

2020

Síntesis y caracterización de nanoestructuras de paladio
mediante la técnica de aerogeles para su aplicación en electroquímica

I.Q. Alejandra Martínez Lázaro



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE QUERETARO
Facultad de Ingeniería

“Síntesis y caracterización de nanoestructuras de paladio
mediante la técnica de aerogeles para su aplicación en
electroquímica”

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestra en Ciencias con terminación en Nanotecnología

Presenta:

I.Q. Alejandra Martínez Lázaro

Director:

Dra. Janet Ledesma García

Co-Director:

Dr. Luis Adrian Ramírez Montoya

Querétaro, Qro. A 10 de octubre del 2020



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE QUERETARO

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ciencias con terminación en Nanotecnología

“Síntesis y caracterización de nanoestructuras de paladio mediante la técnica de aerogeles para su aplicación en electroquímica”

TESIS

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

Maestra en Ciencias con terminación en Nanotecnología

Presenta:

I.Q. Alejandra Martínez Lázaro

Director:

Dra. Janet Ledesma García

Co-Director:

Dr. Luis Adrián Ramírez Montoya

Dra. Janet Ledesma García

Presidente

Dr. Luis Adrian Ramírez Montoya

Secretario

Dra. Minerva Guerra Balcázar

Vocal

Dr. Aaron Rodríguez López

Suplente

Dr. Carlos Guzmán Martínez

Suplente

Centro Universitario Querétaro, Qro.

Fecha de aprobación

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOESTRUCTURAS DE Pd MEDIANTE LA
TÉCNICA DE AEROGEL PARA SU APLICACIÓN
EN ELECTROQUÍMICA**



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA

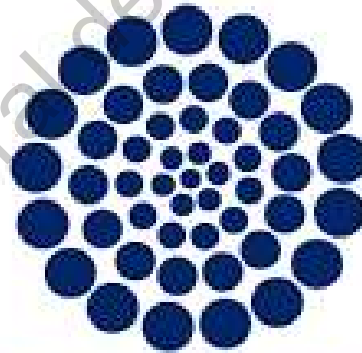


**FACULTAD DE
INGENIERÍA**

En especial agradecimiento al Laboratorio Nacional de Micro y Nanofluídica y al Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, (INCAR-CSIC), S.C.



Laboratorio
Nacional de
Micro y Nano
Fluídica



CONACYT

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

RESUMEN

El presente trabajo muestra la síntesis de aerogeles nanoestructurados de Paladio que fueron obtenidos vía solgel en dos equipos diferentes: Estufa convencional (EC) donde se lleva a cabo un calentamiento por convección y Microondas (MW) que efectúa calentamiento por radiación, de esta forma se evalúa el efecto del tipo de calentamiento sobre la formación de nanopartículas, además se muestra también la implementación de un proceso de liofilización como método de secado del gel húmedo para la formación del aerogel. Adicionalmente se muestra la implementación de un proceso de Liofilización como método de secado del gel húmedo para la formación del aerogel. Notablemente el efecto de la radiación por microondas sobre la síntesis favorece los materiales catalíticamente. Los aerogeles sintetizados fueron evaluados mediante diversas técnicas electroquímicas para determinar sus propiedades catalíticas. Los materiales obtenidos se componen de nanopartículas metálicas con tamaños entre los 5 y 30 nanómetros que se auto ensamblan en sistemas reticulares que actúan como bloques para la construcción de estructuras tridimensionales que dan la apariencia de tejidos espumosos. Estos aerogeles poseen áreas superficiales de entre 39-67 m² g⁻¹, donde los valores mayores pertenecen a los materiales cuya síntesis se realizó con un calentamiento vía MW. Este cambio en el área superficial se atribuye al efecto calentamiento por radiación produce un tamaño de partícula más pequeño (5-10 nm) y una distribución homogénea del tamaño de poro en comparación con los materiales sintetizados bajo calentamiento por convección. Los materiales sintetizados por radiación de microondas poseen mayor cantidad de especie de Pd⁰ metálico de acuerdo con el análisis XPS.

Las reacciones seleccionadas para evaluar las propiedades electrocatalíticas de los diferentes materiales sintetizados fueron la oxidación de ácido fórmico (FAO), evolución de oxígeno (OER) y la reducción de oxígeno (ORR). Todas las reacciones fueron evaluadas en media celda con un sistema de tres electrodos: carbón vitreo (GC) como electrodo de trabajo, alambre de platino como contra electrodo, y un electrodo de referencia de Hg/Hg₂SO₄. Las reacciones fueron evaluadas usando H₂SO₄ 0.5 M como electrolito soporte en presencia y ausencia de los distintos combustibles seleccionados. Los aerogeles elaborados fueron comparados con un blanco de Pd-EC el cual fue sintetizado y secado en una estufa convencional y con Pd/C comercial (20%). El efecto del calentamiento por radiación se evidencia en un mejor desempeño electroquímico de los aerogeles para las reacciones mencionadas.

Los resultados obtenidos mediante de la caracterización fisicoquímica de los materiales abren una amplia discusión sobre el uso del MW como medio de calentamiento para la generación de aerogeles metálicos nanoestructurados y para el enriquecimiento de especies metálicas en estos materiales y su aplicación para su uso como electrocatalizadores. Además, la aplicación del calentamiento por radiación via MW durante el proceso de síntesis y gelado en combinación con un proceso de secado por liofilización, incrementan sus propiedades catalíticas y abre la posibilidad de elaborarlos a una escala mayor.

ABSTRACT

The present work shows the synthesis of palladium nanostructured aerogels that were obtained via solgel in two different equipment: Conventional oven (EC) where convection heating is carried out and Microwave (MW) that performs radiation heating, in this way evaluates the effect of the type of heating on the formation of nanoparticles, also shows the implementation of a lyophilization process as a method of drying the wet gel for the formation of the aerogel. Additionally, the implementation of a lyophilization process is shown as a method of drying the wet gel for the formation of the aerogel. Notably, the effect of microwave radiation on synthesis favors materials catalytically. The synthesized aerogels were evaluated by various electrochemical techniques to determine their catalytic properties. The materials obtained are composed of metallic nanoparticles with sizes between 5 and 30 nm that self-assemble into reticular systems that act as building blocks for the construction of three-dimensional structures that give the appearance of foamy fabrics. These aerogels have surface areas between 39-67 m² g⁻¹, where the highest values belong to the materials whose synthesis was carried out with heating via MW. This change in surface area is attributed to the radiation heating effect producing a smaller particle size (5-10 nm) and a homogeneous pore size distribution compared to materials synthesized under convection heating. Materials synthesized by microwave radiation have a higher amount of metallic Pd⁰ species according to XPS analysis.

The reactions selected to evaluate the electrocatalytic properties of the different synthesized materials were formic acid oxidation (FAO), oxygen evolution (OER) and oxygen reduction (ORR). All reactions were evaluated in a half cell with a three electrode system: vitreous carbon (GC) as working electrode, platinum wire as counter electrode, and a Hg / Hg₂SO₄ reference electrode. The reactions were evaluated using H₂SO₄ 0.5 M as support electrolyte in the presence and absence of the different selected fuels. The aerogels made were compared with a Pd-EC blank which was synthesized and dried in a conventional oven and with commercial Pd / C (20%). The effect of radiation heating is evidenced in a better electrochemical performance of the aerogels for the mentioned reactions.

The results obtained through the physicochemical characterization of the materials open a broad discussion on the use of MW as a heating medium for the generation of nanostructured metallic aerogels and for the enrichment of metallic species in these materials and their application for their use as electrocatalysts. Furthermore, the application of heating by radiation via MW during the synthesis and gelling process in combination with a freeze-drying process, increases their catalytic properties and opens the possibility of making them on a larger scale.

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1 Esquema de las etapas del proceso Sol-Gel. 1. Hidrólisis del precursor inorgánico; 2. Proceso de condensación, formación y estabilización del sol; 3. Crecimiento del cluster que al unirse a otros forman el Gel; 4. Reacciones químicas que endurecen y contraen la estructura polimérica; 5-6. Secado y Evaporación del gel, evaporación del líquido en el interior del gel y difusión del vapor hacia el exterior; 7. Obtención de geles secos llamados aerogeles o xerogeles; 8. Sinterizado viscoso; 9. Formación de un material cerámico; 10. Formación de una película densa; 11. Obtención de diversos materiales mediante el control en su composición y estructura.(Gomero and Lucioni 2017).....	13
Fig. 1.2 Comparación entre dos placas de aerogel SiO ₂ (Adachi 2020)	17
Fig. 1.3 Ruta de síntesis para obtención de aerogeles de grafeno (Ji. Et. al 2020)....	18
Fig. 1.4 Imágenes SEM aerogel de Grafeno con nanopartículas de Pt (Lim et al. 2015)	19
Fig. 1.5 Imágenes SEM aerogel Pt-Cu (Henning et. al.2017).....	19
Fig. 1.6 Imagen SEM de nanopartículas 3D de Au-Pd (Tripathi et al. 2020).....	20
Fig. 2.1 Esquemización del proceso de formación de las partículas mediante la ruta de síntesis	26
Fig. 2.2 Muestras de Aerogeles durante la Síntesis Solgel	28
Fig. 2.3 Voltamperometría cíclica de un aerogel de Pd	34
Fig. 2.4 Esquema de una Voltamperometría Lineal... ¡Error! Marcador no definido.	
Fig. 3.1 Isotermas de adsorción de nitrógeno de los aerogeles de Pd.....	39
Fig. 3.2 Distribución de tamaño de poro de los aerogeles de Pd	39
Fig. 3.3 Difracción de rayos X de los aerogeles de Pd	40
Fig. 3.4 Imagen SEM del aerogel Pd-L1.....	42
Fig. 3.5 Imágenes SEM del Aerogel Pd-L1	43
Fig. 3.6 Imagen SEM del Aerogel Pd-L2	44
Fig. 3.7 Imágenes SEM del Aerogel Pd-L2.....	45
Fig. 3.8 Imagen SEM del aerogel Pd-L3.....	46
Fig. 3.9 Imágenes SEM del aerogel Pd-L3	47
Fig. 3.10 Imágenes SEM Pd-L4.....	48
Fig. 3.11 Imagen SEM del aerogel Pd-L4.....	49
Fig. 3.12 Micrografías TEM de los aerogeles elaborados. a) Pd-L1, b) Pd-L2, c) Pd-L3, d) Pd-L4. F) Patrones cristalográficos observados en la muestra Pd-L4.....	50
Fig. 3.13 Etapas del proceso de síntesis de los aerogeles	51
Fig. 3.14 Esquema de transferencia de calor por los dos tipos de calentamiento empleados.....	52

INDICE DE FIGURAS

Fig. 3.15 Esquema tamaños de partículas de los aerogeles de paladio	53
Fig. 3.16 Análisis XPS de las Muestras de aerogeles	53
Fig. 4.1 Voltamperometría Cíclica de los Aerogeles de Pd	56
Fig. 4.2 Comparación de CV entre la muestra Pd-L4, Pd-EC y Pd/C	57
Fig. 4.3 Comparación de la oxidación de ácido fórmico 0.1 M empleando los aerogeles de Pd como catalizadores	59
Fig. 4.4 Comparación de la oxidación de ácido fórmico 0.5 M empleando los aerogeles de Pd como catalizadores	60
Fig. 4.5 Comparación de la oxidación de ácido fórmico 1 M empleando los aerogeles de Pd como catalizadores	60
Fig. 4.6 Comparación de la FAO en Pd-L4, Pd-EC y Pd/C	62
Fig. 4.7 Curvas de polarización para la reacción de reducción de oxígeno	65
Fig. 4.8 Curvas de polarización para la reacción de reducción de oxígeno	66
Fig. 4.9 Comparación del comportamiento cinético de reacción i_k vs potencial para la ORR sobre los aerogeles de Pd	71
Fig. 4.10 Evaluación de la OER sobre los aerogeles de Pd	72

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Condiciones de reacción para los diferentes aerogeles	27
Tabla 3.1 Áreas superficiales de los aerogeles de Pd	38
Tabla 3.2 Tamaños de cristalito de los aerogeles de Pd.....	41
Tabla 3.3 Análisis XPS aplicado a las muestras	54
Tabla 4.1 Comparación de resultados de áreas superficiales BET contra ECSA.....	58
Tabla 4.2 Análisis de corrientes límite	68
Tabla 4.3 Parámetros cinéticos obtenidos para la ORR usando aerogeles de Pd.	70
Tabla 4.4 Parámetros cinéticos de los aerogeles de paladio para la EOR	73

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

CONTENIDO GENERAL

<u>RESUMEN I</u>	
<u>ABSTRACT III</u>	
<u>INDICE DE FIGURAS.....</u>	<u>V</u>
<u>INDICE DE TABLAS.....</u>	<u>VII</u>
<u>CONTENIDO GENERAL.....</u>	<u>VIII</u>
<u>1. INTRODUCCION Y FUNDAMENTOS TEORICOS.....</u>	<u>11</u>
1.1. AEROGELAS NANOESTRUCTURADOS DE METALES PRECIOSOS	12
1.1.1. Descripción	12
1.1.2. Síntesis Sol-Gel.....	13
1.1.2.1. Adición de reactivos	14
1.1.2.2. Gelación	14
1.1.2.3. Secado	15
1.2. AEROGELAS NANOESTRUCTURADOS COMO ELECTROCALIZADORES 15	
1.2.1. Estado del arte	15
<u>JUSTIFICACIÓN.....</u>	<u>21</u>
<u>DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....</u>	<u>22</u>
<u>HIPÓTESIS 23</u>	
<u>OBJETIVOS 24</u>	
<u>2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</u>	<u>25</u>
2.1. SÍNTESIS DE AEROGELAS DE PALADIO	26
2.1.1. Incorporación de reactivos	27
2.1.2. Síntesis solgel en EC y MW.....	28
2.1.3. Secado por Liofilización.....	28
2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.....	29
2.2.1. Fisisorción de nitrógeno	29
2.2.2. Difracción de Rayos X	29
2.2.3. Micrografía Electrónica de Barrido SEM	30
2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	31
2.2.5. Espectrometría Fotoelectrónica (XPS)	31
2.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	31

2.3.1. Experimentos en media celda electroquímica.....	31
2.3.1.1. Evaluación de la reacción de oxidación de ácido fórmico	32
2.3.1.2. Evaluación de las reacciones de reducción y evolución de oxígeno.	32
2.3.2. Técnicas electroquímicas utilizadas para la evaluación de la actividad catalítica .33	
2.3.2.1. Activación de la Superficie del Electrodo (GC).....	33
2.3.2.2. Voltamperometría Cíclica.....	33
2.3.2.3. Superficie electroquímicamente activa (ECSA)	35
2.3.2.4. Voltamperometría Lineal.....	35
<u>3. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LOS AEROGEL DE PALADIO.....</u>	36
3.1. INTRODUCCIÓN	37
3.2. EFECTOS DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS EN LOS AEROGEL DE PALADIO.....	37
3.2.1. Isotermas de adsorción	37
3.2.2. Difracción de Rayos X	40
3.2.3. Morfología de los Aerogel	42
3.2.3.1. Análisis por microscopia SEM.....	42
3.2.3.2. Análisis por microscopia electrónica de transmisión de electrones TEM	50
3.2.3.3. Efecto del calentamiento sobre el tamaño de partícula	51
3.2.4. Análisis de la Composición química de los aerogel	53
<u>4. PROPIEDADES ELECTROQUIMICAS DE LOS AEROGEL.....</u>	55
4.1. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS AEROGEL DE Pd ..56	
4.2. ACTIVIDAD ELECTROQUIMICA PARA OXIDACION DE ACIDO FORMICO	58
4.3. Actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno.....	62
4.3.1. Evaluación de la reacción de reducción de oxígeno	63
4.3.2. Análisis de la actividad cinética de los aerogel	67
4.3.2.1. Pendiente de Tafel	69
4.4. Evaluación de la reacción de evolución de oxígeno	71
4.4.1. Análisis de la actividad cinética para la OER	73
<u>CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS</u>	74
<u>ANEXO I</u>	76
<u>CONCEPTOS ELECTROQUIMICOS</u>	76
Celdas electroquímicas.....	77
Electrodos	78

Electrodos de referencia	79
Electrocatalizadores	80
Electrólito.....	80
Celdas de Combustible.....	81
Reacción de oxido-reducción	82
Oxidación de ácido Fórmico	83
Reacción de Evolución de Oxígeno.....	84
Reacción de Reducción de Oxígeno.....	84
<u>PRODUCTOS CIENTIFICOS OBTENIDOS EN EL POSGRADO</u>	<u>87</u>
<u>REFERENCIAS</u>	<u>88</u>

Dirección General de Bibliotecas de la UNQ

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCION Y FUNDAMENTOS TEORICOS

En este capítulo se describen los fundamentos de este trabajo, y las propiedades más importantes de los aerogeles. Se revisan las aplicaciones que han recibido mayor atención en la literatura y el actual estado del arte de los aerogeles nanoestructurados.

1.1. AEROGELAS NANOESTRUCTURADOS DE METALES PRECIOSOS

1.1.1. Descripción

Un aerogel es un material sólido el cual se define así por ser coloidal similar al gel, en el cual el componente líquido es sustituido por un gas, obteniendo como resultado un sólido de muy baja densidad el cual contiene canales los cuales cuentan con una gran cantidad de canales que se llaman poros de ahí la definición de material poroso (Union, Pure, and Chemistry 1994), el impacto tecnológico de los aerogel radica en su área superficial considerablemente grande atribuida a la dimensión de poro de las partículas y que es la distancia entre las paredes de un poro en forma de rendija, o bien el diámetro de un poro cilíndrico a través de la estructura del material. La clasificación adoptada por la IUPAC atiende a las dimensiones de los poros situándolos en tres grupos principales:

- Microporos: poros con un diámetro menor de 2 nm.
- Mesoporos: poros cuyo un diámetro entre 2 - 50 nm.
- Macroporos: poros cuyo diámetro es mayor de 50 nm.

Las técnicas sol-gel para la obtención de aerogel ofrecen la posibilidad de cambiar la cantidad y el tamaño de sus microporos y mesoporos de manera independiente. Este factor es una de las mayores ventajas ya que todo ello les permite un diseño estructural a medida, porosidad jerárquica y control nanométrico de su morfología.

En lo referente a la estructura y tamaño de poro, los microporos se localizan en el interior de la estructura intraparticular mientras que los mesoporos y macroporos se desarrollan en los espacios vacíos situados entre las partículas (Smirnova and Gurikov 2018). Este tipo de nanoestructura confiere a estos materiales unas propiedades acústicas, eléctricas, ópticas, térmicas y mecánicas únicas.

1.1.2. Síntesis Sol-Gel

La tecnología Sol-Gel es una técnica de síntesis y deposición química muy versátil para la obtención de materiales poliméricos, cerámicos, vítreos, etc. Esta técnica se emplea principalmente para la síntesis de nanopartículas, aunque también tiene otras aplicaciones. En la figura 1.1 podemos observar el proceso de elaboración de películas de WO_3 por vía solgel.

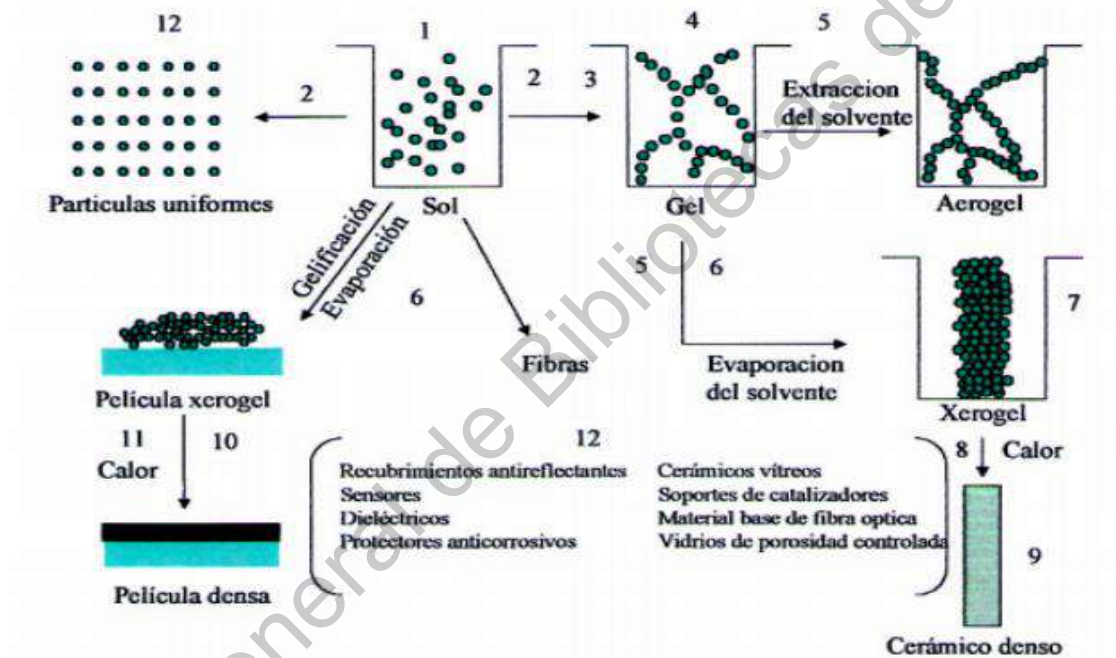


Fig. 1.1 Esquema de las etapas del proceso Sol-Gel. 1. Hidrólisis del precursor inorgánico; 2. Proceso de condensación, formación y estabilización del sol; 3. Crecimiento del cluster que al unirse a otros forman el Gel; 4. Reacciones químicas que endurecen y contraen la estructura polimérica; 5-6. Secado y Evaporación del gel, evaporación del líquido en el interior del gel y difusión del vapor hacia el exterior; 7. Obtención de geles secos llamados aerogeles o xerogeles; 8. Sinterizado viscoso; 9. Formación de un material cerámico; 10. Formación de una película densa; 11. Obtención de diversos materiales mediante el control en su composición y estructura.(Gomero and Lucioni 2017)

El proceso implica la conversión de monómeros en una solución coloidal (sol) que actúa como precursor de una red integrada (o gel) de partículas discretas o polímeros reticulados. Los precursores típicos son alcóxidos. En este proceso químico, el "sol" (o solución) gradualmente evoluciona hasta formar un sistema difásico parecido a un gel,

que contiene una fase líquida y otra sólida, cuya morfología oscila desde partículas discretas hasta redes poliméricas continuas. El método más sencillo es esperar a que el líquido sedimente para luego vaciarlo. El proceso de separación de fases puede acelerarse mediante centrifugación. Una de las ventajas del uso de este método, a diferencia de otros más tradicionales, es que la densificación normalmente es alcanzada a temperaturas mucho más bajas.

1.1.2.1. Adición de reactivos

El sol precursor puede ser depositado en un sustrato para formar una película (por ejemplo, mediante recubrimiento por inmersión o por centrifugación); vaciarse en un contenedor con la forma deseada (por ejemplo, para obtener cerámicas monolíticas, cristales, fibras, membranas, aerogeles); o usada para crear polvos (microesferas, nanoesferas). El proceso sol-gel permite utilizar una técnica a temperaturas suaves y relativamente económicas que permite mantener un preciso control sobre la composición final del producto. Incluso pequeñas cantidades de dopantes, como colorantes orgánicos y tierras raras, pueden insertarse en el sol y al final quedar uniformemente disperso en el producto final. Puede usarse en procesamiento y manufactura de cerámicas como un material de fundición de precisión o como una manera de producir películas muy delgadas de óxidos metálicos.

1.1.2.2. Gelación

La gelación se define como la etapa donde ocurre la transición a gel de los reactantes iniciales. Durante esta etapa surgen los primeros agregados de partículas que irán ramificándose hasta formar enlaces en cadenas, lo que conduce a estructuras progresivamente mayores. A medida que el enlace sigue, se obtienen ramificados más grandes y en un cierto punto los enlaces de reacción entre las cadenas dan lugar a la formación de una sola molécula macroscópica, este momento de la reacción se define como punto de hielo, el sistema pierde fluidez y la viscosidad se hace muy grande. La

aparición de la gelación, o punto de hielo, va acompañado de un aumento repentino de la viscosidad. Esta molécula macroscópica se denomina gel húmedo, durante esta etapa puede notarse que el gel ya no se disuelve en el medio, sin embargo, el medio líquido se contiene aun en la estructura del gel (Bi et al. 2015).

1.1.2.3. Secado

La supresión del líquido restante (solvente) requiere de un proceso de lavado y posteriormente de secado; el cual va acompañado de un proceso de contracción y densificación. El ritmo mediante el cual el solvente puede ser removido está fundamentalmente determinado por la porosidad del gel. La estructura del componente final estará fuertemente influenciada por cualquier cambio de la plantilla estructural durante esta fase del proceso. La obtención de aerogeles depende de esta etapa crítica, ya que el proceso no debe colapsar los poros que se han formado durante la etapa del gelado. Varios tipos de secado han sido utilizados para la obtención de aerogeles, principalmente el secado de fluidos supercríticos, aunque también el liofilizado es una alternativa para alcanzar un cambio de fase sin alterar la estructura del gel y así remover el solvente que se almacena en los poros del gel húmedo.

1.2. AEROGELAS NANOESTRUCTURADOS COMO ELECTROCALIZADORES

1.2.1. Estado del arte

Los aerogeles son una clase excepcional de materiales que son interesantes para varias aplicaciones de alto rendimiento gracias a sus extraordinarias propiedades físicas, tales como alta porosidad, área superficial considerablemente más grande comparada con sólidos tradicionales y densidad extremadamente baja combinada con

enfoques de síntesis muy versátiles (Smirnova and Gurikov 2018). Desde su invención, se han explorado varios aerogeles para aplicaciones catalíticas y fotocatalíticas.

Los aerogeles son materiales porosos obtenidos de geles húmedos sintetizados a partir de reacciones sol-gel por sales orgánicas o inorgánicas. Estos materiales presentan una gran versatilidad de formas ya que pueden obtenerse desde material en polvo, películas laminares, monolitos, cilindros, microesferas, discos o mediante el uso de técnicas de moldeo (Gu and Jana 2017; Maleki 2016; Vareda, Lamy-Mendes, and Durães 2018). Los aerogeles han sido realizados a partir de técnicas de síntesis sol-gel acompañados de una técnica de secado adecuada, en particular en condiciones supercríticas, este tipo de materiales han sido utilizados como catalizadores (Zhang et al. 2018), inclusive algunos aerogeles han sido usados como soportes catalíticos en reacciones electroquímicas (Heinrichs, Noville, and Pirard 1997).

En la actualidad se han sintetizado nanocompuestos en aerogeles con de SiO_2 , (Heinrichs et al. 1997) Fe_2O_3 , (Huggins et al. 2010) Estos materiales han presentado buenos resultados en desionización capacitiva, capacitancia electroquímica en condensadores, oxidación de combustibles como el etanol entre otras aplicaciones en las que este tipo de materiales han resultado beneficiosos. De forma similar y con la previa incorporación de surfactantes se han obtenido catalizadores de Pt soportados en aerogeles de carbono con alta actividad catalítica (Gonda et al. 2014).

Las aplicaciones emergentes más prometedoras para estos materiales son el almacenamiento de gases, tales como hidrógeno y metano, almacenamiento de la energía en condensadores de doble capa eléctrica, la desalinización mediante desionización capacitiva, su uso como soportes de catalizador en las pilas de combustible, baterías de ion litio y litio-azufre, sin olvidar la electrocatalisis y los procesos de sorción (Heinrichs et al. 1997; Huggins et al. 2010; Sashkina et al. 2018; Zhang et al. 2018).

Las aplicaciones de los aerogeles son innumerables gracias a las propiedades únicas que les brinda su estructura altamente porosa y baja densidad, por

ejemplo los aerogeles de sílice han utilizado en experimentos de física nuclear y de alta energía, debido a su transparencia, la cual les ha ser utilizados en radiadores para experimentos nucleares (Adachi 2020). Estos materiales contienen hasta 90% volumen de aire y una apariencia que puede observarse en la figura 1.2 donde se comparan dos placas de SiO_2 elaboradas a partir de procesos diferentes y en placas de diferente tamaño.



Fig. 1.2 Comparación entre dos placas de aerogel SiO_2 (Adachi 2020)

La propiedad de transparencia no es inherente de todos los aerogeles, el color y opacidad se atribuyen a los elementos químicos presentes en el material. Tal es el caso de los aerogeles de grafeno, los cuales han sido fabricados principalmente como absorbente y soporte de otras partículas cuya textura y forma es variada no uniforme y totalmente negra por el proceso de carbonación (Tadyszak 2020).

Cabe mencionar que para la obtención de aerogeles es necesario utilizar un proceso de secado que ayude a que los poros que componen el gel no colapsen por la diferencia de

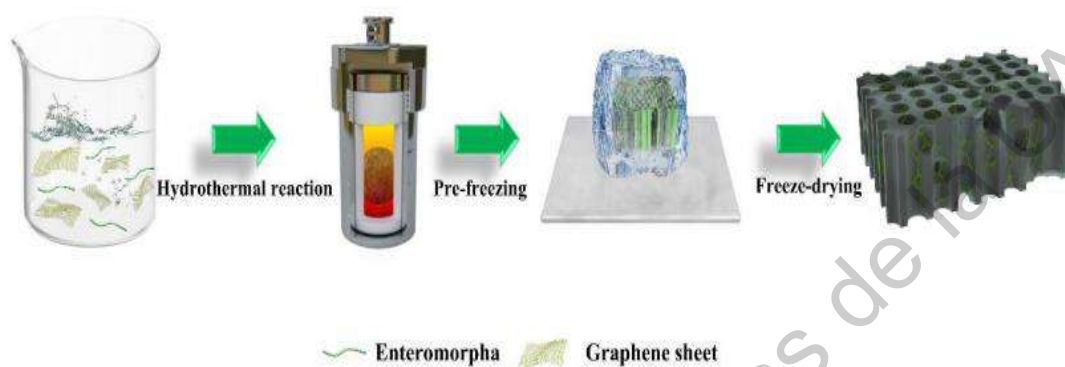


Fig. 1.3 Ruta de síntesis para obtención de aerogeles de grafeno (Ji. Et. al 2020) presiones que existen en un secado convencional por evaporación del solvente. Una síntesis novedosa para obtener un aerogel de grafeno por secado en frío fue propuesto por (Ji et al. 2020), donde hidroliza rápidamente la solución inicial utilizando un método de síntesis hidrotérmico y posteriormente realiza un secado por sublimación y no por secado supercrítico, la efectividad de este proceso abre la puerta a que este tipo de secado resulte aún más provechoso que el supercrítico convencional.

La morfología de los aerogeles ha sido captada por microscopía de escaneo de electrones (SEM) donde se han observado laminas finas para aerogeles con base de carbón como los mencionados aerogeles de grafeno (Lim et al. 2015) o estructuras en cadenas esponjosas para aerogeles de metales nobles como los elaborados por (Henning et al. 2017), los cuales consisten en cadenas ramificadas de Pt-Cu, que fueron utilizados para la reacción de reducción de oxígeno.

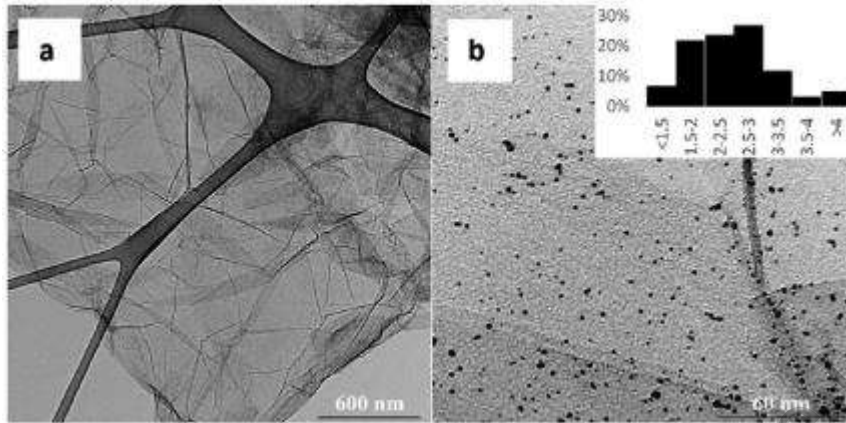


Fig. 1.4 Imágenes SEM aerogel de Grafeno con nanopartículas de Pt (Lim et al. 2015)

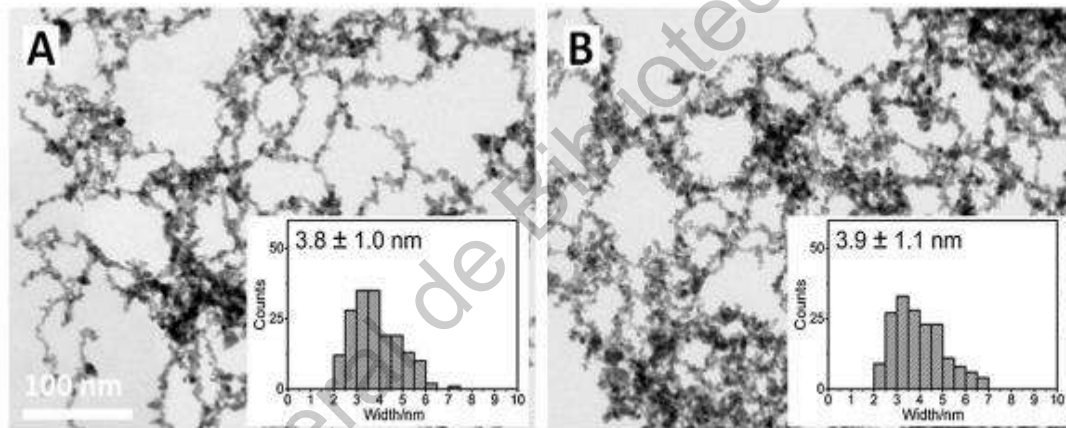


Fig. 1.5 Imágenes SEM aerogel Pt-Cu (Henning et. al.2017)

A pesar de que los metales nobles han sido incorporados en soportes de aerogel de base carbón como en el caso del paladio en el trabajo reportado por (Bhusan et al. 2020), estos no han sido ampliamente desarrollados como aerogel de metales preciosos sin soporte en gran escala, crear aerogel de metales nobles justifica su costo debido a que este tipo de materiales aumenta los sitios activos y reduce la cantidad de material empleada en diversas aplicaciones por su relación aire/masa. La dimensión del alcance de los aerogel se puede observar de en el tamaño de las partículas que lo componen, esto podemos compararlo rápidamente entre la figura 1.5

que muestra la morfología de un aerogel de metales nobles y la figura 1.6 que muestra nanoesferas 3D de Au-Pd (Tripathi et al. 2020).

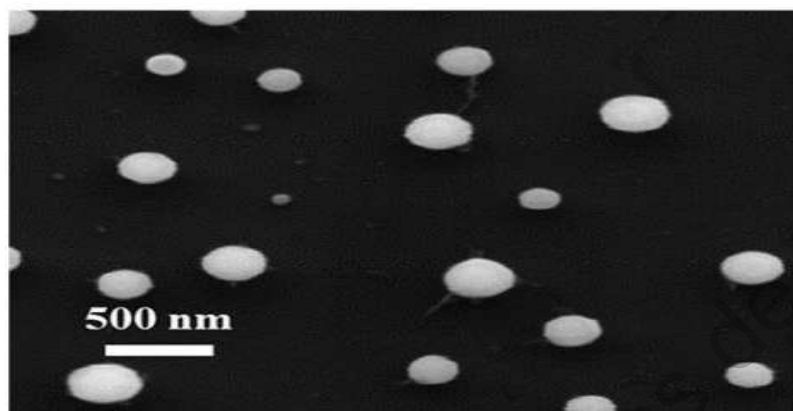


Fig. 1.6 Imagen SEM de nanopartículas 3D de Au-Pd (Tripathi et al. 2020)

Claramente al contrastar esas dos imágenes observamos que seguramente los sitios activos disponibles de cada material variaran favoreciendo a los aerogeles cuya porosidad debe ser superior los materiales solidos que no son aerogeles. En base a lo anterior podemos deducir que la estructura porosa tridimensional de los aerogeles sera crucial para su aplicación como electrodo en los procesos que se han evaluado en el presente trabajo. La presencia de microporos es clave para proporcionar una elevada área superficial en aplicaciones como el transporte de electrones o energía eléctrica, esta cualidad ha permitido elaborarlos a partir de Pd, un excelente electrocatalizador en reacciones de oxido-reducción (Dominguez-Quintero et al. 2003; Gonda et al. 2014; Heinrichs et al. 1997; Shi et al. 2018). La baja densidad del material y los abundantes sitios activos permitirán utilizar el material en menor cantidad, justificando su costo y aumentando significativamente sus propiedades catalíticas por su organización a nanoescala. Por otro lado, la presencia de macroporos será relevante para facilitar el transporte de masa en procesos dinámicos. (Kong et al. 2012)(Oschatz et al. 2017).

JUSTIFICACIÓN

Es necesario desarrollar materiales nanoestructurados capaces de satisfacer las necesidades catalíticas que existen hoy en día en los sistemas de generación de energía que en su mayoría funcionan por procesos de óxido reducción de especies activas. Es fundamental que los catalizadores utilizados en los electrodos cumplan con características que minimicen la cantidad de material utilizado, aumenten la eficiencia y sean resistentes a la corrosión. Un material nanoestructurado con alta área superficial y de composición química estable puede lograr altos rendimientos dentro de una celda de combustible. Una propuesta ideal para adaptar un material en la superficie de un electrodo es los aerogeles nanoestructurados, en especial de metales nobles ya que estos presentan propiedades óptimas en el campo de la catálisis electroquímica. El uso de estos materiales costosos se ha visto limitada por su escasez, sin embargo, su uso puede justificarse por la estabilidad y la estructura del aerogel donde un 90-97% de su volumen es aire y solo una pequeña porción es masa del catalizador. La estructura porosa del aerogel elaborado a partir de Pd lo convierte en un candidato ideal para su aplicación como electrodo en la oxido-reducción de combustibles dentro de una celda de combustible. La presencia de microporos es de gran importancia ya que proporcionan una elevada área superficial, la cual beneficia actividades como el transporte de electrones o energía eléctrica, sintetizarlos a partir de metales nobles como el Pd, lo hará un excelente electrocatalizador. La baja densidad del material y los abundantes sitios activos permitirán utilizar el material en menor cantidad justificando su costo y aumentando significativamente sus propiedades catalíticas por su organización a nanoescala.

DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Actualmente el proceso de obtención y distribución de sistemas energéticos se rige por los siguientes pasos: producción del combustible, generación de energía a partir del combustible, el almacenamiento y transporte de energía. Los dispositivos que funcionan por principios electroquímicos han despertado un fuerte interés con el paso del tiempo, debido a que se consideran fuentes de energía altamente eficientes. Estos dispositivos de generación y almacenamiento de energía funcionan por oxidación y reducción de especies, y debido al avance significativo en la tecnología de materiales la implementación de sistemas electroquímicos autosuficientes es una realidad hoy en día. El desarrollo de nuevos materiales catalíticos como los aerogeles, que aumenten la eficiencia en reacciones electroquímicas es deseable sobre todo para combustibles como el ácido fórmico y que permitan el desarrollo e implementación de dispositivos electroquímicos. En este sentido, los aerogeles de Pd han demostrado ser buenos conductores eléctricos con actividad catalítica superior al Pd/C comercial comúnmente utilizado en reacciones de oxidación (Heinrichs et al. 1997; Shi et al. 2018), comparados con otros materiales comúnmente utilizados como metales nobles. Este proyecto propone la síntesis química de aerogeles nanoestructurados basados en Pd resistentes a la corrosión, con una alta área superficial, buena conductividad eléctrica y actividad electrocatalítica enfocados hacia la implementación electroquímica que son requeridos en el desarrollo de nuevos dispositivos con la posibilidad de ser implementados en un sistema en tiempo real como electrodo para diferentes combustibles en una celda de combustible.

HIPÓTESIS

La exposición por radiación de microondas y la aplicación de un proceso de secado por liofilización, tendrán un efecto positivo en la síntesis de aerogeles de Pd en términos de área superficial a los expuestos a un calentamiento por convección, así como, una porosidad en la escala de micro y macroporos y podrán ser utilizados como catalizadores en celdas de combustible que usan ácido fórmico y oxígeno como combustible y oxidante respectivamente.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

OBJETIVOS

Objetivo General

Desarrollar materiales nanoestructurados de alta porosidad denominados aerogeles de Paladio y evaluar su actividad electrocatalítica en diferentes reacciones electroquímicas.

Objetivos Particulares

1. Sintetizar mediante una técnica sol-gel aerogeles nanoestructurados de Pd con altas áreas superficiales.
2. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados para determinar morfología, tamaño, composición y área superficial mediante las técnicas de SBET, XRD, SEM, XPS y HR-TEM.
3. Evaluar el desempeño de los aerogeles sintetizados en la reacción de oxidación de ácido fórmico (FAO) mediante diversas técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y lineal.
4. Evaluar los aerogeles desarrollados para las reacciones de evolución de oxígeno (OER) y reducción de oxígeno (ORR).

CAPÍTULO 2

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento experimental seguido en la síntesis de los aerogeles de Pd, los tratamientos para la obtención de estos, y los métodos de síntesis de los aerogeles. Se detallan en este capítulo las técnicas de caracterización, fisicoquímica y electroquímicas empleadas y los resultados más relevantes.

2.1. SÍNTESIS DE AEROGEL DE PALADIO

El procedimiento experimental para la síntesis de aerogel de Pd se basó en la ruta experimental previamente descrita por (Douk, Saravani, and Noroozifar 2018). Se prepara una disolución con las cantidades adecuadas de ácido glioxílico monohidratado (Sigma-Aldrich), carbonato de sodio anhidro (Sigma-Aldrich) y disolvente (agua desionizada), para agregarse en un contenedor en una porción 6:1. Posteriormente se prepara una solución acuosa de PdCl_2 2mg/ml, para agregarse en una porción 4:1 en volumen con la solución de ácido glioxílico y carbonato de sodio anhidro a una temperatura de 67.5°C por dos horas.

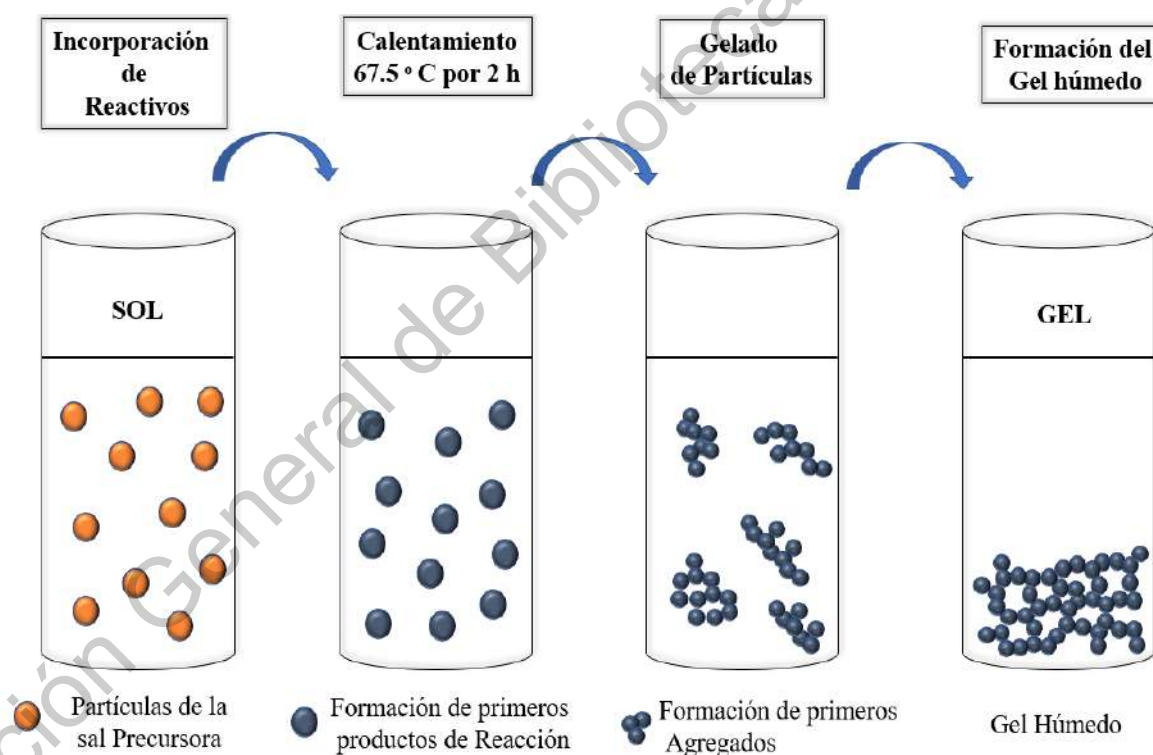


Fig. 2.1 Esquematización del proceso de formación de las partículas mediante la ruta de síntesis

La reacción de reducción se llevó a cabo utilizando dos tipos de calentamiento: convección en una estufa convencional (EC) y radiación en un equipo de microondas (MW) para comparar la influencia del tipo de calentamiento en las muestras. Las condiciones de reacción se describen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Condiciones de reacción para los diferentes aerogeles

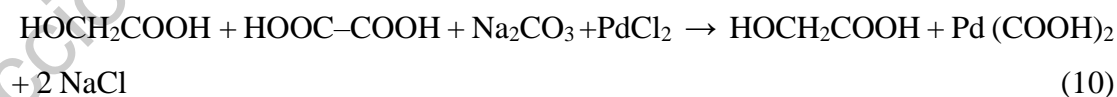
Muestra	Equipo de Síntesis a 67.5 ° C por 2h	Equipo para gelación	Tiempo de Gelado / Temperatura	Equipo de secado
Pd-L1	EC	EC	24 h / 45° C	L
Pd-L2	MW	EC	24 h / 45° C	L
Pd-L3	MW	MW	7 h / 45° C	L
Pd-L4	MW	MW	7 h / 67.5° C	L
Pd-EC	EC	EC	24 h / 45° C	EC

2.1.1. Incorporación de reactivos

En una primera etapa, el carbonato de sodio promueve la desprotonación del ácido glioxílico en presencia de la base mediante la siguiente reacción:



Donde el ácido dicarboxílico está presente en la solución, al cual se le atribuye la precipitación del Pd como se indica en la reacción:



El Pd queda anclado al grupo carboxilo y así permanece precipitado en el fondo del recipiente hasta que los restos de grupos carboxilos y subproductos son arrastrados en los lavados y finalmente el proceso de secado por liofilización permite purificar los materiales.



Fig. 2.2 Muestras de Aerogel durante la Síntesis Solgel

En la imagen de la figura 2.2 podemos observar un precipitado color negro el cual se atribuye al Pd, el resto de subproductos permanece en la disolución.

2.1.2. Síntesis solgel en EC y MW

Para comparar el efecto de calentamiento en la formación de los aerogel, se propuso un método de calentamiento en una estufa convencional (EC) y otro en microondas, para evaluar el efecto del tipo de transferencia de calor en la disolución afectaba la actividad catalítica y si el tipo de calentamiento afectaba la actividad catalítica y el tipo de partícula obtenida.

2.1.3. Secado por Liofilización

Para el secado de las muestras se propuso el proceso de liofilización en el que el producto se pone en contacto con N_2 líquido y una vez congelado, se introduce en una cámara de vacío para que se evapore el agua por sublimación. El proceso se llevó a cabo después del proceso de gelado y en al menos 2 horas se observó una remoción significativa del disolvente, las muestras se dejaron 24 horas en el equipo para asegurar la remoción completa del agua.

2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

2.2.1. Fisisorción de nitrógeno

El análisis de la adsorción de nitrógeno en diversos materiales es una de las técnicas más empleadas en el estudio de la textura porosa de un material. Para el caso de los aerogeles esta técnica permitió determinar parámetros como el área superficial específica, el volumen y la distribución de tamaño de poro obtenido por síntesis sol-gel. En este análisis se adsorbe un gas a temperatura constante obteniéndose así una isoterma de adsorción. Dicha isoterma se analiza gravimétricamente, esto quiere decir que se mide la ganancia de peso experimentada por la muestra como consecuencia de la adsorción, a cada presión relativa de gas. Dicha isoterma también puede ser obtenida volumétricamente donde la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de las leyes de los gases a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción (Gu and Jana 2017).

El análisis de los resultados de las isotermas de adsorción puede llevarse a cabo a través de varios métodos semi-empíricos. En la presente tesis se ha utilizado el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) para calcular el área superficial específica, el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda) para el cálculo del volumen de mesoporo y el método de t-plot para el cálculo del volumen de microporo. Los análisis presentados en este trabajo se han llevado a cabo en el equipo para medidas volumétricas de adsorción Micromeritics ASAP 2020.

2.2.2. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con

ángulos que dependen de las distancias interatómicas. El método analítico del polvo al azar o de Debye-Scherrer consiste en irradiar con rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. Para ello es aplicable la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

En la que “d” es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción. La difracción de rayos-x es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, incluso fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores. La aplicación fundamental de la difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina(Liu et al. 2020).

En este caso se someterán a análisis por difracción de rayos X las muestras elaboradas de geles secos para determinar la cristalinidad de las muestras y su similitud con el Pd metálico previamente reportado(Aguilera-granja et al. 2004).

2.2.3. Micrografía Electrónica de Barrido SEM

La técnica microscopía electrónica permite de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, interactúa con ella y se producen diversos efectos que serán captados y visualizados en función del equipo que utilizemos. Un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se encuentra principalmente compuesto por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas. La función del emisor es generar un haz de electrones (electrones incidentes) con una aceleración entre 200 V y 30 keV, el cual viaja a través de la columna (Vacío de 10⁻⁴ Pa). En la columna el haz de electrones pasa a través de las diferentes lentes electromagnéticas y un sistema de deflexión que permite manipular el

haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido superficial de la muestra. Esta técnica nos permitirá conocer la morfología de la superficie del material elaborado.

2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión de electrones de alta resolución (HRTEM)

La microscopía electrónica de transmisión de electrones de alta resolución HRTEM (High-resolution transmission electron microscopy) es una técnica que mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM) nos dio la formación de imágenes que nos permitieron de la estructura cristalográfica de los aerogeles en una escala atómica. Se eligió esta técnica debido a su alta resolución que permitió atribuir características a nivel atómico a las partículas de los materiales sintetizados por solgel.

2.2.5. Espectrometría Fotoelectrónica (XPS)

La espectrometría fotoelectrónica X o espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X (X-Ray photoelectron spectrometry) es una técnica que permite evaluar la pureza del Pd presente en las muestras, esta técnica implicó la medición de los espectros de los fotoelectrones inducidos por fotones de rayos X sobre las muestras elaboradas. La estructura electrónica de los elementos presentes en las muestras fue medida en un equipo Thermo Scientific™ Advantage Data System, K-Alpha+.

2.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

2.3.1. Experimentos en media celda electroquímica

El análisis de la actividad electroquímica de los catalizadores sintetizados se llevó a cabo mediante experimentos montados en un -celda electroquímica convencional de tres electrodos. Para el análisis de las reacciones evaluadas de los aerogeles sintetizados

elaborados se empleó como electrodo de trabajo, carbón vítreo (GC), de 3 mm de diámetro.

Previo a depositar la tinta del catalizador sobre la superficie del electrodo, el GC se somete a un tratamiento de pulido con una dispersión de alúmina en agua. Una vez limpio y pulido, se depositan 5 μL de tinta del catalizador, compuesta por el electrocatalizador basado en el material de Pd. objeto de estudio, el ionómero (Nafion®) y agua, la tinta se dispersa en un baño ultrasónico durante 30 minutos.

La tinta se deja secar sobre el GC a 85°C por 6 horas, estas condiciones se establecieron tras varias pruebas sobre tiempo de secado y estabilidad de la tinta sobre el electrodo a simple vista. Durante la evaluación de la actividad electroquímica cabe aclarar sólo la superficie cubierta del catalizador se mantiene en contacto con la solución electrolítica.

Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de Hg/HgSO₄, como contra-electrodo se utilizó un de alambre de Platino.

El electrolito utilizado para obtener los perfiles electroquímicos del material fue H₂SO₄ 0.5 M y para todos los sistemas fue ajustado con la ecuación de Nernst (11) para el electrodo reversible de hidrogeno (RHE).

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{medido}} (\text{V}) + 0.65 \text{ V} + 0.059\text{pH} \quad (11)$$

2.3.1.1. Evaluación de la reacción de oxidación de ácido fórmico

Para las evaluaciones catalítica de la reacción de Oxidación de ácido fórmico se utilizó H₂SO₄ como electrolito soporte en presencia de ácido fórmico en concentraciones: 0.1 M, 0.5M y 1 M.

2.3.1.2. Evaluación de las reacciones de reducción y evolución de oxígeno.

Para el caso de la evaluación electroquímica de la OER Y ORR se utilizó H₂SO₄ 0.5 M como electrolito soporte previamente burbujeado por 30 minutos con N₂ para obtener los blancos y posteriormente con O₂ para la OER y ORR.

2.3.2. Técnicas electroquímicas utilizadas para la evaluación de la actividad catalítica

La caracterización electroquímica de los aerogeles de Pd estudiados se llevó a cabo el uso de diversas técnicas: voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría lineal (LV) y cronoamperometría, que se diferencian entre sí en la forma en la que varía el potencial aplicado frente al tiempo. Se utilizó un potenciostato/galvanostato Biologic VSP. En esta sección se describen los distintos procedimientos utilizados.

2.3.2.1. Activación de la Superficie del Electrodo (GC)

Antes de evaluar el desempeño de cada catalizador es necesario activar la superficie del electrodo sometiéndolo a ciclos continuos en una ventana de potencial entre -1.0 V y +1,10 V vs RHE a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} , en el electrolito soporte (H_2SO_4 0.5M) a temperatura ambiente, hasta lograr un perfil electroquímico estable en la medición.

2.3.2.2. Voltamperometría Cíclica

Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial, como lo muestra la figura 2.3.

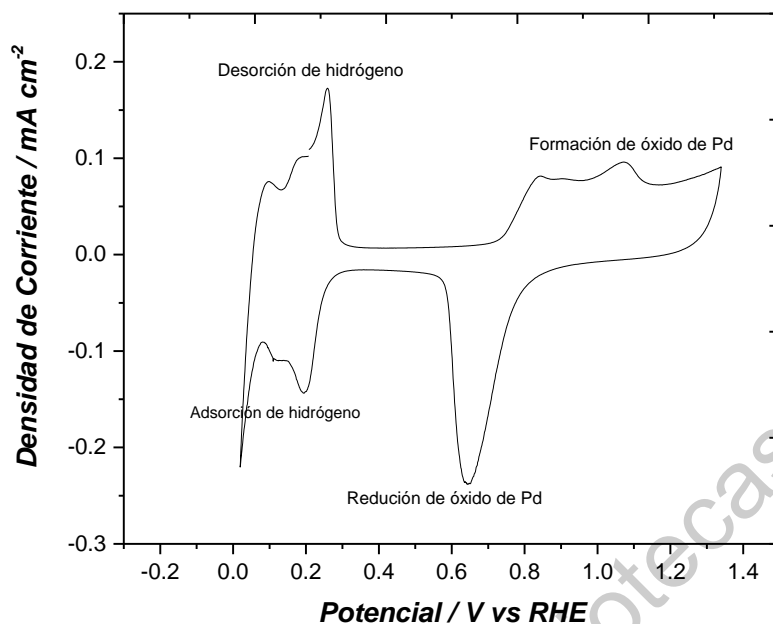


Fig. 2.3 Voltamperometría cíclica de un aerogel de Pd

Para obtener un barrido de potencial deseado, es necesario programar el potenciostato en un valor inicial E_i hasta un valor de corte denominado E_f , estos valores son establecidos con base en la actividad de las muestras sintetizadas, es decir, el potencial aplicado no es aleatorio, sino que es establecido por la actividad catalítica del Pd. Para aplicar esta técnica sobre los materiales elaborados se aplicó un barrido de potencial a modo de ciclo mientras se registró la corriente obtenida. Para las mediciones sobre esta técnica se usó una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , entre dos valores de potencial dados ($+0.05 \text{ V}$ y $+1.4 \text{ V vs RHE}$) en el electrolito base ($\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.5M}$).

2.3.2.3. Superficie electroquímicamente activa (ECSA)

Para evaluar la actividad electroquímica de los aerogeles sintetizados, el área superficial electroquímica activa (ECSA) de un catalizador es un parámetro que proporciona información acerca del comportamiento de la superficie de un catalizador. Determinar el área superficial electroquímicamente activa del catalizador permite obtener un aproximado de la cantidad real de la masa por unidad de área de catalizador que interactúa con la solución. La voltamperometría cíclica fue utilizada para obtener esta información a partir del pico correspondiente a la carga de la reducción del óxido de Pd (II) a partir de la siguiente ecuación:

$$ECSA = \frac{Q_m}{m_{Pd}ed_m} \quad (12)$$

Donde, Q_m denota la carga culombica (Q por μCcm^{-2}) para la reducción del óxido de Pd(II) obtenida integrando las cargas relacionadas con la reducción del óxido de Pd(II) para las diferentes muestras y Pd / C; m_{Pd} es la cantidad de masa de Pd (g cm^{-2}) presente en la superficie del electrodo GC y con una carga constante ($424 \mu\text{Ccm}^{-2}$), que corresponde a la reducción de una monocapa de óxido de Pd (II).

2.3.2.4. Voltamperometría lineal

La voltamperometría de barrido lineal es una técnica en la que se mide la corriente en el electrodo de trabajo mientras se hace un barrido lineal del potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. La oxidación o la reducción del analito son registrados como un pico en la señal, obtenido en el potencial al cual la especie comienza a oxidarse o reducirse.

La técnica de Voltamperometría Lineal o polarización fue aplicada para analizar la actividad electrocatalítica de los materiales en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de evolución de oxígeno (OER). Para la primera reacción las soluciones se saturaron de O_2 y para la segunda reacción de N_2 por 30 minutos.

CAPÍTULO 3

3. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS AEROGEL DE PALADIO

En este capítulo se describe el efecto de la variación en las condiciones de síntesis sobre las propiedades fisicoquímicas de los aerogel de paladio. Se analiza el efecto del calentamiento durante la síntesis, el tiempo de gelado y la liofilización como proceso de secado de las nanoestructuras de Pd.

3.1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades que presentan los aerogeles sintetizados en este trabajo varían dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas. Estos cambios permiten analizar el efecto de las variaciones en las condiciones de síntesis para aumentar ciertas características de que le permitan al material tener un buen desempeño como electrocatalizador. Las variables utilizadas en este caso fueron el calentamiento por convección en estufa convencional y calentamiento por radiación en un microondas, el tiempo de proceso de gelado de partículas. Los efectos de dichas variables se analizaron a profundidad en el presente capítulo.

Los geles fueron preparados en una relación óptima 6:1 de carbonato de sodio y ácido glioxílico monohidratado previamente analizado. Esta constante para todos los experimentos permitió evaluar el efecto del tipo de calentamiento y el tiempo de gelado sobre la morfología de los materiales.

En trabajos reportados anteriormente, el secado de los geles se realiza en condiciones supercríticas. Este trabajo propone un secado por liofilización, el cual presenta resultados comparables con aerogeles de Pd de otros trabajos. Este tipo de secado fue empleado para todas las muestras de aerogeles sintetizados, además se realizó un secado convencional para comparar el efecto del secado en la composición, porosidad y estructura de los catalizadores.

3.2.

3.3. EFECTOS DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS EN LOS AEROGELAS DE PALADIO

3.3.1. Isotermas de adsorción

La evaluación de las áreas superficiales de los materiales elaborados proporciona información de la distribución de la estructura porosa del Pd en los aerogeles,

las isotermas de adsorción de N₂ de las muestras sintetizadas de Pd representan un comportamiento de adsorción multicapa. El área superficial para las muestras se determinó a través del análisis del método Brunauer-Emmett-Cashier (BET), y los resultados se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Áreas superficiales de los aerogel de Pd

Muestra	Área superficial/m ² g ⁻¹
Pd-L1	39
Pd-L2	58
Pd-L3	67
Pd-L4	56

El análisis de los isotermas de adsorción muestra que el área superficial es mayor para la muestra Pd-L3, donde las condiciones de síntesis fueron realizadas en MW. También se puede observar que las áreas superficiales para las muestras Pd-L3 y Pd-L4 son mayores, que los realizados en EC, esta característica se debe al tipo de calentamiento de la solución, el calentamiento en MW permite a las nanopartículas distribuirse mayormente. La distribución del tamaño de poro favorece la región de los mesoporos entre 2 y 50 nanómetros, sin embargo, se pueden observar poros más grandes de hasta 100 nm. Hay también microporos en las muestras sintetizadas de aerogel, aunque en menor proporción. En la figura 3.2 se puede apreciar que los materiales Pd-L2 al Pd-L4 presentan un incremento en el área de los mesoporos entre los 10 y 30 nm aunque para la muestra Pd-L1 también hay un incremento en este intervalo los cambios más notables son para los materiales que fueron tratados bajo radiación en alguna etapa de su elaboración.

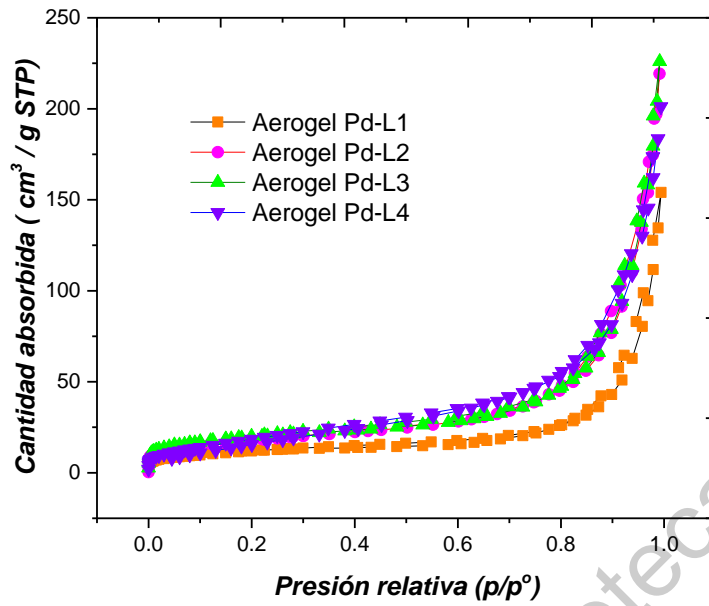


Fig. 3.1 Isothermas de adsorción de nitrógeno de los aerogeles de Pd

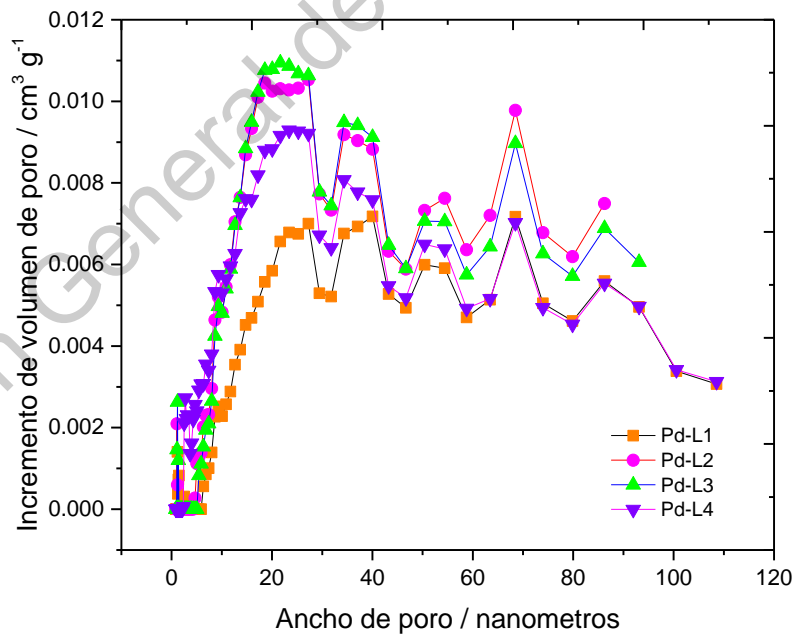


Fig. 3.2 Distribución de tamaño de poro de los aerogeles de Pd

3.3.2. Difracción de Rayos X

Se realizó una medición de difracción de rayos X en polvo (XRD) para evaluar la cristalinidad de las muestras de aerogel de Pd. La figura 3.3 se puede observar el patrón XRD del catalizador sintetizado. En el patrón XRD podemos observar que existen dos picos de difracción principales en los valores 2θ de aproximadamente $40,1^\circ$ y $46,6^\circ$ los cuales se atribuyen a los planos de reflexión (111) y (200) (JCPDS # 46-1043), respectivamente. Estos picos concuerdan con una estructura cristalina cúbica centrada en la cara (FCC) de Pd. Además, el tamaño de los cristalitas se calculó mediante la ecuación de Debye-Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (13)$$

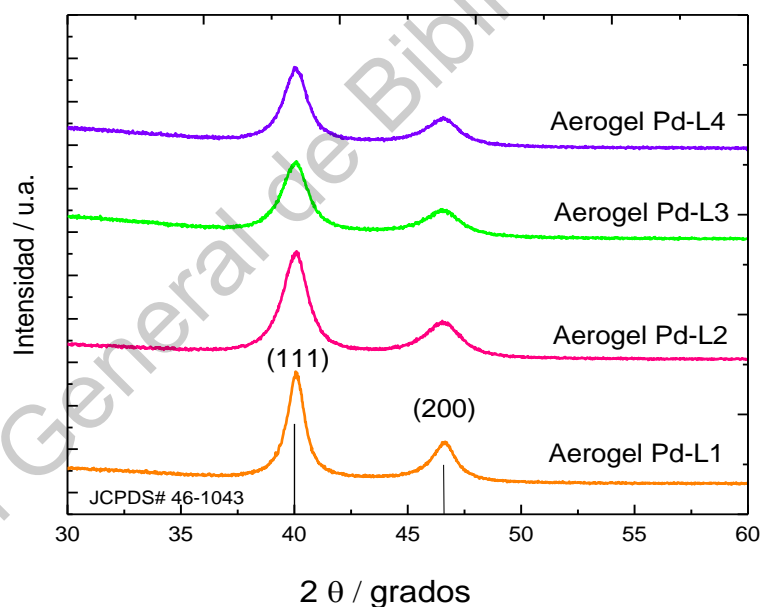


Fig. 3.3 Difracción de rayos X de los aerogel de Pd

El tamaño de cristalito para los aerogel sintetizados se muestra en la tabla 3.2 donde puede apreciarse el mayor tamaño de cristalito para la muestra analizada del material Pd-L1 y observando un decremento para el resto de las muestras, resaltando que las

últimas tres muestras tuvieron al menos una etapa de tratamiento bajo calentamiento por radiación.

Tabla 3.2 Tamaños de cristalito de los aerogel de Pd

Muestra	Tamaño de cristalito/nm
Pd-L1	10.3
Pd-L2	7.2
Pd-L3	6.9
Pd-L4	7.6

Parámetro de red

El paladio tiene una estructura cubica centrada en las caras (FCC) la cual indica que una celda unidad se encuentra regida por la figura 3.4.

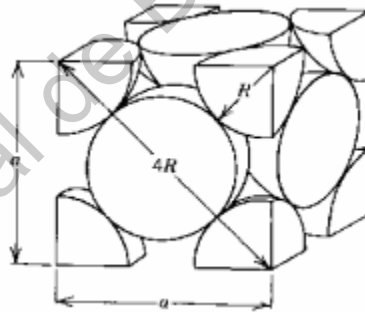


Fig. 3.4 estructura FCC

A partir de la figura 3.4 se puede determinar el parámetro de red o arista (a) de la celda unidad del paladio teniendo en cuenta que el radio atómico (R) del paladio es 0.137 nm a partir de:

$$a^2 + a^2 = (4R)^2 \quad (13)$$

$$16R^2 = 2a^2 \quad (14)$$

$$a = \frac{4R}{\sqrt{2}} \quad (15)$$

Se sustituyeron los datos conocidos sobre el paladio podemos determinar que el parámetro de red de la celda unidad del paladio tiene un valor de 0.387 nm.

3.3.3. Morfología de los Aerogeles

3.3.3.1. Análisis por microscopia SEM

La morfología de los aerogeles de Pd preparados se caracterizaron por micrografía SEM. El análisis se realizó en diferentes zonas para la caracterización morfológica del aerogel de Pd. Para todas las muestras sintetizadas se observa una red porosa tridimensional de cadenas ancladas.

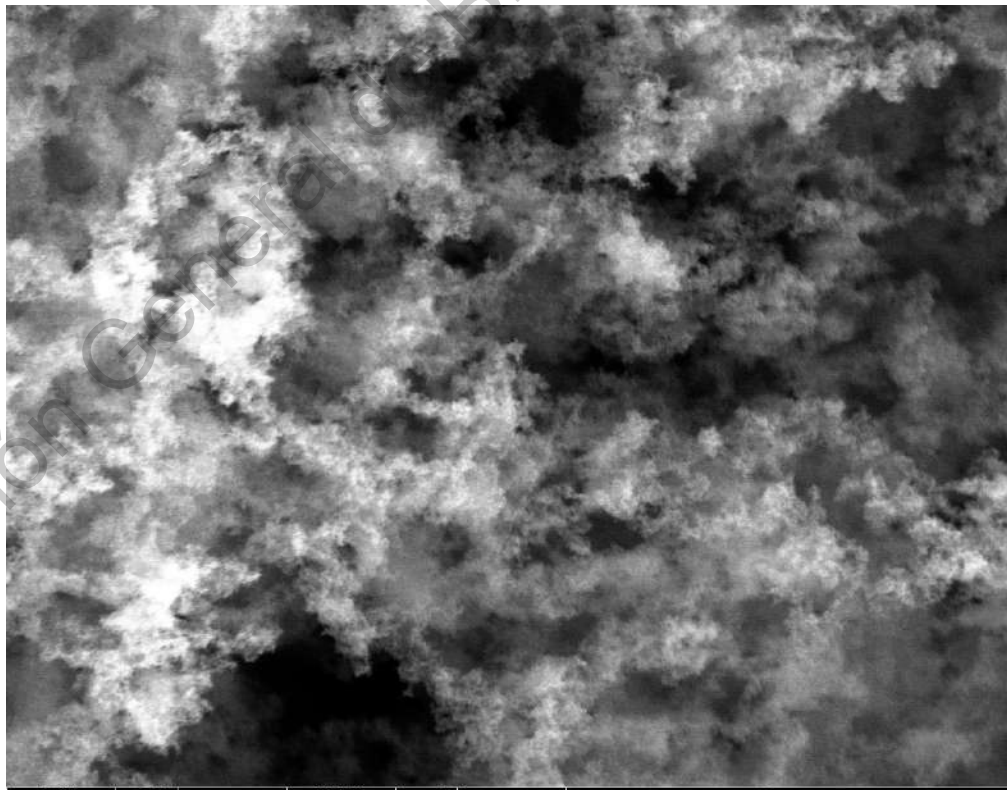


Fig. 3.5 Imagen SEM del aerogel Pd-L1

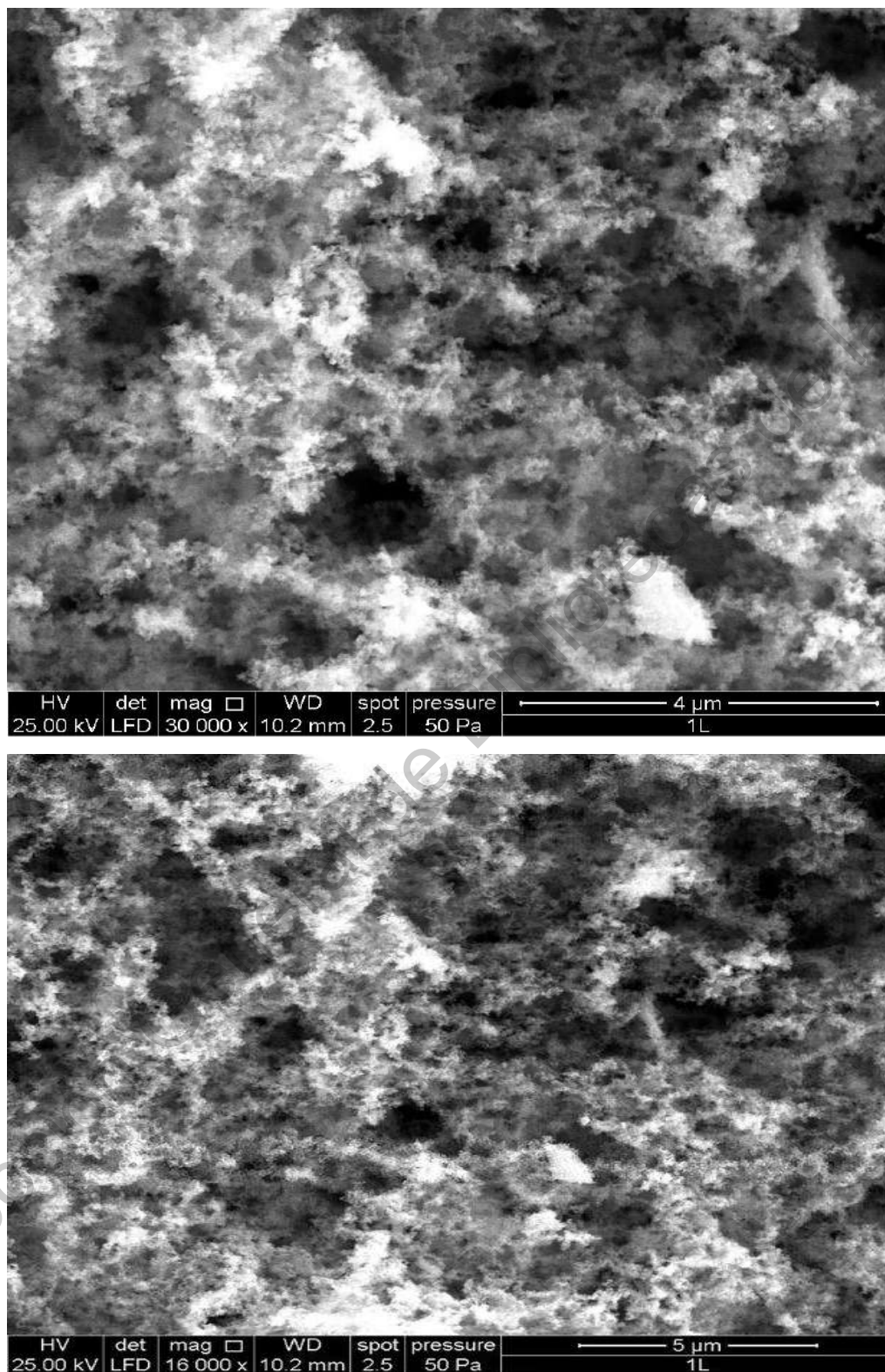


Fig. 3.6 Imágenes SEM del Aerogel Pd-L1

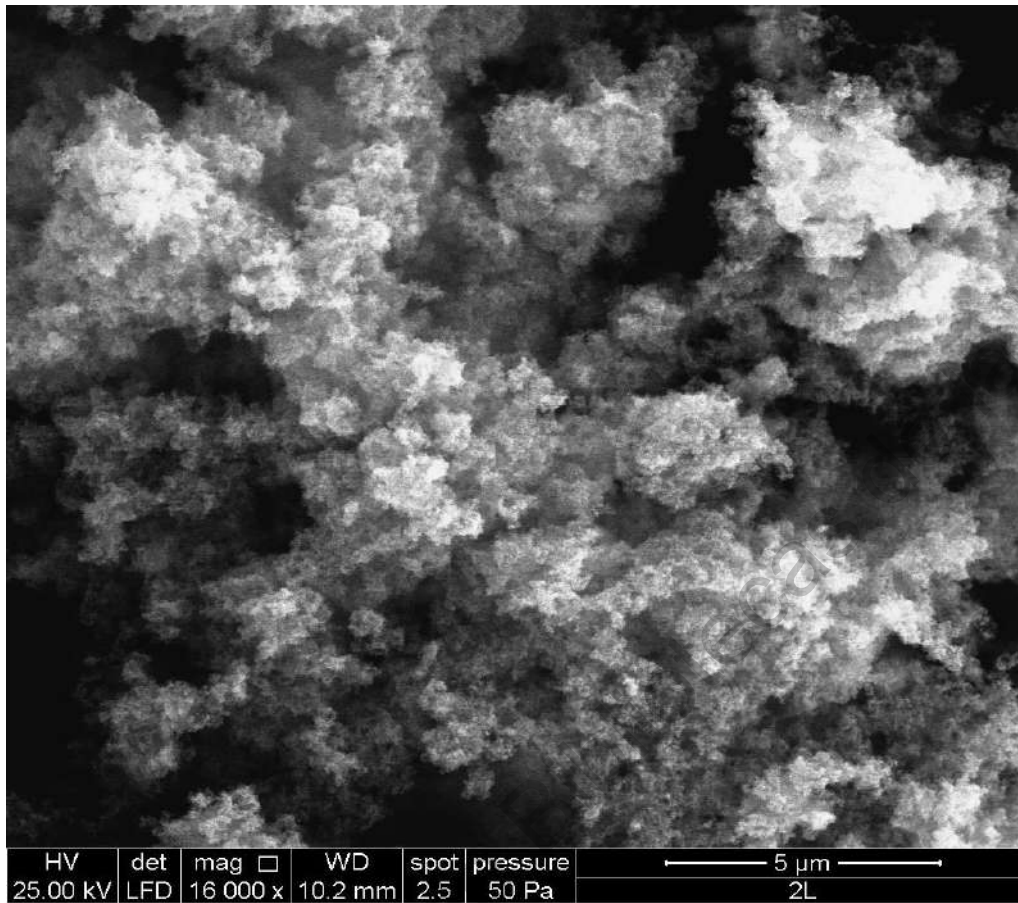


Fig. 3.7 Imagen SEM del Aerogel Pd-L2

Podemos observar en las figuras 3.4 y 3.5 que el aerogel Pd-L1 presenta una textura esponjosa que se aglomera en pequeños bultos homogéneos alrededor de toda la textura del material. Las nanopartículas que componen al material parecen muy pequeñas y finas que parecen formar cadenas dispersas que evitan que las nanopartículas que componen el material no se aglomeren. Este resultado coincide con el análisis previo BET donde se observó una dispersión de poros alrededor de 2-50 nanómetros lo cual puede apreciarse en las imágenes. Para el material Pd-L2 se observa una morfología similar al primer material, aunque pueden apreciarse nubes con partículas mucho más finas.

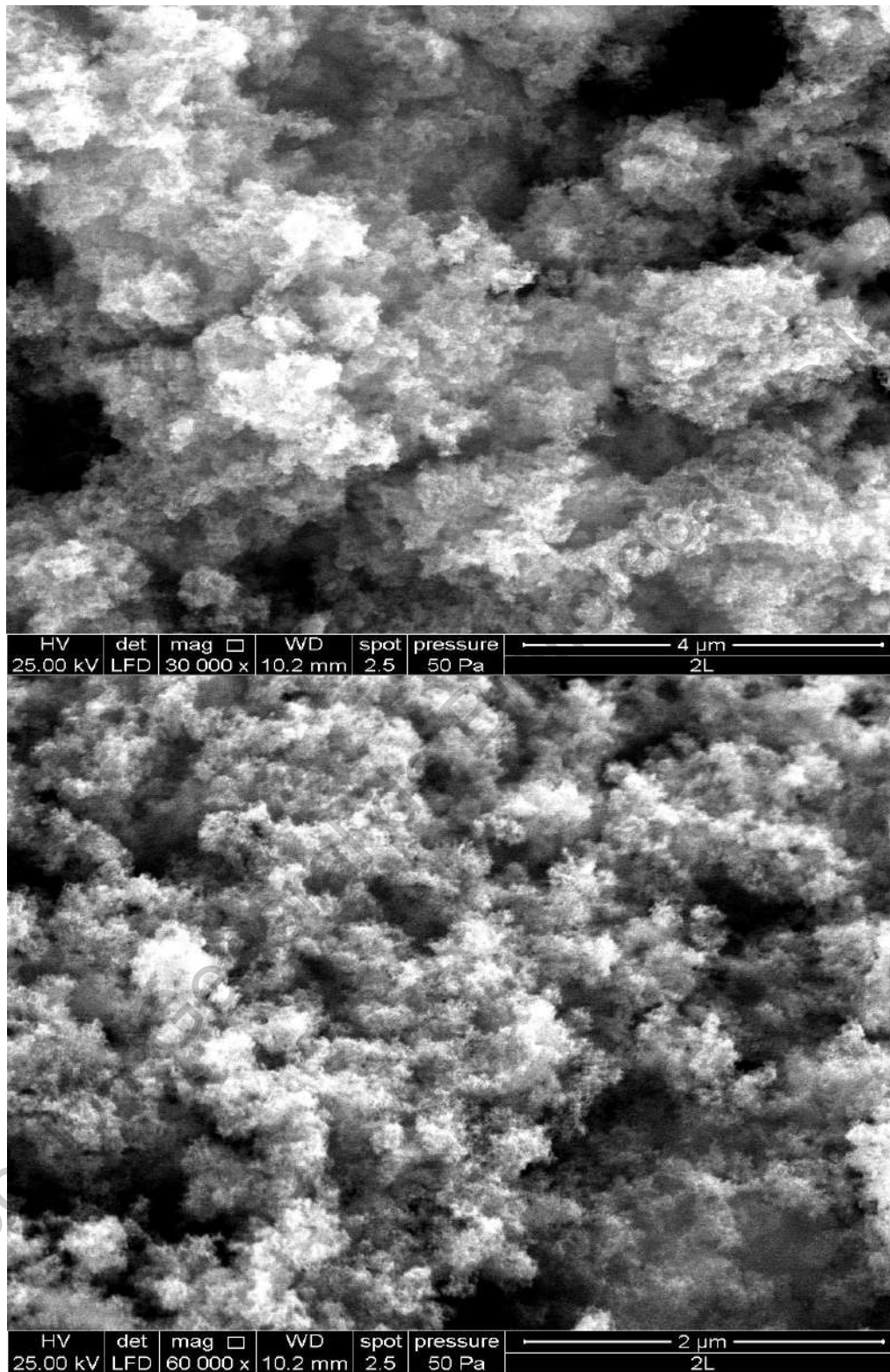


Fig. 3.8 Imágenes SEM del Aerogel Pd-L2

Para el material Pd-L2 las imágenes muestran que las nubosidades no parecen de tamaño de partícula homogénea, en la figura 3.7 se puede apreciar que existen aglomerados con partículas más finas, esto se deduce al observar el cambio de tono a mayor claridad, lo cual indica que las nanopartículas metálicas están más dispersas. Sobre este material se puede esperar que el tamaño de partícula fuera más pequeño que para el material Pd-L1.

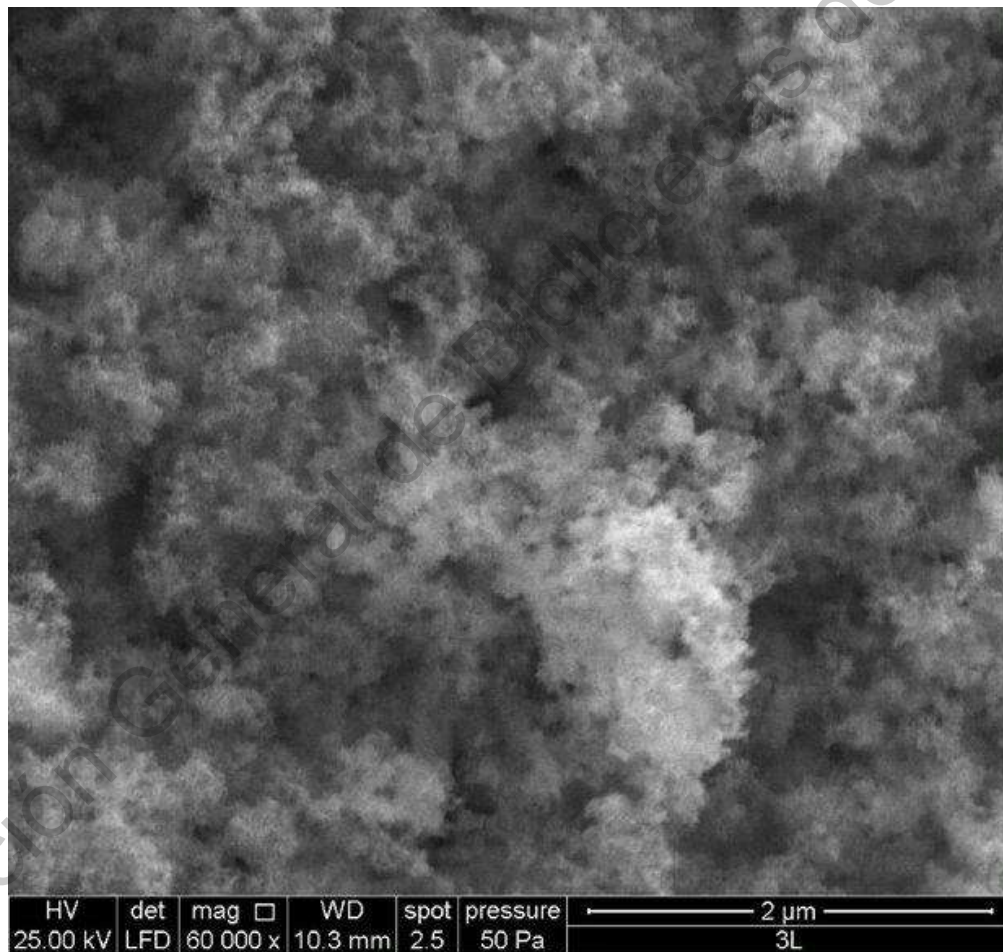


Fig. 3.9 Imagen SEM del aerogel Pd-L3

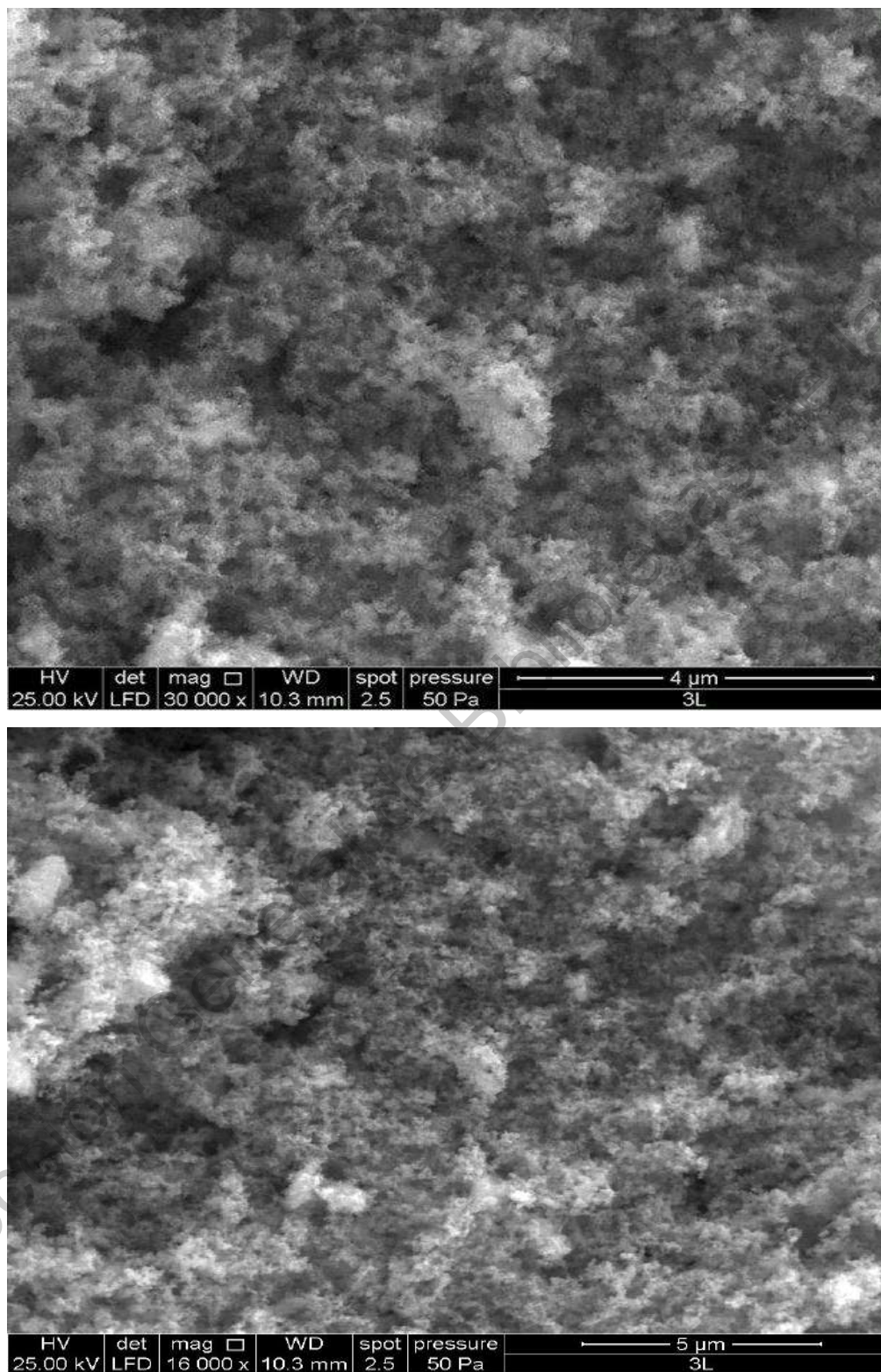


Fig. 3.10 Imágenes SEM del aerogel Pd-L3

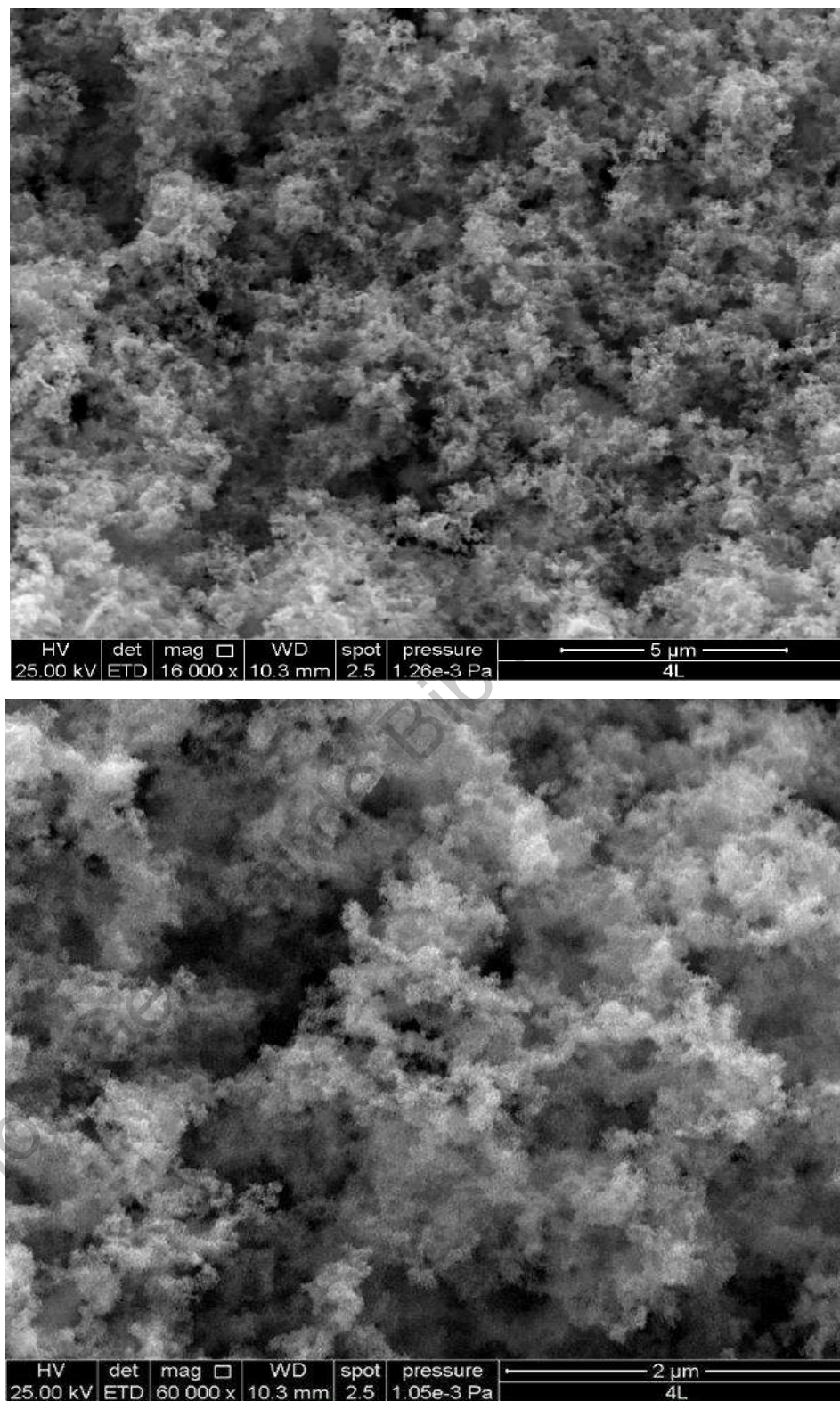


Fig. 3.11 Imágenes SEM Pd-L4

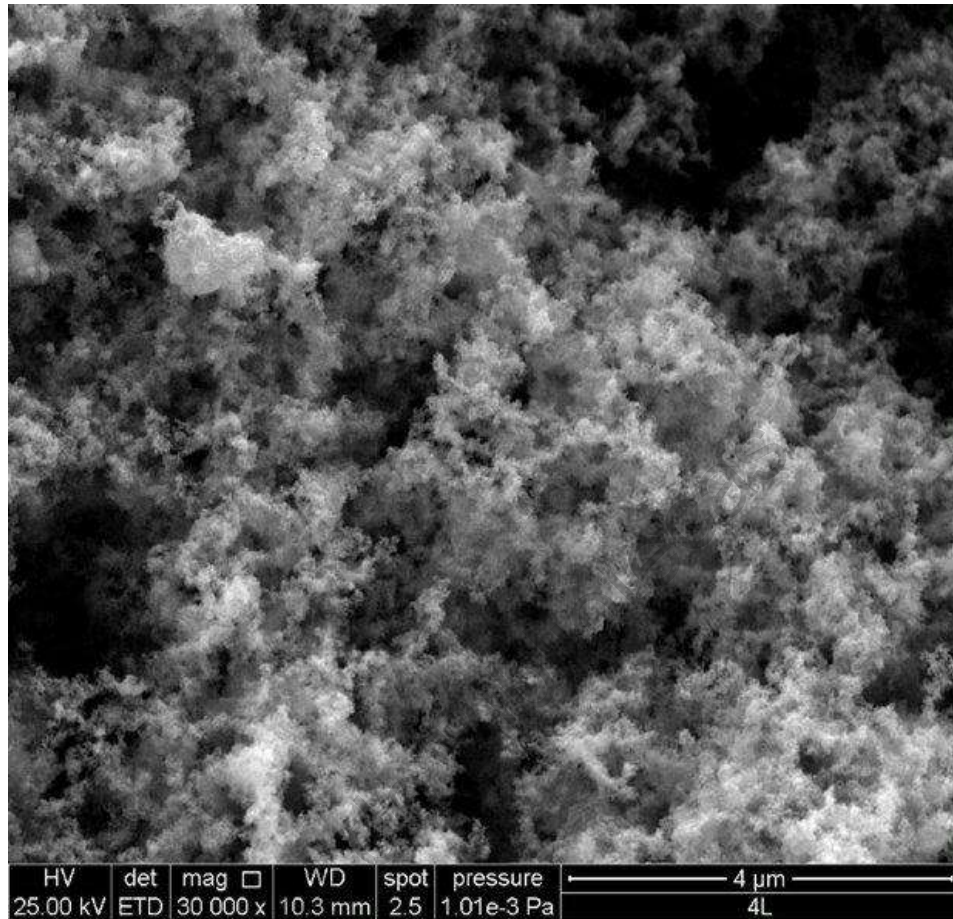


Fig. 3.12 Imagen SEM del aerogel Pd-L4

Para el material Pd-L3 se presentan aglomeraciones en algunas zonas que son de dimensiones diferentes al resto de las nubosidades, como si se tratara de cadenas de partículas más pequeñas. En comparación con el resto de las muestras en el material Pd-L4 todas las cadenas parecen dispersas y homogéneas, aunque también pueden observarse cadenas de nanopartículas aisladas en cadenas más pequeñas. La uniformidad en la morfología del material Pd-L4 y Pd-L2 es notable contra las otras dos muestras.

3.3.3.2. Análisis por microscopía electrónica de transmisión de electrones TEM

Las imágenes TEM de los aerogel muestran partículas ancladas en cadenas que rodean los poros de diferentes tamaños. Las nanopartículas esféricas en las estructuras de la cadena parecen aumentar de tamaño de acuerdo con el tratamiento realizado en la síntesis, los resultados muestran diámetros de partículas desde 10 nm hasta 50 nm para la síntesis realizada en EC y partículas de menos de 10 nm para muestras sintetizadas en MW. Por lo tanto, un tamaño de partícula más pequeño se atribuye al efecto del calentamiento por microondas.

Es de notarse también que la presencia de partículas más pequeñas es predominante en los aerogel sintetizados en las muestras Pd-L2 Pd-L3 y Pd-L4, esto se debe a que fueron sometidas a al menos una etapa de calentamiento por radiación en MW, este tipo de calentamiento causa la disminución del

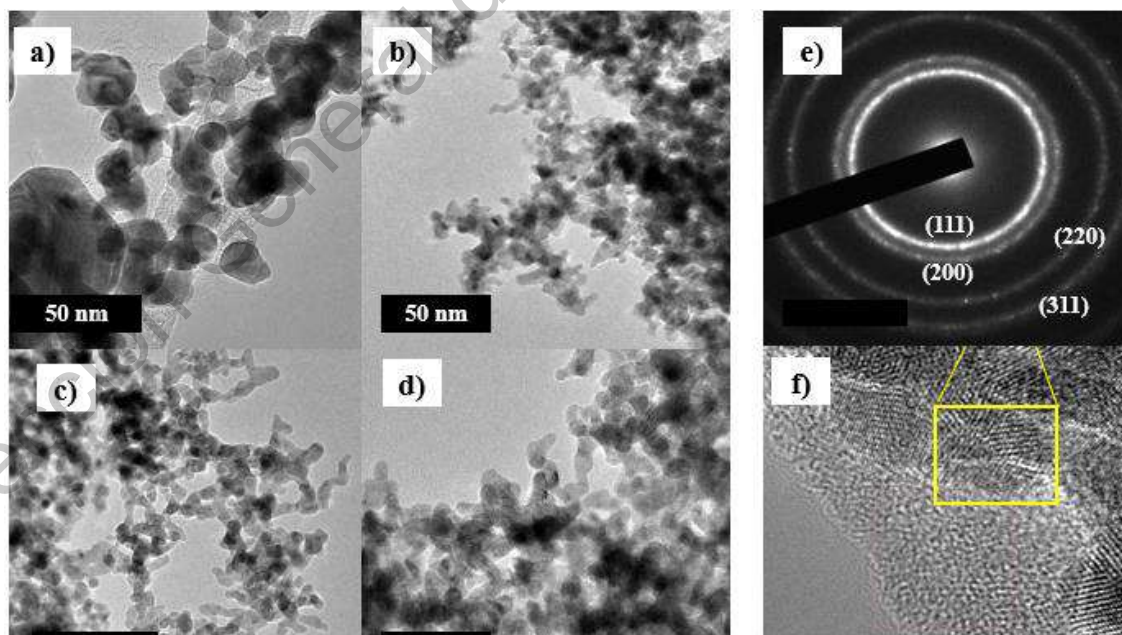


Fig. 3.13 Micrografías TEM de los aerogel elaborados. a) Pd-L1, b) Pd-L2, c) Pd-L3, d) Pd-L4. e-f) Patrones cristalográficos observados en la muestra Pd-L4.

tamaño de partícula debido a que la transferencia de calor ocurre homogéneamente en la solución donde ocurre la reacción.

Las micrografías TEM de la fig. 3.12 (e-f) permiten observar los planos cristalográficos en las distancias interplanares (211) y (111) observadas en la superficie de las partículas, los cuales corresponden al Pd metálico.

3.3.3.3. Efecto del calentamiento sobre el tamaño de partícula

A partir de los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de los materiales elaborados se puede observar cambios en la morfología de los aerogel y cambios en el tamaño de partículas de los materiales sintetizados, estos cambios se deben a las variaciones en el tipo de calentamiento utilizado en la etapa de síntesis y de gelado de los aerogel, el proceso completo se puede observar por etapas en la figura 3.13.

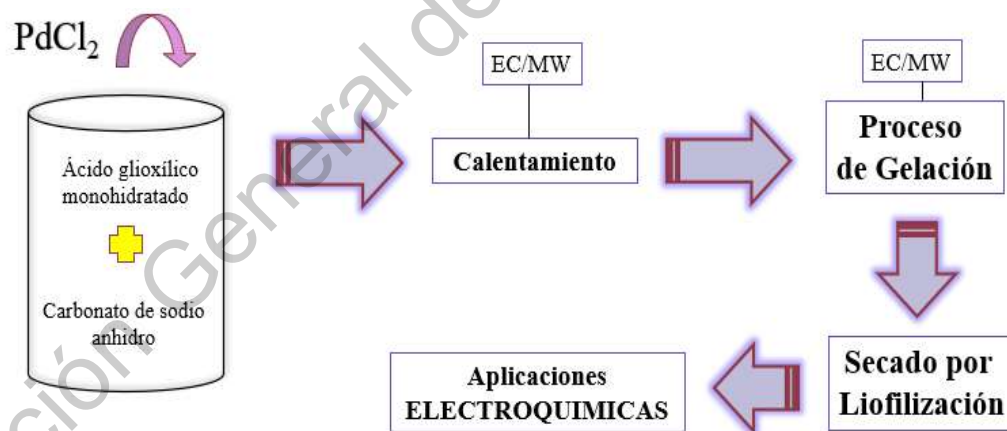


Fig. 3.14 Etapas del proceso de síntesis de los aerogel

El primer tipo de calentamiento utilizado fue la transferencia de calor por convección, cuya fuente de calor fue una estufa de calentamiento convencional. Este tipo de transferencia de calor ocurre desde una partícula a otra de un lugar a otro por el

movimiento de fluidos. Por lo que se asume que el calentamiento inicia en el borde de los tubos utilizados para realizar los procesos de síntesis, posteriormente las partículas que son excitadas por la transferencia de calor y migran a otros lados de la solución. A diferencia de este tipo de calentamiento la radiación por microondas permite que la transferencia de calor ocurra en toda la solución de manera más uniforme.

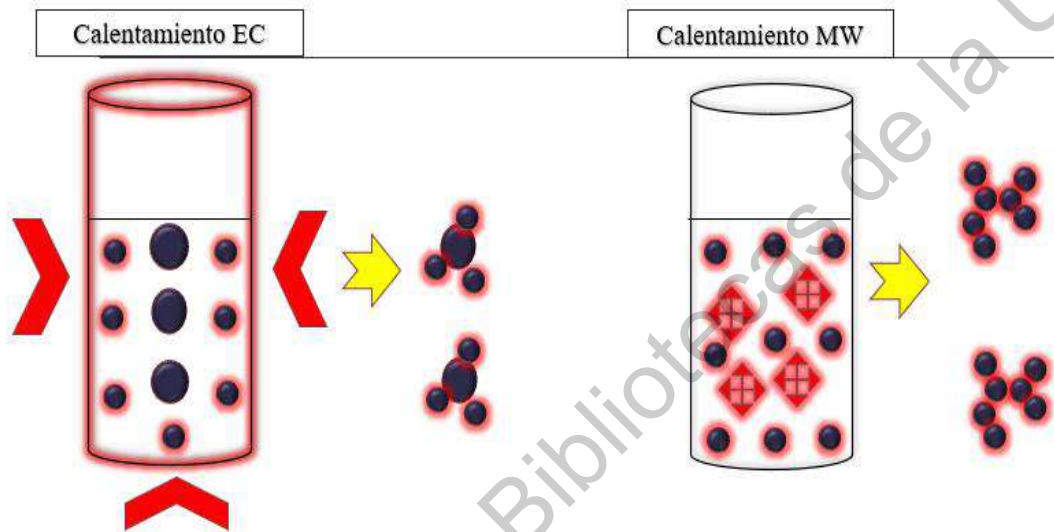


Fig. 3.15 Esquema de transferencia de calor por los dos tipos de calentamiento empleados

En el esquema de la figura 3.14 se describe como inicia el precipitado de las partículas. Para el calentamiento en EC observamos que las partículas inician a formarse de manera uniforme en los bordes conforme inicia el calentamiento, sin embargo, no ocurre lo mismo en el seno de la solución donde el calentamiento depende de la migración de las partículas. En cambio, para los materiales sometidos a radiación el precipitado de partículas ocurre en toda la solución y no únicamente en los bordes, atribuimos el tamaño de partícula más pequeño y uniforme de hasta 9 nanómetros a que la transferencia de calor alcanza casi todos los sitios de la solución. De acuerdo con el análisis TEM que el tamaño de partícula más grande se encuentra en el material Pd-L1 y oscila entre los 4-10 nm para el resto de los materiales como se observa en el esquema de la figura 3.15.

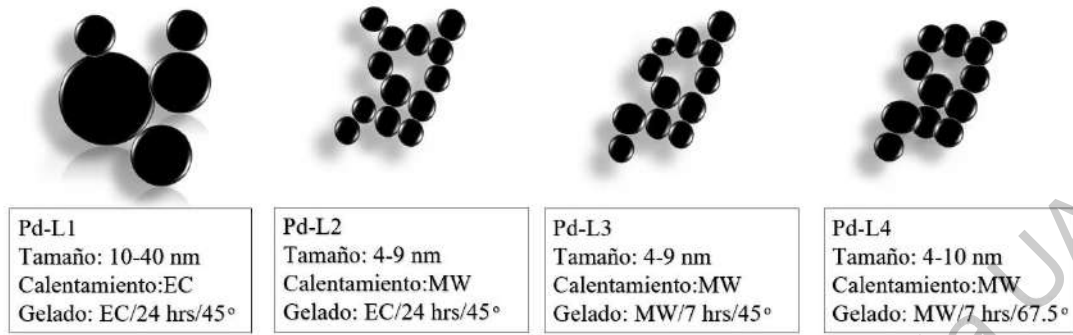


Fig. 3.16 Esquema tamaños de partículas de los aerogel de paladio

3.3.4. Análisis de la Composición química de los aerogel

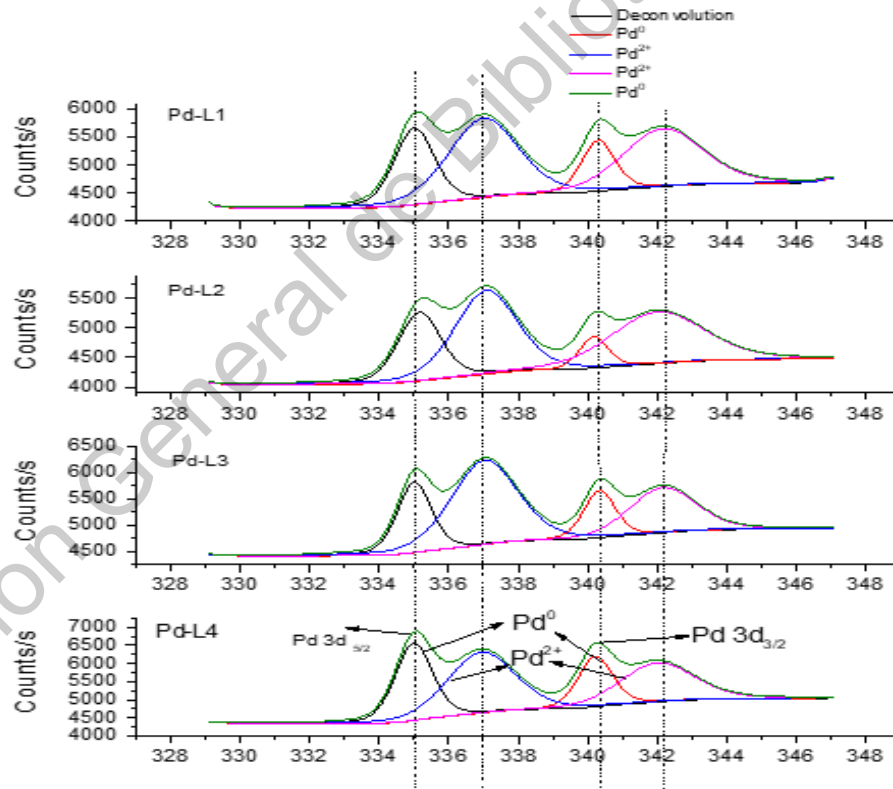


Fig. 3.17 Análisis XPS de las Muestras de aerogel

El análisis XPS se realizó para adquirir la composición y la información de la estructura electrónica de las 4 muestras de aerogeles y de la muestra sintetizada por EC como comparación. Los espectros de los niveles centrales de Pd se presentan después de ser ajustados de 33.12 eV a 344.945 eV.

El espectro XPS de Pd tiene un doble pico correspondiente a Pd 3d_{5/2} y Pd 3d_{3/2}, cuando se utilizan componentes Gaussianos deconvolucionados a 335.75 eV y 341.05 eV se asignan a Pd⁰ metálico. Mientras que los componentes con energía de unión de 337.85 eV y 343.15 eV se atribuyen a Pd²⁺. Los datos de XPS revelan que Pd⁰ es la principal especie de Pd en la superficie, como se ve claramente al comparar los espectros de las diferentes muestras. La concentración de Pd en Pd-L4 es más alta que las otras muestras como se puede ver en la Tabla 3.1.

Tabla 3.3 Análisis XPS aplicado a las muestras

Muestra		Peso %	Radio Atómico %
Pd-L1	Pd	78.22	36.77
	O	13.93	5.42
	C	5.25	0.13
Pd-L2	Pd	78.79	49.59
	O	10.33	4.45
	C	4.21	0.14
Pd-L3	Pd	81.92	39.64
	O	10.56	3.64
	C	4.96	0.11
Pd-L4	Pd	88.77	36.31
	O	10.27	2.06
	C	7.99	0.18

CAPÍTULO 4

4. PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS AEROGELLES

Este capítulo se enfoca en analizar los procesos de electroquímicos y la actividad catalítica de los aerogel de Pd en la oxidación de ácido fórmico, la reacción de evolución de oxígeno (OER) y en la reacción de reducción de oxígeno (RRO).

4.1. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS AEROGEL DE Pd

Se realizaron pruebas electroquímicas para los aerogel de Pd en la configuración en media celda previamente propuesta para determinar los procesos que ocurren sobre la superficie de un catalizador. A continuación, se muestran los CV aplicados resultantes de la evaluación electroquímica de los sobre los aerogel elaborados sintetizados en medio ácido, donde se pueden ubicar cuatro procesos principales.

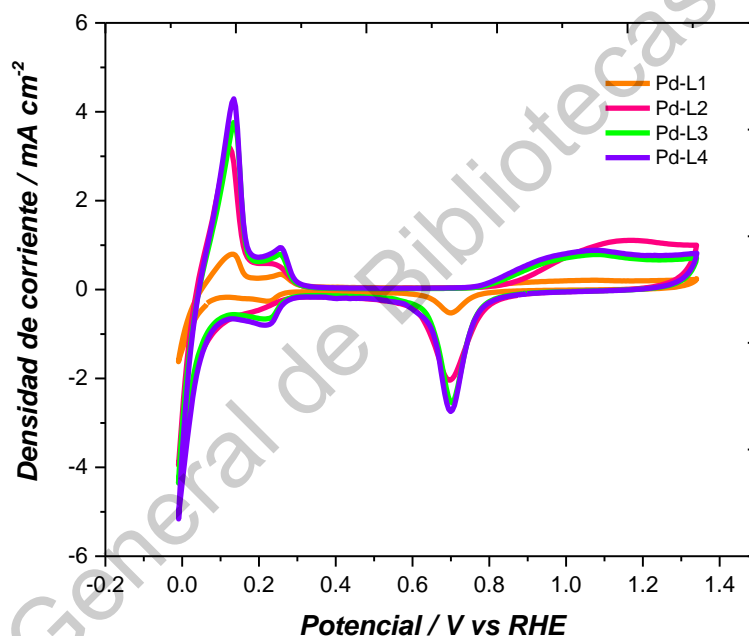


Fig. 4.1 Voltamperometría Cíclica de los Aerogel de Pd

La actividad electrocatalítica de las muestras de aerogel se evaluó mediante voltamperometría cíclica (CV). Al principio, se obtuvieron perfiles electroquímicos en la solución acuosa de H_2SO_4 0,5 M en condiciones ambientales con una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} . La Fig. 4.1 nos permite observar la relación el comportamiento entre de los aerogel sintetizados y la diferencia en el aumento de la densidad de

corriente para muestras sintetizadas en MW. En cada CV, las regiones de aumento máximo aumento en la densidad de corriente se atribuyen a la desorción de hidrógeno en el rango intervalo de 0.1-0.25 V vs RHE. La formación de óxidos de Pd (II) se presenta a 1-1.2V vs RHE. La reducción de los óxidos de Pd (II) a 0.65 -0.75 V vs RHE y los picos de adsorción de hidrógeno en 0.23 V vs RHE. Posteriormente, se comparó la muestra Pd-L4 con respecto al material comercial Pd /C y Pd-EC para comparar el efecto del tratamiento de secado y gelificación en MW para la reducción de Pd (II). (Fig. 4.2).

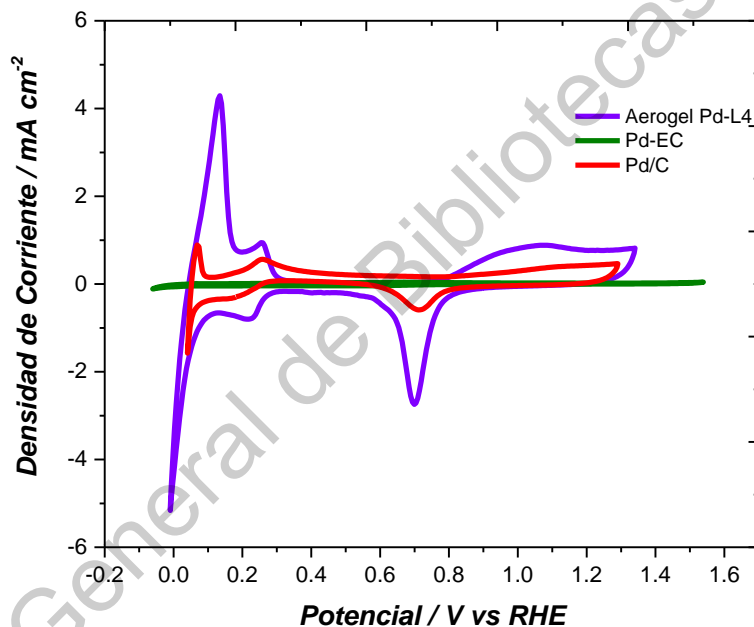


Fig. 4.2 Comparación de CV entre la muestra Pd-L4, Pd-EC y Pd/C

Para evaluar la actividad de un catalizador, el área de superficie activa electroquímica (ECSA) de un electrodo es un parámetro importante. La ECSA

de un catalizador proporciona información significativa sobre el número de sitios electroquímicamente activos de un catalizador.

La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica útil para medir la ECSA de un catalizador. Los valores de ECSA para las muestras y Pd / C se estimaron utilizando la carga de reducción de óxido de Pd (II) de acuerdo con la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Comparación de resultados de áreas superficiales BET contra ECSA

Muestra	ECSA (m ² /g)
Pd_L1	67.58
Pd_L2	247.5
Pd_L3	253.27
Pd_L4	317.6

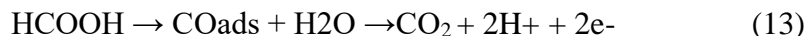
4.2. ACTIVIDAD ELECTROQUÍMICA PARA OXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO

A continuación, se muestra el desempeño electrocatalítico de los materiales sintetizados frente a la reacción de oxidación de ácido fórmico mediante la técnica de voltamperometría cíclica. Se evalúan 3 diferentes concentraciones de ácido fórmico 0,1,0,5 y 1 M en una solución acuosa de H₂SO₄. 0.5 M.

En las CV se puede observar el desempeño de los aerogelés de Pd frente a la FAO. En los picos localizados entre 0.2 y 0.6 V para todos los catalizadores de Pd muestran una ruta directa.



Mientras que la presencia de picos de 0.7 a 0.9 V representan una vía indirecta:



Donde, a 0.43 V vs RHE, se presentan valores de densidad de corriente donde los aerogeles muestran un comportamiento similar, de tal manera que se favorecen en el siguiente orden Pd-L4 > Pd-L3 > Pd-L2 > Pd-L1 como se muestra en las figuras 4.3 a 4.5. Se puede observar, además una tolerancia del Pd a las concentraciones de ácido fórmico hasta 1M, pero una actividad más estable en 0.5 M de HCOOH. Estudios previos ya demostraban que el paladio presenta una mayor tolerancia contra el envenenamiento como resultado del efecto del CO en comparación con Pt (El-nowihy and El-deab 2020). Esto se debe a que el Pd promueve la oxidación directa de HCOOH a CO₂ (ecuación 14) a través de la deshidrogenación de la molécula. Sin embargo, como se observa en la figura 4.5, los picos de oxidación parecen no ser homogéneos para los aerogeles sintetizados.

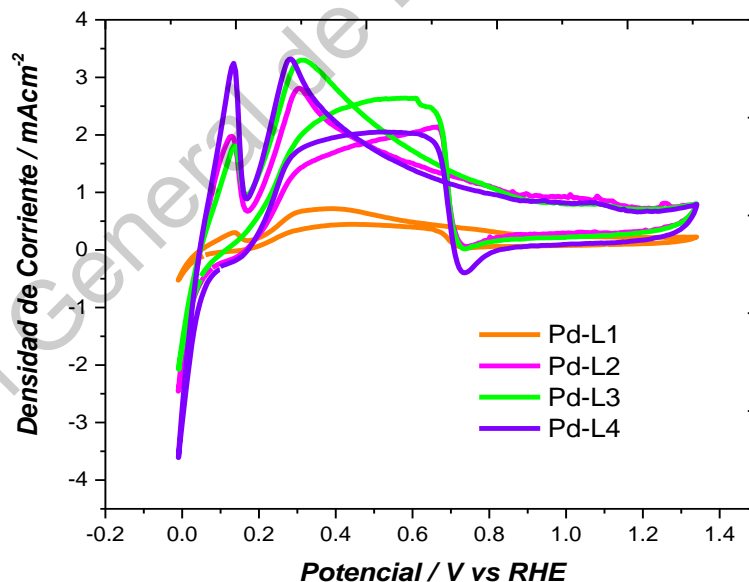


Fig. 4.3 Comparación de la oxidación de ácido fórmico 0.1 M empleando los aerogeles de Pd como catalizadores

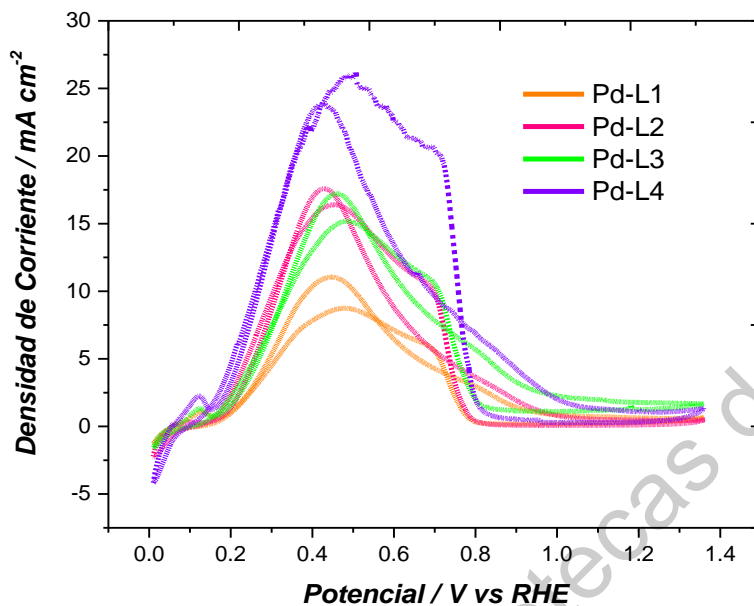


Fig. 4.4 Comparación de la oxidación de ácido fórmico 0.5 M empleando los aerogeles de Pd como catalizadores

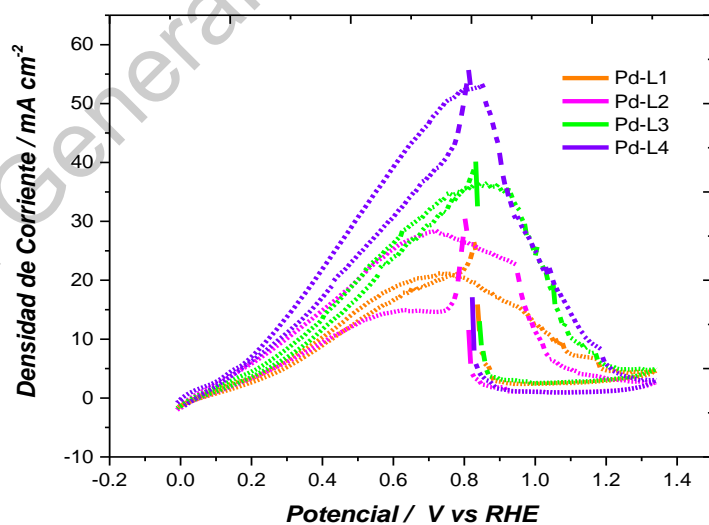


Fig. 4.5 Comparación de la oxidación de ácido fórmico 1 M empleando los aerogeles de Pd como catalizadores

De acuerdo con el capítulo anterior donde se analizan las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados, y al compararlos con los resultados de la respuesta electroquímica del material, se puede ver que los picos son más intensos, en términos de densidad de corriente, para los aerogeles cuyo tamaño de partícula es menor. Aunado a que estas muestras también tienen un valor de ECSA mayor, lo que implica que el calentamiento por radiación permite obtener un tamaño de partículas menor que el obtenido por calentamiento convencional y este criterio favorece la actividad electrocatalítica de los materiales frente a la FAO.

De las concentraciones evaluadas de HCOOH, se deduce que de las tres concentraciones evaluadas del combustible, la que nos resulta mayormente favorable es 0.5 M de HCOOH. Lo anterior se fundamenta en que en 0.1M HCOOH los catalizadores son estables, sin embargo, la densidad de corriente es baja; a 1M la puede observarse que hay perturbaciones en los potenciales entre 0.4V y 0.8V vs RHE, esto puede deberse a que la superficie del electrodo se contamina.

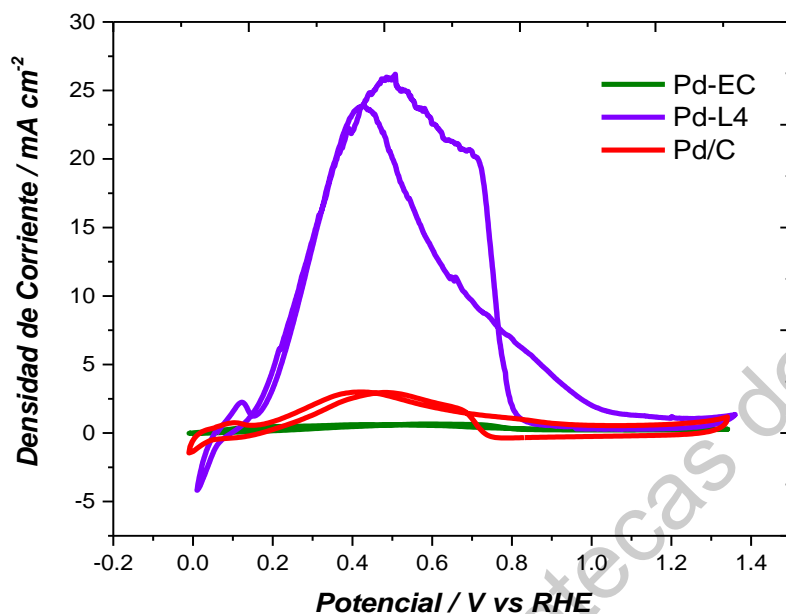


Fig. 4.6 Comparación de la FAO en Pd-L4, Pd-EC y Pd/C

En la CV de la figura 4.6 se puede ver que el desempeño catalizador Pd-L4 es superior en la FAO comparado con los catalizadores Pd-EC y Pd / C a una concentración de 0.5M.

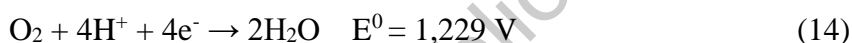
La Fig. 4.6 la figura permite observar que el aerogel sintetizado y gelado en MW muestra un desempeño 10 veces superior que el aerogel elaborado en estufa convencional. El resultado es similar para el material comercial.

4.3. Actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno

Las reacciones de óxido-reducción de oxígeno son de las reacciones más importantes en la naturaleza, y algunas como la respiración, la oxidación de los metales, la combustión, son ejemplos de reacciones de principal interés, también a nivel tecnológico, pues parten de la reducción del oxígeno. En nuevos dispositivos, como las

celdas de combustible y las baterías de litio-aire, se aprovecha la reducción de este elemento para realizar el trabajo eléctrico.

La ORR en medio ácido se lleva a cabo principalmente por dos mecanismos: uno que involucra la transferencia de cuatro electrones, que generalmente se denomina reducción directa o disociativa, y entrega como producto de reacción agua. El otro involucra la transferencia de dos electrones, partiendo del oxígeno hasta llegar al peróxido de hidrógeno como producto estable de reacción, este a su vez, puede continuar reduciéndose, aceptando dos electrones más hasta llegar al agua. Este segundo mecanismo a menudo se conoce como reducción incompleta o asociativa, ya que la molécula de oxígeno no se divide en la reducción hasta formar peróxido. El mecanismo más deseado en la mayoría de las aplicaciones tecnológicas es el que supone la transferencia de los cuatro electrones.



A continuación, se muestra el desempeño de los aerogelés de Pd en la ORR en H_2SO_4 0.5 M, dicha reacción se evaluó mediante voltamperometrías lineales a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

4.3.1. Evaluación de la reacción de reducción de oxígeno

Para analizar la actividad catalítica frente a la reacción de reducción de oxígeno (ORR) se evaluaron los distintos catalizadores sintetizados en un sistema de electrodo de disco rotatorio a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} a diferente velocidad angular (rpm) para evaluar los procesos que ocurren en la superficie del electrodo. Las velocidades angulares utilizadas fueron 200, 400, 600, 800, 1200 y 1600 rpm. Las pruebas se realizaron en un electrolito acuoso de 0.5 M de H_2SO_4 saturado con oxígeno de alta pureza a 25°C y 1 atm. La solución se burbujeo por aproximadamente 30 minutos hasta que los valores de potencial a circuito abierto (OCP) son estables. Este

potencial está definido como el potencial en el que la corriente es nula. Esta reacción se rige por tres principales zonas que se observan en las curvas de polarización en las figuras 4.6 y 4.7, el control cinético, mixto y difusional. En el control cinético la corriente solo depende de la transferencia de carga y no de la velocidad de rotación. El control mixto incluye el control cinético y el difusional el cual depende de la difusión de especies ocasionada por el movimiento del electrodo.

Para el material Pd-L1 se muestra un potencial de circuito abierto de 0.8 V vs RHE y por lo tanto un sobrepotencial de 0.429 V vs RHE. Presenta una zona de control cinético desde 0.78 hasta 0.7 V vs RHE y de control mixto desde 0.71 hasta 0.4 V vs RHE. En los perfiles obtenidos con este catalizador no puede observarse claramente el control difusional, solo el control mixto. El control difusional es casi nulo ya que las corrientes entre 800-1200 rpm son idénticas. Por lo que se puede deducir que ocurre un control mixto de transferencia de carga y masa.

Para el material Pd-L2 se alcanza un potencial de circuito abierto de 0.85 V vs RHE y un sobrepotencial de 0.379 V vs RHE. Presenta una zona de control cinético desde 0.8 hasta 0.7 V vs RHE y control mixto desde 0.71 hasta 0.4 V vs RHE. En las curvas para este catalizador puede observarse que existe un ligero control difusional en 200 y 400 rpm, sin embargo, en las velocidades superiores, el control difusional es casi nulo ya que las corrientes son muy similares.

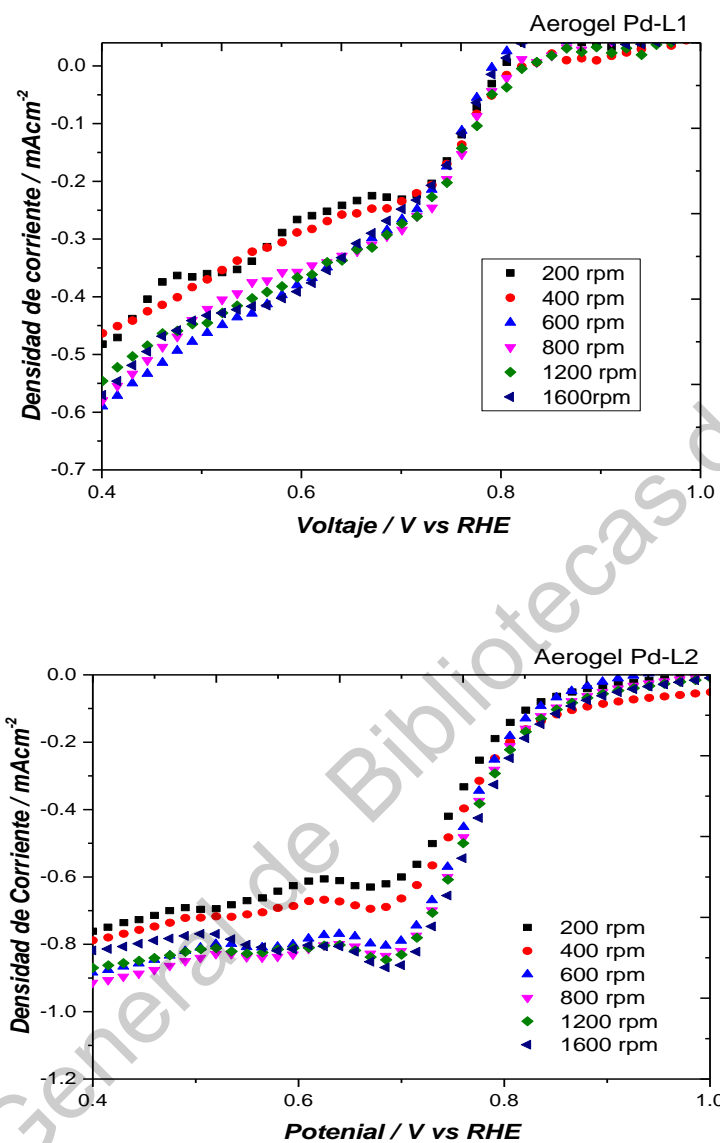


Fig. 4.7 Curvas de polarización para la reacción de reducción de oxígeno

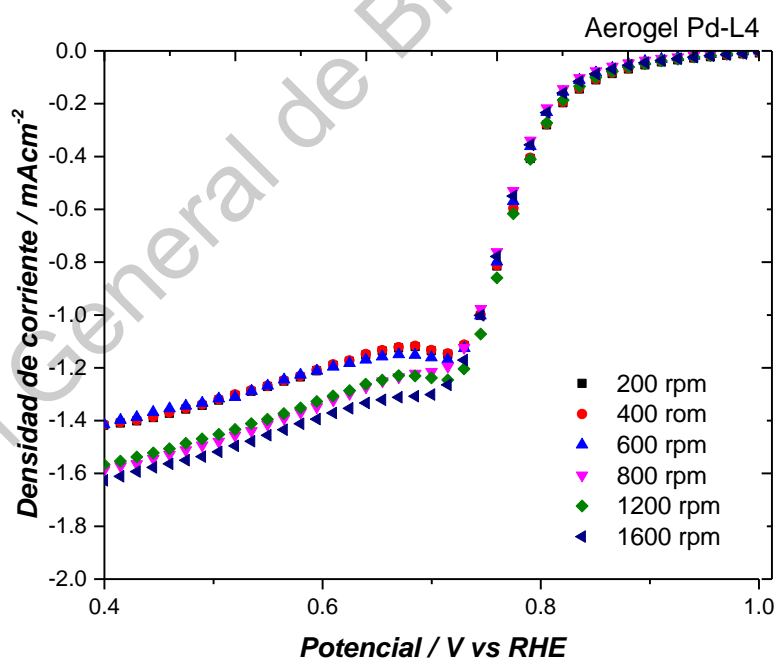
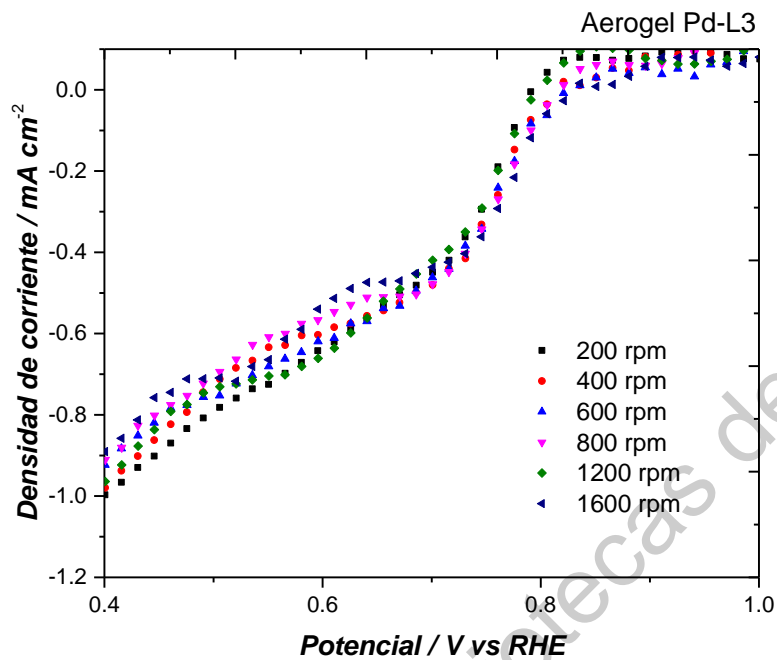


Fig. 4.8 Curvas de polarización para la reacción de reducción de oxígeno

En el material Pd-L3 el potencial a circuito abierto alcanzado es de 0.79 V vs RHE y un sobrepotencial de 0.439 V vs RHE. El control cinético se localiza desde 0.8 hasta 0.7 V vs RHE y un control mixto a partir de 0.71 hasta 0.4 V vs RHE. De acuerdo a las curvas de polarización para este catalizador solo existe control mixto y dos zonas apreciables, y no una curva definida donde se diferencien las 3 zonas de actividad. En cambio, la actividad del catalizador Pd-L4 muestra una meseta donde se percibe el cambio de la zona de control mixto a una donde hay únicamente difusión. Este material es el único en el que se aprecian tres zonas bien definidas, en el potencial entre 0.7 a 0.4 V vs RHE. El OCP de este material inicia en 0.88 V vs RHE el cual es superior al de los otros catalizadores mencionados en este trabajo.

4.3.2. Análisis de la actividad cinética de los aerogeles

Para el análisis de la actividad cinética de los aerogeles se elaboraron gráficos de Koutecky-Levich para obtener las pendientes (B) experimentales y poder calcular los corrientes límites para cada catalizador a partir de:

$$B = 0.62nFD^{\frac{2}{3}}v^{-\frac{1}{6}}C \quad (15)$$

Esta ecuación de Koutecky-Levich donde n es el número de electrones, F es la constante de Faraday (96500 C), C es la cantidad de oxígeno disuelto en H₂SO₄ a 0.5 M (1.03x 10⁻⁶ mol cm⁻³), D es el coeficiente de difusión del oxígeno (1.4x10⁻⁵ cm² s⁻¹) y v es la velocidad cinemática del H₂SO₄ 0.5 M (1.07 x10⁻² cm² s⁻¹).

$$i_L = Bw^{1/2} \quad (16)$$

El valor de 0.2 es una constante que se utiliza cuando la velocidad angular está en revoluciones por minuto. Para los materiales evaluados donde existe control mixto, es decir transferencia de masa y carga. La densidad de corriente debe considerarse como la suma de los recíprocos de la densidad de corriente cinética y de las corrientes límite.

Como ambos procesos están involucrados como puede apreciarse en las figuras 4.6 y 4.7 se estimará la densidad de corriente cinética a partir de:

$$i_k = \frac{i i_L}{i_L - i}$$

Análisis de Parámetros		Corrientes límite (i_L)/ mA cm ⁻²					
Catalizador	B promedio / mA cm ⁻² rpm ^{-1/2} (10 ⁻²)	200 rpm	400rpm	600rpm	800rpm	1200rpm	1600rpm
Pd-L1	10.09	1.42	2.01	2.47	2.85	3.49	4.05
Pd-L2	30.87	4.36	6.17	7.56	8.73	10.69	12.65
Pd-L3	29.95	4.23	5.99	7.33	8.47	10.37	11.98
Pd-L4	30.90	4.3	6.19	7.57	8.74	10.70	12.36

Tabla 4.2 Análisis de corrientes límite

La variación en los valores de B experimentales es significativa para los materiales Pd-L2 al Pd-L4 en comparación con el Pd-L1, esto se atribuye a que el área catalítica para los materiales del tres al cuatro, es mayor que para el material que fue sintetizado y gelado en una estufa convencional sometida a calentamiento por convección. Este comportamiento catalítico en los materiales, también se atribuye a que el tamaño de partícula para los materiales sometidos a radiación por microondas tiene un tamaño de partícula más uniforme y pequeño de lo cual se deduce que este tamaño proporciona mayor cantidad de sitios activos expuestos durante la reacción.

4.3.2.1. Pendiente de Tafel

A partir de diferentes valores de potencial obtenidos de las curvas de polarización se estiman los valores de i_k , que se considera la densidad de corriente cinética, con respecto al potencial. Lo que permitirá calcular la pendiente de Tafel (b) y el coeficiente de transferencia (a) empleando la ecuación:

$$i = i_0 e^{-\alpha F \eta / RT} \quad (17)$$

Donde η es el sobrepotencial de las reacciones obtenido de la diferencia de 1.229 V vs RHE contra el OCP obtenido para cada material, esta ecuación muestra la relación existente entre el sobrepotencial y la velocidad de reacción que ocurre en la superficie del electrodo que en este caso será representada por i_k . A partir de estos datos se obtuvieron las pendientes de Tafel a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta = a - b \log i \quad (18)$$

donde las constantes a y b se pueden expresar como:

$$a = \frac{2.3 RT}{\alpha F} \log i_0 = b \log i_0 \quad (19)$$

$$b = \frac{2.3 RT}{\alpha F} \quad (20)$$

Donde b es la pendiente de Tafel y a es el valor del sobrepotencial por unidad de densidad de corriente.

La densidad de corriente cinética i_k se grafica en función del potencial (figura 4.9), para obtener las pendientes de Tafel, también conocida como grafica de transferencia de carga corregida por transporte de masa. Los valores de pendientes de Tafel se obtuvieron a bajos sobrepotenciales para evaluar el grado de absorción del oxígeno cuando la reacción de reducción de oxígeno inicia. Es necesario ajustar los datos matemáticamente con $y=A \exp(-mx)$ donde m proporciona la pendiente de Tafel al dividirla entre 2.303, que es la relación de las bases de logaritmo neperiano base 10.

Las pendientes obtenidas para los catalizadores se muestran en la tabla 4.3. Los valores cercanos a 120 mVdec^{-1} indican que el primer electrón está siendo transferido y en esto ocurre para cada material en diferentes regiones a bajos valores de η .

Catalizador	OCP/ V vs RHE	$-b / \text{mV dec}^{-1}$	α	η
Pd-L1	0.80	151.87	0.388	0.429
Pd-L2	0.85	139.69	0.422	0.379
Pd-L3	0.79	111.63	0.528	0.439
Pd-L4	0.88	120.25	0.491	0.349

Tabla 4.3 Parámetros cinéticos obtenidos para la ORR usando aerogeles de Pd.

A partir de los resultados obtenidos en la Tabla 4.3 puede concluirse que el catalizador Pd-L3 presenta la mayor actividad electrocatalítica en comparación con los otros catalizadores, esto debido a que el valor de la pendiente de Tafel y del coeficiente de transferencia de carga de este sistema son los mejores.

El sobrepotencial más bajo corresponde a los materiales Pd-L2 y Pd-L4 con valores de 0.379 y 0.349 V vs RHE respectivamente, lo que quiere decir que la reacción inicia en potenciales más bajos para estos materiales, sin embargo, los parámetros cinéticos indican que el material electro-catalíticamente más activo es el material Pd-L3.

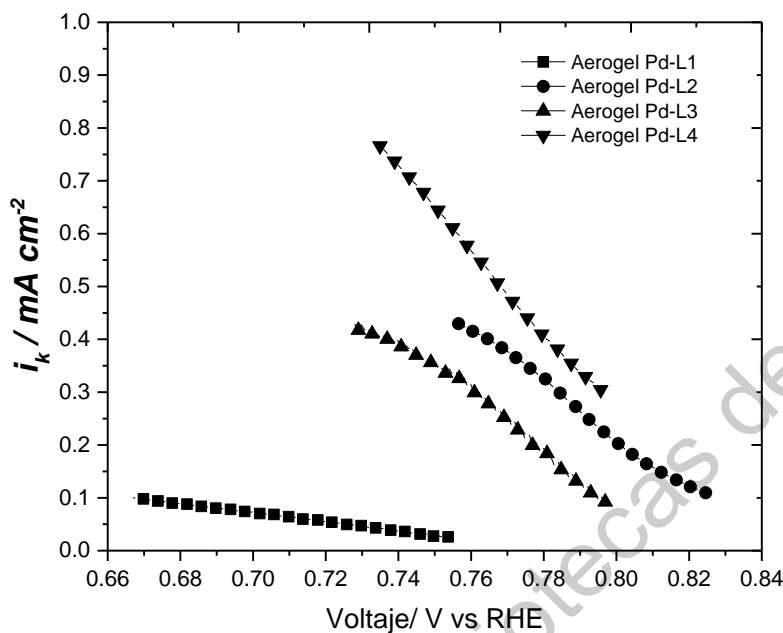


Fig. 4.9 Comparación del comportamiento cinético de reacción i_k vs potencial para la ORR sobre los aerogeles de Pd.

Aunque el material Pd-L3 muestra mejores resultados de acuerdo a los parámetros cinéticos evaluados, se pueden describir los 4 catalizadores elaborados como buenos catalizadores para ORR ya que se alcanzaron valores cercanos a los 120 mVdec^{-1} . El valor de los coeficientes de transferencia obtenidos cercanos a 0.5 indican un material mayormente electroactivo para ORR. A este respecto el material Pd-L3 y Pd-L4 con valores de 0.521 y 0.491 son los más cercanos al valor deseado, y por lo tanto los mejores materiales hacia la reacción de reducción de oxígeno.

4.4. Evaluación de la reacción de evolución de oxígeno

Para analizar la actividad catalítica de la reacción de evolución de oxígeno (OER) se evaluaron los distintos catalizadores en un sistema de media celda a una velocidad

de barrido de 20 mVs^{-1} . Para evitar la acumulación de oxígeno se utilizó una velocidad angular de 1600 rpm para romper las burbujas que pudieran adherirse a la superficie del electrodo. Las pruebas se realizaron en un electrolito de H_2SO_4 0.5 M saturado con nitrógeno de alta pureza a 25°C y 1 atm por aproximadamente 30 minutos hasta que se alcanzaron valores de potencial de circuito abierto (OCP) estables. Esta reacción, al igual que la ORR se rige por tres principales zonas que se observan en las curvas de polarización en las figuras 4.10, el control cinético, mixto y difusional.

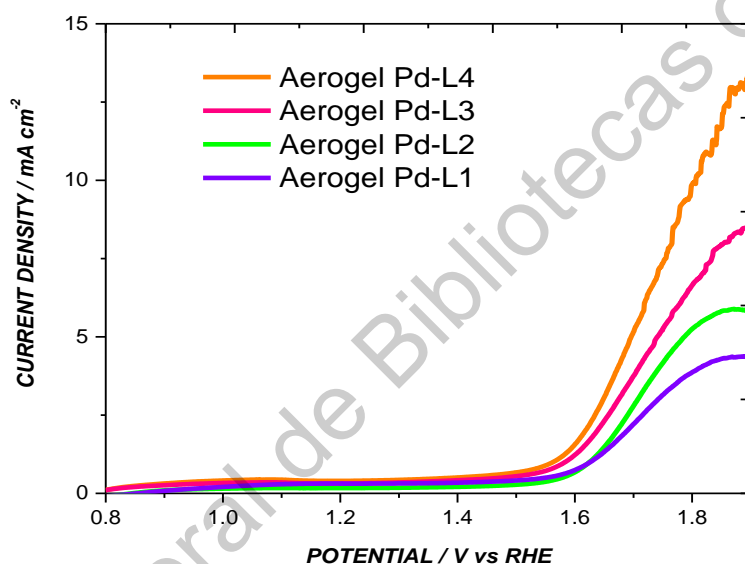


Fig. 4.10 Evaluación de la OER sobre los aerogeles de Pd

De acuerdo a la Figura 4.10, para la OER, el material con mejor actividad catalítica fue el Pd-L4, aunque su desempeño se encuentra lejos de alcanzar a catalizadores como el Pt de acuerdo a la literatura (Mahala, Sharma, and Basu 2018). Pero puede clasificarse dentro de un catalizador aceptable según trabajos reportados anteriormente (Wu et al. 2017).

4.4.1. Análisis de la actividad cinética para la OER

Las pendientes de Tafel para la reacción de evolución de oxígeno se calcularon a partir de la ecuación 16. Ajustando dicha ecuación, se pueden estimar las pendientes para los aerogeles de paladio. Los valores obtenidos se mencionan en la tabla 4.4.

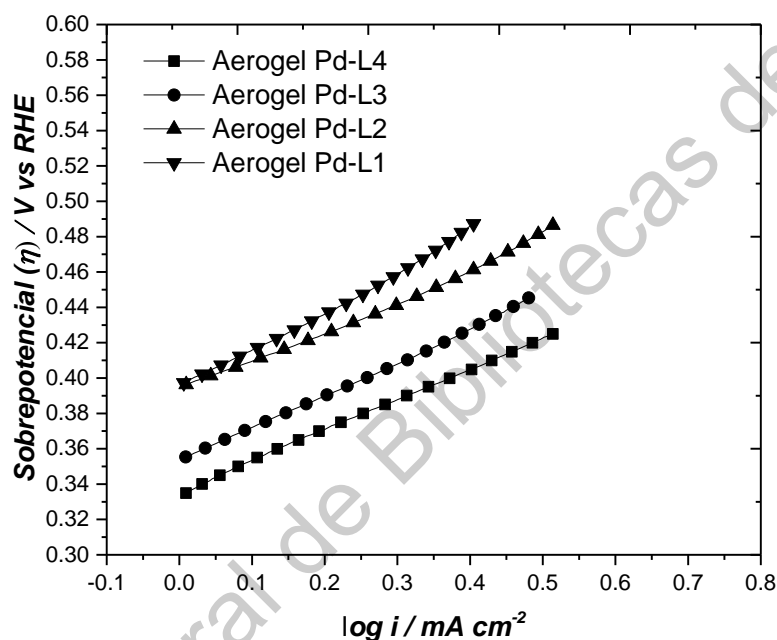


Tabla 4.4 Parámetros cinéticos de los aerogeles de paladio para la EOR

Catalizador	b (mV dec ⁻¹)	η / V vs RHE
Pd-L1	370	0.4
Pd-L2	180	0.4
Pd-L3	192	0.34
Pd-L4	174	0.33

El valor más bajo de la pendiente de Tafel se obtuvo para el material Pd-L3 y Pd-L4 sobre los otros dos materiales.

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

Se elaboraron aerogeles nanoestructurados de paladio, donde el efecto del tipo de calentamiento utilizado durante las etapas de síntesis y gelado afectó la actividad electroquímica de los materiales obtenidos. Los tipos de calentamiento utilizados fueron convección y radiación donde se observó que los materiales expuestos a radiación en al menos una de las dos etapas mencionadas, disminuía el tamaño de nanopartícula y aumentaba las áreas superficiales. También se encontró que la radiación como método de calentamiento sobre los materiales elaborados favorece la obtención del estado Pd⁰ metálico en las muestras finales, esta información la obtuvimos gracias al análisis XPS. La disminución del tamaño de partícula se vería reflejado en una mayor disposición de sitios activos, es por ello que caracterizamos los materiales electroquímicamente para obtener las áreas electroactivas de cada muestra. La caracterización electroquímica indicó que los materiales Pd-L3 y Pd-L4 contaban un área electroquímicamente a los materiales Pd-L1 Y Pd-L2. Posteriormente llevamos los aerogeles obtenidos a su evaluación sobre el desempeño de tres reacciones electroquímicas: la oxidación de ácido fórmico, la reacción de evolución de oxígeno y la reducción de oxígeno.

Los materiales evaluados en la oxidación de ácido fórmico son inestables en concentraciones 1 M HCOOH los materiales empiezan a ser estables a 0.1 y 0.5 M HCOOH, donde los materiales Pd-L4, Pd-L3 y Pd-L2 son los más selectivos para realizar la oxidación de ácido fórmico siendo el material Pd-L4 el material que arrojo mejor actividad catalítica dando hasta 25 mA cm⁻¹ de densidad de corriente.

Los aerogeles elaborados también se probaron para la OER y la RRO donde los mejores resultados se presentaron para los materiales donde se utilizó transferencia de calor por radiación en al menos una etapa del proceso. El material con una cinética de reacción mejor fue el Pd-L3, seguido del Pd-L4, Pd-L2 y Pd-L1 en ese orden.

Los aerogeles nanoestructurados de Paladio coinciden con lo establecido en la hipótesis de este trabajo y por lo tanto pueden ser utilizados en las reacciones electroquímicas que fueron evaluadas en este trabajo y pueden ser utilizados como catalizadores en dispositivos electroquímicos que utilicen las reacciones evaluadas como principio de funcionamiento. La simplicidad del proceso de síntesis permitirá que los aerogeles de Pd puedan ser producidos en una escala mayor.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

ANEXO I
CONCEPTOS
ELECTROQUIMICOS

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Celdas electroquímicas

Son un dispositivo en el cual un flujo continuo de combustible y oxidante sufren una reacción química controlada que da lugar a los productos y suministra directamente corriente eléctrica a un circuito externo.

Las celdas electroquímicas tienen dos electrodos conductores: el ánodo y el cátodo. El ánodo se define como el electrodo donde ocurre la oxidación y el cátodo es el electrodo donde tiene lugar la reducción. Los electrodos pueden estar hechos de cualquier material suficientemente conductor, como metales, semiconductores, grafito e incluso polímeros conductores. Entre estos electrodos está el electrolito, que contiene iones que pueden moverse libremente.

El proceso electroquímico que tiene lugar es de alta eficiencia y mínimo impacto ambiental. En efecto, dado que la obtención de energía en las pilas de combustible está exenta de cualquier proceso térmico o mecánico intermedio, estos dispositivos alcanzan eficiencias mayores que las máquinas térmicas, que están limitadas por la eficiencia del Ciclo de Carnot.

La pérdida de electrones de un átomo o molécula se llama oxidación y la ganancia de electrones es reducción. La oxidación y la reducción de especies en los electrodos tienen un mecanismo similar, una especie se oxida cuando se reduce otra. Para los casos en que los electrones se comparten (enlaces covalentes) entre los átomos con grandes diferencias en la electronegatividad, el electrón se asigna al átomo con la mayor electronegatividad en la determinación del estado de oxidación.

El átomo o molécula que pierde electrones se conoce como el agente reductor, o reductor, y la sustancia que acepta los electrones se llama agente oxidante u oxidante. Por lo tanto, el agente oxidante siempre se reduce en una reacción; el agente reductor siempre se oxida. El oxígeno es un agente oxidante común, pero no el único. A pesar del nombre, una reacción de oxidación no necesariamente necesita involucrar oxígeno. Para las reacciones que involucran oxígeno, la ganancia de oxígeno implica la

oxidación del átomo o molécula a la que se agrega el oxígeno y el oxígeno se reduce. En compuestos orgánicos, la pérdida de hidrógeno implica la oxidación de la molécula de la que se pierde y se reduce el hidrógeno. Esto se debe a que el hidrógeno dona su electrón en enlaces covalentes con no metales, pero lleva el electrón cuando se pierde. Por el contrario, la pérdida de oxígeno o la ganancia de hidrógeno implican una reducción. Las celdas electroquímicas pueden distinguirse en dos tipos fundamentales, las celdas galvánicas y las celdas electrolíticas. En todas las técnicas de análisis electroquímico podremos identificar algo en común: en todas ellas es posible encontrar una celda de medida, con un número variable de electrodos, (igual o mayor que dos), donde se realizará la determinación. Una descripción más detallada nos permite reconocer en una celda los siguientes componentes:

Cátodo: se denomina al electrodo donde ocurre la reacción de reducción.

Ánodo: se denomina al electrodo donde ocurre la reacción de oxidación.

Puente salino: generalmente construido en un soporte tipo gel que contiene una solución de un electrolito fuerte (KNO_3 , KCl , etc.), y se incorpora a la celda para asegurar el equilibrio iónico en el sistema.

Reducción: reacción donde ocurre una disminución del estado de oxidación, generalmente por la ganancia de electrones. **Oxidación:** reacción donde ocurre un aumento del estado de oxidación, generalmente por la pérdida de electrones. Ambas reacciones se tienen que dar simultáneamente.

Oxidación: reacción donde ocurre un aumento del estado de oxidación, generalmente por la pérdida de electrones. Ambas reacciones se tienen que dar simultáneamente.

Electrodos

Un electrodo es considerado una superficie catalítica o un catalizador ya que en la superficie de este ocurren las reacciones de transferencia de carga, el material del electrodo participa de la reacción aportando sitios para la adsorción de intermediarios.

El electrodo actúa como sitio o sustrato para la reacción electroquímica. Los electrodos de trabajo desempeñan un papel crítico en el rendimiento e influyen en gran medida la tasa de reacción debido a su diferente estructura, conductividad, grado de humectabilidad y acceso de catalizador a un electrolito. Sobre la base de la estructura y el grado de electrolito, los soportes de los electrodos se dividen en dos categorías: electrodo de superficie plana y electrodo 3D.

Electrodos de referencia

El electrodo de referencia tiene la tarea de proporcionar un potencial de referencia constante. Cada electrodo de referencia consta de un elemento de referencia que está colocado en una solución electrolítica definida. Este electrolito debe tener contacto con el medio a medir. En los electrodos de referencia corrientes la conexión se realiza usando el llamado diafragma que garantiza flujo de iones.

Como electrodos de referencia se utilizan los siguientes:

- 1) Electrodo de calomelanos. Este electrodo está formado por mercurio cubierto por una capa de cloruro insoluble (calomelanos), Hg_2Cl_2 en equilibrio con una disolución de cloruro potásico, KCl , que puede ser 0.1 N, 1 N o saturada. El contacto eléctrico con el mercurio se realiza por medio de un hilo de platino.
- 2) Electrodo de referencia de sulfato de mercurio ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$). Está compuesto de un tubo de vidrio en el que se introduce una gota de mercurio y sulfato de mercurio (Hg_2SO_4) en contacto con un hilo de platino. El elemento de referencia se llena con una solución de sulfato de potasio saturado (K_2SO_4).
- 3) Electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). Está formado por un hilo de Ag sobre el cual se deposita AgCl , generalmente por vía electroquímica, en una solución de NaCl o KCl , en la cual el hilo de Ag actúa como ánodo.
- 4) Electrodo de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO_4). Está formado por una barra cilíndrica de Cu sumergida en una solución de CuSO_4 saturada. El contacto

electrolítico con la solución o suelo se realiza mediante un puente salino constituido (formado) por un tapón de madera de balsa.

Electrocatalizadores

Un electrocatalizador es un catalizador que participa en una reacción electroquímica, estos materiales modifican e incrementan la velocidad de las reacciones químicas sin ser consumidos en el proceso, son una forma específica de catalizadores que funciona en las superficies del electrodo o puede ser la propia superficie del electrodo. El electrocatalizador ayuda en la transferencia de electrones entre el electrodo y los reactivos, y/o facilita la transformación.

Actualmente en la electroquímica los materiales principales para la elaboración de catalizadores son los metales preciosos y sus derivados.

Electrólito

Un electrolito o electrólito es cualquier sustancia que contiene en su composición iones libres, que hacen que se comporte como un conductor eléctrico. Debido a que generalmente se encuentran iones en una solución, los electrolitos también son conocidos como soluciones iónicas, pero también existen electrolitos fundidos y electrolitos sólidos.

Cuando se coloca un electrodo en un electrólito y se aplica un voltaje, el electrólito conducirá electricidad. Los electrones solos normalmente no pueden pasar a través del electrólito; en vez de ello, una reacción química sucede en el cátodo, consumiendo los electrones del cátodo, y otra reacción ocurre en el ánodo, produciendo electrones para ser capturados por el ánodo. Como resultado, una nube de carga negativa se desarrolla en el electrólito alrededor del cátodo, y una carga positiva se desarrolla alrededor del

ánodo. Los iones en el electrolito se mueven para neutralizar estas cargas para que las reacciones puedan continuar y los electrones puedan seguir fluyendo.

La mayoría de los electrolitos son ácidos, bases o sales en solución. Algunos gases, cuando se encuentran en condiciones de alta presión o temperatura, pueden llegar a comportarse de manera similar a un electrolito. Se puede obtener un electrolito mediante la disolución de un polímero, ya sea biológico o sintético, y en estos casos se obtendrá un polielectrolito. Si tomamos una sal y la disolvemos en agua, los iones que componen la sal se separarán, en un proceso llamado solvatación, en donde cada anión y cada catión se rodean de moléculas de agua. El resultado es una solución que contiene iones, es decir, un electrolito

Celdas de Combustible

Una celda de combustibles es un dispositivo electroquímico en el cual un flujo continuo de combustible y oxidante sufren una reacción química controlada que da lugar a los productos y suministra directamente corriente eléctrica a un circuito externo.

Se trata de un dispositivo electroquímico de conversión de energía similar a una batería. Se diferencia en que está diseñada para permitir el abastecimiento continuo de los reactivos consumidos. Es decir, produce electricidad de una fuente externa de combustible y de oxígeno u otro agente oxidante, en contraposición a la capacidad limitada de almacenamiento de energía que posee una batería. Además, en una batería los electrodos reaccionan y cambian según cómo esté de cargada o descargada; en cambio, en una celda de combustible los electrodos son catalíticos y relativamente estables.

Es importante establecer las diferencias fundamentales entre las pilas convencionales y las celdas de combustible de combustible. Las baterías convencionales son dispositivos de almacenamiento de energía: el combustible está en su interior y producen energía hasta que este se consume. Sin embargo, en una celda de combustible los reactivos se suministran como un flujo continuo desde el exterior, lo que permite generar energía de forma ininterrumpida.

Reacción de oxido-reducción

Reacción química que ocurre entre una sustancia oxidante y una sustancia reductora. Durante la reacción, la sustancia oxidante pierde electrones y la sustancia reductora gana electrones.

- El agente oxidante es aquel elemento químico que tiende a captar esos electrones, quedando con un estado de oxidación inferior al que tenía, es decir, siendo reducido.
- El agente reductor es aquel elemento químico que suministra electrones de su estructura química al medio, aumentando su estado de oxidación, es decir, siendo oxidado.²

Cuando un elemento químico reductor cede electrones al medio, se convierte en un elemento oxidado, y la relación que guarda con su precursor queda establecida mediante lo que se llama un par rédox. Análogamente, se dice que, cuando un elemento químico capta electrones del medio, este se convierte en un elemento reducido, e igualmente forma un par rédox con su precursor oxidado. Cuando una especie puede oxidarse, y a la vez reducirse, se le denomina anfólito, y al proceso de la oxidación-reducción de esta especie se le llama anfólización.

Oxidación de ácido Fórmico

El ácido fórmico es un combustible que puede generar electricidad y emitir dióxido de carbono, que se puede recoger y reciclar de nuevo. También es fundamental en el campo de la ingeniería química como materia prima para otros productos y como material de almacenamiento de hidrógeno que puede contener casi 1.000 veces la energía del mismo volumen de hidrógeno, que es difícil de comprimir (Hidayah and Irwan 2019). Las baterías de combustible que usan ácido fórmico como combustible se consideran fuentes de energía prometedoras para aplicaciones portátiles con las ventajas de un alto voltaje de circuito abierto, pequeño cruce de combustible y baja toxicidad (Fan et al. 2018). La molécula de ácido fórmico, tiene una estructura simple (HCOOH) y en sí misma es el intermedio de la oxidación de moléculas de alcohol. La electrooxidación de ácido fórmico se considera un modelo de reacción perfecto para investigar la relación estructura-propiedad de los electrocatalizadores y comprensión del mecanismo básico en los procesos electrocatalíticos (Jiang et al. 2020; Rupa et al. 2020). El ácido fórmico se ha explorado como material potencial de almacenamiento de hidrógeno debido a su alto contenido de hidrógeno (Ying et al. 2020), no toxicidad, excelente estabilidad y notable disponibilidad. FA puede catalizarse para descomponerse de acuerdo con dos caminos (Duan et al. 2020):



El ácido fórmico es un combustible que puede generar electricidad y emitir dióxido de carbono, que se puede recoger y reciclar de nuevo. El ácido fórmico podría convertirse en el componente clave de las celdas de combustible de los vehículos impulsados por hidrógeno. El ácido fórmico, que a su vez se le conoce como ácido metanoico; es un ácido de origen biológico que está compuesto por un átomo de carbono unido a dos moléculas de oxígeno, y dos de hidrógeno, lo que lo convierte en uno de los más simples entre los ácidos. Es por la simplicidad de su estructura que es una de las primeras opciones como combustible en celdas

Reacción de Evolución de Oxígeno

Entre los diversos sistemas energéticos regidos a través de reacciones electroquímicas existen las pilas de combustible, división de agua y las baterías de metal-aire que son en la actualidad los sistemas más simples, eficientes y confiables. La reacción de oxidación del agua o reacción de evolución de oxígeno (OER) es la reacción central de todos estos sistemas para llevar a cabo su proceso reversible junto con la reacción de reducción de oxígeno (ORR). En la OER, el oxígeno molecular se produce a través de varios procedimientos donde hay protones y electrones acoplados (Eftekhari 2017). La reacción depende en gran medida del pH y en condiciones ácidas y neutras se oxidan dos moléculas de agua (H_2O) en cuatro protones (H^+) y molécula de oxígeno (O_2), mientras que los grupos hidroxilo (OH^-) se oxidan y se transforman en H_2O y O_2 en ambientes básicos (Tahir et al. 2017). Los potenciales de media celda de equilibrio a 1 atm y 25°C para la OER son los siguientes:



Se requiere una corriente externa para crear la diferencia de potencial de 1,23 V frente a electrodo de hidrógeno normal (NHE) para impulsar el REA a $\text{pH} = 0$. Por lo tanto, se produce un cambio en el potencial de reacción, es decir, 0,59 mV por unidad de pH, teóricamente según la ecuación de Nernst (Liang et al. 2018).

Reacción de Reducción de Oxígeno

Existen distintas reacciones de reducción que pueden verse favorecidas por materiales electrocatalíticos, entre estas reacciones se encuentra la reacción de reducción de oxígeno (ORR) por sus siglas en inglés, esta reacción es necesaria en un sinnúmero de dispositivos electroquímicos tales como celdas de combustible y baterías de

combustible. En comparación con otras reacciones electroquímicas, esta ocurre de manera lenta y requiere de un amplio análisis para evaluar el efecto de un material sobre este proceso. Generalmente se da prioridad al análisis de cinética de esta reacción a partir de varios pasos que incluyen el análisis del electrolito, el tamaño de partícula, entre otros. Para fines de esta investigación se conoce que en medios ácidos la ORR involucra dos principales mecanismos de reacción:

1) Ruta directa



2) Ruta indirecta



Para las ecuaciones anteriores los valores del lado derecho son los potenciales teóricos o potenciales estándar para que la reacción ocurra, la ecuación (8) la cual explica la descomposición no electroquímica del peróxido de hidrogeno el cual es el producto de la reacción (7).

La ruta directa de 4 electrones involucra varias etapas en las que el O_2 es reducido directamente a agua, sin embargo, por la simpleza de la reacción es la ruta más deseable de reducción de oxígeno ya que no provoca reacciones paralelas todo el potencial es aprovechado para actuar sobre la producción de agua. La ruta que toma el oxígeno depende del material empleado en la superficie del electrodo, la trayectoria de 4 electrones ocurre en materiales tales como Pt, Pd, Ag (Chen et al. 2017; Wang et al. 2018), y algunos óxidos metálicos como el Ir o el Ru (Cherevko et al. 2016) las perovskitas y otros óxidos mixtos (Si et al. 2017; Yang et al. 2017).

El Pd a pesar de no ser tan eficiente como el Pt para la ORR promueva la transferencia de 4 e-, es más barato es estable a potenciales menores a 0.8 V (Yan et al. 2015). Una alternativa para hacer un material más activo hacia ORR es elaborar materiales con tamaños de partículas entre 1 y 100 nanómetros, es por ellos que esperamos que los aerogeles elaborados con menores tamaños de partícula resulten favorables para esta reacción en medio ácido.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

PRODUCTOS CIENTIFICOS OBTENIDOS EN EL POSGRADOPUBLICACIONES:

- **Microfluidic water splitting cell using 3D NiFe₂O₄ hollow spheres**
Estatus: Publicado
Journal of Power Sources-noviembre 2019 Factor de Impacto: 8.2
- **Formic Acid Microfluidic Fuel Cell using Pd-Aerogel Obtained by Microwave heating**
Estatus: en proceso de publicación

CONGRESOS:

- European Materials Research Society (E-MRS 2018)
- COLOQUIO UAQ (2018-2019)
- CONIN UAQ (2019)
- HYPOTHESIS(2020)

PATENTES:

Las variaciones en el proceso de síntesis de este trabajo se encuentran actualmente en proceso de patente en colaboración con el Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, (INCAR-CSIC), S.C.

REFERENCIAS

- Adachi, Ichiro. 2020. "Nuclear Inst . and Methods in Physics Research , A Status of High-Quality Silica Aerogel Radiators." *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, A 952(December 2018):161919.
- Aguilera-granja, F., J. M. Montejano-carrizales, E. O. Berlanga-ramírez, and A. Vega. 2004. "Magnetic Behaviour of Selected Geometries of Pd Clusters : Icosahedral versus Fcc Structures." 330:126–30.
- Bhusan, Bibhuti, Kiranmayee Biswal, Archana Jena, Brundabana Naik, Nimai C. Nayak, Barada P. Dash, Bhabani Sankar, Ankur Soam, and Prasanta Kumar. 2020. "Materials Today : Proceedings Pd Supported on 3D Graphene Aerogel as Potential Electrocatalyst for Alkaline Direct Methanol Fuel Cells." .
- Bi, Yutie, Mi Liu, Hongbo Ren, Xianpan Shi, Shuaijie He, Yong Zhang, and Lin Zhang. 2015. "Investigation on Gelation Process and Microstructure for Copper-Based Aerogel Prepared via Sol-Gel Method." *Journal of Non-Crystalline Solids* 425:195–98.
- Chen, Mengjie, Lei Wang, Haipeng Yang, Shuai Zhao, Hui Xu, and Gang Wu. 2017. "Nanocarbon/Oxide Composite Catalysts for Bifunctional Oxygen Reduction and Evolution in Reversible Alkaline Fuel Cells: A Mini Review." *Journal of Power Sources* 375:277–90.
- Cherevko, Serhiy, Simon Geiger, Olga Kasian, Nadiia Kulyk, Jan Philipp Grote, Alan Savan, Buddha Ratna Shrestha, Sergiy Merzlikin, Benjamin Breitbach, Alfred Ludwig, and Karl J. J. Mayrhofer. 2016. "Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ Thin Film Electrodes in Acidic and Alkaline Electrolytes: A Comparative Study on Activity and Stability." *Catalysis Today* 262:170–80.
- Douk, Abdollatif Shafaei, Hamideh Saravani, and Meissam Noroozifar. 2018. "Electrochimica Acta Three-Dimensional Assembly of Building Blocks for the Fabrication of Pd Aerogel as a High Performance Electrocatalyst toward Ethanol Oxidation." *Electrochimica Acta* 275:182–91.
- Duan, Jingmin, Zhongqing Xiang, Hongsong Zhang, Bing Zhang, and Xu Xiang. 2020. "Applied Surface Science Pd-Co 2 P Nanoparticles Supported on N-Doped Biomass-Based Carbon Microsheet with Excellent Catalytic Performance for Hydrogen Evolution from Formic Acid." *Applied Surface Science* 530(March):147191.

- Eftekhari, Ali. 2017. "Tuning the Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction." *Materials Today Energy* 5:37–57.
- El-nowihy, Ghada H. and Mohamed S. El-deab. 2020. "ScienceDirect Boosted Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid at CoOx / Pd / Au Nanoparticle-Based Ternary Catalyst." (xxxx).
- Fan, Hongsheng, Ming Cheng, Lei Wang, Yuanjun Song, Yimin Cui, and Rongming Wang. 2018. "Nano Energy Extraordinary Electrocatalytic Performance for Formic Acid Oxidation by the Synergistic Effect of Pt and Au on Carbon Black." 48(March):1–9.
- Gomero, Juan C. Morales and Alberto Corzo Lucioni. 2017. "(WO₃)_n VÍA SOL-GEL MEDIANTE TÉCNICA DE FILMS USING DIP COATING TECHNIQUE." 83(4).
- Gonda, Masanori, Masa Aki Ohshima, Hideki Kurokawa, and Hiroshi Miura. 2014. "Toluene Hydrogenation over Pd and Pt Catalysts as a Model Hydrogen Storage Process Using Low Grade Hydrogen Containing Catalyst Inhibitors." *International Journal of Hydrogen Energy* 39(29):16339–46.
- Gu, Senlong and Sadhan C. Jana. 2017. "Open Cell Aerogel Foams with Hierarchical Pore Structures." *Polymer* 125:1–9.
- Heinrichs, Benoît, Francis Noville, and Jean Paul Pirard. 1997. "Pd/SiO₂-Cogelled Aerogel Catalysts and Impregnated Aerogel and Xerogel Catalysts: Synthesis and Characterization." *Journal of Catalysis* 170(2):366–76.
- Henning, Sebastian, Laura Kühn, Juan Herranz, Maarten Nachtegaal, René Hübner, Matthias Werheid, Alexander Eychmüller, and Thomas J. Schmidt. 2017. "Electrochimica Acta Effect of Acid Washing on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt-Cu Aerogel Catalysts." 233:210–17.
- Hidayah, Nur and Masli Irwan. 2019. "ScienceDirect Three-Dimensional CFD Modeling of a Direct Formic Acid Fuel Cell." *International Journal of Hydrogen Energy* 44(58):30627–35.
- Huggins, Frank E., Sumit Bali, Gerald P. Huffman, and Edward M. Eyring. 2010. "Iron-Oxide Aerogel and Xerogel Catalyst Formulations: Characterization by ⁵⁷Fe Mossbauer and XAFS Spectroscopies." *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 76(1):74–83.

- Ji, Kaidi, Yue Gao, Lufan Zhang, Shue Wang, Qinyan Yue, Xing Xu, Wenjia Kong, Baoyu Gao, Zhenshan Cai, and Yuhui Chen. 2020. "Jo Ur l P Re Of." *Science of the Total Environment* 142958.
- Jiang, Hui, Lin Liu, Kai Zhao, Zhen Liu, Xinsheng Zhang, and Shuozen Hu. 2020. "Electrochimica Acta Effect of Pyridinic- and Pyrrolic-Nitrogen on Electrochemical Performance of Pd for Formic Acid Electrooxidation." 337.
- Liang, Qinghua, Lixiang Zhong, Chengfeng Du, Yubo Luo, Yun Zheng, Shuzhou Li, and Qingyu Yan. 2018. "Achieving Highly Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution with Ultrathin 2D Fe-Doped Nickel Thiophosphate Nanosheets." *Nano Energy* 47(February):257–65.
- Lim, Matthew B., Matthew Hu, Sandeep Manandhar, Avery Sakshaug, Adam Strong, Leah Riley, and Peter J. Pauzauskie. 2015. "Ultrafast Sol-Gel Synthesis of Graphene Aerogel Materials." *Carbon* 95:616–24.
- Liu, Hongfei, Yuefan Wei, Chee Kiang, Ivan Tan, Dennise T. Ardi, Dennis C. C. Tan, and Coryl J. J. Lee. 2020. "Materials Characterization XRD and EBSD Studies of Severe Shot Peening Induced Martensite Transformation and Grain Refinements in Austenitic Stainless Steel." *Materials Characterization* 168(April):110574.
- Mahala, Chavi, Mamta Devi Sharma, and Mrinmoyee Basu. 2018. "2D Nanostructures of CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄: Efficient Oxygen Evolution Catalyst." *Electrochimica Acta* 273:462–73.
- Maleki, Hajar. 2016. "Recent Advances in Aerogels for Environmental Remediation Applications: A Review." *Chemical Engineering Journal* 300:98–118.
- Rupa, Palanisamy, Ramasamy Harivignesh, Yun Sung, and Ramakrishnan Kalai. 2020. "Journal of Colloid and Interface Science Polyol Assisted Formaldehyde Reduction of Bi-Metallic Pt-Pd Supported Agro-Waste Derived Carbon Spheres as an Efficient Electrocatalyst for Formic Acid and Ethylene Glycol Oxidation." *Journal of Colloid And Interface Science* 561:358–71.
- Sashkina, Kseniya A., Pavel A. Gurikov, Artem B. Ayupov, Irina Smirnova, and Ekaterina V. Parkhomchuk. 2018. "Zeolite/Silica Aerogel Composite Monoliths and Microspheres." *Microporous and Mesoporous Materials* 263(December 2017):106–12.
- Shi, Qiurong, Chengzhou Zhu, Mengkun Tian, Dong Su, Maosen Fu, Mark H.

- Engelhard, Indranil Chowdhury, Shuo Feng, Dan Du, and Yuehe Lin. 2018. "Ultrafine Pd Ensembles Anchored-Au₂Cu Aerogels Boost Ethanol Electrooxidation." *Nano Energy* 53(June):206–12.
- Si, Conghui, Yelong Zhang, Changqin Zhang, Hui Gao, Wensheng Ma, Lanfen Lv, and Zhonghua Zhang. 2017. "Mesoporous Nanostructured Spinel-Type MFe₂O₄ (M = Co, Mn, Ni) Oxides as Efficient Bi-Functional Electrocatalysts towards Oxygen Reduction and Oxygen Evolution." *Electrochimica Acta* 245:829–38.
- Smirnova, Irina and Pavel Gurikov. 2018. "Aerogel Production: Current Status, Research Directions, and Future Opportunities." *Journal of Supercritical Fluids* 134(December 2017):228–33.
- Tadyszak, Krzysztof. 2020. "CT, MR and EPR Imaging of Graphene Oxide Aerogels." 109(December 2019).
- Tahir, Muhammad, Lun Pan, Faryal Idrees, Xiangwen Zhang, Li Wang, Ji Jun Zou, and Zhong Lin Wang. 2017. "Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction for Energy Conversion and Storage: A Comprehensive Review." *Nano Energy* 37(May):136–57.
- Tripathi, Bhawini, Hardeep Kumar, Ambuj Tripathi, Sunil Kumar, and D. K. Avasthi. 2020. "Transformation of Au e Pd Alloy Nanoparticles to Core-Shell Nanoparticles by Electron Irradiation." 832.
- Union, International, O. F. Pure, and Applied Chemistry. 1994. "RECOMMENDATIONS FOR THE Porous Solids." 66(8):1739–58.
- Vareda, João P., Alyne Lamy-Mendes, and Luisa Durães. 2018. "A Reconsideration on the Definition of the Term Aerogel Based on Current Drying Trends." *Microporous and Mesoporous Materials* 258:211–16.
- Wang, Ni, Haoquan Zheng, Wei Zhang, and Rui Cao. 2018. "Mononuclear First-Row Transition-Metal Complexes as Molecular Catalysts for Water Oxidation." *Chinese Journal of Catalysis* 39(2):228–44.
- Wu, Aiping, Ying Xie, Hui Ma, Chungui Tian, Ying Gu, Haijing Yan, Xiaomeng Zhang, Guoyu Yang, and Honggang Fu. 2017. "Integrating the Active OER and HER Components as the Heterostructures for the Efficient Overall Water Splitting." *Nano Energy*.
- Yan, Wenning, Weiyong Bian, Chao Jin, Jing-hua Tian, and Ruizhi Yang. 2015. "Electrochimic Yan, W., Bian, W., Jin, C., Tian, J., & Yang, R. (2015). *Electrochimica Acta* An Ef Fi Cient Bi-Functional Electrocatalyst Based on Strongly Coupled CoFe₂O₄ / Carbon Nanotubes Hybrid for

Oxygen Reduction and Oxygen Evolution. *Electrochimica.*”
Electrochimica Acta 177:65–72.

Yang, Shuting, Zhichao Wang, Zhaoxia Cao, Xinxin Mao, Mengjiao Shi, Yanlei Li, Ruirui Zhang, and Yanhong Yin. 2017. “Facile Synthesis of Well Dispersed Spinel Cobalt Manganese Oxides Microsphere as Efficient Bi-Functional Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction.” *Journal of Alloys and Compounds* 721:482–91.

Ying, Lian, Yirui Ouyang, Shuo Wang, Yuyan Gong, and Mengchao Jiang. 2020. “Ultrafast Synthesis of Uniform 4 – 5 Atoms-Thin Layered Tremella-like Pd Nanostructure with Extremely Large Electrochemically Active Surface Area for Formic Acid Oxidation.” *Journal of Power Sources* 447(September 2019):227248.

Zhang, Sizhao, Jian Feng, Junzong Feng, Yonggang Jiang, and Feng Ding. 2018. “Carbon Aerogels by Pyrolysis of TEMPO-Oxidized Cellulose.” *Applied Surface Science* 440:873–79.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ