la composición, la estructura cristalina de las nano-partículas, el tamaño de las partículas y la dispersión sobre el soporte.

#### 6.3.1. Energía dispersiva de rayos-X.

La técnica energía dispersiva de rayos X se utilizó para determinar la composición química de los 3 materiales preparados, las relaciones atómicas obtenidas se muestran en la tabla 3.

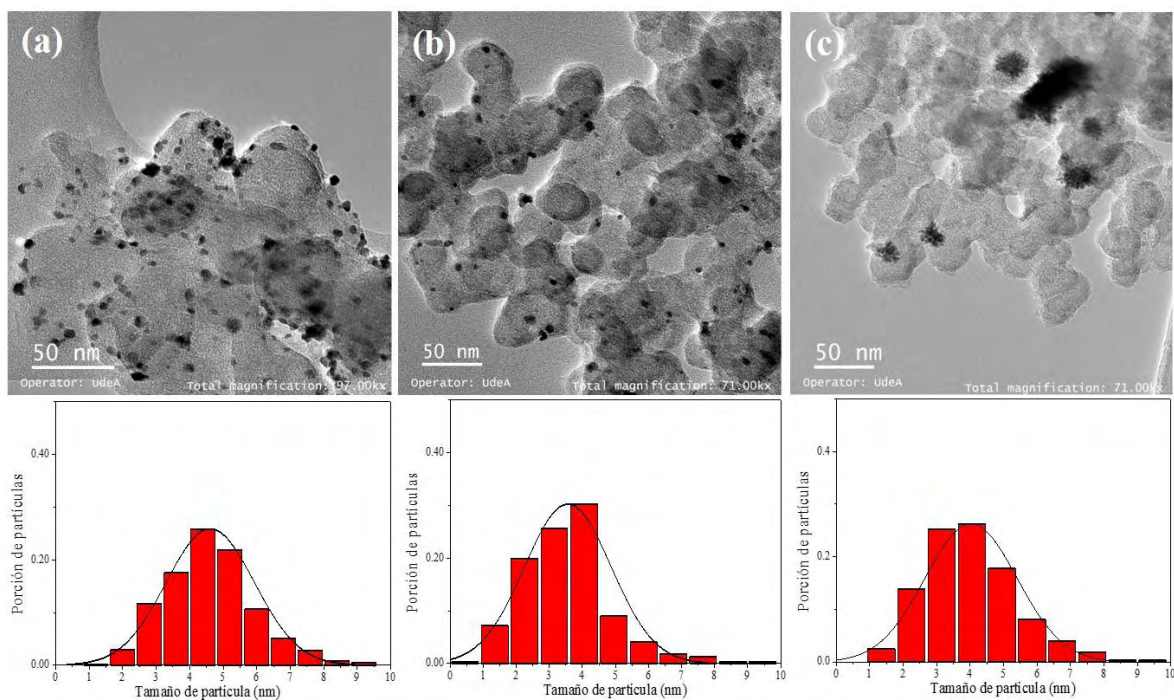
*Tabla 3: Relación atómica de los metales y porcentaje Metal/Carbono determinados por EDX, en los materiales preparados.*

<b>Material</b>	<b>Relación atómica de metales Pt:Ni:Co</b>	<b>Porcentaje Metal/Carbono</b>
Pt/C	100:0:0	21
Pt-Ni/C	59:41:0	19
Pt-Co/C	50:0:50	20

Los resultados de este análisis muestran que la relación atómica de los metales en cada material está muy cercana al valor nominal, destacándose la efectividad del método de preparación utilizado.

### 6.3.2 Microscopía electrónica de transmisión.

La figura 4 muestra las imágenes de TEM con el respectivo histograma del diámetro medio de las partículas, los valores del diámetro de las partículas se indican en la tabla 4.



**Figura 4:** Micrografías electrónicas de transmisión con sus respectivos histogramas. (a) Pt/C, (b) Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C (c) Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C.

Tabla 4: Valores del diámetro medio de partícula en los materiales preparados.

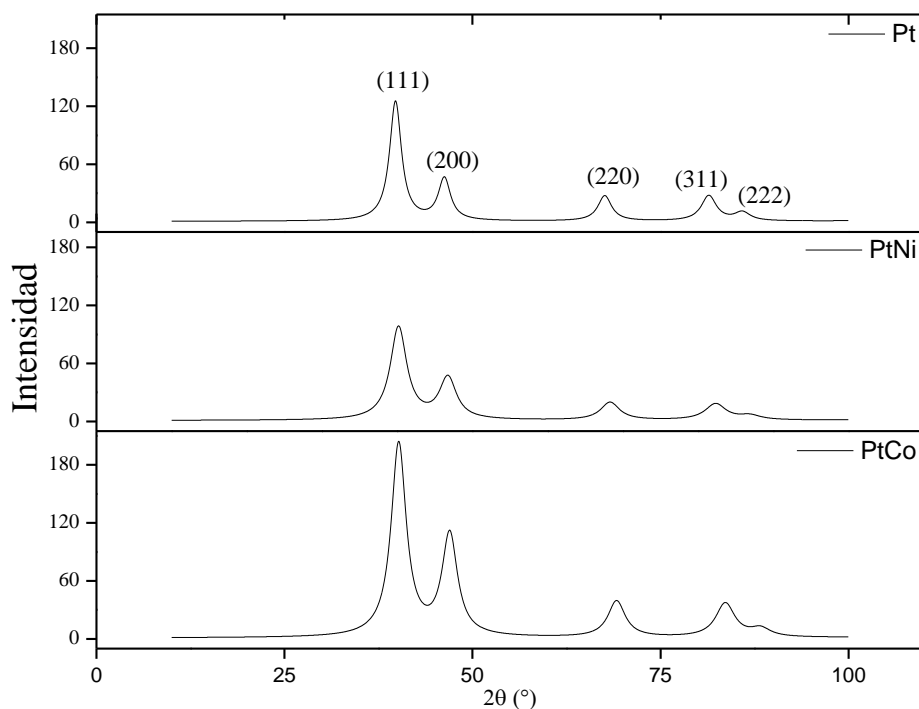
Material	Diámetro medio de partícula (nm)	Desviación estándar (nm)	Rango de diámetro medio del 95 % de nano-partículas (nm)
Pt/C	4.61	1.31971	(2.04 , 7.18)
Pt <sub>59</sub> -Ni <sub>41</sub> /C	3.56	1.3112	(1.00 , 6.12)
Pt <sub>50</sub> -Co <sub>50</sub> /C	4.02	1.37798	(1.33 , 6.71)

Los resultados muestran que el material con partículas de menor diámetro promedio es Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C con 3.6 nm; seguido de Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C con 4.0 nm y finalmente Pt/C con 4.6 nm. No obstante, al considerar que el tamaño de partícula en los materiales preparados presenta una distribución normal, es posible determinar que el 95% de las partículas tienen un tamaño entre  $(\mu - 1.95*\sigma)$  y  $(\mu + 1.95*\sigma)$ , donde  $\sigma$  es la desviación estándar. Estos rangos se presentan en la tabla 4 y permitan concluir que no hay una diferencia realmente significativa entre los diámetros promedio de las partículas en cada material preparado.

Respecto a la dispersión de las nano-partículas en el soporte de carbono, las micrografías muestran a excepción del material Pt/C, que los catalizadores de Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C y Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C presentan aglomerados que disminuyen el área superficial activa.

### 6.3.3 Difracción de rayos-X.

La figura 5 muestra los difractogramas de rayos X para los materiales Pt/C, Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C y Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C obtenidos en un rango 2θ de 10° a 100°. Los picos a 2θ = 39.7, 46.4, 67.6, 81.4 y 85.8 corresponden a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) del Pt respectivamente, lo cual confirma la formación de una estructura cubica centrada en las caras (fcc). Para los materiales de Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C y Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C no se observan picos adicionales, lo que sugiere que el segundo metal se incorpora en la estructura fcc del Pt.



**Figura 5:** Difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados: Pt/C, Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C y Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C.

Los valores de parámetro de red y tamaño de cristalito para cada material se obtuvieron por medio del programa ‘General Structure Analysis System’ (GSAS) versión 2004 usando el método de Rietveld. En la tabla 5 se reporta el valor de  $R(F^2)$  que mide el ajuste entre los



difractogramas refinados con los difractogramas experimentales. Los valores cercanos a 0.1 indican que el ajuste es bueno. Para el cálculo del parámetro de red, el programa toma como base la ley de Bragg. (Pérez & Colorado, 2012)

$$\frac{\text{sen}^2\theta}{(h^2+k^2+l^2)} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad \text{Ec.}$$

23

Donde  $a$  es el parámetro de red;  $h, k, l$  son los índices de Miller para el plano difractor;  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación que para este caso es 0.15406 nm y  $\theta$  es el ángulo en el cual difracta cada plano.

Para el cálculo del tamaño de cristalito, se utiliza la ecuación 24. (Pérez & Colorado, 2012)

$$\phi_{para} = \frac{18000 \cdot 0.9 \cdot \lambda}{\pi \cdot (L_x + p_{tec})} \quad \text{Ec. 24}$$

A partir de estas ecuaciones se obtienen el parámetro de red y el tamaño de cristalito, los resultados se presentan en la tabla 5.

*Tabla 5: Valores del tamaño de cristalito, parámetro de red y grado de aleación para los materiales preparados.*

<b>Material</b>	<b>Tamaño de cristalito paralelo</b>	<b>Parámetro de red (Å)</b>	<b>R(F<sup>2</sup>)</b>	<b>Grado de aleación (%)</b>

	(nm)			
Pt/C	4.47	3.9190	0.2642	-
Pt <sub>59</sub> Ni <sub>41</sub> /C	3.21	3.8851	0.1726	17
Pt <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> /C	3.52	3.8342	0.2071	38

Al comparar los valores de tamaño medio de partícula encontrado por TEM y el tamaño de cristalito determinado por XRD, encontramos que los valores obtenidos por XRD son menores que los obtenidos por TEM en todos los casos. Esto quiere decir que las fases cristalinas formadas en los 3 materiales son más pequeñas que las fases amorfas formadas, debido a que en XRD solo podemos ver las fases cristalinas. Comparando la diferencia de tamaño de cristalito entre los materiales de Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C y Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C, se deduce que las fases amorfas formadas por Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C son más pequeñas que las formadas por Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C.

Para determinar el grado de aleación de las mezclas Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C y Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C, primero se hace una regresión lineal de la variación del parámetro de red con la cantidad del segundo metal en aleaciones perfectas, (Pearson, 1958) estos valores se presentan en la tabla 6. Para determinar el intercepto de esta recta se toma el parámetro de red obtenido para el Pt/C (figura 6). Luego mediante una interpolación del parámetro de red calculado para la mezcla se encuentra la composición de la fase cristalina. Una vez obtenidas estas composiciones para los materiales bimetalicos, se calcula el grado de aleación con la ecuación 25. (Colmenares et al., 2006) Los valores se presentan en la tabla 5.

En la tabla 5, también se observa que los parámetros de red, que están asociados con la posición de los picos en el difractograma, indican una contracción de la celda unitaria de la estructura cristalina. (Pérez & Colorado, 2012) Los parámetros de red de menor valor en Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C y Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C comparados con Pt, indican que hay una aleación del Ni y Co en la estructura fcc del Pt de acuerdo con la siguiente ecuación: (Colmenares et al., 2006)

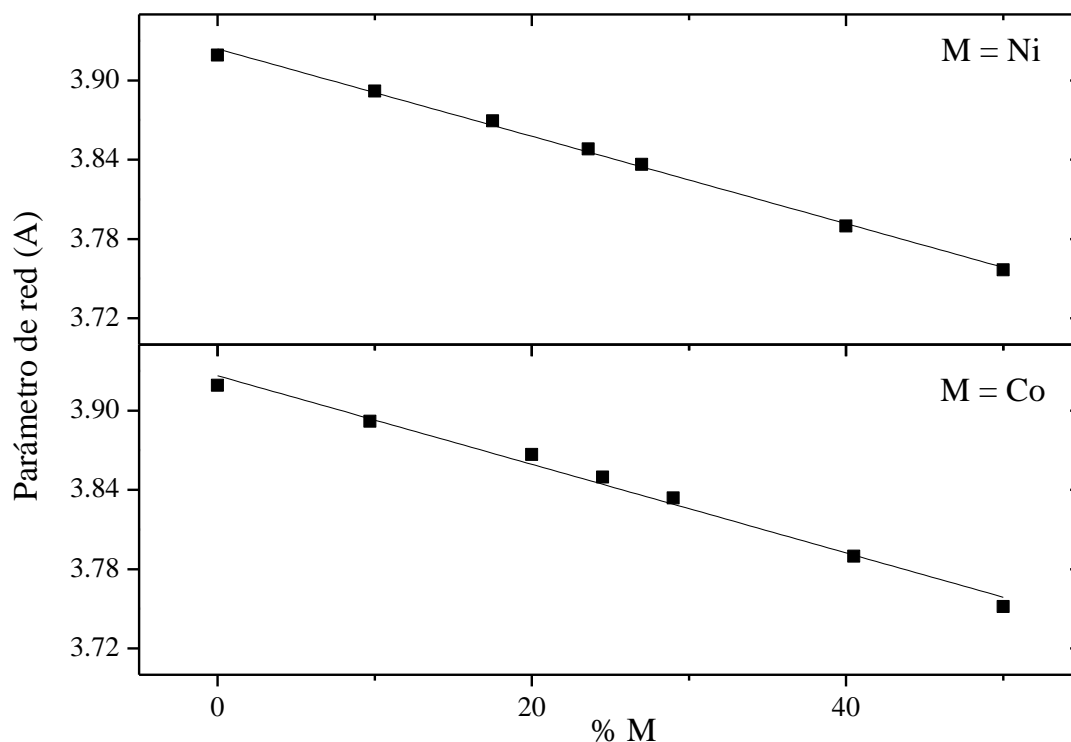
$$\% \text{ Aleación} = \left[ \frac{\%M_{XRD}}{(100 - \%M_{XRD}) \left( \frac{\%M_{EDX}}{\%Pt_{EDX}} \right)} \right] * 100 \quad \text{Ec.}$$

25

*Tabla 6: Valores de los parámetros de red en aleaciones perfectas. (Pearson, 1958)*

<b>% Ni</b>	<b>Parámetro de red (Å)</b>	<b>% Co</b>	<b>Parámetro de red (Å)</b>
0.0	3.919	0.0	3.919
10.0	3.892	9.7	3.892
17.5	3.869	20.0	3.867
23.6	3.848	24.5	3.850
27.0	3.836	29.0	3.834
40.0	3.789	40.5	3.789
50.0	3.756	50.0	3.751

La siguiente figura muestra el ajuste de los puntos que se presentan en la tabla 6.



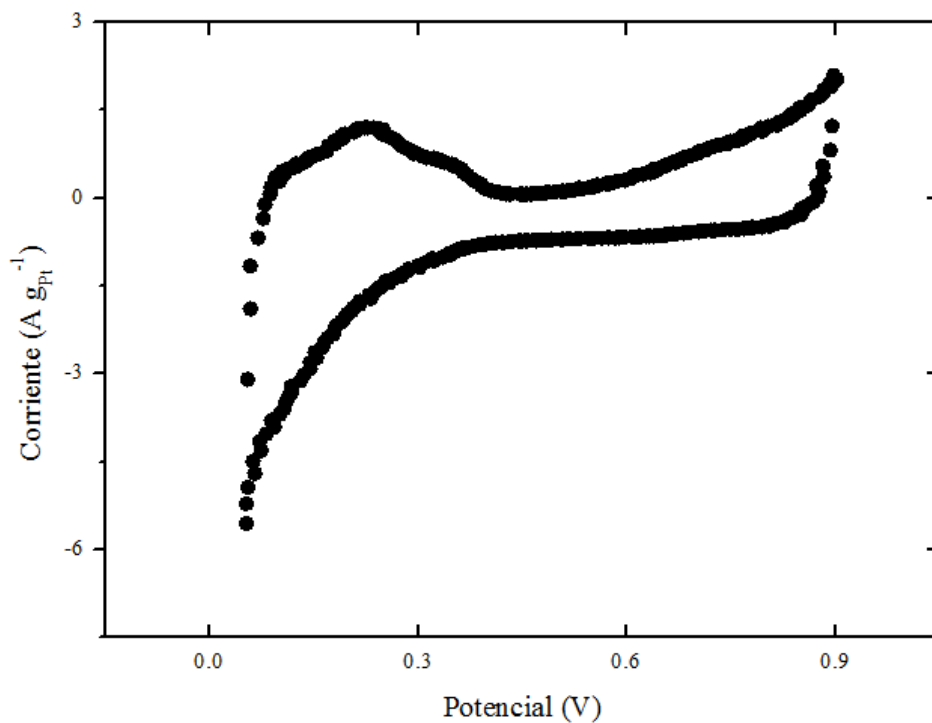
**Figura 6:** Regresión lineal de los parámetros de red de la estructura fcc del Pt en función de la cantidad del segundo metal.

En resumen, la caracterización por XRD indica que los cristalitas en las nano-partículas presentan una estructura fcc en la cual el Ni y el Co tienen grados de aleación de 17% y 38% para los materiales Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C y Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C, respectivamente.

### 6.3.4 Caracterización electroquímica de la superficie de los materiales a 20 °C.

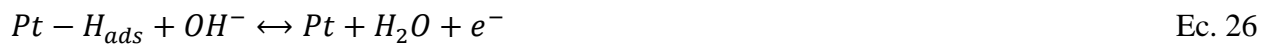
Antes de evaluar la actividad electro-catalítica de los materiales, se tomaron CVs para cada material en ausencia de acetaldehído y etanol. Esto se realiza para tener una idea de la estructura superficial de los materiales. Cada CV fue tomada después de hacer la activación (CV a 0.01 V s<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>) del material en la solución, lo cual sirve para estabilizar la superficie del electrodo en contacto con el electrolito. A continuación, se presenta el voltamperograma cíclico de Pt/C.



**Figura 7:** Voltamperograma cíclico del material de Pt/C en NaOH 0.1 M. Ciclo 50 a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  y  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La figura 7 muestra 3 picos en el barrido catódico, el pico a 0.228 V corresponde a la oxidación de hidrógeno adsorbido. (Mahapatra & Datta, 2011)



El pico a 0.351 V puede ser atribuido a la adsorción de  $OH^-$ . (Mahapatra & Datta, 2011)

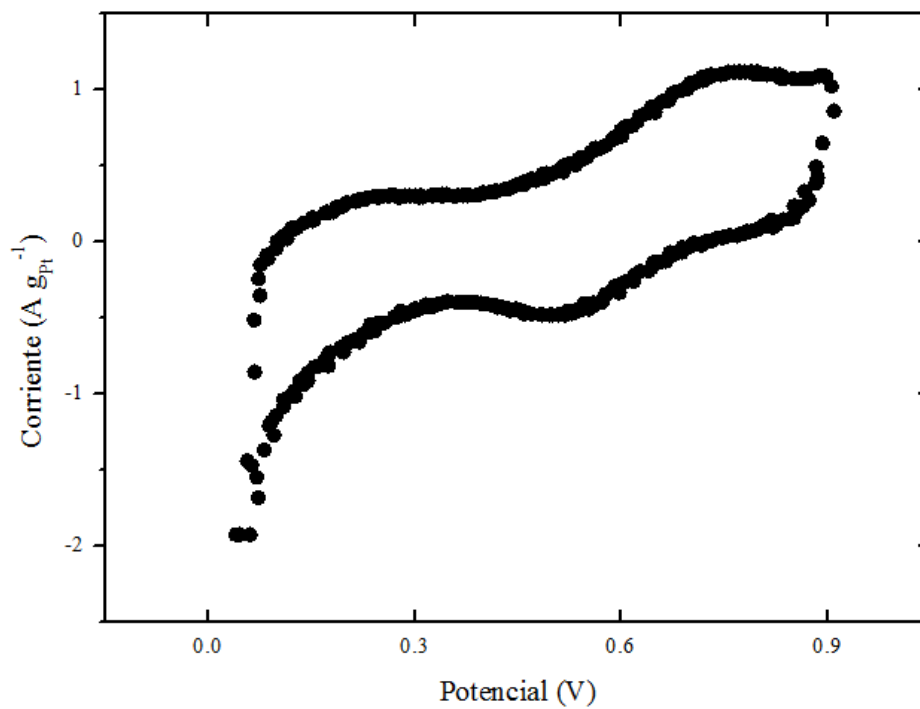


27

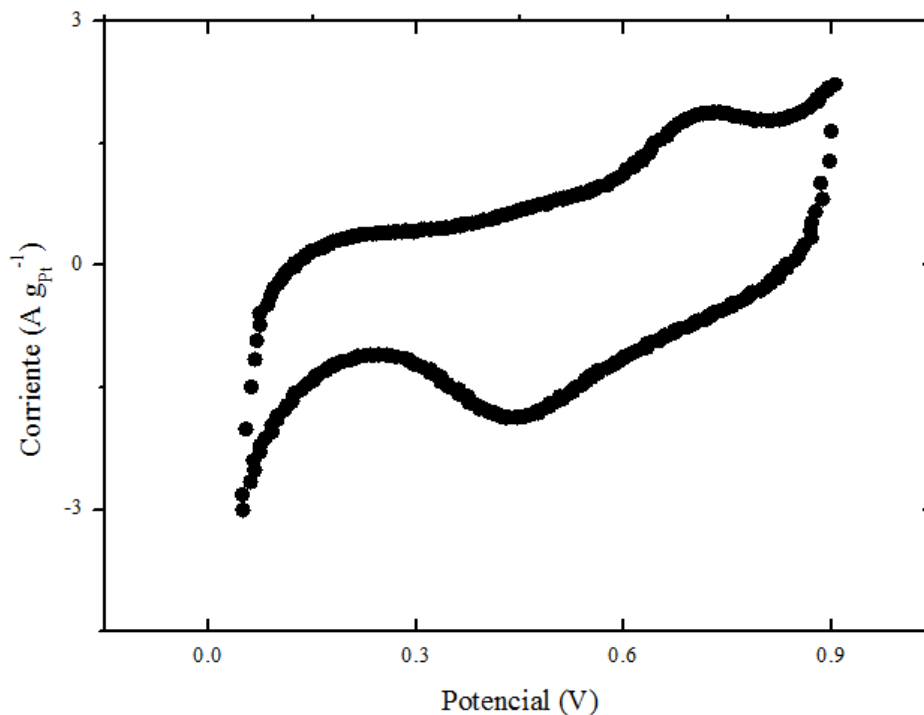
El pico a 0.714 V corresponde a la formación de óxido de platino. (Mahapatra & Datta, 2011)



Las figuras 8 y 9 presentan las CVs de Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C y Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C, respectivamente.



**Figura 8:** Voltamperograma cíclico del material de Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C en NaOH 0.1 M. Ciclo 50 a 0.1 V s<sup>-1</sup> y 20 °C.



**Figura 9:** Voltamperograma cíclico del material de Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C en NaOH 0.1 M. Ciclo 50 a 0.1 V s<sup>-1</sup> y 20 °C.

Los voltamperogramas de los materiales Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C y Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C no presentan los picos atribuidos a la oxidación de hidrógeno adsorbido lo cual indica la presencia de los otros metales que inhiben este proceso. Además, los voltamperogramas son similares a los reportados en otros estudios. (Loukrakpam et al., 2011; Ocampo-restrepo et al., 2017)

Dado que la actividad catalítica se afecta por la estructura y morfología de los catalizadores y que los resultados de la caracterización de los materiales preparados en este trabajo muestran características similares a los materiales usados por Ocampo-Restrepo, el análisis realizado por ella explica igualmente la actividad catalítica aquí evaluada. En la siguiente sección se evalúa el

efecto de la temperatura que es el aspecto central de este trabajo y que se destaca como el aporte más inédito del mismo.

#### **5.4. Efecto de la temperatura en la electro-catálisis de la EOR y la AOR**

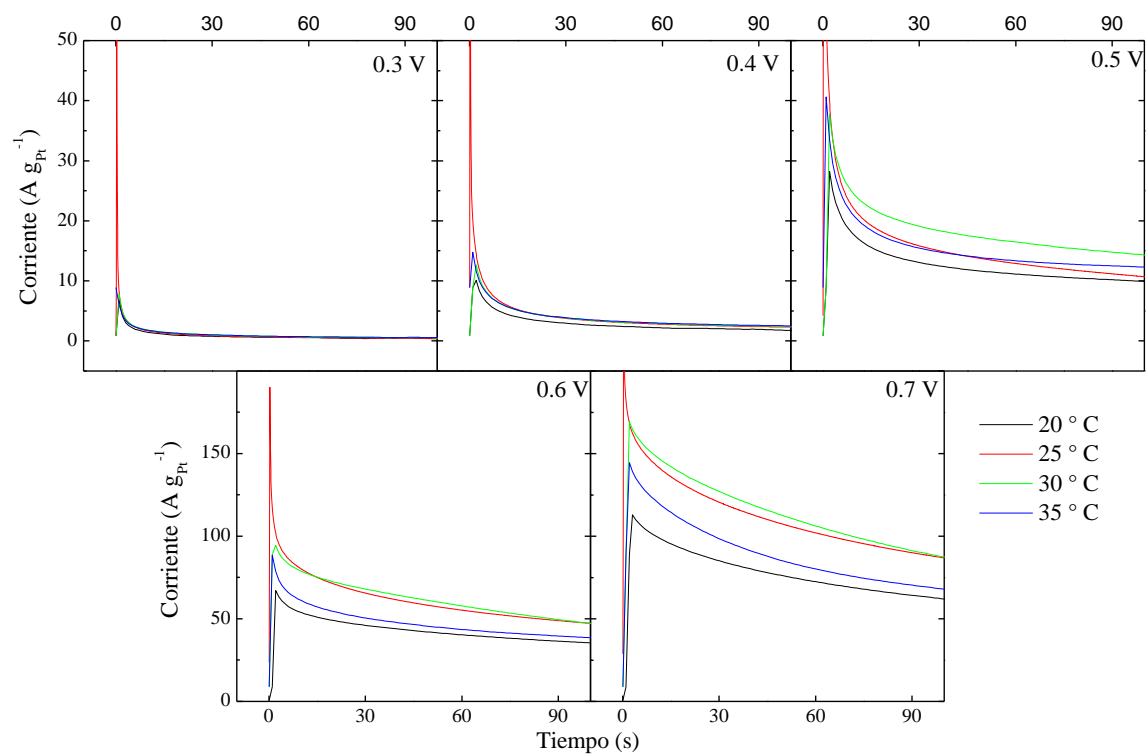
Para evaluar el efecto de la temperatura se tomaron valores de corriente normalizados por masa de Pt a 20 s, obtenidos de las CAs a diferentes potenciales. Se espera que estas corrientes tomadas a tiempo corto desde la aplicación del escalón de potencial no estén afectadas por la transferencia de masa en cada potencial trabajado y, por consiguiente, permiten evaluar la actividad catalítica de los materiales para la EOR y la AOR.

Para la explicación de este comportamiento es útil apoyarse en el modelo electroquímico dado por la ecuación 17, el cual aplica según las condiciones experimentales mencionadas.

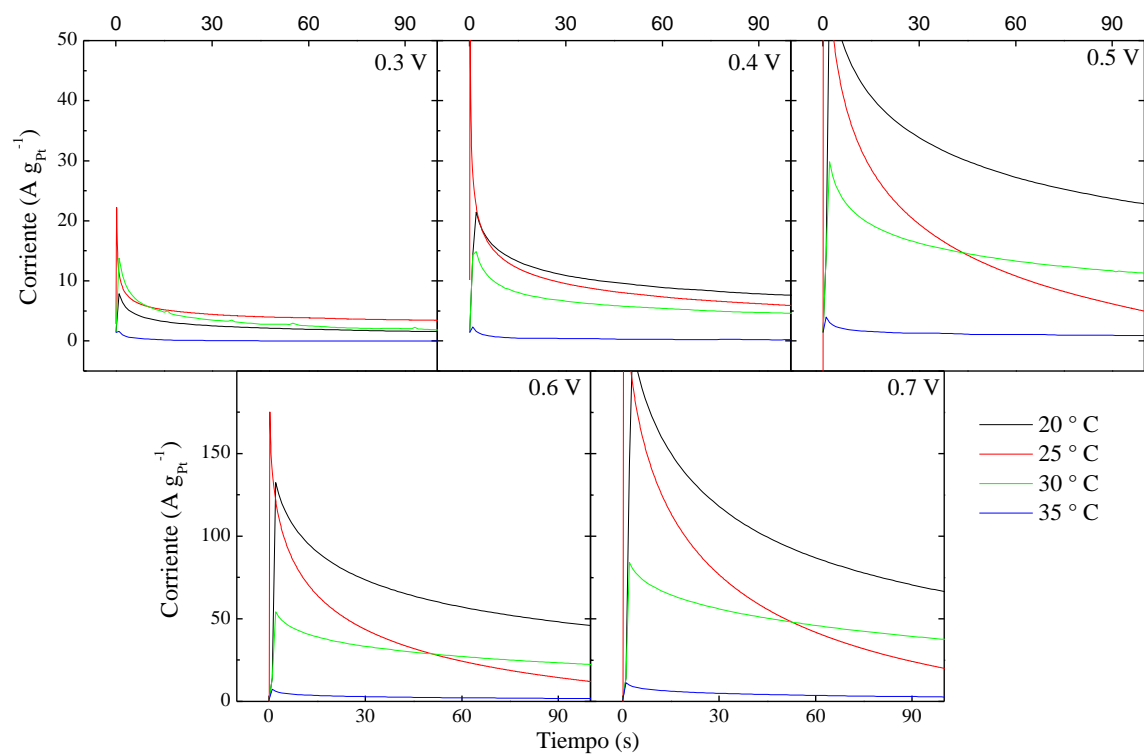
##### **6.4.1. Reacción de electro-oxidación de etanol.**

Las cronoamperometrías a partir de las cuales se tomaron los datos de la corriente normalizada por masa de platino para los análisis de la EOR se presentan en las figuras 10,11 y 12.

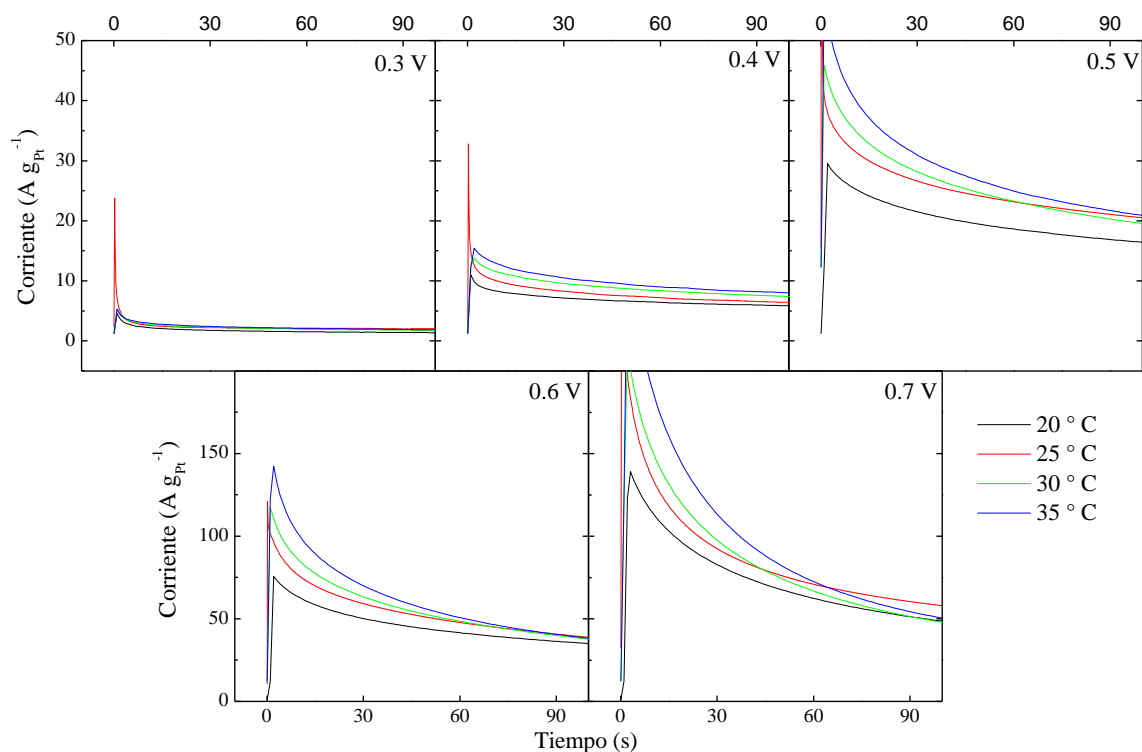




**Figura 10:** Cronoamperometrías de la EOR sobre Pt/C a diferentes potenciales y diferentes temperaturas.



**Figura 11:** Cronoamperometrías de la EOR sobre  $\text{Pt}_{59}\text{-Ni}_{41}/\text{C}$  a diferentes potenciales y diferentes temperaturas.



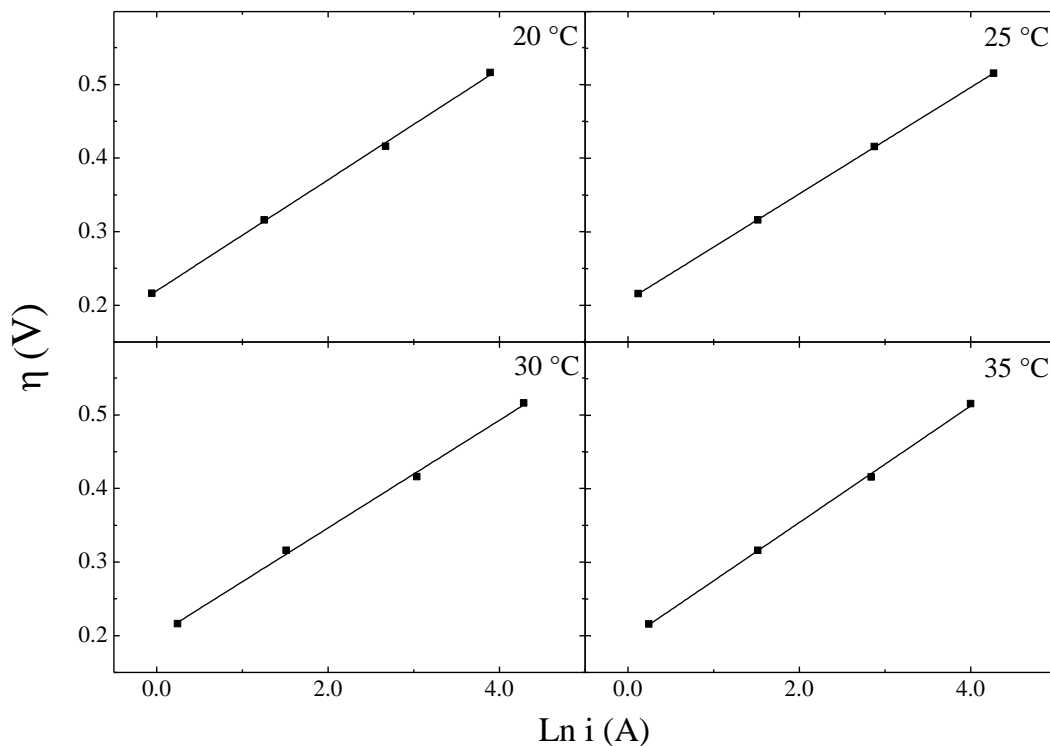
**Figura 12:** Cronoamperometrías de la EOR sobre Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C a diferentes potenciales y diferentes temperaturas.

#### 6.4.1.1. Evaluación de la temperatura para la EOR sobre Pt/C.

La figura 13 muestra las curvas de Tafel para Pt/C a diferentes temperaturas, donde se puede observar que los resultados experimentales se ajustan bastante bien a una línea recta. Este es un indicativo importante que la ecuación 18 describe bastante bien los resultados y corrobora que en las corrientes de las CAs a 20 s aun no son evidentes los efectos de transferencia de masa y el número de electrones ‘*n*’ implicados en cada paso de transferencia de carga, no depende del sobrepotencial.

$$\eta = \frac{RT}{n(1-\alpha)F} \ln i - \frac{RT}{n(1-\alpha)F} \ln i_0 \quad \text{Ec.}$$

29



**Figura 13:** Curvas de Tafel a diferentes temperaturas para la EOR sobre Pt/C.

Con la ecuación 18 y mediante una regresión lineal de las curvas de la figura 13 podemos encontrar  $n(1-\alpha)$  e  $i_0$  a partir de la pendiente y el intercepto de cada recta. En nuestro caso dada la complejidad de las reacciones estudiadas, no conocemos el valor de  $n$  y por consiguiente no podemos determinar un valor explícito de  $\alpha$ . Por ello, se hace necesario encontrar el valor del termino  $n(1-\alpha)$  completo. Relacionando la pendiente ‘ $m$ ’ y el intercepto ‘ $b$ ’ con la ecuación 18, tenemos que:

$$m = \frac{RT}{n(1-\alpha)F} \quad \Rightarrow \quad n(1-\alpha) = \frac{RT}{mF} \quad \text{Ec.}$$

30

$$b = -\frac{RT}{n(1-\alpha)F} \ln i_0 \quad \Rightarrow \quad i_0 = e^{\left[-\frac{bn(1-\alpha)F}{RT}\right]} \quad \text{Ec. 31}$$

La tabla 7 muestra los valores de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  calculados a diferentes temperaturas para Pt/C.

*Tabla 7: Ecuaciones y valores de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  obtenidos de las curvas de Tafel para la EOR sobre Pt/C a diferentes temperaturas.*

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Ecuación</b>	<b><math>n(1-\alpha)</math></b>	<b><math>i_0</math> (A)</b>
20	$y = 0.07532x + 0.21979$	0.335393973	0.054035074
25	$y = 0.0725x + 0.20682$	0.354397789	0.057677695
30	$y = 0.07317x + 0.20009$	0.357047953	0.064905276
35	$y = 0.07936x + 0.19545$	0.334591875	0.085204734

Como se puede observar en la tabla 7,  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  cambian con la temperatura. Esto significa que en la ecuación que relaciona la corriente con el sobrepotencial (ecuación 17) hay 3 términos que dependen de la temperatura, dos implícitos que son  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  de los cuales no conocemos la dependencia con la temperatura y un término explícito,  $T$ . Es pertinente aclarar que la ecuación 17 se obtiene al despreciar el término de la corriente catódica (ver ecuación 16). Esto se justifica con dos razones: i) las reacciones estudiadas (EOR y AOR) no son reversibles químicamente; ii) para conseguir coherencia con el régimen de Tafel, en la figura 13 están representados los

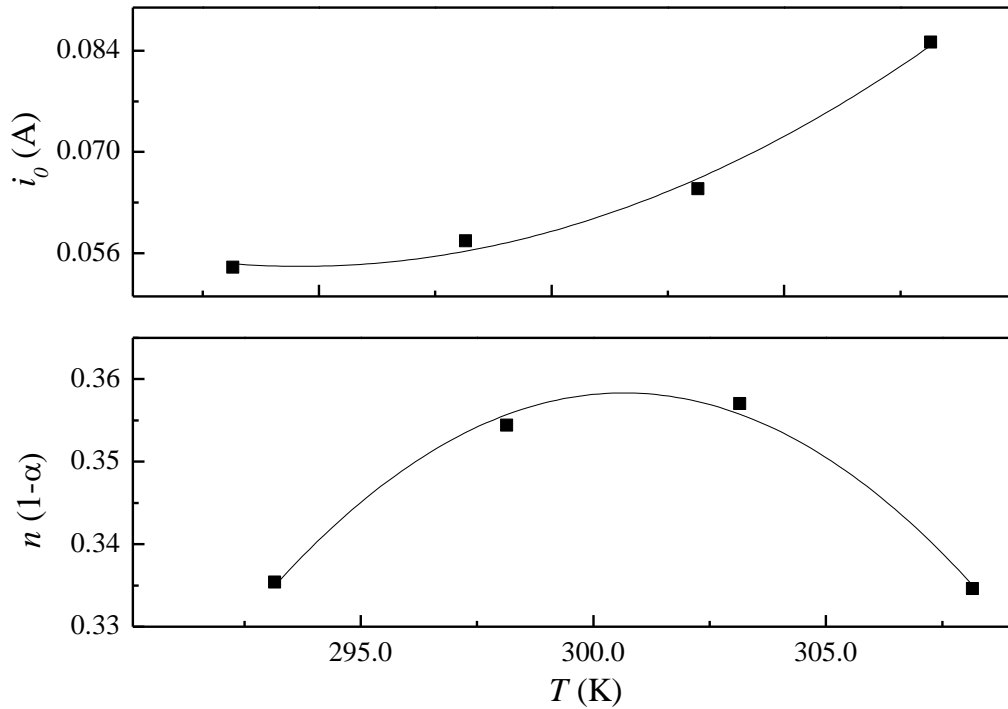
valores de sobrepotencial que se ajustan a una recta, es decir, no se tienen en cuenta los datos donde se puede apreciar efectos de transferencia de masa.

Para explorar la dependencia de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  con la variable de interés en esta sección, se graficará los valores de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  en función de la temperatura y se obtienen las curvas mostradas en la figura 14. Con una regresión, se obtiene una ecuación cuadrática que se ajusta al grupo de puntos determinando de manera empírica su dependencia con la temperatura como se muestra en las ecuaciones 32 y 33.

$$i_0 = 1.6657 \times 10^{-4} x^2 - 9.8143 \times 10^{-2} x + 14.5107 \quad \text{Ec. 32}$$

$$n(1 - \alpha) = -4.1483 \times 10^{-4} x^2 + 0.2494 x - 37.1400 \quad \text{Ec.}$$

33

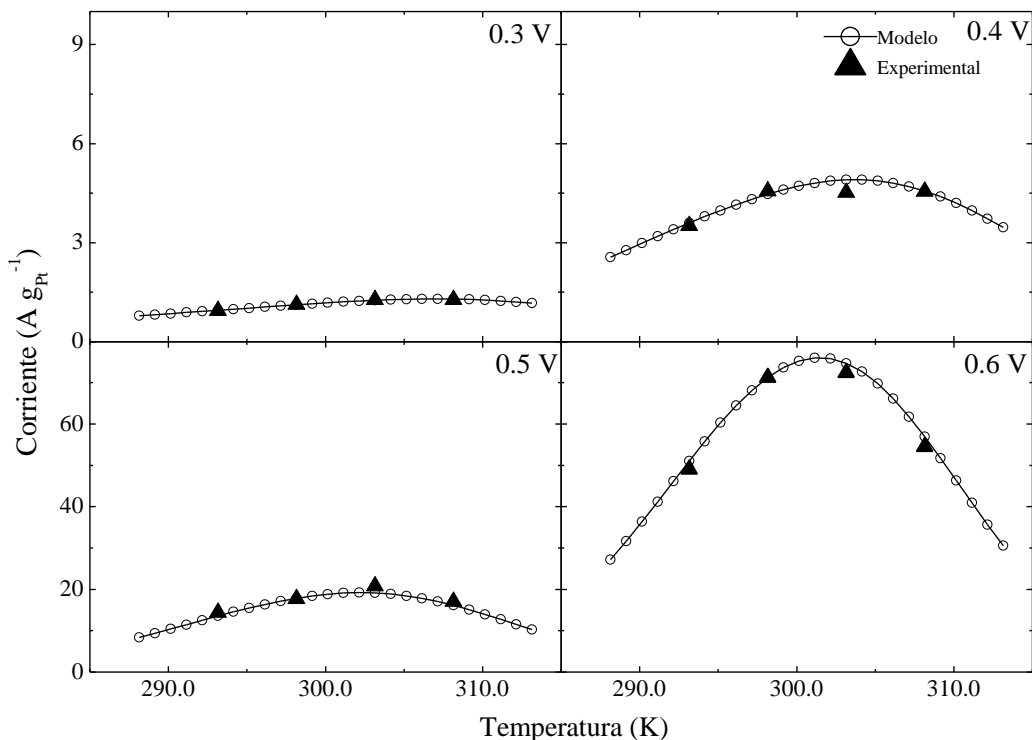


**Figura 14:** Comportamiento de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  en función de la temperatura para la EOR sobre Pt/C.

Ahora que se conoce la dependencia de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  con la temperatura, se reemplaza estos términos en la ecuación 17 obteniendo una ecuación de corriente en función del sobrepotencial y la temperatura.

$$i = (aT^2 + bT + c)\{e^{[(mT^2+nT+p)F\eta/RT]}\} \quad \text{Ec. 34}$$

La figura 15 muestra los valores de corriente predichos por la ecuación 34 y los valores experimentales, donde se puede ver que el modelo se ajusta muy bien a los resultados obtenidos en las medidas a diferentes potenciales.



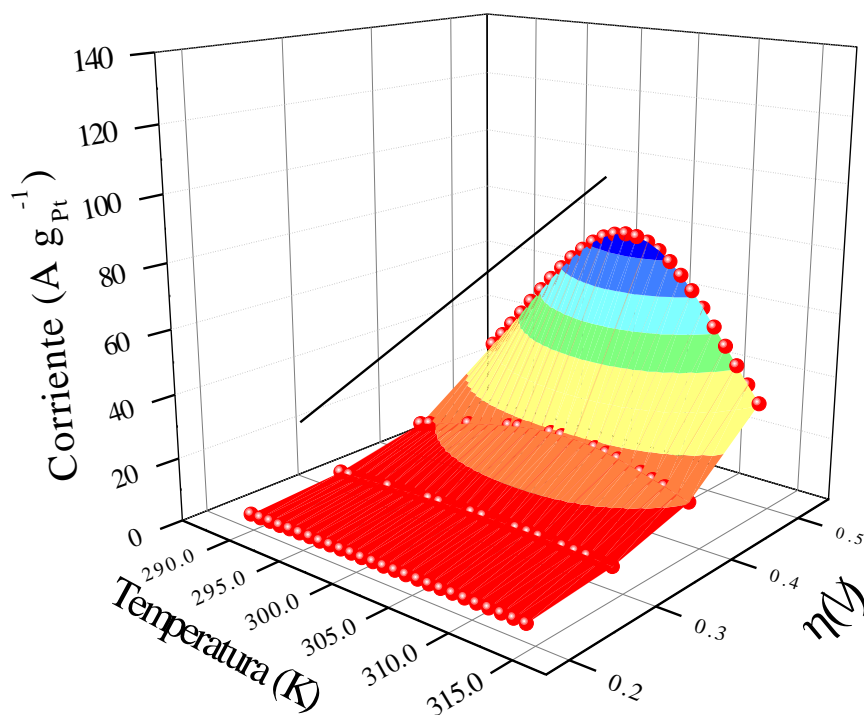
**Figura 15:** Comparación de la corriente calculada con la ecuación ajustada y la corriente experimental a diferentes potenciales para la EOR sobre Pt/C.

Los resultados muestran que la temperatura tiene un efecto significativo en la EOR sobre Pt/C, el cual varía dependiendo del potencial aplicado. En la figura 15 puede verse que a bajos potenciales (0.3 V) la corriente tiende a aumentar a medida que se aumenta la temperatura. Sin embargo, a potenciales mayores (> 0.4 V), la corriente tiende a aumentar hasta un máximo alrededor de los 300 K y luego decae cuando la temperatura aumenta. El efecto es más significativo a mayores potenciales. Estas observaciones concuerdan algunos reportes en la literatura. (Jiang, Hsu, Chu, & Chen, 2010; Ma, Chu, & Chen, 2012)



El aumento de corriente con la temperatura puede explicarse debido que a medida que aumenta la temperatura, hay una mayor cantidad de moléculas con energía suficiente para superar la barrera energética dada por la energía de activación, generando mayor cantidad de productos de oxidación y de esta manera aumentando la corriente. El decaimiento de la corriente se puede explicar debido a que a altas temperaturas ( $> 300$  K en el rango trabajado) se favorece la ruptura del enlace C-C y la formación de especies fuertemente adsorbidas ( $\text{CO}_{\text{ad}}$  y  $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ ) comparada con el proceso a bajas temperaturas ( $< 300$  K en el rango trabajado). La formación de estas especies causa mayor envenenamiento en la superficie del electrodo disminuyendo la disponibilidad de sitios activos en la superficie de las nano-partículas e inhibiendo la adsorción de especies OH<sup>-</sup>. (Ma et al., 2012) Como consecuencia, la velocidad de formación de los productos finales disminuye, registrándose una menor densidad de corriente a mayor temperatura.

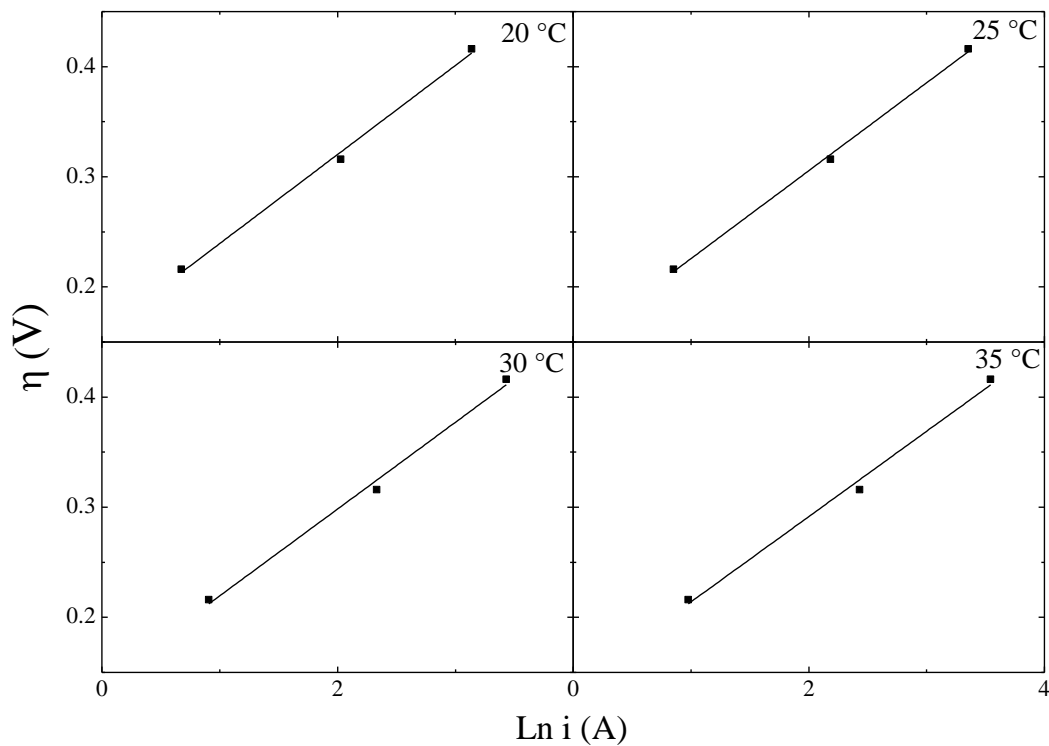
Con objeto de resumir la dependencia de la corriente en función de la temperatura y el potencial, la figura 16 presenta un gráfico de superficie de respuesta. El mayor valor de corriente aparece a una temperatura entre  $25$  °C y  $30$  °C (equivalente a  $298.15$  K y  $303.15$  K) y un sobrepotencial de  $0.4$  V.



**Figura 16:** Superficie de respuesta de corriente calculada con la ecuación ajustada en función de temperatura y el sobrepotencial para la EOR sobre Pt/C.

#### 6.4.1.2. Evaluación de la temperatura para la EOR sobre Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C.

En el mismo orden de ideas presentadas para Pt/C, la figura 17 muestra las curvas de Tafel para Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C a diferentes temperaturas. En esta se puede observar que los resultados experimentales se ajustan a una recta para valores de sobrepotencial de 0.216 V, 0.316 V y 0.416 V. Para los sobrepotenciales mayores los puntos se desvían de la recta, lo cual puede deberse a que a estos valores de potencial se empieza a evidenciar ligeros efectos de transferencia de masa.



**Figura 17:** Curvas de Tafel a diferentes temperaturas para la EOR sobre Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C.

Análogamente al caso anterior, se calculan los valores de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  los cuales se presentan en la tabla 8.

*Tabla 8: Ecuaciones y valores de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  obtenidos de las curvas de Tafel para la EOR sobre Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C a diferentes temperaturas.*

Temperatura (°C)	Ecuación	$n(1-\alpha)$	$i_0$ (A)
------------------	----------	---------------	-----------

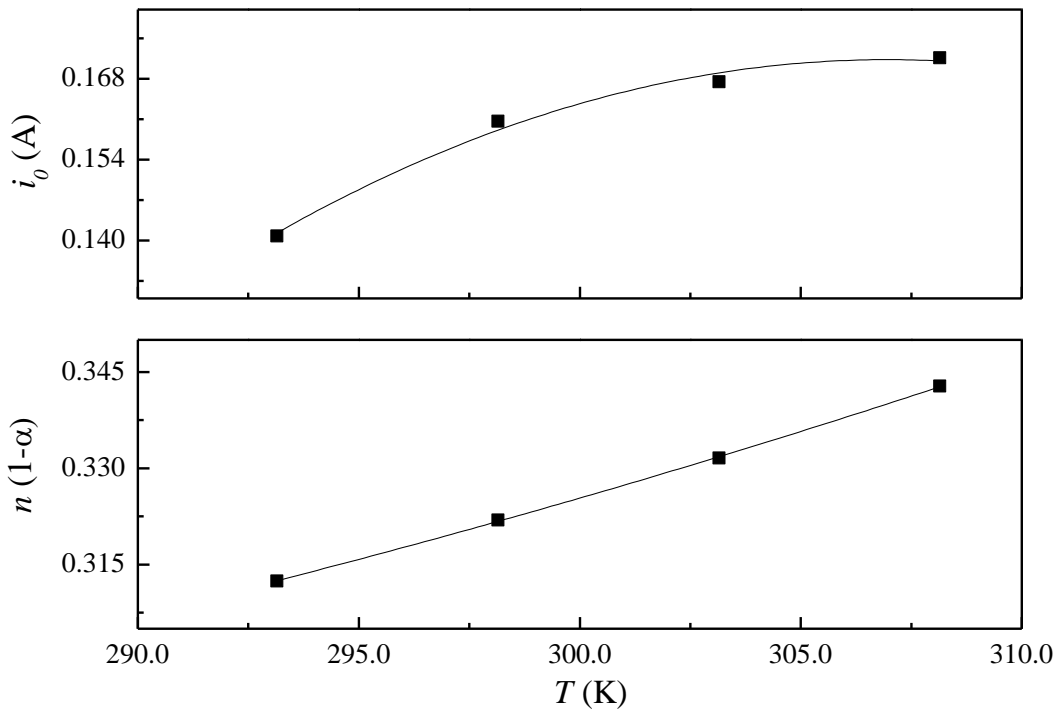
20	$y = 0.08086x + 0.15851$	0.312411141	0.140821949
25	$y = 0.07981x + 0.14592$	0.321926019	0.160666731
30	$y = 0.07878x + 0.14077$	0.331585433	0.167491259
35	$y = 0.07747x + 0.13654$	0.342767546	0.171625957

Graficando los valores de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  en función de la temperatura obtenemos las curvas mostradas en la figura 18 cuya dependencia de la temperatura se muestra en las ecuaciones 35 y 36.

$$i_0 = -1.5710 \times 10^{-4} x^2 + 9.6449 \times 10^{-2} x - 14.6321 \quad \text{Ec.}$$

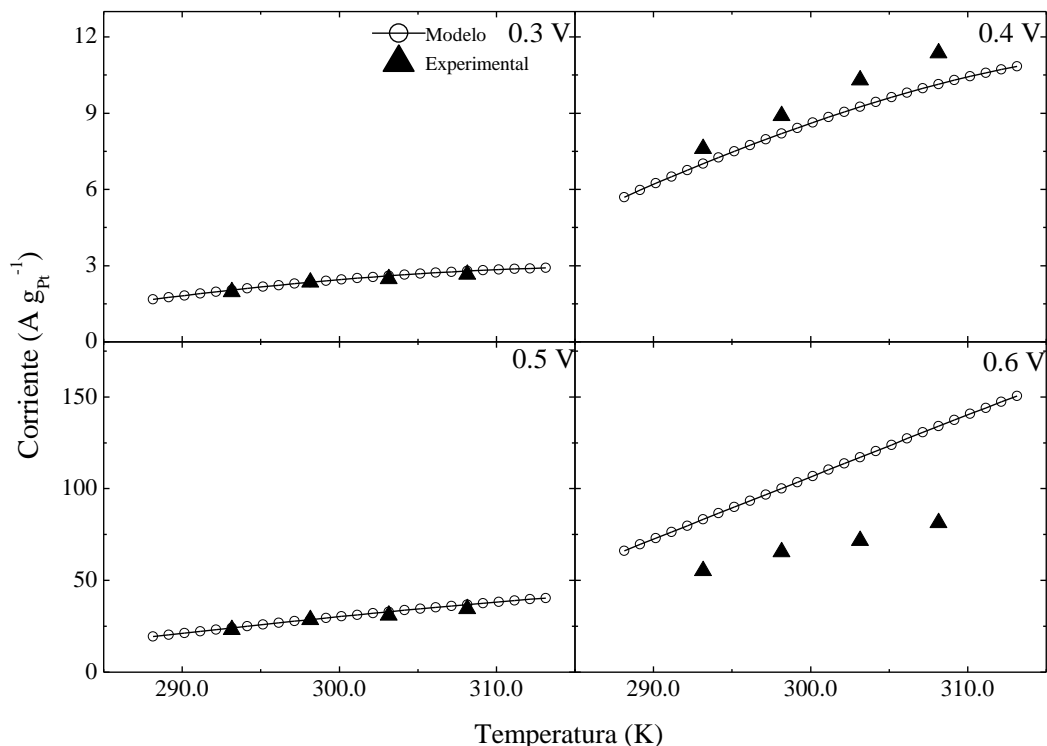
35

$$n(1 - \alpha) = 1.6672 \times 10^{-4} x^2 - 8.0105 \times 10^{-3} x + 1.2280 \quad \text{Ec. 36}$$



**Figura 18:** Comportamiento de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  en función de la temperatura para la EOR sobre Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C.

La figura 19 muestra los valores de corriente predichos por la ecuación 34 y los valores experimentales para Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C, donde se puede ver que el modelo se ajusta a los resultados obtenidos a los sobrepotenciales de 0.216 V, 0.316 V y 0.416 V. Sin embargo, a un sobrepotencial de 0.516 V no se ajusta en los valores, aunque conserva la tendencia de los datos.



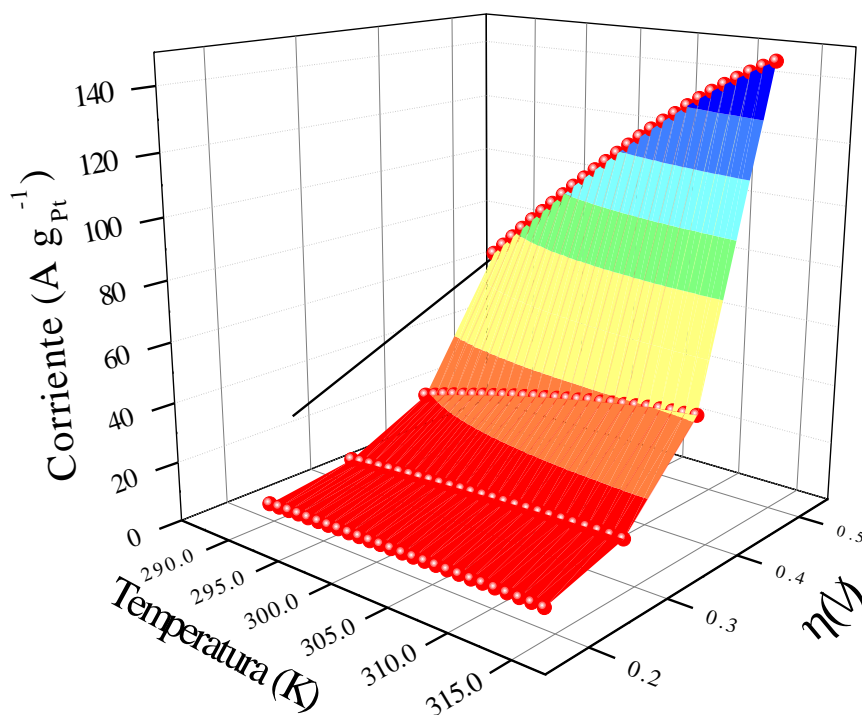
**Figura 19:** Comparación de la corriente calculada con la ecuación ajustada y la corriente experimental a diferentes potenciales para la EOR sobre  $\text{Pt}_{50}\text{-Co}_{50}/\text{C}$ .

Los resultados muestran que la EOR se ve bastante afectada con la temperatura, aumentándose con el aumento de la temperatura. En la figura 19 puede verse que los valores de corriente tienen una dependencia aproximadamente lineal con la temperatura. Además, la corriente aumenta con el potencial aplicado.

Esto puede deberse a que la superficie presenta menor envenenamiento, probablemente debido a la presencia de los átomos de Co en el material. En el estudio realizado por Santasalo-Aarnio (Santasalo-Aarnio et al., 2014) se explica que el CO no está ausente en la superficie del material, sino que su oxidación es más rápida que su producción. Esta disminución en el envenenamiento

de la superficie implica una mayor disponibilidad de sitios activos para la adsorción de especies  $\text{OH}^-$  necesarias para la EOR. Así, la presencia de Co en el catalizador permite que los compuestos intermedios se oxiden más fácilmente, disminuyendo el envenenamiento de la superficie. De esta manera, es más notorio el efecto favorable del aumento de la temperatura sin observar el decaimiento de los niveles de corriente a alta temperatura observados en Pt/C.

Resumiendo, la dependencia de la corriente en función de la temperatura y el potencial se presentan en la superficie de respuesta de la figura 20. El mayor valor de corriente aparece a una temperatura entre  $35\text{ }^\circ\text{C}$  y  $39\text{ }^\circ\text{C}$  (equivalente a  $308.15\text{ K}$  y  $312.15\text{ K}$ ) y un sobrepotencial de  $0.38\text{ V}$ .

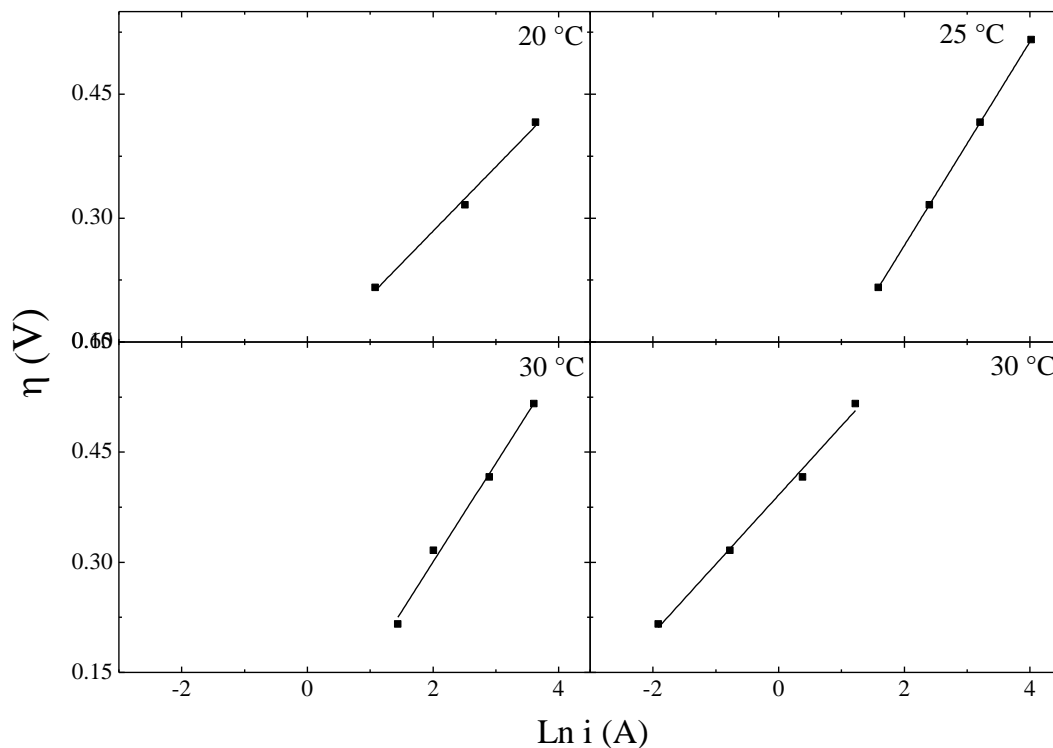


**Figura 20:** Superficie de respuesta de corriente calculada con la ecuación ajustada en función de temperatura y el sobrepotencial para la EOR sobre Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C.

#### 6.4.1.3. Evaluación de la temperatura para la EOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C.

La figura 21 muestra curvas de Tafel para Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C a diferentes temperaturas. Los resultados se ajustan a una recta a sobrepotenciales de 0.216 V, 0.316 V y 0.416 V para la temperatura de 20 °C y a sobrepotenciales de 0.216 V, 0.316 V, 0.416 V y 0.516 V para las demás temperaturas estudiadas.





**Figura 21:** Curvas de Tafel a diferentes temperaturas para la EOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C.

Al calcular los valores de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$ , se obtienen los valores mostrados en la tabla 9.

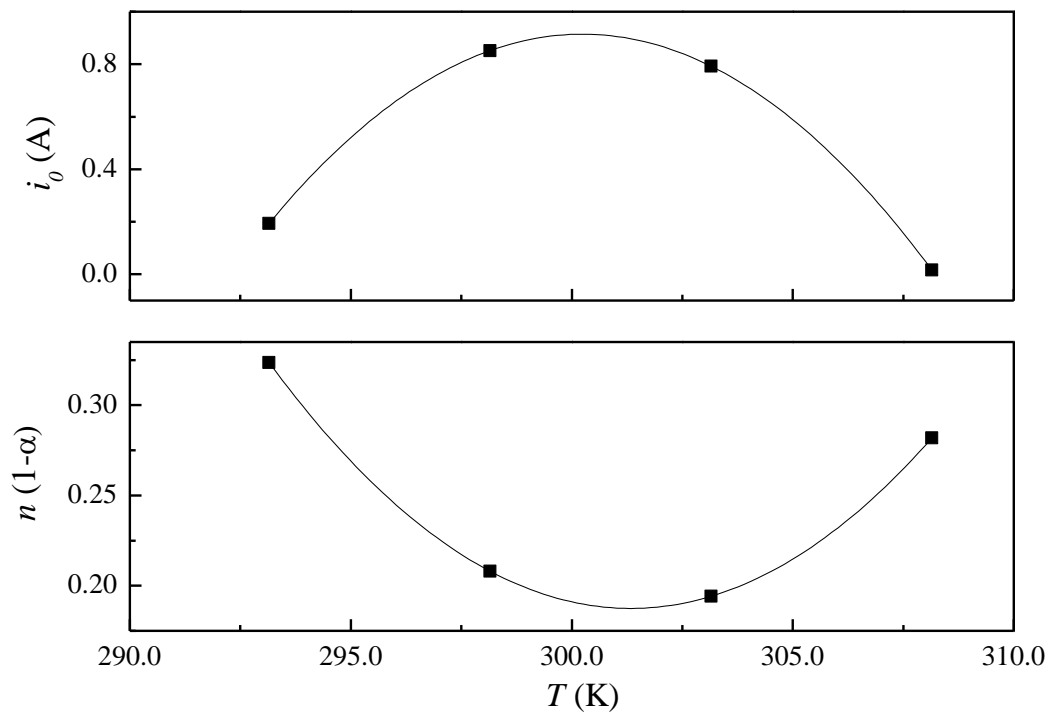
*Tabla 9: Ecuaciones y valores de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  obtenidos de las curvas de Tafel para la EOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C a diferentes temperaturas.*

Temperatura (°C)	Ecuación	$n(1-\alpha)$	$i_0$ (A)
20	$y = 0.07805x + 0.12811$	0.323669719	0.193712915
25	$y = 0.12349x + 0.0198$	0.348956658	0.190688877
30	$y = 0.13457x + 0.03129$	0.194125428	0.792534504
35	$y = 0.09421x + 0.39161$	0.281862337	0.01565847

La figura 22 se obtiene al graficar los datos de la tabla 9 en función de la temperatura. Las ecuaciones 37 y 38 muestran la dependencia de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  en función de la temperatura.

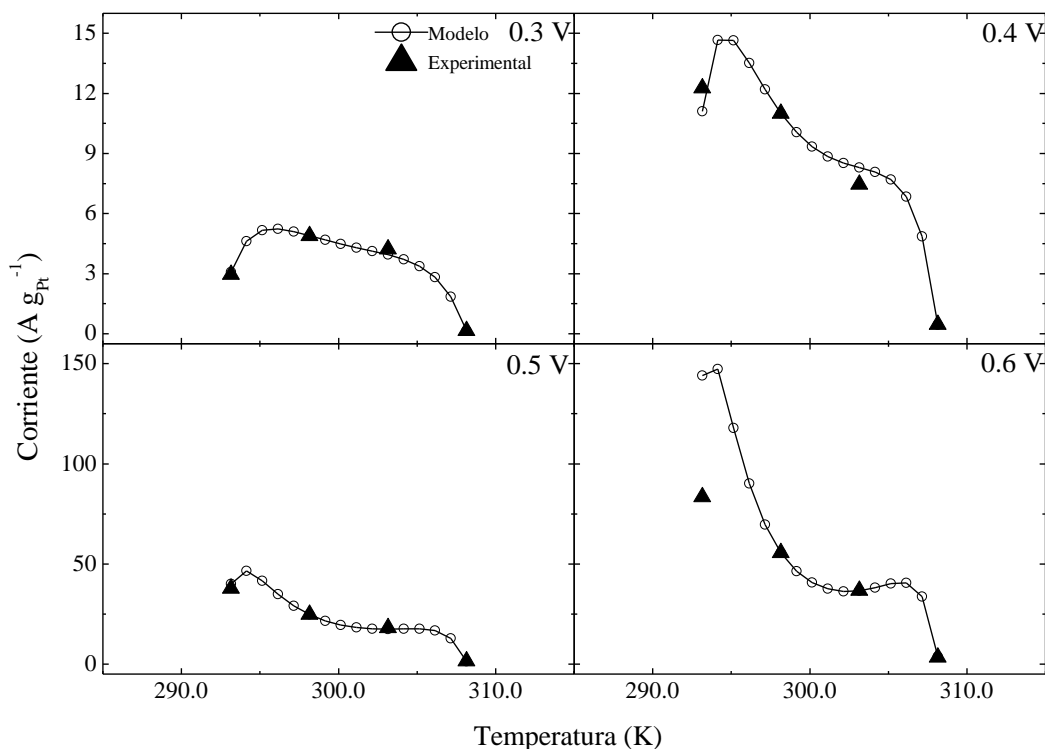
$$i_0 = -1.4350 \times 10^{-2} x^2 + 8.6171 x - 1.2927 \times 10^3 \quad \text{Ec. 37}$$

$$n(1 - \alpha) = 2.0334 \times 10^{-3} x^2 - 1.2255 x + 1.8483 \times 10^2 \quad \text{Ec. 38}$$



**Figura 22:** Comportamiento de  $i_0$  y  $n(1 - \alpha)$  en función de la temperatura para la EOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C.

Análogo a los análisis anteriores, la figura 23 muestra los valores de corriente predichos por la ecuación 34 y los valores experimentales para Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C, donde se puede ver que el modelo se ajusta a los resultados viéndose un máximo entre 20 °C y 25 °C.



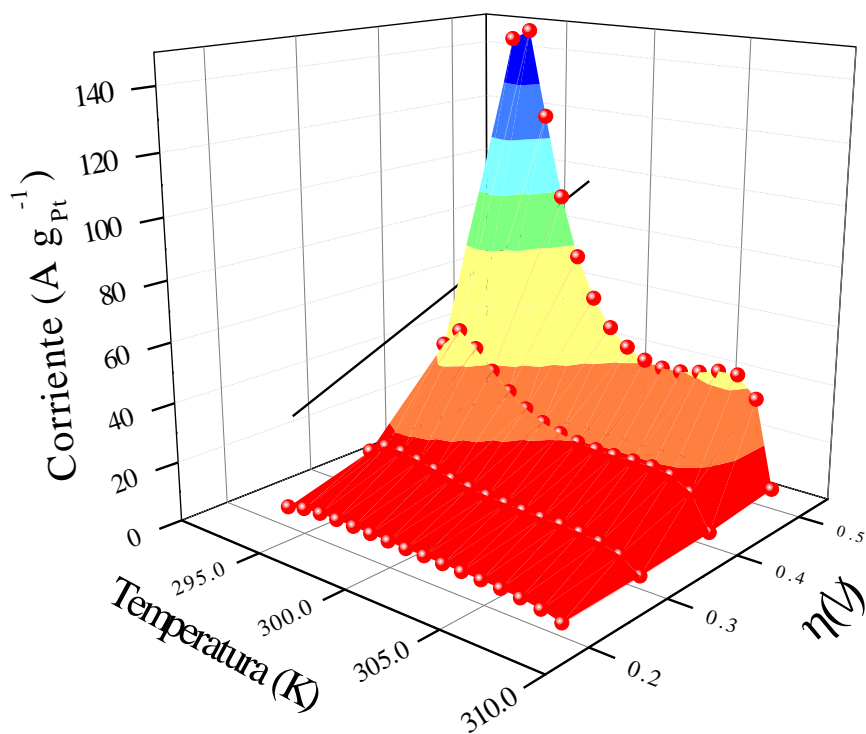
**Figura 23:** Comparación de la corriente calculada con la ecuación ajustada y la corriente experimental a diferentes potenciales para la EOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C.

En la figura 23 puede verse que la temperatura en la EOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C tiene un efecto similar al mostrado sobre Pt/C a potenciales altos, aumentando los valores de corriente hasta un máximo a una temperatura alrededor de los 295 K y luego disminuyendo cuando la temperatura aumenta, teniendo un decaimiento de corriente más fuerte a mayores potenciales. Sin embargo, los valores de corriente para Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C son mayores que para Pt/C, dado que el Ni actúa como co-catalizador en la EOR mejorando la actividad catalítica en los pasos iniciales del proceso

oxidativo, como se ha mencionado antes. A diferencia del material Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C, el decaimiento de corriente más pronunciado para Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C puede atribuirse a que este material es menos activo para oxidar las especies mono-carbonadas fuertemente absorbidas que se forman a altas temperaturas y envenenan el catalizador, generando un decaimiento mayor en la corriente.

Estos resultados muestran que el material Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C funciona mejor a bajas temperaturas y altos potenciales. Sin embargo, es posible que a mayores potenciales que los evaluados en este trabajo haya una mayor posibilidad de formar especies NiOOH, la cual es la especie activa para la EOR (Barbosa et al., 2015b) implicando una mejora en el efecto catalítico.

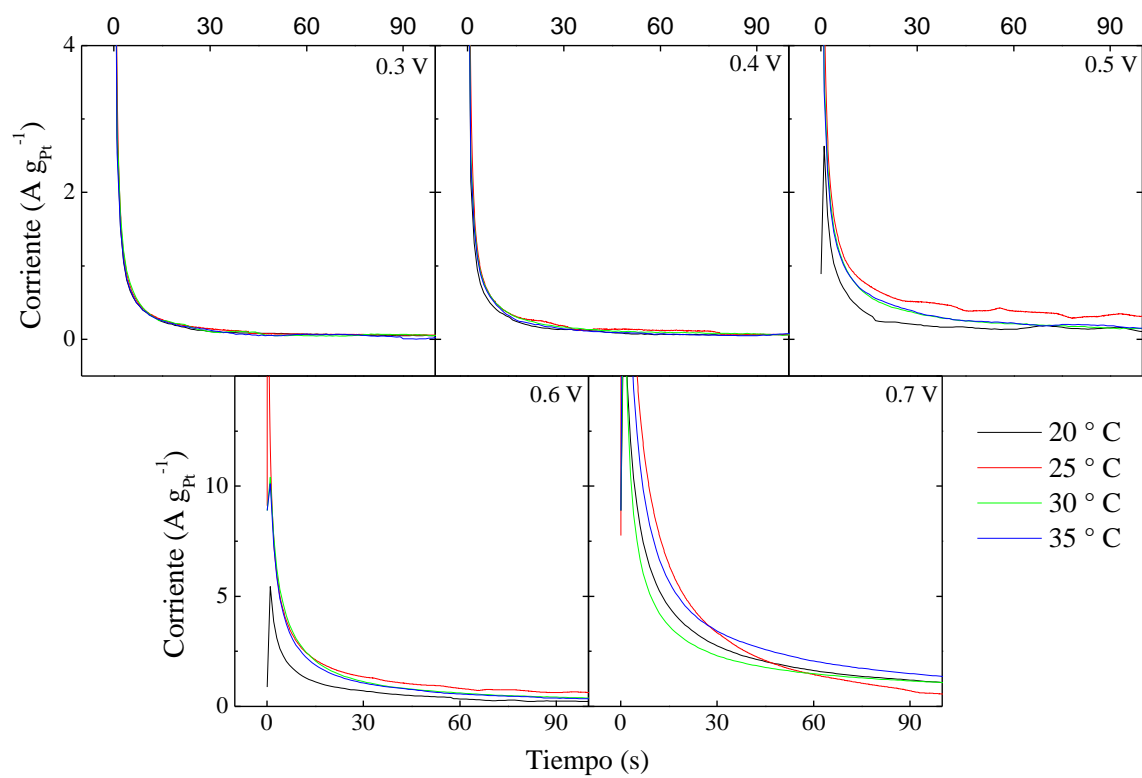
La figura 24 presenta la dependencia de la corriente en función de la temperatura y el sobrepotencial. El mayor valor de corriente aparece a una temperatura de entre 20 °C y 23 °C (equivalente a 293.15 K y 296.15 K) y un sobrepotencial de 0.38 V.



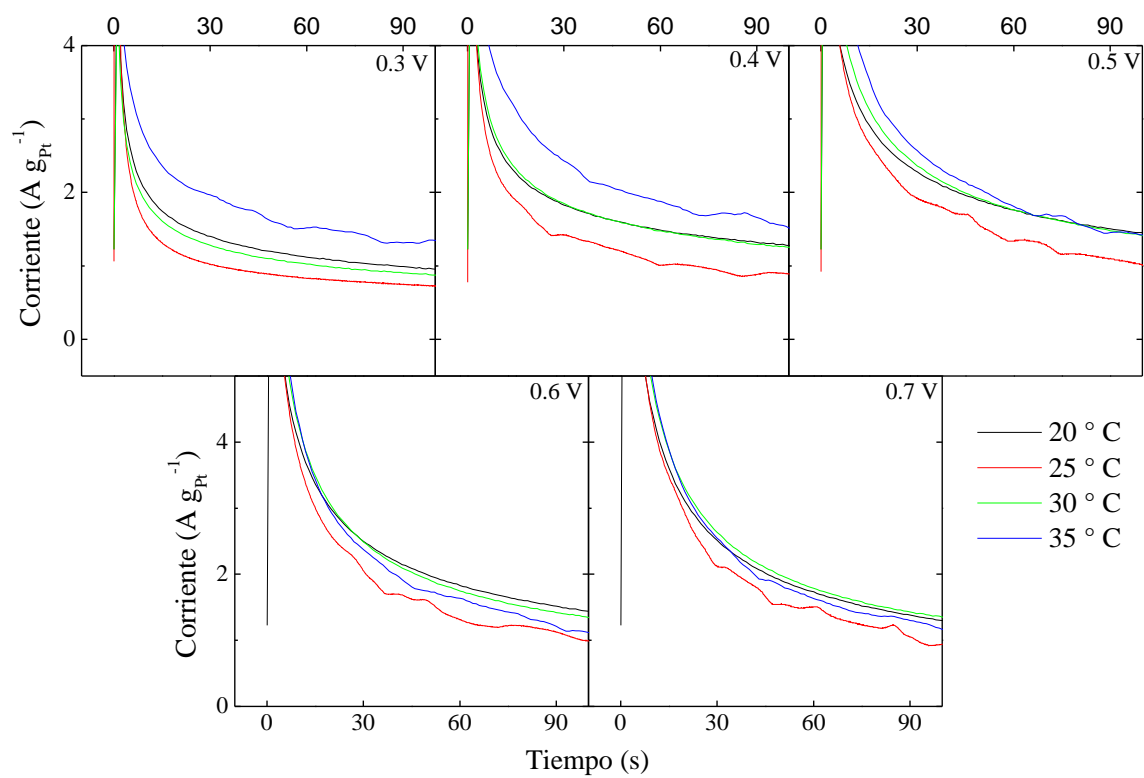
**Figura 24:** Superficie de respuestas de corriente predicha por el modelo en función de temperatura y sobrepotencial para la EOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C.

#### 6.4.2. Reacción de electro-oxidación de acetaldehído.

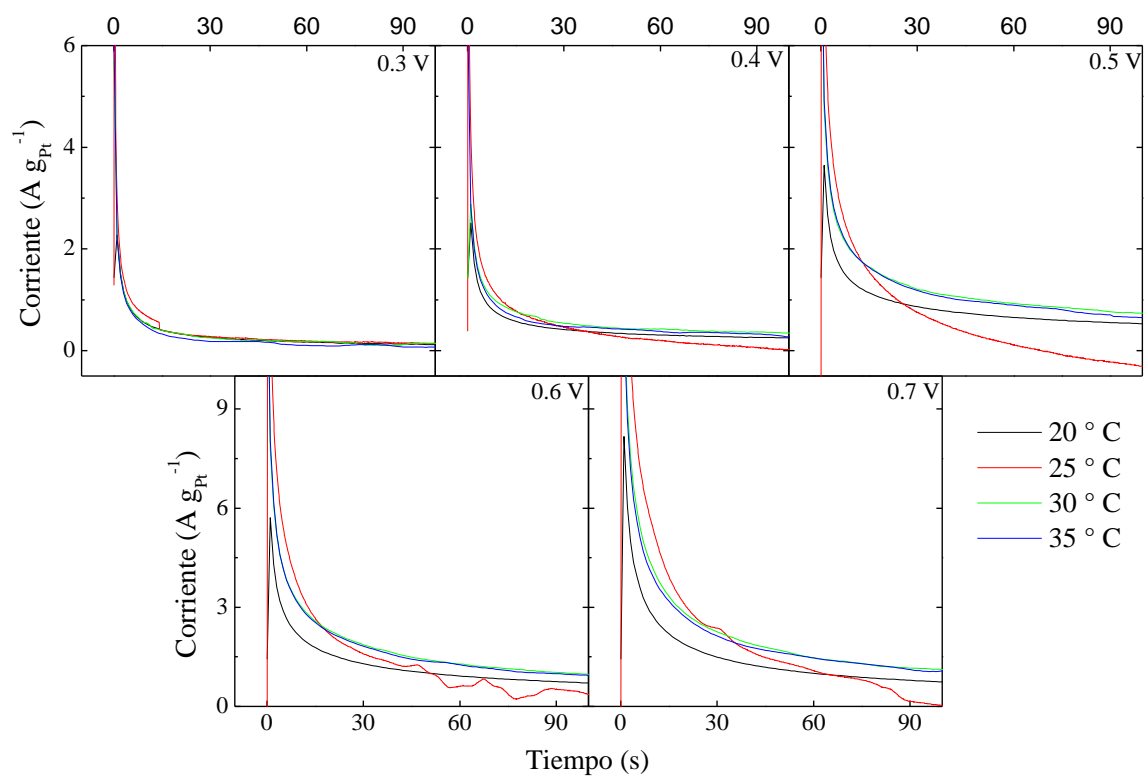
Las cronoamperometrías a partir de las cuales se tomaron los datos de la corriente normalizada por masa de platino para los análisis de la AOR se presentan en las figuras 25, 26 y 27.



**Figura 25:** Cronoamperometrías de la AOR sobre Pt/C a diferentes potenciales y diferentes temperaturas.



**Figura 26:** Cronoamperometrías de la AOR sobre  $\text{Pt}_{50}\text{-Co}_{50}/\text{C}$  a diferentes potenciales y diferentes temperaturas.

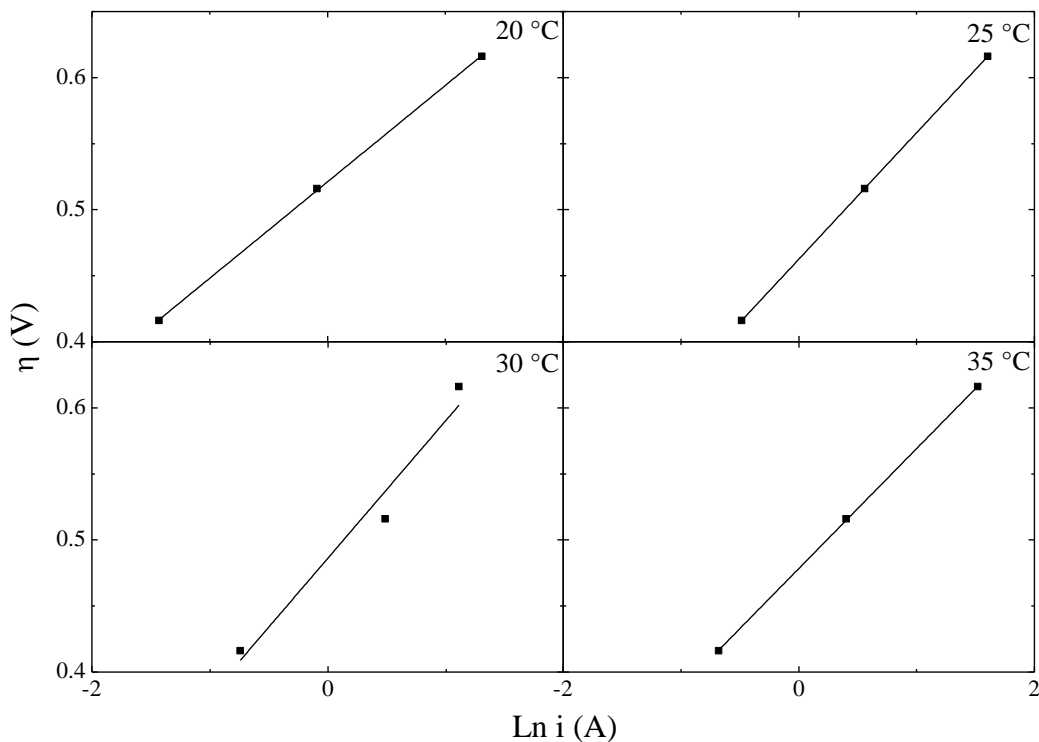


**Figura 27:** Cronoamperometrías de la AOR sobre  $\text{Pt}_{59}\text{-Ni}_{41}/\text{C}$  a diferentes potenciales y diferentes temperaturas.

#### 6.4.2.1. Evaluación de la temperatura para la AOR sobre Pt/C.

Siguiendo el formato de la sección anterior y ajustando el mismo modelo, en la figura 28 se muestran las curvas de Tafel para la AOR sobre Pt/C. Los valores se ajustan a una recta para los sobrepotenciales 0.416 V, 0.516 V y 0.616 V.





**Figura 28:** Curvas de Tafel a diferentes temperaturas para la AOR sobre Pt/C

Calculando los valores para  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  mediante las curvas de Tafel, se obtienen los resultados que se muestran en la tabla 10.

*Tabla 10: Ecuaciones y valores de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  obtenidos de las curvas de Tafel para la AOR sobre Pt/C a diferentes temperaturas.*

Temperatura	Ecuación	$n(1-\alpha)$	$i_0$ (A)
20	$y = 0.07299x + 0.52108$	0.346077325	0.000793825
25	$y = 0.09574x + 0.46251$	0.268354875	0.00797994
30	$y = 0.10431x + 0.4864$	0.250446568	0.00943651

35	$y = 0.09083x + 0.47832$	0.292351143	0.005163699
----	--------------------------	-------------	-------------

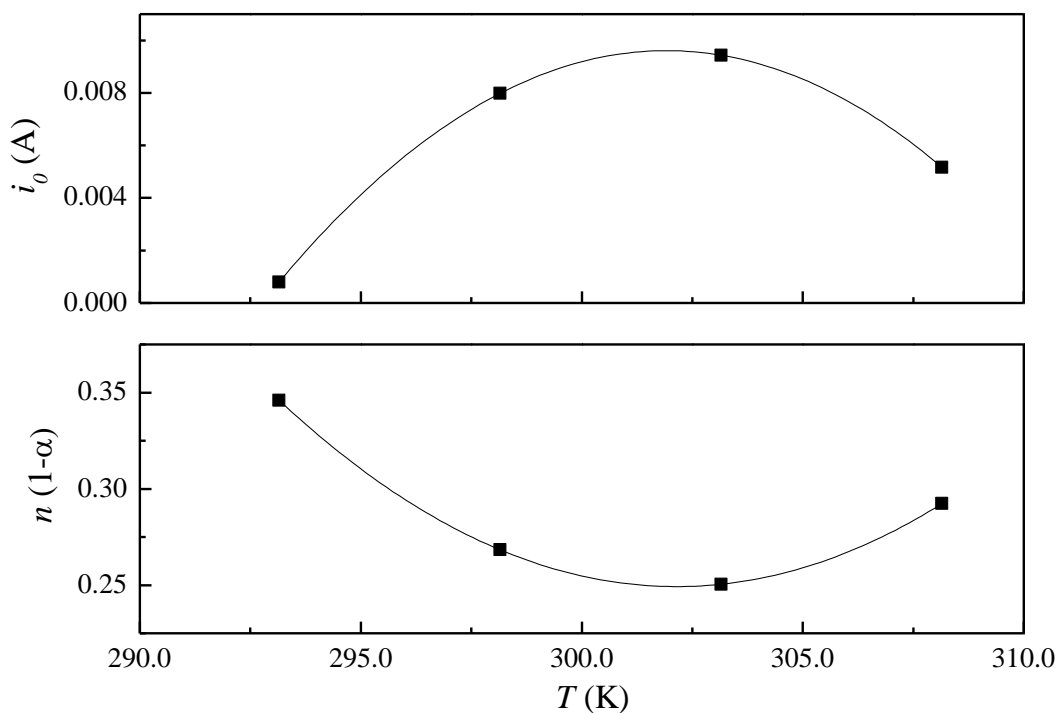
Graficando los valores de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  en función de la temperatura obtenemos las curvas mostradas en la figura 29 cuya dependencia con la temperatura se muestra en las ecuaciones 39 y 40.

$$i_0 = -1.1459 \times 10^{-4} x^2 + 6.9194 \times 10^{-2} x - 10.4359 \quad \text{Ec.}$$

39

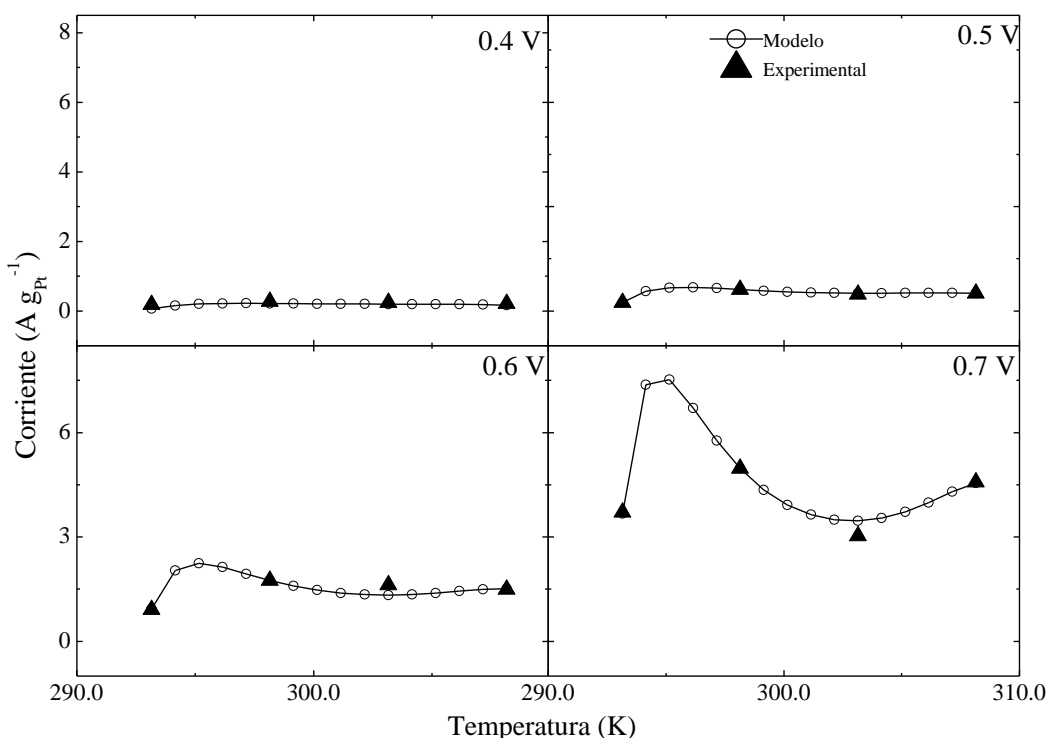
$$n(1-\alpha) = 1.1963 \times 10^{-3} x^2 - 7.2290 \times 10^{-1} x + 1.0946 \times 10^{-2} \quad \text{Ec.}$$

40



**Figura 29:** Comportamiento de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  en función de la temperatura para la AOR sobre Pt/C.

La figura 30 muestra los valores de corriente predichos por la ecuación 34 y los valores de corriente experimentales, donde se puede ver que el modelo se ajusta a los resultados obtenidos.

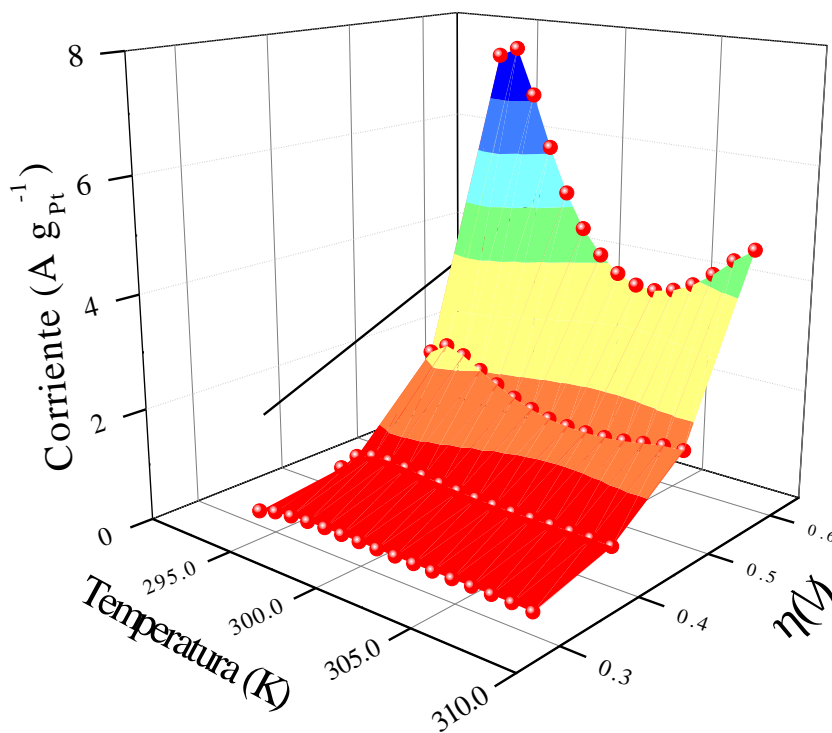


**Figura 30:** Comparación de la corriente calculada con la ecuación ajustada y la corriente experimental a diferentes potenciales para AOR sobre Pt/C.

Los resultados muestran que la temperatura no tiene un efecto significativo en la AOR sobre Pt/C a los valores de potencial estudiados, siendo muy pequeño el rango de valores de corriente. En el mismo orden de ideas que justificó el comportamiento de la corriente en función de la temperatura, sobre Pt/C se esperan dos efectos encontrados: Uno es el aumento de la corriente por aumento en la velocidad global del proceso oxidativo al aumentar la temperatura; y también que el aumento de la temperatura favorezca la ruptura del enlace C-C con la consecuente

formación de especies mono-carbonadas que envenenan el catalizador. Estos dos efectos opuestos no permiten observar un efecto global del cambio de temperatura en el rango estudiado.

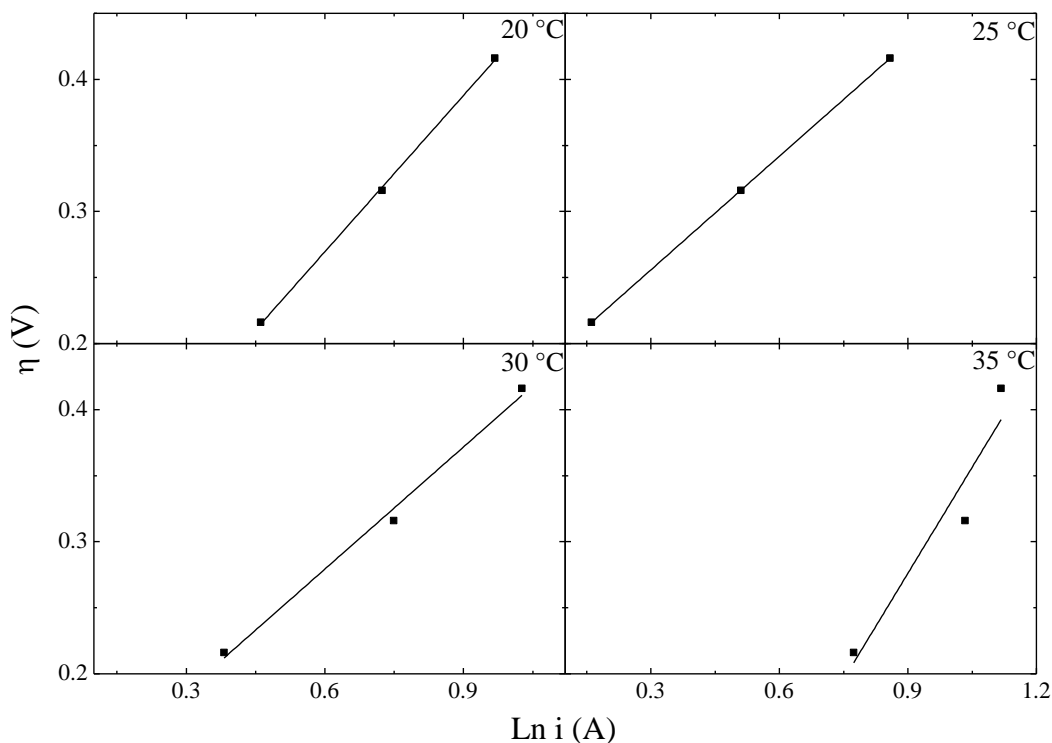
La dependencia de la corriente en función de la temperatura y el potencial se presentan en la superficie de respuesta de la figura 31. El mayor valor de corriente aparece a una temperatura entre 20 °C y 23 °C (equivalente a 293.15 K y 295.15 K) y un sobrepotencial de 0.56 V.



**Figura 31:** Superficie de respuesta de corriente calculada con la ecuación ajustada en función de temperatura y el sobrepotencial para la AOR sobre Pt/C.

#### 6.4.2.2. Evaluación de la temperatura para la AOR sobre Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C

En el mismo orden de ideas, la figura 32 se muestran las curvas de Tafel para Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C a diferentes temperaturas. En la figura se puede observar que los resultados experimentales se ajustan a una recta para valores de sobrepotencial de 0.216 V, 0.316 V y 0.416 V.



**Figura 32:** Curvas de Tafel a diferentes temperaturas para la AOR sobre Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C.

En la tabla 11 se muestran los valores de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  obtenidos a partir de las curvas de Tafel de la figura 32.

*Tabla 11: Ecuaciones y valores de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  obtenidos de las curvas de Tafel para la AOR sobre Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C a diferentes temperaturas.*

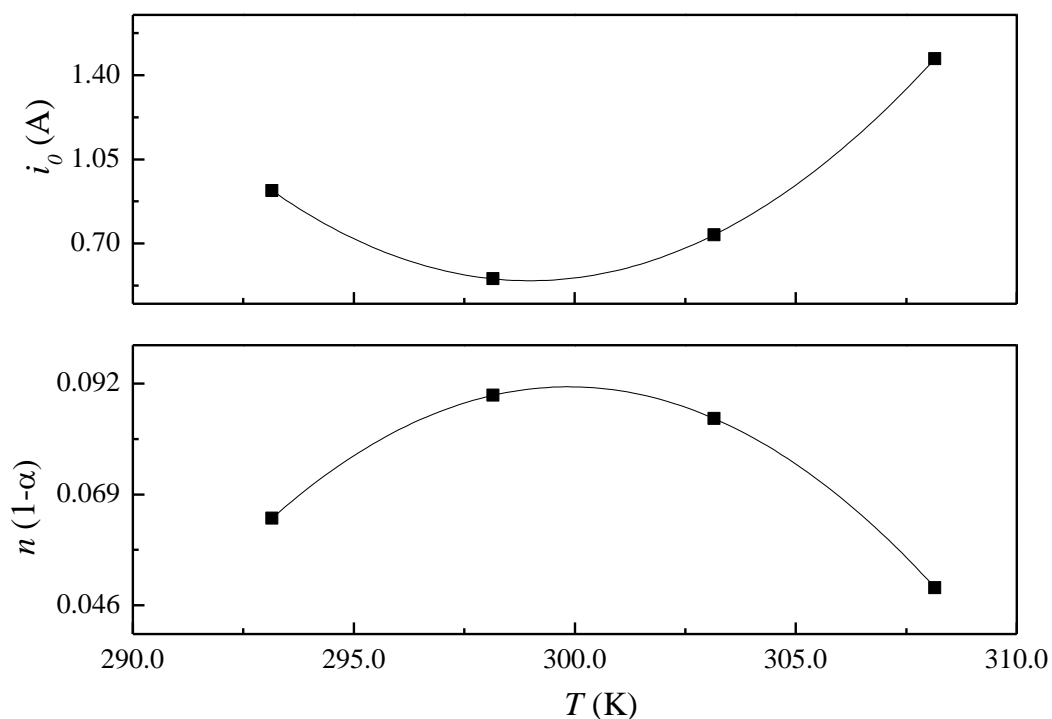
Temperatura	Ecuación	$n(1-\alpha)$	$i_0$ (A)
-------------	----------	---------------	-----------

20	$y = 0.3943x + 0.03296$	0.064066497	0.919799453
25	$y = 0.28679x + 0.16972$	0.089586506	0.553330388
30	$y = 0.30815x + 0.09441$	0.084774857	0.736104236
35	$y = 0.53501x - 0.20543$	0.049632892	1.468107065

Graficando los valores de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  de la tabla 11 en función de la temperatura se obtienen las curvas de la figura 33, las cuales tienen las siguientes ecuaciones:

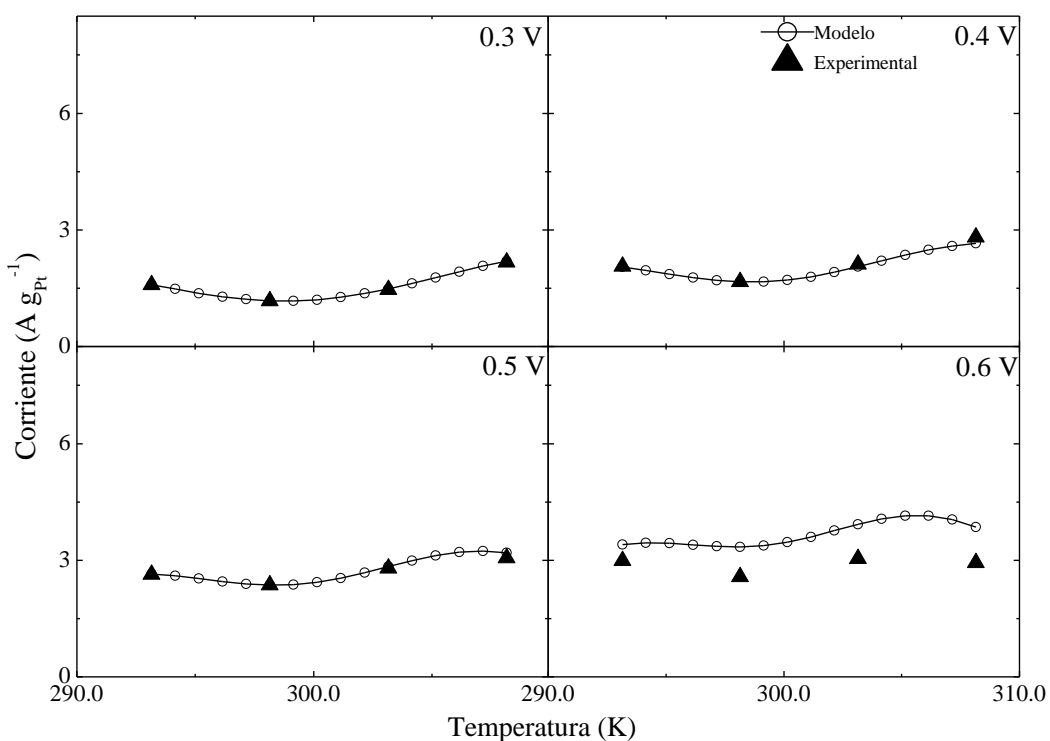
$$i_0 = 1.0985 \times 10^{-2} x^2 - 6.5685 x + 9.8250 \times 10^{-2} \quad \text{Ec. 41}$$

$$n(1 - \alpha) = -6.0662 \times 10^{-4} x^2 + 3.6380 \times 10^{-1} x - 54.4523 \quad \text{Ec. 42}$$



**Figura 33:** Comportamiento de  $i_0$  y  $n(1 - \alpha)$  en función de la temperatura para la AOR sobre Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C.

La siguiente figura muestra los valores de corriente predichos por la ecuación 34 y los valores experimentales para Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C. En la figura 34 se puede ver que el modelo se ajusta bastante bien a los resultados obtenidos, no obstante, a un sobrepotencial de 0.516 V se observa una diferencia entre los valores predichos y los experimentales. Esto se debe a la escala pequeña de corriente que se está trabajando.

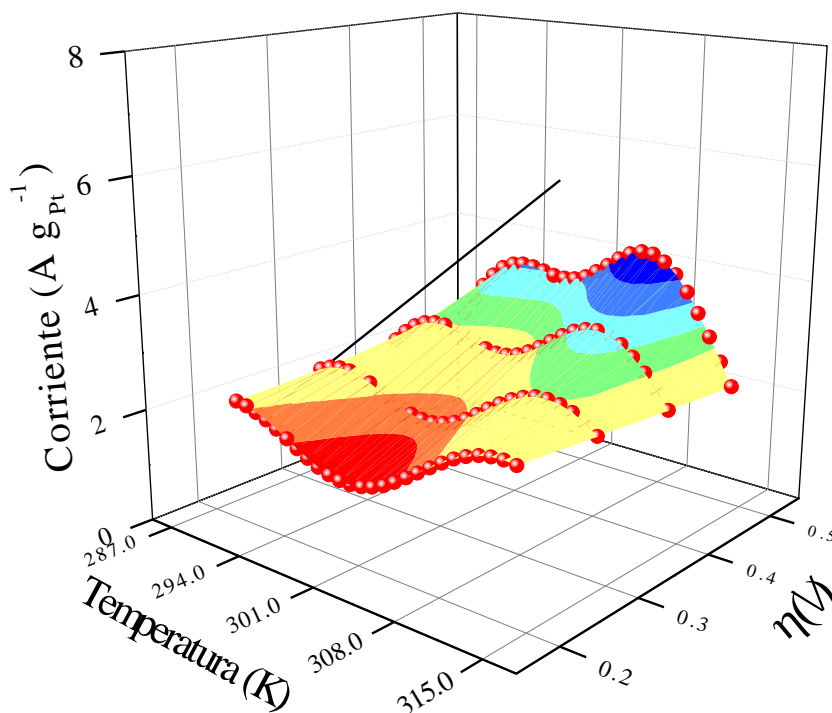


**Figura 34:** Comparación de la corriente calculada con la ecuación ajustada y la corriente experimental a diferentes potenciales para la AOR sobre Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C.

En la figura 34 se puede ver que, a diferencia de la EOR, en la AOR sobre Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C la temperatura no tiene un efecto notorio ya que los valores de corriente no difieren significativamente a diferentes temperaturas en los potenciales estudiados. En este caso, se

espera que, a partir de acetaldehído la velocidad de formación de especies mono-carbonadas sea más rápida dado que se evita la generación de especies acetil, como es el caso de la oxidación partiendo de etanol. Como consecuencia, el aumento de temperatura no consigue aumentar significativamente los niveles de corriente como en el caso de la EOR.

Resumiendo, la dependencia de la corriente en función de la temperatura y el potencial se presentan en la superficie de respuesta de la figura 35. El mayor valor de corriente aparece a una temperatura entre 31 °C y 35 °C (equivalente a 304.15 K y 308.15 K) y un sobrepotencial de 0.48 V.

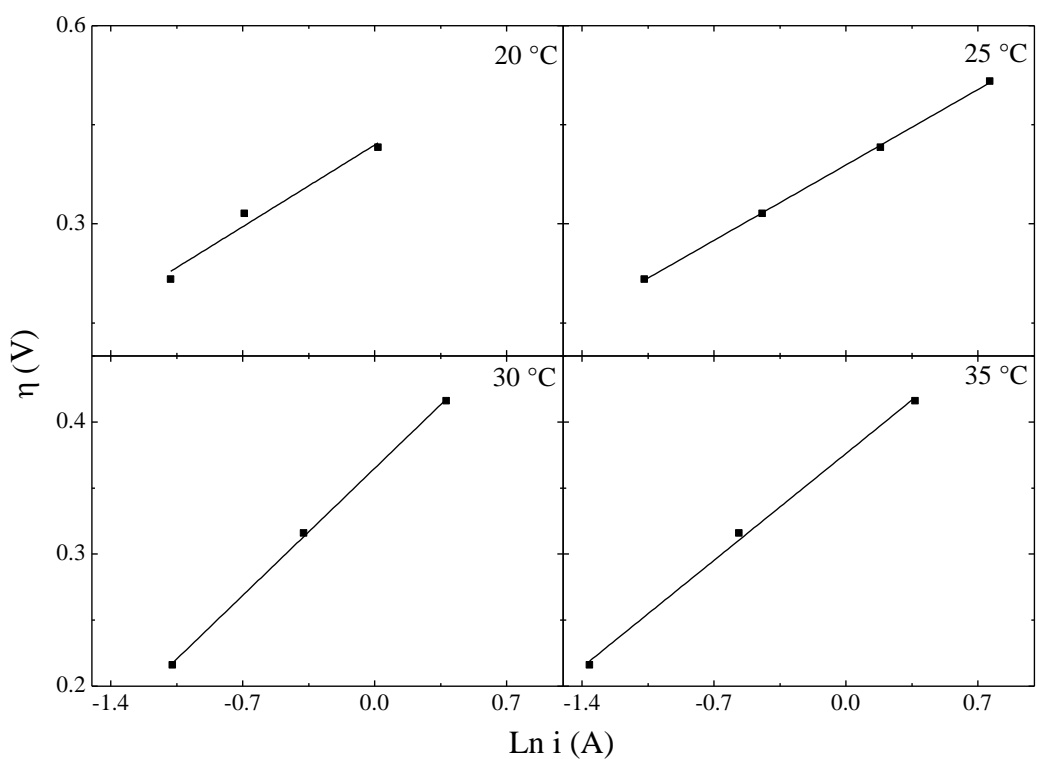


**Figura 35:** Superficie de respuesta de corriente calculada con la ecuación ajustada en función de temperatura y el sobrepotencial para la AOR sobre Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C.



### 6.4.2.3. Evaluación de la temperatura para la AOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C

En la siguiente figura se presentan las curvas de Tafel para la AOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C, donde se tomaron los sobrepotenciales de 0.216 V, 0.316 V, 0.416 V y 0.516 V para 25 °C y 0.216 V, 0.316 V y 0.416 V para las demás temperaturas.



**Figura 36:** Curvas de Tafel a diferentes temperaturas para la AOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C.

Análogamente a como se hizo anteriormente, se calculan los valores de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  los cuales se presentan en la tabla 12.

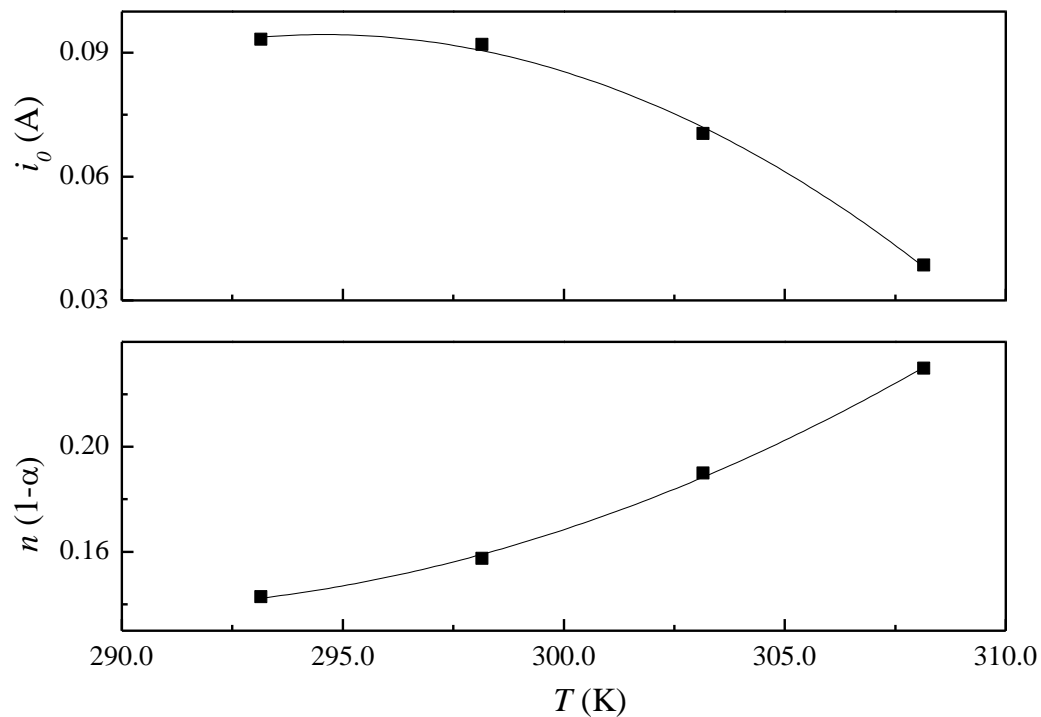
Tabla 12: Ecuaciones y valores de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  obtenidos de las curvas de Tafel para la AOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C a diferentes temperaturas.

Temperatura	Ecuación	$n(1-\alpha)$	$i_0$ (A)
20	$y = 0.1768x + 0.4194$	0.142887036	0.093272548
25	$y = 0.16312x + 0.3891$	0.157504801	0.092059199
30	$y = 0.13754x + 0.36495$	0.189939013	0.070407897
35	$y = 0.11554x + 0.3761$	0.229818361	0.038580003

La figura 37 se obtiene al graficar los datos de la tabla 12 en función de la temperatura. Las ecuaciones 43 y 44 muestran la dependencia de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  en función de la temperatura.

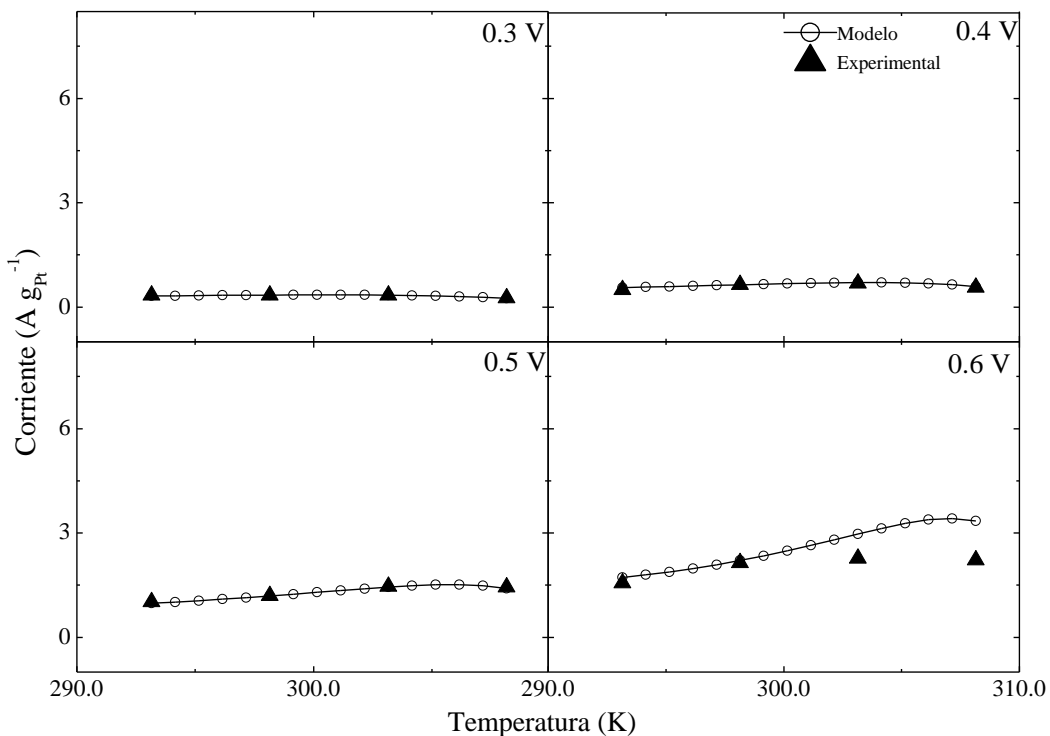
$$i_0 = -3.0614 \times 10^{-4} x^2 + 1.8037 \times 10^{-1} x - 26.4727 \quad \text{Ec. 43}$$

$$n(1-\alpha) = 2.5262 \times 10^{-4} x^2 - 1.4603 \times 10^{-1} x + 21.2430 \quad \text{Ec. 44}$$



**Figura 37:** Comportamiento de  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  en función de la temperatura para la AOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C.

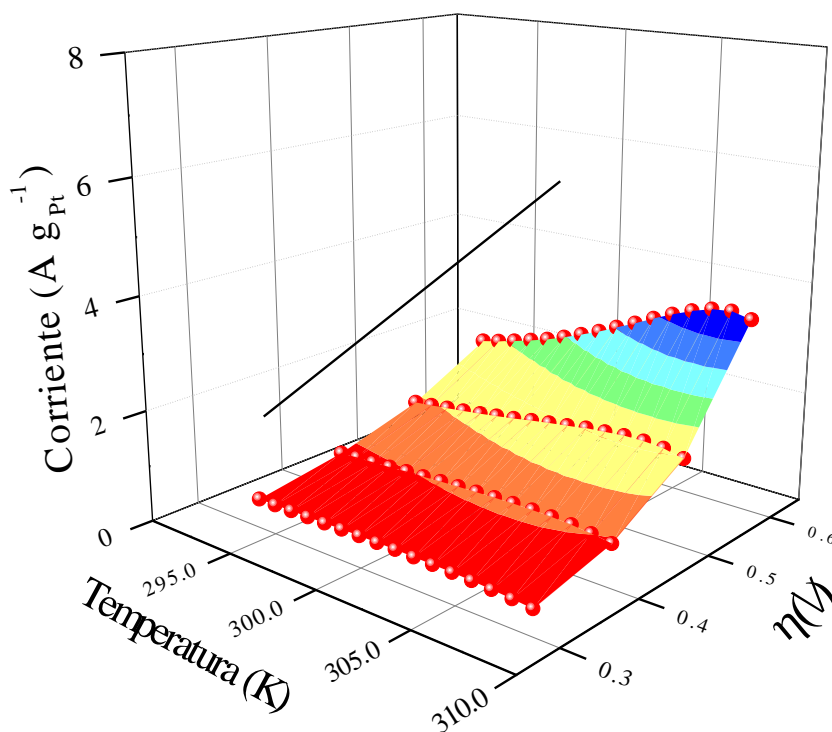
En la siguiente figura se presentan los valores de corriente predichos por la ecuación 34 y los valores experimentales para Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C, donde se puede ver que el modelo se ajusta bien a los resultados obtenidos, sin embargo, al sobrepotencial de 0.516 V se observa una diferencia entre los valores predichos y los experimentales. Esto se debe a la escala pequeña de corriente que se está trabajando.



**Figura 38:** Comparación de la corriente calculada con la ecuación ajustada y la corriente experimental a diferentes potenciales para la AOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C.

Para el caso de la AOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C los resultados tampoco indican un efecto significativo de la temperatura sobre la actividad catalítica, mostrando valores de corriente similares a las temperaturas y potenciales estudiados. No obstante, al potencial de 0.6 V, los valores de corriente son levemente mayores. Esto se puede atribuir a que el material de Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C es más activo para la AOR a potenciales mayores de 0.5 V. (Ocampo-restrepo et al., 2017)

En la figura 39 se presenta una superficie de respuesta de corriente en función de la temperatura y el sobrepotencial, donde el máximo valor de corriente aparece a una temperatura entre 33 °C y 37 °C (equivalente a 306.15 K y 310.15 K) y un sobrepotencial de 0.38 V.



**Figura 39:** Superficie de respuesta de corriente calculada con la ecuación ajustada en función de temperatura y el sobrepotencial para la AOR sobre Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C.

En esta sección, se utilizó la ecuación corriente-sobrepotencial para explicar la conducta electroquímica de las reacciones de AOR y EOR sobre 3 materiales preparados (Pt/C, Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C y Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C), la cual predice de manera satisfactoria los resultados obtenidos a pesar de que son reacciones muy complejas y se trabajó con un modelo sencillo. Este enfoque permite de manera muy general, sin ahondar en un formalismo complejo, determinar la dependencia de la corriente con la temperatura y el sobrepotencial.

## 6. Conclusiones

Por medio de un diseño experimental de mezclas (simplex-centroide) se evaluó la dependencia de la corriente con la composición de materiales nano-particulados de Pt con Ni y Co soportados sobre carbono. Los resultados de la optimización indicaron que el material Pt<sub>62</sub>-Ni<sub>38</sub>/C tiene la composición más activa la para electro-oxidación de etanol.

Se prepararon materiales de Pt/C, Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C y Pt<sub>59</sub>-Ni<sub>41</sub>/C utilizando un método de reducción química con borohidruro de sodio. La caracterización de los materiales preparados mostró que los tamaños medios de las nano-partículas estuvieron entre 3.6 nm y 4.6 nm. La estructura de los cristalitos en las mezclas bimetálicas es fcc reteniendo la estructura del Pt con grados de aleación entre 17% y 38%.

A partir de la ecuación corriente-sobrepotencial y el análisis de las curvas de Tafel para la EOR y la AOR se determinó  $i_0$  y  $n(1-\alpha)$  a diferentes temperaturas (entre 20 °C y 35 °C). Estos resultados permitieron modelar la dependencia de la actividad catalítica con la temperatura en los materiales preparados.

Los resultados mostraron que la temperatura tiene un efecto marcado en la EOR, donde los materiales de Pt/C y Pt<sub>59</sub>Ni<sub>41</sub>/C tienden a aumentar la corriente hasta un máximo de temperatura y luego disminuye a medida que la temperatura sigue aumentando. Esto se pudo explicar debido a que posiblemente, estos materiales tienden a formar adsorbatos de especies como CO<sub>ad</sub> y CH<sub>x,ad</sub> los cuales provocan una disminución en la corriente. En el caso de la EOR sobre Pt<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>/C, la

tendencia con la temperatura es aproximadamente lineal lo que se explica asumiendo que la oxidación de las especies mono-carbonadas es más rápida que su formación.

## 7. Recomendaciones

Algunas recomendaciones para considerar en estudios futuros son:

- ✓ Implementar adaptaciones en el método de preparación de las nano-partículas a fin de mejorar la dispersión sobre el soporte de carbono. En este sentido vale la pena explorar metodologías usando micro-emulsiones.
- ✓ Además de aumentar la dispersión en las nano-partículas en el soporte, las adaptaciones al método de preparación deben considerar el aumento del grado de aleación del Ni y Co en la estructura cristalina del Pt. Por ejemplo, utilizar tratamientos térmicos posterior a la síntesis húmeda.
- ✓ Si se consigue aumentar el grado de aleación del Ni y Co en la estructura fcc del Pt, este trabajo se puede extender a la exploración de la actividad catalítica en materiales tri-metálicos con Pt, Ni y Co.

En términos generales, este trabajo muestra una opción razonable para evaluar la dependencia de la actividad catalítica con la temperatura, en reacciones de electro-oxidación sobre diferentes materiales electródicos.



## 8. Referencias bibliográficas

- Ahmed, M., Park, D., & Jeon, S. (2016). Ultrasmall PdMn<sub>1</sub>-mOx binary alloyed nanoparticles on graphene catalysts for ethanol oxidation in alkaline media. *Journal of Power Sources*, 308, 180–188.
- Akhairi, M. A. F., & Kamarudin, S. K. (2016). Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(7), 4214–4228.
- An, L., Zhao, T. S., & Li, Y. S. (2015). Carbon-neutral sustainable energy technology: Direct ethanol fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1462–1468.
- Antolini, E., & Gonzalez, E. R. (2010). Alkaline direct alcohol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(11), 3431–3450.
- Asiri, H. A., & Anderson, A. B. (2015). Mechanisms for ethanol electrooxidation on Pt(111) and adsorption bond strengths defining an ideal catalyst. *Journal of The Electrochemical Society*, 162, 115–122.
- Barbosa, A. F. B., Oliveira, V. L., Van Drunen, J., & Tremiliosi-Filho, G. (2015a). Ethanol electro-oxidation reaction using a polycrystalline nickel electrode in alkaline media: Temperature influence and reaction mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 746, 31–38.
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (1944). *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. *Electrochemistry. I. Faulkner, Larry R* (2nd ed.). John Wiley & Sons.
- Blake, A., Kuhn, A., & Sundrland, J. (1973). The low potential oxidation of ethanol on bright platinum. *Journal of the Electrochemical Society*, 120, 492–497.
- Busó-Rogero, C., Solla-Gullón, J., Vidal-Iglesias, F., Herrero, E., & Feliu, J. (2016). Oxidation

- of ethanol on platinum nanoparticles: surface structure and aggregation effects in alkaline medium. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20(4), 1095–1106.
- Calderón Cárdenas, A. (2011). *Desarrollo de nanocatalizadores Pt-Co/C para electrodos en celdas de combustible de etanol*. Universidad del Valle, Tesis de maestría.
- Camargo, A. P. M., Previdello, B. A. F., Varela, H., & Gonzalez, E. R. (2010). Effect of temperature on the electro-oxidation of ethanol on platinum. *Quimica Nova*, 33(10), 2143–2147.
- Celorrío, V. (2012). *Catalizadores para pilas de combustible de alcohol directo*. Universidad de Zaragoza, Tesis doctoral.
- Christensen, P. A., Jones, S. W. M., & Hamnett, A. (2012). In situ FTIR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 116, 26109–26109.
- Colmenares, L., Wang, H., Jusys, Z., Jiang, L., Yan, S., Sun, G. Q., & Behm, R. J. (2006). Ethanol oxidation on novel, carbon supported Pt alloy catalysts-Model studies under defined diffusion conditions. *Electrochimica Acta*, 52(1), 221–233.
- Cook, M. M., & Lander, J. A. (1979). Use of sodium borohydride to control heavy metal discharge in the photographic industry. *Journal of Applied Photographic Engineering*, 5(3), 144–147.
- De Souza, R. F. B., Parreira, L. S., Rascio, D. C., Silva, J. C. M., Teixeira-Neto, E., Calegari, M. L., ... Santos, M. C. (2010). Study of ethanol electro-oxidation in acid environment on Pt<sub>3</sub>Sn/C anode catalysts prepared by a modified polymeric precursor method under controlled synthesis conditions. *Journal of Power Sources*, 195(6), 1589–1593.

- Du, W. X., Mackenzie, K. E., Milano, D. F., Deskins, N. A., Su, D., & Teng, X. W. (2012). Palladium-Tin alloyed catalysts for the ethanol oxidation reaction in an alkaline medium. *ACS Catalysis*, 2, 287–297.
- Erini, N., Rudi, S., Beermann, V., Krause, P., Yang, R., Huang, Y., & Strasser, P. (2015). Exceptional Activity of a Pt-Rh-Ni Ternary Nanostructured Catalyst for the Electrochemical Oxidation of Ethanol. *ChemElectroChem*, 2(6), 903–908.
- Fernández, K. (2013). *Síntesis Y Caracterización De Nanopartículas Magnéticas*. Centro de investigaciones en óptica, Tesis de maestría.
- Fujiwara, N., Siroma, Z., Yamazaki, S.-I., Ioroi, T., Senoh, H., & Yasuda, K. (2008). Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane. *Journal of Power Sources*, 185, 621–626.
- García-Rodríguez, S., Herranz, T., & Rojas, S. (2013). Electrocatalysts for the electrooxidation of ethanol. In *New and Future Developments in Catalysis. Batteries, hydrogen storage and fuel cells* (pp. 33–67).
- García, S., Herranz, T., & Rojas, S. (2013). Electrocatalysts for the Electrooxidation of Ethanol. In *New and Future Developments in Catalysis* (pp. 33–67).
- Glavee, G. N., Klabunde, K. J., Sorensen, C. M., & Hadjipanayis, G. C. (1993). Borohydride reduction of Cobalt ions in water. Chemistry leading to nanoscale metal, boride, or borate particles. *Langmuir*, 9(6), 162–169.
- Herrero, E., Álvarez, B., Feliu, J. M., Blais, S., Radovic-Hrapovic, Z., & Jerkiewicz, G. (2004). Temperature dependence of the COads oxidation process on Pt(1 1 1), Pt(1 0 0), and Pt(1 1 0) electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 567(1), 139–149.

- Jiang, L., Hsu, A., Chu, D., & Chen, R. (2010). Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(1), 365–372.
- Kamarudin, M. Z. F., Kamarudin, S. K., Masdar, M. S., & Daud, W. R. W. (2013). Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22), 9438–9453.
- Krishna, R., Fernandes, D., Ventura, J., Freire, C., & Titus, E. (2016). Facile synthesis of reduced graphene oxide supported Pd@Ni<sub>x</sub>B/RGO nanocomposite: Novel electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(27), 11811–11822.
- Lai, S. C., & Koper, M. T. (2009). Electro-oxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum single-crystal electrodes. *Faraday Discussions*, 140, 399–416.
- Lai, S. C. S., Kleijn, S. E. F., Ozturk, F. T. Z., Vellinga, V. C. V., Koning, J., Rodriguez, P., & Koper, M. T. M. (2010). Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. *Catalysis Today*, 154, 92–104.
- Lai, S. C. S., & Koper, M. T. M. (2009). Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 11, 10446–10456.
- Larcher, D., & Tarascon, J. (2014). Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature Chemistry*, 7(1), 19–29.
- Loukrakpam, R., Luo, J., He, T., Chen, Y., Xu, Z., Njoki, P. N., Hong, C. (2011). Nanoengineered PtCo and PtNi catalysts for oxygen reduction reaction : An assessment of the structural and electrocatalytic properties. *The Journal of Physical Chemistry*, 115, 1682–1694.

- Lu, J., Dreisinger, D. B., & Cooper, W. C. (1997). Cobalt precipitation by reduction with sodium borohydride. *Hydrometallurgy*, 45(3), 305–322.
- Ma, L., Chu, D., & Chen, R. (2012). Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(15), 11185–11194.
- Mahapatra, S. S., & Datta, J. (2011). Characterization of Pt-Pd / C electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline medium. *International Journal of Electrochemistry*, 2011, 16.
- Mikolajczyk, T., Turemko, M., & Pierozynski, B. (2015). Ethanol oxidation reaction at Pd-modified nickel foam obtained by PVD method. *Polish Journal of Chemical Technology*, 17(2), 47–50.
- O'hayre, R., Cha, S.-W., Colella, W. G., & Prinz, F. (2016). *Fuel Cell Fundamentals*. Wiley (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- Obradovic, M. D., Stancic, Z. M., Lacnjevac, U., Radmilovic, V. V., Gavrilovic-Wohlmuther, A., Radmilovic, V. R., & Gojkovic, S. L. (2016). Electrochemical oxidation of ethanol on palladium-nickel nanocatalyst in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 189, 110–118.
- Ocampo-restrepo, V. K., Calderón-Cárdenas, A., & Lizcano-valbuena, W. H. (2017). Catalytic activity of Pt-based nanoparticles with Ni and Co for ethanol and acetaldehyde electrooxidation in alkaline medium. *Electrochimica Acta*.
- Paulus, U. A., Schmidt, T. J., Gasteiger, H. A., & Behm, R. J. (2001). Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: A thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495(2), 134–145.

- Pearson, W. (1958). *A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys* (Vol. 1).
- Pérez, G. A., & Colorado, H. D. (2012). *Difracción de Rayos X y el Método de Rietveld. Teoría y software de refinamiento* (1st ed.). Cali.
- Pierozynski, B., Mikolajczyk, T., & Turemko, M. (2015). On the Temperature Performance of Ethanol Oxidation Reaction at Palladium-Activated Nickel Foam. *Electrocatalysis*, 6(2), 173–178.
- Podlovchenko, B., Petry, O., Frumkin, A., & Lal, H. (1966). The behaviour of a platinized-platinum electrode in solutions of alcohols containing more than one carbon atom, aldehydes and formic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 11, 12–25.
- Rightmire, R., Rowland, R., Boos, D., & Beals, D. (1964). Ethyl alcohol oxidation at platinum electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 111, 242–247.
- Rodríguez, S. (2007). *Obtención de nanopartículas y nano-ordenamientos metálicos empleando la química de compuestos de inclusión*. Universidad de Chile.
- Salavati-Niasari, M., & Sobhani, A. (2013). Effect of nickel salt precursors on morphology, size, optical property and type of products (NiSe or Se) in hydrothermal method. *Optical Materials*, 35(5), 904–909.
- Santasalo-Aarnio, A., Sairanen, E., Arán-Ais, R. M., Figueiredo, M. C., Hua, J., Feliu, J. M., ... Kallio, T. (2014). The activity of ALD-prepared PtCo catalysts for ethanol oxidation in alkaline media. *Journal of Catalysis*, 309, 38–48.

- Sarkar, S., Jana, R., Suchitra, P., Waghmare, U. V., Thapa, B., Sampath, S., & Peter, S. C. (2015). Ordered Pd<sub>2</sub>Ge Intermetallic Nanoparticles as Highly Efficient and Robust Catalyst for Ethanol Oxidation. *Chemistry of Materials*, 27(21), 7459–7467.
- Schmidt, T., Gasteiger, H., Stäb, G., Urban, P., Kölb, D., & Behm, R. (1998). Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(7), 2354.
- Shao, M. H., & Adzic, R. R. (2005). Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: In situ ATR-SEIRAS study. *Electrochimica Acta*, 50, 2415–2422.
- Shen, S. Y., Zhao, T. S., Xu, J. B., & Li, Y. S. (2010). Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(4), 1001–1006.
- Singh, R., & Awasthi, R. (2013). Alcohol fuel cells. In *New and future developments in catalysis* (pp. 453–472).
- Snell, K., & Keenan, A. (1981). Chloride inhibition of ethanol electrooxidation at a platinum electrode in aqueous acid solution. *Electrochimica Acta*, 26, 1339–1344.
- Sobhani, A., Salavati-Niasari, M., & Davar, F. (2012). Shape control of nickel selenides synthesized by a simple hydrothermal reduction process. *Polyhedron*, 31(1), 210–216.
- Subbarao, U., Marakatti, V. S., Amshumali, M. K., Loukya, B., Singh, D. K., Datta, R., & Peter, S. C. (2016). Size and morphology controlled NiSe nanoparticles as efficient catalyst for the reduction reactions. *Journal of Solid State Chemistry*, 244(September), 84–92.
- Sun, S., Halseid, M., Heinen, M., Jusys, Z., & Behm, R. (2009). Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-

- temperature/high-pressure DEMS study. *Journal of Power Sources*, 190(1), 2–13.
- Tadanaga, K., Furukawa, Y., Hayashi, A., & Tatsumisago, M. (2010). Direct ethanol fuel cell using hydrotalcite clay as a hydroxide ion conductive electrolyte. *Advanced Materials*, 22(39), 4401–4404. <https://doi.org/10.1002/adma.201001766>
- Tarasevich, M. R., Bogdanovskaya, V. A., & Mazin, P. V. (2010). Electrocatalysts and membrane for direct ethanol-oxygen fuel cell with alkaline electrolyte. *Russian Journal of Electrochemistry*, 46(5), 542–551.
- Teng, X. (2013). Anodic Catalyst Design for the Ethanol Oxidation Fuel Cell Reactions. *Materials and Processes for Energy: Communicating Current Research and Technological Developments*, 473–484.
- Varcoe, J. R., Slade, R. C. T., Yee, E. L. H., Poynton, S. D., & Driscoll, D. J. (2007). Investigations into the ex situ methanol, ethanol and ethylene glycol permeabilities of alkaline polymer electrolyte membranes. *Journal of Power Sources*, 173(1), 194–199.
- Verma, A., & Basu, S. (2007). Direct alkaline fuel cell for multiple liquid fuels: Anode electrode studies. *Journal of Power Sources*, 174(1), 180–185.
- Wang, H., Jusys, Z., & Behm, R. J. (2004a). Ethanol and acetaldehyde adsorption on a carbon-supported Pt catalyst: A comparative DEMS study. *Fuel Cells*, 4, 113–125.
- Wang, H., Jusys, Z., & Behm, R. J. (2004b). Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: Reaction kinetics and product yields. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 108(50), 19413–1424.
- Wang, Y., Shi, F. F., Yang, Y. Y., & Cai, W. Bin. (2013). Carbon supported Pd-Ni-P nanoalloy as an efficient catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media. *Journal of Power*



*Sources*, 243, 369–373.

Wang, Y., Zou, S., & Cai, W.-B. (2015). Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. *Catalysts*, 5(3), 1507–1534.

Yang, C. C., Chiu, S. J., Lee, K. T., Chien, W. C., Lin, C. T., & Huang, C. A. (2008). Study of poly(vinyl alcohol)/titanium oxide composite polymer membranes and their application on alkaline direct alcohol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 184(1), 44–51.

Yang, Y.-Y., Ren, J., Li, Q.-X., Zhou, Z.-Y., Sun, S.-G., & Cai, W.-B. (2014). Electrocatalysis of ethanol on a Pd electrode in alkaline media: An in situ attenuated total reflection surface-enhanced infrared absorption spectroscopy study. *ACS Catalysis*, 4, 798–803.

Yu, E. H., Krewer, U., & Scott, K. (2010). Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells. *Energies*, 3(8), 1499–1528.

Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, 5(1), 69–81.