

Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería

**“Desarrollo de compósitos Mn_xPd_y con
aplicación como electrocatalizador en celdas
de alcohol directo”**

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Ingeniera en Nanotecnología

Presenta

Irasema Toscano Ramírez

Dirigido por:

Dra. Minerva Guerra Balcázar

Co-dirigido por:

Dr. Luis Javier Torres Pacheco

Santiago de Querétaro, Querétaro, 2023.



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería Ingeniería en Nanotecnología

Desarrollo de compósitos Mn_xPd_y con aplicación como electrocatalizador en celdas de alcohol directo

Tesis

que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Ingeniera en Nanotecnología

Presenta

Irasema Toscano Ramírez

Dirigido por:

Dra. Minerva Guerra Balcázar

Co-dirigido por:

Dr. Luis Javier Torres Pacheco

Dra. Minerva Guerra Balcázar
Presidente


Firma

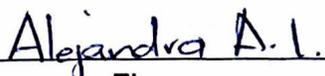
Dr. Luis Javier Torres Pacheco
Secretario


Firma

Dra. Sandra Virginia Rivas Gándara
Vocal


Firma

Dra. Alejandra Alvarez López
Vocal


Firma

Campus Aeropuerto, Querétaro, Qro.

Enero 2023

México



Dedicatorias

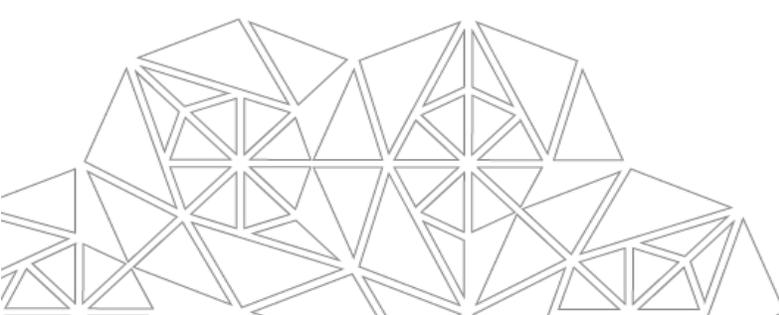
A mis padres, Rosa y Arturo y a mi hermano, Emiliano, quienes me han apoyado constantemente a lo largo de mi vida y carrera; en las buenas y en las malas. Gracias por enseñarme a enfrentar las dificultades buscando siempre soluciones. Sus principios, valores, dedicación al trabajo, determinación y empeño me han ayudado a convertirme en la persona que soy hoy. Todo ello con una enorme dosis de amor y sin pedir nada a cambio.

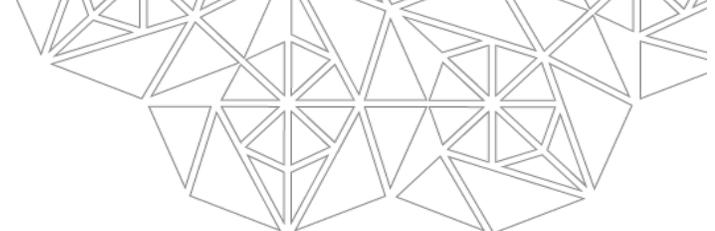
A mis tías Margarita y María y a mis abuelitos Raymundo y Alejandra por su apoyo y cariño incondicional durante todo este camino, por estar a mi lado en todo momento y porque con sus consejos, oraciones y palabras me hicieron una mejor persona y siempre me han acompañado en todas mis metas y sueños.

A Adrián por estar siempre a mi lado y estar ahí para siempre escucharme. A mis amigos por hacer mis días felices y divertidos a lo largo de la carrera, por ayudarme en los momentos difíciles y por brindarme todos los días su valioso cariño y amistad.

A la Dra. Minerva y al Dr. Luis por su paciencia y esmero en enseñarme todo lo necesario en un laboratorio y en la investigación y compartir sus conocimientos conmigo y con mis compañeros del laboratorio.

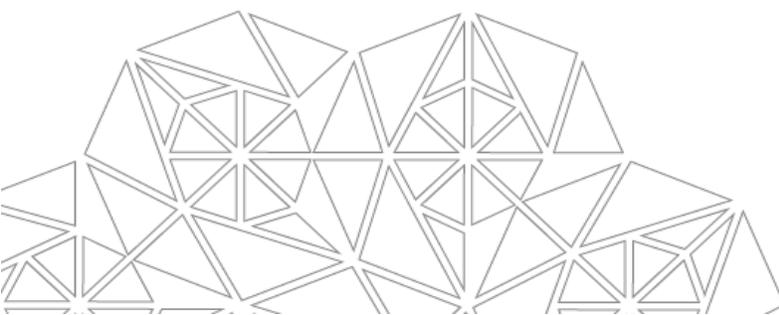
Finalmente, al Mtro. Moroni por estar pendiente de mi y de mis demás compañeros del laboratorio y responder a todas nuestras dudas siempre con mucha paciencia y a mis compañeros del laboratorio por su apoyo y por acompañarme en los días difíciles de experimentación, de verdad gracias a todos.





Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT-México por financiar este trabajo a través del proyecto “Ciencia básica A1-S-31959”, a la Universidad Autónoma de Querétaro por facilitarme los recursos y espacios para desarrollarme educativa y profesionalmente, a la Facultad de Ingeniería por las oportunidades y laboratorios así como también a todos los investigadores del grupo de trabajo del Nanomat-Lab; a la Dra. Minerva Guerra Balcázar. Al Dr. Luis Javier Torres Pacheco, al Dr. Walter Noé Vázquez Arjona, a la Dra. Lorena Álvarez Contreras, al CIMAV (Centro de Investigación en Materiales Avanzados) y al CIDETEQ.



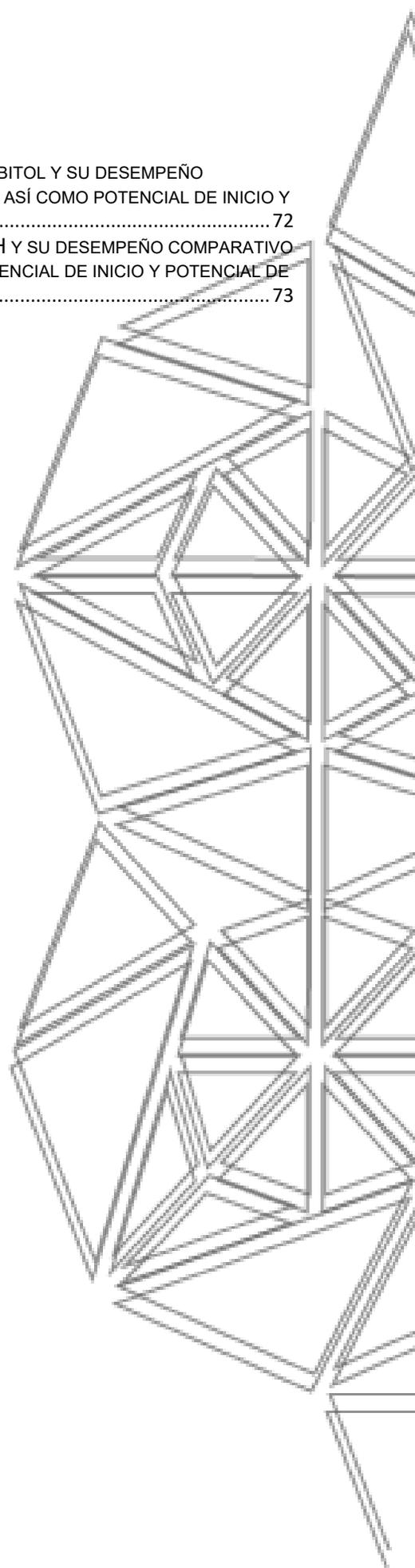
Índice

Introducción	12
Antecedentes	13
La necesidad ambiental de tener energías sostenibles	13
Economía circular	14
Electroquímica	15
Reacciones de oxidación/reducción	16
Reacciones de oxidación/reducción en celdas electroquímicas	17
Celdas electroquímicas	19
Tipos de celdas electroquímicas	20
Potenciales de semicelda	20
El potencial de electrodo estándar, E^0	21
Efecto de la concentración sobre los potenciales de electrodo: la ecuación de Nernst	22
Electrodo estándar de hidrógeno y electrodos de referencia	23
Electrodos de trabajo	26
Polarización del electrodo	27
Polarización por concentración.....	27
Conversión y almacenamiento de energía	29
La celda de combustible de alcohol directo (DAFC)	30
Sorbitol y su importancia	32
Soportes y catalizadores	34
Síntesis de MnOx	36
Microemulsión	36
Microemulsiones de agua en aceite (W/O).....	38
Microemulsiones de aceite en agua (O/W).....	38
Técnicas de caracterización electroquímicas	38
Voltametría	38
Instrumentación voltamétrica	38
Remoción de oxígeno	40
Señales de excitación en voltametría	40
Voltametría Cíclica.....	41
Cronoamperometría	42
Técnicas de caracterización fisicoquímicas	44
Espectroscopía de Rayos X	44
Principios Fundamentales	44
Fluorescencia de rayos X	46

Difracción de rayos X	46
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	49
Microscopía electrónica de barrido	50
Microscopía electrónica de transmisión	52
Análisis termogravimétrico	53
<i>Hipótesis</i>	54
<i>Objetivos</i>	54
Objetivo General	54
Objetivos Específicos	54
<i>Metodología o material y métodos</i>	54
Síntesis de Mn₃O₄ por microemulsión	54
Síntesis de Nanopartículas de Paladio	56
Preparación de tintas sobre electrodo de trabajo	59
<i>Resultados y discusión</i>	60
<i>Conclusiones</i>	74
<i>Bibliografía o referencias</i>	75

Índice de tablas

TABLA 1. COMPARACIÓN DE LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES DE SORBITOL Y SU DESEMPEÑO COMPARATIVO ENTRE LAS DIFERENTES DENSIDADES DE CORRIENTE, ASÍ COMO POTENCIAL DE INICIO Y POTENCIAL DE PICO.	72
TABLA 2. COMPARACIÓN DE LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES DE KOH Y SU DESEMPEÑO COMPARATIVO ENTRE LAS DIFERENTES DENSIDADES DE CORRIENTE, ASÍ COMO POTENCIAL DE INICIO Y POTENCIAL DE PICO.	73



Índice de Imágenes

ILUSTRACIÓN 1. ESQUEMA DE LA ECONOMÍA CIRCULAR	14
ILUSTRACIÓN 2. ALESSANDRO VOLTA Y LA PRIMERA BATERÍA.	16
ILUSTRACIÓN 3. A) CELDA GALVÁNICA EN CIRCUITO ABIERTO. B) CELDA GALVÁNICA REALIZANDO TRABAJO. C) CELDA ELECTROLÍTICA [31].	18
ILUSTRACIÓN 4. A) ELECTRODO DE GAS DE HIDRÓGENO. B) ELECTRODO COMERCIAL DE CALOMELANOS SATURADO .C) DIAGRAMA DE UN ELECTRODO DE PLATA/CLORURO DE PLATA [31].	24
ILUSTRACIÓN 5. ELECTRODO DE DISCO.	26
ILUSTRACIÓN 6. A) ELECTRODO DE GOTA COLGANTE DE MERCURIO (EGCM). B) MICROELECTRODO. C) ELECTRODO DE FLUJO TIPO SÁNDWICH. D) ELECTRODO DE MERCURIO GOTEANTE (EMG) [31].	26
ILUSTRACIÓN 7. PROCESO DE MIGRACIÓN [31].	28
ILUSTRACIÓN 8. MINERALES MÁS UTILIZADOS PARA ELECTRODOS.	29
ILUSTRACIÓN 9. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO (DAFC).	31
ILUSTRACIÓN 10. SORBITOL COMO ALTERNATIVA SUSTENTABLE DE COMBUSTIBLE.	32
ILUSTRACIÓN 11. VÍA DE ELECTROOXIDACIÓN DEL SORBITOL EN MEDIO ÁCIDO [43].	33
ILUSTRACIÓN 12. A) DIAGRAMA DE UN TENSOACTIVO. B) MICROEMULSIÓN DE AGUA EN ACEITE (W/O). C) MICROEMULSIÓN DE ACEITE EN AGUA (O/W).	37
ILUSTRACIÓN 13. ESQUEMA DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA PARA EXPERIMENTOS DE VC.	39
ILUSTRACIÓN 14. SEÑALES DE EXCITACIÓN DE VOLTAJE CONTRA TIEMPO UTILIZADAS EN VOLTAMETRÍA [31].	40
ILUSTRACIÓN 15. TÍPICA SEÑAL DE EXCITACIÓN PARA LA VOLTAMETRÍA CÍCLICA.	42
ILUSTRACIÓN 16. LOS PROCESOS DE LA CRONOAMPEROMETRÍA.	44
ILUSTRACIÓN 17. PRINCIPIO DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	46
ILUSTRACIÓN 18. DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR MEDIO DE UN CRISTAL [94].	47
ILUSTRACIÓN 19. DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X.	48
ILUSTRACIÓN 20. DIAGRAMA DE LA ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X [97].	50
ILUSTRACIÓN 21. ESQUEMA DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO EQUIPADO CON SISTEMAS DE DETECCIÓN DE ELECTRONES Y DE RAYOS X [94].	51
ILUSTRACIÓN 22. ESQUEMA INTERNO DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN [96].....	52
ILUSTRACIÓN 23. ANALIZADOR TERMOGRAVIMÉTRICO [94].	53
ILUSTRACIÓN 24. DESCRIPCIÓN GRÁFICA DE LA METODOLOGÍA DE LA SÍNTESIS DE Mn_3O_4 POR MICROEMULSIÓN.	56
ILUSTRACIÓN 25. DESCRIPCIÓN GRÁFICA DE LA METODOLOGÍA DE LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO.	58
ILUSTRACIÓN 26. DESCRIPCIÓN GRÁFICA DE LA PREPARACIÓN DE TINTAS SOBRE EL ELECTRODO DE TRABAJO.	59
ILUSTRACIÓN 27. FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE $Pd/Mn_3O_4/C$	60
ILUSTRACIÓN 28. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE $Pd/Mn_3O_4/C$	61
ILUSTRACIÓN 29. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE $Pd/Mn_3O_4/C$ Y Mn_3O_4	61
ILUSTRACIÓN 30. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X DEL MATERIAL SOPORTE Mn_3O_4	62
ILUSTRACIÓN 31. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE $Pd/Mn_3O_4/C$ DONDE SE OBSERVA UNA COMPOSICIÓN GRANULAR.	63
ILUSTRACIÓN 32. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE $Pd/Mn_3O_4/C$ DONDE SE OBSERVA QUE EL NANOMATERIAL TIENE UNA FORMA SEMIESFÉRICA DE APROXIMADAMENTE 10 NM DE DIÁMETRO. ...	63
ILUSTRACIÓN 33. PERFIL EN MEDIO ÁCIDO EN 0.5 M H_2SO_4	64
ILUSTRACIÓN 34. PERFIL EN MEDIO ALCALINO EN 0.3 M KOH.	64
ILUSTRACIÓN 35. ESTABILIDAD DE $Pd/Mn_3O_4/C$ UTILIZANDO 1 M SORBITOL + 2 M KOH.....	65
ILUSTRACIÓN 36. ESTABILIDAD DE Pd/Mn_3O_4 SIN PRESENCIA DE SORBITOL, SOLO 2 M KOH.	66
ILUSTRACIÓN 37. CRONOAMPEROMETRÍA DE $Pd/Mn_3O_4/C$ EN 1 M SORBITOL + 2 M KOH.	67
ILUSTRACIÓN 38. CRONOAMPEROMETRÍA DE $Pd/Mn_3O_4/C$ EN 1 M SORBITOL + 2 M KOH GRAFICANDO DENSIDAD DE CORRIENTE/TIEMPO.	67

ILUSTRACIÓN 39. GRÁFICA QUE MUESTRA LA CORRIENTE DE PICO DE OXIDACIONES DE Pd/Mn ₃ O ₄ /C EN 1 M SORBITOL + 2 M KOH A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO.....	68
ILUSTRACIÓN 40. GRÁFICA QUE MUESTRA LA CORRIENTE DE PICO DE OXIDACIONES DE Pd/Mn ₃ O ₄ /C EN 1 M SORBITOL + 3 M KOH A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO.....	68
ILUSTRACIÓN 42. OXIDACIONES TÉRMICAS DE Pd/Mn ₃ O ₄ /C EN 1 M SORBITOL + 2 M KOH.	69
ILUSTRACIÓN 43. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DE UN CICLO DE OXIDACIÓN DE Pd/Mn ₃ O ₄ /C EN 0.1 M SORBITOL + 0.3 M KOH.....	70
ILUSTRACIÓN 44. VOLTAMPEROGRAMA CÍCLICO RELACIONADO CON LA ELECTROOXIDACIÓN DE SORBITOL 0.1 M EN Pd/C EN SOLUCIÓN DE KOH 0.3 M A 20 mV/s DE VELOCIDAD DE BARRIDO. [43].....	71
ILUSTRACIÓN 45. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DE LA ELECTROOXIDACIÓN DE Pd/Mn ₃ O ₄ /C EN SORBITOL A DIFERENTES CONCENTRACIONES (0.1 M, 0.5 M Y 1 M) EN SOLUCIÓN DE KOH 0.3 M A 20 mV/s DE VELOCIDAD DE BARRIDO.	72
ILUSTRACIÓN 46. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DE LA ELECTROOXIDACIÓN DE Pd/Mn ₃ O ₄ /C EN SORBITOL 1 M EN SOLUCIÓN DE KOH A DIFERENTES CONCENTRACIONES (0.3 M, 1 M Y 2 M Y 3 M) A 20 mV/s DE VELOCIDAD DE BARRIDO.....	73

Resumen

Debido al incremento de la contaminación a nivel mundial provocada por la explotación desmedida de las fuentes de combustibles fósiles y en vista de reducir las emisiones que éstas generan es necesario tener alternativas energéticas, en especial en el campo de las baterías o celdas de combustible, pues los dispositivos electrónicos forman gran parte de nuestra vida cotidiana. El sorbitol es un alcohol que tiene un gran potencial como combustible para dispositivos de conversión de energía sin embargo existe escasa información sobre su uso como combustible. La nanotecnología es una de las estrategias para optimizar las celdas de combustible, esto a través de los materiales del electrodo, especialmente en los soportes para el catalizador, donde materiales como los óxidos metálicos son una alternativa prometedora al carbono, pues además de mejorar la durabilidad y la actividad catalítica de los catalizadores, también mejoran su resistencia a la corrosión y reducen la degradación del área superficial activa.

En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas de Mn_3O_4 por microemulsión, posteriormente se sintetizaron nanopartículas de Pd soportadas en Mn_3O_4 y carbón vulcan por el método de polioliol. El catalizador fue evaluado mediante la electrooxidación del sorbitol en medio alcalino en diferentes condiciones de operación como: concentración de sorbitol, concentración de KOH, temperatura, velocidad de barrido y estabilidad. Dentro de lo observado, al trabajar a diferentes concentraciones de KOH se aprecia un incremento de la densidad de corriente de pico de 30.48 mA cm^{-2} en 2 M respecto a 0.3 M de KOH y un desplazamiento del potencial de pico de -0.052 V . Esto demuestra una mejora significativa del rendimiento electrocatalítico al incrementar las concentraciones de iones OH^- , los cuales son necesarios para la adsorción y oxidación del alcohol.

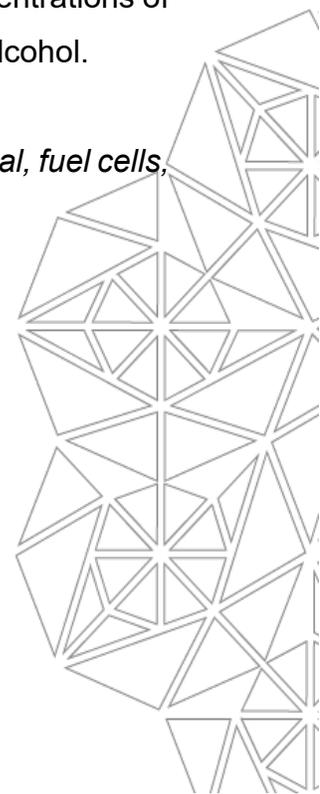
Palabras clave: Reacción de oxidación del sorbitol, óxido de manganeso, material soporte, celdas de combustible, combustibles alternativos

Abstract

Due to the increase in pollution worldwide caused by the excessive exploitation of fossil fuel sources and in order to reduce the emissions they generate, it is necessary to have energy alternatives, especially in the field of batteries or fuel cells, since electronic devices are a significant part of our daily lives. Sorbitol is an alcohol that has great potential as a fuel for energy conversion devices, however, there is little information on its use as a fuel. Nanotechnology is one of the strategies to optimize fuel cells, this through electrode materials, especially in catalyst supports, where materials such as metal oxides are a promising alternative to carbon, because in addition to improving durability and the catalytic activity of the catalysts, they also improve their resistance to corrosion and reduce the degradation of the active surface area.

In the present work, Mn_3O_4 nanoparticles were synthesized by microemulsion, later Pd nanoparticles supported on Mn_3O_4 and vulcan carbon were synthesized by the polyol method. The catalyst was evaluated by electrooxidation of sorbitol in alkaline medium under different operating conditions such as: sorbitol concentration, KOH concentration, temperature, scanning speed and stability. Within what was observed, when working at different concentrations of KOH, an increase in the peak current density of 30.48 mA cm^{-2} in 2 M compared to 0.3 M of KOH and a displacement of the peak potential of -0.052 V can be seen. This shows a significant improvement of the electrocatalytic performance by increasing the concentrations of OH^- ions, which are necessary for the adsorption and oxidation of the alcohol.

Keywords: Sorbitol oxidation reaction, manganese oxide, support material, fuel cells, alternative fuels



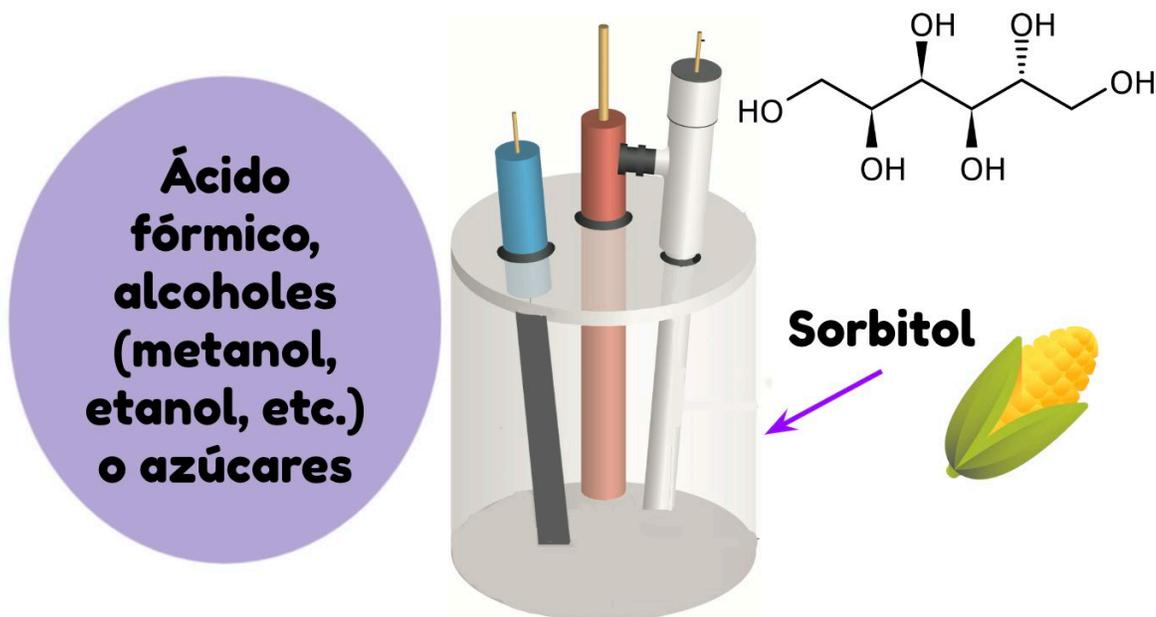
Introducción

Como objetivo para reducir el impacto ambiental se desarrollan tecnologías como las celdas de combustible, donde se llevan a cabo transformaciones de energía química a eléctrica, aprovechando combustibles variados como moléculas de azúcares, alcoholes o ácidos.

Un alcohol que tiene un amplio potencial como fuente de combustible es el sorbitol, el cual se puede obtener a partir de fuentes de biomasa lignocelulósica como lo son la celulosa, hemicelulosa y lignina, es decir, se puede obtener a partir de biomasa residual como pueden ser restos de maíz, bagazo de caña de azúcar, paja, desechos de papel etc. A pesar de esto no se han realizado muchas investigaciones al respecto de su función como un combustible alternativo, además de que proporciona grandes ventajas ya que en su proceso de electrooxidación se pueden obtener subproductos de valor agregado, como gliceraldehído, ácido fórmico y ácido acético los cuales funcionan nuevamente como combustible para que las reacciones de conversión de energía sigan operando; haciendo que el sistema sea circular, donde se cuide tener un menor índice de residuos y en el cual se busca que se aprovechen al máximo los subproductos/residuos obtenidos en el proceso.

Para lograr un uso eficiente del combustible, es necesario utilizar catalizadores altamente activos y soportes estables. Un excelente catalizador para oxidar alcoholes es el paladio (Pd), el cual presenta importantes características como lo son una mayor resistencia al envenenamiento, mayor reactividad que el platino (Pt) en la oxidación de sorbitol y una mejor estabilidad que el Pt trabajando en un medio alcalino (en términos de retención del área electroactiva). Por otra parte, los óxidos de manganeso facilitan la adsorción de los iones OH^- , ayudando a la electrooxidación del alcohol y también aportan una buena área superficial de Pd, así como resistencia a la corrosión en los medios de operación de celdas de combustible de alcohol directo, sin embargo, una gran desventaja que tienen los compuestos MnO_x es que no tienen una buena conductividad eléctrica, por lo que se le es añadido carbón para mejorar este aspecto. Es por ello que en el presente

trabajo se sintetizó un material soporte de óxido de manganeso con carbón volcán sobre el cuál se depositaron nanopartículas de paladio.



Antecedentes

La necesidad ambiental de tener energías sostenibles

Existe un fuerte consenso de que la liberación de gases de efecto invernadero durante la producción de energía basada en combustibles fósiles contribuye significativamente al cambio climático inducido por el calentamiento global [1-4].

Este problema ha llevado a una importante investigación y desarrollo de fuentes de energía renovable para reemplazar la energía de combustibles fósiles con el fin de reducir la huella de carbono del sector energético [5].

Para hacer frente a la crisis ecológica con el calentamiento global, el agotamiento de los combustibles fósiles y la contaminación ambiental, se propuso la "revolución verde" como un plan de mejora integral para abordar los problemas de sostenibilidad relacionados con los alimentos, la agricultura, la energía y el medio ambiente [5].

Las demandas cada vez mayores de la industria electrónica moderna, como la electrónica portátil, los microprocesadores, las microrredes y los vehículos eléctricos, han provocado la necesidad de desarrollar dispositivos de conversión y almacenamiento de energía de alto rendimiento en el futuro [6-8].

Muchas comunidades de investigación se han dedicado a explorar y desarrollar todo tipo de tecnologías de energía sostenible, incluidas baterías de iones metálicos [9-13], pilas de combustible [14,15], baterías de aire y supercondensadores [7-8,16-19]. Ya sea en investigaciones académicas o en la aplicación práctica, el desafío clave es cómo obtener sistemas de almacenamiento eficientes dentro de la alta densidad de potencia y densidad de energía.

Economía circular

Como nuevo concepto de desarrollo, la economía circular es un nuevo medio económico para hacer frente a la contaminación ambiental y el desperdicio de recursos.

A diferencia de la economía lineal unidireccional tradicional de “recursos → productos → descarga de contaminación”, la economía circular implica una economía de proceso de “recursos → productos → recursos renovables” [20,21].

La idea de una economía circular surgió en los Estados Unidos en la década de 1960. Bouldin (1966) [22] propuso por primera vez que una economía circular es un tipo de modelo económico de producción social basado en la recuperación y el reciclaje de recursos, caracterizado por “baja contaminación, baja pérdida y alta eficiencia” y los principios básicos de “reducir, reutilizar y reciclar.” Desde entonces, la economía circular ha sido adoptada por varios países a nivel mundial.



Ilustración 1. Esquema de la economía circular

El principio de **reducción** comprende la minimización del consumo de recursos no renovables mediante la sustitución de insumos, la mejora de procesos y el aumento del seguimiento y la gestión de las etapas de producción y consumo [23,24]. Se trata de producir productos con mayor valor, utilizando menos recursos y evitando productos que puedan dañar el ecosistema [25].

El principio de **reutilización** reintroduce productos al final de su vida útil en la cadena de suministro de varias maneras para extender su ciclo de vida y evitar desperdiciarlos [24,26]. La reutilización puede fomentarse mediante la introducción de subvenciones y la concientización de los clientes [27].

El **reciclaje** es más conocido que la reducción y la reutilización, pero puede ser menos eficiente y rentable [27]. Implica el reprocesamiento de materiales de desecho “en productos, materiales o sustancias, ya sea para el propósito original o para otros” [28]. El uso de estos tres principios puede promover una utilización óptima de los recursos y una gestión eficiente de los recursos para obtener beneficios económicos, ambientales y sociales [29].

Electroquímica

El campo de la electroquímica representa un área importante de la investigación moderna que unificó los estudios de electricidad y química. Los científicos identificaron esta conexión muy pronto para convertir la energía química en electricidad, como lo demostró Volta en 1793, quien descubrió la primera batería. Del mismo modo, la energía eléctrica se puede convertir en energía química para electrosíntesis de una variedad de compuestos útiles, con una de las primeras demostraciones de esto realizada en 1800 por Nicolson, quien usó la batería de Volta para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno [30].

Posteriormente, Faraday demostró que existe una relación cuantitativa entre la cantidad de electricidad consumida en una reacción electroquímica y la cantidad de productos de electrólisis, lo que abrió el camino para estudios más sistemáticos de las reacciones electroquímicas [30].

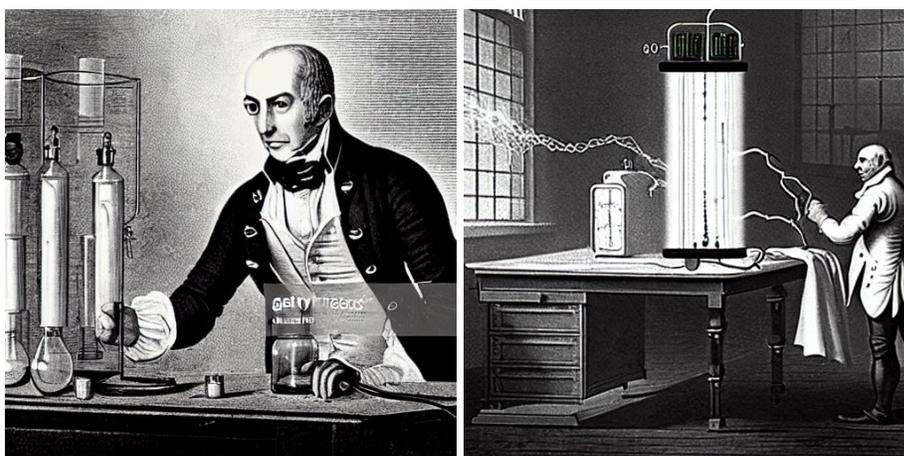


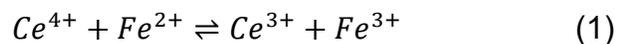
Ilustración 2. Alessandro Volta y la primera batería.

En esencia, la electroquímica se ocupa de la reacción de una especie química en la interfaz entre un conductor de electrones y un conductor iónico donde hay un transporte de carga entre la especie química y el electrodo. El electrodo generalmente consta de un metal o material semiconductor y el conductor iónico, que se denomina electrolito, puede estar basado en una solución (iones disueltos en disolventes acuosos u orgánicos) o en estado sólido [30].

Desde estos primeros ejemplos tempranos y las muchas ideas fundamentales sobre la cinética y la termodinámica de las reacciones electroquímicas de científicos eminentes como Nernst, Heyrovsky, Frumkin, Volmer, Tafel, Wagner, Pourbaix, Marcus, Gerischer, Conway y Bockris (por nombrar solo algunos) la disciplina de la electroquímica se ha convertido en un campo verdaderamente multidisciplinario que abarca las ciencias físicas, químicas y biológicas [30].

Reacciones de oxidación/reducción

En una reacción de oxidación/reducción (también llamadas reacciones redox), los electrones son transferidos de un reactante hacia otro. Un ejemplo es la oxidación de los iones de hierro(II) por parte de los iones cerio(IV). La reacción es descrita por la ecuación



En esta reacción, un electrón es transferido desde el Fe^{2+} hacia el Ce^{4+} para formar iones Ce^{3+} y Fe^{3+} . [31]

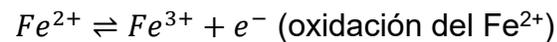
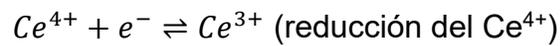
Una sustancia que tiene una fuerte afinidad por los electrones, como el Ce^{4+} , se conoce como **agente oxidante**, u **oxidante**. Un **agente reductor**, o **reductor**, es una especie química, tal como el Fe^{2+} , que dona un electrón a otra especie.

Dicho de otra manera, **un agente reductor es un donador de electrones y un agente oxidante es un aceptor de electrones.**[31]

Para describir el comportamiento químico representado por la ecuación 1, decimos que el Fe^{2+} es oxidado por el Ce^{4+} ; de manera similar, el Ce^{4+} es reducido por el Fe^{2+} .

Podemos separar cada ecuación de oxidación/reducción en dos semireacciones para mostrar cuál de las especies químicas gana electrones y cuál los pierde [31].

Por ejemplo, la ecuación 1 es la suma de dos semireacciones



Por analogía, cuando un agente reductor dona un electrón, se convierte en un agente oxidante, pero esa terminología es poco común, si es que es utilizada alguna vez. Con esta idea en mente, podemos escribir una ecuación generalizada para una reacción redox como



En esta ecuación, B_{ox} , la forma oxidada de la especie B, acepta electrones de A_{red} para formar el nuevo reductor, B_{red} . Al mismo tiempo, el reductor A_{red} , al donar electrones, se convierte en un agente oxidante, A_{ox} . [31]

Reacciones de oxidación/reducción en celdas electroquímicas

Un aspecto característico de las reacciones de oxidación/reducción es que la transferencia de electrones (y, por lo tanto, una reacción neta idéntica) se puede producir en una celda electroquímica en la cual el agente oxidante y el agente reductor están físicamente separados uno de otro [31].

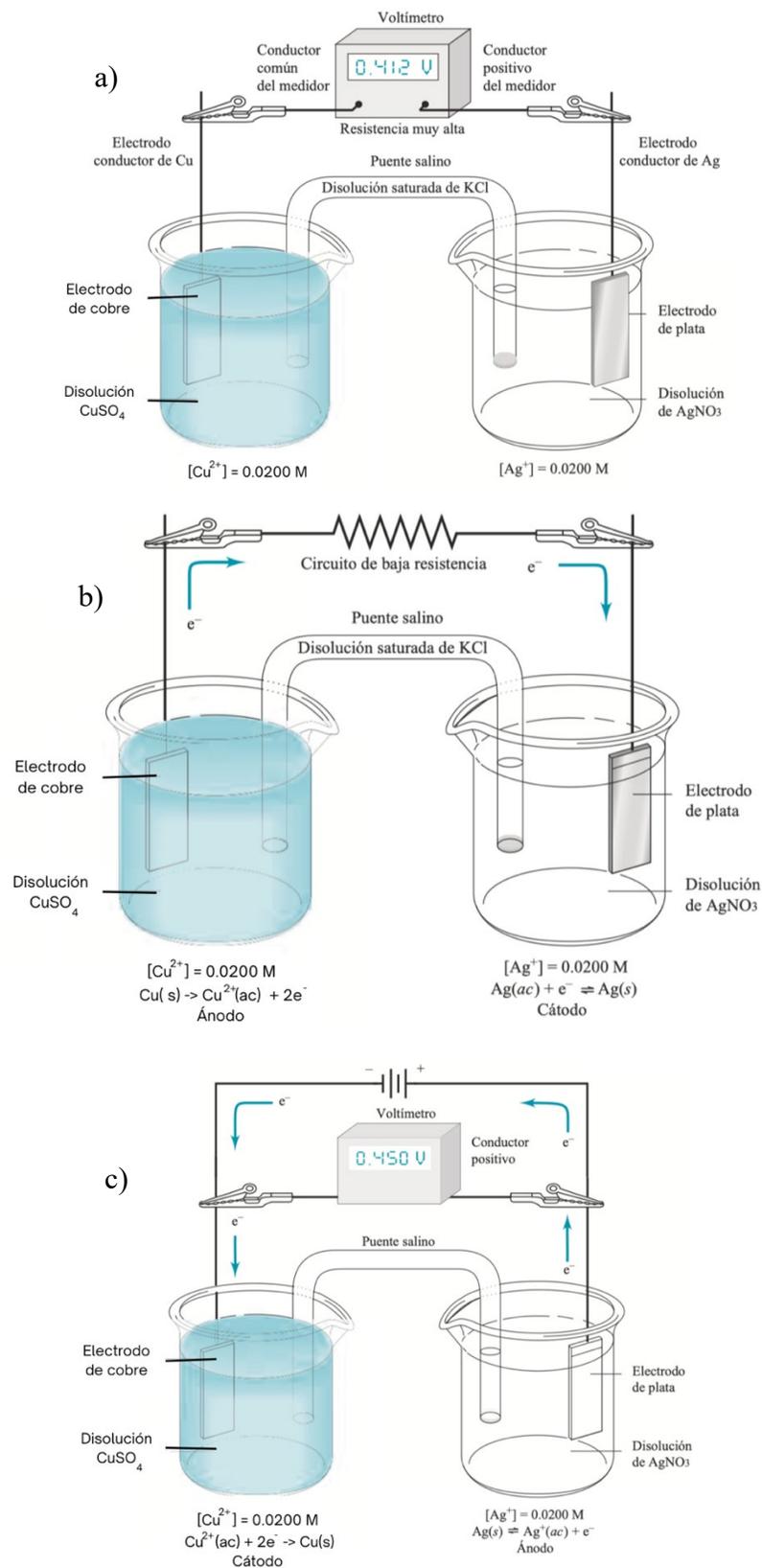


Ilustración 3. a) Celda galvánica en circuito abierto. b) Celda galvánica realizando trabajo. c) Celda electrolítica [31].

La Ilustración 3a) muestra un arreglo de ese tipo. Observe que un puente salino aísla los reactantes (o reactivos), pero mantiene el contacto eléctrico entre las dos partes de la celda. Como se muestra en la figura, cuando se conecta un voltímetro de alta resistencia interna, se dice que la celda está en circuito abierto y entrega el potencial completo de celda[31].

Cuando el circuito está abierto, no ocurre ninguna reacción neta en la celda, aunque debemos mostrar que la celda tiene potencial para hacer trabajo. El voltímetro mide la diferencia de potencial, o voltaje, entre dos electrodos en cualquier instante. Este voltaje es una medida de la tendencia al equilibrio de la reacción de celda[31].

☀ NOTA: Los puentes salinos son ampliamente utilizados en electroquímica para prevenir la mezcla del contenido de dos disoluciones de electrolitos que conforman la celda electroquímica. Normalmente, los dos extremos del puente salino son ajustados con discos de vidrio sinterizado u otros materiales porosos para evitar que el líquido se transfiera de una parte de la celda hacia la otra.

En la Ilustración 3b) la celda está conectada de tal manera que los electrones pueden pasar a través de un circuito externo de baja resistencia. La energía potencial de la celda se convierte ahora en energía eléctrica para encender una lámpara, echar a andar un motor o realizar otro tipo de trabajo eléctrico. En esta celda, el cobre metálico es oxidado en el electrodo izquierdo, los iones plata son reducidos en el electrodo derecho y los electrones fluyen a través de un circuito externo hacia el electrodo de plata[31].

Celdas electroquímicas

Una celda electroquímica consiste en dos conductores llamados **electrodos**, cada uno de los cuales está sumergido en una disolución de electrolito. En la mayoría de las celdas, las disoluciones que rodean a los dos electrodos son distintas y deben estar separadas para evitar la reacción directa entre los reactantes [31].

☀ NOTA: En algunas celdas los electrodos comparten algunos electrolitos comunes; estas celdas son conocidas como celdas sin contacto líquido.

El **cátodo** en una celda electroquímica es el electrodo en el cual ocurre la reducción. El **ánodo** es el electrodo en el cual ocurre la oxidación.

Tipos de celdas electroquímicas

Las celdas electroquímicas son galvánicas o electrolíticas. También pueden clasificarse como reversibles o irreversibles.

Las **celdas galvánicas**, o **voltaicas**, almacenan energía eléctrica. Las baterías son fabricadas generalmente a partir de varias celdas de este tipo conectadas en serie para producir voltajes mayores de los que una sola celda puede producir. Las reacciones en los dos electrodos de este tipo de celdas tienden a proceder simultáneamente y producen un flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo vía un conductor externo. La celda mostrada en la Ilustración 9 muestra una celda galvánica que presenta un potencial de alrededor de 0.412 V cuando no se extrae corriente de ella [31].

Una **celda electrolítica**, en contraste con una celda voltaica, requiere una fuente externa de energía eléctrica para su operación. La celda en la Ilustración 10 puede ser operada como una celda electrolítica al conectar la terminal positiva de una fuente de voltaje externa con un potencial ligeramente mayor que 0.412 V al electrodo de plata y a la terminal negativa de la fuente al electrodo de cobre, como se muestra en la Ilustración 3c) [31].

El electrodo de plata es forzado a convertirse en el ánodo, mientras que el electrodo de cobre es forzado a convertirse en el cátodo. La reacción neta que ocurre cuando se aplica un voltaje mayor que el voltaje de una celda galvánica es el opuesto al de la reacción espontánea de celda.

En una celda reversible, el invertir la corriente invierte la reacción de la celda. En una celda irreversible, invertir la corriente provoca que se realice una semirreacción distinta en uno o ambos electrodos [31].

Potenciales de semicelda

El potencial de una celda es la diferencia entre las dos semiceldas o dos potenciales de electrodo, un electrodo donde se lleva a cabo la reducción (La reducción es el proceso en el que una sustancia gana electrones; un agente reductor causa la ganancia de electrones.) ($E_{\text{cátodo}}^0$) y en el otro es donde se lleva a cabo la oxidación

(La oxidación es el proceso en el que una sustancia pierde electrones; un agente oxidante causa la pérdida de electrones.) ($E_{\text{ánodo}}^0$) [31]. De acuerdo a la convención de signos de la IUPAC, siempre y cuando el potencial de contacto líquido sea despreciable o no exista contacto líquido, podemos escribir el potencial estándar de la celda E_{celda}^0 como

$$E_{\text{celda}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 \quad (3)$$

Si el potencial estándar de la celda es positivo, indica que la reacción redox en ese sentido es espontánea. Si es negativo, la reacción no será espontánea.

El potencial de electrodo estándar, E^0

El potencial de electrodo estándar para una semirreacción, E^0 , es definido como el potencial de electrodo cuando todos los reactantes y productos de la semirreacción son iguales a la unidad de actividad [31].

El potencial de electrodo estándar es una importante constante física que proporciona información cuantitativa con respecto a la fuerza conductora para una semirreacción. Las características importantes de estas constantes son las siguientes:

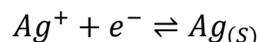
1. El potencial de electrodo estándar es una cantidad relativa en el sentido de que es el potencial de una celda electroquímica en la cual el electrodo de referencia (el de la izquierda) es el electrodo estándar de hidrógeno, cuyo potencial recibe el valor de 0.000 V.
2. El potencial de electrodo estándar para una semirreacción se refiere exclusivamente a la reacción de reducción, es decir, a su potencial relativo de reducción.
3. El potencial de electrodo estándar mide la fuerza relativa que tiende a conducir la semirreacción desde un estado en el cual los reactantes y productos se encuentran en la unidad de actividad hacia un estado en el cual los reactantes y productos están en sus actividades de equilibrio en relación con el electrodo estándar de hidrógeno.

4. El potencial de electrodo es independiente del número de moles de reactante y producto mostrado en la semirreacción balanceada.
5. Un potencial de electrodo positivo indica que la semirreacción en cuestión es espontánea con respecto a la semirreacción del electrodo estándar de hidrógeno. En otras palabras, el oxidante en la semirreacción es un oxidante más fuerte que el ion hidrógeno. Un signo negativo indica exactamente lo contrario.
6. El potencial de electrodo para una semirreacción depende de la temperatura. Se dispone de los datos del potencial de electrodo estándar para un enorme número de semirreacciones. Muchos han sido determinados de manera directa en mediciones electroquímicas. Otros han sido calculados a partir de estudios de equilibrio de sistemas de oxidación/reducción y a partir de datos termoquímicos asociados con este tipo de reacciones [31].

Efecto de la concentración sobre los potenciales de electrodo: la ecuación de Nernst

Un potencial de electrodo es la medida de la diferencia de las concentraciones de las especies en la semicelda y sus valores de equilibrio [31].

Por ejemplo, existe una mayor tendencia para que el proceso



ocurra en una disolución concentrada de plata(I) que en una disolución diluida del mismo ion. En consecuencia, la magnitud del potencial de electrodo para este proceso debe ser también mayor (más positivo) conforme aumenta la concentración del ion plata en una disolución. Ahora examinaremos la relación cuantitativa entre la concentración y el potencial de electrodo [31].

Considere la semirreacción reversible



donde las mayúsculas representan fórmulas para las especies participantes (átomos, moléculas o iones), e^- representa a los electrones y las minúsculas en cursivas indican el número de moles de cada especie que participa en la semirreacción tal como se ha escrito [31].

El potencial de electrodo para este proceso está dado por la ecuación

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c[D]^d \dots}{[A]^a[B]^b \dots} \quad (4)$$

Donde

E^0 = *potencial de electrodo estándar*, el cual es característico para cada semirreacción

R = constante de los gases ideales, $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = temperatura, K

n = número de moles que aparecen en la semirreacción para el proceso del electrodo como está escrito

F = constante de Faraday = $96,485 \text{ C}$ (coulombs) por mol de electrones

\ln = logaritmo natural = $2.303 \log$

En este caso [C] y [D], hacen referencia a las concentraciones molares, para presiones parciales se utiliza la P mayúscula y subíndice el gas en cuestión si se trata de gases o iones en disolución, para los productos de la reacción, en cambio [A] y [B], son también las concentraciones molares para los reactivos. Siendo los exponentes, la cantidad de moles que conforma cada sustancia que se encuentra participando en la reacción (conocidos como coeficientes estequiométricos), y si alguna especie participante es un soluto, la concentración de dicha especie es en moles por litro [31].

Electrodo estándar de hidrógeno y electrodos de referencia

Para que los datos de potenciales de electrodo relativos sean ampliamente aplicables y útiles, debemos tener una semicelda de referencia general contra la cual podamos comparar todos los demás potenciales [31].

Este tipo de electrodo debe ser fácil de construir, reversible y su comportamiento debe ser altamente reproducible. El electrodo estándar de hidrógeno (EEH) cumple estas especificaciones y ha sido utilizado en todo el mundo durante muchos años como electrodo universal de referencia. En ocasiones, el electrodo estándar de hidrógeno también es llamado electrodo normal de hidrógeno (ENH) [31].

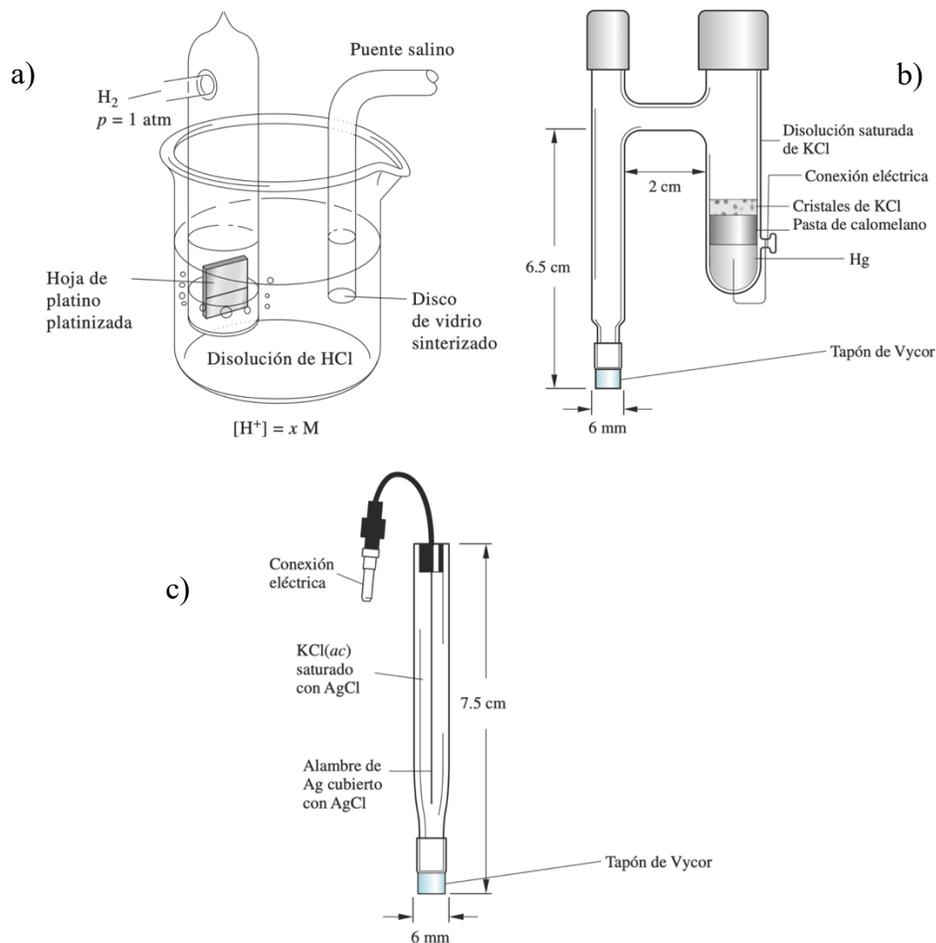


Ilustración 4. a) Electrodo de gas de hidrógeno. b) Electrodo comercial de calomelanos saturado. c) Diagrama de un electrodo de plata/cloruro de plata [31].

Para el EEH, la actividad de iones hidrógeno es especificada como la unidad y la presión parcial del gas es especificada como una atmósfera. Por convención, **el potencial del electrodo estándar de hidrógeno se le asigna el valor de 0.000 V a cualquier temperatura.** [31]

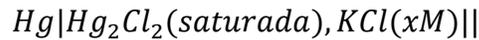
Como consecuencia de esta definición, cualquier potencial desarrollado en una celda galvánica, que consiste en un electrodo estándar de hidrógeno y de un segundo electrodo, es atribuido por completo al segundo electrodo [31].

El electrodo de referencia ideal tiene un potencial que se conoce con exactitud, que es constante y que es completamente insensible a la composición de la disolución del analito. Además, este electrodo debe ser resistente, fácil de armar, y debe mantener un potencial constante al paso de pequeñas corrientes [31].

Electrodos de referencia de calomelanos

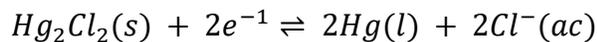
Los electrodos de referencia de calomelanos están hechos de mercurio en contacto con una disolución que está saturada con cloruro de mercurio(I) (calomelano) y que también contiene una concentración conocida de cloruro de potasio [31].

Las semiceldas de calomelanos se representan como se muestra a continuación:



Donde x representa la concentración molar de cloruro de potasio en la disolución.

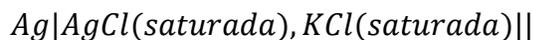
El potencial de electrodo para esta semicelda se determina con la reacción:



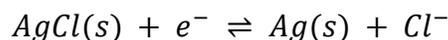
y depende de la concentración de cloruro. Por lo tanto, la concentración de KCl se debe especificar al describir el electrodo [31].

Electrodos de referencia de plata/cloruro de plata

El sistema de electrodos de referencia más vendido consta de un electrodo de plata sumergido en una disolución de cloruro de potasio que se ha saturado con cloruro de plata:



El potencial de electrodo está dado por la semirreacción:



La Ilustración 4c) muestra un modelo comercial de este electrodo, el cual no es más que una pieza de tubo de vidrio que tiene una abertura estrecha en el fondo que está conectada a un tapón de Vycor para hacer contacto con la disolución del analito. El tubo contiene un alambre de plata cubierto con una capa de cloruro de plata que está inmersa en una disolución de cloruro de potasio saturada con cloruro de plata [31].

Los electrodos de cloruro de plata-plata tienen la ventaja de que pueden ser utilizados a temperaturas superiores a los 60°C, mientras que los electrodos de calomelanos no. Por otro lado, los iones mercurio(II) reaccionan con menos componentes de la muestra que los iones plata (los cuales pueden reaccionar con proteínas, por ejemplo). Dichas reacciones pueden llegar a provocar el taponamiento de la unión entre el electrodo y la disolución del analito [31].

Electrodos de trabajo

Los electrodos de trabajo utilizados en voltametría pueden variar en forma y tamaño. A menudo son pequeños discos planos de un conductor que se introducen a presión en una varilla de material inerte, como teflón o Kel-F que lleva incorporado un contacto de alambre (véase la Ilustración 5). El conductor puede ser un metal noble, como oro o platino; pasta de carbono, fibra de carbono, grafito pirolítico, carbono vitrificado, diamante o nanotubos de carbono; un semiconductor, como el estaño o el óxido de indio; o un metal recubierto de una película de mercurio [31].

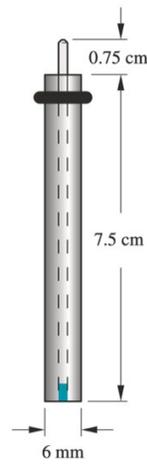


Ilustración 5. Electrodo de disco.

Existen más tipos de electrodos de trabajo, algunos como los que se muestran en la Ilustración 6.

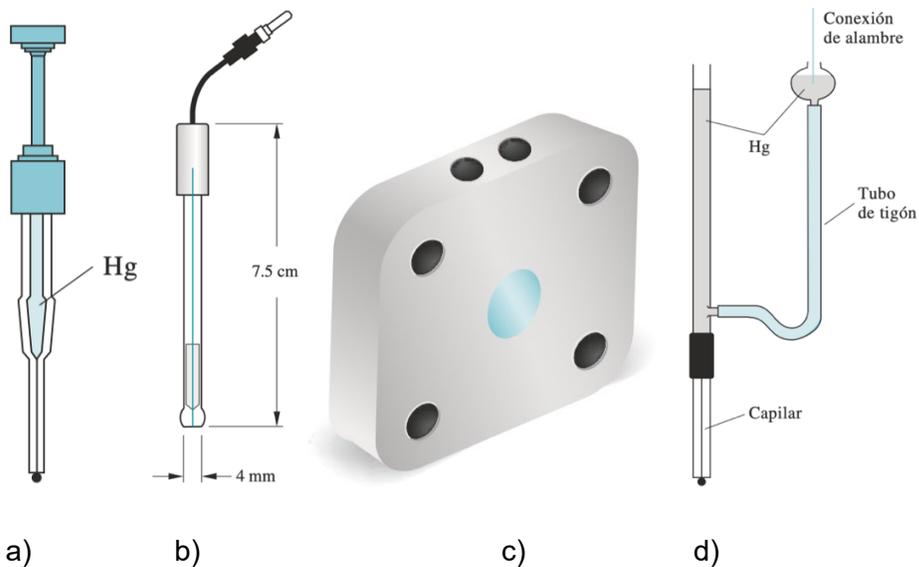


Ilustración 6. a) Electrodo de gota colgante de mercurio (EGCM). b) Microelectrodo. c) Electrodo de flujo tipo sándwich. d) Electrodo de mercurio goteante (EMG) [31].

Polarización del electrodo

La polarización es la desviación que tiene el potencial del electrodo de su valor teórico calculado por la ecuación de Nernst sobre el paso de corriente. El sobrevoltaje es la diferencia del potencial entre el potencial de celda teórico calculado y el potencial real de la celda a un nivel dado de corriente eléctrica [31].

La polarización del electrodo es un fenómeno que puede afectar a uno o ambos electrodos en una celda. El grado de polarización de un electrodo varía ampliamente. En algunos casos se aproxima a cero, mientras que en otros puede ser tan grande que la corriente eléctrica en la celda se vuelve independiente del potencial. En esta condición, se dice que la polarización se ha completado. Los fenómenos de polarización se pueden dividir en dos categorías: polarización por concentración y polarización cinética [31].

Polarización por concentración

La concentración por polarización ocurre debido a la velocidad limitada de **transferencia de masa** desde la disolución hacia la superficie del electrodo. La transferencia de electrones entre una especie química reactiva en la disolución y el electrodo puede llevarse a cabo solo en la región interfacial localizada inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo. Esta región es solo una fracción de un nanómetro de grosor y contiene un número limitado de iones o moléculas reactivas [31].

Para que haya una corriente eléctrica estable en una celda, la región interfacial debe ser provista continuamente del reactivo contenido en el volumen de la disolución mayor. En otras palabras, conforme los iones o moléculas reactantes son consumidos por la reacción electroquímica, más especies químicas deben transportarse hacia la capa de la superficie a una velocidad suficiente para mantener la corriente eléctrica [31].

La polarización por concentración ocurre cuando las especies químicas reactantes no alcanzan a llegar a la superficie del electrodo o cuando los productos no abandonan la superficie lo suficientemente rápido para mantener la corriente eléctrica deseada. Cuando ocurren estos hechos, la corriente eléctrica está limitada a valores menores que los predichos [31].

Los reactantes son transportados hacia la superficie de un electrodo mediante tres mecanismos: difusión, migración y convección. Los productos son removidos de la superficie del electrodo por las mismas vías [31].

Difusión

Difusión es el movimiento de una especie química bajo la influencia de un gradiente de concentración. Es el proceso que causa que los iones o moléculas se desplacen desde una región de mayor concentración de una disolución hacia otra región más diluida. La velocidad de difusión es directamente proporcional a la diferencia de concentración [31].

Migración

Migración es el movimiento de los iones a través de la disolución como resultado de la atracción electrostática entre los electrodos y los iones.

La velocidad a la cual migran los iones hacia una superficie del electrodo o desde ella generalmente aumenta conforme el potencial del electrodo se incrementa. Este movimiento de carga eléctrica constituye una corriente, la cual también aumenta junto con el potencial. La migración provoca que los aniones sean atraídos hacia el electrodo positivo y los cationes hacia el electrodo negativo [31].

La migración de especies químicas del analito es indeseable para la mayoría de las técnicas de electroquímica pues se desea reducir tanto aniones como cationes en un electrodo de polaridad negativa y oxidar cationes y aniones en un electrodo positivo. La migración de especies químicas del analito puede minimizarse al tener una alta concentración de un electrolito inerte, llamado electrolito de soporte, presente en la celda. La corriente eléctrica en la celda es causada principalmente por las cargas transportadas por los iones del electrolito de soporte [31].

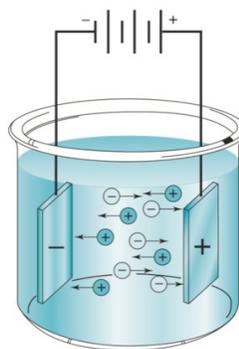


Ilustración 7. Proceso de migración [31].

Convección

Convección es el transporte de iones o moléculas a través de una disolución como resultado de la agitación, vibración o gradientes de temperatura.

La **convección forzada**, como la mezcla o la agitación, tiende a disminuir el grosor de la capa de difusión en la superficie del electrodo y, por lo tanto, disminuye la polarización por concentración. La **convección natural** es el resultado de las diferencias de temperatura o de densidad y también contribuye al transporte de moléculas y iones hacia un electrodo y desde él [31].

Conversión y almacenamiento de energía

Dadas las demandas cada vez mayores en el consumo de energía y el requisito de tecnología limpia, el área de conversión de energía ha florecido. El centro de la realización de esta tecnología son los procesos electroquímicos.

Las celdas de combustible en particular han recibido una atención significativa debido a su naturaleza no contaminante, ya que, por ejemplo, en las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC) el único subproducto es el agua [30].

El material del electrodo más utilizado es el platino (Pt) nanométrico inmovilizado en un soporte de carbono de gran área superficial. Este material y otros metales preciosos como el paladio (Pd), oro (Au), plata (Ag), rodio (Rh), iridio (Ir), osmio (Os) y rutenio (Ru) son electrocatalizadores, esto quiere decir que aumentan la eficiencia tanto de la oxidación del hidrógeno como de la reducción del oxígeno sobre un material más inerte como el carbono [30].



Ilustración 8. Metales preciosos utilizados para electrodos.

La influencia del tamaño, la forma, la composición, los planos de cristal expuestas y el material de soporte del catalizador se ha descrito en detalle para muchas reacciones tecnológicamente importantes relacionadas con la tecnología de celdas de combustible [32], donde se debe tener en cuenta que el combustible de hidrógeno se puede reemplazar con pequeñas moléculas orgánicas, por ejemplo como el ácido fórmico (celda de combustible de ácido fórmico directo), metanol (celda de combustible de metanol directo (DMFC)) y etanol para aumentar la densidad de energía así como otros tipos de alcoholes [30].

El almacenamiento de energía también se está convirtiendo en un tema crítico para los dispositivos móviles que requieren más energía y una mayor duración de la batería, así como la posibilidad de utilizar vehículos eléctricos para reducir las emisiones de CO₂ [30].

El área de la química de las baterías ha evolucionado significativamente desde el descubrimiento de las baterías de iones de litio recargables que hoy alimentan la mayoría de los dispositivos electrónicos portátiles [30].

La celda de combustible de alcohol directo (DAFC)

Es un tipo de dispositivo de conversión de energía electroquímica que convierte directamente la energía química almacenada de un combustible de alcohol líquido, comúnmente metanol, etanol, etilenglicol o n-propanol, en electricidad.

Debido a su simplicidad, alta densidad de energía, recarga instantánea y presuntamente larga vida, los DAFC han sido identificados como el candidato más prometedor para reemplazar baterías en aplicaciones de microenergía [33].

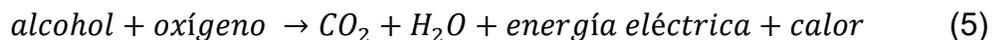
Aunque el ánodo de hidrógeno de una celda de combustible de hidrógeno / oxígeno tiene un buen rendimiento y puede soportar altas densidades de corriente, el hidrógeno es un gas altamente inflamable que es particularmente difícil y complicado de almacenar [33].

Los combustibles de hidrocarburos líquidos, por el contrario, tienen una alta densidad energética y son fáciles de almacenar y transportar. Lo más deseable es una celda de combustible con un ánodo que utilice directamente un hidrocarburo líquido [33].

Desafortunadamente, a temperaturas cercanas al ambiente, incluso en presencia de catalizadores de metales nobles, la mayoría de los hidrocarburos líquidos no se electrooxidan, con una excepción, los alcoholes.

Ha habido un gran interés en los DAFC porque los alcoholes son el hidrocarburo que se oxida más fácilmente en un ánodo de celda de combustible [33].

La reacción neta de un DAFC es:



Que se muestra esquemáticamente en la Ilustración 9.

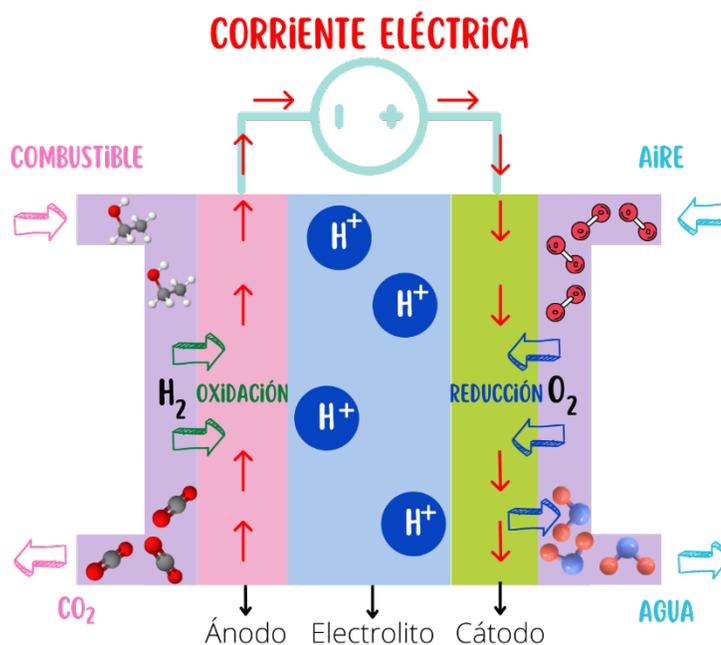


Ilustración 9. Diagrama esquemático de una celda de combustible de alcohol directo (DAFC).

La celda de combustible es un dispositivo electroquímico en el que se alimenta hidrógeno y oxígeno como entrada y se produce agua y electricidad como salida.

Las celdas de combustible son los dispositivos de conversión de energía más comúnmente utilizados y tienen el mismo principio de funcionamiento que el dispositivo de almacenamiento de energía, pero el factor limitante de los dispositivos de conversión de energía como la celda de combustible es que pueden generar electricidad sólo durante el tiempo para el que se proporciona combustible [33] sin embargo, una ventaja que tienen sobre las baterías es que puedes seguir alimentando el sistema con reactivos para seguir produciendo energía.

Sorbitol y su importancia

Existe escasa información sobre el uso de sorbitol como combustible en dispositivos de conversión de energía, a pesar de que el sorbitol se considera uno de los doce principales recursos más importantes de la biomasa [34].

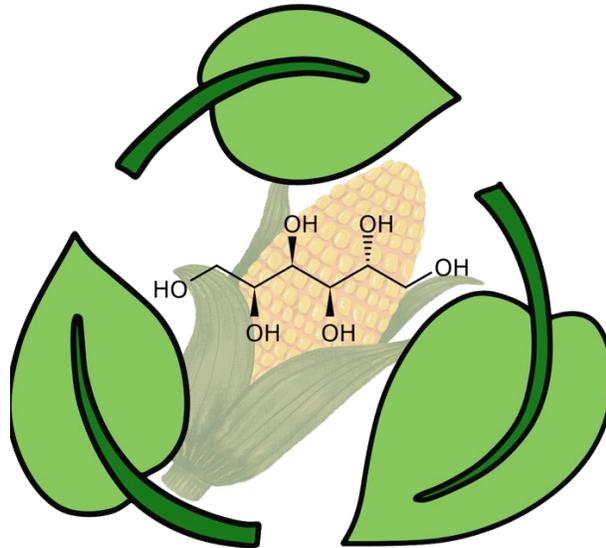


Ilustración 10. Sorbitol como alternativa sustentable de combustible.

La factibilidad de utilizar sorbitol como combustible también está dada por su alta disponibilidad debido a que es una materia prima muy empleada en diversas industrias como la alimenticia, farmacéutica, textil y cosmética [35].

Desde un enfoque electroquímico, el sorbitol teóricamente puede transferir 26 electrones (2 electrones más que la oxidación de la glucosa) y, como otros alcoholes, se adsorbe en la superficie electrocatalítica a través de una adsorción disociativa que involucra al OH unido al carbono C₁ [36].

La reacción de electro-oxidación del sorbitol (SOR) ha sido probada en medio alcalino usando típicamente electrodos de oro policristalino y/o platino; sin embargo, los electrodos de Pt presentan potenciales de inicio más negativos [37].

Además, se ha establecido que la glucosa es el principal intermediario de la oxidación del sorbitol y, por lo tanto, el SOR sigue la ruta de oxidación de la glucosa bien documentada, formando glucono- δ -lactona y ácido glucónico como subproductos [36].

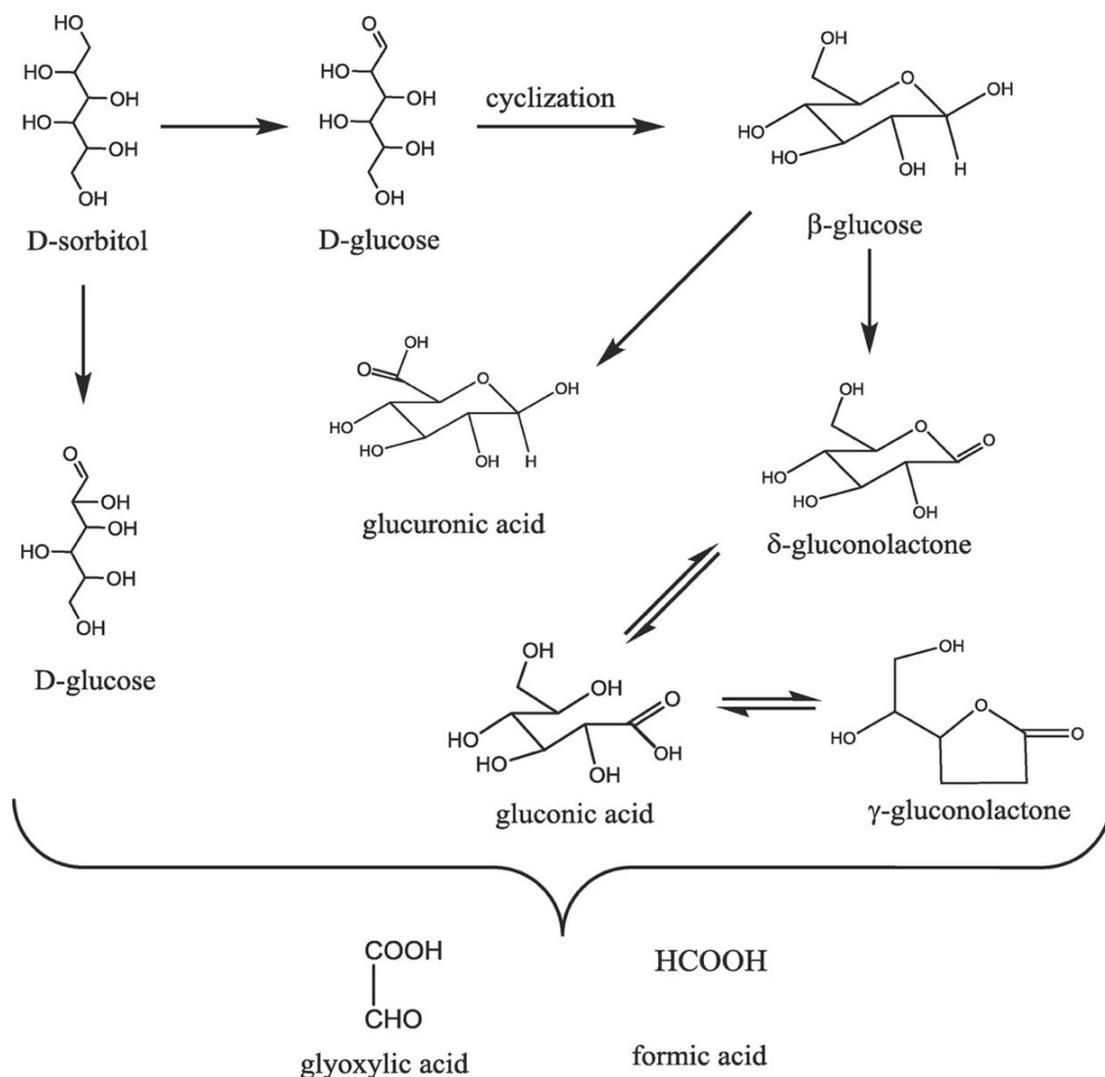


Ilustración 11. Vía de electrooxidación del sorbitol en medio ácido [43].

La Ilustración 11 presenta una ruta de reacción informada de SOR en catalizadores basados en Pt en medio ácido [38], la cual ilustra que los subproductos de la glucosa dominan la reacción, mientras que también podría ocurrir la formación de subproductos de cadena más corta, como el ácido glioxílico y fórmico. Además, la mayoría de estos trabajos fueron publicados hace muchos años. Por lo tanto, la mejora de los materiales para la SOR requiere el desarrollo de nanomateriales nuevos y altamente activos.

En los últimos años se han publicado pocos trabajos relacionados con SOR [39], y podría estar asociado a la poca actividad que presenta el Pt para SOR en contraste con su actividad para oxidar otros polioles [37], más aún, investigaciones recientes

han demostrado que el platino tiene una estabilidad bastante pobre en medio alcalino [40].

Por lo tanto, el SOR requiere el desarrollo de materiales libres de Pt altamente activos para el uso exitoso de sorbitol como combustible en sistemas de conversión de energía electroquímica. La actividad electrocatalítica depende del método de síntesis, lo que podría promover la modificación de las propiedades morfológicas [41] y electrónicas [42] de los nanomateriales. En este sentido, se desean métodos verdes para la producción de nanomateriales, que permitan aumentar la sostenibilidad y el carácter verde de los sistemas de conversión de energía.

Soportes y catalizadores

El Pd es uno de los elementos más raros de la corteza terrestre y sus principales depósitos de mineral se encuentran en la Federación Rusa y Sudáfrica. Las propiedades químicas y físicas únicas del paladio explican su uso generalizado en muchos sectores industriales como la industria química y del petróleo, la producción de catalizadores para automóviles, dispositivos electrónicos, aplicaciones dentales y joyería fina [44].

El rendimiento de los catalizadores depende fundamentalmente del tamaño, la morfología y la distribución de las partículas del catalizador electroactivo [47].

Un gran número de estudios han abordado que las pequeñas nanopartículas de Pd muestran una mayor actividad electroquímica que las grandes partículas de catalizador de Pd [48-51]. Sin embargo, las nanopartículas de Pd preparadas con métodos de reducción química se acumulan más fácilmente en morfologías grandes e irregulares, lo que lleva a una disminución significativa de la actividad catalítica en la reacción de semicelda del ánodo de las celdas de combustible [52]. Por lo tanto, el enfoque eficaz para prevenir su agregación es desarrollar nuevos soportes de catalizador con grandes áreas superficiales, como carbonos mesoporosos ordenados [53].

La investigación sobre la aplicación de nanopartículas de óxido metálicos como materiales de soporte entre nanopartículas catalíticas y plantillas es un tema de interés actualmente [54,55]. Estos estudios han indicado que la adición de nanopartículas de óxido en los catalizadores no sólo puede mejorar la durabilidad y

la actividad catalítica de los catalizadores, sino también mejorar su resistencia a la corrosión y reducir la degradación de su área superficial activa [56,57].

Los óxidos de manganeso (MnOx) han atraído un interés considerable debido a sus aplicaciones en catalizadores, materiales de intercambio iónico, materiales electroquímicos, medios de almacenamiento magnético de alta densidad, transformación de energía solar y adsorción molecular [58]. El **Mn₃O₄** es un material de soporte de electrocatalizador potencialmente interesante por su bajo costo, compatibilidad ambiental, propiedades electroquímicas y catalíticas [59]. Entre las series de MnOx (MnO, Mn₂O₃ y Mn₃O₄), el tetraóxido de trimanganeso (Mn₃O₄) se ha demostrado que es un catalizador activo en algunas reacciones de oxidación o reducción como la oxidación de metano y monóxido de carbono [60].

Los materiales de MnOx poseen dos factores cruciales que atraen a los investigadores para su comercialización:

- I. La abundancia relativa, el bajo costo y la benignidad ambiental del manganeso (Mn) [61], conducen a MnOx, especialmente Mn₃O₄, un material de ánodo para celdas de combustible de alcohol directo.
- II. MnOx es un promotor eficaz o materiales de apoyo apropiados para fabricar electrocatalizadores prominentes basados en Pd hacia la oxidación de alcoholes o metanol [62,63].

Se han reconocido comúnmente los efectos significativos de los óxidos de metales de transición en la oxidación del metanol. Además, debido a su bajo costo y actividad electrocatalítica relativamente alta, se sabe que el MnOx es uno de los catalizadores más prometedores para la reducción de oxígeno [64].

Hay dos factores importantes que afectan el comportamiento del MnOx: el área de superficie del óxido de manganeso y la conductividad eléctrica [65]. Por lo tanto, un material con alta área superficial y buena conductividad en combinación con MnOx como soporte sería la clave para desarrollar electrocatalizadores económicos y eficientes [59].

Con el fin de mejorar las actividades de los electrocatalizadores y disminuir el uso de electrocatalizadores basados en Pt o Pd, se han utilizado varios materiales de carbono nanoestructurados para dispersar eficazmente las nanopartículas

metálicas [\[67-69\]](#). Entre ellos, el grafeno o el óxido de grafeno reducido (RGO) atrae un interés particular por su excepcional conductividad eléctrica, gran superficie y gran estabilidad química [70]. También se encuentran las nanobobinas de carbono cristalinas en forma de trenza (CNC), las cuales tienen estructuras helicoidales, son materiales de soporte de catalizadores menormente estudiados, aunque poseen propiedades iguales o mejores que los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT) [71]. Y por último los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT).

Síntesis de MnOx

Dentro de los métodos de síntesis para materiales nanoestructurados se encuentra el de microemulsión, el cual es un método novedoso para la preparación de nanopartículas y se ha utilizado ampliamente para sintetizar varios tipos de nanomateriales en los últimos años, como materiales catalíticos y magnéticos [\[73-77\]](#).

La microemulsión, especialmente agua en aceite (W/O), que consiste en nanogotas de agua dispersas en la fase oleosa y se estabiliza en micelas inversas esféricas, puede considerarse como un “nano-reactor” para la síntesis de nanopartículas.

El método de microemulsión tiene ventajas para manipular el tamaño y la forma de las partículas, y también para regular la distribución estrecha del tamaño de las partículas controlando la cantidad de la mezcla aceite / agua / tensioactivo [\[78-80\]](#).

En cada colisión, puede tener lugar un intercambio de material. Este fenómeno se denomina intercambio intermicelar y depende en gran medida de la elasticidad de la película de tensioactivo [81].

Para comprender mejor la síntesis de nanopartículas mediante el método de microemulsión, es necesario conocer el efecto de las estructuras tensioactivas sobre las características cristalinas de las nanopartículas [81].

Microemulsión

El método de microemulsión es una de las técnicas más versátiles de preparación que permite el control de las propiedades de las partículas, como el tamaño, la geometría, la morfología, la homogeneidad y el área de la superficie [82].

Las microemulsiones son soluciones isotrópicas, macroscópicamente homogéneas y termodinámicamente estables que contienen al menos tres componentes, a saber, una fase polar (normalmente agua), una fase no polar (normalmente aceite) y un tensioactivo.

TENSIOACTIVO (SURFACTANTE)

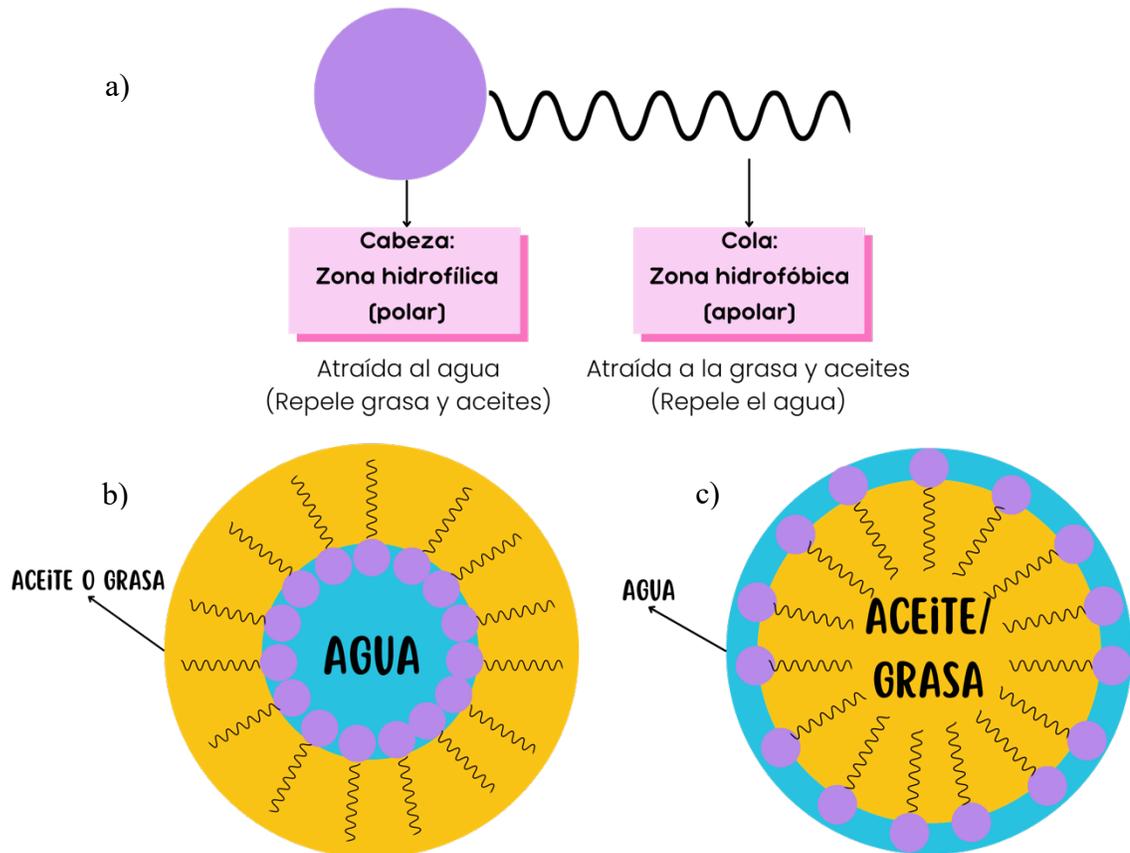


Ilustración 12. a) Diagrama de un tensioactivo. b) Microemulsión de agua en aceite (W/O). c) Microemulsión de aceite en agua (O/W).

A nivel microscópico, las moléculas de tensioactivo forman una película interfacial que separa los dominios polares y apolares. Esta capa interfacial forma diferentes microestructuras que van desde gotitas de aceite dispersas en una fase acuosa continua (microemulsión O/W) sobre una fase de “esponja” bicontinua hasta gotitas de agua dispersas en una fase oleosa continua (microemulsión W/O). Estos últimos pueden utilizarse como nanoreactores para la síntesis de nanopartículas con baja polidispersidad [84-87].

Se conocen diferentes tipos de microemulsiones, como agua en aceite (W/O), aceite en agua (O/W) y agua en $sc\text{-CO}_2$ (W/ $sc\text{-CO}_2$).

Microemulsiones de agua en aceite (W/O)

Se forman cuando el agua se dispersa en una fase continua a base de hidrocarburos y normalmente se encuentra hacia el vértice del aceite de un diagrama de fase triangular de agua / aceite / tensioactivo como se observa en la Ilustración 12b) .

En esta región, el autoensamblaje de tensioactivo impulsado termodinámicamente genera agregados conocidos como micelas inversas o invertidas [88].

Microemulsiones de aceite en agua (O/W)

Se utiliza una mezcla de tensioactivos iónicos y no iónicos, ya que los tensioactivos iónicos son eficaces con un amplio rango de temperatura, mientras que los tensioactivos no iónicos exhiben un gran poder solubilizante [88].

Utilizando una mezcla adecuada de tensioactivos iónicos y no iónicos, se podría aumentar el intervalo de temperatura para producir microemulsiones O/W.

Al aumentar el pH de la microemulsión, se neutralizan más grupos de ácido carboxílico y la carga negativa en la interfaz proporciona la doble capa que mejora la formación de microemulsión O/W [88]. El grupo de la cabeza del tensioactivo cargado de las gotitas de microemulsión es la fuerza impulsora para producir microemulsión O/W con un amplio rango de temperaturas como se observa en la Ilustración 12c).

Técnicas de caracterización electroquímicas

Voltametría

Los métodos voltamétricos se basan en la medición de la corriente en función del potencial aplicado a un electrodo pequeño [31].

Instrumentación voltamétrica

La celda está constituida por tres electrodos sumergidos en una disolución que contiene al analito y también un exceso de un electrolito no reactivo conocido como **electrolito de soporte** [31].

🌟 NOTA: Un **electrolito de soporte** es una sal añadida en exceso a la disolución del analito. De manera común, esta sal es una sal de metal alcalino que no reacciona en el electrodo de trabajo a los potenciales que

se emplean. La sal reduce los efectos de migración y baja la resistencia de la disolución.

Uno de los tres electrodos es el **electrodo de trabajo (ET)** o working electrode (**WE**) en inglés, cuyo potencial frente a un electrodo de referencia es variado linealmente con el tiempo. Las dimensiones del electrodo de trabajo son pequeñas para incrementar su tendencia a polarizarse. El **electrodo de referencia (ER)** o reference electrode (**RE**) en inglés tiene un potencial que permanece constante a lo largo del experimento. El tercer electrodo es un **contraelectrodo (CE)** o counter electrode (**CE**) en inglés, el cual generalmente es un alambre de platino enrollado, grafito o un depósito de mercurio. La corriente en la celda pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo [31].

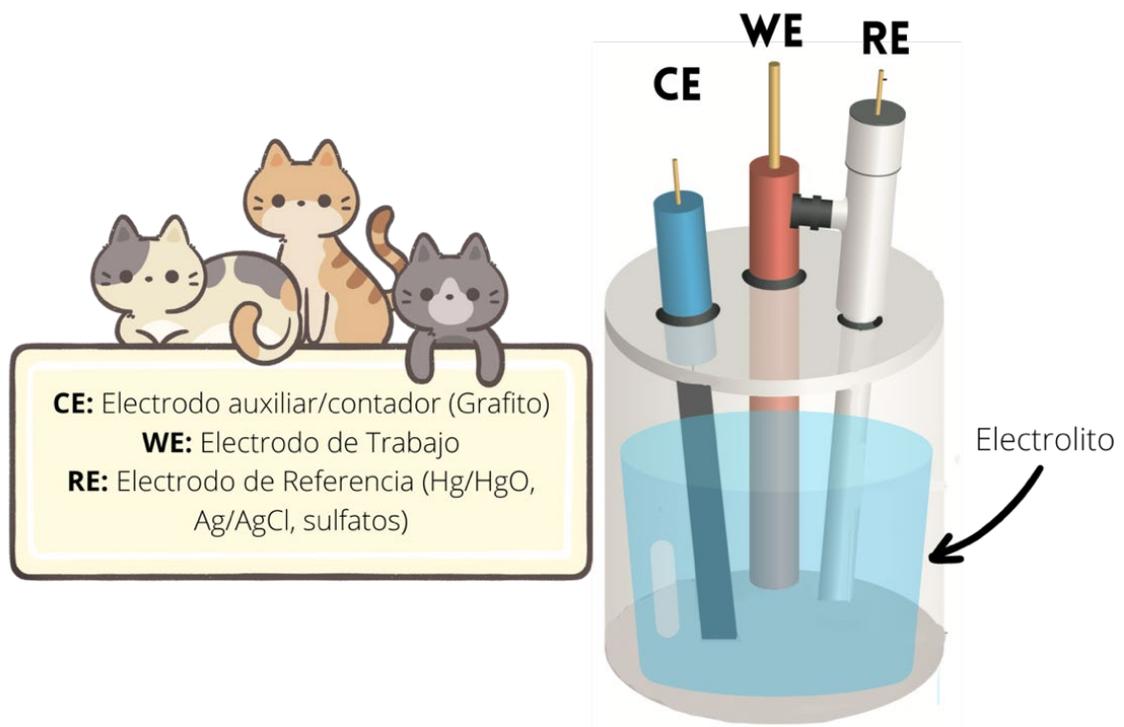


Ilustración 13. Esquema de una celda electroquímica para experimentos de VC.

☀ NOTA: El **electrodo de trabajo** es el electrodo en el que se oxida o reduce el analito. El potencial entre el electrodo de trabajo y el **electrodo de referencia** está controlado. La corriente de electrólisis pasa entre el electrodo de trabajo y un **contraelectrodo**.

Remoción de oxígeno

El oxígeno disuelto se reduce fácilmente en un electrodo de trabajo. La presencia de oxígeno generalmente interfiere con la determinación exacta de otras especies. Por lo tanto, remover el oxígeno suele ser uno de los primeros pasos de los procedimientos amperométricos. El oxígeno puede ser removido pasando un gas inerte a través de la disolución del analito por varios minutos (**burbujeo**). Un flujo del mismo gas, usualmente nitrógeno, se hace pasar sobre la superficie de la disolución durante el análisis para prevenir la reabsorción de oxígeno. Dicho de otra forma, el **burbujeo** es un proceso mediante el cual los gases disueltos son extraídos de un disolvente al burbujear un gas inerte, como el nitrógeno, el argón o el helio en la disolución [31].

Señales de excitación en voltametría

En voltametría, se imprime una señal de excitación de potencial variable a un electrodo de trabajo de una celda electroquímica. Esta señal de excitación produce una respuesta de corriente característica, la cual es la magnitud que se mide.

Las formas de las ondas de las cuatro señales de excitación más utilizadas en voltametría se muestran en la Ilustración 13.

La corriente en la celda se registra entonces en función del tiempo y, por lo tanto, en función del voltaje aplicado. En amperometría, la corriente se registra en un voltaje aplicado fijo [31].

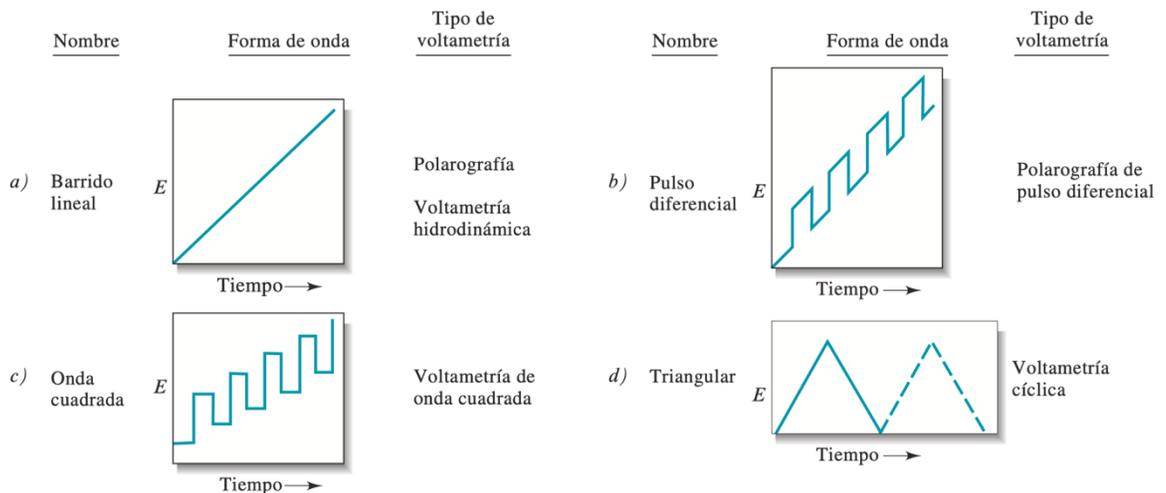


Ilustración 14. Señales de excitación de voltaje contra tiempo utilizadas en voltametría [31].

La señal de excitación voltamétrica clásica es el barrido lineal mostrado en la Ilustración 13a), en el cual el voltaje aplicado a la celda aumenta de manera lineal (usualmente en un intervalo de 2 a 3 V) en función del tiempo [31].

Las señales de excitación de dos pulsos se muestran en la Ilustración 13 b) y c).

Las corrientes se miden en varios momentos durante la vida de estos pulsos.

Con la forma de onda triangular mostrada en la Ilustración 13d), el potencial se somete a ciclos entre dos valores, primero aumentando de manera lineal hasta alcanzar un máximo y posteriormente disminuyendo de manera lineal con la misma pendiente hasta su valor original. Este proceso se puede repetir numerosas veces a medida que la corriente se registra en función del tiempo. Un ciclo completo puede tomar 100 o más segundos o puede ser completado en menos de un segundo [31].

Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica (VC) es quizás la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad combinada con la facilidad de medición ha dado como resultado un amplio uso de la VC en los campos de la electroquímica, la química inorgánica, la química orgánica y la bioquímica.

También conocida como voltamperometría cíclica, ésta suele ser el primer experimento realizado en un estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico o la superficie de un electrodo. La efectividad de la VC resulta de su capacidad para observar rápidamente el comportamiento redox en un amplio rango de potencial. El voltamograma o voltamperograma resultante es análogo a un espectro convencional en el sentido de que transmite información en función de un escaneo de energía [89].

A pesar del amplio uso que tiene la VC, esta técnica generalmente no se comprende bien en comparación con otros métodos instrumentales como la espectroscopia y la cromatografía.

En la VC se aplica un determinado potencial eléctrico a un electrodo de trabajo sumergido en una disolución que contiene una especie electroactiva y se mide la intensidad de corriente que circula por este electrodo.

La intensidad medida es función del potencial aplicado y de la concentración de la especie electroactiva presente [90].

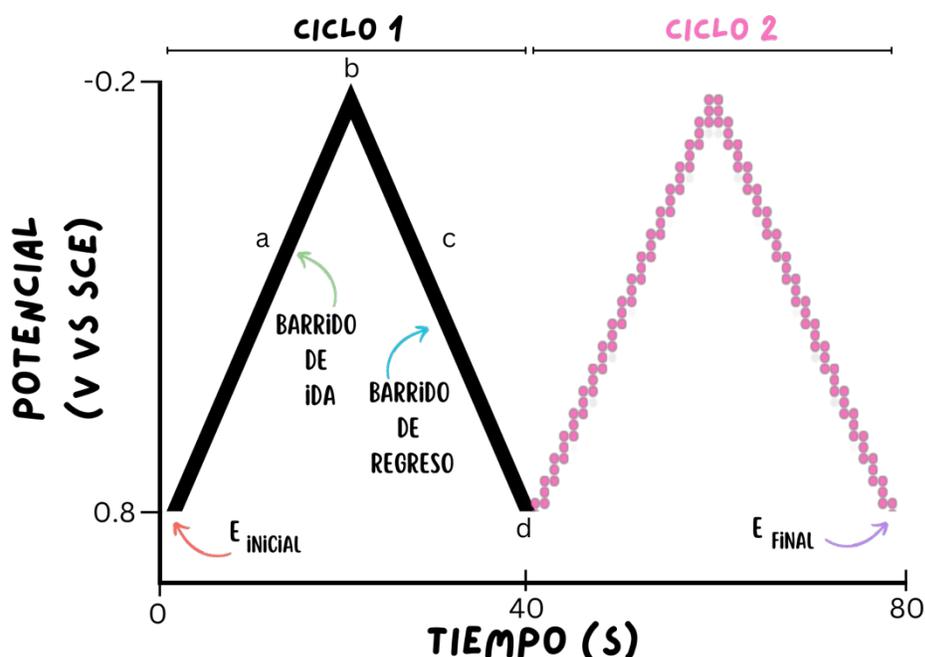


Ilustración 15. Típica señal de excitación para la voltametría cíclica.

La VC es ampliamente utilizada como herramienta de investigación en las áreas de la química orgánica e inorgánica. Muchas veces es la primera técnica seleccionada para explorar sistemas que posiblemente contienen especies electroactivas [31].

Por ejemplo, la VC se utiliza comúnmente para estudiar el comportamiento de electrodos modificados y de nuevos materiales sospechosos de ser electroactivos. Los voltamogramas cíclicos revelan la presencia de intermediarios en reacciones de oxidación/reducción. Los picos de corriente en la VC son directamente proporcionales a la concentración del analito. Los electrodos de platino se utilizan comúnmente en la VC. Para potenciales negativos, se pueden utilizar electrodos de película de mercurio. Otros materiales muy populares para la fabricación de electrodos de trabajo incluyen carbono vidriado, pasta de carbono, grafito, oro, diamante y recientemente nanotubos de carbono [31].

Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica dependiente del tiempo en la que se aplica un potencial de onda cuadrada al electrodo de trabajo. La corriente del electrodo, medida en función del tiempo, fluctúa según la difusión de un analito desde la solución a granel hacia la superficie del sensor.

☀ NOTA: La **amperometría** es una técnica en la cual la corriente limitante se mide a un potencial constante, en cambio en la voltametría se basa en la medición de la corriente que se desarrolla en un pequeño electrodo a medida que se varía el potencial aplicado.

Por lo tanto, la cronoamperometría se puede utilizar para medir la dependencia actual-tiempo del proceso controlado por difusión que se produce en un electrodo. Esto varía con la concentración del analito.

La cronoamperometría es una técnica sensible que no requiere el marcaje del analito o biorreceptor y se ha aplicado en muchos estudios de forma independiente o junto con otras técnicas electroquímicas como la VC [92].

Generalmente, el electrodo de trabajo se escalona desde un potencial en el que no hay reacción del electrodo a uno correspondiente a la corriente limitada por el transporte de masa, registrando la transición de corriente-tiempo.

Los cambios en la corriente aparecen debido a aumentos o disminuciones en la capa de difusión del analito que se encuentra en la superficie del electrodo de trabajo. La capa de difusión es igual a la región del electrodo donde las concentraciones del analito son diferentes a aquellas de la solución en masa. Mediante la aplicación de un potencial apropiado, la concentración del analito puede ser llevada a cero. Bajo estas condiciones, un gradiente de concentración es generado, el cual proporciona transferencia del analito a través de la difusión desde una sección de mayor concentración hacia la superficie del electrodo [93].

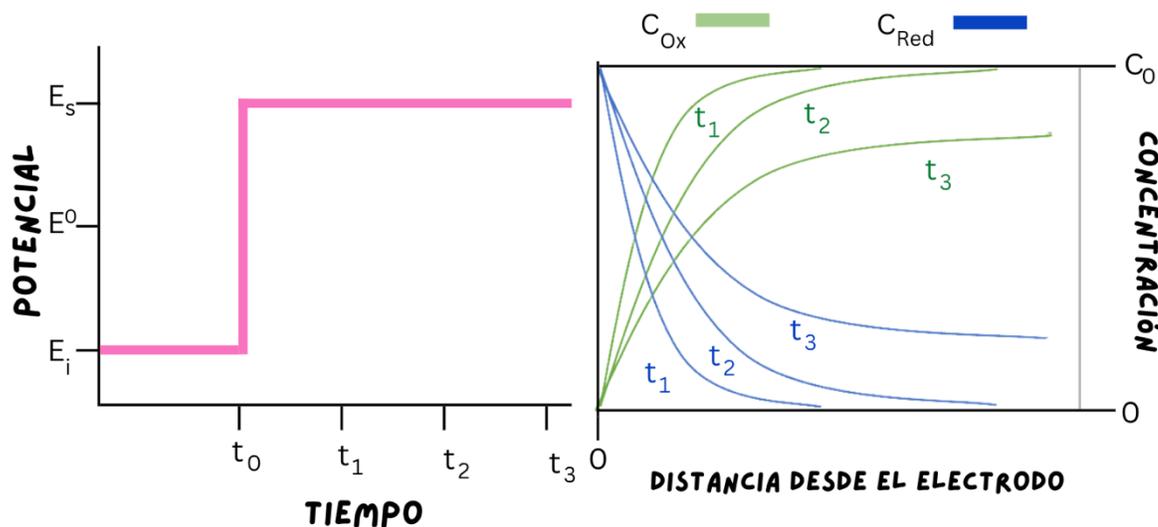


Ilustración 16. Los procesos de la cronoamperometría.

Técnicas de caracterización fisicoquímicas

Espectroscopía de Rayos X

La espectroscopía de rayos X, se basa en la medida de la emisión, absorción, difusión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Los métodos de fluorescencia de rayos X y absorción de rayos X son muy utilizados para la determinación cualitativa y cuantitativa de todos los elementos de la tabla periódica con números atómicos superiores al del sodio. Con la ayuda de un equipo especial también se pueden determinar los elementos con números atómicos comprendidos entre 5 y 10 [94].

Principios Fundamentales

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta que se produce cuando se desaceleran los electrones de alta energía o por transiciones de electrones que están en los orbitales internos de los átomos. Los valores de las longitudes de onda de los rayos X están entre aproximadamente 10^{-5} Å a 100 Å; pero la espectroscopía de rayos X ordinaria se limita a la región de casi 0.1 Å a 25 Å ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$) [94].

Emisión de Rayos X

Para fines analíticos, los rayos X se obtienen de cuatro maneras:

- 1) Por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía.
- 2) Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X con el objetivo de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X.
- 3) Al usar una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración produce una emisión de rayos X.
- 4) A partir de una fuente de radiación sincrotrón. Sólo algunos laboratorios en Estados Unidos tienen las instalaciones para generar rayos X a partir de radiación de sincrotrón. Por esta razón, sólo se considerarán las tres primeras fuentes.

Las fuentes de rayos X, al igual que los emisores de radiación ultravioleta y visible, producen a menudo tanto espectros continuos como de líneas; ambos son importantes en análisis. La radiación continua se denomina también *radiación blanca o bremsstrahlung*. Este término significa radiación que surge del retardo de las partículas; por lo general, esta radiación es un continuo espectral [94].

Espectros de absorción

Cuando un haz de rayos X se hace pasar a través de una fina película de materia, por lo general su intensidad o potencia disminuye como efecto de la absorción y la difusión.

El efecto de la difusión para todos los elementos, excepto los más ligeros, suele ser pequeño y se puede despreciar en las regiones de longitud de onda donde tiene lugar una absorción apreciable. Una vez más las longitudes de onda de los picos son características del elemento e independientes de su estado químico [94].

El proceso de absorción

La absorción de un cuanto de rayos X produce la expulsión de uno de los electrones más internos de un átomo, lo cual da como resultado la producción de un ion excitado. En este proceso, la energía total de la radiación $h\nu$ se divide entre la energía cinética del electrón (el *fotoelectrón*) y la energía potencial del ion excitado. La mayor probabilidad de absorción se produce cuando la energía del cuanto es exactamente igual a la necesaria para sacar un electrón a la periferia del átomo (es decir, cuando la energía cinética del electrón expulsado se acerca a cero) [94].

Fluorescencia de rayos X

La absorción de rayos X produce iones excitados electrónicamente que vuelven a su estado fundamental mediante transiciones en las que intervienen electrones de los niveles de mayor energía.

Sin embargo, las longitudes de onda de las líneas de fluorescencia son siempre algo mayores que las correspondientes a un borde de absorción, porque la absorción requiere que se expulse por completo al electrón (es decir, la ionización), y en la emisión hay transiciones de un electrón desde un nivel de energía superior dentro del ion [94].

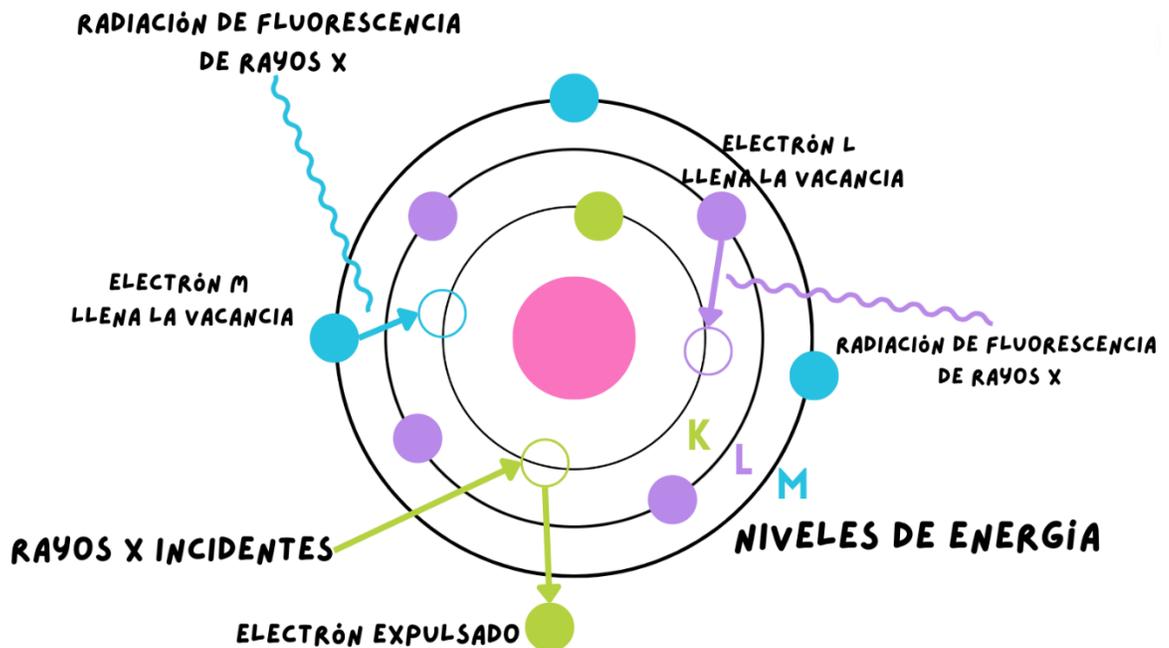


Ilustración 17. Principio de la Fluorescencia de rayos X

Como técnica de caracterización; la fluorescencia de rayos X (XRF) es una técnica analítica que se puede utilizar para determinar la composición química de una amplia variedad de tipos de muestras, entre los que se encuentran sólidos, líquidos, lodos y polvos sueltos. La fluorescencia de rayos X también se utiliza para determinar el espesor y la composición de capas y recubrimientos [94].

Difracción de rayos X

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión.

Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La difracción es el resultado [94].

Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, y la que queda pasa a la tercera capa (Ilustración 18), y así sucesivamente [94].

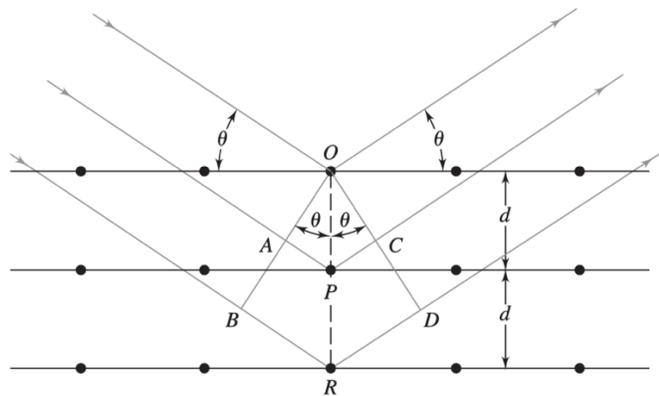


Ilustración 18. Difracción de rayos X por medio de un cristal [94].

El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión.

Los requisitos para la difracción de rayos X son:

- 1) Que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación
- 2) Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

En 1912, W. L. Bragg estudió la difracción de rayos X por medio de cristales, como muestra la Ilustración 18.

En este caso, un haz angosto de radiación choca contra la superficie del cristal a un ángulo θ ; la difusión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O , P y R . Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda$$

donde n es un número entero, la radiación difundida está en fase en OCD , y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero

$$AP = PC = d \sin \theta$$

donde d es la distancia interplanar del cristal. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ son

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

La ecuación (6) es la ecuación de Bragg y es fundamental [94].

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.

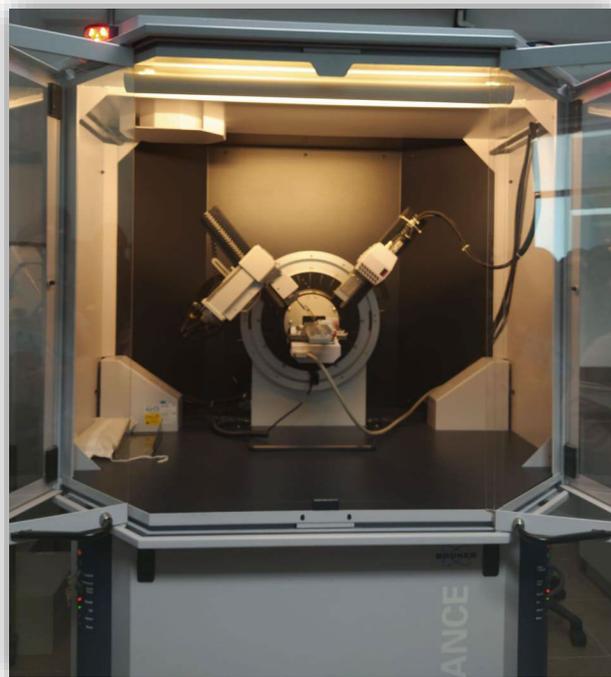


Ilustración 19. Difractómetro de Rayos X.

Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red [95].

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Se pueden diferenciar tres tipos de espectroscopía de electrones para el estudio de las superficies.

El tipo más común, que se basa en la irradiación de la superficie de la muestra con radiación X monocromática, se llama espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, (XPS, por sus siglas en inglés). El haz primario de la espectroscopía fotoelectrónica también puede constar de fotones ultravioleta, en cuyo caso la técnica se llama espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta, (UPS, por sus siglas en inglés). En este caso, un haz monocromático de radiación ultravioleta causa la expulsión de electrones del analito [94].

El segundo tipo de espectroscopía de electrones es la llamada espectroscopia de electrones Auger, (AES, por sus siglas en inglés). Lo más frecuente es que el espectro Auger se obtenga por excitación con un haz de electrones, aunque también se utilizan los rayos X.

El tercer tipo de espectroscopia de electrones es la espectroscopía electrónica con pérdida de energía, (EELS, por sus siglas en inglés), en la cual un haz de electrones de baja energía choca contra la superficie y ocasiona vibraciones. La pérdida de energía resultante se detecta entonces y se relaciona con las vibraciones ocasionadas [94].

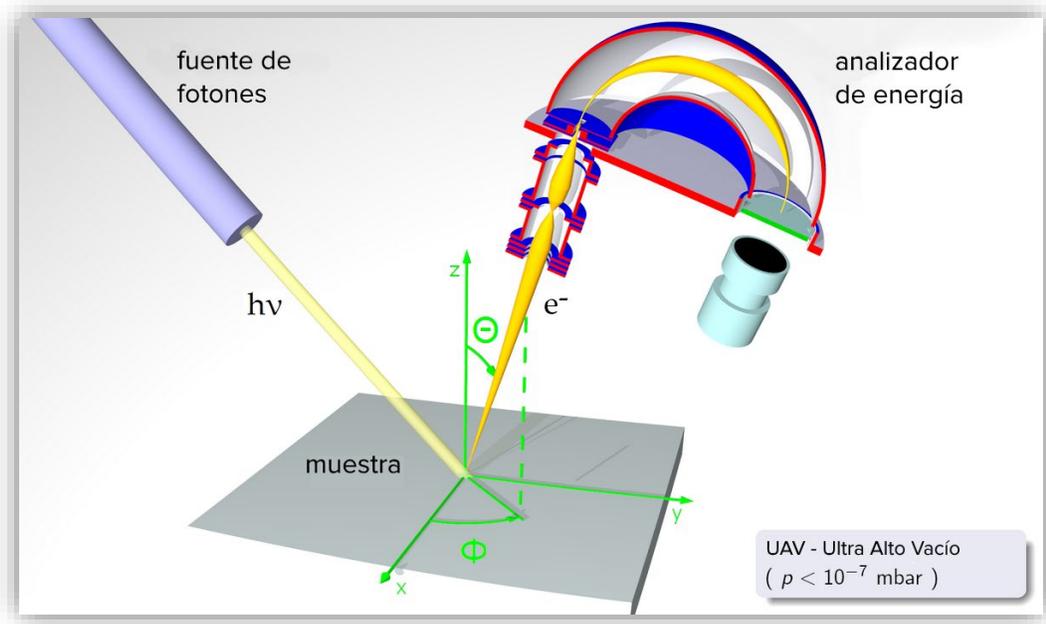


Ilustración 20. Diagrama de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X [97].

La utilización de esta técnica proporciona información no sólo relacionada con la composición atómica de la muestra, sino también de la estructura y el estado de oxidación de los compuestos que están siendo estudiados [94].

Microscopía electrónica de barrido

El método clásico para obtener información minuciosa acerca de la naturaleza física de las superficies era el microscopio óptico, que todavía es un recurso importante. Sin embargo, la resolución de la microscopía óptica está limitada por los efectos de difracción respecto a la longitud de onda de la luz. La mayor parte de la información de resolución superior se obtiene al utilizar uno de los métodos de microscopía electrónica. Los dos más importantes son la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión. [94]

Los métodos de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y de transmisión tienen muchas similitudes, pero se puede pensar que la primera proporciona imágenes de la morfología externa, similares a las que se ven con el ojo humano. En cambio, la segunda investiga la estructura interna de los sólidos y proporciona información sobre detalles microestructurales que no son tan familiares a la vista del ser humano [94].

Para obtener una imagen por microscopía electrónica de barrido, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida.

Con instrumentos análogos, el haz de electrones se pasa por la muestra en un barrido de trama mediante bobinas de barrido. El patrón de barrido del haz de electrones es:

- 1) Barre la superficie en línea recta en la dirección x
- 2) Vuelve a la posición inicial
- 3) Se desplaza hacia abajo en la dirección y un incremento estándar.

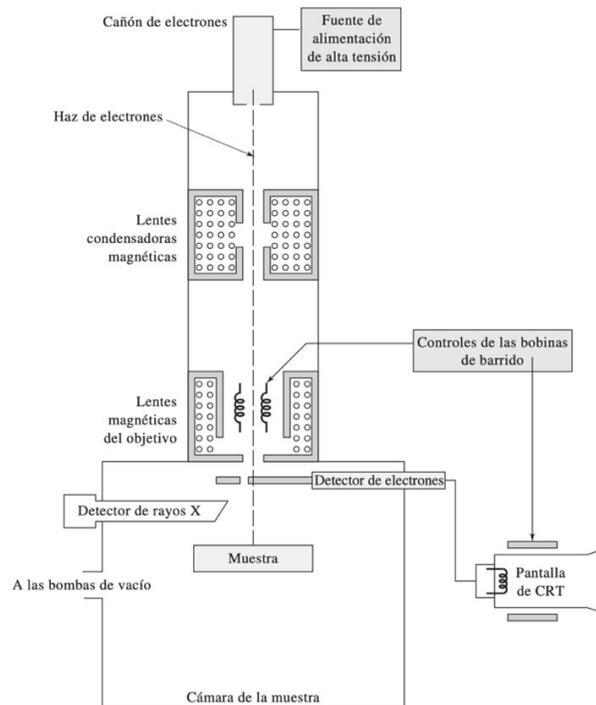


Ilustración 21. Esquema de un microscopio electrónico de barrido equipado con sistemas de detección de electrones y de rayos X [94].

El proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida.

En este proceso se producen varios tipos de señales desde la superficie, incluidos electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. En los instrumentos para microscopía electrónica de barrido los electrones retrodispersados y secundarios se detectan y se utilizan para construir la imagen. Para fines de análisis químico, muchos de los instrumentos también están equipados con detectores de

rayos X que facilitan las determinaciones cualitativas y cuantitativas mediante fluorescencia de rayos X [94].

La microscopía electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre una gran diversidad de superficies de sólidos.

Microscopía electrónica de transmisión

Es un instrumento científico con un peso aproximado de una tonelada y con una columna de alrededor de 1.5 metros de altura donde se utiliza alto voltaje para producir y enfocar un haz de electrones acelerados en alto vacío que al impactar en una de las caras de una muestra de tejido ultradelgada forman una imagen al emerger por la cara contraria. Con este instrumento que alcanza aumentos de 1000 000x y hoy en día es posible ver desde los cromosomas y las moléculas de ADN (ácido desoxiribonucleico) hasta átomos con un poder de resolución de 0.2 nm [96].

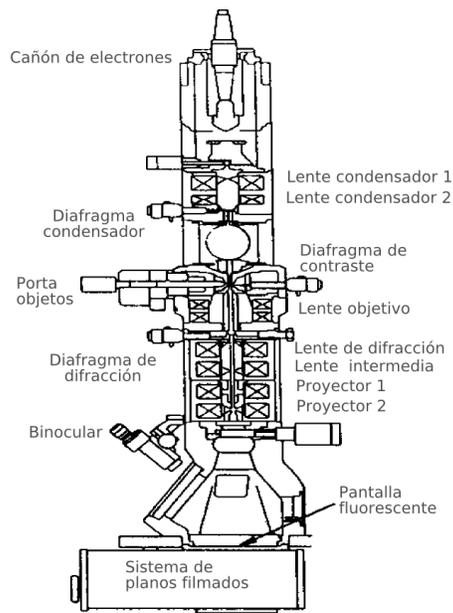


Ilustración 22. Esquema interno del Microscopio Electrónico de Transmisión [96]

El TEM (por sus siglas en inglés) está compuesto por la columna que genera el haz de electrones, un sistema de alto vacío, un sistema de enfriamiento, corrientes de alimentación y un sistema de registro de la imagen. La imagen formada por los electrones es proyectada en dos dimensiones sobre una pantalla fluorescente y puede ser obtenida finalmente a través de una película fotográfica o de una cámara digital en una computadora [96].

Análisis termogravimétrico

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura (por lo general, en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [94].



Ilustración 23. Analizador termogravimétrico [94].

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de:

- 1) Una microbalanza sensible, también llamada termobalanza
- 2) Un horno
- 3) Un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o, algunas veces, reactiva
- 4) Un sistema computarizado para el control del instrumento y la adquisición y el proceso de los datos.

Además, existe la opción común de añadir un sistema para sustituir el gas de purga en aquellos casos en los que este gas se tiene que cambiar durante el experimento [94].

Hipótesis

La interacción metal soporte MnO_x / Pd, tendrá un efecto positivo en la actividad electrocatalítica del material, con posible uso en dispositivos de conversión de energía.

Objetivos

Objetivo General

Desarrollar compósitos MnO_x/Pd , que sean eficientes para dispositivos de conversión de energía.

Objetivos Específicos

1. Sintetizar MnO_x de alta área superficial mediante la técnica de microemulsión.
2. Sintetizar el compósito MnO_x/Pd mediante síntesis de poliol.
3. Caracterizar fisicoquímicamente los materiales obtenidos mediante las técnicas de TGA, XRD, cronoamperometría a potencial constante, SEM y TEM.
4. Caracterizar electroquímicamente los materiales obtenidos mediante diversas técnicas.

Metodología o material y métodos

Síntesis de Mn_3O_4 por microemulsión

El método de microemulsión se basa en la ruta de dos microemulsiones, por lo que se deben preparar dos diferentes, una donde se encapsule el MnCl_2 (microemulsión A) y otra donde se encapsule el KOH (microemulsión B).

1. Ambas emulsiones consisten en una relación de 0.65 %wt de dodecilsulfato sódico (SDS) ($\geq 98.5\%$, Sigma Aldrich), 73 %wt etilenglicol (99.5 %, Emsure), y 26.35 %wt de octanol (97%, Sigma Aldrich) para una masa total de 16.5 g (microemulsión A) y de 11 g (microemulsión B) respectivamente.

2. A la cantidad de etilenglicol de la microemulsión A, se disuelven 0.83 g de MnCl_2 ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich) mientras que a la microemulsión B se le agregan 1.027 g de KOH (85.5 %, Faga lab).
3. Después de que disolvieran los precursores anteriores, se agrega la cantidad correspondiente de SDS a cada solución (empieza a notarse una ligera turbiedad en la solución), esto bajo agitación constante.
4. Con una bureta se agrega mediante goteo y muy lentamente la cantidad calculada de octanol para cada solución (se debe notar el cambio de turbio a transparente).
5. Una vez se hayan formado soluciones transparentes, la microemulsión B se coloca en el matraz de 3 bocas, se sube la temperatura a 90°C y se mantiene en agitación (debe verse un cambio de transparente a amarillo al subir la temperatura).
6. Al alcanzar los 90°C , se adiciona la microemulsión A con una micropipeta, donde empiezan a verse los cambios de coloración rosa a naranja y naranja a café.
7. La temperatura se sube hasta alcanzar los 100°C e inmediatamente se adicionan muy lentamente 3.083 ml de H_2O_2 (30%, Sigma Aldrich) mediante goteo, evitando tocar las paredes del matraz, ya que es una reacción un tanto violenta.
8. La reacción se mantiene a 100°C por una hora con agitación constante y luego se deja enfriar, manteniendo la agitación.
9. El precipitado se colecta y se hacen 2 lavados de acetona, 2 con isopropanol y uno con agua e isopropanol. El material recuperado se secó a 80°C en un horno a 1 atm de aire.

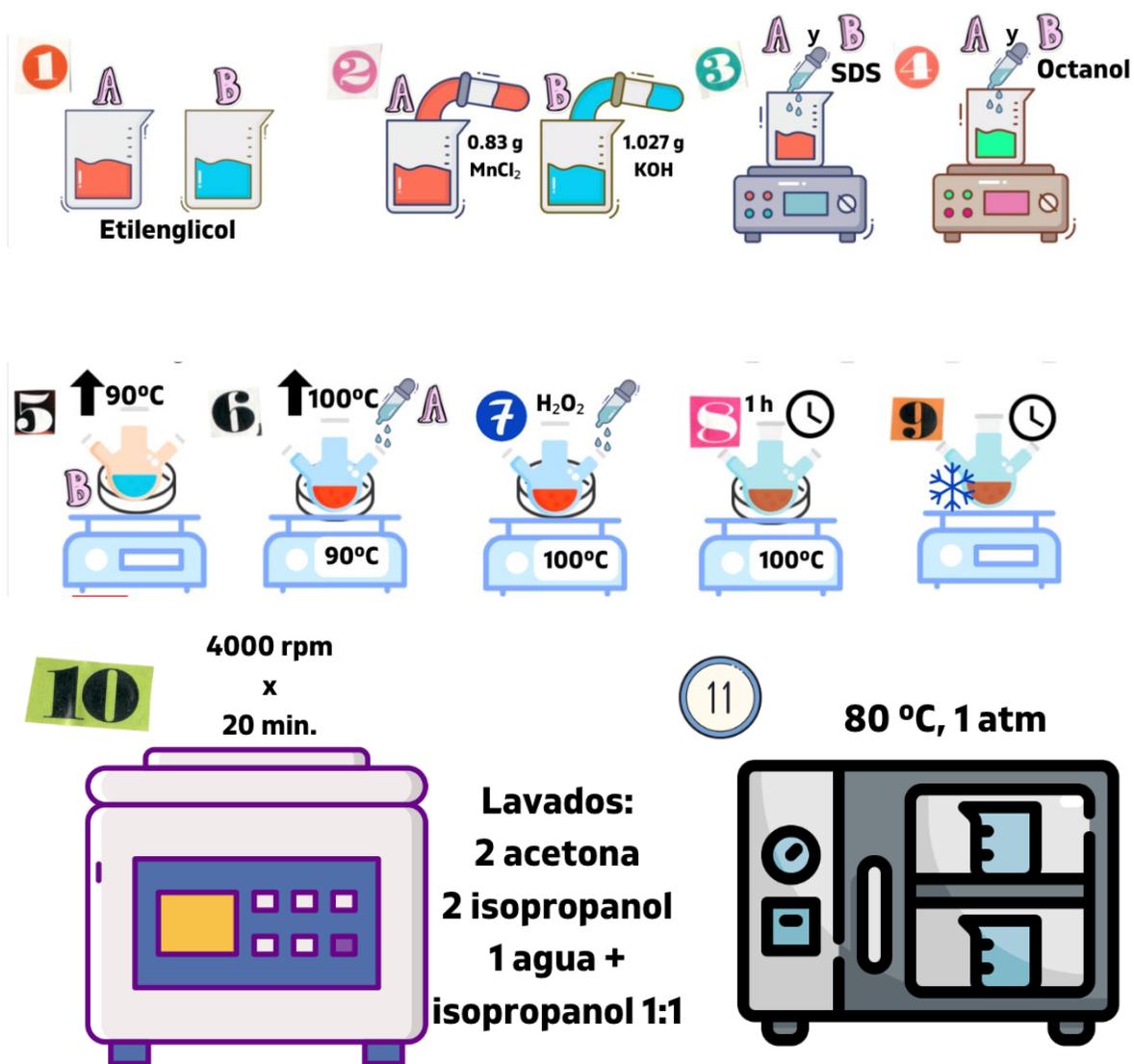


Ilustración 24. Descripción gráfica de la metodología de la síntesis de Mn_3O_4 por microemulsión.

Síntesis de Nanopartículas de Paladio

1. Se preparó una solución de 0.1 g de PVP (99 %, Sigma Aldrich) en 10 mL de agua desionizada (**solución A**)
2. La **solución A** es vertida en un matraz de tres bocas (en un sistema de recirculación y a baño María en glicerina) y se eleva la temperatura a 80 °C.
3. Cuando se alcanzó la temperatura a 80 °C, mediante goteo lento, se agregaron 56 mg de Na_2PdCl_4 ($\geq 99.99\%$, Sigma Aldrich) disueltos en 1 mL de agua desionizada (evitando tocar las paredes del matraz).

4. Una solución adicional que consistió en 70 mg de NaBH_4 ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich) (agente reductor) disueltos en 2 mL de agua es agregada inmediatamente al matraz mediante los siguientes tiempos:
 - Minuto cero: se agregaron 300 μL de la solución al matraz de tres bocas.
 - Minuto cinco: se agregaron 300 μL de la solución.
 - Minuto diez: se agregaron 300 μL de la solución.
 - Minuto quince: se agregaron 300 μL de la solución.
 - Minuto sesenta: se agregaron 400 μL de la solución.
 - Minuto 120: se agregaron 400 μL de la solución.
 - Minuto 140: se agregaron 100 mg de soporte (80 mg de óxido de manganeso y 20 mg de Carbón Vulcan).
5. La reacción se mantiene a 80 °C por 40 minutos con agitación constante.
6. Se deja de calentar la reacción y se espera a que baje la temperatura para retirar el sistema de recirculación y el baño María de glicerina, pero la solución se mantiene en agitación constante.
7. Se deja en agitación constante a la solución durante una noche.
8. Al día siguiente el material se recupera y se coloca en un tubo Falcon y con un poco de isopropanol se recupera material que haya quedado en el matraz y en el agitador magnético.
9. La solución se separó en 4 tubos Falcon y se llenaron hasta 50 mL en las siguientes relaciones de solventes:
 - metanol - etanol 3:1
 - acetona - agua 3:1
10. Los 4 tubos Falcon de 50 mL se pesaron (VELAB Analytical Balance) y se verificó que los 4 pesaran lo mismo.
11. Se sonicaron los 4 tubos por 15 min. en el baño de ultrasonido (BRANSON Ultrasonic Cleaner modelo 3510R-MT) antes de ponerlos en la centrifuga.
12. Se procedió a lavarse en el siguiente orden:
 - 1 lavado metanol - etanol 3:1
 - 1 lavado acetona - agua 3:1
 - 1 lavado metanol - etanol 3:1

- 1 lavado acetona - agua 3:1

Todos a las mismas condiciones:

- Los tubos Falcon se pesaban y se verificaba que pesaran lo mismo.
- Por 15 min. en el sonicador antes de ponerse en la centrifuga.
- Durante 20 min. a 4000 rpm en la centrifuga.

13. El material lavado se recuperó en un solo tubo Falcon con un poco de isopropanol y, posteriormente, se colocó en un matraz de vidrio.

14. El material recuperado se etiquetó y se metió al horno (Horno FE-291 Felisa) toda la noche a 80 °C.

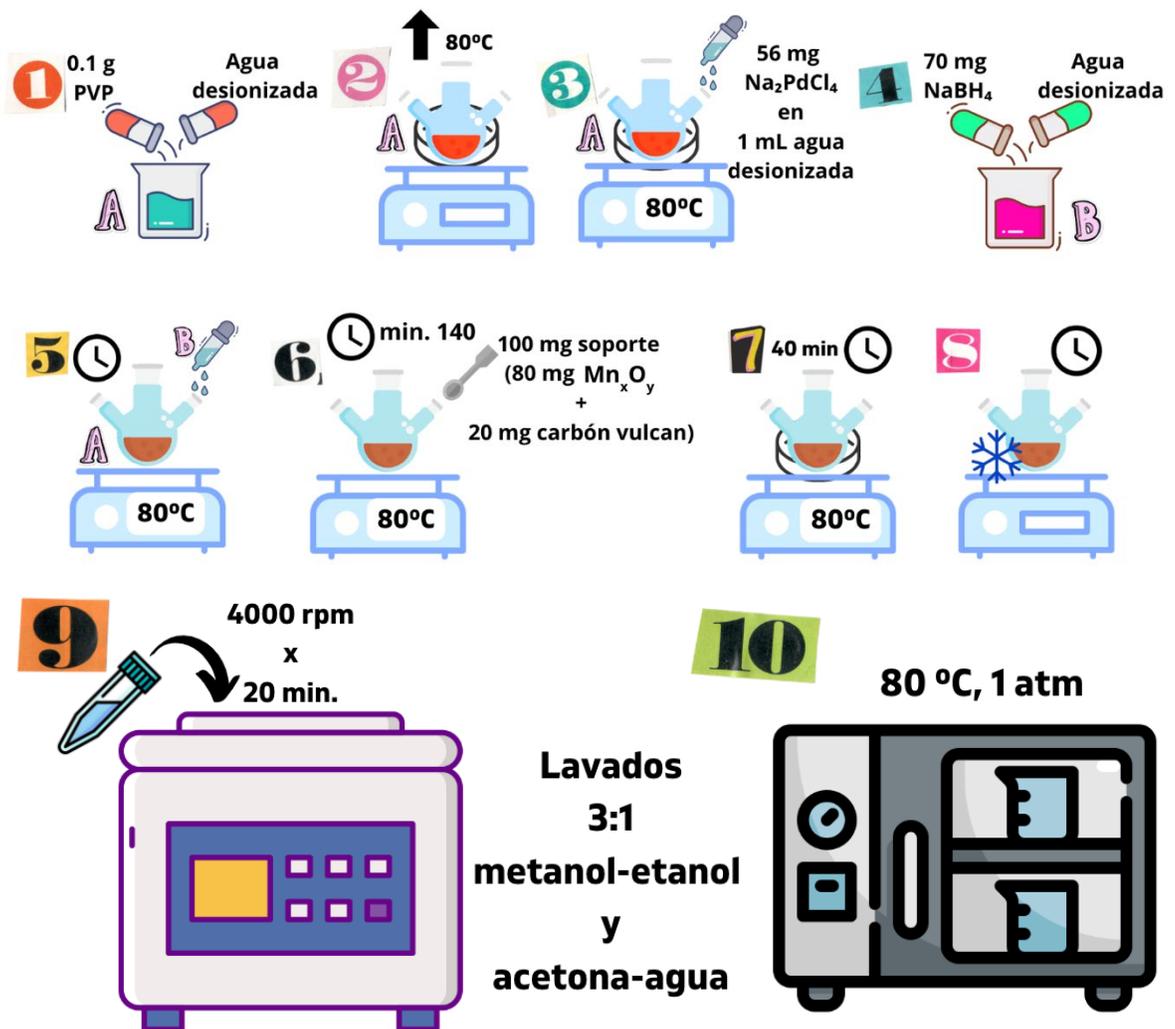


Ilustración 25. Descripción gráfica de la metodología de la síntesis de nanopartículas de paladio.

Preparación de tintas sobre electrodo de trabajo

1. Se pesó una cantidad entre 1-2 mg de polvo de Pd/Mn₃O₄/C y se almacenó en un tubo Falcon.
2. Se hizo una relación de acuerdo a la cantidad pesada de polvo de Pd/Mn₃O₄/C para añadirle una cierta cantidad (x) de isopropanol.

*Por cada **mg** de polvo (Pd/Mn₃O₄/C) pesado se añaden **63 μl** de isopropanol*

3. Se colocó el tubo Falcon en el sonicador por 15 min.
4. Nuevamente se hizo una relación para agregarle Nafion 117 ® (Sigma-Aldrich, 5 wt % en alcohol isopropílico) a la solución del polvo de Pd/Mn₃O₄/C con isopropanol.

*Por cada **mg** de polvo (Pd/Mn₃O₄/C) se añaden **7 μl** de Nafion*

5. Se puso a agitar en el sonicador por otros 15 min.
6. Con una micropipeta se colocó una primera gota de 2 μl en la punta del electrodo y se esperó a que se secara para colocar otra gota de 2 μl.



Ilustración 26. Descripción gráfica de la preparación de tintas sobre el electrodo de trabajo.

Resultados y discusión

Fluorescencia de rayos X (XRF)

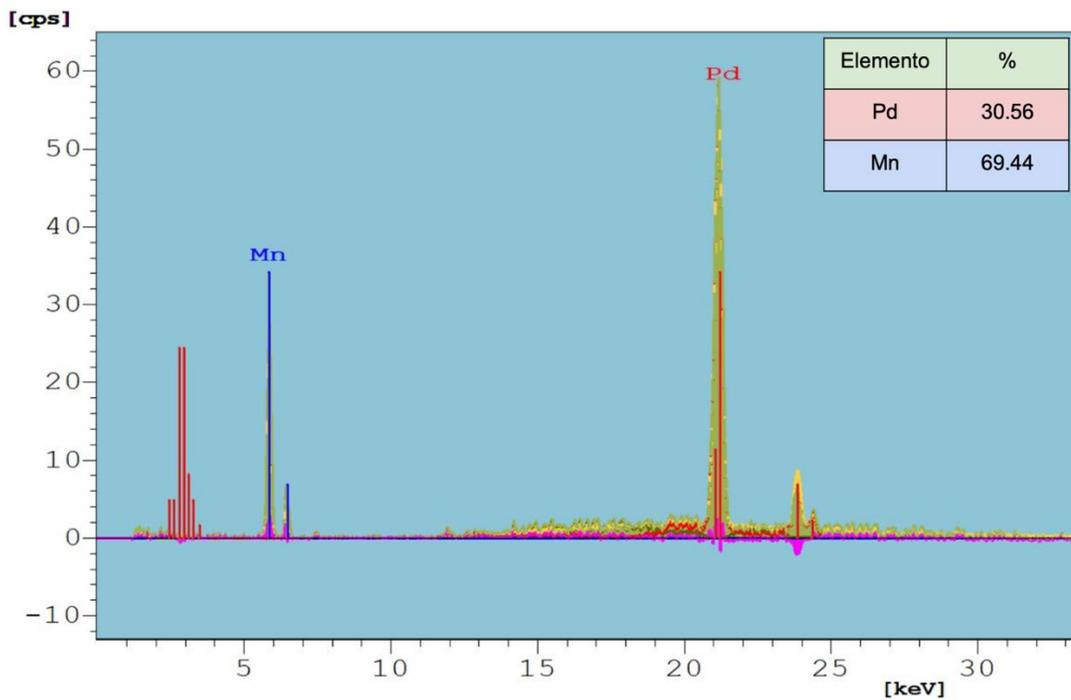


Ilustración 27. Fluorescencia de rayos X de Pd/Mn₃O₄/C.

La caracterización del material empezó con un análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) para corroborar principalmente la presencia tanto de paladio (Pd) como de manganeso (Mn) en el catalizador; se observan 2 aspectos importantes: en primer lugar no hay presencia de otros elementos como impurezas de algún otro elemento pesado o metálico y en segundo lugar el análisis da una proporción clara de un 30.56% de Pd y un 69.44% de Mn, corroborando que en la síntesis se le añadió en mayor proporción **mg** de MnOx en comparación a los **mg** añadidos de Pd.

Es de notar también que durante la síntesis del compuesto se añadió carbón vulcan, sin embargo en el XRF no aparece su señal del elemento, esto se debe a que el XRF tiene limitaciones en los elementos que se pueden medir. Los elementos más ligeros que el magnesio no se pueden medir con XRF. Esta limitación de XRF hace que sea imposible identificar elementos como el carbono porque el carbono no se puede medir utilizando este tipo de análisis XRF.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

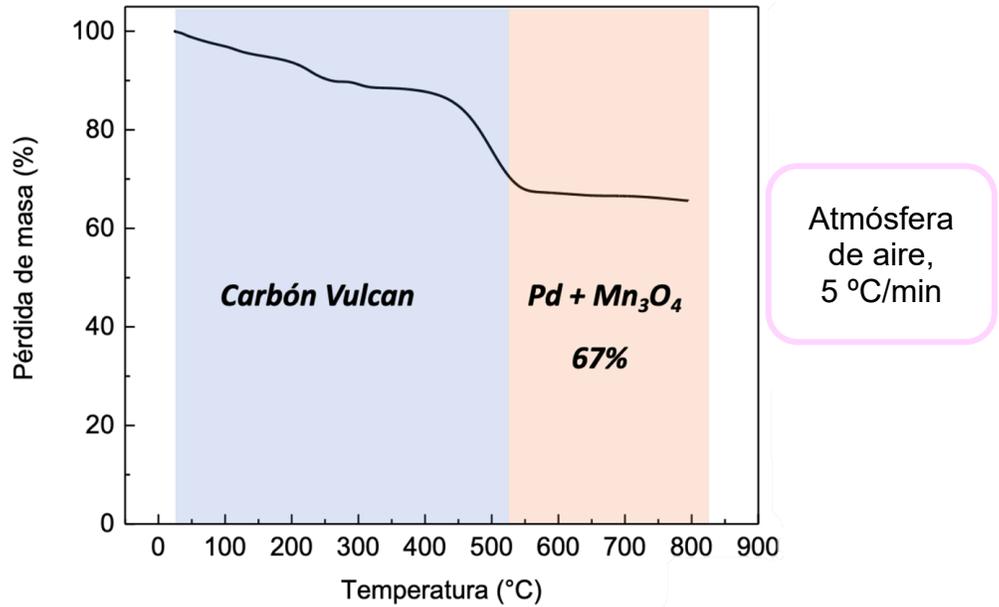


Ilustración 28. Análisis termogravimétrico de Pd/Mn₃O₄/C

Posteriormente se realizó una prueba de análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de aire, donde se observa que alrededor de los 500 °C se oxida el carbón Vulcan, dejando la masa del Pd y del óxido de manganeso; siendo aproximadamente un 67% de pérdida de masa.

Difracción de rayos X (XRD)

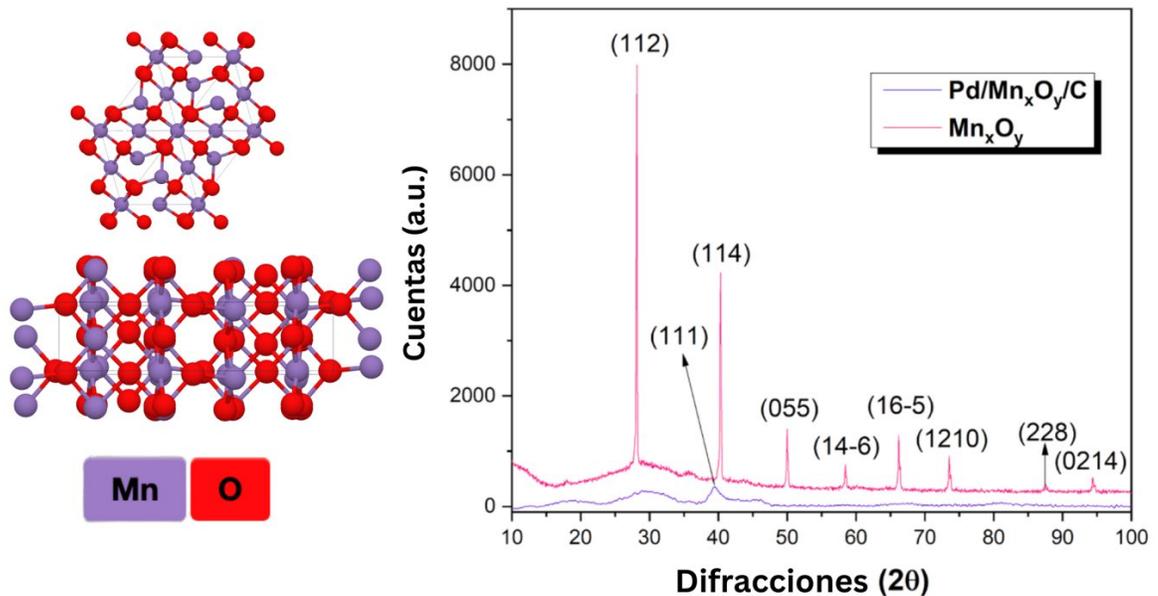


Ilustración 29. Difracción de rayos X de Pd/Mn₃O₄/C y Mn₃O₄.

En la espectroscopía de rayos X (XRD), Bruker D8 Advance diffractometer, operado a 30 kV y 30 mA se analizaron tanto el material soporte Mn_xO_y sin haberle depositado el Pd para observar los planos que tienen presencia en el material y saber qué estado de oxidación tiene el óxido de manganeso en el material así como la fase del cristal en cuestión, de igual manera se analizó el material soporte con el Pd ya depositado. Podemos observar que en la difracción del material soporte (en color rosa) 28.158 2θ es el punto con mayor intensidad, siendo este el plano (1 1 2); una de las difracciones características del Mn_3O_4 , en particular del γ - Mn_3O_4 , sin embargo, al adentrarse más sobre la interpretación del patrón de difracción se observa que el crecimiento de este cristal es una combinación de 2 sistemas cristalinos, el primero es la tetragonal; conocida como Hausmannita (forma cristalina del Mn_3O_4) y el segundo sistema cristalino es el ya mencionado γ - Mn_3O_4 (monoclínico) ya que los puntos de difracciones de ambos sistemas cristalinos coinciden.

Por otro lado, el patrón de difracción con Pd (en color morado) se puede observar que aparece la señal de difracción característica del Pd, el plano (1 1 1).

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

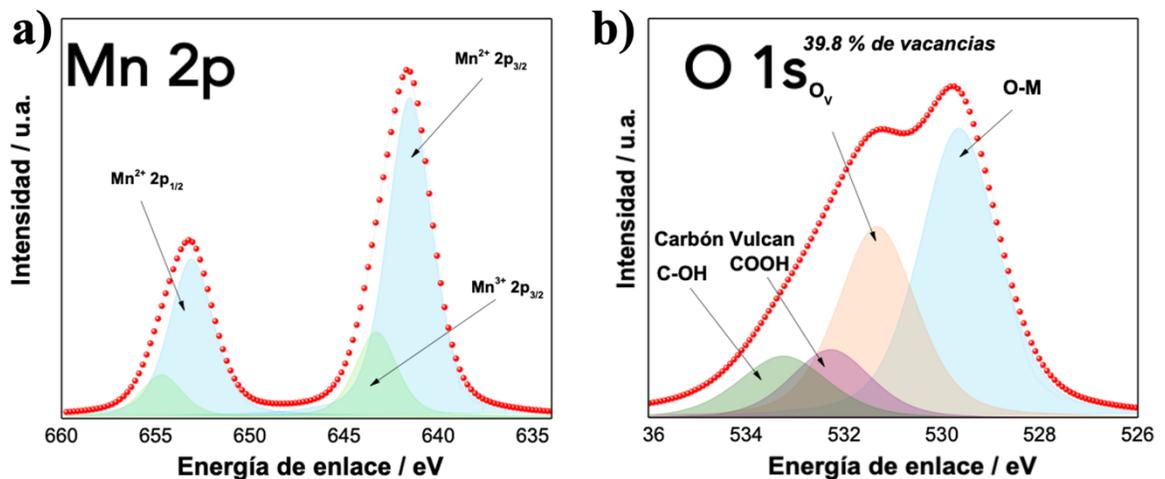


Ilustración 30. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X del material soporte Mn_3O_4 .

La composición del óxido de manganeso se estudió mediante XPS. Al deconvolucionar las señales del espectro de alta resolución de Mn 2p, se identifican Mn^{2+} y Mn^{3+} , que por sus posiciones se atribuye a Mn_3O_4 . Al deconvolucionar las señales del espectro de alta resolución de O 1s, se identifican señales poco intensas

del carbón Vulcan; así como la señal del enlace oxígeno-metal (O-M) y de la presencia de vacancias de oxígeno (un 39.8%), las cuales pueden intervenir en la catálisis del Pd.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)

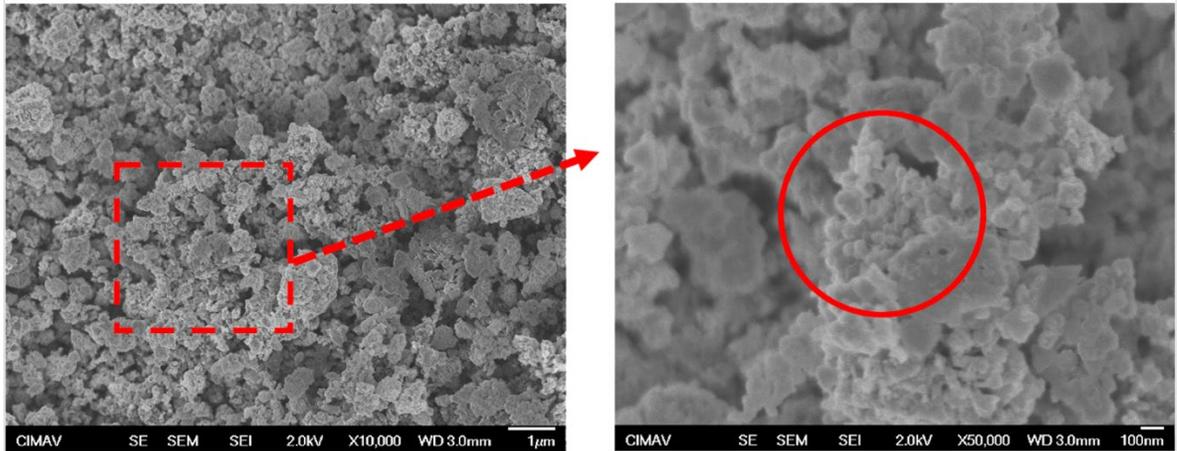


Ilustración 31. Microscopía electrónica de barrido de Pd/Mn₃O₄/C donde se observa una composición granular.

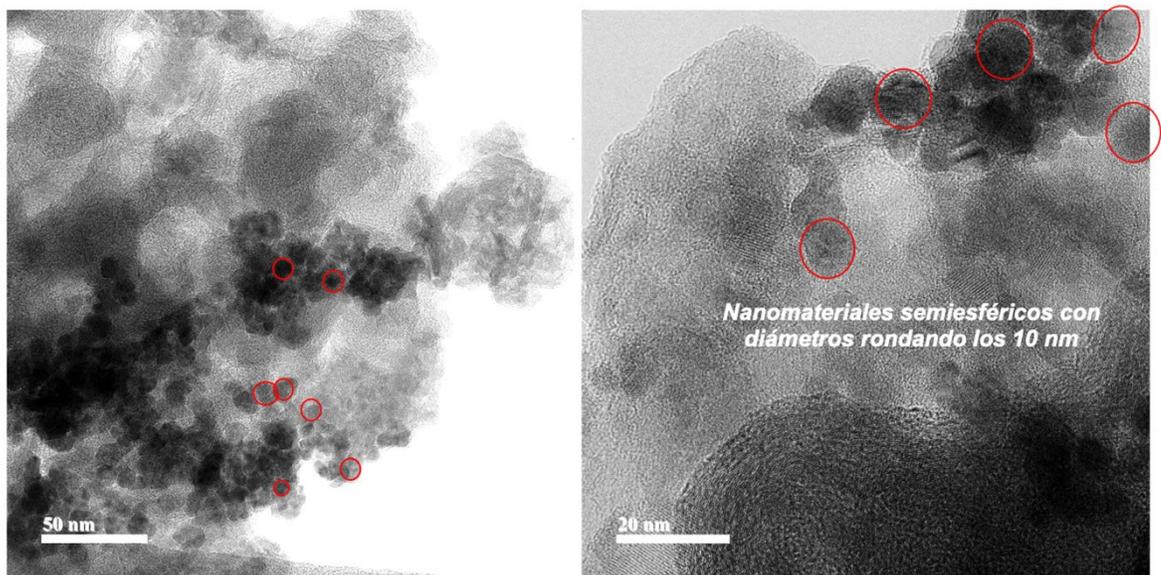


Ilustración 32. Microscopía electrónica de transmisión de Pd/Mn₃O₄/C donde se observa que el nanomaterial tiene una forma semiesférica de aproximadamente 10 nm de diámetro.

La morfología del material fue estudiada por microscopía FESEM y TEM. Las micrografías por FESEM muestran una composición granular del catalizador, presentando cúmulos de tamaños de micras, pero con componentes nanométricos.

Al analizar las muestras por TEM, se aprecia la presencia de nanopartículas semiesféricas, homogéneas en tamaño y que rondan los 10 nm.

Perfiles en medios ácido y alcalino

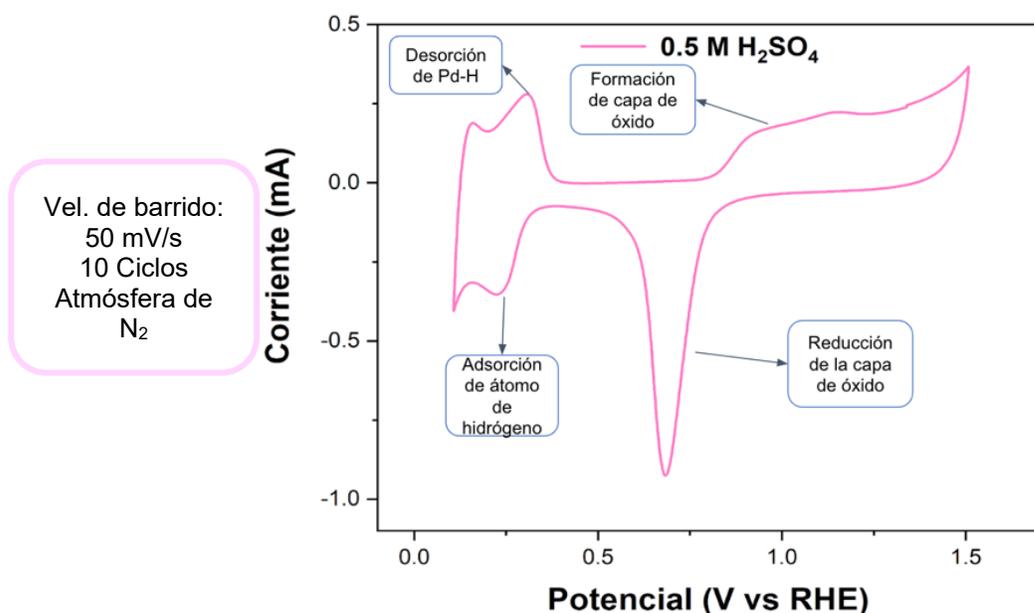


Ilustración 33. Perfil en medio ácido en 0.5 M H₂SO₄.

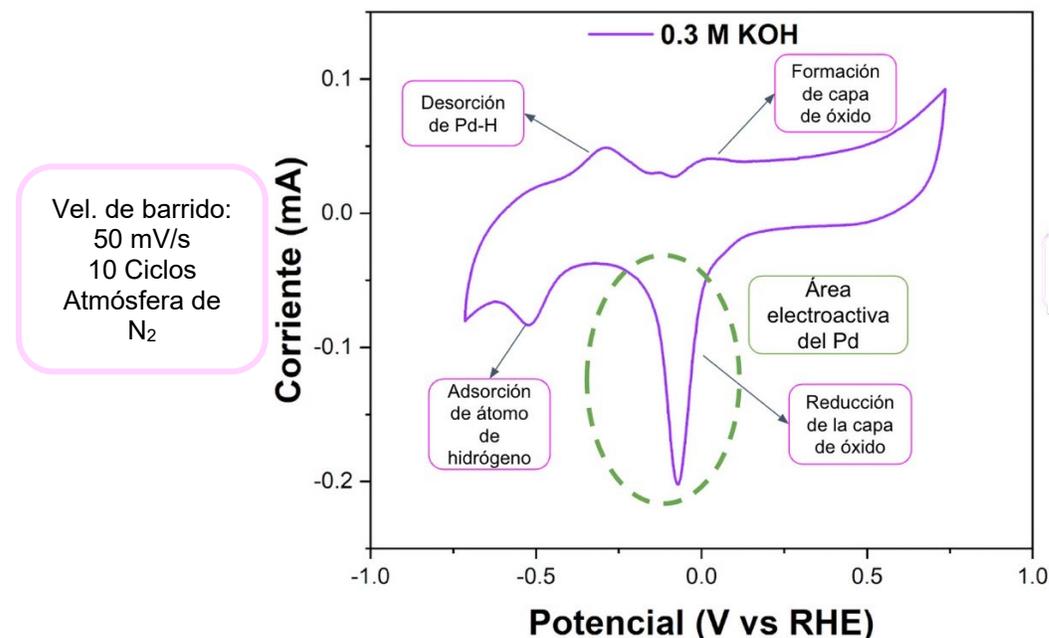


Ilustración 34. Perfil en medio alcalino en 0.3 M KOH.

Para corroborar que el Pd se encontrase activo en la superficie del catalizador, se hicieron pruebas electroquímicas en medios tanto ácido como básico en un potenciostato Modelo VSP de la marca BioLogic y utilizando como software el

programa EC-Lab empleando un arreglo de media celda de tres electrodos: un electrodo cilíndrico con punta de carbón vítreo (0.071 cm^2) como electrodo de trabajo, una barra de grafito como contra electrodo y un electrodo de referencia de Hg/HgO (en medios alcalinos) y un electrodo de sulfatos (para medios ácidos), se utilizó un electrodo de trabajo cilíndrico con una punta de carbón vítreo de 3 mm de diámetro.

En ambos perfiles de pueden observar ciertas zonas características del comportamiento del Pd, como lo son las zonas de adsorción y desorción del hidrógeno (H) de su superficie y las zonas de formación de la capa de óxido y su reducción.

El área debajo de cada pico voltamperométrico representa la carga involucrada en el proceso redox correspondiente y puede usarse para determinar el área electroactiva. Esto se calculó a partir de la carga del pico de reducción y dividiéndolo entre un factor de conversión de $0.405 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Estabilidad

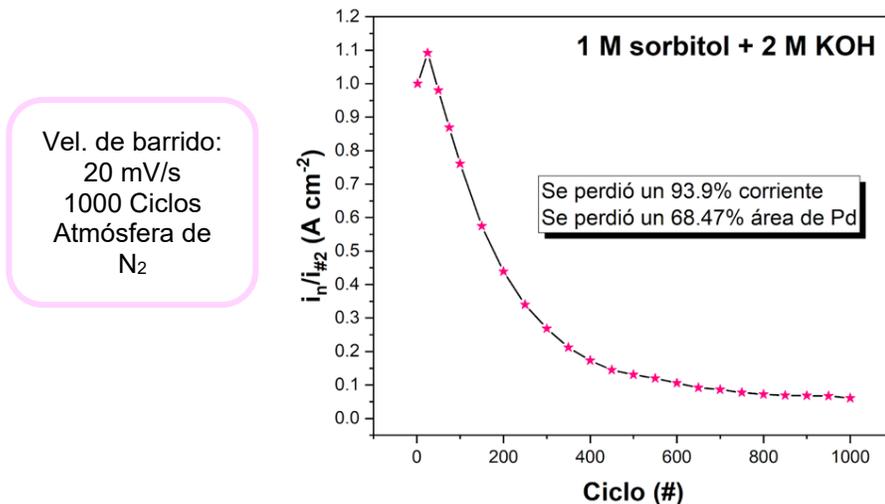


Ilustración 35. Estabilidad de Pd/Mn₃O₄/C utilizando 1 M sorbitol + 2 M KOH.

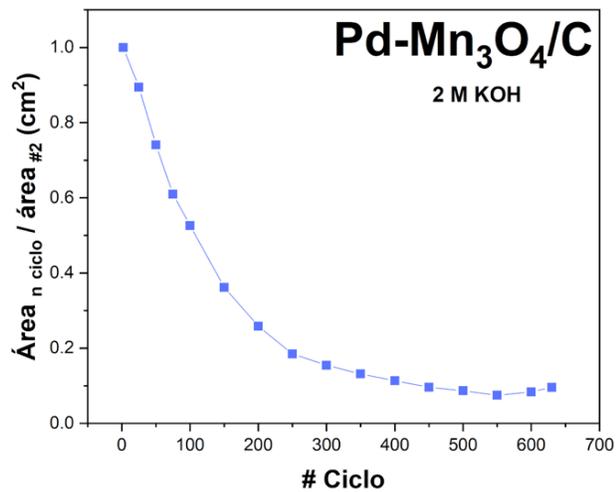


Ilustración 36. Estabilidad de Pd/Mn₃O₄ sin presencia de sorbitol, solo 2 M KOH.

Se realizaron gráficas de estabilidad del material, estas se realizaron con datos obtenidos de una serie de 1000 ciclos de oxidación (en el caso de la Ilustración 35 con oxidaciones en 1 M sorbitol + 2 M KOH y en la Ilustración 36 solo con oxidaciones en el medio alcalino de 2 M KOH), las condiciones de trabajo fueron las mismas que a las que se sometieron todas las pruebas de oxidación, a una velocidad de barrido de 20 mV/s y con un previo burbujeo con N₂. Después de que terminaran los 1000 ciclos de VC se eligió el ciclo #2 como el primero; ya que el primer ciclo se descarta debido a que el potencióstato en su primer ciclo hace un barrido general donde automáticamente hace algunos ajustes en el sistema para después iniciar correctamente con la medición. Posteriormente se tomaron datos de la corriente de pico de las oxidaciones desde el ciclo #2 hasta el #1000 de 50 en 50 ciclos, después se tabularon esos datos y se graficó dando paso a las gráficas presentadas en este apartado.

Del mismo modo se realizó el mismo procedimiento para obtener datos con la serie de oxidaciones en solamente el medio alcalino como se muestra en la Ilustración 36, solo que en este caso en las VC no había ningún tipo de oxidación, por lo tanto no había picos de oxidación, solo se obtenían perfiles alcalinos, es por eso que se calcularon solamente con sus áreas.

Evaluando las corrientes de pico (Ilustración 35) se observa que hay una pérdida del 93.9% de corriente al correr 1000 ciclos de constante trabajo sobre la superficie del electrodo. En la Ilustración 36 se observa la estabilidad solamente en medio

básico (KOH) para observar la pérdida del área electroactiva del Pd en medio alcalino que fue aproximadamente de un 90% lo cual en presencia del sorbitol hay una disminución no tan alta a comparación en solamente el medio alcalino.

Cronoamperometría

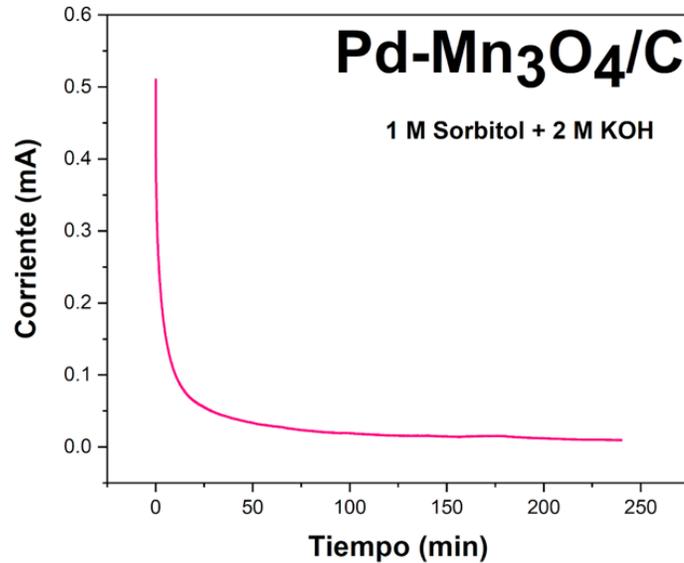


Ilustración 37. Cronoamperometría de Pd/Mn₃O₄/C en 1 M sorbitol + 2 M KOH.

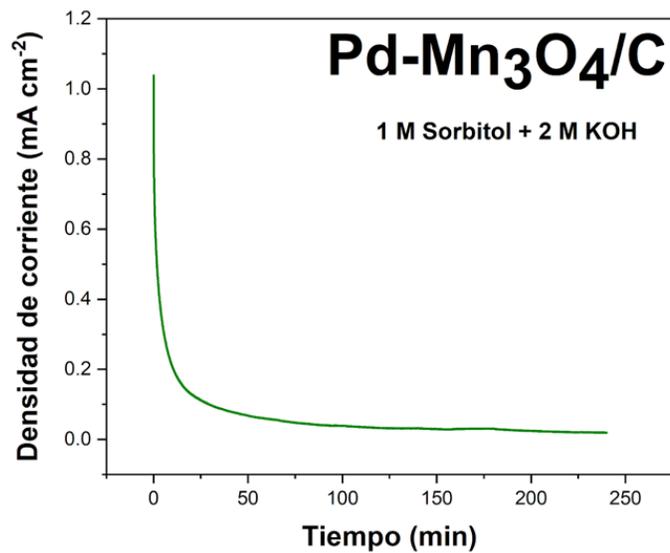


Ilustración 38. Cronoamperometría de Pd/Mn₃O₄/C en 1 M sorbitol + 2 M KOH graficando densidad de corriente/tiempo.

Esta técnica se utiliza para medir la dependencia actual-tiempo del proceso controlado por difusión que se produce en un electrodo. Fue un proceso estable.

Barrido

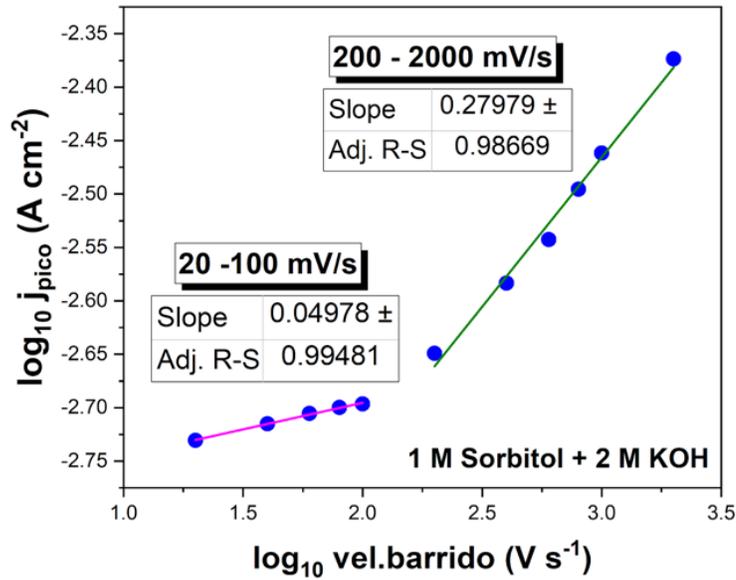


Ilustración 39. Gráfica que muestra la corriente de pico de oxidaciones de Pd/Mn₃O₄/C en 1 M sorbitol + 2 M KOH a diferentes velocidades de barrido.

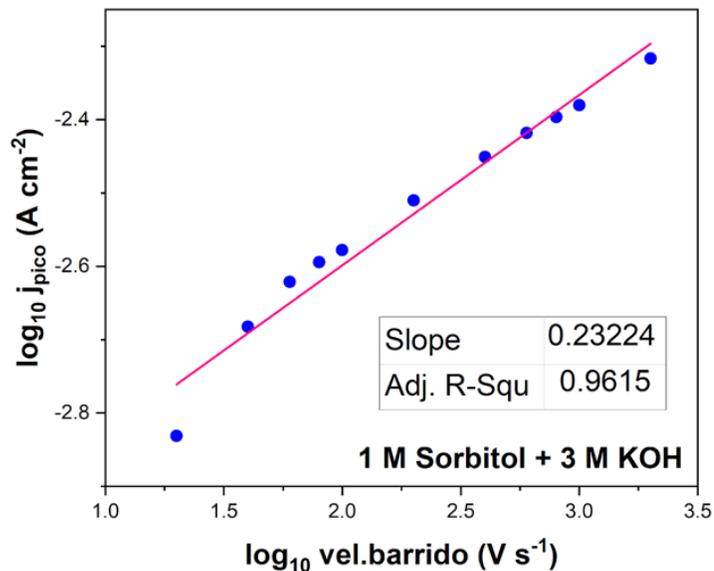


Ilustración 40. Gráfica que muestra la corriente de pico de oxidaciones de Pd/Mn₃O₄/C en 1 M sorbitol + 3 M KOH a diferentes velocidades de barrido.

Se realizaron después una serie de 10 ciclos de oxidaciones en 1 M sorbitol + 2 M KOH y 1 M sorbitol + 3 M KOH a 11 diferentes velocidades (20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 400 mV/s, 600 mV/s, 800 mV/s, 1000 mV/s y 2000 mV/s) para observar cómo es que se comporta la transferencia de masa en la superficie del electrodo.

En cada serie de oxidaciones se eligió un ciclo del cual se tomaron los datos de la corriente de pico de oxidación y se normalizó con el área de Pd previamente calculada de una VC anterior a la a la prueba como acondicionamiento, se sacaron esos puntos a cada uno con su logaritmo base 10 y por último esos datos se tabularon y se graficaron.

Se observa que las pruebas varían con la concentración del analito, como observamos en los barridos donde a una mayor concentración del medio alcalino (3 M) los datos de las diferentes velocidades de barrido se encuentran más cerca de la pendiente, a diferencia a (2 M KOH) con la misma concentración de sorbitol, el cual como observamos presenta dos pendientes diferentes, la primera pendiente que va de 20 -100 mV/s presenta una mayor limitación en su transferencia de masa en comparación a la segunda pendiente de 200 – 2000 mV/s.

Pruebas Térmicas

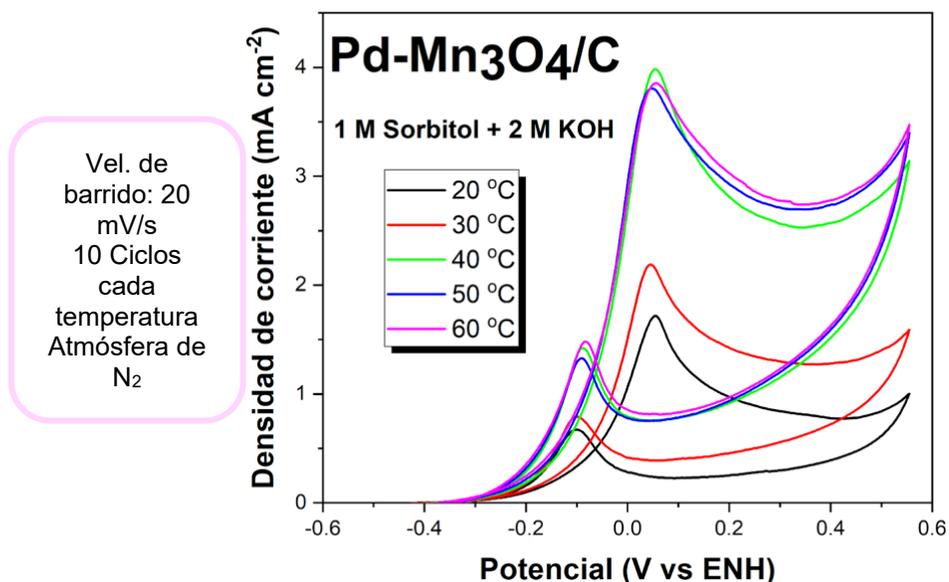


Ilustración 41. Oxidaciones térmicas de Pd/Mn₃O₄/C en 1 M sorbitol + 2 M KOH.

En las pruebas térmicas se observa un aumento de la densidad de corriente (de 20 °C a 40 °C) mientras se va aumentando la temperatura, sin embargo, las 2 temperaturas posteriores (50 °C y 60 °C) tienen un comportamiento errático y no se comportan como se esperaría que lo hicieran, ya que a 60 °C se debería tener la

mayor densidad de corriente registrada de todas las temperaturas esto puede tener 2 posibles explicaciones; la primera sería que ocurrió un error experimental y que no se haya realizado correctamente la prueba, sin embargo, se realizó varias veces esta prueba y siempre salieron resultados muy diferentes en las últimas temperaturas, por lo que, puede ser la segunda explicación; la cual sugiere que a temperaturas mayores de 40 °C el cambio puede ya no ser significativo.

Oxidaciones

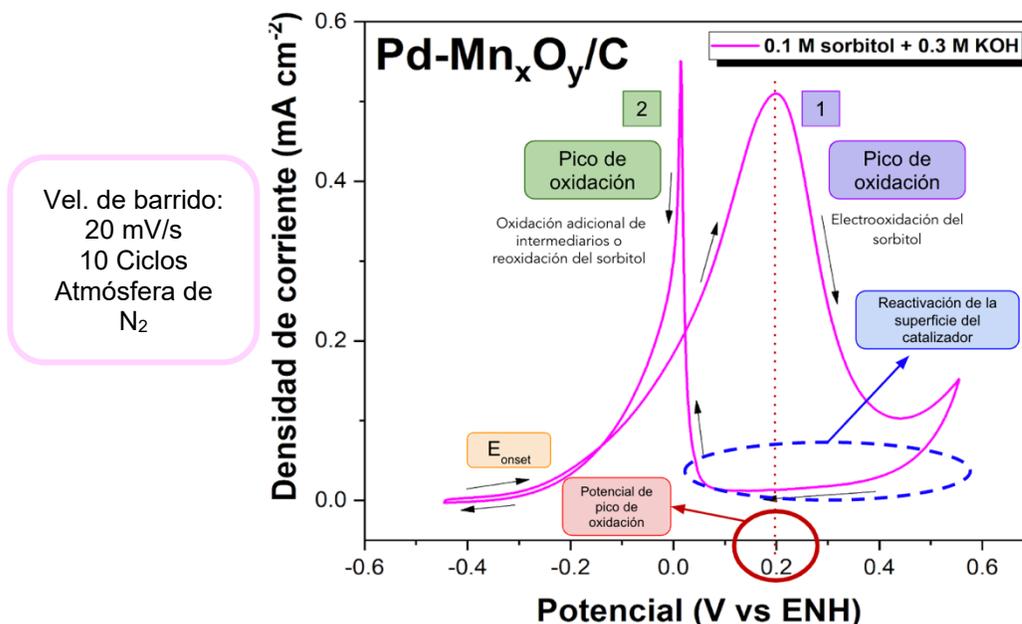


Ilustración 42. Voltamperometría cíclica de un ciclo de oxidación de Pd/Mn₃O₄/C en 0.1 M sorbitol + 0.3 M KOH.

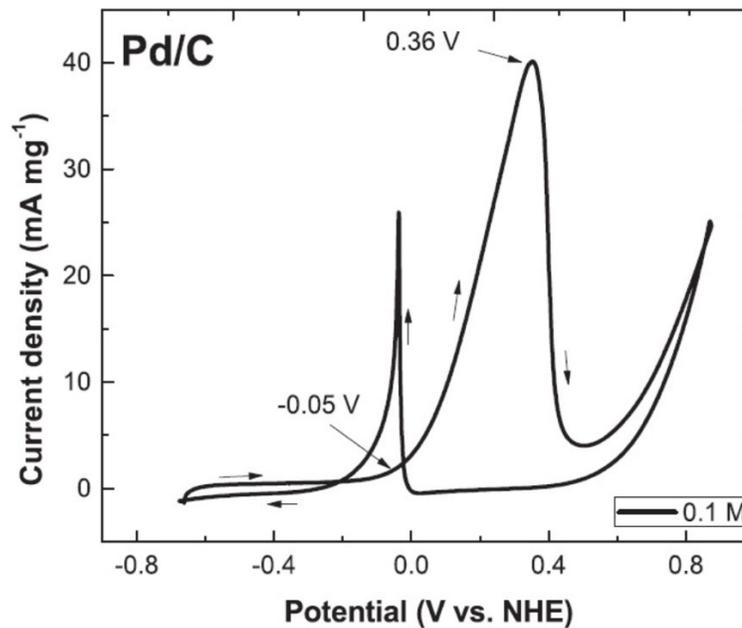


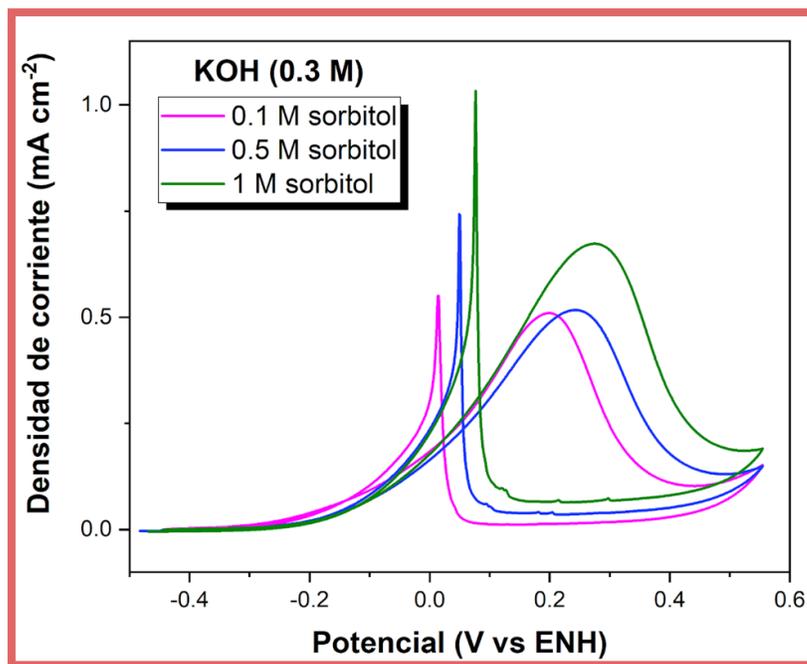
Ilustración 43. Voltamperograma cíclico relacionado con la electrooxidación de sorbitol 0.1 M en Pd/C en solución de KOH 0.3 M a 20 mV/s de velocidad de barrido. [43]

Después se realizaron pruebas de oxidación con el sorbitol ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich). En la Ilustración 43 se muestran algunas características importantes, como lo es el potencial de inicio (E_{onset}), en el cual se han vencido las barreras energéticas para realizar la transferencia electrónica. Otro potencial relevante es el potencial de pico de oxidación o potencial de pico anódico, este potencial se refiere a la energía requerida para alcanzar la máxima densidad de corriente. (Máxima saturación de especies). Electrocatálíticamente, se desea obtener el potencial más bajo posible. El segundo pico (de regreso) se relaciona con la oxidación adicional de subproductos o intermediarios o con la reoxidación del sorbitol, posiblemente debido a que los sitios activos del catalizador se liberan por desorción u oxidación de especies intermediarias en el primer pico de oxidación. La Ilustración 44 corresponde a la oxidación de sorbitol con Pd/C encontrada en la literatura; a las mismas condiciones y se observa la misma tendencia, pero una mejora del potencial de pico.

La mejora en la densidad de corriente de Pd/Mn₃O₄/C para la SOR (Ilustración 43) podría verse potenciado por la facilidad del Pd para oxidar tanto el sorbitol como subproductos que se vayan generando en la primera electrooxidación, promoviendo

una mayor transferencia de electrones por molécula de sorbitol; además de la adición de Mn_3O_4 como soporte, el cual facilita también la adsorción de iones OH^- así como a una mayor resistencia a la corrosión a los medios de operación sometidos en estos tipos de pruebas electroquímicas donde el electrodo se encuentra en medios alcalinos de gran concentración

Oxidaciones variando la concentración de sorbitol



Vel. de barrido:
20 mV/s
10 Ciclos
Atmósfera de N_2

Ilustración 44. Voltamperogramas cíclicos de la electrooxidación de $Pd/Mn_3O_4/C$ en sorbitol a diferentes concentraciones (0.1 M, 0.5 M y 1 M) en solución de KOH 0.3 M a 20 mV/s de velocidad de barrido.

Concentración de sorbitol (M)	Potencial de inicio, E_{onset} (V)	Potencial de pico (V)	Densidad de corriente de pico ($mA\ cm^{-2}$)
0.1	-0.183	0.198	0.509
0.5	-0.133	0.243	0.517
1	-0.138	0.28	0.532

Tabla 1. Comparación de las diferentes concentraciones de sorbitol y su desempeño comparativo entre las diferentes densidades de corriente, así como potencial de inicio y potencial de pico.

Oxidaciones variando la concentración de KOH

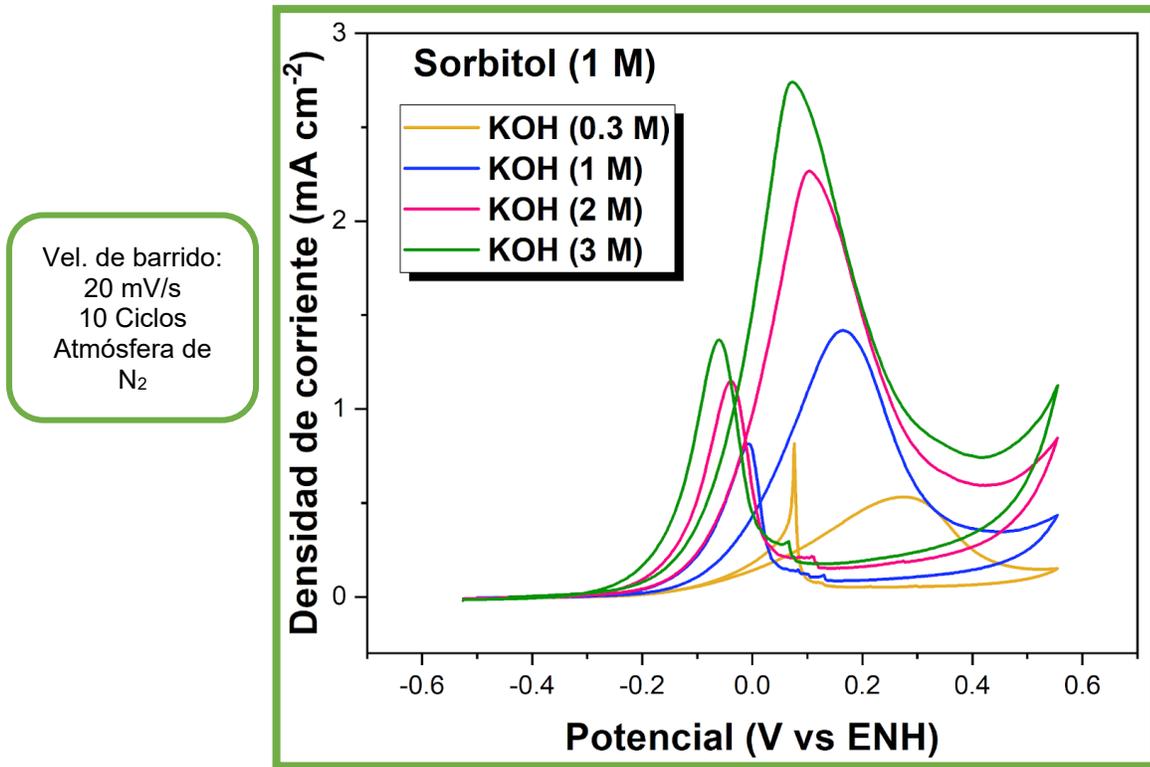


Ilustración 45. Voltamperogramas cíclicos de la electrooxidación de Pd/Mn₃O₄/C en sorbitol 1 M en solución de KOH a diferentes concentraciones (0.3 M, 1 M y 2 M y 3 M) a 20 mV/s de velocidad de barrido.

Concentración de KOH (M)	Potencial de inicio, E_{onset} (V)	Potencial de pico (V)	Densidad de corriente de pico (mA cm ⁻²)
0.3	-0.138	0.28	0.532
1	-0.109	0.165	1.418
2	-0.125	0.103	2.267
3	-0.171	0.08	2.78

Tabla 2. Comparación de las diferentes concentraciones de KOH y su desempeño comparativo entre las diferentes densidades de corriente, así como potencial de inicio y potencial de pico.

Se realizaron oxidaciones tanto variando el medio alcalino como variando la concentración del alcohol. Al variar la concentración del alcohol (Ilustración 45), se observa un incremento de la densidad de corriente hasta 1 M. Posteriormente se utilizó esta concentración de sorbitol ya que como se observó en la Ilustración 45, se observó que el material tenía un mayor rendimiento a esa concentración y se probaron diferentes concentraciones de KOH. Al cambiar el medio a alcalino se aumentaron los iones hidróxido en el electrolito, modificando así los potenciales de inicio, desplazándolos a valores más bajos, y al mismo tiempo permitió el aumento de la densidad de corriente en un 456 % respecto a 0.3 M de KOH (Ilustración 46). Esta mejora se atribuye a la mayor concentración de iones hidróxido, los cuales facilitan los procesos de adsorción/desorción del alcohol. Un aspecto importante para mencionar es que el catalizador demostró un mejor rendimiento en una elevada concentración de KOH (3 M), esta tolerancia se atribuye en gran medida al soporte de óxido de manganeso, además también de disminuir considerablemente el potencial de pico (Tabla 2).

Conclusiones

El sorbitol, importante aditivo en las industrias de cosméticos, farmacéutica y alimentos, tiene un amplio potencial como combustible alternativo para los sistemas de conversión de energía, en especial con el Pd como catalizador. Los nanocompositos sintetizados de Pd/Mn₃O₄/C demostraron un gran desempeño y estabilidad a altas concentraciones en medio alcalino (KOH), esto se debe a la adición de óxido de manganeso al soporte permitiendo el aumento de la densidad de corriente en un 456 % respecto a 0.3 M de KOH. El método de microemulsión fue efectivo para sintetizar el óxido de manganeso tetragonal de Mn₃O₄ (Hausmannita) y el monoclinico γ -Mn₃O₄, analizada por XRD mejorando procesos de adsorción y desorción de la superficie del electrodo así como obtener una mejor dispersión homogénea del catalizador (Pd) y aumentar el área electroactiva del mismo debido a una mayor área superficial del soporte.

Bibliografía o referencias

- [1] R.S. Haszeldine. Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be? *Science*, 325 (5948) (2009), pp. 1647-1652
- [2] M. Höök, X. Tang. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change— A review. *Energy Policy*, 52 (2013), pp. 797-809
- [3] R.K. Pachauri, M.R. Allen, V.R. Barros, J. Broome, W. Cramer, R. Christ, J.A. Church, L. Clarke, Q.D. Dahe, P. Dasgupta, N.K. Dubash, O. Edenhofer, I. Elgizouli, C.B. Field, P. Forster, P. Friedlingstein, J. Fuglestvedt, L. Gomez-Echeverri, S. Hallegatte, G. Hegerl, M. Howden, K. Jiang, B. Jimenez Cisneros, V. Kattsov, H. Lee, K.J. Mach, J. Marotzke, M.D. Mastrandrea, L. Meyer, J. Minx, Y. Mulugetta, K. O'Brien, M. Oppenheimer, J.J. Pereira, R. Pichs-Madruga, G.-K. Plattner, H.-O. Pörtner, S.B. Power, B. Preston, N.H. Ravindranath, A. Reisinger, K. Riahi, M. Rusticucci, R. Scholes, K. Seyboth, Y. Sokona, R. Stavins, T.F. Stocker, P. Tschakert, D. van Vuuren, J.-P. van Ypersele. Climate change 2014 synthesis report. contribution of working groups I, II, and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC (2014)
- [4] Z. Zhongming, L. Linong, Z. Wangqiang, L. Wei, AR6 Climate Change 2021: The Physical Science Basis, (2021).
- [5] C. J. Fetrow, C. Carugati, X. Zhou, S. Wei. Electrochemistry of metal-CO₂ batteries: Opportunities and challenges. *Energy Storage Materials*, 45 (2022) pp. 911-933
- [6] T. Yoon, T. Bok, C. Kim, Y. Na, S. Park, K.S. Kim. Mesoporous silicon hollow nanocubes derived from metal-organic framework template for advanced Li-ion battery anode. *ACS Nano*, 11 (2017), pp. 4808-4815
- [7] Y. Zhu, S. An, J. Cui, H. Qiu, X. Sun, Y. Zhang, W. He. Improving the specific capacity of nickel hydroxide nanocrystals via yttrium doping for application in hybrid supercapacitors. *CrystEngComm*, 21 (2019), pp. 4079-4084
- [8] Y.Z. Su, K. Xiao, N. Li, Z.Q. Liu, S.Z. Qiao. Amorphous Ni(OH)₂@three-dimensional Ni core-shell nanostructures for high capacitance

- pseudocapacitors and asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014), pp. 13845-13855
- [9] K. Wu, H. Yang, L. Jia, Y. Pan, Y. Hao, K. Zhang, K. Du, G. Hu. Smart construction of 3D N-doped graphene honeycombs with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ as a multifunctional template for Li-ion battery anode: "A choice that serves three purposes". *Green Chem.*, 21 (2019), pp. 1472-1483
- [10] H. Yang, K. Wu, G. Hu, Z. Peng, Y. Cao, K. Du. Design and synthesis of double-functional polymer composite layer coating to enhance the electrochemical performance of the Ni-rich cathode at the upper cutoff voltage. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11 (2019), pp. 8556-8566
- [11] G. Wang, C. Chen, Y. Chen, X. Kang, C. Yang, F. Wang, Y. Liu, X. Xiong. Self-stabilized and strongly adhesive supramolecular polymer protective layer enables ultrahigh-rate and large-capacity lithium-metal anode. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59 (2020), pp. 2055-2060
- [12] K. Wu, D. Liu, Y. Tang. In-situ single-step chemical synthesis of graphene-decorated CoFe_2O_4 composite with enhanced Li ion storage behaviors. *Electrochim. Acta*, 263 (2018), pp. 515-523
- [13] Z.W. She, J. Kibsgaard, C.F. Dickens, L. Chorkendorff, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo. Combining theory and experiment in electrocatalysis: insights into materials design. *Science*, 355 (2017), Article eaad4998
- [14] B. Yan, N.M. Concannon, J.D. Milshtein, F.R. Brushett, Y. Surendranath. A membrane-free neutral pH formate fuel cell enabled by a selective nickel sulfide oxygen reduction catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (2017), pp. 7496-7499
- [15] X. Guo, T. Zheng, G. Ji, N. Hu, C. Xu, Y. Zhang. Core/Shell design of efficient electrocatalysts based on NiCo_2O_4 nanowires and NiMn LDH nanosheets for rechargeable zinc-air batteries. *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018), pp. 10243-10252
- [16] Z. Wang, H. Jin, T. Meng, K. Liao, W. Meng, J. Yang, D. He, Y. Xiong, S. Mu. Fe Cu-coordinated ZIF-derived carbon framework for efficient oxygen reduction reaction and zinc-air batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 28 (2018), p. 1802596
- [17] a C. Jing, X. Guo, L. Xia, Y. Chen, X. Wang, X. Liu, B. Dong, F. Dong, S. Li, Y. Zhang

- [18] Morphologically confined hybridization of tiny CoNi₂S₄ nanosheets into S, P-co-doped graphene leading to enhanced pseudocapacitance and rate capability. *Chem. Eng. J.*, 379 (2020), p. 122305
- [19] C. Jing, X.D. Liu, K. Li, X. Liu, B. Dong, F. Dong, Y. Zhang. The pseudocapacitance mechanism of graphene/CoAl LDH and its derivatives: are all the modifications beneficial? *J. Energy Chem.*, 52 (2021), pp. 218-227
- [20] S. Khan, A. Maqbool, A. Haleem, M.I. Khan. Analyzing critical success factors for a successful transition towards circular economy through DANP approach *Management of Environmental Quality: An International Journal*, 31 (3) (2020), pp. 505-529.
- [21] M. Koszewska, M. Bielecki. How to make furniture industry more circular? The role of component standardisation in ready-to-assemble furniture. *Entrepreneurship and Sustainability Issues*, 7 (3) (2020), pp. 1688-1707
- [22] K.E. Bouldin. The economics of the coming spaceship earth. H. Jarrett (Ed.), *Environmental Quality in a Growing Economy, Resources for the Future/Johns Hopkins University Press*, Baltimore (1966), pp. 3-14
- [23] Y. Geng, B. Doberstein. Developing the circular economy in China: challenges and opportunities for achieving 'leapfrog development'. *Int. J. Sustain. Dev. World Ecol.*, 15 (2008), pp. 231-239
- [24] S. Goyal, M. Esposito, A. Kapoor. Circular economy business models in developing economies: lessons from India on reduce, recycle, and reuse paradigms. *Thunderbird Int. Bus. Rev.*, 60 (2018), pp. 729-740
- [25] F. Figge, W.i. Young, R.a.B. r. Sufficiency or efficiency to achieve lower resource consumption and emissions? The role of the rebound effect. *J. Clean. Prod.*, 69 (2014), pp. 216-224
- [26] F. Lüdeke-Freund, S. Gold, N.M.P. Bocken. A review and typology of circular economy business model patterns. *J. Ind. Ecol.*, 23 (2019), pp. 36-61
- [27] P. Ghisellini, C. Cialani, S. Ulgiati. A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. *J. Clean. Prod.*, 114 (2016), pp. 11-32

- [28]EU. Official journal of EU, L 312, 19.11.2008., Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 november 2008 on waste and repealing certain directives. (2008)
- [29]V. Prieto-Sandoval, C. Jaca, M. Ormazabal. Towards a consensus on the circular economy. *J. Clean. Prod.*, 179 (2018), pp. 605-615
- [30]O'Mullane, A. P. (2013). Electrochemistry. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. doi:10.1016/b978-0-12-409547-2.05344-0
- [31]Skoog, Douglas A., Donald M. West, F. James Holler y Stanley R. Crouch. Fundamentos de química analítica. Novena edición. (2015) ISBN: 978-607-519-937-6
- [32]M. Shao (Ed.), *Electrocatalysis in Fuel Cells*, Springer, London (2013)
- [33]Gervasio, D. (2009). FUEL CELLS – DIRECT ALCOHOL FUEL CELLS | New Materials. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 420–427. doi:10.1016/b978-044452745-5.00247-1
- [34]Werpy T, Petersen G. Top value-added chemicals from biomass. Volume 1: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. Final report. Department of Energy (US); 2004 Aug. Report No.: DOE/GO 102004-1992. Contract No.: AC36-99-GO10337. 10.2172/15008859.
- [35]J. Xi, Y. Zhang, Q. Xia, X. Liu, J. Ren, G. Lu, et al. Direct conversion of cellulose into sorbitol with high yield by a novel mesoporous niobiumphosphate supported ruthenium bifunctional catalyst. *Appl Catal A*, 459 (2013), pp. 52-58, 10.1016/j.apcata.2013.03.047
- [36]L. Proença, M.I.S. Lopes, I. Fonseca, F. Hahn, C. Lamy. An in situ IR reflectance spectroscopic study of the electro-oxidation of D-sorbitol on platinum. *Electrochim Acta*, 44 (1998), pp. 1423-1430, 10.1016/S0013-4686(98)00265-5
- [37]O. Enea, J.P. Ango. Molecular structure effects in electrocatalysis-I. Oxidation of polyols (C2–C6) on Pt and Au electrodes. *Electrochim Acta*, 34 (1989), pp. 391-397, 10.1016/0013-4686(89)87016-1

- [38]L. Proença, M.I.S. Lopes, I. Fonseca, K.B. Kokoh, J.M. Léger, C. Lamy. Electrocatalytic oxidation of D-sorbitol on platinum in acid medium: analysis of the reaction products. *J Electroanal Chem*, 432 (1997), pp. 237-242, 10.1016/S0022-0728(97)00221-0
- [39]A. Oyarce, C. Gonzalez, R.B. Lima, R.W. Lindström, C. Lagergren, G. Lindbergh. Direct sorbitol proton exchange membrane fuel cell using moderate catalyst loadings. *Electrochim Acta*, 116 (2014), pp. 379-387, 10.1016/j.electacta.2013.11.070
- [40]A. Zadick, L. Dubau, N. Sergent, G. Berthome, M. Chatenet. Huge instability of Pt/C catalysts in alkaline medium. *ACS Catal*, 5 (2015), pp. 4819-4824, 10.1021/acscatal.5b01037
- [41]E. Antolini, J. Perez. The renaissance of unsupported nanostructured catalysts for low-temperature fuel cells: from the size to the shape of metal nanostructures. *J Mater Sci*, 46 (2011), pp. 4435-4457, 10.1007/s10853-011-5499-3
- [42]V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, et al. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nat Mater*, 6 (2007), pp. 241-247, 10.1038/nmat1840
- [43]Torres-Pacheco, L. J., Álvarez-Contreras, L., Lair, V., Cassir, M., Ledesma-García, J., Guerra-Balcázar, M., & Arjona, N. (2019). Electrocatalytic evaluation of sorbitol oxidation as a promising fuel in energy conversion using Au/C, Pd/C and Au–Pd/C synthesized through ionic liquids. *Fuel*, 250, 103–116. doi:10.1016/j.fuel.2019.03.149
- [44]Iavicoli, I., Fontana, L. and Bergamaschi, A. (2011). Palladium: Exposure, Uses, and Human Health Effects. *Encyclopedia Of Environmental Health*, 1-8. doi: 10.1016/b978-0-444-63951-6.00575-1
- [45]B. Rezaei and N. Irannejad, *Electrochemical detection techniques in biosensor applications*. Elsevier Inc., 2019.
- [46]R. J. Mortimer, *Spectroelectrochemistry, methods and instrumentation*, 3rd ed., vol. 13. Elsevier Ltd., 2016.

- [47]G. Hu, F. Nitze, T. Shari[U+FB01], H.R. Barzegar, T. Wågberg, Self-assembled palladium nanocrystals on helical carbon nanofibers as enhanced electrocatalysts for electro-oxidation of small molecules, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 8541–8548.
- [48]A.X. Yin, X.Q. Min, Y.W. Zhang, C.H. Yan, Shape-selective synthesis and facet dependent enhanced electrocatalytic activity and durability of monodisperse sub-10nm Pt-Pd tetrahedrons and cubes, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 3816–3819.
- [49]C.L. Lu, K.S. Prasad, H.L. Wu, J.A.A. Ho, M.H. Huang, Au nanocube-directed fabrication of Au-Pd core-shell nanocrystals with tetrahedral, concave octahedral, and octahedral structures and their electrocatalytic activity, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 14546–14553.
- [50]Y.Z. Lu, W. Chen, Nanoneedle-covered Pd-Ag nanotubes: high electrocatalytic activity for formic acid oxidation, *Journal of Physical Chemistry* 114 (2010) 21190–21200.
- [51]V. Mazumder, S.H. Sun, Oleylamine-mediated synthesis of Pd nanoparticles for catalytic formic acid oxidation, *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) (2009) 4588–4589.
- [52]G. Cristoforetti, E. Pitzalis, R. Spiniello, R. Ishak, M. Muniz-Miranda, Production of palladium nanoparticles by pulsed laser ablation in water and their characterization, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 5073–5083.
- [53]H. Chang, S.H. Joo, C. Park, Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 3078–3088.
- [54]Q. Tan, C. Du, Y. Sun, G. Yin, Y. Gao, Pd-around-CeO₂-x hybrid nanostructure catalyst: three-phase-transfer synthesis electrocatalytic properties and dualpromoting mechanism, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 1429–1435.
- [55]T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, S. Yamazaki, K. Yasuda, Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochemistry Communication* 7 (2005) 183–188.

- [56] S.H. Kang, T.Y. Jeon, H.S. Kim, Y.E. Sung, W.H. Smyrl, *Effect of annealing PtNi nanophases on extended TiO₂ nanotubes for the electrochemical oxygen reduction reaction*, *Journal of Electrochemical Society* 155 (2008) B1058–B1065.
- [57] K.S. Lee, I.S. Park, Y.H. Cho, D.S. Jung, N. Jung, H.Y. Park, Y.E. Sung, *Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells*, *Journal of Catalysis* 258 (2008) 143–152.
- [58] Y. Zhao, C. Li, F. Li, Z. Shi, S. Feng, *Dalton Trans.* 40 (2011) 583e588.
- [59] Huang, Y., Huang, H., Gao, Q., Gan, C., Liu, Y., Fang, Y. (2014). *Electroless synthesis of two-dimensional sandwich-like Pt/Mn₃O₄/reduced-graphene oxide nanocomposites with enhanced electrochemical performance for methanol oxidation*. *Electrochimica Acta*, 149, 34–41. doi:10.1016/j.electacta.2014.10.102
- [60] E.R. Stobbe, B.A.D. Boer, J.W. Geus, *Catal. Today* 47 (1999) 161e167.
- [61] H. Wang, L.-F. Cui, Y. Yang, H.S. Casalongue, J.T. Robinson, Y. Liang, Y. Cui, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 13978e13980.
- [62] P.K. Shen, C. Xu, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 184e188.
- [63] M.-W. Xu, G.-Y. Gao, W.-J. Zhou, K.-F. Zhang, H.-L. Li, *J. Power Sources* 175 (2008) 217e220.
- [64] Y.-G. Wang, L. Cheng, F. Li, H.-M. Xiong, Y.-Y. Xia, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2095e2101.
- [65] X. Dong, W. Shen, J. Gu, L. Xiong, Y. Zhu, H. Li, J. Shi, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 6015e6019.
- [66] Zhao, Y., Nie, S., Wang, H., Tian, J., Ning, Z., Li, X. (2012). *Direct synthesis of palladium nanoparticles on Mn₃O₄ modified multi-walled carbon nanotubes: A highly active catalyst for methanol electro-oxidation in alkaline media*. *Journal of Power Sources*, 218, 320–330. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.07.012
- [67] Y. Huang, H. Huang, Y. Liu, Y. Xie, Z. Liang, C. Liu, *Facile synthesis of poly(amidoamine)-modified carbon nanospheres supported Pt nanoparticles for direct methanol fuel cells*, *J. Power Sources* 201 (2012) 81.

- [68]H. Huang, X. Wang, Recent progress on carbon-based support materials for electrocatalysts of direct methanol fuel cells, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 6266.
- [69]D.H. Youn, G. Bae, S. Han, J.Y. Kim, J. Jang, H. Park, S.H. Choi, J.S. Lee, A highly *efficient* transition metal nitride-based electrocatalyst for oxygen reduction reaction: TiN on a CNT-graphene hybrid support, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 8007.
- [70]Y. Li, L. Tang, J. Li, Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of Pt/graphene nanocomposites, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 846.
- [71]K. Hernadi, L. Thien-Nga, L. Forro, Growth and microstructure of catalytically produced coiled carbon nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 12464–12468.
- [72]Cui, R., Gu, N., Shi, J., Han, Z., Guo, P., Xu, J., Zhang, G. (2014). Fabrication of Pd/Mn₃O₄/plait-like carbon nanocoils catalyst: A highly active catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 147, 778–784. doi:10.1016/j.electacta.2014.10.002
- [73]C. Xu, P. Shen, Y. Liu, *J. Power Sources* 164 (2007) 527e531.
- [74]A. Vazquezolmos, R. Redon, G. Rodriguezgattorno, M. Esthermatazamora,
- [75]F. Moralesleal, A. Fernandezosorio, J. Saniger, *J. Colloid Interface Sci.* 291 (2005) 175e180.
- [76]W.S. Kijlstra, J.C.M.L. Daamen, J.M.V.D. Graaf, B.V.D. Linden, E.K. Poels, A. Bliet, *Appl. Catal. B* 7 (1996) 337e357.
- [77]E. Mendelovici, A. Sagarzazu, *Thermochim. Acta* 133 (1988) 93e100.
- [78]M.A. López-Quintela, C. Tojo, M.C. Blanco, L. García Rio, J.R. Leis, Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 9 (2004) 264–278.
- [79]M. Boutonnet, S. Lögdberg, E.E. Svensson, Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 13 (2008) 270–286.
- [80]T. Aubert, F. Grasset, S. Mornet, E. Duguet, O. Cador, S. Cordier, Y. Molard, V. Demange, M. Mortier, H. Haneda, Functional silica nanoparticles

synthesized by water-in-oil microemulsion processes, *J. Colloid Interface Sci.* 341 (2010) 201–208.

- [81] Lu, T., Wang, J., Yin, J., Wang, A., Wang, X., Zhang, T. (2013). Surfactant effects on the microstructures of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by microemulsion method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 436, 675–683. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.08.004
- [82] Malik, M. A., Wani, M. Y., Hashim, M. A. (2012). Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(4), 397–417. doi:10.1016/j.arabjc.2010.09.027
- [83] Profesional, R., W. (2020, February 12). La contaminación por combustibles fósiles causa 4,5 millones de muertes al año. *Residuos Profesional*. <https://www.residuosprofesional.com/contaminacion-combustibles-fosiles-muertes/>: %7E:text=La %20contaminaci %C3 %B3n %20del %20aire%20por, %2C3 %25 %20del %20PIB %20mundial.
- [84] Julian, E., Martin, J., Hollamby, Laura, H., 2006. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. *Adv. Colloid. Interf. Sci.* 128, 5–15.
- [85] Destree, C., Debuigne, F., George, S., Champagne, B., Guillaume, M., Ghijsen, J., Nagy, J.B., 2008. J complexes of retinol formed within the nanoparticles prepared from microemulsions. *Colloid. Polym. Sci.* 286, 1463–1470.
- [86] Zhong-min, O., Hiroshi, Y., Keisaku, K., 2007. Preparation and optical properties of organic nanoparticles of porphyrin without self-aggregation. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 189, 7–14.
- [87] Wanzhong, Z., Xueliang, Q., Jianguo, C., 2006. Synthesis and characterization of silver nanoparticles in AOT microemulsion system. *Chem. Phys.* 330, 495–500.
- [88] Ekwall, P., Mandell, L., Solyom, P., 1970. The solution phase with reversed micelles in the cetyltrimethylammonium bromide-hexanolwater system. *J. Colloid. Interf. Sci.* 35, 266–272.
- [89] Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702. doi:10.1021/ed060p702

- [90]Galindo, R., Centro de Investigaciones de Óptica A.C., Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia. (n.d.). Determinación de los niveles HOMO-LUMO mediante Voltamperometría Cíclica. Cio.Mx. https://www.cio.mx/invest_13/gpom/archivos/Taller%20_CaracterizacionEQ_sesion2.pdf
- [91]Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2017). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. doi:10.1021/acs.jchemed.7b0036
- [92]Guy, O. J., & Walker, K.-A. D. (2016). Graphene Functionalization for Biosensor Applications. *Silicon Carbide Biotechnology*, 85–141. doi:10.1016/b978-0-12-802993-0.00004-6
- [93]Rezaei, B., & Irannejad, N. (2019). Electrochemical detection techniques in biosensor applications. *Electrochemical Biosensors*, 11–43. doi:10.1016/b978-0-12-816491-4.00002-4
- [94]Skoog, Douglas A., F. James Holler y Stanley R. Crouch. Principios de análisis instrumental. Sexta edición. (2008) ISBN-13:978-607-481-390-6
- [95]Alicante, S. (2022). DIFRACCIÓN DE RAYOS X. Servicios Técnicos de Investigación. Recuperado el 11 de Noviembre de 2022, de <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>
- [96]Gallo, G. (2022). ¿Qué es el Microscopio Electrónico de Transmisión?. Recuperado el 11 de noviembre de 2022, de <https://www.inecol.mx/inecol/index.php/es/ct-menu-item-25/ct-menu-item-27/17-ciencia-hoy/1044-que-es-el-microscopio-electronico-de-transmision>
- [97]Crédito de la imagen: "ARPESgeneral por Saiht en Wikimedia Commons

- [98] Wang, L.N., Zhang, Y., Muhammed, M., 1995. Synthesis of nanophase oxalate precursors of YBaCuO superconductor by coprecipitation in microemulsions. *J. Mater. Chem.* 5, 309–314.
- [99] Galicia, Monica. (2017). Modificación de Grafito con CNT y biopelículas electroactivas marinas: Caracterización Electroquímica. Modificado de De Paula y De Paula, 2006.
- [100] Avci, A. K., Önsan, Z. I. (2018). 2.16 Catalysts. *Comprehensive Energy Systems*, 475–523. doi:10.1016/b978-0-12-809597-3.00235-2