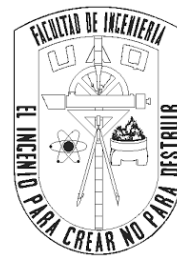




Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Ingeniería en Nanotecnología



**Síntesis en microemulsión de Mn_3O_4 de alta área superficial
para su aplicación en sistemas electroquímicos de conversión
de energía**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

Saúl Carrasco Saavedra

Dirigido por:

Dra. Minerva Guerra Balcázar

Dra. Minerva Guerra Balcázar
Presidente

Firma

Dr. José Eduardo García Béjar
Secretario

Firma

Dr. Luis Torres Pacheco
Vocal

Firma

Dra. Alejandra Álvarez López
Suplente

Firma

Centro Universitario
Querétaro, Querétaro, México

Febrero 2021

Resumen

El desarrollo de nuevos electrodos para celdas de combustible depende no sólo de los catalizadores, sino también, en gran medida, de soportes efectivos con elevada área superficial. En este sentido, los materiales a base de carbono han sido utilizados gracias a su alto desempeño, bajo costo y multifuncionalidad. Sin embargo, dada su baja resistencia a la corrosión, existe disminución en la actividad catalítica, pérdida de catalizador, poca durabilidad y baja estabilidad en el sistema. Por ello, los soportes cerámicos se han presentado como una alternativa que solventan tales deficiencias. De entre ellos, los nanomateriales de tetróxido de manganeso se consideran un soporte adecuado para nanopartículas de Pd enfocadas a la electro-oxidación de alcoholes, sin embargo, su baja conductividad y su baja área superficial limitan su potencial para ser utilizado como soporte en celdas de combustible. Con el objetivo de incrementar el área superficial del soporte, en el presente trabajo se sintetizaron óxidos de manganeso mediante el método de microemulsión en el sistema etilenglicol-octanol-SDS. Una vez obtenidos los soportes, sobre ellos se depositaron nanopartículas de paladio mediante la reducción química de NaBH_4 . Con base en lo anterior se diseñó un electrocatalizador de $\text{Pd/Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ de alta área superficial capaz de oxidar glicerol en medios alcalinos para su aplicación en celdas de combustible de alcohol directo.

(Palabras clave: soporte, birnesita, microemulsión, nanopartículas)

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

A mi familia, quienes siempre han estado conmigo.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Autónoma de Querétaro por facilitarme los recursos y oportunidades para estudiar esta carrera universitaria. De igual forma, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo a los proyectos de Ciencia Básica A1-S-3195, Fronteras de la Ciencia 39569, los laboratorios nacionales 314907 así como FOFI UAQ FIN201906 por los recursos destinados al apoyo de este proyecto.

Agradezco también a los profesores que me enseñaron durante la carrera, en especial a los doctores del Laboratorio Nacional de Micro y Nanofluídica (LabMyN), principalmente a la Dra. Minerva, quien además de recibirme como su estudiante, me enseñó lo importante que es tener confianza en uno mismo y también que la investigación es un camino para los que se preparan, estudian y siempre siguen aprendiendo. Le agradezco también al Dr. Luis, quien fue mi tutor durante mis experimentos y de quien aprendí bastante sobre la parte experimental, gracias por tenerme una incontable paciencia en el laboratorio y por asistirme con las revisiones de este proyecto. Así mismo, agradezco al Dr. Eduardo, quien me ayudó en el análisis de resultados y en múltiples revisiones a la escritura del proyecto, le agradezco por enorme su apoyo y los consejos que me ha dado.

Finalmente, agradezco a mis padres por haberme ayudado a salir adelante durante estos 5 años de estudio, no habría podido llegar hasta aquí sin su ayuda. Les agradezco por su cariño y por todos los sacrificios que hicieron en cada momento desde que inicié la escuela, gracias por seguir apoyando mi sueño. Por último quiero agradecer a mi hermano, quien toda la vida ha estado conmigo y me apoyó aun en las cosas más sencillas que se presentaron durante estos 5 años, gracias por todo.

Índice

Resumen	i
Agradecimientos	iii
Índice de tablas	vi
Índice de figuras	vii
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1 Celdas de combustible	3
2.2 DAFC.....	6
2.2.1 Combustibles.....	7
2.2.2 Reacciones en una DAFC.....	8
2.2.3 Electrocatalizadores.....	10
2.3 Nanopartículas de paladio	12
2.3.1 Síntesis de Nanopartículas.....	14
2.4 Soportes nanoestructurados.....	16
2.4.1 Tetróxido de manganeso (Mn_3O_4)	17
2.4.2 Síntesis de óxidos metálicos	20
2.5 Microemulsiones.....	22
2.6 Síntesis de nanomateriales en microemulsiones	26
3. Hipótesis	29
4. Objetivos	29
4.1 Objetivo general.....	29
4.2 Objetivos específicos	29
5. Metodología	30
5.1 Síntesis de Mn_3O_4 por el método de poliol	30
5.2 Síntesis de Mn_3O_4 por microemulsión.....	30
5.3 Síntesis de las nanopartículas de Pd.....	32
5.4 Caracterización electroquímica	34
6 Resultados y conclusiones	36
6.1 Caracterizaciones fisicoquímicas	36

6.1.1	XRD – Manganese	36
6.1.2	XRD – Nanopartículas de paladio	41
6.1.3	BET	45
6.1.2	Voltamperometría cíclica (CV)	46
7	Conclusiones	50
8	Referencias	51

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Índice de tablas

Tabla 1 Reacciones generales para una celda de combustible de alcohol directo con electrolito alcalino	8
Tabla 2 Reacciones características en celdas de combustible de diferente tipos de alcoholes	9
Tabla 3 Propiedades del Mn_3O_4	19
Tabla 4 Distancias interplanares en el MnO_2	38
Tabla 5 Distancias interplanares en el Mn_3O_4	39
Tabla 6 Cálculo de tamaño de cristalito para la birnesita.....	39
Tabla 7 Cálculo de tamaño de cristalito para el Mn_3O_4	40
Tabla 8 Cálculo del tamaño de cristalito para las nanopartículas soportadas en Mn_3O_4/C	42
Tabla 9 Cálculo de tamaño de cristalito para las nanopartículas soportadas en MnO_2/C	43
Tabla 10 Parámetro de red de las nanopartículas para el sistema $Pd/Mn_3O_4/C$	43
Tabla 11 Parámetro de red de las nanopartículas para el sistema $Pd/MnO_2/C$	44
Tabla 12 Potenciales de pico (E_p), densidades máximas de corriente (J_p) y potenciales de inicio (E_{onset}) de las CV	49

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de una celda de combustible de hidrógeno.	4
Figura 2. Productos derivados de la oxidación de glicerol.....	10
Figura 3. Diferentes formas que pueden adoptar las nanopartículas de paladio (Klinkova, Larin et al., 2016).....	13
Figura 4. La forma final de la nanopartícula está directamente relacionado con la forma precursora de su semilla	15
Figura 5. XRD de la estructura de espinela de Mn ₃ O ₄ /C.....	18
Figura 6. Método de polioliol para estructuras nanométricas de precursores metálicos.	20
Figura 7. Ejemplo de una microemulsión W/O y O/W.	22
Figura 8 a) Surfactante no iónico, TX-100. b) Surfactante aniónico, SDS.....	23
Figura 9. a) Micela en una microemulsión O/W. b) Micela en una microemulsión W/O.....	23
Figura 10. Método de una microemulsión	27
Figura 11. Método de dos microemulsiones.....	28
Figura 12. Ilustración de la microemulsión de MnCl ₂ antes de ser agregada a la solución con KOH. Primeros cambios de color en la reacción.	31
Figura 13. Cambios en la reacción de la síntesis de nanopartículas de paladio tras agregar el agente reductor (NaBH ₄).....	33
Figura 14. Izquierda: Equipo de XRD de la Universidad Autónoma de Querétaro. Derecha: Equipo Micrometrics ASAP 2020.....	33
Figura 15. Conexión de la media celda para las pruebas electroquímicas.....	35
Figura 16. Difractograma de Rayos X para el Mn ₃ O ₄ obtenido por método de polioliol.	37
Figura 17. Difractograma de Rayos X para el óxido de Manganeso por microemulsión.	37

Figura 18. Difractograma de Rayos X para las nanopartículas de paladio soportadas en Mn ₃ O ₄ /C.	41
Figura 19. Difractograma de Rayos X para las nanopartículas de paladio soportadas en MnO ₂ /C.....	42
Figura 20. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	45
Figura 21. Perfiles electroquímicos en KOH 0.3 M. A) Soporte de MnO ₂ . B) Soporte de Mn ₃ O ₄	46
Figura 22. Voltamperometría cíclica de la electro-oxidación de glicerol a diferentes concentraciones (20 mV s ⁻¹).....	47
Figura 23. CV de la electro-oxidación de glicerol a 0.1 M y 0.5 M.....	48
Figura 24. Desempeño de ambos electrocatalizadores a 0.1 M de glicerol.	49

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

1. Introducción

Las celdas de combustible de alcohol directo (DAFCs, por sus siglas en inglés) son un tipo de dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía química almacenada en un alcohol en energía eléctrica (Zhao, 2009). Son dispositivos que operan libre de ruido, fáciles de usar, poco contaminantes y tienen un alto desempeño energético. Adicionalmente, los alcoholes utilizados son fáciles de almacenar, son poco peligrosos y hacen fácil el rellenado de celda, por lo que se considera una tecnología prometedora con aplicaciones en muchos campos de la ciencia. Entre los combustibles utilizados para las DAFCs se encuentran el etanol, metanol, etilenglicol y glicerol. Este último combustible presenta la ventaja de ser menos peligroso que los dos primeros, menos reactivo, no tóxico y se cuenta con una reserva realmente grande a nivel mundial (37 mil millones de galones en 2016) debido a que es un subproducto de la producción de biodiesel (Quispe et al., 2013) (Burton et al., 2010). Dicho lo anterior, se puede convertir este deshecho industrial en un recurso biodegradable para la producción de energía eléctrica limpia y sustentable.

Desafortunadamente, uno de los desafíos que presentan las celdas de combustible es que las reacciones ocurridas durante la electro-oxidación de alcoholes no son espontáneas, por lo que es necesario el uso de un electrocatalizador para acelerar el proceso. De entre los materiales más utilizados para la electrooxidación de alcoholes, el Pt se ha desempeñado como uno de los mejores catalizadores por su elevada actividad en la oxidación de combustibles como metanol y etanol; sin embargo, su escasez sobre la tierra y su susceptibilidad al envenenamiento por CO limitan su aplicación en celdas de combustible. Para solventar esta limitante, una alternativa es reemplazar el uso de Pt por Pd, el cual se encuentra hasta 50 veces más disponible en la corteza terrestre y presenta un mejor desempeño en medios alcalinos, lo que permite una mayor versatilidad para crear nuevos electrodos en conjunto con otros materiales (Chet, Ostrom, 2020).

En particular, las nanopartículas de paladio son materiales versátiles y funcionales en la electro-oxidación de alcoholes, ya que exhiben gran actividad electrocatalítica hacia la oxidación de moléculas orgánicas (Wei, 2012). Sin embargo, las nanopartículas utilizadas en catálisis tienden a aglomerarse después de ciertos ciclos de uso, lo que conlleva a la formación de estructuras irregulares que tiene como consecuencia disminución en su estabilidad y un decremento en la actividad catalítica (Liu, Rallo et al., 2011). Por ello, es necesario que estas partículas estén depositadas en algún material o soporte de alta área superficial que sea capaz de dispersar las nanopartículas y reducir los efectos de aglomeración (Cui, 2014).

En las últimas décadas, los estudios sobre soportes para electrocatalizadores se han enfocado al diseño de nanomateriales de óxidos metálicos. Se ha demostrado que los soportes de nanopartículas no sólo mejoran la durabilidad y la actividad catalítica de los catalizadores, sino que también mejoran su resistencia a la corrosión y disminuyen la degradación de su área de superficie activa (Lee, Park et al., 2008). Uno de los óxidos más prometedores son las nanopartículas de tetróxido de manganeso (Mn_3O_4), principalmente por su bajo costo de síntesis, su gran estabilidad, nula toxicidad y multifuncionalidad (Zhou, Zai et al., 2011).

De entre los métodos reportados para las síntesis de estructuras de óxidos de manganeso, el método de microemulsión se presenta como una alternativa prometedora. Las microemulsiones son un medio de reacción coloidal, transparente, isotrópico y termodinámicamente estable, formado por dos líquidos inmiscibles los cuales son estabilizados por una película interfacial de surfactante (Solanki, 2011). Las microemulsiones son sitios adecuados para la síntesis de diferentes nanomateriales ya que la barrera limitante (de forma esférica) que forma la monocapa de surfactante limita el crecimiento descontrolado de las partículas, lo que permite controlar la forma y el tamaño de estas estructuras al modificar diferentes parámetros de la microemulsión (Chen, Liu et al., 2006). Otra ventaja que presentan las microemulsiones es que estos sitios de reacción esféricos (o gotas), al ser de tamaño nanométrico, presentan una mayor área interfacial, dando lugar a

sitios de reacción nanométricos que permiten la síntesis de nanomateriales con elevada área superficial.

2. Antecedentes

2.1 Celdas de combustible

La celda de combustible o fuel cell (FC, por sus siglas en inglés) es un dispositivo electroquímico capaz de convertir la energía de una reacción química ocurrida entre un combustible y un agente oxidante en energía eléctrica (Coralli et al., 2019). A diferencia de una batería, estas celdas no se agotan y no requieren recarga mientras que el suministro de combustible sea constante. Las ventajas de una celda de combustible se encuentran en su funcionamiento libre de ruido, poca necesidad de mantenimiento, baja o casi nula contaminación, portabilidad y gran rendimiento. La eficiencia energética de una celda de combustible se encuentra entre un 40% y 60% gracias a su conversión directa (Lindorfer, 2020). La portabilidad, rendimiento eficaz y beneficios ambientales que poseen las celdas de combustible ha llevado a su aplicación en muchos ámbitos como la industria automotriz, alimentación eléctrica de pequeñas residencias, dispositivos electrónicos portables, aplicaciones en la marina e incluso en misiones espaciales (Mahapatra et al., 2014).

El principio de operación de la celda de combustible pertenece a una rama de la ciencia conocida como electroquímica, la cual explora, entre otras cosas, cómo la electricidad puede obtenerse a partir de una reacción química. En una celda de combustible ocurren reacciones espontáneas de óxido-reducción las cuales son las responsables de provocar el flujo de los electrones y, por lo tanto, producir una corriente eléctrica (Newnes, 2014). Para que ocurran tales reacciones, la celda de combustible está formada por un cátodo y ánodo, es decir, conductores eléctricos donde se llevan a cabo las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente. En el espacio comprendido entre ambos electrodos se encuentra un electrolito que, en función de su acidez o alcalinidad, permitirá el flujo de iones producidos por la

oxidación del combustible o de la reducción del agente oxidante. Los electrones derivados de la oxidación en el ánodo viajan a través de un circuito eléctrico externo hacia el cátodo, donde participan en las reacciones de reducción; dando lugar a un flujo de corriente eléctrica (Coralli et al., 2009).

La celda de combustible de hidrógeno es una de las más estudiadas y más conocidas, para ejemplificar el funcionamiento, dicha celda se ilustra en la **Figura 1**.

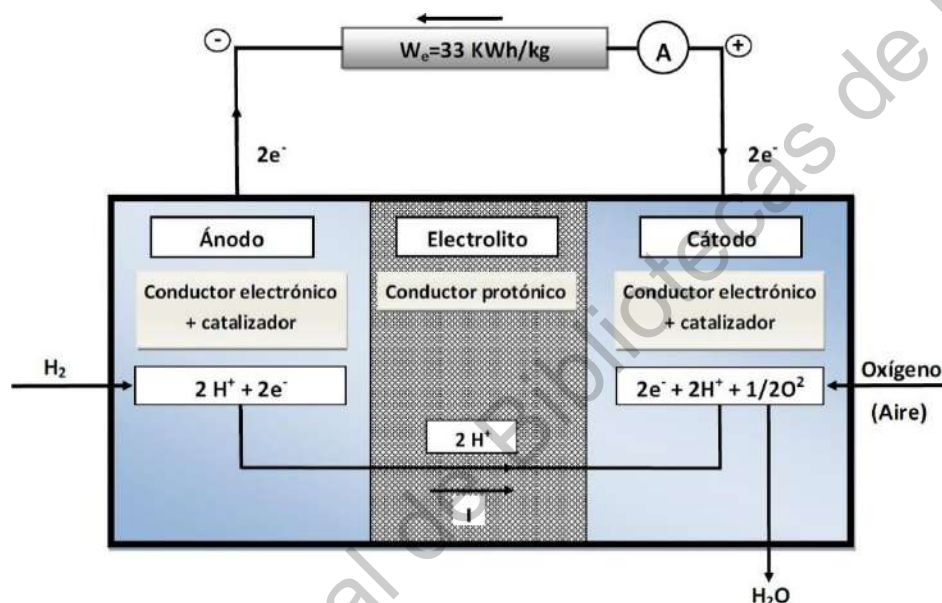
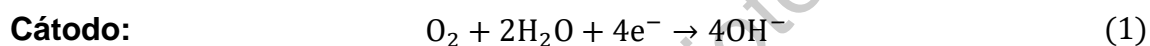


Figura 1. Esquema de una celda de combustible de hidrógeno (Quispe et al., 2013).

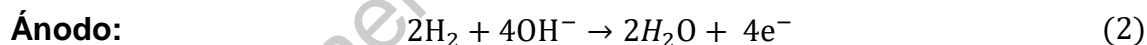
Como se mencionó anteriormente, el electrolito puede ser alcalino o ácido, lo que cambiará directamente las semirreacciones (término utilizado para referirse a las reacciones individuales que ocurren en el ánodo y el cátodo) en la celda, ya que el pH del medio afectará las especies iónicas intercambiadas (Verhaert, 2012). Debido a que el electrolito tiene un papel muy importante, las FC se identifican por el tipo del electrolito utilizado. Por ejemplo, las PEM (Membrana de intercambio protónico, por sus siglas en inglés) basan su funcionamiento en una membrana ácida que permite el paso de los iones H^+ . En cambio, las celdas de combustible alcalinas intercambian el ion OH^- (Newnes, 2014).

Las celdas alcalinas operan entre los 25 y 90 °C con una eficiencia eléctrica mayor que las celdas de electrolito ácido (hasta un 60%). El ambiente alcalino, además, favorece la cinética de la reacción de reducción del oxígeno (ORR) y, como se detallará más adelante, permite el uso de diferentes materiales en los electrodos y favorece la oxidación de diferentes combustibles. Para una celda de combustible de hidrógeno en medios alcalinos las reacciones en los electrodos ocurren de la siguiente manera (McLean, 2002):

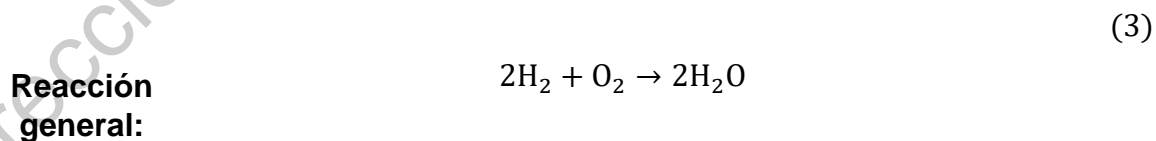
En el cátodo se lleva a cabo la reducción de oxígeno, el cual es un paso determinante en el funcionamiento de la celda, ya que involucra una serie de adsorciones y desorciones de especies OH^- , motivo por el cual la reducción de oxígeno se lleva a cabo con mayor facilidad en medios alcalinos.



En una reacción paralela se lleva a cabo de oxidación del hidrógeno en el ánodo. Los iones OH^- migran de cátodo a ánodo y se consumen al reaccionar con dos moléculas de H_2 para formar agua y producir cuatro electrones.



Al juntar las semirreacciones del ánodo y el cátodo obtenemos la reacción global para la celda de combustible de hidrógeno en medio alcalino



Todas las celdas electroquímicas operan siguiendo estos principios básicos y, aunque el tipo de celda y el electrolito pueden variar, sólo se puede completar el

proceso si los electrones pueden viajar de un electrodo a otro a través de un circuito externo (McLean, 2002).

2.2 DAFC

Una celda de combustible de alcohol directo (*DAFC*, por sus siglas en inglés) es un tipo de celda electroquímica que utiliza un alcohol como combustible para la producción de energía eléctrica. Entre los alcoholes más comunes a usar se encuentran el metanol, etanol, propanol, glicerol y etilenglicol. Las ventajas que ofrecen este tipo de combustibles recaen en su alta densidad energética, fácil almacenamiento, transporte, fácil rellenado y su baja peligrosidad (Karim, 2020). El funcionamiento de una DAFC puede darse en medio alcalino o en medio ácido. Como se mencionó en la sección anterior, el pH del medio es un factor determinante para las reacciones ocurridas. En medio ácido se pueden obtener densidades de potencia mayor a baja temperatura; desafortunadamente, el medio ácido involucra el uso de catalizadores nobles, puede presentar problemas de crossover¹ y no permite el uso de otros materiales en los electrodos (Franco, 2014).

Una de las ventajas de trabajar este tipo de celdas en medios alcalinos radica en la posibilidad de usar una amplia gama de materiales menos costosos ya que se tiene un ambiente menos corrosivo; además, el medio confiere mayor estabilidad al catalizador y favorece la cinética de las reacciones catódicas y anódicas (Antolini, 2010). Zakaria et al. compararon la actividad de diferentes catalizadores para reacciones de oxidación en medios ácido y básico al usar catalizadores de Pt/C, Pd/C, PtRu/C y PdNi/C, los cuales mostraron mayores densidades de corriente en la oxidación de diferentes alcoholes, mayor tolerancia al envenenamiento y menores potenciales de inicio en medios alcalinos.

¹ Crossover: ocurre cuando el combustible del ánodo permea a través de la membrana hacia el cátodo (Karim, 2020)

2.2.1 Combustibles

Entre todos los alcoholes utilizados en las DAFC, el metanol y el etanol han sido estudiados ampliamente debido a sus densidades energéticas teóricas de 4.8 y 6.4 kWh L⁻¹, respectivamente (Benipal, Qi, et al., 2017). Sin embargo, algunos problemas que presentan recaen en la toxicidad del metanol y la alta volatilidad del etanol (resultando en riesgos durante las condiciones de operación); otro problema que presentan son una lenta cinética de reacción los procesos de oxidación y el envenenamiento del ánodo a bajas temperaturas (Matsuoka, Iriyama, 2005). Una alternativa prometedora a estos alcoholes es el glicerol. Este es un alcohol no tóxico y poco volátil, no contaminante, no inflamable y con una densidad energética teórica comparable al etanol (6.26 kWh L⁻¹) (Tabatabaei, 2018). El glicerol es un alcohol polihídrico que puede ser oxidado electroquímicamente vía 14 electrones (7 electrones más que el metanol) para formar dióxido de carbono y posee un potencial estándar de 1.21 V (Balcázar et al., 2016).

El glicerol crudo es un recurso que se forma como un subproducto de la saponificación y de las reacciones de hidrólisis en plantas oleoquímicas, así como de reacciones de transesterificación en plantas productoras de biodiésel (Katayama et al., 2001). Se estima que de la producción de biodiésel, generalmente del 10 al 20% del volumen total producido resulta en glicerol (Wang et al., 2009). La producción de otros alcoholes como etanol también generan glicerol como subproducto, hasta un 10% del peso total de azúcares consumidos (Borzani, 2006). La producción subsecuente de glicerol crudo durante los procesos de síntesis de biodiésel ha tenido un crecimiento exponencial que va muy relacionado al del combustible líquido. La alta demanda de biodiésel alcanzó aproximadamente los 37 mil millones de galones en el año 2016, con una tendencia de crecimiento del 42% por año desde 2008. Si bien el glicerol es una materia prima con usos en muchas ramas de la industria como medicina, cuidado personal, limpieza y alimentos, el incremento en la producción de biodiésel ha llevado al glicerol a ser considerado

como un producto de desecho (Quispe, 2013). Por consiguiente, se tiene una reserva enorme de glicerol en el mundo, lo que convierte a este deshecho en un recurso potencial para su aplicación como combustible en celdas de alcohol directo para obtener energía eléctrica limpia a través de un recurso renovable.

2.2.2 Reacciones en una DAFC

Debido a que las reacciones de electro-oxidación de alcoholes se ven favorecidas en medios alcalinos, a continuación se describen las reacciones generales para una celda de combustible de alcohol directo:

Tabla 1. Reacciones generales para una celda de combustible de alcohol directo con electrolito alcalino (Franco, 2014).

Ánodo	$C_nH_{2n+1}OH + 6nOH^- \rightarrow nCO_2 + 4n + 6ne^-$
Cátodo	$\frac{3n}{2} O_2 + 3nH_2O + 6ne^- \rightarrow 6nOH^-$
Global	$C_nH_{2n+1}OH + \frac{3n}{2} O_2 \rightarrow nCO_2 + n + H_2O$

En la **Tabla 2** se muestra las reacciones ocurridas asumiendo una oxidación completa hasta CO_2 para los cuatro combustibles más empleados en celdas de combustible alcalinas:

Tabla 2. Reacciones características en celdas de combustible de diferente tipos de alcoholes (Solovenchik, 2014).

Combustible	Reacción	E ⁰ (V)
Metanol	<p>Ánodo $\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{OH}^- \rightarrow 6\text{e}^- + \text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Cátodo $\frac{3}{2}\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow 6\text{OH}^-$</p> <p>Global $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$</p>	1.17
Etanol	<p>Ánodo $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 12\text{OH}^- \rightarrow 12\text{e}^- + 2\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Cátodo $3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^- \rightarrow 12\text{OH}^-$</p> <p>Global $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$</p>	1.14
Etilenglicol	<p>Ánodo $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 10\text{OH}^- \rightarrow 10\text{e}^- + 2\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Cátodo $\frac{5}{2}\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- \rightarrow 10\text{OH}^-$</p> <p>Global $\text{C}_2\text{H}_6\text{OH} + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$</p>	1.09
Glicerol	<p>Ánodo $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 14\text{OH}^- \rightarrow 14\text{e}^- + 3\text{CO}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Cátodo $\frac{7}{2}\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 14\text{e}^- \rightarrow 14\text{OH}^-$</p> <p>Global $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \frac{7}{2}\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$</p>	1.21

Si bien las ecuaciones anteriores son ideales para describir la oxidación completa del alcohol hasta CO_2 , la electro-oxidación del glicerol involucra un mecanismo complejo de reacciones que pueden derivar en la formación de diferentes productos intermedios (**Figura 3**), cuya formación depende de diversos factores como el pH y la composición de electrolito, los catalizadores empleados y la presencia de impurezas en el glicerol (como en el glicerol crudo) (Minimura et al., 2014).

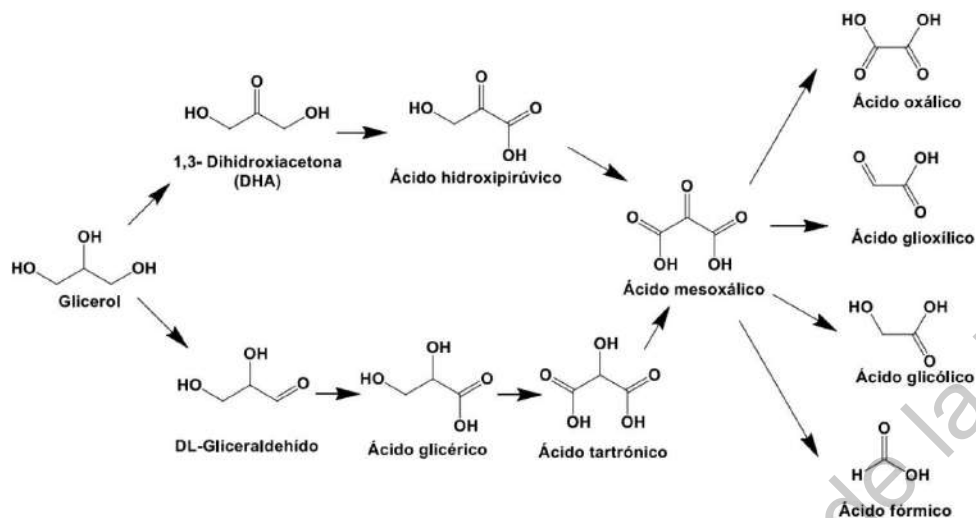


Figura 2. Productos derivados de la oxidación de glicerol (Adeniyi, Shya et al., 2020).

2.2.3 Electrocatalizadores

Debido a la lenta y compleja cinética de la reducción de oxígeno, es necesario el uso de catalizadores, es decir, materiales que disminuyan la energía de activación de una reacción sin participar en ella (Dubrovski, 2014). El catalizador es utilizado en ambos electrodos para activar la reacción de oxidación del alcohol (AOR) en el ánodo y la ORR en el cátodo. Las principales características que un catalizador debe cubrir para que sea efectivo son las siguientes (Schlexer, 2016):

- **Actividad:** debe ser capaz de adsorber una molécula con suficiente fuerza para facilitar la reacción, pero no demasiada, ya que de lo contrario el catalizador sería bloqueado por los reactivos o los productos de la reacción. Sin embargo, si la fuerza de la interacción con el reactivo es muy débil, la reacción será muy lenta o no se llevaría a cabo.
- **Selectividad:** para promover la reacción deseada y así no obtener intermediarios o productos no deseados.

- **Estabilidad:** que sea capaz de operar bajo medios altamente oxidantes, con radicales, en ambiente ácido o con fluctuaciones en temperatura, bajo la aplicación de un voltaje.
- **Resistencia al envenenamiento:** que las impurezas de los reactivos presentes en la celda o los gases de alimentación resulten inertes al catalizador.

Tomando como ejemplo el proceso de oxidación de glicerol de la **Tabla 2** existen algunos metales nobles pueden ser utilizados como catalizadores para acelerar tales procesos, entre los cuales se encuentran: Oro, Platino y Paladio (Zhang, Xin et al., 2013). Actualmente, los catalizadores de platino predominan el campo por su alto desempeño en oxidación de alcoholes, hasta el punto de considerarse como materiales de referencia (Simoës, 2016); desafortunadamente, se trata de un material escaso y caro (Chen, 2020). Comparativamente, la abundancia del platino en la corteza terrestre es de 0.005 ppm en peso, lo cual es tres veces menor que la del paladio (0.015 ppm). A pesar de que el platino ha sido arduamente estudiado para su aplicación en las DAFC, aún presenta algunos inconvenientes, como baja cinética del ánodo en medios alcalinos y envenenamiento por CO (Chen, 2020); en cambio, se ha demostrado que la cinética de reacción en las celdas de Pd se ve favorecida y la cantidad de de CO adsorbido se ve reducida (Adeniyi, Shya et al., 2020).

La actividad de paladio puro, en comparación con el platino, es menor para la oxidación de ciertos alcoholes en medio alcalino, como es el caso del metanol. Sin embargo, la actividad catalítica se puede mejorar en presencia de un segundo o hasta un tercer metal. Aleaciones formadas de PdAg, PdCu, PdNi o el uso de un soporte para la parte metálica han reportado una actividad catalítica que rivaliza o incluso supera a los materiales de Pt en la oxidación de diversos alcoholes (Liu, Yuan, et al., 2014). Aunado a esto, debido a que la catálisis heterogénea es un efecto de superficie, las estructuras de estos catalizadores metálicos deben presentar la mayor área superficial posible (relación área/volumen) para tener un

alto rendimiento durante los procesos anódicos. Para ello, el desarrollo de la nanotecnología ha demostrado ser una rama capaz de solventar los problemas de la catálisis, así como del diseño de nuevos materiales aplicables a las celdas de combustible.

2.3 Nanopartículas de paladio

En los últimos años, la nanotecnología² y las estructuras a escala nanométrica han atraído la atención de investigadores e inversionistas por igual, gracias a sus aplicaciones tecnológicas en diseño de sensores, biología y medicina, diseño aeroespacial, electrónica, cosméticos, energía y catálisis (Ritter, 2015). Un nanomaterial es un compuesto o aglomerado donde el 50 % o más de las partículas de las que está constituido poseen una o más dimensiones en el rango de 1-100 nm (López-Rubio, 2018). Un ejemplo de estos materiales son las nanopartículas; una nanopartícula (NP) es un conjunto de átomos unidos con un radio entre 10-20 nm, aunque varía de material en material (Yokoyama, 2018).

Una aplicación importante de las nanopartículas es el desarrollo de catalizadores, para los cuales se tienen que tomar en cuenta muchos factores que están directamente relacionados con la morfología de la partícula. Por ejemplo, las nanopartículas metálicas, en sus formas variadas, exponen diferentes facetas cristalinas con diferentes sitios catalíticamente activos. Se ha reportado que nanopartículas cúbicas de Pt y Pd exponen preferencialmente el plano (100), el cual presenta una mayor actividad electrocatalítica en diferentes procesos de oxidación (Tao, 2014). El tamaño de partícula va muy relacionado con la forma y es también otra característica a considerar para el desarrollo de un catalizador, pues se ha reportado que para algunas reacciones como la ORR, las nanopartículas de Pt tienen un mejor desempeño en un rango de tamaño de 1-30 nm (Arenz, 2005). Otro

² Nanotecnología: diseño, caracterización, manufactura y aplicación de materia de forma y tamaño controlado en la nanoescala.

factor a considerar es la relación de área de superficie/volumen. El área superficial, como se le conoce, es una medida del área total que ocupa la superficie del objeto, la cual incrementa la reactividad química de la superficie de las nanopartículas, favorece el incremento de la energía interfacial (o superficial), aumenta la eficiencia en adsorción, aumenta la capacidad de funcionalización y beneficia la accesibilidad a sitios específicos (Alena, 2016).

Para la aplicación de nanotecnología en celdas de combustible, el paladio, en sus diferentes formas nanométricas, ha sido estudiado en varias reacciones catalíticas demostrando gran actividad en la adsorción de hidrógeno y eficiencia en la electrooxidación de alcoholes (Pekkari et al. 2019). Como un metal con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés), los nanocristales de Pd pueden tomar una gran variedad de formas geométricas; estas formas isotrópicas³ pueden ser esféricas, cúbicas, triangulares, cuadradas, estrelladas, de tipo shell, nanoesferas huecas etc.

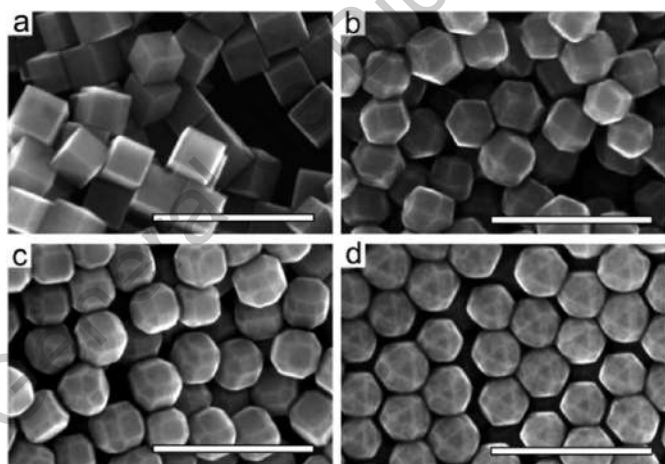


Figura 3. Diferentes formas que pueden adoptar las nanopartículas de paladio (Klinkova, Larin et al., 2016).

Las nanopartículas de Pd se han utilizado para diferentes aplicaciones en celdas de combustible; por ejemplo, Zhou et al. desarrollaron nanopartículas de 2.7-8.7 nm para estudiar el efecto del tamaño de partícula en la reacción de reducción de

³ Isotrópico: propiedades físicas que son idénticas en todas las direcciones

oxígeno. Zhang et al. sintetizaron nanopartículas de Pd soportadas en carbón Vulcan de 3.4 nm para oxidar glicerol, las cuales resultaron en densidades de corriente mayor que el catalizador Pt/C (15 y 5 mA cm⁻², respectivamente). Por otro lado, también se ha demostrado que nanopartículas de PdAg, Pd/CNT y PdCu son catalizadores competentes para utilizarse en las DAFC (Wang et al., 2020).

2.3.1 Síntesis de Nanopartículas

Las propiedades físicas, químicas, ópticas y catalíticas en nanopartículas son determinadas por un delicado balance entre el material, el tamaño, la forma y la dispersión de las nanoestructuras, por lo que el método de síntesis debe ser elegido con sumo cuidado dependiendo de la aplicación y características que se desean obtener (Jain et al, 2006). Para la síntesis de nanoestructuras se utilizan dos rutas diferentes: “bottom-up” y “top down”. En la primera, la síntesis comienza con moléculas pequeñas, principalmente iones, que interaccionan para construir una estructura más compleja; mientras que en el segundo, un material base de gran escala es desgastado gradualmente por métodos fisicoquímicos hasta que se adquieren las características de forma y tamaño deseadas.

La reducción química es un método de tipo bottom-up utilizado para la síntesis de nanopartículas. La reacción para producir nanopartículas dispersas consiste en la reducción de una sal precursora del metal de interés en medios acuosos u orgánicos, de manera que, al alterar variables tales como los reactivos, concentración molar, temperatura o incluso la velocidad de agitación, es posible controlar el proceso de nucleación y crecimiento, obteniendo coloides con las propiedades esperadas (Raghuveer, 2006). En estas reacciones de síntesis existen dos etapas fundamentales: la nucleación inicial y el crecimiento de dichos núcleos. Sin importar el reactivo añadido, con el fin de alcanzar las formas deseadas en las nanopartículas, es necesario el control de la nucleación⁴ durante el proceso de

⁴ Nucleación: Formación de semillas con una estructura estable y una cristalinidad bien definida.

síntesis. Un precursor muy común para producir nanopartículas de paladio es el tetracloropaladato de sodio (Na_2PdCl_4). En una reacción típica, los iones $[\text{PdCl}_4]^{-2}$ se reducen a átomos de Pd cero valente, los cuales se conglomeran para formar un núcleo. Una vez que el núcleo haya superado un cierto tamaño, conocido como tamaño crítico, tendrá una cristalinidad relativamente estable, a esta estructura se le denomina como "semilla". La forma de una semilla está determinada principalmente por la minimización de la energía de superficie. Estas energías de superficie corresponden a diferentes facetas cristalográficas que incrementan energéticamente en orden de $a_{\{111\}} < a_{\{100\}} < a_{\{101\}}$ (Xiong, 2007) y pueden variar dependiendo de las condiciones durante el proceso de síntesis, como se puede ver en la **Figura 4**.

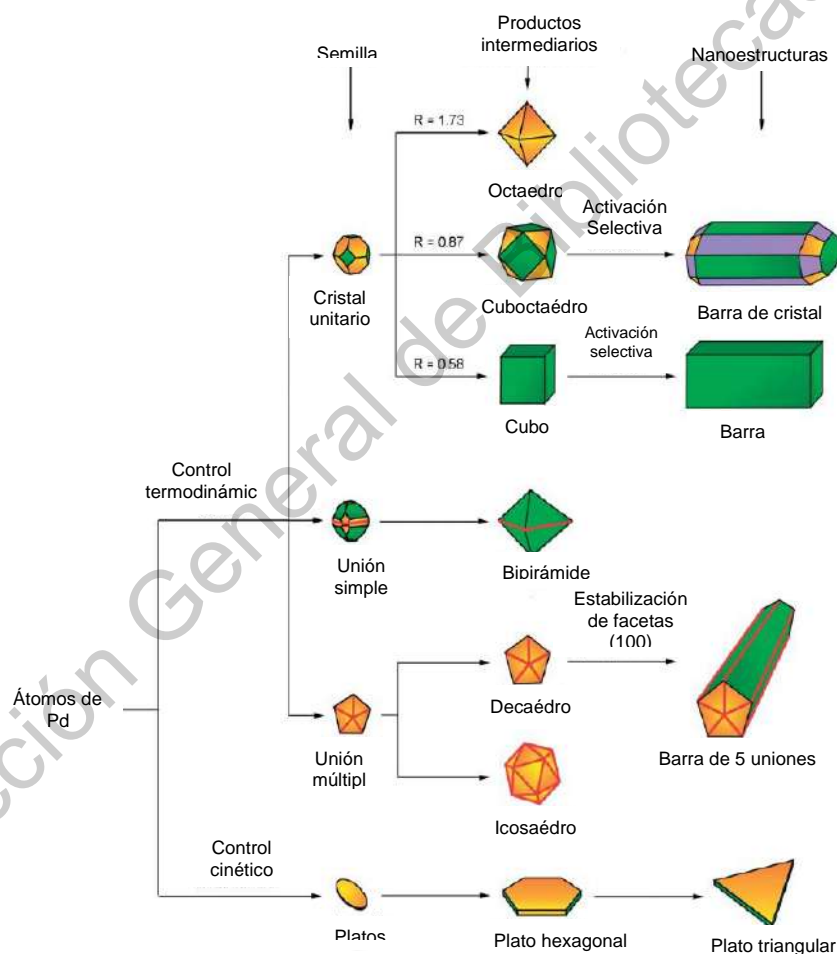


Figura 4. La forma final de la nanopartícula está directamente relacionado con la forma precursora de su semilla. Figura editada de Xiong, 2007.

Aún con este alto desempeño, sin importar la forma u orientación que tengan las nanopartículas de paladio, no es común que estas partículas sean utilizadas sin la adición de otro componente metálico o alguna estructura de soporte. Se ha reportado que al utilizarse repetidamente en catálisis, las nanopartículas tienden a aglomerarse en partículas más grandes, teniendo como consecuencia un decremento en su actividad catalítica (el incremento de tamaño de la partícula también conlleva a una menor estabilidad) (Liu, Rallo et al., 2011). Para solventar la aglomeración de las nanopartículas se utilizan soportes con altas áreas superficiales, como pueden ser óxidos metálicos, carbón Vulcan, nanomateriales de carbono o la unión de algunos de éstos (Cui et al. 2014).

2.4 Soportes nanoestructurados

Ya que la catálisis heterogénea es un efecto de superficie, el catalizador necesita tener su área superficial⁵ lo más alta posible. Para ello, el catalizador metálico se dispersa en un soporte conductor de alta área superficial que evite la aglomeración de las nanopartículas (Antolini, 2009). Los soportes tienen un papel importante en las reacciones electroquímicas de las DAFC, ya que contribuyen a la dispersión del catalizador nanométrico; otros efectos que provocados por la adición de un soporte son maximizar el tiempo de vida del catalizador, mejorar la conductividad térmica y eléctrica, adicionar sitios de reacción, estabilizar especies intermediarias (Cuenya, 2010), facilitar la recuperación del catalizador e incrementar la resistencia a la corrosión (Pinto, Oliveira et al., 2018). Cuando un nanocatalizador se fija en un soporte inerte con vacíos, tal como una superficie mesoporosa o una nanofibra polimérica vacía, su actividad catalítica aumenta debido al confinamiento del reactivo dentro de la estructura vacía y a la interacción con su soporte (la interacción promueve sitios activos en la interfaz metal-óxido) (Arreola et al., 2016).

⁵ A menor tamaño, mayor relación área volumen.

Según la IUPAC, los materiales porosos se clasifican dependiendo de sus tamaños:

1. **Microporosos:** el diámetro de los poros es menor a 2 nm.
2. **Macroporosos:** el diámetro de los poros es mayor a 50 nm.
3. **Mesoporosos:** el diámetro de los poros se encuentra en un rango entre 2 y 50 nm.

Los materiales mesoporosos son un tipo especial de nanomateriales con arreglos ordenados y tienen aplicaciones importantes en una gran variedad de campos como catálisis, adsorción o remoción de contaminantes. La distribución de poro, alta área superficial y volumen de poro convierten a estos materiales en soportes adecuados para catalizadores nanométricos.

Un tipo de soporte estudiado para el soporte de catalizadores metálicos son los materiales basados en carbono, tal como el carbón Vulcan, utilizado por su alta estabilidad, bajo costo, buena conductividad eléctrica y una gran área superficial ($218 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Desafortunadamente, este soporte es muy susceptible a la corrosión, pues se ve afectado por ambientes ácidos y alcalinos así como también lo hacen los altos voltajes aplicados durante los ciclos de uso al igual que un alto potencial de circuito abierto⁶ (OCV, por sus siglas en inglés); así mismo, el uso de altas temperaturas o baja humedad durante sus condiciones de operación también perjudican a este tipo de soportes (Dowlapalli, 2007). Para solventar dichas desventajas la unión de este soporte con diferentes materiales como óxidos metálicos es una estrategia común que incrementa la durabilidad del carbón Vulcan. En particular, para la oxidación de alcoholes en medios alcalinos, los soportes de algunos metales de transición como manganeso, cobalto o zinc (Co_2 , Co_3O_4 , Mn_3O_4 , etc.) han recibido especial interés debido a su bajo costo y buen desempeño en procesos electroquímicos (Simoës, 2016).

⁶ OCV (Open circuit voltage): **Potencial** de un electrodo medido con respecto a un electrodo de referencia cuando no circula intensidad de corriente desde o hacia él.

2.4.1 Tetróxido de manganeso (Mn_3O_4)

Recientemente, los óxidos de metales de transición como manganeso (MnO_x) han atraído interés considerable debido a sus aplicaciones en: adsorción molecular, catálisis, intercambio iónico, transformación de energía solar y en aplicación como materiales electroquímicos. Además, la abundancia del manganeso (0.085 % del total de la corteza terrestre) así como su bajo costo y nula toxicidad ha resultado en un interés particular por el estudio sus diferentes óxidos (MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4). En especial, se ha reportado al tetróxido de manganeso (Mn_3O_4) como un excelente catalizador en procesos electroquímicos (Zhao, Nie et al., 2012). El Mn_3O_4 (**Figura 5**) es un óxido metálico con estructura de *espinela* (Ward, 1959), es decir, tiene una estructura AB_2O_4 . Esta estructura tiene una celda unitaria tetragonal ($a = 5.76$, $c = 9.43$ Å) que contiene 32 átomos de oxígeno y 24 cationes, ambos de Mn di y trivalente (Sukdhev, 2020).

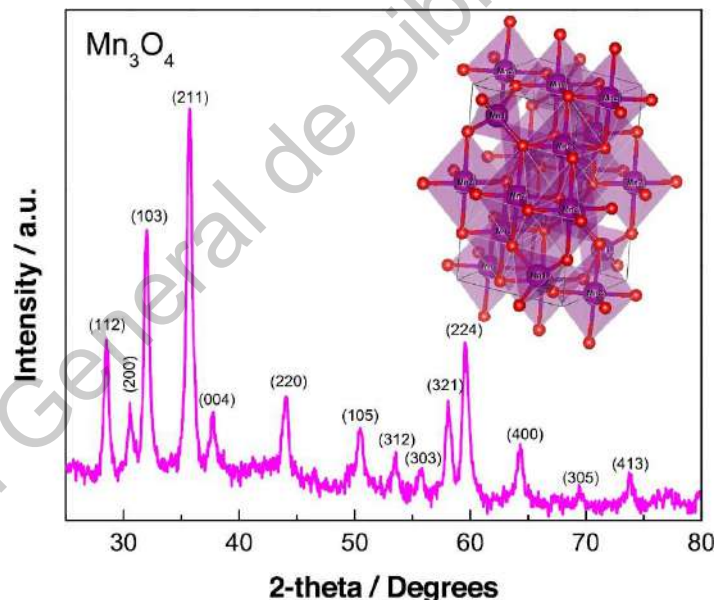


Figura 5. XRD de la estructura de espinela de Mn_3O_4/C (Arjona et al 2020).

El Mn_3O_4 es uno de los óxidos más estables y la estructura de espinela le otorga una distorsión tetragonal a lo largo del eje c . En este compuesto los iones Mn^{2+} y Mn^{3+} ocupan los sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente (Bose et al.,

2014). A temperatura ambiente, su fase es la hausmanita tetragonal y pertenece al grupo espacial $Fd3m$. En la **Tabla 3** se presentan algunas propiedades relevantes del tetróxido de manganeso:

Tabla 3. Propiedades del Mn_3O_4 (Kemitt, 1973).

$\Delta H_f(\text{kcal mol}^{-1})$	-331.3
$\Delta G_f(\text{kcal mol}^{-1})$	-306.2
Estructura cristalina	Tetragonal
Parámetro de red (Å)	$a = 5.7691, c = 9.46057$
Densidad (g cm^{-3})	4.8
T. fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1560
Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	44.17

Las nanopartículas de Mn_3O_4 se han utilizado como soporte para nanopartículas de paladio enfocados a la oxidación de algunos alcoholes debido a la existencia de especies $MnOH$ que se generan en un medio de reacción alcalina (Ye, Zhou et al., 2013). Uno de los mecanismos más aceptados para la electro-oxidación de alcoholes en medio alcalino se describe de la siguiente manera: en las reacciones de oxidación de alcoholes, las especies OH se forman primero en la superficie de los óxidos ($MnOH$), las cuales reaccionan con especies intermediarias de tipo CO con el paladio para producir CO_2 u otros productos insolubles y liberar los sitios activos para continuar con la reacción electroquímica (Zhao, 2012). Desafortunadamente, los óxidos de manganeso son compuestos de baja conductividad eléctrica (0.695 S m^{-1}), lo que conlleva a diseñar compósitos con sustratos conductores, como materiales a base de carbono (Cui et al. 2014); por ello, es común que el carbón Vulcan (277 S m^{-1}) se utilice en conjunto con óxidos metálicos para mejorar la conductividad eléctrica del soporte. Algunos ejemplos de este tipo de soporte son los reportados por Nie et al., los cuales sintetizaron un soporte de $Pd-Mn_3O_4/MWCNTs$ de gran estabilidad para la electro-oxidación de alcoholes en medios alcalinos; Liu et al diseñaron un electrocatalizador de

Ag/Mn₃O₄ para mejorar el desempeño de la ORR en celdas de combustible; Xu et al. depositaron nanopartículas de paladio en un soporte de β -MnO₂ con resultados favorables para la catálisis de oxidación de metanol; mientras que un soporte de Au/Mn₃O₄ (5:1) fue sintetizado por el grupo de Su et al. para la oxidación de glicerol en medios alcalinos, alcanzando con densidades máximas de corriente de hasta 3.4 mA cm⁻².

2.4.2 Síntesis de óxidos metálicos

Existen diferentes métodos para la preparación de Mn₃O₄, tales como calcinación de una sal de manganeso precursora, deposición por baño químico, método de sol-gel (Ullah, 2017) y el método de coprecipitación (Vijayalakshmi, 2014). Sin embargo, dado su fácil uso y distribución homogénea en el tamaño de partícula, el método de poliol ha demostrado ser una metodología conveniente para la síntesis de nanopartículas de manganeso. El método del **poliol (Figura 6)** utiliza polialcoholes como medio de reacción en presencia de un agente protector para la reducción de sales metálicas a nanopartículas metálicas cero valentes.

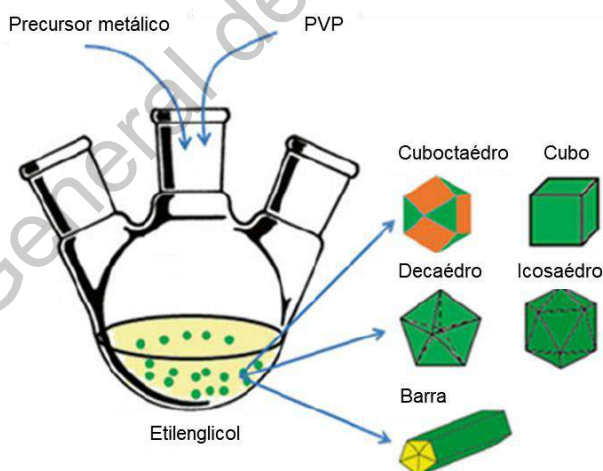


Figura 6. Método de poliol para estructuras nanométricas de precursores metálicos.

Los polioles sirven como medio de reacción con altos puntos de ebullición y como agentes reductores, así como estabilizantes para el crecimiento de la partícula y para prevenir la aglomeración de éstas (Baykal et al., 2010).

Además, el método de poliol ha sido utilizado exitosamente en la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos, nanopartículas magnéticas y de metales híbridos (Xia et al, 2004). Esta metodología ha resultado ser apropiada para la síntesis de partículas esféricas de óxidos metálicos en un rango de 30-200 nm.

El primer paso para la síntesis de óxidos nanométricos con el método de poliol es la reducción de la sal metálica en un polialcohol en presencia de un estabilizador polimérico (o agente protector) como la polivinilpirrolidona (PVP). Este agente protector es un factor indispensable para la estabilización de un núcleo formado en una etapa temprana de la reacción y para dirigir la morfología deseada del material, así como prevenir la aglomeración del producto (Jiang, 2008). El segundo paso involucra la adición de un agente reductor principal que sea apropiado para la reacción que se desee, por ejemplo NaBH_4 o NaOH . Como se puede interpretar, los parámetros clave en el método del poliol involucran los solventes, agentes protectores, agentes reductores y la concentración del precursor metálico (Wang, 2017).

Un inconveniente para el método de poliol es que la síntesis de nanopartículas por este método resulta en áreas superficiales poco aplicables en electrocatálisis. Por ejemplo, Khader et al., prepararon y caracterizaron diferentes soportes de Mn_3O_4 para Pd, con un área superficial que oscila entre 37.03 y 38.91 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$; a pesar de la mejora, las áreas reportadas siguen siendo inferiores a las de los soportes de carbono, por lo que el desarrollo de soportes de Mn_3O_4 con alta área superficial sigue siendo un área de oportunidad y de interés.

2.5 Microemulsiones

La formación de una microemulsión fue descrita por Hoar y Shulman en el año 1943, pero no fue sino hasta 1959 cuando Shulman y sus colaboradores acuñaron el término de “microemulsión”. Una microemulsión es una dispersión coloidal⁷ termodinámicamente estable de tipo agua en aceite (W/O) o aceite en agua (O/W), la cual está estabilizada por un *surfactante* (Andrews et al 2011) (ambos tipos de microemulsión se representan en la **Figura 7**). Dichos sistemas coloidales son ópticamente isotrópicos, con un tamaño característico pequeño (<50 nm). Este sistema macroscópicamente homogéneo contiene gotas esféricas de tamaño nanométrico que no requieren altas entradas de energía para su formación y, en contraste con las emulsiones convencionales, son soluciones transparentes y cinética y termodinámicamente estables. De manera general, la microemulsión consiste en dos fases, una fase dispersa (la que se divide en finas gotas) y una fase dispersante (el líquido que rodea las gotas) (Lee KL., 1959).

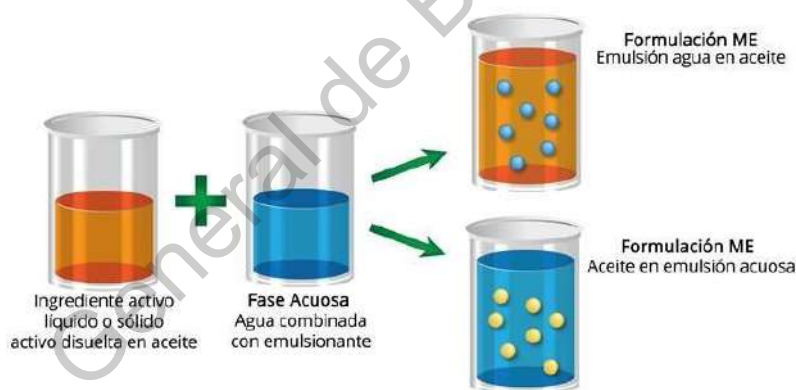


Figura 7. Ejemplo de una microemulsión W/O y O/W.

Un componente esencial en las microemulsiones son los surfactantes. Los surfactantes o emulsificadores son agentes de superficie activa que contienen una

⁷ Coloide: compuesto formado por una fase fluida o continua (líquida o gaseosa) y otra dispersa (generalmente sólida) en partículas muy pequeñas y muy finas.

cadena de hidrocarburos que apunta hacia la fase oleosa y una cabeza hidrofílica que apunta hacia la fase acuosa (polar). Basándose en la naturaleza de su parte polar, los surfactantes se clasifican en: catiónicos, aniónicos, no iónicos y zwitteriónicos (Vaidya, 2018). Un surfactante no iónico no tiene carga en su cabeza hidrofílica, mientras que la cabeza de un surfactante iónico tiene una carga neta. Si la carga es negativa, entonces es un surfactante aniónico. En cambio, si la cabeza del surfactante tiene 2 cargas opuestas, se le llama zwitteriónico. Entre los surfactantes más utilizados para la formación de microemulsiones se encuentran el Triptón TX-100 (no iónico) y el dodecil sulfato sódico (SDS, por sus siglas en inglés) (aniónico). Ambas moléculas se ilustran en la **Figura 8**.

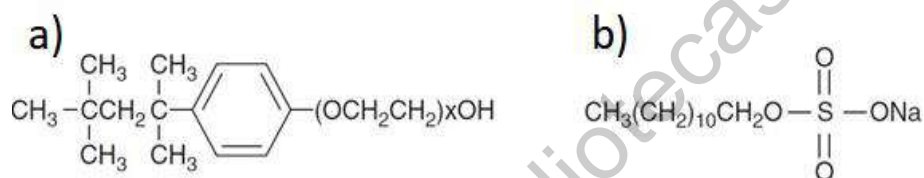


Figura 8 a) Surfactante no iónico, TX-100. b) Surfactante aniónico, SDS.

En concentraciones diluidas, un surfactante existe como monómeros dispersos; sin embargo, una vez que la concentración excede una concentración específica (conocida como concentración micelar crítica, CMC), estos surfactantes se asocian unos con otros espontáneamente en forma de agregados conocidos como micelas (Andrews, 2011). Por lo tanto, sólo después de que el surfactante alcanza la CMC, ocurre la micelización (**Figura 9**).

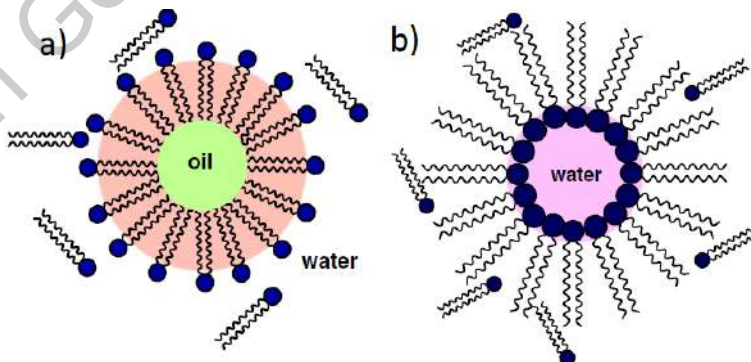


Figura 9. a) Micela en una microemulsión O/W. b) Micela en una microemulsión W/O.

Las moléculas de surfactante se pueden acomodar por sí mismas en diferentes formas ya que el tipo de agregado depende fuertemente del grupo de la cabeza y de la cadena hidrofóbica. Los diferentes agregados conocidos son: micelas regulares, micelas inversas, cilíndricas, plana-laminar, cilindros interconectados y onion-like lamellar. Una de las más comunes es la micela inversa, la cual se forma en una microemulsión W/O y se caracteriza por tener la mínima energía de superficie, por ser esférica y por tener el grupo polar con dirección hacia el núcleo, mientras que su cadena de hidrocarburos es atraída hacia la fase no acuosa (Pileni, 1989). Las micelas regulares, en cambio, forman una microemulsión del tipo O/W. Estas micelas esféricas pueden utilizarse como acarreadores o contenedores de un gran número de compuestos orgánicos o partículas (Malik et al., 2010). El uso de microemulsiones O/W para la síntesis de nanopartículas inorgánicas fue reportado por primera vez en 1982 por Boutonett et al. para sintetizar nanopartículas de Pt, Pd, Ir, y Rh en un rango de 2-5 nm al reducir la sal correspondiente de estos metales en una emulsión O/W.

Los parámetros que afectan a estos agregados son el balance hidrofílico-lipofílico, la concentración micelar crítica y el parámetro de empaquetamiento de superficie (Ashok, 2018):

1. **HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance):** se refiere al balance adecuado que tiene el emulsificador entre su atracción por la fase acuosa y la fase oleica. La escala comprende valores del 1 al 20, donde 20 es muy hidrofóbico y 1 muy hidrofílico.
2. **CMC (Concentración micelar crítica):** Se refiere a la concentración mínima de surfactante a la cual ocurre la formación de micelas. Este valor depende de la naturaleza del surfactante y del solvente.
3. **Parámetro de empaquetamiento de superficie (N_s):** como la estructura del surfactante tiene una fuerte influencia en la naturaleza del agregado formado, dependiendo de la estructura existen parámetros de empaquetamiento relacionados a ella:

$$N_s = \frac{V}{al} \quad (4)$$

Donde V es el volumen efectivo del hidrocarburo, a es el área superficial del grupo de cabeza del surfactante y l es la longitud de la cadena extendida. Si $N_s = 1/3$, se forman micelas esféricas, para $1/2$ se formarán micelas cilíndricas, 1 para micelas laminares y >1 para micelas invertidas. Si no existiera ese empaquetamiento, termodinámicamente todos los surfactantes tendrían formas de micelas esféricas.

Una de las características más importantes en las microemulsiones es que su formación es espontánea cuando se agregan las cantidades adecuadas de surfactante. Esta característica de autoensamble viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G = (\gamma\Delta A) - (T\Delta S) \quad (5)$$

Donde ΔG es el cambio en la energía libre de Gibbs, γ es la tensión interfacial, ΔA es el área superficial, T es temperatura y ΔS es la entropía del sistema. Para que la formación espontánea de la microemulsión ocurra, la energía libre de Gibbs deberá ser negativa, por lo que una forma de llegar a ello es reducir la tensión interfacial⁸ mediante el uso del surfactante. La disminución de la tensión interfacial, tiene como consecuencia la disminución del tamaño de gota, por lo que el área superficial incrementa proporcionalmente de tal forma que el cambio en la entropía del sistema debe compensar tal incremento. Si el surfactante puede reducir el valor interfacial a un valor lo suficientemente bajo, causará un decremento en el producto $(\gamma\Delta A)$, por lo que la entropía del sistema (que aumenta debido al incremento en el número de gotas) permitirá un cambio negativo en la energía libre de Gibbs, favoreciendo la formación espontánea de la microemulsión (Biais, 1981).

⁸ Tensión interfacial: es la fuerza neta por unidad de longitud que se ejerce en la superficie de contacto entre una fase y otra.

2.6 Síntesis de nanomateriales en microemulsiones

La técnica de microemulsiones para la fabricación de nanomateriales es particularmente atractiva debido al control preciso en tamaño y uniformidad de los materiales cuando se controla el tamaño de las micelas, la cantidad de surfactante y otras propiedades fisicoquímicas de la microemulsión. La síntesis en microemulsiones tiene la característica de regular las propiedades de las partículas, tales como el tamaño, la morfología, geometría, actividad y selectividad, estabilidad y homogeneidad (Baldi et al, 1998). Uno de los rasgos más característicos de la síntesis en microemulsión es que los productos formados presentan áreas superficiales mayores que las que tendrían si fuesen sintetizados por otros métodos; por ejemplo, se ha reportado la formación compuestos de alta área superficial como sílices mesoporosas y TiO_2 (Vaidya, 2018), nanopartículas de Rutilo (Andersson, Kiselev et al., 2007) o nanopartículas de Fe_3O_4 (Lu, Wang et al., 2013). Además de nanopartículas metálicas, las microemulsiones permiten la síntesis de otras nanoestructuras como quantum dots, sílices mesoporosas, acarreadores lipídicos nanoestructurados, nanopartículas poliméricas, etc. (Kanwar et al., 2018).

Las microemulsiones son sistemas dinámicos que están formados por gotas que normalmente colisionan y se juntan unas con otras debido al continuo movimiento Browniano. Estas gotas tienden a romper la capa de surfactante y, como consecuencia, inducen el intercambio micelar en el interior de las gotas. El fenómeno de intercambio del contenido de las gotas ocurre en el orden de mili o microsegundos. Con base en el enunciado anterior, se puede decir que las microemulsiones actúan como un nanoreactor o sitio de reacción, el cual facilita la síntesis de diversas nanopartículas (donde el surfactante previene la agregación de las nanopartículas por su propiedad de estabilización estérica) (Malik et al 2012).

Para la preparación de nanopartículas en microemulsión existen dos rutas posibles:

1. Método de una microemulsión.
2. Método de dos microemulsiones.

El método de microemulsión o ruta micelar (**Figura 10**) es un método de síntesis del tipo bottom-up. En este método es necesario un agente que inicie la reacción de nucleación, el cual puede estar presente en la microemulsión (como un precursor) o ser agregado como un reactivo. Los iones metálicos son primero disueltos en la fase acuosa de una microemulsión W/O. Luego de ello, el agente precipitante se agrega a la solución. Otro escenario posible es que el agente precipitante sea primero disuelto en el núcleo polar y que una solución que contenga las sales metálicas sea agregada a la microemulsión (Kurihara et al., 1983). El método de una microemulsión generalmente funciona a base de procesos de difusión, ya que el segundo reactivo se difunde en las gotas que contienen el reactivo de la microemulsión (Malik, 2012).

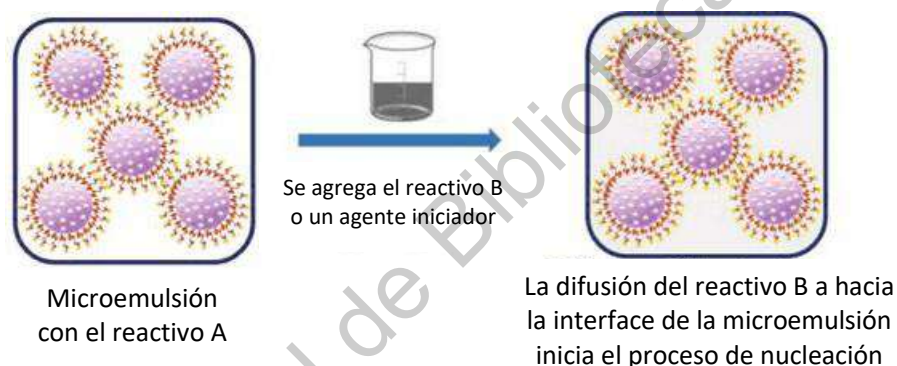


Figura 10. Método de una microemulsión. Figura editada de Kanwar, Rathee et al., 2012.

La síntesis de nanopartículas en dos microemulsiones es la más común y consiste en lo siguiente: dos reactivos, A y B, se disuelven en las fases acuosas de dos microemulsiones separadas. Después de que se forman las microemulsiones, éstas se mezclan en una sola (**Figura 11**). La reacción ocurre cuando ambos reactivos están próximos y, debido a la energía provocada por las colisiones intermicelares, ambas soluciones terminan uniéndose los componentes en su matriz. Cuando la cantidad de moléculas alcanza un valor crítico en el interior de las micelas el proceso de nucleación se lleva a cabo seguido del crecimiento y coagulación de las partículas primarias, dando lugar a la formación de las

nanopartículas, las cuales quedan confinadas en el interior de las gotas de la microemulsión (Rohini 2019).

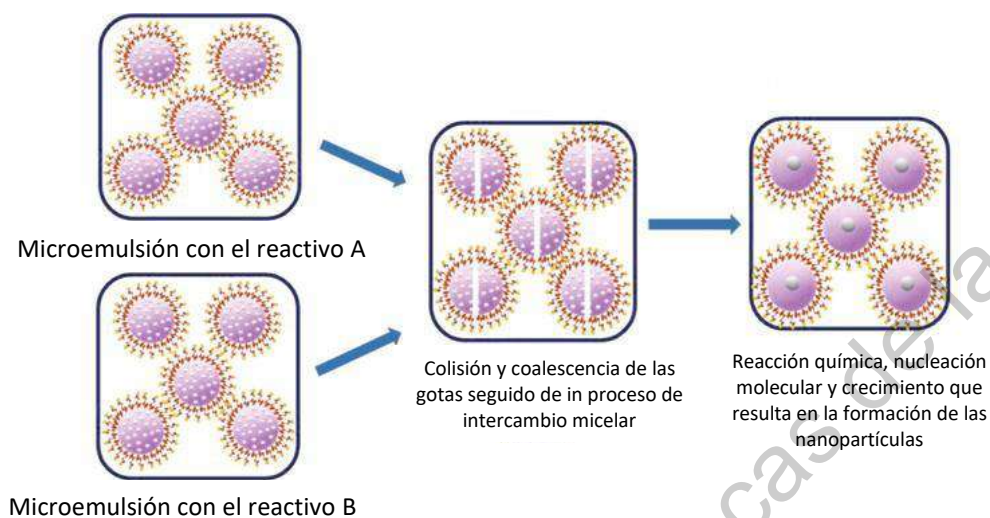


Figura 11. Método de dos microemulsiones. Figura editada de Kanwar, Rathee et al., 2012.

De los métodos anteriores, el método de dos microemulsiones es empleado con mayor frecuencia para la síntesis de materiales nanométricos. Se ha reportado la síntesis de algunos soportes por esta metodología, por ejemplo, algunos óxidos de manganeso como $ZnMn_2O_4$ se han sintetizado en microemulsiones usando CTAB como surfactante (Menaka, 2009). Usando un procedimiento similar, nanopartículas de manganeso-níquel, así como nanorods de $MgMnO_4$ (Menaka, 2012) y sílices mesoporosas (SnO_2) con áreas superficiales de hasta $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ han sido obtenidas en un sistema CTAB/1-butanol/iso-octano.

3. Hipótesis

El uso de microemulsiones para la síntesis de Mn_3O_4 permitirá obtener un material con alta área superficial, producto de la formación de nanoreactores que favorezcan la nucleación del sistema.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Desarrollar y caracterizar un soporte de manganeso con alta área superficial mediante el método de microemulsión.

4.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar la espinela de Mn_3O_4 por método de polirol.
2. Sintetizar la espinela de Mn_3O_4 mediante el método de microemulsión.
3. Sintetizar las nanopartículas de Pd mediante el método de reducción química.
4. Soportar las nanopartículas de Pd en los materiales de manganeso obtenidos.
5. Caracterizar fisicoquímicamente los materiales mediante XRD y BET.
6. Caracterizar y evaluar electroquímicamente los electrocatalizadores mediante voltamperometría cíclica.

5. Metodología

5.1 Síntesis de Mn_3O_4 por el método de poliol

Las espinelas de Mn_3O_4 fueron sintetizadas por el método de poliol. Para ello se utilizaron los siguientes reactivos: etilenglicol (99.5 %, Emsure), el cual cumple una doble función, como reductor y medio de reacción; peróxido de hidrógeno (30%, Sigma Aldrich) como el principal agente oxidante y la PVP (99 %, Sigma Aldrich) que actúa como estabilizante (además de prevenir la aglomeración de las partículas). Se utilizó $MnCl_2$ ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich) como sal precursora y KOH (85.5 %, Faga lab), el cual regula el pH del medio. Se prepararon dos soluciones: en la primera, se mezclaron 1.027 g de KOH con 15 mL de etilenglicol (solución 1); en la segunda solución se disolvieron 100 mg de PVP y 830 mg de la sal metálica precursora en 10 mL de etilenglicol (solución 2). En un matraz de bola a baño maría (en glicerina) se calentó la solución 1 a 100 °C; cuando la solución 1 alcanzó los 90 °C, se añadió la solución 2. Posteriormente, se continuó su calentamiento hasta los 100 °C. Una vez alcanzada dicha temperatura, se agregaron 3.083 mL de H_2O_2 por goteo mediante una pipeta (teniendo cuidado que las gotas no tocasen las paredes del matraz). El sistema se mantuvo a 100 °C durante una hora bajo agitación constante; posteriormente, se dejó enfriar a temperatura ambiente manteniendo la agitación. Una vez terminado, la muestra fue lavada mediante centrifugación, aplicando dos ciclos con acetona seguidos de dos ciclos de una solución de acetona y alcohol isopropílico (relación 1:1), finalmente dos ciclos más de una solución de acetona y agua destilada (relación 1:1). El precipitado recuperado fue secado a 80°C durante 24 horas en un horno en atmósfera de aire.

5.2 Síntesis de Mn_3O_4 por microemulsión

La microemulsión fue preparada con SDS (dodecil sulfato sódico, $\geq 98.5\%$, Sigma Aldrich) como surfactante, 2-octanol (97%, Sigma Aldrich) como fase oleosa y etilenglicol como fase polar. Se utilizó una composición de 0.65 wt % SDS, 73 wt %

etilenglicol y 26.35 wt % de 2-octanol (Friberg, Sun, 1990). Para que se diera el intercambio adecuado entre el KOH y el cloruro de manganeso se utilizó el método de dos microemulsiones, donde se requería que la primera microemulsión contuviera el KOH y que la segunda contuviera el cloruro de manganeso. En la preparación de las microemulsiones, primero se disolvieron los componentes en la fase polar y después se les agregaron las cantidades adecuadas de surfactante; posteriormente, a ambas soluciones se les añadió el 2-octanol cuidadosamente mediante goteo, manteniendo agitación constante a 25 °C hasta que se obtuvo una fase líquida, homogénea y transparente (con una tonalidad rosada para el MnCl_2). La microemulsión con el KOH (15 mL) fue calentada de 25 a 100 °C mostrando un cambio característico de color amarillo. Cuando se alcanzaron los 90 °C se agregó la segunda microemulsión (10 mL) al medio alcalino, apareciendo los cambios de color característicos en el proceso de síntesis debido al intercambio intermicelar del contenido de ambas emulsiones; después, se agregó la misma cantidad de agente oxidante (H_2O_2) que en el proceso anterior. El sistema se mantuvo a 100 °C durante una hora bajo agitación constante y una vez terminado el tiempo de espera, se dejó enfriar a temperatura ambiente manteniendo la agitación. Después de recoger la muestra, se repitieron los mismos procesos de lavado y secado que en la metodología anterior.



Figura 12. Ilustración de la microemulsión de MnCl_2 antes de ser agregada a la solución con KOH. Primeros cambios de color en la reacción.

5.3 Síntesis de las nanopartículas de Pd

Como se mencionó anteriormente, la síntesis de nanopartículas de Pd implica la reducción de iones de $[\text{NaPdCl}_4]^{-2}$ a paladio cero valente. Los soportes de manganeso y carbón Vulcan fueron agregados a la solución acuosa después de haber agregado por completo el agente reductor.

La síntesis de las nanopartículas de Pd se realizó mediante reducción química en presencia de PVP. Brevemente, se preparó una solución de 0.1 g de PVP en 10 mL de agua desionizada y se vertió en un matraz de tres bocas, tras lo cual se calentó hasta 80 °C. Cuando se alcanzó la temperatura deseada, mediante goteo, se agregaron 56 mg de NaPdCl_4 ($\geq 99.99\%$, Sigma Aldrich) disueltos en 1 mL de agua desionizada (evitando tocar las paredes del matraz). Una solución adicional que consistió en 70 mg de NaBH_4 (agente reductor) ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich) disueltos en 2 mL de agua es agregada inmediatamente al matraz mediante los siguientes tiempos:

1. Minuto cero: se agregaron 300 μl de la solución al matraz de tres bocas.
2. Minuto cinco: se agregaron 300 μl de la solución.
3. Minuto diez: se agregaron 300 μl de la solución.
4. Minuto quince: se agregaron 300 μl de la solución.
5. Minuto sesenta: se adicionan 100 mg de soporte (80 mg del soporte de manganeso y 20 mg de carbón Vulcan) a la solución acuosa.

La solución se deja en reposo durante 40 minutos. Los lavados por centrifugado se hicieron a la misma velocidad que en el proceso anterior utilizando acetona como solvente. El soporte recuperado se mete al horno toda la noche a 90 °C.



Figura 13. Cambios en la reacción de la síntesis de nanopartículas de paladio tras agregar el agente reductor (NaBH_4).

5.4 Caracterización fisicoquímica

La caracterización de los materiales de soporte así como del electrocatalizador se llevó a cabo utilizando un difractómetro de rayos X (XRD), Bruker D8 Advance diffractometer, operado a 30 KV y 30 mA. En cambio, para el estudio de las áreas superficiales de los soportes, la caracterización se realizó mediante la técnica BET (Brunauer-Emmett-Teller) en un equipo Micromeritics ASAP 2020. A continuación se muestran los equipos utilizados:



Figura 14. Izquierda: Equipo de XRD de la Universidad Autónoma de Querétaro. Derecha: Equipo Micromeritics ASAP 2020.

5.5 Caracterización electroquímica

Se utilizó un electrodo de trabajo cilíndrico con una punta de carbón vítreo de 3 mm de diámetro. Previo al depósito de la tinta, el electrodo fue pulido con alúmina de $0.5 \mu\text{M}$ hasta lograr un acabado espejo. Posteriormente, se realizó una limpieza electroquímica por voltamperometría cíclica en H_2SO_4 0.5 M: 100 ciclos a una velocidad de barrido de 200 mV s^{-1} , empleando una ventana de -0.9 a +0.9 V vs. SCE. Todos los experimentos se llevaron a cabo en medios alcalinos, por lo que la evaluación de los perfiles previos a la oxidación de alcoholes se realizó en una solución de KOH 0.3 M.

Se prepararon tintas con los catalizadores utilizando una proporción de $63 \mu\text{L}$ de isopropanol y $7 \mu\text{L}$ de Nafion 117® (Sigma-Aldrich, 5 wt % en alcohol isopropílico) por cada miligramo en polvo catalítico (considerando la masa del carbón Vulcan, el Mn_3O_4 y el catalizador). Las tintas preparadas fueron sometidas a baño de ultrasonido por 30 minutos hasta lograr una integración total. Los electrodos de trabajo fueron recubiertos con las tintas catalíticas mediante goteo, utilizando dos adiciones de $2 \mu\text{L}$.

Para las pruebas de oxidación se prepararon tres soluciones de glicerol 0.1, 0.5 y 1 M preparadas con una solución de KOH 0.3 M. La caracterización y evaluación electroquímica de los catalizadores se realizó en un potenciostato/galvanostato BioLogic modelo VSP usando como software EC-Lab empleando un arreglo de media celda de tres electrodos: un electrodo cilíndrico con punta de carbón vítreo (0.071 cm^2) como electrodo de trabajo, una barra de grafito como contra electrodo y un electrodo de referencia de Hg/HgO (0.1 M KOH) (**Figura 15**).



Figura 15. Conexión de la media celda para las pruebas electroquímicas.

Los potenciales obtenidos fueron corregidos al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH). Para normalizar la corriente se obtuvieron las cargas Q de los picos de reducción de los óxidos con ayuda del software; posteriormente, tales valores se convirtieron mA cm^{-2} utilizando el factor de conversión de $405 \mu\text{C cm}^{-2}$ que corresponde a la densidad de carga del paladio (Fang et al., 2010)

6 Resultados y conclusiones

6.1 Caracterizaciones fisicoquímicas

6.1.1 XRD – Manganese

Los patrones de difracción de Rayos-X de los soportes de manganeso sintetizados por método de poliol y por método de microemulsión son presentados en las **Figuras 16 y 17**, respectivamente. Los picos de difracción ubicados en 2θ : 28.82° , 31.19° , 32.43° , 35.91° , 38.30° , 44.21° y 51.04° corresponden a los planos (112), (200), (103), (211), (004), (220) y (105), respectivamente, y son característicos de la espinela Mn_3O_4 (hausmanita) con estructura tetragonal, de acuerdo con la carta cristalográfica #024-0734. Para la síntesis en microemulsión (**Figura 17**), las difracciones en 12.24° , 24.89° , 36.06° y 64.22° corresponde a los planos (001), (002), (100) y (110), respectivamente; dichos planos pueden ser indexados a MnO_2 con estructura de birnesita monoclinica (JCPDS #44-0141). En cambio, las difracciones en 17.75° , 32.44° , 41.7° y 50.83° pertenecen a los planos cristalinos (200), (310), (301) y (411) y se asocian a la estructura de α -Manganese (Moazzen, 2017), lo que confirma la presencia de dos fases cristalinas diferentes en la muestra.

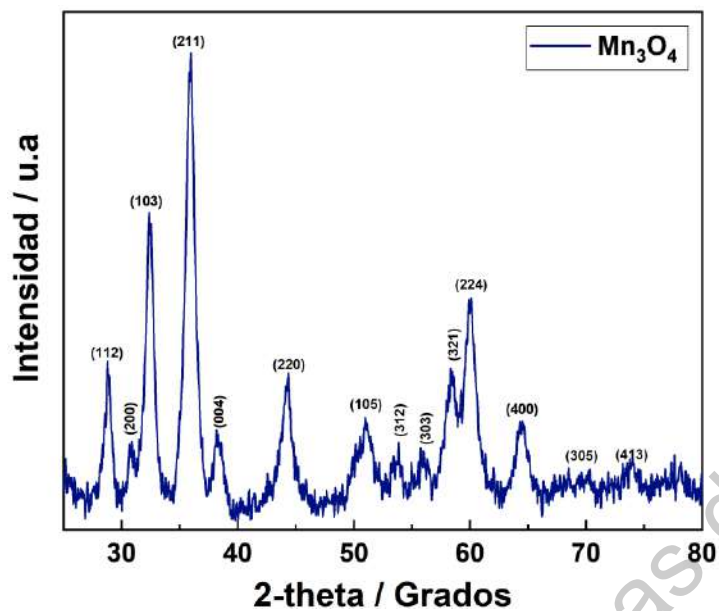


Figura 16. Difractograma de Rayos X para el Mn_3O_4 obtenido por método de poliol.

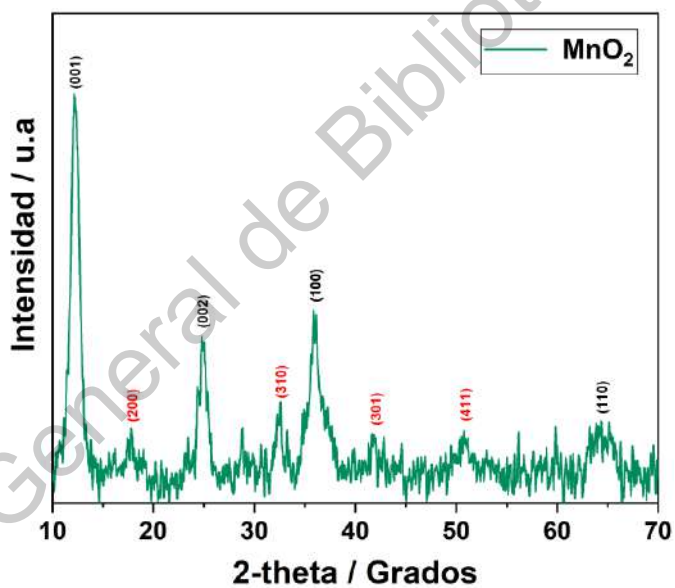


Figura 17. Difractograma de Rayos X para el óxido de Manganese por microemulsión.

Para el cálculo de la distancia interplanar (distancia perpendicular entre planos sucesivos) se utilizó la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}\theta \quad (6)$$

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\text{Sen}\theta} \quad (7)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X (1.548 Å), θ es el ángulo de la difracción individual y d_{hkl} es la distancia entre planos.

La **Tabla 4** muestra las distancias interplanares de los picos característicos de la estructura de birnesita. Las dos primeras difracciones en 12.24° y 24.8°, que corresponden a los planos (001) y (200), tienen una distancia interplanar de 7.24 y 3.58 Å, las cuales son características de esta estructura y concuerdan con lo reportado en literatura (Elzinga et al., 2011). De igual forma, las distancias interplanares en los planos de tipo $hk0$, es decir, los planos (100) y (110), corresponden a distancias de 2.49 Å y 1.45 Å (2.4 y 1.4 Å, de acuerdo a la literatura), por lo que la estructura obtenida es consistente con espectros de XRD de estudios previos (Villalobos, Lanson et al., 2006).

Tabla 4. Distancias interplanares en el MnO₂.

Plano	2θ	d _{hkl}
(001)	12.2417	7.2486
(002)	24.8852	3.5855
(100)	36.0624	2.4972
(110)	64.229	1.4540

Las distancias interplanares mostradas en la siguiente tabla pertenecen a la espinela de Mn₃O₄. Tales distancias se utilizaron para calcular los parámetros de red (**Ecuación 12**) y el tamaño de cristalito (**Ecuación 8**).

Tabla 5. Distancias interplanares en el Mn₃O₄

Plano	2θ	d _{hkl}
(200)	30.8833	2.9032
(0043)	38.2566	2.3590
(220)	44.2617	2.0519
(400)	64.4468	1.4496

Para el cálculo de los tamaños de cristalito en ambos materiales se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

Para k = 0.9 (constante de Scherrer) y λ = 0.1545 nm. β representa la anchura a media altura (FWMH, Full Width at Maximum Height)

La **Tabla 6** muestra los tamaños de cristalito (D) obtenidos de los picos más intensos para el el MnO₂, el tamaño promedio de cristalito calculado fue de 8.724 nm.

Tabla 6. Cálculo de tamaño de cristalito para la birnesita

Plano	2θ	β	D (nm)
(001)	12.2417	1.0296	7.8703
(002)	24.8852	0.7467	10.9319
(100)	36.0624	1.1246	7.4552
(110)	64.2290	1.0632	1.4540

Para el manganeso obtenido empleando el método del poliol, el tamaño promedio de cristalito resultó ser de 10.492 nm, los tamaños de cristalito para todos los planos se encuentran en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Cálculo de tamaño de cristalito para el Mn₃O₄.

Plano	2θ	β	D (nm)
(112)	28.8154	0.5985	13.7506
(103)	32.4311	0.8143	10.1935
(211)	35.9109	0.8959	9.3539
(220)	44.2187	0.7317	11.7604
(224)	60.0345	1.2436	7.7401

El cálculo de los parámetros de red (a y c) del Mn₃O₄, al ser una estructura tetragonal, se realizó teniendo en cuenta solamente los planos *hk0* (para a) y *00l* (para c). Usando las distancias interplanares de la **Tabla 7** y las ecuaciones (9) y (10) se obtuvo un parámetro de red a = 5.802 y c = 9.436 Å, mientras que las reportadas en la literatura son de a = 5.769 y c = 9.460 Å (Antao et al., 2019).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (9)$$

$$\sin^2 = \left(\frac{\lambda^2}{4}\right) \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right) \quad (40)$$

Después de comparar los parámetros de red y las distancias interplanares de los materiales, los resultados apuntan a que el material sintetizado mediante el método de poliol corresponde a la espinela de Mn₃O₄, mientras que el material obtenido mediante microemulsión se puede atribuir a un óxido MnO₂ con estructura de birnesita con base en las distancias interplanares obtenidas.

6.1.2 XRD – Nanopartículas de paladio

Los patrones de difracción de las nanopartículas de paladio soportadas en las diferentes estructuras de manganeso se muestran en las **Figuras 18 y 19**. Los patrones de difracción del catalizador Pd/Mn₃O₄/C se encuentran en 39.725°, 46.148°, 84.543° y 86.029, que corresponde a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente, de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS #5-681; lo que indica la presencia de paladio metálico, con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (Holade, 2016).

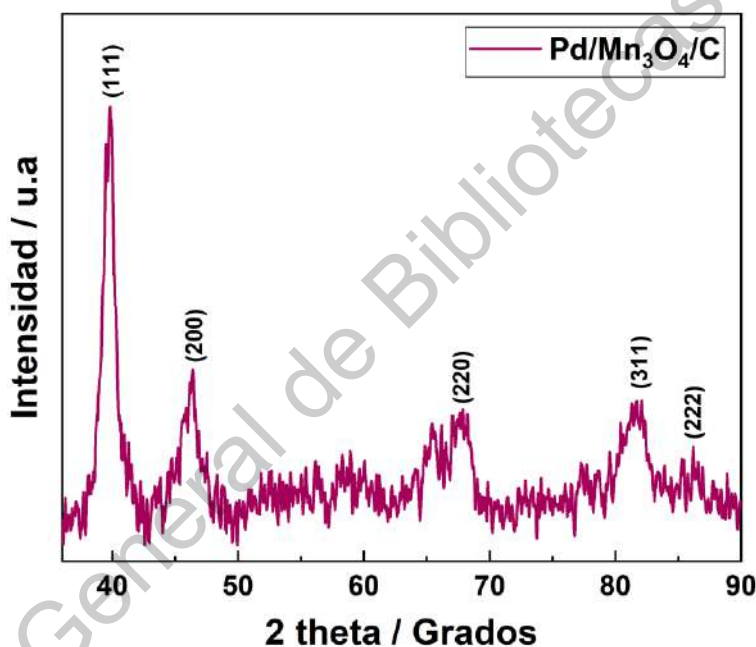


Figura 18. Difractograma de Rayos X para las nanopartículas de paladio soportadas en Mn₃O₄/C.

El catalizador Pd/MnO₂/C (**Figura 18**) presentó difracciones en los planos (111), (200), (220), (311), (222), atribuibles, al igual que el catalizador presentado previamente, a la presencia de paladio metálico; sin embargo, también se presentaron difracciones en los ángulos 46.10°, 67.46°, 84.70° y 86.02°, las cuales son atribuibles al soporte de birnesita.

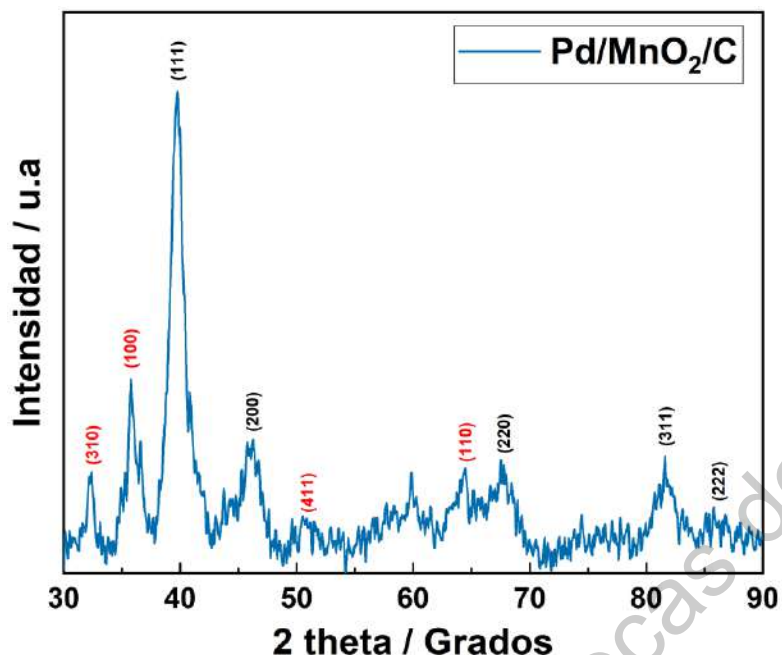


Figura 19. Difractograma de Rayos X para las nanopartículas de paladio soportadas en MnO_2/C .

Utilizando las mismas ecuaciones que para los soportes de manganeso, se calculó el tamaño de cristalito de los planos más significativos, el tamaño promedio de cristalito para las nanopartículas soportadas en Mn_3O_4 fue de 5.620 nm y de 5.747 nm para las soportadas en MnO_2 , los resultados se presentan en la **Tabla 8 y 9**.

Tabla 8. Cálculo del tamaño de cristalito para las nanopartículas soportadas en $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$.

Plano	2θ	β	D (nm)
(111)	39.7259	1.2678	6.0973
(200)	46.1488	2.2103	5.5719
(220)	67.4625	1.4983	7.7880
(311)	84.5435	2.4906	4.1036
(222)	86.0296	2.5909	4.5402

Tabla 9 Cálculo de tamaño de cristalito para las nanopartículas soportadas en MnO₂/C.

Plano	2θ	β	D (nm)
(111)	39.7666	1.3868	6.1129
(200)	46.1099	1.7954	4.4825
(220)	67.7071	1.33241	7.2046
(311)	81.7548	1.89	5.5731
(222)	86.08755	2.59091	5.0212

A diferencia del Mn₃O₄, la estructura cristalina del paladio es FCC (cúbica centrada en las caras, por sus siglas en inglés), por lo que el cálculo de su parámetro de red (a) se realizó mediante las siguientes ecuaciones:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (51)$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (62)$$

Tabla 10 Parámetro de red de las nanopartículas para el sistema Pd/Mn₃O₄/C.

Plano	2Sin θ (rad)	d _{hkl}	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	a (Å)
(111)	0.67954	2.75056	1.7320	3.94051
(200)	0.78385	1.97230	2.00	3.94461
(220)	1.11059	1.39204	2.8284	3.93729
(311)	1.34529	1.14919	3.3166	3.81144
(222)	1.36437	1.13311	3.4640	3.92524

Tabla 11 Parámetro de red de las nanopartículas para el sistema Pd/MnO₂/C.

Plano	2Sinθ (rad)	d _{hkl}	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	a(Å)
(111)	0.68021	2.2728	1.7320	3.93664
(200)	0.78322	1.9738	2.00	3.94776
(220)	1.11059	1.3920	2.8284	3.93729
(311)	1.30819	1.1817	3.3166	3.91952
(222)	1.36662	1.1312	3.4640	3.91876

Los valores del parámetro de red del paladio en ambos materiales fueron calculados a partir del valor promedio de las **Tablas 10 y 11**. Los valores resultaron en un parámetro de 3.911 Å para las el sistema Pd/Mn₃O₄/C y de 3.929 Å para el sistema Pd/MnO₂/C, siendo ligeramente mayores que el parámetro de red reportado en la bibliografía (3.859 Å) (Arblaster, 2012), lo que implica un incremento en el tamaño de la red cristalina del Pd en ambos catalizadores.

6.1.3 BET

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 se muestran en la **Figura 20**, donde se encontró que ambas muestran un comportamiento tipo III (de acuerdo con la clasificación de la IUPAC), con una combinación con una curva de histéresis tipo H3 (Bardestani et al., 2019). Esto sugiere que los materiales presentan naturaleza macroporosa. En cuanto a los valores de área superficial del soporte de MnO_2 , éste exhibe un área de $112.85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mientras que el Mn_3O_4 exhibe $45.124 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, lo que indica que el área superficial del MnO_2 es 2.5 veces mayor que la de la espinela. Los volúmenes de poro para la espinela resultaron de $0.16 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ y de $0.66 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ para el MnO_2 , con tamaños de poro de 14.29 y 23.412 nm, respectivamente. La birnesita (MnO_2) es un tipo de óxido de manganeso, comúnmente formado por capas octaédricas de MnO_6 , por lo que es posible que el incremento de área superficial se deba a su estructura laminar.

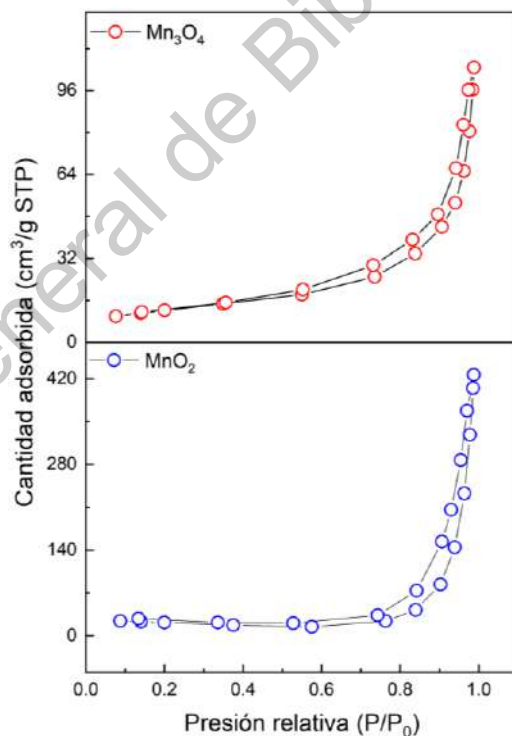


Figura 20. Isothermas de adsorción-desorción de N_2

6.1.2 Voltamperometría cíclica (CV)

La caracterización electroquímica se realizó en una celda convencional de tres electrodos, utilizando un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, Hg/HgO como referencia y un electrodo de grafito como contraelectrodo. Los perfiles de ambos electrocatalizadores fueron obtenidos mediante voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} en una ventana de potencial de 0.8 a -0.9 V vs ENH, utilizando una solución 0.3 M de KOH como electrolito. La **Figura 21** corresponde a los perfiles electroquímicos de ambos materiales previos a los procesos de oxidación de glicerol.

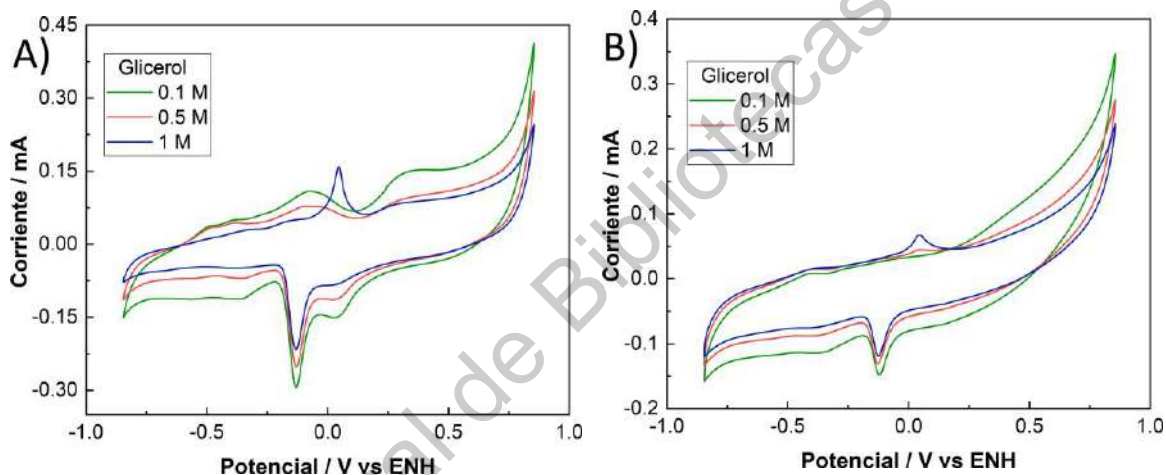


Figura 21. Perfiles electroquímicos en KOH 0.3 M. A) Soporte de MnO_2 . B) Soporte de Mn_3O_4 .

En ambos perfiles se muestra un pico catódico aproximadamente en -0.13 V, el cual se asocia con la reducción de óxidos de Pd y es un indicador de la presencia de Pd en el electrodo. Para el electrocatalizador Pd/ Mn_3O_4 /C las áreas de Pd bajo la curva obtenidas con el software EC-Lab fueron de 0.4972, 0.4361 y 0.2248 mC para concentraciones 0.1, 0.5 y 1 M de glicerol, respectivamente; mientras que para el sistema Pd/ MnO_2 /C los valores de paladio corresponden a 0.09058, 0.09359 y 0.08677 mC. Los resultados anteriores pueden relacionarse con los resultados del análisis BET, pues ya que el MnO_2 presentó una mayor área superficial, la deposición del paladio en el soporte fue más homogénea y de mayor dispersión,

teniendo así un área catalíticamente activa mucho mayor que la del soporte de Mn_3O_4 .

Para evaluar la oxidación del alcohol se prepararon tres soluciones a diferentes concentraciones de glicerol (0.1, 0.5 y 1 M), con una ventana de potencial de -0.4 a 0.55 V y una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . En la electro-oxidación de alcoholes (**Figura 22**) es común observar dos picos: el pico más intenso (p_1), formado durante el barrido anódico, se atribuye a la oxidación de glicerol en las nanopartículas de Pd, proceso que después se inhibe debido a la formación de PdO (Hiltrop, Cychy et al., 2018). Los picos pequeños (p_2) que aparecen aproximadamente en -0.03 V pueden atribuirse a la oxidación de grupos remanentes de OH^- adsorbidos en la superficie del catalizador o a diferentes productos derivados de la oxidación de glicerol (Simoes, 2016). El incremento de concentración de iones OH^- causa que muchos de estos iones recubran la superficie de Pd, lo que mejora la cinética de electro-oxidación del glicerol. Sin embargo, en medios más alcalinos, la adsorción de grupos OH^- previene la adsorción de glicerol en el soporte, por lo que el ratio de reacción de oxidación de glicerol disminuye al bloquearse los sitios activos (Habibi, 2012).

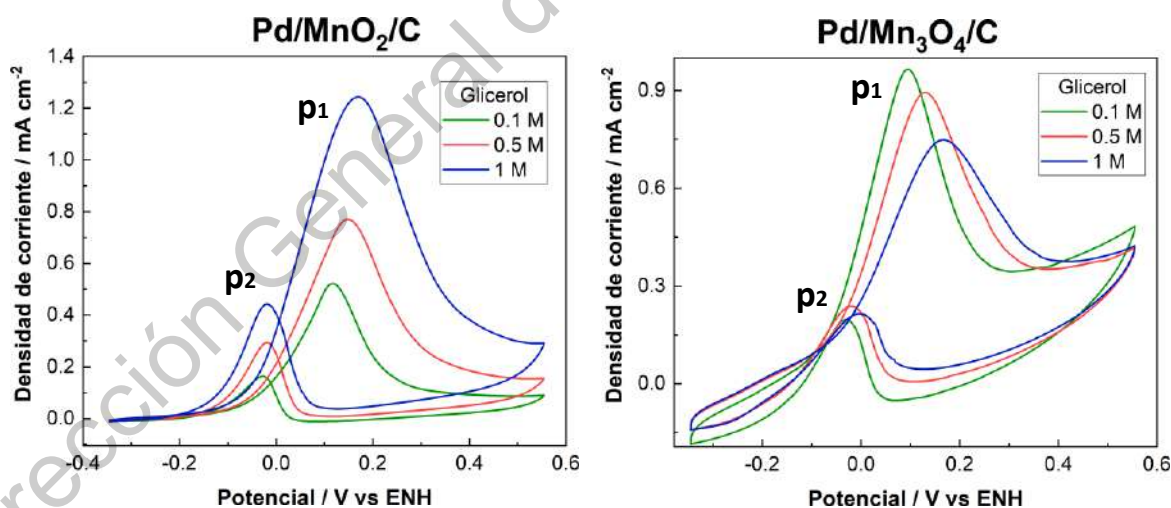


Figura 22. Voltamperometría cíclica de la electro-oxidación de glicerol a diferentes concentraciones (20 mV s^{-1}).

En la **Tabla 14** se encuentran las densidades de corriente (J_p) y potenciales de pico (E_p) para las diferentes CV. Se puede ver que el sistema Pd/Mn₃O₄/C tiene un mejor desempeño para la concentración 0.1 M, pues alcanza una densidad de corriente de casi el doble que la del catalizador Pd/MnO₂/C (0.965 y 0.521 mA cm⁻², respectivamente). Para la concentración 0.5 M, la densidad de corriente tiene valores cercanos entre ellos (0.893 y 0.770 mA cm⁻²); sin embargo, se puede decir que la actividad catalítica del catalizador soportado en MnO₂ a estas concentraciones es mayor debido a que los potenciales de inicio (E_{onset}) son menores en los procesos de oxidación, indicando que la reacción necesita una menor energía para iniciar la transferencia de electrones. Mientras tanto, en la concentración 1 M de glicerol, se puede ver una diferencia significativa en las densidades de corriente, pues en el soporte de MnO₂ se alcanza una densidad de corriente de 1.243 mA cm⁻², mientras que en el soporte de Mn₃O₄ se alcanzan apenas 0.748 mA cm⁻², lo que hace que el desempeño del soporte en MnO₂ a tal concentración sea 1.66 veces mayor.

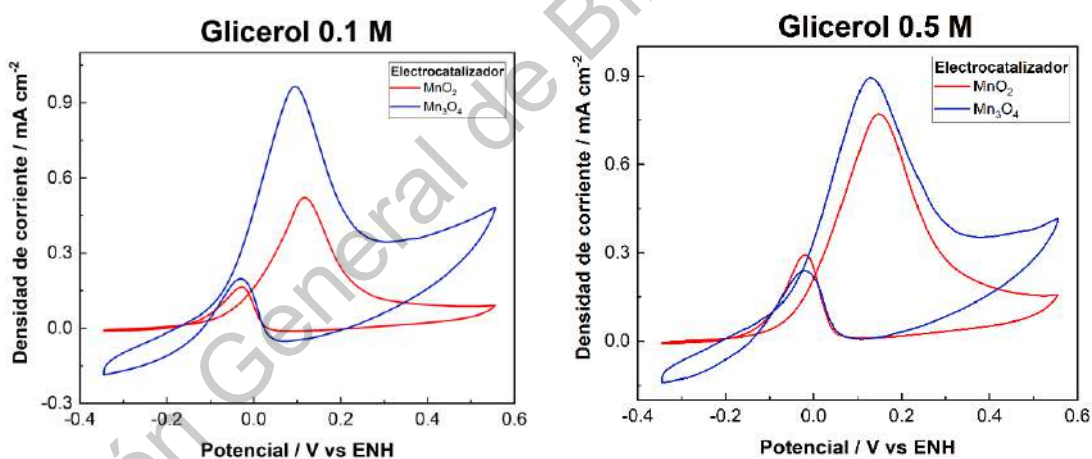


Figura 23. CV de la electro-oxidación de glicerol a 0.1 M y 0.5

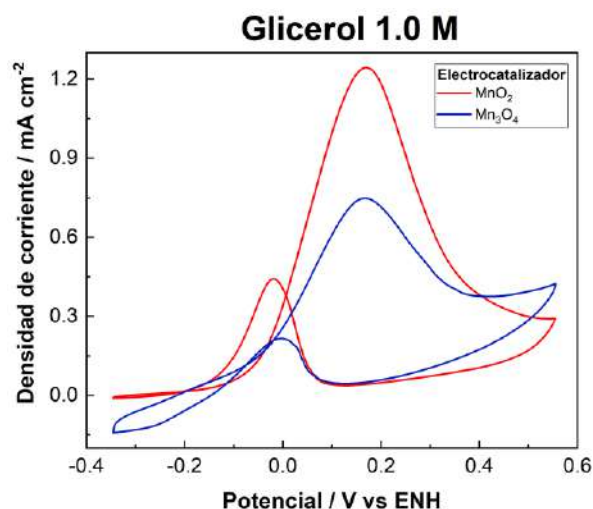


Figura 24. Desempeño de ambos electrocatalizadores a 0.1 M de glicerol.

Tabla 12. Potenciales de pico (E_p), densidades máximas de corriente (J_p) y potenciales de inicio (E_{onset}) de las CV.

Parámetros	Pd/MnO ₂ /C			Pd/Mn ₃ O ₄ /C		
	0.1 M	0.5 M	1 M	0.1 M	0.5 M	1 M
E_{p1} (V)	0.116	0.147	0.170	0.094	0.130	0.166
E_{p2} (V)	-0.027	-0.020	-0.018	-0.031	-0.020	-0.002
j_{p1} (mA cm ⁻²)	0.521	0.770	1.243	0.965	0.893	0.748
j_{p2} (mA cm ⁻²)	0.164	0.293	0.442	0.197	0.238	0.214
E_{onset} (V)	-0.164	-0.172	-0.175	-0.112	-0.107	-0.083

7 Conclusiones

El método de poliol fue efectivo para sintetizar la espinela tetragonal de Mn_3O_4 , por otro lado, mediante el método de microemulsión se obtuvo un óxido de manganeso MnO_2 con estructura tipo birnesita, la cual fue estudiada y corroborada por XRD. Mediante BET se obtuvieron áreas superficiales de $45.12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el Mn_3O_4 y $112.856 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el MnO_2 y, aunque no es la estructura deseada, se puede ver que sí se obtuvo un soporte de mayor área superficial (2.5 veces mayor), lo que comprueba que el método de microemulsión es adecuado para el diseño de soportes electrocatalíticos. Así mismo, el soporte de birnesita resulta apto para el soporte de nanopartículas de Pd, las cuales presentaron una estructura cristalina FCC con tamaños de cristalito similares y con parámetros de red ligeramente mayores respecto a la literatura.

En la evaluación electroquímica, el catalizador Pd/ Mn_3O_4 /C demostró tener un mejor desempeño para concentraciones 0.1 M de glicerol, alcanzando densidades de corriente más altas (0.965 mA cm^{-2}), para 0.5 M se alcanzaron densidades de corriente similares (0.893 y 0.770 mA cm^{-2}) mientras que para 1 M el catalizador soportado Pd/ MnO_2 /C tuvo un desempeño 1.66 veces mayor (1.24 mA cm^{-2}) que el de Mn_3O_4 . Tal desempeño puede atribuirse a una dispersión más homogénea de catalizador y a una mayor área electroquímicamente activa, esto como consecuencia del incremento del área superficial del soporte. Además, los potenciales de inicio hasta fueron hasta 70 mV menores en el catalizador Pd/ MnO_2 /C para concentraciones de 1 M de glicerol, demostrando así que el soporte MnO_2 con estructura de birnesita es un soporte de paladio competente para la oxidación de glicerol.

Como trabajo a futuro, se recomienda modificar los parámetros de concentración de surfactante en la microemulsión, así como también las temperaturas y tiempos de reacción durante la síntesis, ya que estos parámetros son clave para la formación de la espinela.

8 Referencias

- Quispe, C. A. G., Coronado, C. J. R., & Carvalho, J. A. (2013). Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 475–493.
- Maya-Cornejo, J., Guerra-Balcázar, M., Arjona, N., Álvarez-Contreras, L., Rodríguez Valadez, F. J., Gurrola, M. P., Ledesma-García, J., & Arriaga, L. G. (2016). Electrooxidation of crude glycerol as waste from biodiesel in a nanofluidic fuel cell using Cu@Pd/C and Cu@Pt/C. *Fuel*, 183, 195–205.
- Tan, H. W., Abdul Aziz, A. R., & Aroua, M. K. (2013). Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 118–127.
- Karim, N. A., & Kamarudin, S. K. (2021). Introduction to direct alcohol fuel cells (DAFCs). *Direct Liquid Fuel Cells*, 49–70.
- Zakaria, A. K., Mckay, M. J., Hasan, M., Mamlouk, M., Zakaria, K., Mckay, M., Thimmappa, R., Hasan, M., Mamlouk, M., & Scott, K. (n.d.). Accepted Manuscript.
- Pulido DF, Q., MV, T. K., JL, H., ñp GJM, S. (2017). A Practical Approach in Glycerol Oxidation for the Development of A Glycerol Fuel Cell. *Trends in Green Chemistry*, 03(01), 1–17.
- Lindorfer, J., Rosenfeld, D. C., & Böhm, H. (2020). Fuel cells: Energy conversion technology. In *Future Energy: Improved, Sustainable and Clean Options for Our Planet*. Elsevier Ltd.
- Logan, B. E. (2009). Fuel Cells Fuel cells. *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*, 1–32.
- Sundén, B. (2019). Fuel cell types - overview. *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*, 123–144.

- Velázquez Hernández, I. (2017). Estudio de los mecanismos de electro-oxidación de combustibles líquidos (glicerol y etanol) mediante espectroscopia Raman de superficie mejorada , SERS. 120.
- La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. (2007). Revista Perfiles Latinoamericanos, 14(29), 161–186.
- Cano, U. (1999). Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. Boletín IIE, 208–215.
- Lamy, C., Belgsir, E. M., & Léger, J. M. (2001). Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). Journal of Applied Electrochemistry, 31(7), 799–809.
- Xu, C., Tian, Z., Shen, P., & Jiang, S. P. (2008). Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media. Electrochimica Acta, 53(5), 2610–2618.
- Zhao, T. S., & Yang, W. W. (2009). Fuel Cells - Direct Alcohol Fuel Cells | Modeling. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 436–445.
- Bianchini, C., & Shen, P. K. (2009). Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells. Chemical Reviews, 109(9), 4183–4206.
- Alberto Coralli, Bernardo J.M. Sarruf, Paulo Emílio V. de Miranda, L. O. (2009). Fuel Cells Fuel cells. In Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies. Elsevier Inc.
- Kjeang, E., Djilali, N., & Sinton, D. (2009). Microfluidic fuel cells: A review. Journal of Power Sources, 186(2), 353–369.
- Mahapatra, M. K., & Singh, P. (2014). Fuel Cells: Energy Conversion Technology.
- Lim, B., Jiang, M., Tao, J., Camargo, P. H. C., Zhu, Y., & Xia, Y. (2009). Shape-controlled synthesis of Pd nanocrystals in aqueous solutions. Advanced Functional Materials, 19(2), 189–200.

- Pekkari, A., Say, Z., Susarrey-Arce, A., Langhammer, C., Härelind, H., Sebastian, V., & Moth-Poulsen, K. (2019). Continuous Microfluidic Synthesis of Pd Nanocubes and PdPt Core-Shell Nanoparticles and Their Catalysis of NO₂ Reduction. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(39), 36196–36204.
- López-Coronel, A., Ortiz-Ortega, E., Torres-Pacheco, L. J., Guerra-Balcázar, M., Arriaga, L. G., Álvarez-Contreras, L., & Arjona, N. (2019). High performance of Pd and PdAg with well-defined facets in direct ethylene glycol microfluidic fuel cells. *Electrochimica Acta*, 320.
- Xiong, Y., & Xia, Y. (2007). Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of palladium. *Advanced Materials*, 19(20), 3385–3391.
- Arjona, N., Guerra-Balcázar, M., Ortiz-Frade, L., Osorio-Monreal, G., Álvarez-Contreras, L., Ledesma-García, J., & Arriaga, L. G. (2013). Electrocatalytic activity of well-defined and homogeneous cubic-shaped Pd nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(48), 15524–15529.
- Misono, M. (2013). Chemistry and catalysis of mixed oxides. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 176).
- Ni, C., Pt, P., Za, C., & Ci, B. (1997). Nickel, Palladium and Platinum. *Chemistry of the Elements*, 9, 1144–1172.
- Umemura, T., Sato, K., Kusaka, Y., & Satoh, H. (2015). Palladium. *Handbook on the Toxicology of Metals: Fourth Edition*, 1, 1113–1123.
- Henry, C. R. (2005). Morphology of supported nanoparticles. *Progress in Surface Science*, 80(3–4), 92–116.
- Rojas, S., García-García, F. J., Järas, S., Martínez-Huerta, M. V., Fierro, J. L. G., & Boutonnet, M. (2005). Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion: Electrocatalysts for fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*, 285(1–2), 24–35.

- Hoshi, N., Nakamura, M., & Hitotsuyanagi, A. (2013). Active sites for the oxygen reduction reaction on the high index planes of Pt. *Electrochimica Acta*, 112, 899–904.
- Arreola-Sánchez, R., Fierro-Mosco, S. I., & García-Macedo, J. A. (2017). Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio, depositadas sobre un soporte modificado de TiO₂ y su estudio en la reacción de oxidación de CO a CO₂. *Revista Mexicana de Física*, 63(1), 65–70.
- Martínez Esteban, V. A. (2016). Diseño de catalizadores basados en nanopartículas de Paladio para reacciones de interés sintético. *Universidad de Zaragoza*, 391.
- Wei, W., & Chen, W. (2012). “Naked” Pd nanoparticles supported on carbon nanodots as efficient anode catalysts for methanol oxidation in alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*, 204, 85–88.
- Cookson, J. (2012). The preparation of palladium nanoparticles. *Platinum Metals Review*, 56(2), 83–98.
- Saldan, I., Semenyuk, Y., Marchuk, I., & Reshetnyak, O. (2015). Chemical synthesis and application of palladium nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 50(6), 2337–2354.
- Luo, M., Sun, Y., Qin, Y., Li, Y., Li, C., Yang, Y., Xu, N., Wang, L., & Guo, S. (2018). Palladium-based nanoelectrocatalysts for renewable energy generation and conversion. *Materials Today Nano*, 1, 29–40.
- Zhang, H. X., Wang, H., Re, Y. S., & Cai, W. Bin. (2012). Palladium nanocrystals bound by (110) or (100) facets: From one pot synthesis to electrochemistry. *Chemical Communications*, 48(67), 8362–8364.
- Zarur, A. J., & Ying, J. V. (2000). Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion. *Nature*, 403(6765), 65–67.
- Kerkeni, L., Ruano, P., Delgado, L. L., Picco, S., Villegas, L., Tonelli, F., Merlo, M., Rigau, J., Diaz, D., & Masuelli, M. (2016). We are IntechOpen , the

world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists.

- Malik, M. A., Wani, M. Y., & Hashim, M. A. (2012). Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials. 1st Nano Update. Arabian Journal of Chemistry.
- Friberg, S. E., & Sun, W. M. (1990). A non-aqueous microemulsion system of ethylene glycol, sodium dodecyl sulfate, toluene, and decanol. *Colloid & Polymer Science*, 268(8), 755–759.
- Eriksson, S., Nylén, U., Rojas, S., & Boutonnet, M. (2004). Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 265(2), 207–219.
- Sanchez-Dominguez, M., Liotta, L. F., Di Carlo, G., Pantaleo, G., Venezia, A. M., Solans, C., & Boutonnet, M. (2010). Synthesis of CeO₂, ZrO₂, Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, and TiO₂ nanoparticles by a novel oil-in-water microemulsion reaction method and their use as catalyst support for CO oxidation. *Catalysis Today*, 158(1–2), 35–43.
- Solanki, J. N., & Murthy, Z. V. P. (2011). Controlled size silver nanoparticles synthesis with water-in-oil microemulsion method: A topical review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(22), 12311–12323.
- Lu, T., Wang, J., Yin, J., Wang, A., Wang, X., & Zhang, T. (2013). Surfactant effects on the microstructures of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by microemulsion method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 436, 675–683.
- Sidim, T., & Iscan, M. (2008). Temperature effect on the phase behavior of the systems water/ tritonx-100,114,405/n-butanol/n-hexane. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29(8), 1162–1165.
- Vaidya, S., & Ganguli, A. K. (2019). Microemulsion methods for synthesis of nanostructured materials. In *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology* (Vols. 1–5). Elsevier Ltd.

- Zanella, R. (2014). Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencia y Nanotecnología*, 5(1).
- Zhang, H., Jin, M., Xiong, Y., Lim, B., & Xia, Y. (2013). Shape-controlled synthesis of Pd nanocrystals and their catalytic applications. *Accounts of Chemical Research*, 46(8), 1783–1794.
- Antolini, E. (2009). Palladium in fuel cell catalysis. *Energy and Environmental Science*, 2(9), 915–931.
- Velázquez-Hernández, I., Zamudio, E., Rodríguez-Valadez, F. J., García-Gómez, N. A., Álvarez-Contreras, L., Guerra-Balcázar, M., & Arjona, N. (2020). Electrochemical valorization of crude glycerol in alkaline medium for energy conversion using Pd, Au and PdAu nanomaterials. *Fuel*, 262(August), 116556.
- Siwal, S. S., Thakur, S., Zhang, Q. B., & Thakur, V. K. (2019). Electrocatalysts for electrooxidation of direct alcohol fuel cell: chemistry and applications. *Materials Today Chemistry*, 14, 100182.
- Simoes, M., Baranton, S., & Coutanceau, C. (2012). Electrochemical valorisation of glycerol. *ChemSusChem*, 5(11), 2106–2124.
- Habibi, E., & Razmi, H. (2012). Glycerol electrooxidation on Pd, Pt and Au nanoparticles supported on carbon ceramic electrode in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(22), 16800–16809.
- Ganguli, A. K., Ganguly, A., & Vaidya, S. (2010). Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials. *Chemical Society Reviews*, 39(2), 474–485.
- Wang, Y., Hao, J., Li, W., Zuo, X., Xiang, B., Qiang, Y., Zou, X., Tan, B., Hu, Q., & Chen, F. (2020). Mn₃O₄/Co(OH)₂ cactus-type nanoarrays for high-energy-density asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 55(2), 724–737.

- Duan, J., Zheng, Y., Chen, S., Tang, Y., Jaroniec, M., & Qiao, S. (2013). Mesoporous hybrid material composed of Mn₃O₄ nanoparticles on nitrogen-doped graphene for highly efficient oxygen reduction reaction. *Chemical Communications*, 49(70), 7705–7707.
- Chen, A., & Ostrom, C. (2015). Palladium-Based Nanomaterials: Synthesis and Electrochemical Applications. *Chemical Reviews*, 115(21), 11999–12044.
- Simões, M., Baranton, S., & Coutanceau, C. (2010). Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. *Applied Catalysis B: Environmental*, 93(3–4), 354–362.
- Ray, C., Dutta, S., Negishi, Y., & Pal, T. (2016). A new stable Pd-Mn₃O₄ nanocomposite as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Chemical Communications*, 52(36), 6095–6098.
- Shen, P. K., & Xu, C. (2006). Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*, 8(1), 184–188.
- Jordão, B., Sarruf, M., Hong, J., Steinberger-wilckens, R., Emílio, P., & Miranda, V. De. (2016). *Journal of Nanomaterials*, 46(d), 300.
- Li, Z. Y., Liu, Z. L., Liang, J. C., Xu, C. W., & Lu, X. (2014). Facile synthesis of Pd-Mn₃O₄/C as high-efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(43), 18236–18240.
- Zhang, Z., Xin, L., Qi, J., Chadderdon, D. J., & Li, W. (2013). Supported Pt, Pd and Au nanoparticle anode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells with glycerol and crude glycerol fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, 136–137, 29–39.
- Tahir, M., Pan, L., Idrees, F., Zhang, X., Wang, L., Zou, J. J., & Wang, Z. L. (2017). Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. *Nano Energy*, 37(May), 136–157.

- Zhang, J. (2008). PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications. In PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications.
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206.
- Ilieva, M., & Tsakova, V. (2015). Temperature-treated polyaniline layers as support for Pd catalysts: electrooxidation of glycerol in alkaline medium. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19(9), 2811–2818.
- V, E. S. P. B., States, E. O., Complexes, O., Crystals, D., Ccomplexes, P. O., Complexes, G., Camplexes, P., Oxides, T., State, M. O., & Ctmpleaum, N. (1986). *Coordination Chemistry Reviews*, 72 (1986) 197-294.
- Baykal, A., Bitrak, N., Ünal, B., Kavas, H., Durmus, Z., Özden, Ş., & Toprak, M. S. (2010). Polyol synthesis of (polyvinylpyrrolidone) PVP-Mn₃O₄ nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, 502(1), 199–205.
- Tian, Z. Y., Mountapmbeme Kouotou, P., Bahlawane, N., & Tchoua Ngamou, P. H. (2013). Synthesis of the catalytically active Mn₃O₄ spinel and its thermal properties.
- Ortiz-ortega, E., Lucia, D., Bejar, J., Trejo, G., Guerra-balca, M., Espinosa-magan, F., Lorena, A., Arriaga, L. G., & Arjona, N. (2020). A Flow-Through Membraneless Microfluidic Zinc – Air Cell.
- Xiong, S., Peng, Y., Wang, D., Huang, N., Zhang, Q., Yang, S., Chen, J., & Li, J. (2020). The role of the Cu dopant on a Mn₃O₄ spinel SCR catalyst: Improvement of low-temperature activity and sulfur resistance. *Chemical Engineering Journal*, 387, 124090.
- Zhao, Y., Nie, S., Wang, H., Tian, J., Ning, Z., & Li, X. (2012). Direct synthesis of palladium nanoparticles on Mn₃O₄ modified multi-walled carbon nanotubes: A highly active catalyst for methanol electro-oxidation in alkaline media. *Journal of Power Sources*, 218, 320–330.

- Wang, Y. G., Cheng, L., Li, F., Xiong, H. M., & Xia, Y. Y. (2007). High electrocatalytic performance of Mn₃O₄/mesoporous carbon composite for oxygen reduction in alkaline solutions. *Chemistry of Materials*, 19(8), 2095–2101.
- Tian, H., He, J., & Liu, L. (2011). A novel method for the synthesis of manganese oxide nanostructures in a microemulsion. *Advanced Materials Research*, 181–182, 485–488.
- Cui, R., Gu, N., Shi, J., Han, Z., Guo, P., Xu, J., & Zhang, G. (2014). Fabrication of Pd/Mn₃O₄/plait-like carbon nanocoils catalyst: A highly active catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 147, 778–784.
- Huang, Y., Huang, H., Gao, Q., Gan, C., Liu, Y., & Fang, Y. (2014). Electroless synthesis of two-dimensional sandwich-like Pt/Mn₃O₄/reduced-graphene-oxide nanocomposites with enhanced electrochemical performance for methanol oxidation. *Electrochimica*
- Themsirimongko, S., Promsawan, N., & Saipanya, S. (2016). Noble metal and Mn₃O₄ supported carbon nanotubes: Enhanced catalysts for ethanol electrooxidation. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(2), 967–982.
- Moon, J., Awano, M., Takagi, H., & Fujishiro, Y. (1999). Synthesis of nanocrystalline manganese oxide powders: Influence of hydrogen peroxide on particle characteristics. *Journal of Materials Research*, 14(12), 4594–4601.
- Durmus, Z., Kavas, H., Baykal, A., & Toprak, M. S. (2009). A green chemical route for the synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles. *Central European Journal of Chemistry*, 7(3),
- Arjona, N., Rivas, S., Álvarez-Contreras, L., Guerra-Balcázar, M., Ledesma-García, J., Kjeang, E., & Arriaga, L. G. (2017). Glycerol electro-oxidation in alkaline media using Pt and Pd catalysts electrodeposited on three-

dimensional porous carbon electrodes. *New Journal of Chemistry*, 41(4), 1854–1863.

- Hiltrop, D., Cychy, S., Elumeeva, K., Schuhmann, W., & Muhler, M. (2018). Spectroelectrochemical studies on the effect of cations in the alkaline glycerol oxidation reaction over carbon nanotube-supported Pd nanoparticles. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 14, 1428–1435.
- Mishra, A., Panola, R., & Rana, A. C. (2014). Microemulsions: As drug delivery system. *Journal of Scientific and Innovative Research*, 3(4), 467–474.
- Alaba, P. A., Lee, C. S., Abnisa, F., Aroua, M. K., Cognet, P., Pérès, Y., & Wan Daud, W. M. A. (2020). A review of recent progress on electrocatalysts toward efficient glycerol electrooxidation. In *Reviews in Chemical Engineering*.
- Spivey, J. J., Rouge, B., Jong, K. P. De, & Dumesic, J. a. (n.d.). *RSC Catalysis Series Series Editor : Advisory Board : In Society*.
- Yokoyama, T., Masuda, H., Suzuki, M., Ehara, K., Nogi, K., Fuji, M., Fukui, T., Suzuki, H., Tatami, J., Hayashi, K., & Toda, K. (2018). Basic Properties and Measuring Methods of Nanoparticles. In *Nanoparticle Technology Handbook*.
- Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S. M., Sajjadi, M., & Issaabadi, Z. (2019). An Introduction to Nanotechnology. In *Interface Science and Technology* (1st ed., Vol. 28). Elsevier Ltd.
- Al-Awadi, N. A. (2019). Synthesis and Applications. In *Gas-Phase Pyrolytic Reactions*.