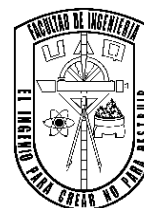




UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



Efecto de la Incorporación de Níquel en la Nanoestructura de un Aerogel Híbrido Pd-Ni en la Electrooxidación de Urea.

Alumna:

América Rodríguez Buenrostro

Programa de Estudios a Realizar:

Ingeniería en Nanotecnología

Director:

M.C. Alejandra Martínez Lázaro



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



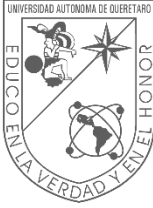
Efecto de la Incorporación de Níquel en la
Nanoestructura de un Aerogel Híbrido Pd-Ni en la
Electrooxidación de Urea.

por

América Rodríguez Buenrostro

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Clave RI: IGLIN-280930



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Ingeniería en Nanotecnología

**Efecto de la Incorporación de Níquel en la Nanoestructura de un Aerogel
Híbrido Pd-Ni en la Electrooxidación de Urea.**

Tesis

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

Presenta:

America Rodríguez Buenrostro

Dirigido por:

M. C. Alejandra Martínez Lázaro

M. C. Alejandra Martínez Lázaro
Presidente

Dra. Janet Ledesma García
Secretario(a)

Dr. Carlos Guzmán Martínez
Vocal

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado
Sinodal

Dr. Raúl Ortega Borges
Sinodal

Campus Aeropuerto, Querétaro, Qro.

Septiembre, 2023

México

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de la incorporación de níquel en los aerogeles Pd-Ni sintetizados a partir de un método sol-gel y secado por liofilización. Los materiales obtenidos presentan una estructura tridimensional con mesoporos y un área superficial de hasta $125.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Se evaluó también el comportamiento de los aerogeles como electrocatalizadores para oxidación de urea, utilizando una celda de combustible con un arreglo de tres electrodos: carbón vítreo como electrodo de trabajo, alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Como electrolito se usó 1 M KOH en presencia y ausencia de urea (0.3 M). El aerogel preparado se comparó con aerogel de Pd como blanco, sintetizado por la misma ruta de construcción. Los aerogeles resultaron ser buenos electrocatalizadores para la electrooxidación de urea al mejorar la reacción de evolución de oxígeno reduciendo el potencial para lograr una corriente de 10 mA cm^{-2} . El aerogel con actividad superior para la ROU y REO fue el Pd-Ni 4:1 por la cantidad de níquel en la estructura cristalina.

Abstract

In this work, the results of the incorporation of nickel into Pd-Ni aerogels synthesized from a sol-gel method and drying by lyophilization are presented. The materials obtained have a three-dimensional structure with mesopores and a surface area of up to $125.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. The behavior of the aerogels as electrocatalysts for urea oxidation was also evaluated, using a fuel cell with a three-electrode arrangement: glassy carbon as the working electrode, platinum wire as the counter electrode, and an Ag/AgCl reference electrode. A 1 M KOH solution was used as electrolyte in the presence and absence of urea (0.3 M). The prepared aerogel was compared with Pd aerogel as blank, synthesized by the same route. The aerogels were found to be good electrocatalysts for the electrooxidation of urea by improving the oxygen evolution reaction by reducing the potential to achieve a current of 10 mA cm^{-2} . The aerogel with superior activity for UOR and OER was Pd-Ni 4:1 due to the amount of nickel in the crystalline structure.

Agradecimientos

Al Laboratorio Nacional de Micro y Nanofluídica (LabMyN), por prestar sus instalaciones, materiales y equipos para realizar este trabajo.

A los miembros del sínodo por sus aportaciones a este trabajo.

A mis amigos y compañeros de LabMyN por los buenos tiempos y todo el conocimiento que compartieron conmigo a lo largo de esta aventura.

A mis amigos, Carlos, Karla, Marielos y Brandon por acompañarme en estos cinco años de carrera llenos de crecimiento y aventuras juntos, siempre brindándome su valiosa amistad.

A Beto, por siempre escuchar mis quejas y no dejar de apoyarme nunca.

A mi familia, sin su gran apoyo incondicional no estaría dónde estoy ahora.

Contenido

CAPÍTULO 1

Fundamentos Teóricos	10
Antecedentes.....	11
Fundamentación Teórica.....	17
1.1. Aerogeles	17
1.1.1. Métodos de síntesis	18
1.1.1.1. Método Sol-Gel	18
1.1.1.2. Gelificación	19
1.1.1.3. Maduración.....	20
1.1.2. Métodos de Secado	21
1.2. Conceptos de Electrocatálisis	23
1.2.1. Electrocatalizador	23
1.2.2. Electrodo	25
1.2.3. Reacciones electroquímicas	26
1.2.3.1. Reacción Redox.....	26
1.2.4. Oxidación de ácido fórmico	26
1.2.4.1. Oxidación de etanol	27
1.2.4.2. Reacción de reducción de oxígeno	28
1.3. Técnicas de Caracterización Físicoquímica para Electrocatalizadores	30
1.3.1. Caracterización de cristalinidad por difracción de Rayos-X (DRX).	30
1.3.2. Análisis de área superficial por adsorción de nitrógeno mediante	
técnica BET.....	31
1.3.3. Caracterización de la morfología por Microscopia Electrónica de	
Barrido (MEB) y Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución	
(HR-MTR).....	31
1.4. Técnicas de Caracterización Electroquímica para Electrocatalizadores	32
1.4.1. Voltamperometría cíclica (CV).....	32
1.4.2. Cronoamperometría (CA).....	33
1.4.3. Voltamperometría lineal (VL).....	33
1.5. Aplicación de los aerogeles desarrollados sobre electrodos para	
evaluar la eficiencia de producción de energía de los materiales.....	33
Justificación	35
Planteamiento del Problema	36

Hipótesis	36
Objetivo General	37
Objetivos específicos	37
Consideraciones Éticas.....	38
CAPÍTULO 2	
Sección Experimental	39
2.1. Síntesis de los aerogeles	40
2.1.1. Reactivos.....	40
2.1.2. Síntesis de aerogeles asistida por microondas	40
2.2. Caracterización fisicoquímica.....	41
2.2.1. Área superficial	41
2.2.2. Morfología.....	41
2.2.3. Estructura Cristalina.....	41
2.3. Caracterización Electroquímica.....	42
2.3.1. Perfiles Electroquímicos	42
2.3.2. Oxidación de Urea	43
2.3.3. Evaluación de la Cinética electroquímica de los electrodos constituidos por los aerogeles	43
2.3.4. Estabilidad Electroquímica.....	44
CAPÍTULO 3	
Propiedades Fisicoquímicas	45
3.1. Análisis de área	46
3.2. Morfología	47
3.3. Difracción de Rayos X	50
CAPÍTULO 4	
Propiedades Electroquímicas.....	53
4.1 Caracterización Electroquímica	54
4.3 Pendientes de Tafel	58
4.4 Comparación con otros materiales	59
CAPÍTULO 5	
Conclusiones y Perspectivas	61
Conclusiones	62
Referencias.....	62

Índice de Figuras

Figura 1. Esquemático que muestra de la síntesis, caracterización, cálculos teóricos, catálisis y las reacciones de electrocatalizadores (P. Li & Wang, 2021).	11
Figura 2. Arreglo de nanocables de Pd (Pd NWs) alineados verticalmente sobre un sustrato de Ag como un ánodo para la electrooxidación de etanol en un entorno alcalino (C. Liu et al., 2019).	13
Figura 3. Resumen de catalizadores de Fe, Ni y Co con soporte de carbono para ORR (P. Li & Wang, 2021).	14
Figura 4. Diagrama esquemático para la detección de varias biomoléculas con aerogeles de metales nobles (W. Gao & Wen, 2021).	15
Figura 5. Procesos y métodos de formación de aerogeles de aerogeles (Kumar et al., 2018).	15
Figura 6. Diferente forma de aerogeles ligeros. (a, b) aerogel de poliamida, (c) aerogel de almidón, (d) Aerogeles de sílice, (e) aerogel de quitosano, (f) aerogeles de composite de sílice-celulosa bacteriana, (g) aerogel de metiltrietoxisilano, (h) película delgada de aerogel de poliamida (El-Naggar et al., 2020).	17
Figura 7. Esquema con los cuatro pasos principales en la preparación de microesferas de aerogel mediante el método de emulsión combinado con extracción supercrítica (Alnaief & Smirnova, 2011).	18
Figura 8. Resumen esquemático de las rutas propuestas que se han propuesto para preparar óxidos mixtos, metales y óxidos metálicos dopados con aleaciones metálicas, metales nobles soportados por óxidos, así como aerogeles de metales nobles soportados por carbono y carbono (El-Naggar et al., 2020).	19
Figura 9. Mecanismo propuesto para gelación por activación de efectos de iones específicos (Du, Hu, et al., 2019).	20
Figura 10. Imágenes MEB de aerogeles de celulosa preparados en solución de NaOH/urea después de diferentes tiempos de maduración: (a) 4 h, (b) 12 h, (c) 24 h y (d) 48 h(Qiu et al., 2023).	21
Figura 11. Imágenes MTE de aerogeles de zirconio obtenidos por secado (a) CO ₂ super crítico y (b) por liofilización (Bangji et al., 2018).	22
Figura 12. Secado supercrítico de aerogeles de sílice (García-González et al., 2012).	22
Figura 13. Mecanismo propuesto de formación de aerogeles por secado por sublimación de disolventes orgánicos (Ren et al., 2014).	23
Figura 14. Esquemas de reducción de CO ₂ por los mecanismos catalíticos a) homogéneo y b) heterogéneo (S. Zhang et al., 2020).	24
Figura 15. Métodos de síntesis y aplicaciones de electrocatalizadores intermetálicos de Pd (Han et al., 2021).	25
Figura 16. Mecanismos propuestos de electrooxidación de FA (verde: primera transformación de HCOOH; rojo: transformación de intermediarios; azul: transformación a CO ₂) (Fang & Chen, 2021).	27

Figura 17. Isoterma de absorción (Ren et al., 2014).	31
Figura 18. Esquema síntesis de los aerogeles de Pd y Pd-Ni.	41
Figura 19. Media celda con configuración de tres electrodos: electrodo de referencia (RE), electrodo de trabajo (WE) y contraelectrodo (CE).	42
Figura 20. Isotermas de adsorción y desorción para los aerogeles a) Pd-Ni (4:1), b) Pd-Ni(1:1) y c) Pd-Ni (1:4).	47
Figura 21. Micrografías MEB de los aerogeles a) Pd, b) Pd-Ni (4:1), c) Pd-Ni (1:1) y d) Pd-Ni (1:4).	48
Figura 22. Micrografías MET de los aerogeles a)-b) Pd, c)-d) Pd-Ni (4:1), e)-f) Pd-Ni (1:1) y g)-h) Pd-Ni (1:4).	49
Figura 23. Patrón de difracción de rayos X. En negro se indican los planos correspondientes al sistema cristalino cúbico centrado en las caras del Pd, y en azul los planos correspondientes a óxido de Paladio.	51
Figura 24. Perfil electroquímico obtenidos por CV a 50 mVs ⁻¹ en 1 M KOH.	55
Figura 25. Perfil electroquímico obtenidos por CV a 50 mVs ⁻¹ en 0.3M urea + 1 M KOH.	56
Figura 26. Curvas de polarización de los aerogeles en a) 1 M KOH y b) 1 M KOH + 0.3 M urea.	56
Figura 27. Cronoamperometrías a 20 mVs ⁻¹ durante 1 hora para los aerogeles de Pd y Pd-Ni.	58

Índice de tablas

Tabla 1. Comparación de las actividades electrocatalíticas de varios electrocatalizadores a base de paladio.	13
Tabla 2. Distancias interplanares medidas a partir del análisis MTE para los planos (111) y (200).	51
Tabla 3. Tamaño de cristalito para los aerogeles.	52
Tabla 4. Parámetros cinéticos para los aerogeles Pd y Pd-Ni.	58
Tabla 5. Comparación de los aerogeles de Pd-Ni con otros electrocatalizadores para las reacciones de evolución de oxígeno y de oxidación de urea.	59

índice abreviaciones

BDC: ácido tereftálico desprotonado
CA: Cronoamperometría
Cat: Catalizador
CE: Contra electrodo o electrodo auxiliar.
CV: Voltamperometría cíclica
DRX: Difracción de rayos laser
FA: Ácido fórmico
FCC: Estructura cúbica centrada en las caras

GC: Siglas en ingles glassy carbon electrode, electrodo de carbón vitreo
HR-MTR: Microscopia electrónica de Transmisión de alta resolución
MEB: Microscopia electrónica de barrido
MET: Microscopia Electrónica de Trasmisión
NF: Espuma de níquel
NM: Nanomalla
NP: Nanopartícula
N-rGO: Abreviatura para nitrogen-doped reduced graphene oxide, oxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno.
NS: Nano sabanas
NS: Nansabana
NTs: Nanotubos
NW: Nanocable, por sus siglas en inglés de nanowire
OAF: Oxidación de Ácido fórmico
Ox: Oxidado
PAIn: Poli 1,5 diaminonaftaleno
PDAN: Poli (5-aminoindol)
RE: Electrodo de referencia
Red: Reducido
REO: Reacción de evolución de oxígeno
rGO: Oxido de grafeno reducido
RHE: Electrodo reversible de hidrogeno
ROE: Reacción de oxidación de etanol
ROM: Reacción de oxidación de metanol
ROU: Reacción de oxidación de urea
RRO: Reacción de reducción de oxígeno
Solv: Solvente
VL: Voltamperometría Lineal
Vx : Carbón Vulcan
WE: Electrodo de trabajo

CAPÍTULO 1

Fundamentos Teóricos

Antecedentes

La electrocatálisis tiene un papel destacado en la conversión y almacenamiento de energía. Los electrocatalizadores, tienen un papel importante en la electrocatálisis ya que determinan la velocidad de las reacciones ya que de su naturaleza depende que se establezcan interacciones específicas con los reactivos, intermediarios y productos (Wei et al., 2018). Algunas reacciones electroquímicas importantes son (Figura 1): la reacción de reducción de oxígeno (RRO), la reacción de evolución de hidrógeno (REH), la reacción de evolución de oxígeno (REO), la electrorreducción de CO₂ y electrooxidación de combustibles (alcoholes y otras moléculas orgánicas) (P. Li & Wang, 2021; Wei et al., 2018)). Por su relevancia y características particulares, estas reacciones se han usado como reacciones modelo para el estudio, diseño y mejora de electrocatalizadores eficientes. Entre las estrategias para mejorar la eficiencia o actividad de los electrocatalizadores está aumentar el número y exposición de los sitios activos (Cai & Eychmüller, 2019).

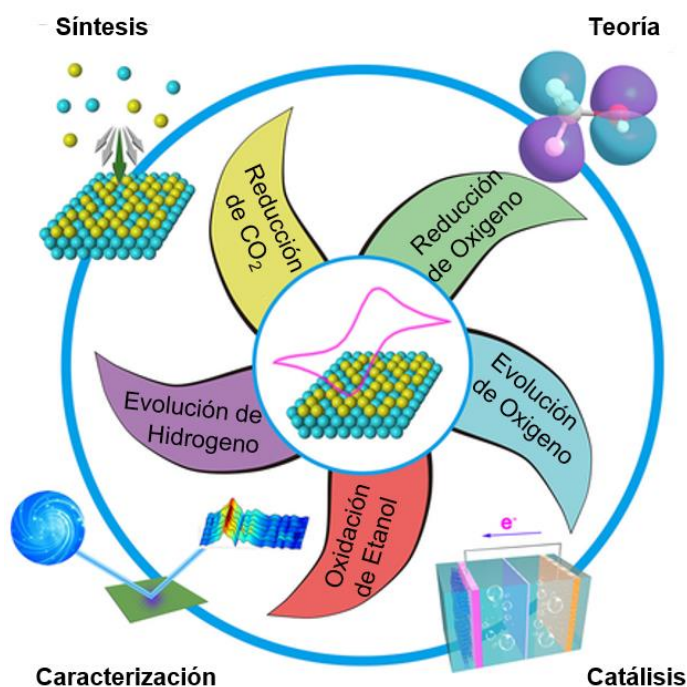


Figura 1. Esquemático que muestra de la síntesis, caracterización, cálculos teóricos, catálisis y las reacciones de electrocatalizadores (P. Li & Wang, 2021).

Lo anterior puede lograrse por medio de la ingeniería de materiales, en especial el desarrollo de materiales nanoestructurados con grandes áreas superficiales. Los materiales nanoestructurados han recibido gran atención debido a sus interesantes propiedades físicas y químicas. La ingeniería de materiales y la nanotecnología permiten el diseño de materiales con una gran variedad de morfologías vinculadas a variaciones en la relación área superficial/volumen y nuevas propiedades (Baig et al., 2021).

Dentro de los distintos materiales que han sido utilizados para electrocatálisis se encuentran el Pd y sus derivados de óxidos y aleaciones con otros metales (Menggang Li et al., 2021; Pramanick et al., 2020)

Para lograr un mejor aprovechamiento de los átomos de Pd en las reacciones, se han maximizado su número de sitios activos modificando la morfología, el tamaño de las partículas, la composición o mejorando el área de superficie expuesta. Se han explorado ampliamente varios materiales nanoestructurados de paladio como nanopartículas (Schreyer et al., 2020), arreglos de nanocables (Figura 2) (C. Liu et al., 2019), core-shell (Zeng et al., 2021), entre otras, esto para disminuir la cantidad del metal utilizado en las reacciones ya que el metal en si es escaso y altamente costoso por lo que no es viable utilizarlo en grandes cantidades.

Los electrocatalizadores basados en Pd favorecen las reacciones de oxidación de varias moléculas orgánicas. En la Tabla 1 se muestran algunas propiedades electroquímicas de electrocatalizadores para la reacción de oxidación de metanol (MOR), la reacción de oxidación de etanol (ROE) y la oxidación de ácido fórmico (OAF). Otra reacción común para estos electrocatalizadores es la reacción de reducción de oxígeno (RRO) (Sanij et al., 2021).

En la mayoría de los casos, los electrocatalizadores de Pd se emplean soportados en matrices de base C, aunque, también se han propuesto estructuras de Pd como las nanomallas (NMs) y las *nanosheets* (NSs) que no requieren de soporte e incluso pueden servir como soporte para otras nanopartículas metálicas.

Tabla 1. Comparación de las actividades electrocatalíticas de varios electrocatalizadores a base de paladio.

Electrocatalizador	ECSA ¹	Masa Activa	Reacción	Ref.
Nanomallas ultrafinas Pd	76.1 m ² g _{Pd} ⁻¹	5.40 A mg _{Pd} ⁻¹	ROE	(Ge et al., 2018)
Pd ₇ Ag ₃ NS/C	97.6 m ² g _{Pd} ⁻¹	9365.9 mA mg _{Pd} ⁻¹	ROE	(Meng et al., 2021)
Pd ₆₅ Pb ₃₅ Nanocables	51 m ² g ⁻¹	3460 mA mg _{Pd} ⁻¹	ROE	(Ma et al., 2020)
Pd/Vx	69 m ² g ⁻¹	1000–1500 A·g ⁻¹ .	ROE	(Schreyer et al., 2020)
Nanocaja PdCu	22.1 m ² g ⁻¹	823 a g ⁻¹	ROM	(Z. Chen et al., 2018)
Ti/TiO ₂ NTs/PAln/Pd ₂	119.9 m ² g _{Pd} ⁻¹	1040 mA g _{Pd} ⁻¹	ROM	(Xu et al., 2021)
Pd ₃ Cu ₁ /rGO	57.82 m ² g _{Pd} ⁻¹	1580 mA mg _{Pd} ⁻¹	OAF	(H. Wang et al., 2020)
Pd ₁ Co ₁ /N-rGO	64.1 m ² g ⁻¹	4833.12 mA ⁻¹ mg _{Pd} ⁻¹	OAF	(Hossain et al., 2021)
Pt/Pd/ PDAN /GC	90.43 m ² g ⁻¹	1825 A g ⁻¹	OAF	(Shatla et al., 2019)

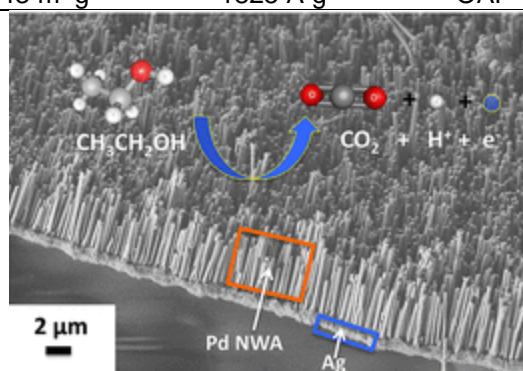


Figura 2. Arreglo de nanocables de Pd (Pd NWA) alineados verticalmente sobre un sustrato de Ag como un ánodo para la electrooxidación de etanol en un entorno alcalino (C. Liu et al., 2019).

Por otro lado, los metales de transición, como el Fe, Co y Ni, también son materiales de interés para construir electrocatalizadores auto soportados debido al bajo costo, gran disponibilidad, una estructura electrónica 3d única, así como, alta estabilidad química y gran actividad en RRO (P. Li & Wang, 2021). En la Figura 3 se ilustran ejemplos de estos electrocatalizadores. Aunque los metales de transición pueden considerarse competidores de los metales preciosos, también pueden usarse en conjunto (Hsieh & Lin, 2009; Sui et al., 2020). En comparación con el Pd puro, los electrocatalizadores bimetalicos proporcionan una actividad electrocatalítica mejorada, presentan densidades de corriente anódica de estado

¹ Superficie electroquímicamente activa (Electrochemically active Surface Area, ECSA)

² Titanio/nanotubos de dióxido de titanio/poli(5-aminoindol)/paladio

estable más altas y presentan una mayor tolerancia al envenenamiento (de CO) (Eshghi et al., 2019; Juárez-Marmolejo et al., 2019).

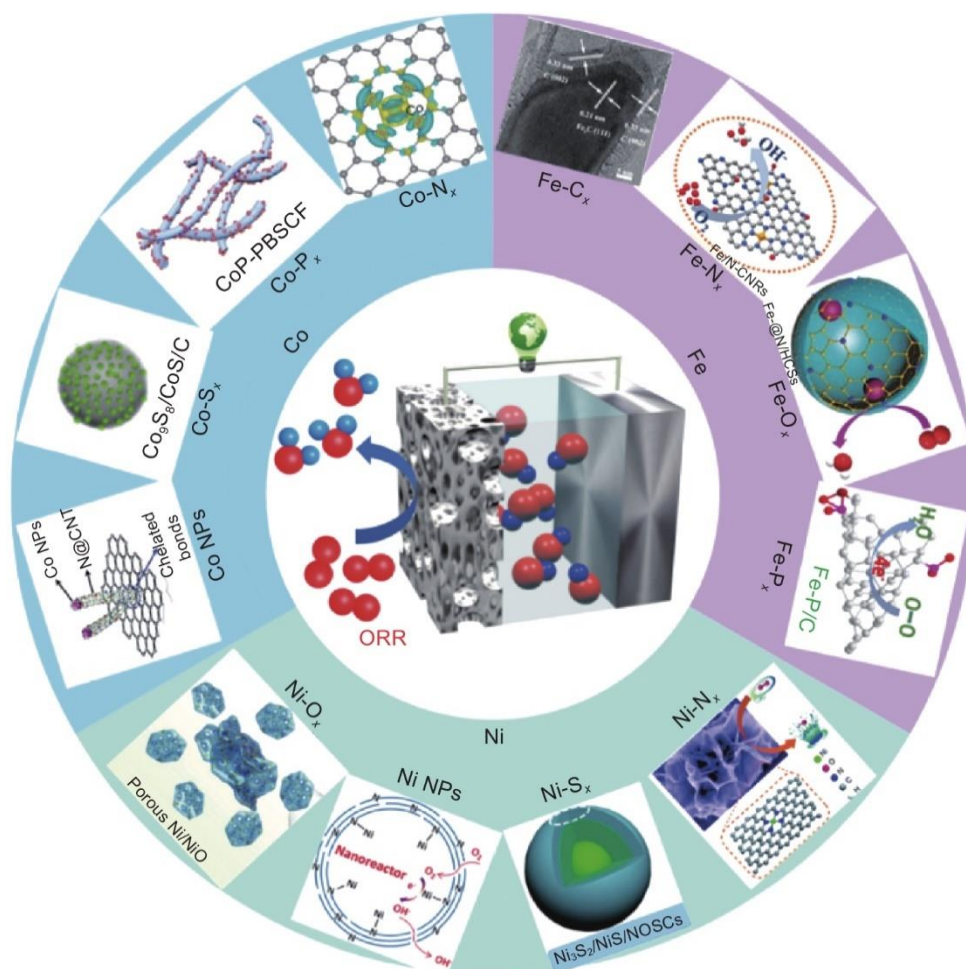


Figura 3. Resumen de catalizadores de Fe, Ni y Co con soporte de carbono para ORR (P. Li & Wang, 2021).

Una nanoestructura interesante que permite disminuir el uso del metal precioso incrementado el número de sitios activos son los aerogeles metálicos; estos han tenido su auge en los últimos 10 años para diferentes aplicaciones tales como remediación (Chaaban & El-Rassy, 2020), catálisis (B. Gao et al., 2019), biosensores (Figura 4) (W. Gao & Wen, 2021) y electrocatálisis. Los aerogeles metálicos cuentan con propiedades interesantes en el campo de la catálisis entre las cuales se incluye su densidad ultra baja, alta porosidad continua y gran área superficial. Esta última característica los vuelve materiales importantes en aplicaciones electroquímicas (Cai & Eychmüller, 2019). Así mismo, a diferencia de

otras nanoestructuras los aerogeles no requieren de un soporte, ya que son altamente estables a altos potenciales.

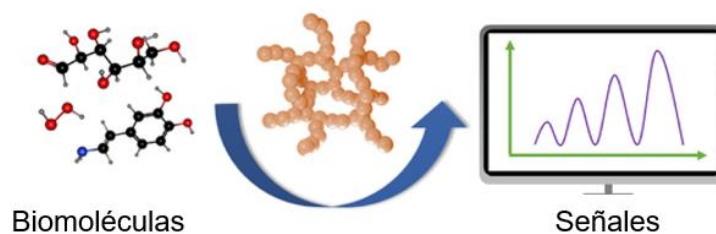


Figura 4. Diagrama esquemático para la detección de varias biomoléculas con aerogeles de metales nobles (W. Gao & Wen, 2021).

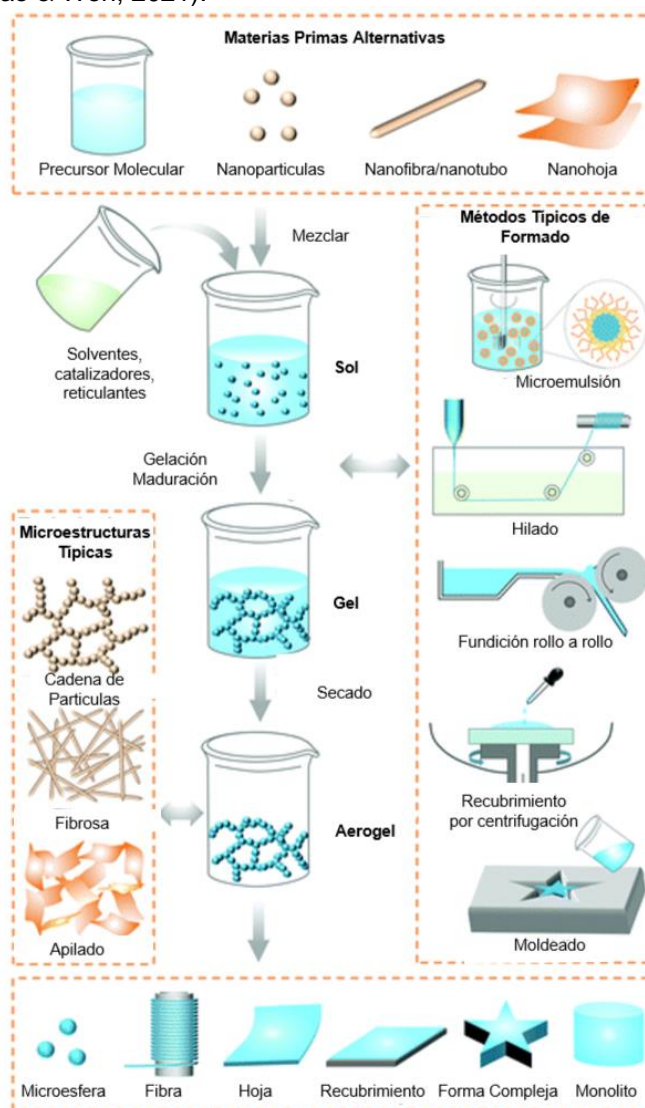


Figura 5. Procesos y métodos de formación de aerogeles (Kumar et al., 2018).

Se han obtenido aerogeles de diversas variedades, como aerogeles inorgánicos, aerogeles orgánicos, aerogeles de carbono, óxidos simples/compuestos,

aerogeles híbridos inorgánicos-orgánicos (Kumar et al., 2018). Los aerogeles metálicos se sintetizan mediante un procedimiento de tres pasos (Figura 5) que incluye síntesis de estructura tridimensional, seguido del proceso de envejecimiento y, finalmente, se somete a un secado (Kumar et al., 2018). La gran mayoría de estructuras 3D se obtienen mediante una síntesis química húmeda: el método sol-gel. La reacción sol-gel es un proceso en el que el material se transforma de la fase de sol líquido a la fase de gel sólido. La reacción sol-gel es el paso más crítico en la formación de una estructura de red porosa 3D en un aerogel (Long et al., 2018). El secado también es un paso crítico para la estructura, suelen seguirse tres secados tradicionales: a presión ambiental, el secado supercrítico y la liofilización (Bangi et al., 2018).

A través de reducción química (Douk, Saravani, & Farsadrooh, 2019) y sol-gel (Martínez-lázaro et al., 2022) se han obtenido aerogeles de Pd sin soporte, que han mostrado ser superiores al Pd/C comercial, ya que presentan mayor área de superficie activa electroquímica y densidad de corriente.

Puede sugerirse que un aerogel constituido de un metal precioso y un metal abundante en la tierra constituyan un electrocatalizador eficiente para reacciones electroquímicas principalmente de oxidación de combustibles tales como el ácido fórmico, etanol y metanol, donde el Pd ha demostrado ser altamente selectivo y superior a los catalizadores de base Pt (H. Li et al., 2007).

Fundamentación Teórica

1.1. Aerogeles

Los aerogeles son sistemas coloidales, una fase sólida reticulada compuesta por partículas o fibras unidas y empaquetadas que se expande en todo su volumen por una fase gaseosa (Smirnova & Gurikov, 2017). Estos materiales sólidos pueden ser de naturaleza inorgánica, orgánica o híbrida ya que para formar la red tridimensional pueden usarse diferentes materiales como precursores: sílice (Zhu et al., 2018), metales (Du, Hu, et al., 2019), óxidos metálicos (Bangi et al., 2018) y biopolímeros (Long et al., 2018). Al igual que la naturaleza, puede variar su presentación diferentes formas como microesferas, fibras continuas, láminas, recubrimientos y piezas complejas (Feng et al., 2021); algunas de estas se ilustran en la Figura 5 y la Figura 6.

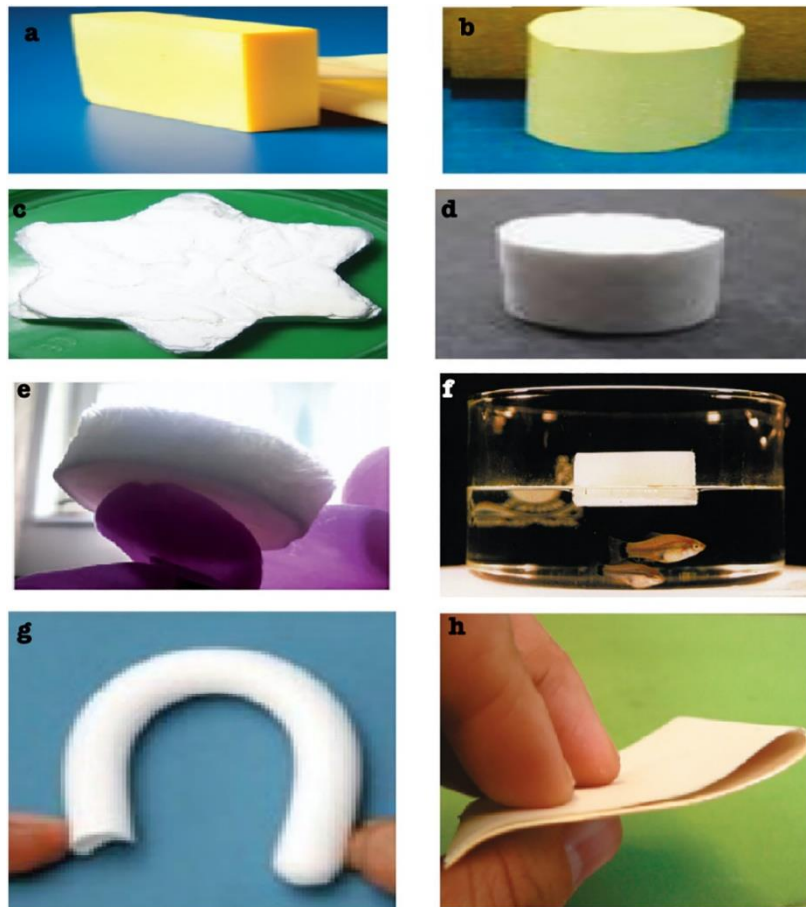


Figura 6. Diferente forma de aerogeles ligeros. (a, b) aerogel de poliamida, (c) aerogel de almidón, (d) Aerogeles de sílice, (e) aerogel de quitosano, (f) aerogeles de composite de sílice-celulosa

bacteriana, (g) aerogel de metiltrietoxisilano, (h) película delgada de aerogel de poliamida (El-Naggar et al., 2020).

Los aerogeles presentan una estructura esquelética y de poros que le otorgan propiedades físicas interesantes, como densidad y conductividad térmica ultra bajas, área superficial específica ultra alta y capacidad de adsorción ultra fuerte (Ziegler et al., 2017). Los poros se relacionan con el área superficial ultra alta de aerogel, estos, de acuerdo con su diámetro d , pueden ser microporos ($d < 2 \text{ nm}$), mesoporos ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) y macroporos ($d > 50 \text{ nm}$) (Baig et al., 2021); estos pueden controlarse en alguna de las etapas del proceso de obtención del aerogel (Smirnova & Gurikov, 2017).

1.1.1. Métodos de síntesis

El paso clave para obtener un aerogel es reemplazar el solvente de un gel húmedo con aire, manteniendo la estructura tridimensional. La estructura 3D puede obtenerse por distintos métodos: activación de efectos de iones específicos (Figura 9) (Du, Hu, et al., 2019), sol-gel (Zhu et al., 2018), émulsion (Figura 7) (Alnaief & Smirnova, 2011), electrólisis/sol-gel (Zhao et al., 2007), entre otros.

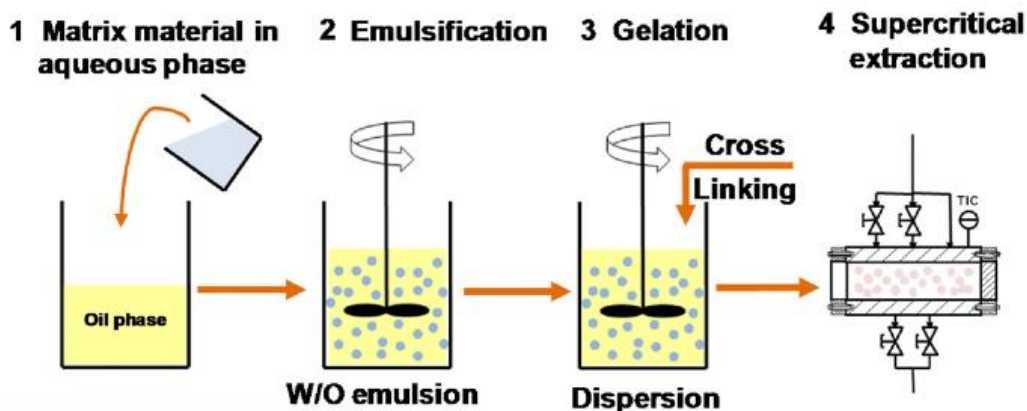


Figura 7. Esquema con los cuatro pasos principales en la preparación de microesferas de aerogel mediante el método de emulsión combinado con extracción supercrítica (Alnaief & Smirnova, 2011).

1.1.1.1. Método Sol-Gel

El método sol-gel se basa en una solución que se acompaña de una transformación del precursor molecular a la formación de una solución coloidal (sol) para obtener un material sólido (gel) mediante la adición de un agente de

reticulación químico o cambiando las condiciones físicas (pH, temperatura) (Maleki et al., 2016). La composición y microestructura de la estructura 3D se ve afectada por factores como la temperatura de reacción, el tiempo de maduración del gel, el solvente y los precursores orgánicos. Estas condiciones juegan un papel fundamental para influir en el rendimiento final del aerogel (Lin et al., 2021).

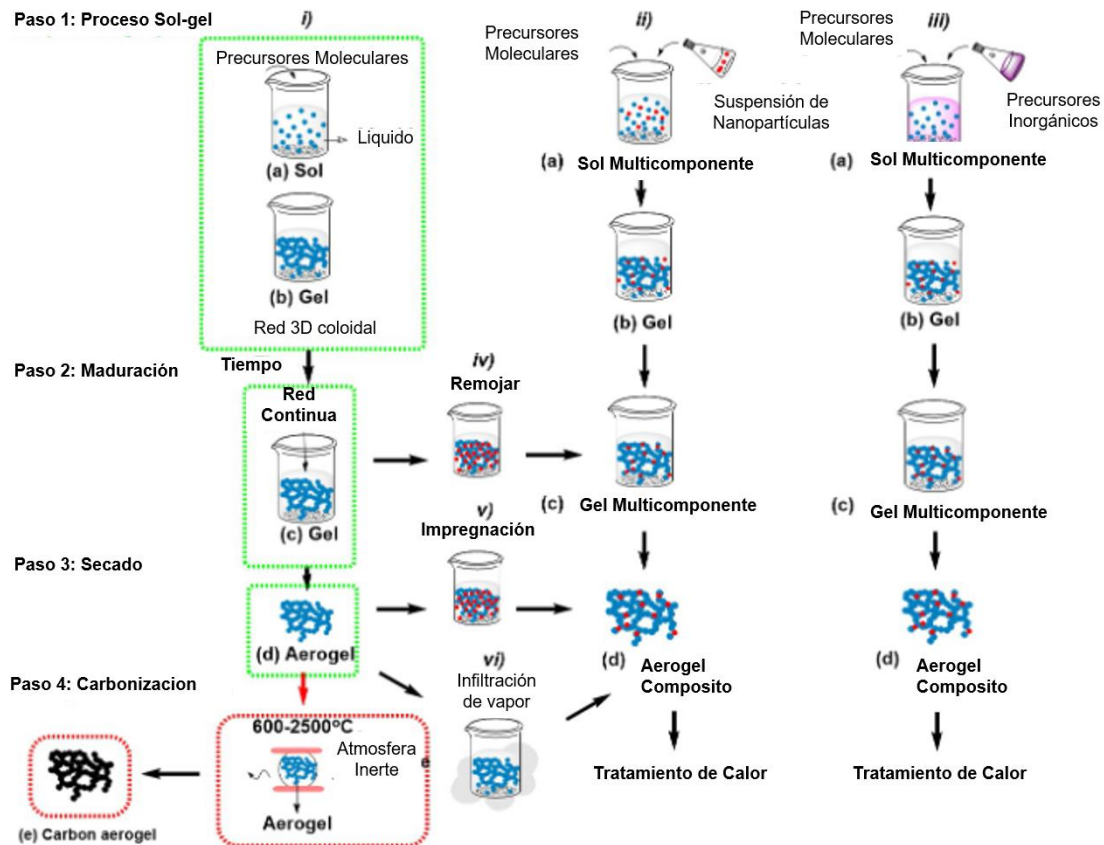


Figura 8. Resumen esquemático de las rutas propuestas que se han propuesto para preparar óxidos mixtos, metales y óxidos metálicos dopados con aleaciones metálicas, metales nobles soportados por óxidos, así como aerogeles de metales nobles soportados por carbono y carbono (El-Naggar et al., 2020).

1.1.1.2. Gelificación

La gelificación es la etapa del proceso durante la cual los bloques de construcción separados se desestabilizan e impulsados por ciertas interacciones se ensamblan juntos con la cinética apropiada (Cai et al., 2017). El efecto de entalpía de la unión covalente/no covalente de los bloques de construcción favorece el ensamblaje, mientras que la disminución de la entropía de los grados de libertad reducidos en

el sistema retrasa el ensamblaje. La formación de la estructura 3D sigue un orden: 1) sales metálicas, 2) nanopartículas, 3) agregados no fusionados, 4) agregados fusionados (bloques de construcción primarios) y 5) gel (estructura 3D). Se han propuesto otros mecanismo como el ilustrado en la Figura 9. En el caso de metales nobles, los últimos pasos ocurren al mismo tiempo (Du, Fan, et al., 2019).

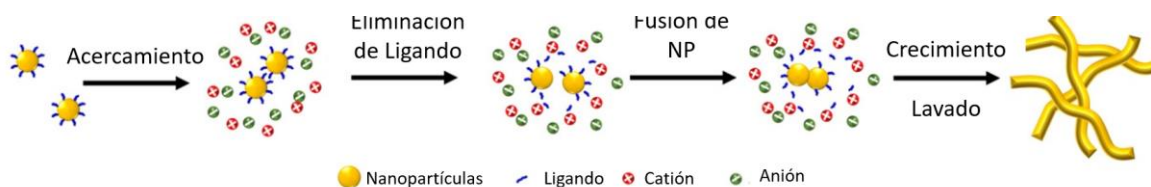


Figura 9. Mecanismo propuesto para gelación por activación de efectos de iones específicos (Du, Hu, et al., 2019).

1.1.1.3. Maduración

Próximo a la obtención del gel sigue una maduración. El proceso se logra dejando remojar el gel en un solvente bajo condiciones adecuadas, puede durar desde unas pocas horas hasta muchos días y esto influenciara en la estructura final (Figura 10). Las partículas de la red experimentan varios fenómenos, de los cuales el más importante es la "maduración de Ostwald", se refiere al fenómeno en el cual las especies no reactivas o reactivas en el solvente se disuelven desde los lugares menos favorecidos energéticamente hacia los sitios que son energéticamente más favorecidos, es decir, en el punto de conexión de la red y también en la región del cuello. Esto conduce al fortalecimiento de la red (Kumar et al., 2018; Maleki et al., 2016).

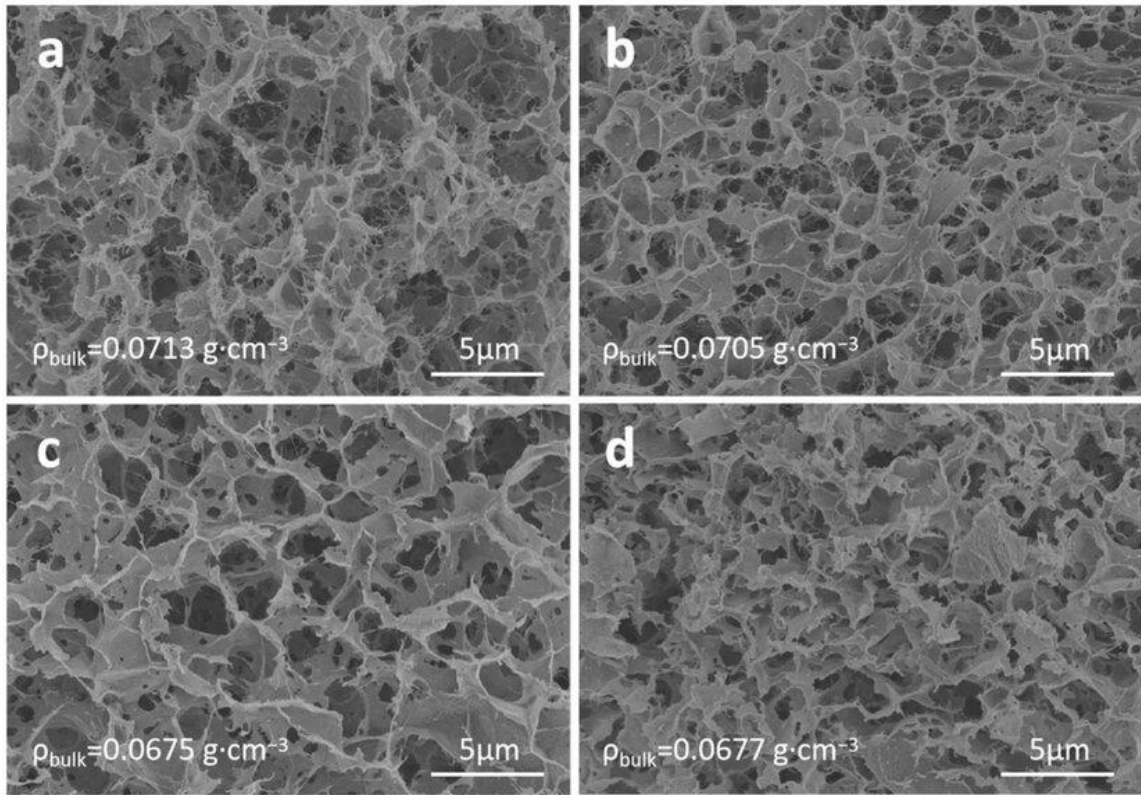


Figura 10. Imágenes MEB de aerogeles de celulosa preparados en solución de NaOH/urea después de diferentes tiempos de maduración: (a) 4 h, (b) 12 h, (c) 24 h y (d) 48 h (Qiu et al., 2023).

1.1.2. Métodos de Secado

Para secar el gel húmedo obtenido, se utilizan tres métodos de secado típicos: secado a presión ambiental, el secado supercrítico y la liofilización. El método elegido afectará la morfología del gel (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

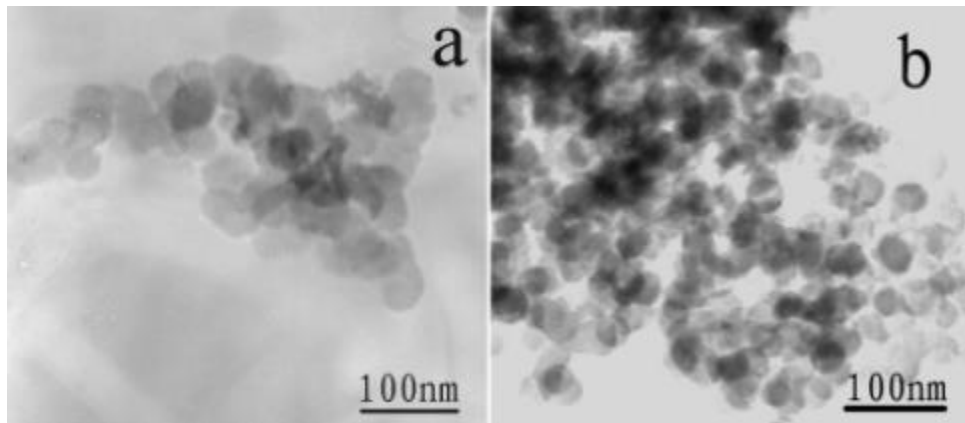


Figura 11. Imágenes MTE de aerogeles de zirconio obtenidos por secado (a) CO₂ super crítico y (b) por liofilización (Bangji et al., 2018).

Para el secado a presión ambiental, los líquidos con alta tensión superficial en los poros dentro del gel húmedo deben reemplazarse por solventes con baja tensión superficial para reducir la presión capilar (Zhu et al., 2018). En la Figura 12 se ilustra el secado supercrítico que consiste en usar fluidos supercríticos, comúnmente CO₂, para el secado del gel. Este procedimiento evita la presencia de cualquier transición vapor-líquido intermedia y tensiones superficiales en los poros del gel, evitando que la estructura del gel sufra el fenómeno de colapso de los poros durante la eliminación del solvente; sin embargo, es difícil de llevar a cabo, requiere mucho tiempo y es costoso (García-González et al., 2012; Ren et al., 2014).

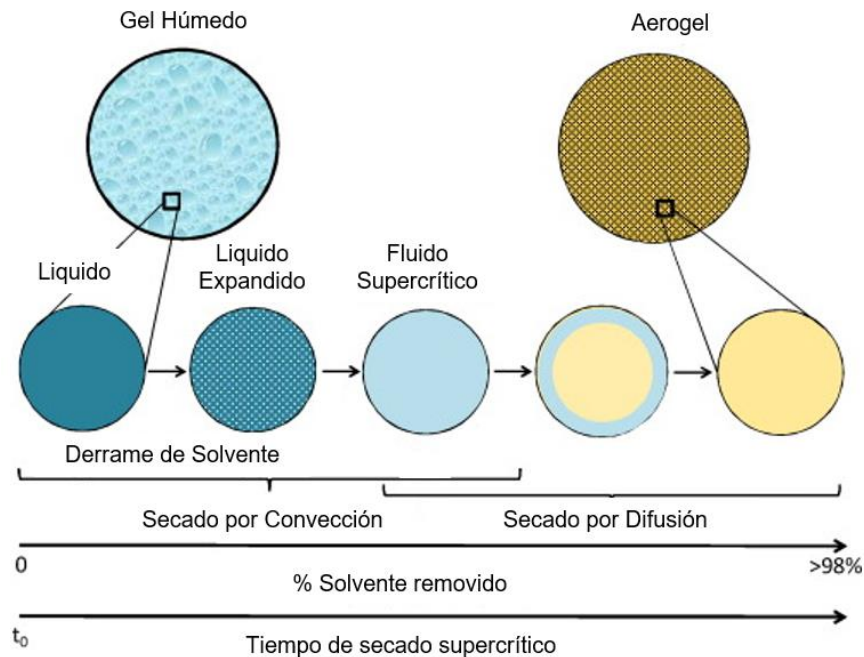


Figura 12. Secado supercrítico de aerogel de sílice (García-González et al., 2012).

La liofilización es un método de secado fácil, de bajo costo y amigable con el medio ambiente. El proceso requiere que el líquido dentro de los geles húmedos se congele para luego sublimarlo mediante una bomba de vacío bajo. Durante el congelamiento las moléculas precursoras sólidas son forzadas a entrar en los espacios entre los cristales en crecimiento (Barrios et al., 2019). Para controlar la

relación entre la mesoporosidad y la macroporosidad se manipulan los parámetros: velocidad de congelación, el gradiente de temperatura y la composición de la fase líquida, especialmente si se presentan compuestos líquidos no volátiles (Smirnova & Gurikov, 2017).

En el método de secado por sublimación de disolventes orgánicos (Figura 13) los solventes orgánicos tienen una tensión superficial baja, se subliman con facilidad y tienen un punto de congelación alto para permitir la síntesis rápida de aerogeles (Ren et al., 2014).

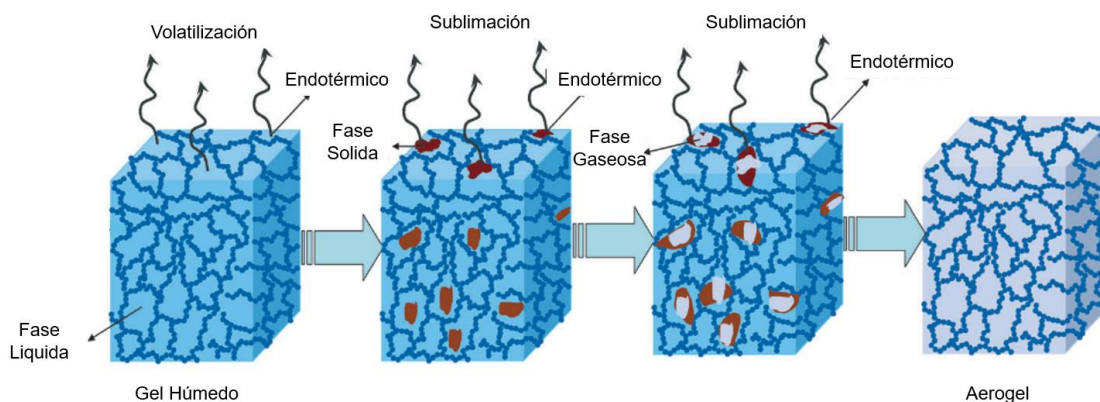


Figura 13. Mecanismo propuesto de formación de aerogeles por secado por sublimación de disolventes orgánicos (Ren et al., 2014).

1.2. Conceptos de Electrocatalisis

1.2.1. Electrocatalizador

Los electrocatalizadores modifican y aumentan la velocidad de las reacciones electroquímicas al interactuar con las especies involucradas en dicha reacción, ya sea modificando las etapas de reacción o disminuyendo la barrera de activación (Wei et al., 2018).

Dependiendo de los mecanismos en el que ocurre la reacción, los electrocatalizadores pueden clasificarse como heterogéneos u homogéneos (Banoth et al., 2022). Los electrocatalizadores homogéneos ocurren en una misma fase, por ejemplo, en solución; la transferencia de electrones al catalizador es un proceso interfacial entre el electrodo y la solución. Por otro lado, en los

electrocatalizadores heterogéneos, la transferencia de electrones y la renovación del sustrato ocurren en la interfaz catalizador-disolvente. Este proceso suele iniciar con la adsorción de reactivos en la superficie del catalizador, después ocurre la reacción química en la superficie y finalmente la desorción de los productos (D. Gao et al., 2020). Ambos procesos se ilustran en la Figura 14. Esquemas de reducción de CO₂ por los mecanismos catalíticos a) homogéneo y b) heterogéneo (S. Zhang et al., 2020).

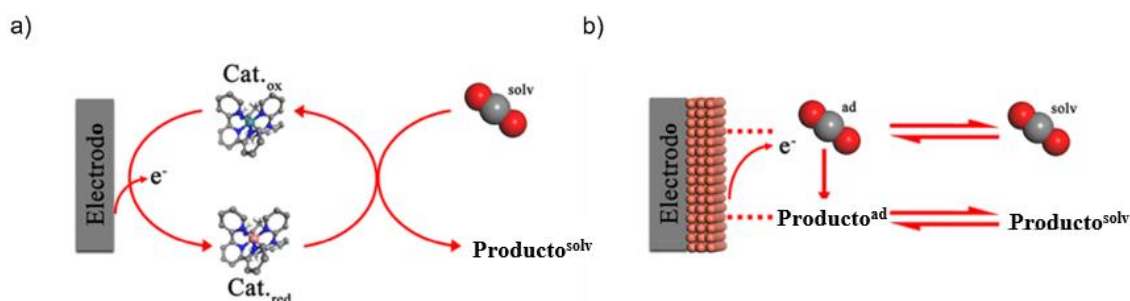


Figura 14. Esquemas de reducción de CO₂ por los mecanismos catalíticos a) homogéneo y b) heterogéneo (S. Zhang et al., 2020).

En dispositivos electroquímicos como electrolizadores y celdas de combustibles se han utilizado principalmente electrocatalizadores basados en metales nobles, como RuO₂ (Lijie et al., 2021; Park et al., 2019), IrO₂ (N. Liu et al., 2021; Mahmood et al., 2018), Pt (Huang et al., 2018; Hwang et al., 2020) y Pd (se muestran ejemplos de esto en la Figura 15) (S. Li et al., 2021; L. Y. Zhang et al., 2019). Estos son poco abundantes en la naturaleza y tienen alto costo. Por ello se ha optado por sintetizar electrocatalizadores basados en materiales con mayor abundancia y menor costo, como el carbono (Devi et al., 2022; L. Liu et al., 2018) y los metales de transición como el Fe, Ni, Co y Mo (Kuznetsov et al., 2020; Naderi et al., 2021).

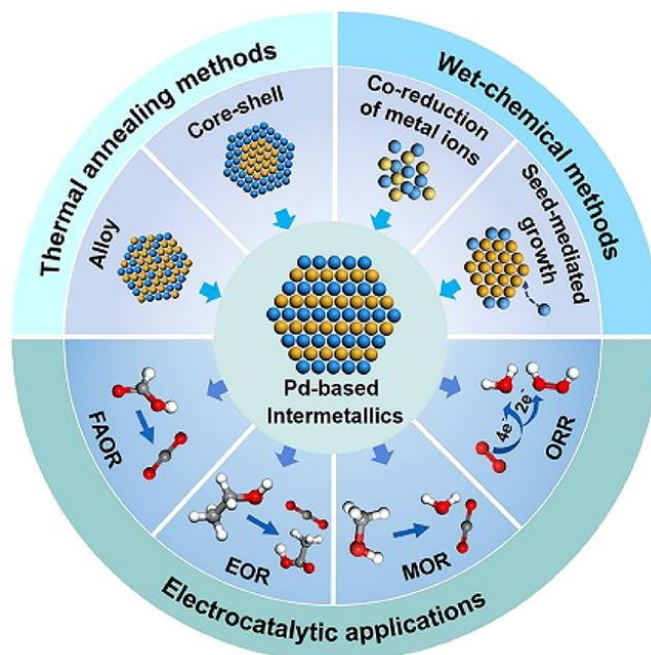


Figura 15. Métodos de síntesis y aplicaciones de electrocatalizadores intermetálicos de Pd (Han et al., 2021).

1.2.2. Electrodo

El electrodo es simplemente un material conductor que intercambia electrones con un sustrato que se encuentra lo suficientemente cerca de su superficie. El electrodo puede ser:

- Ánodo, es el sumidero de electrones, donde ocurre una reacción de oxidación.
- Cátodo, en el ocurre una reacción de reducción.
- De referencia (RE), respecto a él se mide el potencial, debe exhibir un potencial constante y estable. Además, es siempre un electrodo reversible, es decir que al pasar una corriente catódica ocurre una reducción, mientras que con una corriente anódica hay una oxidación.
- De trabajo (WE), es aquel en el que los procesos que tienen lugar están en el foco de interés.
- Contraelectrodo o auxiliar (CE), se refiere al electrodo encargado de cerrar el circuito de corriente en la celda electroquímica.

1.2.3. Reacciones electroquímicas

1.2.3.1. Reacción Redox

Las reacciones redox implican la transferencia de electrones entre los constituyentes de las fases acuosa, gaseosa y sólida. Estas reacciones se dividen en dos medias reacciones, que dentro de una celda electroquímica suelen llevarse a cabo en compartimentos separados (medias celdas), estas reacciones son (O'Hayre et al., 2016):

- Oxidación, es la semirreacción en la que se pierden o eliminan electrones de una especie (agente reductor). Los electrones son liberados por la reacción.
- Reducción, es la semireacción en la que se ganan o se añaden electrones a una especie (agente oxidante). Los electrones son consumidos por la reacción.

1.2.4. Oxidación de ácido fórmico

El ácido fórmico (FA) es el ácido orgánico más simple con una fórmula molecular HCOOH . El FA como combustible anódico exhibe ventajas como alto potencial teórico de circuito abierto (1.48 V), baja toxicidad, no es inflamable y sus bajos cruces de combustible que permite usar una alta concentración de FA. (Fang & Chen, 2021; Sui et al., 2020).

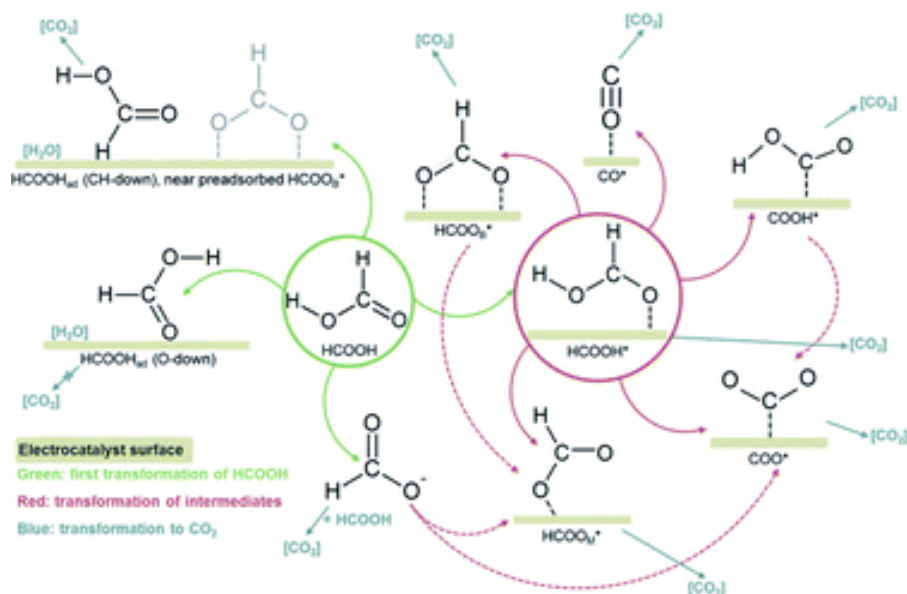
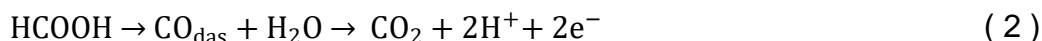


Figura 16. Mecanismos propuestos de electrooxidación de FA (verde: primera transformación de HCOOH; rojo: transformación de intermediarios; azul: transformación a CO₂) (Fang & Chen, 2021).

La electrooxidación del FA es un proceso de reacción complejo y llevarse a cabo por medio de varias rutas para producir CO₂ (Figura 16), estas rutas dependen de las características de la superficie del electrodo (Fang & Chen, 2021). Puede decirse que hay dos oxidaciones directa e indirecta (A. Chen & Ostrom, 2015). La oxidación directa, es una deshidrogenación y ocurre sin la formación de CO como intermediario de la reacción:



En la indirecta, es vía una deshidratación y se forma CO adsorbido como intermedio de reacción:

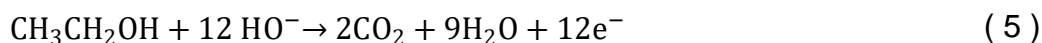
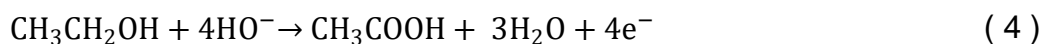
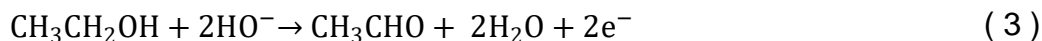


Al llevar a cabo una electrooxidación indirecta, el CO intermedio de envenenamiento bloquea los sitios, inactivándolos para oxidar el ácido fórmico, en consecuencia, se limita la actividad del electrocatalizador (H. Li et al., 2007). Hay electrocatalizadores, como los basados en Pd, en los que la electrooxidación ocurre predominantemente a través de la vía directa, que evita la formación del intermedio de envenenamiento (A. Chen & Ostrom, 2015).

1.2.4.1. Oxidación de etanol

El etanol (CH₃CH₂OH) es un combustible de interés para las celdas de combustibles con ventajas sobre el metanol, pues presenta menor toxicidad y una mayor densidad energética teórica (6.4 kWh/dm³), además que su producción no depende totalmente de combustibles fósiles (A. Chen & Ostrom, 2015).

Generalmente, en un medio alcalino, la electrooxidación de etanol puede ocurrir por tres vías (Eshghi et al., 2019):



Debido a la dificultad para romper el enlace C-C, rara vez el etanol sigue una vía de oxidación directa hasta CO₂ (5). Generalmente, el etanol es adsorbido en la superficie del electrocatalizador para formar un intermedio adsorbido (4). que posteriormente se oxida hasta CO₂. Sin embargo al adsorberse los intermediarios en los sitios activos, disminuyen su disponibilidad (fenómeno conocido como envenenamiento) y reducen el rendimiento del electrocatalizador (C. Liu et al., 2019).

1.2.4.2. Reacción de reducción de oxígeno

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) ocurre en el cátodo. Se trata de una de las reacciones más investigadas ya que es una reacción crucial las baterías de metal-aire y en las celdas de combustible para convertir directamente la energía química en energía eléctrica (P. Li & Wang, 2021).

La RRO es una reacción multielectrónica y puede darse a través de dos mecanismos(P. Li & Wang, 2021; Sanij et al., 2021):

- De reducción directa (4e⁻), en el que el O₂ se reduce para generar directamente H₂O sin contribución de H₂O₂. Se caracteriza por un alto voltaje de salida, de 1.38 V respectivamente, así como una alta selectividad.



- De reducción indirecta (2e⁻), en el que primero ocurre una reducción de O₂ pasa a formar H₂O₂ y después una reducción para obtener H₂O. La reacción ocurre de acuerdo con la acidez del medio(Sanij et al., 2021):

Alcalino:



Ácido:

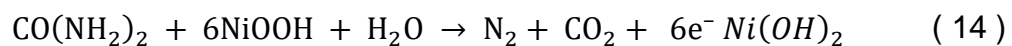
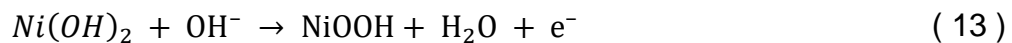


1.2.4.3. Oxidación de Urea

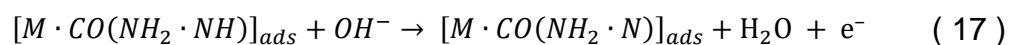
La urea es compuesto orgánico con fórmula molecular $CO(NH_2)_2$ puede aprovecharse como combustible químico rico en hidrógeno de 6.67 wt%(C. Lin, Z. Gao, F. Zhang, J. Yang, 2018). Las fuentes de urea son abundantes, puede encontrarse en aguas residuales tanto domesticas como industriales, por lo que es fácil de adquirir y cuenta con un bajo costo (Figiel et al., 2022). En la tierra y agua contaminadas con urea, esta puede transformarse de forma espontánea en NH_3 y nitrato NO_3^- , si se lleva a cabo la reacción de oxidación de urea (ROU) esto se evitaría ya que por el contrario se obtienen los productos no tóxicos N_2 , CO_2 y H_2O , como se muestra en la reacción anódica (12) (L. Jiang et al., 2022).

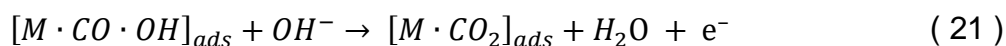
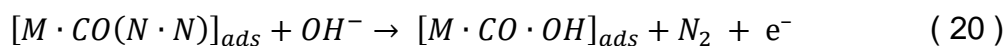
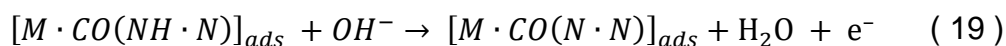
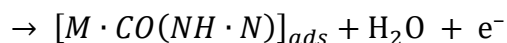


El mecanismo de electrooxidación de urea se ha estudiado en medio alcalino considerando el $NiOOH$ como sitio activo. Primero ocurre la electrooxidación de $Ni(OH)_2$, este pierde electrones para formar $NiOOH$ (reacción (13). Posteriormente la urea se oxida químicamente para formar CO_2 y N_2 , mientras que el $NiOOH$ se electrorreduce para formar $Ni(OH)_2$ (reacción(14))(Ye et al., 2018).



A continuación, se enlistan los pasos intermedios, donde (M = $NiOOH$)(Daramola et al., 2010):





Debido al menor potencial teórico de la ROU ((0.37 V vs RHE), esta resulta una reacción favorable para sustituir la reacción de evolución de oxígeno. Sin embargo, la ROU involucra una transferencia de 6 electrones, multietapas hasta la de evolución de gas lo que resulta en una cinética lenta (Guo et al., 2022). Por ello, los electrocatalizadores tienen un papel importante en la ROU, estos modifican y aumentan la velocidad de reacción (Wei et al., 2018).

1.3 Técnicas de Caracterización Físicoquímica para Electrocatalizadores

1.3.1 Caracterización de cristalinidad por difracción de Rayos-X (DRX).

Es una Técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino para identificar los picos característicos del material. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal (Bangui et al., 2018):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (23)$$

A partir del patrón de difracción obtenido se calcula el tamaño de cristalito con la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (24)$$

1.3.2 Análisis de área superficial por adsorción de nitrógeno mediante técnica BET.

El método B.E.T., desarrollado por Bruniquer, Emmett y Teller, permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte N₂ a baja temperatura donde la adsorción de gas nitrógeno ocurre a temperatura de nitrógeno líquido en un modo de flujo dinámico a partir del cual se puede determinar área de superficie real de una muestra y también una distribución de tamaño de porosidad (L. Zhang et al., 2020). Para el análisis de estos resultados es creado un isoterma de absorción que puede ser de cuatro tipos: I, II, III, VI.

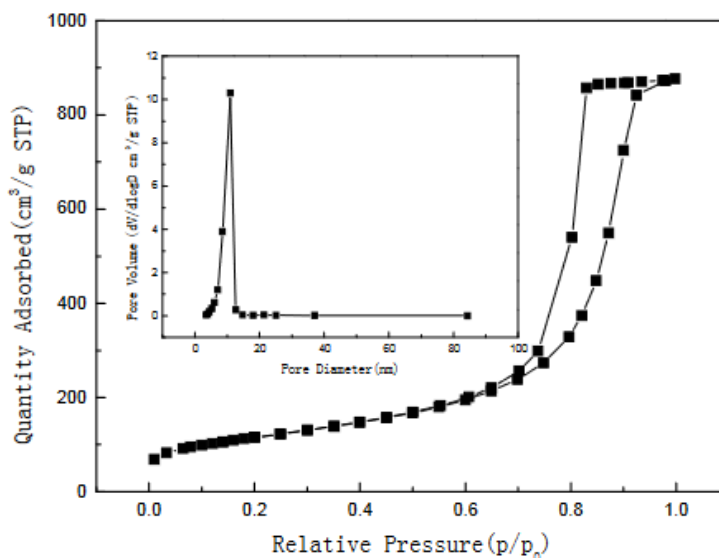


Figura 17. Isotherma de absorción (Ren et al., 2014).

1.3.3 Caracterización de la morfología por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-MTR).

Para realizar esta prueba se utiliza un microscopio electrónico de barrido el cual se encuentra principalmente compuesto por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas. La función del emisor es generar un haz de

electrones (electrones incidentes) con una aceleración entre 200 V y 30 Kev, el cual viaja a través de la columna (Vacío de 10^{-4} Par) (Yan et al., 2010). En la columna el haz de electrones pasa a través de las diferentes lentes electromagnéticas y un sistema de deflexión que permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido superficial de la muestra. Una vez que los electrones incidentes interaccionan con la superficie de la muestra se generan diferentes señales: electrones secundarios, electrones retro-dispersados, rayos x, entre otras. Estas señales son capturadas por distintos tipos de detectores, ayudando a obtener información morfológica y de composición química superficial de la muestra. Es una técnica de caracterización superficial no destructiva que proporciona información morfológica y de composición química de los materiales (Huo & Wei, 2009).

1.4 Técnicas de Caracterización Electroquímica para Electrocatalizadores

1.4.1 Voltamperometría cíclica (CV).

Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial. Este programa de potencial se inicia en un valor inicial E_i hasta un valor de corte denominado E_f . En este tipo de ensayo, la pendiente de la variación de potencial se conoce como "velocidad de barrido". Cabe aclarar que no necesariamente el potencial final del barrido tiene que coincidir con el valor inicial, por lo que sería más adecuado mencionar que existen 3 valores de potencial importantes, el potencial inicial E_o , el potencial de corte anódico E_a y el potencial de corte catódico E_c (Laszczyńska & Szczygieł, 2020). El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (anódico o catódico) y esta técnica permite repetir este ciclo las veces que sea necesario. Una vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial. Dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido reducción,

son las corrientes obtenidas en los máximos, llamados corriente de pico anódico (ipa) y corriente de pico catódico (ipc), respectivamente (Sun et al., 2019).

1.4.2 Cronoamperometría (CA).

Esta técnica consiste en la aplicación continua de un potencial durante un intervalo de tiempo para observar la estabilidad electroquímica de la superficie de un electrodo. La cronoamperometría es una técnica electroquímica en la que el potencial del electrodo de trabajo se escalona y la corriente resultante de los procesos faradaicos que ocurren en el electrodo (causada por el paso de potencial) se monitorea en función del tiempo. La relación funcional entre la respuesta de la corriente y el tiempo se mide después de aplicar un paso de potencial simple o doble al electrodo de trabajo del sistema electroquímico. Puede obtenerse información limitada sobre la identidad de las especies electrolizadas a partir de la relación de la corriente de oxidación máxima frente a la corriente de reducción máxima. La corriente de Faradaica, que se debe a eventos de transferencia de electrones y es con mayor frecuencia el componente actual de interés. Dado que la corriente se integra en intervalos de tiempo relativamente más largos, la cronoamperometría proporciona una mejor relación señal / ruido en comparación con otras técnicas amperométricas (Belmonte et al., 2016).

1.4.3 Voltamperometría lineal (VL)

Es una técnica que consiste en la aplicación de voltaje a partir de un voltaje inicial (E_i) hasta un voltaje final (E_f) para observar los potenciales de inicio de reacción y es un método voltamperométrico en el que se mide la corriente en el electrodo de trabajo mientras se hace un barrido lineal del potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. La oxidación o la reducción de la especie estudiada son registrados como un pico en la señal, en el potencial al cual la especie comienza a oxidarse o reducirse (Huggins et al., 2010).

1.5 Aplicación de los aerogeles desarrollados sobre electrodos para evaluar la eficiencia de producción de energía de los materiales.

Esta técnica consiste en depositar sobre un electrodo poroso cierta cantidad del catalizador a evaluar para secarse e integrarse al sistema de media celda, la cual funciona a partir de un sistema de tres electrodos: carbón vitreo como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y alambre de platino como contra electrodo. Para canalizar los resultados obtenidos en esta técnica se utilizan la técnica de VL y CA antes descritas.

Justificación

En la actualidad los materiales nanoestructurados son de gran interés en el área de electrocatálisis para aplicaciones de generación y almacenamiento de energía en dispositivos electroquímicos. En comparación con los electrocatalizadores comerciales comunes, Los nanomateriales muestran propiedades y eficiencias mejoradas en reacciones electroquímicas diversas. Es necesario continuar con el desarrollo de estructuras y materiales que superen las limitaciones actuales, estos deben satisfacer las necesidades electrocatalíticas, minimizar la cantidad de material y mostrar resistencia y eficiencia mejoradas.

La composición del electrocatalizador también es un punto importante que considerar. Los metales preciosos, como lo es el Pd, cuentan con propiedades electrocatalíticas óptimas y se ha probado su efectividad para oxidar combustibles, como el ácido fórmico y etanol. Así mismo los metales de transición, como el Ni, muestran buenas propiedades electrocatalíticas, además destacan por su alta disponibilidad y bajos costos. Por lo anterior se plantea del desarrollo de nanomateriales a base de combinaciones de Ni y Pd: que permitirá reducir la cantidad de Pd y obtener un catalizador bimetalico con una actividad electrocatalítica mejorada.

Los aerogeles metálicos son materiales idóneos, debido a su alta porosidad que permiten un mejor aprovechamiento de los átomos y mayor presencia de sitios activos en comparación con otros materiales nanoestructurados. Esto resulta en reacciones electroquímicas más eficientes.

Es combinando los dos aspectos anteriores que se plantea el uso de aerogeles bimetalicos para la oxidación de combustibles: El aerogel híbrido Pd-Ni ofrece mayor exposición y cantidad de sitios activos, que junto con su baja densidad resulta un electrocatalizador con menor cantidad de material noble (Pd) y con propiedades catalíticas sobresalientes, ideal para la oxidación de combustibles.

Planteamiento del Problema

El desarrollo de la sociedad ha llevado a un mayor consumo de energía. A causa de esto, han surgido diferentes tecnologías de generación y almacenamiento de energía. Entre estas destacan aquellos dispositivos que funcionan por óxido reducción de combustibles. Un elemento importante en estos dispositivos es el electrocatalizador, del cual depende el rendimiento de las reacciones.

Una gran parte de los electrocatalizadores que se utilizan en las reacciones de oxidación del combustible son materiales a base de materiales preciosos como el Pd, esto debido a sus propiedades electroquímicas. Aun así, el Pd es un recurso limitado y funcionalizarlo con metales de transición como intermediarios puede ser la solución a su uso a pesar de ser un metal noble, combinar la alta estabilidad del Pd con un metal de transición y mantener la actividad electrocatalítica del material sería un avance significativo en la catálisis electroquímica, este trabajo propone evaluar el efecto de la concentración del Ni en una estructura de un aerogel híbrido Pd-Ni, hasta el punto de que la actividad catalítica del material sea comparable con el comercial Pd/C, este estudio permitirá reducir el contenido de Pd sustituyéndolo por un material abundante en la tierra el cual brindara mayores sitios activos, estabilidad en el material y alta resistencia a la corrosión.

Hipótesis

La incorporación de níquel en la nanoestructura de un aerogel de composición Pd-Ni brindará al material alta área superficial, alta porosidad y estabilidad electroquímica, resultando en un material adecuado que puede ser utilizado como electrodo para la conversión de energía por vía electroquímica empleando urea, cuyo desempeño catalítico será comparable con un aerogel de Pd.

Objetivo General

Desarrollar un aerogel de Pd-Ni para electrooxidación urea como combustible.

Objetivos específicos

1. Sintetizar aerogeles híbridos con diferentes concentraciones (Pd:Ni) por la técnica sol-gel y secado por sublimación.
2. Determinar las propiedades fisicoquímicas de las muestras de aerogeles Pd-Ni mediante difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión de electrones, absorción de nitrógeno y espectrometría de Fotoelectrones de Rayos X.
3. Caracterizar electroquímicamente las muestras de aerogeles Pd-Ni mediante las técnicas de voltamperometría lineal, voltamperometría cíclica y cronoamperometría.
4. Evaluar el efecto de la incorporación del Níquel en el aerogel de Pd-Ni hacia la electrooxidación de urea.

Consideraciones Éticas

El desarrollo de este proyecto se adecua a los procedimientos establecidos de tratamiento de para metales pesados, mismos que serán depositados en los contenedores que corresponden dentro de las instalaciones del laboratorio Nacional de Micro y Nanofluídica ubicado en la Universidad Autónoma de Querétaro. Ningún tipo de deshecho biológico será producido en la realización de este proyecto, los residuos generados se consideran puramente inorgánicos. Las pruebas energéticas que serán realizadas en este proyecto se llevaran acorde a la normatividad de los laboratorios de trabajo, los cuales además garantizan la seguridad del personal que labora en las instalaciones, así como del desarrollador del proyecto para prevenir riesgos de estos o de terceros. El actual proyecto no atenta contra formas de vida silvestres y/o seres humanos en ningún aspecto y está delimitado a las zonas de trabajo permitidas. Todas las actividades relacionadas con los objetivos y alcances de este proyecto se realizarán dentro que un área adecuada para síntesis y procesos de generación y almacenamiento de energía dentro de la Universidad Autónoma de Querétaro. Ningún tipo de plagio se considera aceptable en ninguna de las etapas del proceso de esta contribución científica.

CAPÍTULO 2

Sección Experimental

2.1. Síntesis de los aerogeles

2.1.1. Reactivos

PdCl_2 (99%, Sigma-Aldrich ReagenPlus®, polvo anhidro, St Louis, MO, USA), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Sigma-Aldrich®, St Louis, MO, USA), Na_2CO_3 anhidro (99.5%, JT. Baker R®), ácido glioxílico (98% Sigma-Aldrich). Se suministró agua con el sistema UPT-IV-10L (18.3 M Ω cm).

2.1.2. Síntesis de aerogeles asistida por microondas

Los aerogeles de Pd y aerogeles Pd:Ni se sintetizaron siguiendo la metodología previamente reportada (Martínez-lázaro et al., 2022). en proporciones de peso (4:1), (1:1) y (1:4) en mg de cada sal metálica. Se hicieron reaccionar 20 ml de una solución de sal precursora PdCl_2 y NiCl_2 (2mg/ml) con una solución de carbonato de sodio y ácido glioxílico (proporción 6:1 en peso) en agua desionizada. La fuente de calor consistió en un calentamiento por microondas a 67 °C controlado mediante la introducción de un termopar en la mezcla precursora. El proceso se llevó a cabo durante 7 h; durante las primeras 2 h ocurre la formación de los coloides y durante las últimas 5 h se llevan a cabo los procesos de gelificación y entrecruzamiento. Posteriormente, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente para lavarlas antes de secarlas.

El proceso de secado se realizó con un volumen residual de líquido de 5 ml de etanol. Posteriormente se congeló la mezcla con N_2 líquido y se eliminó el solvente por liofilización (HyperCOOL modelo: HC3110) a 110 °C por 24 h. En la Figura 18 se presenta un esquema de todo el proceso de síntesis.

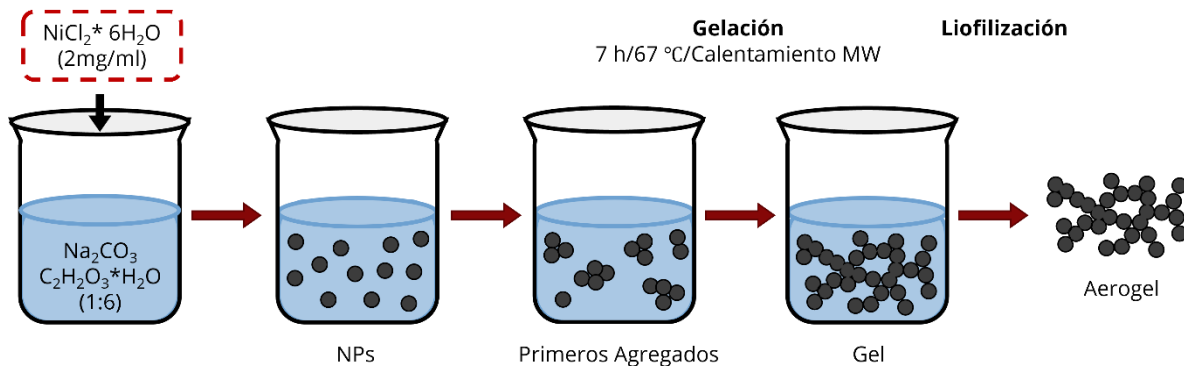


Figura 18. Esquema síntesis de los aerogeles de Pd y Pd-Ni.

2.2. Caracterización fisicoquímica

2.2.1. Área superficial

El área superficial específica se estimó mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 196 °C (Micromeritics ASAP 2020), después de desgasificar las muestras durante la noche a 120°C.

2.2.2. Morfología

La morfología de los aerogeles de Pd-Ni se caracterizó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM, microscopios Quanta FEG 650 de FEI) y un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM) JEOL JEM-2100F con corrección de aberración esférica.

2.2.3. Estructura Cristalina

Las estructuras cristalinas se evaluaron por difracción de rayos X. (DRX; difractómetro Bruker D8-advance) equipado con una fuente de rayos X $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1541$ nm, 40 kV, 40 mA) con un tamaño de paso de $0.02^\circ 2\theta$ y un tiempo de paso de exploración de 5 s. La distancia interplanar se calculó a partir con la siguiente expresión:

$$d_{interplanar} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (25)$$

A partir de los datos recopilados en el DRX, se determinaron el tamaño de los cristalitas. Primero, el tamaño del cristallito (D_{111}) se calculó usando la ecuación de Scherrer:

$$D_{111} = \frac{K\lambda}{\beta_{111} \cos \theta} \quad (26)$$

donde K es la constante de Scherrer, y β_{111} es la línea que se ensancha a la mitad del ancho.

2.3. Caracterización Electroquímica

2.3.1. Perfiles Electroquímicos

Para obtener el perfil electroquímico se preparó una tinta a partir de una mezcla de aerogel Pd-Ni, agua desionizada y nafión en una relación 1mg:250 μ l:50 μ l. La tinta se sónico por 30 minutos y se agitó en el vortex por 5 minutos e inmediatamente se depositaron 10 μ l sobre la superficie del electrodo de trabajo; se dejó secar a temperatura ambiente por 1 h.

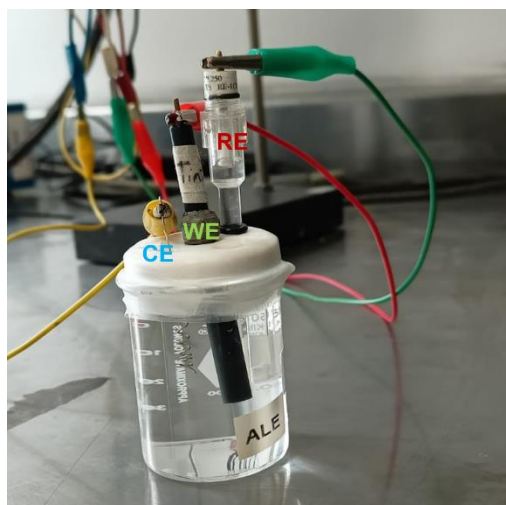


Figura 19. Media celda con configuración de tres electodos: electrodo de referencia (RE), electrodo de trabajo (WE) y contraelectrodo (CE).

Todas las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo utilizando un potenciostato (Biologic VSP). Se usó una celda electroquímica con una configuración de tres

electrodos (Figura 19) en medio alcalino (1 M KOH) a 20 mV s^{-1} de velocidad de barrido entre los rangos de potencial -0.328 V vs RHE a 1.672 V vs RHE , -0.328 V vs RHE a 1.572 V vs RHE , -0.328 V vs RHE a 1.342 V vs RHE , -0.328 V vs RHE y 1.352 V vs RHE para los aerogeles de Pd, PdNi (4:1), PdNi (1:1) y PdNi (1:4), respectivamente. La celda contaba con un electrodo de trabajo de carbón vítreo con el aerogel estudiado, un electrodo de referencia de Ag|AgCl en 3M NaCl y un contraelectrodo de Pt. Antes de la prueba electroquímica, se agregó a la solución gas nitrógeno durante 10 minutos para eliminar cualquier rastro de oxígeno disuelto.

2.3.2. Oxidación de Urea

La técnica CV se utilizó para evaluar la oxidación de urea, en una celda electroquímica de tres electrodos con una solución de 1M KOH con urea (99-100.5%) en una concentración de 0.3 M, concentración óptima para la oxidación de urea (Thamer et al., 2022). Se usaron los mismos rangos de potencial de los voltamogramas obtenidos en los perfiles electroquímicos en 1 M KOH.

La actividad electrocatalítica de los aerogeles basados en Pd frente a la oxidación de la urea se probó mediante con la técnica de voltamperometría de barrido lineal en una ventana de potencial entre 1.002 y 1.822 V vs RHE a una velocidad de 20 mV s^{-1} . El experimento se realizó para la solución de electrolito tanto en ausencia como en presencia de urea en la configuración de media celda descrita anteriormente.

2.3.3. Evaluación de la Cinética electroquímica de los electrodos constituidos por los aerogeles

El análisis por Tafel nos brinda información importante sobre la electrocatálisis de conversión de energía. Las corrientes se relacionan con el sobre potencial η de forma exponencial según las ecuaciones:

$$i = a'e^{\eta/b'} \quad (27)$$

o en su forma logarítmica

$$\eta = a - b \log i_0 \quad (28)$$

Donde las constantes empíricas son b, la pendiente de Tafel y a, el valor del sobrepotencial; estas se definen como:

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i_0 \quad (29)$$

$$b = \frac{-2.3RT}{\alpha F} \quad (30)$$

A partir de la corriente medida por LSV se hizo un gráfico de Tafel con η (V vs RHE) vs $\log(i)$, después se hizo un ajuste matemático con la ecuación

$$y = Ae^{mx} \quad (31)$$

donde m es la pendiente de Tafel, que debe dividirse entre 2.303 que es la relación de las bases de logaritmo neperiano.

2.3.4. Estabilidad Electroquímica

Con la técnica de CA se evaluó la estabilidad de los aerogel nanoestructurados. Al arreglo de tres electrodos en medio básico en presencia de urea (1 M KOH + 0.3 M urea) se le aplicó de forma continua un potencial de 1.4 V vs RHE durante 1 h.

CAPÍTULO 3

Propiedades Fisicoquímicas

3.1. Análisis de área

Las isothermas de nitrógeno obtenidas con los diferentes aerogeles estudiados son ilustradas en la Figura 20 muestran un comportamiento de tipo II de la clasificación de la IUPAC, puede identificarse por el bajo y el alto volumen de adsorción a bajas y altas presiones relativas, respectivamente, y la ausencia de un ciclo de histéresis (Douk, Saravani, Yazdan Abad, et al., 2019; Hoa et al., 2021). Este tipo de isoterma es característico de materiales mesoporosos, lo cual coincide con la distribución del tamaño de poro que es mayor en un rango de 2 a 50 nm correspondiente a los mesoporos (Arfaoui et al., 2021). La presencia de níquel aumenta la formación de microporos al comparar las distribuciones de los materiales (4:1), (1:1) y (1:4) como se puede observar en la fig.20, aunque esta característica en la morfología puede beneficiar la adsorción de moléculas pequeñas, como la urea, también puede limitarse la rápida difusión de masa (He et al., 2016).

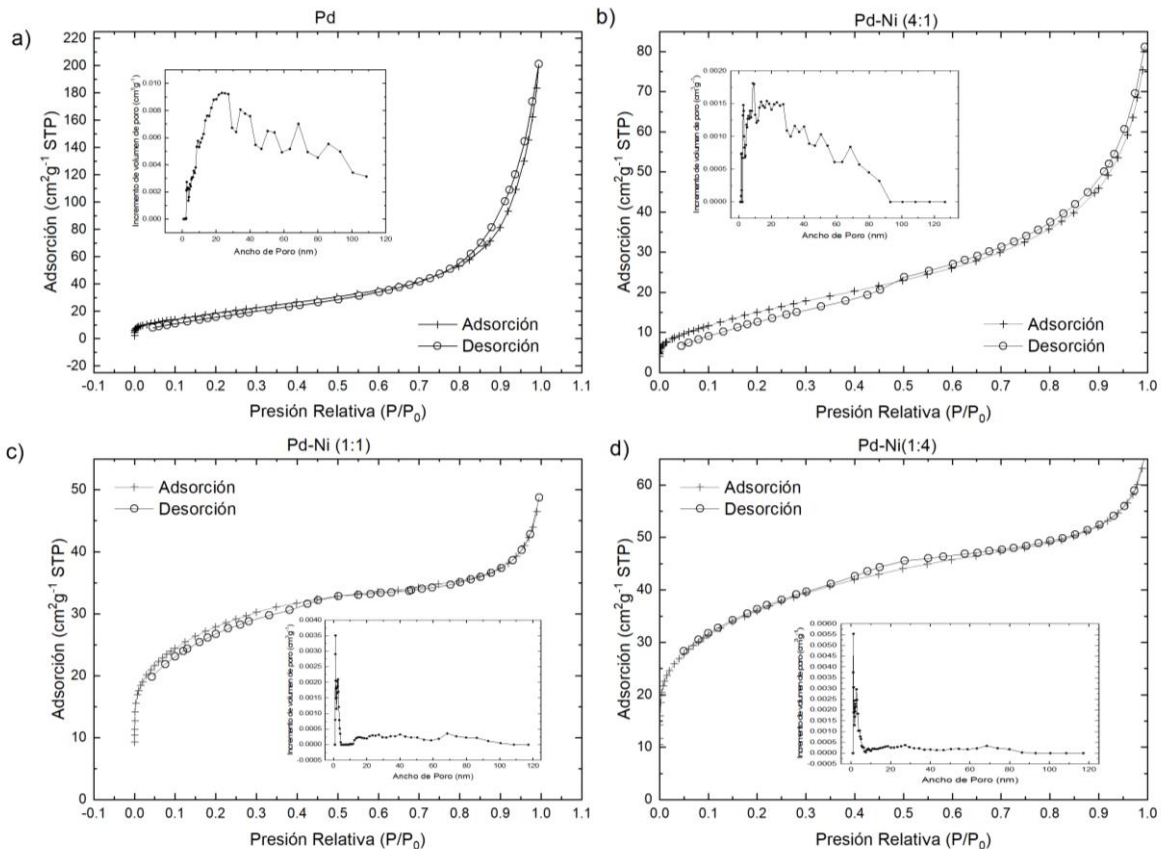


Figura 20. Isothermas de adsorción y desorción para los aerogeles a) Pd-Ni (4:1), b) Pd-Ni(1:1) y c) Pd-Ni (1:4).

Se encontró que el valor del área superficial determinado usando el modelo BET era de $46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $95 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $97.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $125.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para Pd, Pd-Ni 4:1, Pd-Ni 1:1 y Pd-Ni 1:4, respectivamente. Puede destacarse que cuando está presente el níquel en mayor proporción, el área es mayor.

3.2. Morfología

Los cuatro aerogeles presentan estructuras de red tridimensionales de poro abierto de acuerdo con las micrografías MEB (Figura 21). A diferencia del Pd-Ni (1:1) y Pd-Ni (1:4), los aerogeles de Pd y Pd-Ni (4:1) presentan notables mesoporos que ofrecen canales que favorecen los procesos de difusión de masa, esto coincide con los resultados del análisis de superficie discutidos anteriormente. En el caso de las muestras Pd-Ni (1:1) y Pd-Ni (1:4), se observa que estos aerogeles cuentan con una apariencia de telaraña con fibras muy finas; el tamaño de partícula es menor al de los aerogeles con mayor presencia de Níquel. Otro

cambio notable con la incorporación de Ni es la distribución, en los aerogeles con más Ni las partículas cuentan con una distribución menos homogénea y pueden verse cadenas aisladas.

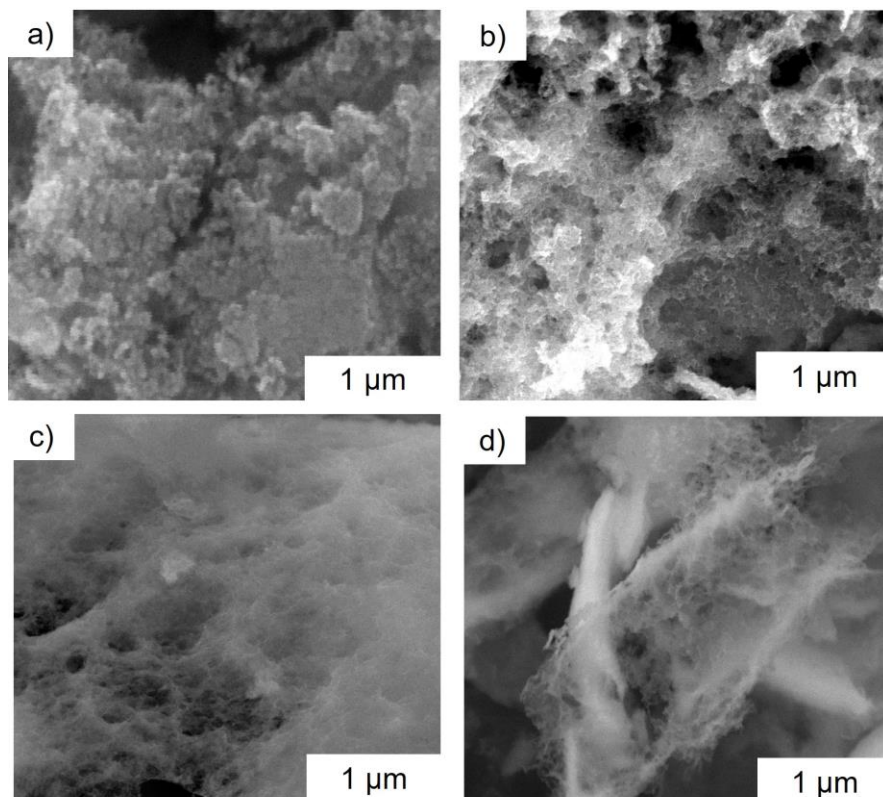


Figura 21. Micrografías MEB de los aerogeles a) Pd, b) Pd-Ni (4:1), c) Pd-Ni (1:1) y d) Pd-Ni (1:4). El análisis de morfología por MET revela una distribución interconectada de partículas en todas las muestras obtenidas; las cadenas de partículas forman poros de diferentes tamaños entre ellas. Para los cuatro casos, en las micrografías a altas resoluciones se aprecian principalmente los planos (111) y (200) (Figura 22).

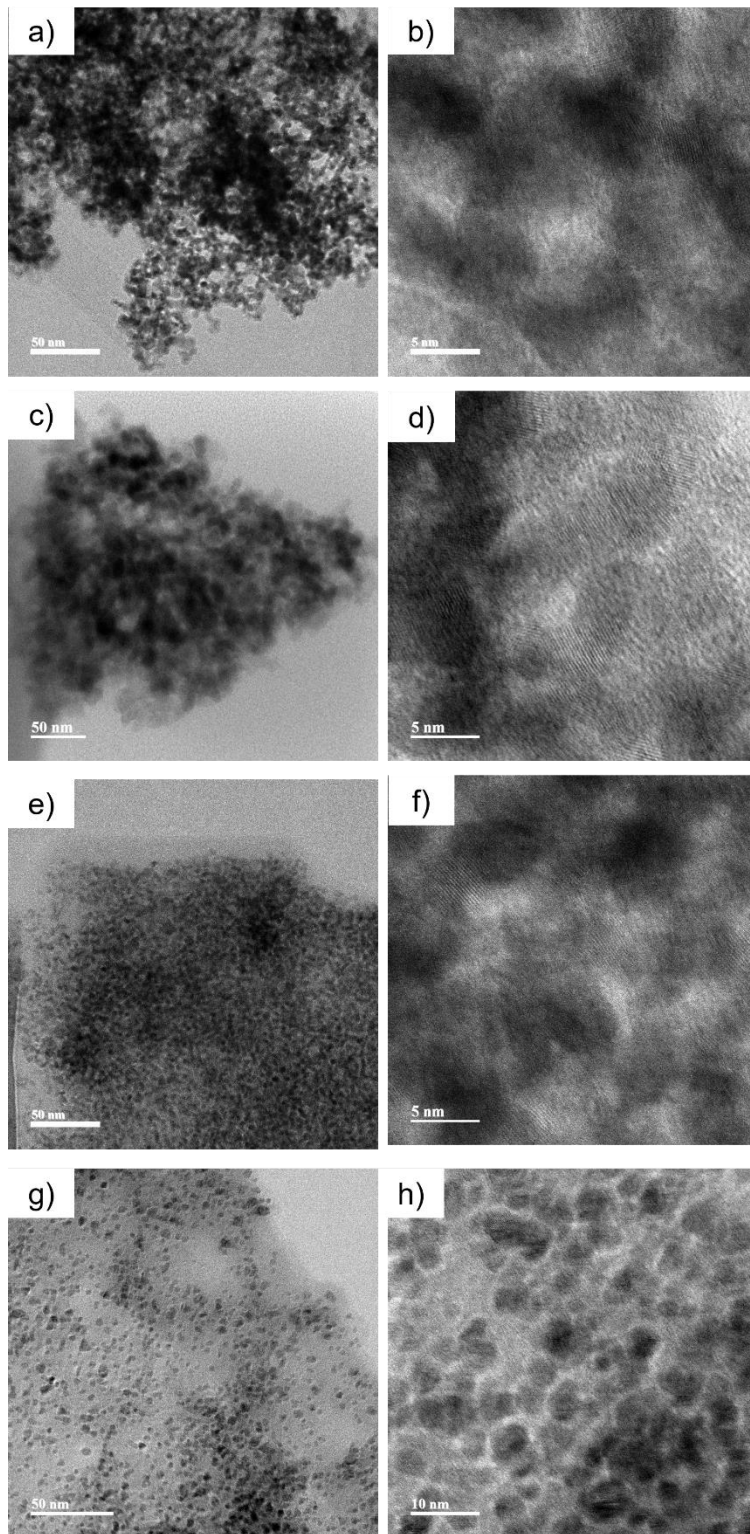


Figura 22. Micrografías MET de los aerogeles a)-b) Pd, c)-d) Pd-Ni (4:1), e)-f) Pd-Ni (1:1) y g)-h) Pd-Ni (1:4).

3.3. Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de los aerogeles se presentan en la Figura 23. Los picos de difracción se presentan en las posiciones 2θ de $\sim 40^\circ$, $\sim 47^\circ$, $\sim 68^\circ$ y $\sim 82^\circ$ corresponden a los planos (111), (200), (220) y (311), característicos del Pd con un sistema cristalino cúbico centrado en las caras (Goswami et al., 2020; Houache et al., 2019). Estos tres picos, en los tres aerogeles con níquel, presentan una ligera disminución en los valores de 2θ en que se observan, lo que se explica si se considera que los átomos de Ni desplazan varios átomos de Pd, causando una expansión de la red debido a la formación de la aleación entre ambos metales (Eshghi et al., 2019). La ausencia de señales de óxidos e hidróxidos de Níquel sugiere que los átomos están en aleación con el Pd o forman óxidos amorfos (Y. Jiang et al., 2021).

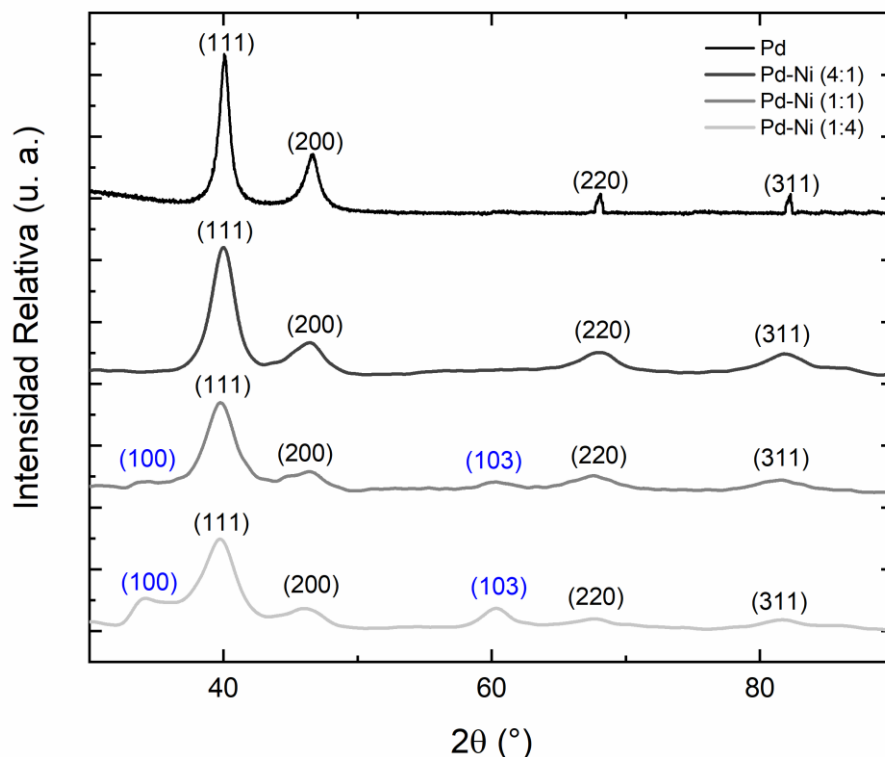


Figura 23. Patrón de difracción de rayos X. En negro se indican los planos correspondientes al sistema cristalino cúbico centrado en las caras del Pd, y en azul los planos correspondientes a óxido de Paladio.

En la muestras Pd-Ni (1:1) y Pd-Ni (1:4) puede observarse que aparecen difracciones en las posiciones 2θ de $\sim 34^\circ$ y $\sim 60^\circ$ correspondientes a los planos (100) y (103) coincidentes con los planos característicos de PdO con fase tetragonal (Kumari et al., 2019).

Las distancias interplanares medidas para los planos observados en las micrografías MET se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Distancias interplanares medidas a partir del análisis MTE para los planos (111) y (200).

Muestra	(111)	(200)
Pd	2.25 Å	1.95 Å
Pd-Ni (4:1)	2.26 Å	1.97 Å
Pd-Ni (1:1)	2.27 Å	1.98 Å

Pd-Ni (1:4)

2.27 Å

1.98 Å

Los tamaños de cristalito, presentados en la Tabla 3, se calcularon con la ecuación de Scherrer (ecuación (24)). El tamaño de los cristalitos disminuyó en el siguiente orden: Pd > Pd-Ni (4:1) > Pd-Ni (1:1) > Pd-Ni (1:4) como se resume en la. Esto indica que la adición de Ni disminuyó el tamaño de los cristalitos de Pd. Esto se debe a que el metal de transición en este caso el níquel genera una mayor dispersión de las partículas de ambos metales generan que los poros se dispersen formando microporos rápidamente, por lo que el tamaño del cristal crece a hasta cierto tamaño (tabla 3) y luego se detiene.

Tabla 3. Tamaño de cristalito para los aerogeles.

Muestra	Tamaño
Pd	9.88 nm
Pd-Ni (4:1)	4.37 nm
Pd-Ni (1:1)	3.43 nm
Pd-Ni (1:4)	2.78 nm

CAPÍTULO 4

Propiedades Electroquímicas

4.1 Caracterización Electroquímica

La actividad electrocatalítica de las muestras de los aerogeles Pd-Ni se evaluó por medio de voltamperometría cíclica con una configuración de tres electrodos en medio alcalino (1 M KOH) en ausencia y presencia de urea (0.3 M). Los perfiles electroquímicos se muestran en las figuras Figura 24 y Figura 25. Los picos de desorción y adsorción de hidrógeno se ubican en las áreas de potencial de 0.30 a 0.54 V vs RHE y 0.11 a 0.18 V vs RHE, respectivamente (Pagliaro et al., 2022; Zalineeva et al., 2014). Asimismo, en los perfiles, la formación de óxidos Pd (II) se presenta entre 1.3 y 1.4 V vs RHE, mientras que la reducción de estos óxidos está señalada por un pico de reducción entre 0.27 a 0.50 V vs RHE (Akbari et al., 2021; Mohamed et al., 2018). En la figura 24 se observa un cambio en la corriente para los diferentes aerogeles, la corriente a 0.5 V disminuye cuando la muestra tiene mayor cantidad de níquel en la estructura, esto se debe a que este pico es característico del Pd.

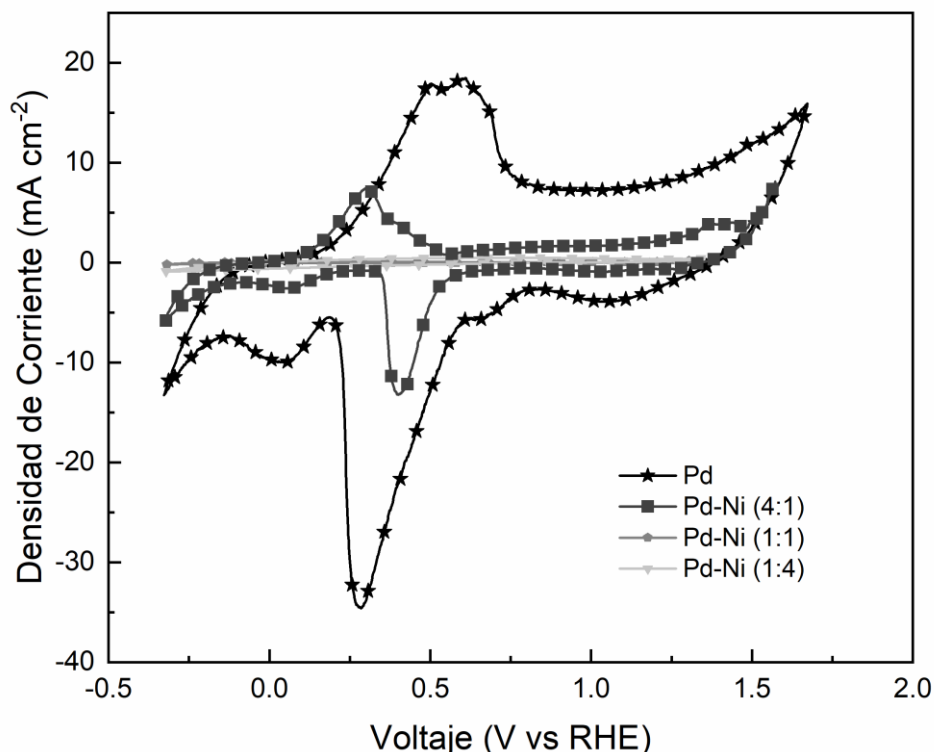
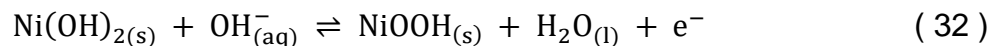
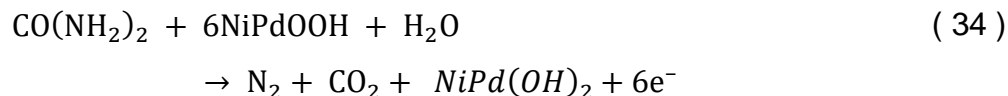
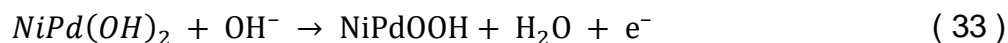


Figura 24. Perfil electroquímico obtenidos por CV a 50 mVs⁻¹ en 1 M KOH.

En los perfiles en KOH puede notarse un pequeño pico de corriente en los rangos 1.4-1.52 V vs RHE que se asocia con la característica de las especies Ni (II)/Ni(III) según la reacción (32). Cuando hay urea presente en la solución la magnitud de corriente incrementa notoriamente.



Al incorporar Ni a los aerogeles, el Pd anódico se acopla con el NiOOH anódico dando lugar al NiPdOOH como sitio activo, ocurriendo las reacciones (33)y(34)Posteriormente este se reduce a NiPd(OH)₂, y puede oxidar la urea nuevamente.



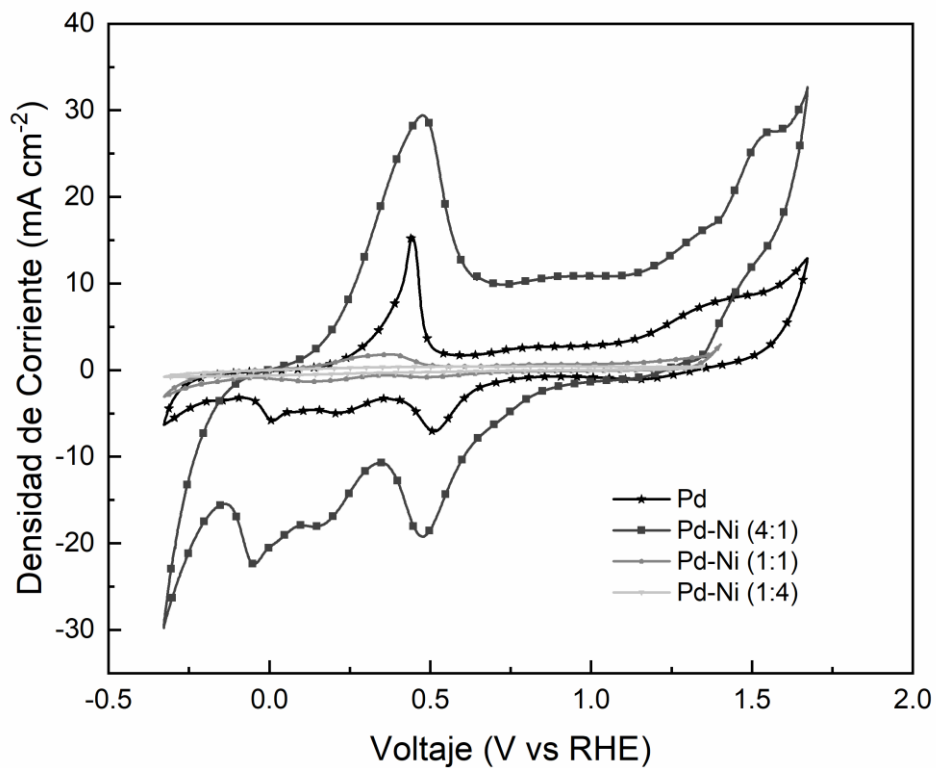


Figura 25. Perfil electroquímico obtenidos por CV a 50 mVs^{-1} en $0.3 \text{ M urea} + 1 \text{ M KOH}$.

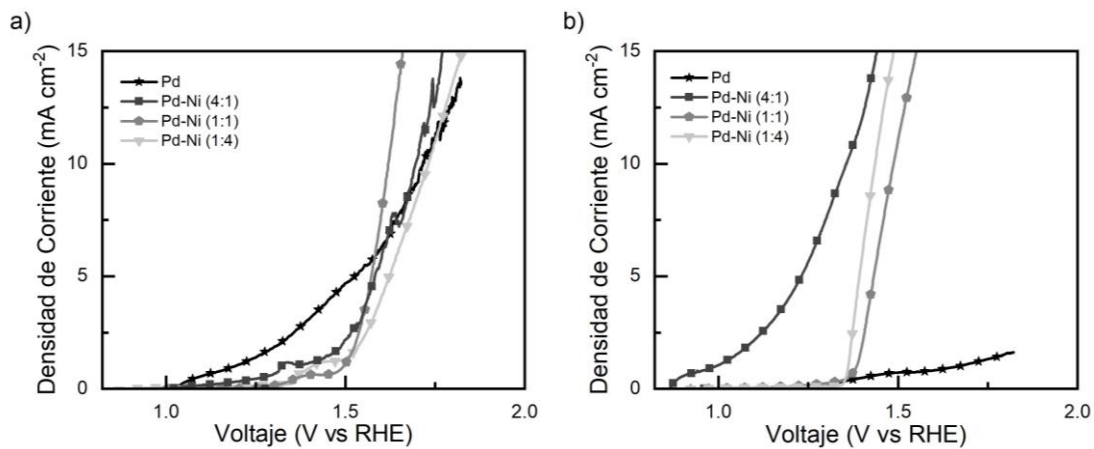


Figura 26. Curvas de polarización de los aerogel en a) 1 M KOH y b) $1 \text{ M KOH} + 0.3 \text{ M urea}$.

Las curvas de polarización, en la Figura 26, muestran que para lograr una corriente de 10 mA cm^{-2} bastan 1.72 V vs RHE , 1.69 V vs RHE , 1.61 V vs RHE y 1.73 V vs RHE para el Pd-Ni (4:1), Pd-Ni (1:1) y el Pd-Ni (1:4) respectivamente hacia la REO, esta diferencia se debe a la presencia del níquel en el aerogel, que ayuda a mejorar la transferencia de iones OH^- a la superficie del electrodo. Mientras que para la ROU se logra esta densidad de corriente a los 1.35 V vs RHE , 1.49 V vs RHE y 1.44 V vs RHE para el Pd-Ni (4:1), Pd-Ni (1:1) y el Pd-Ni (1:4) respectivamente, en este caso el aerogel de Pd no alcanza una corriente de 10 mA cm^{-2} ; el NiOOH y el NiPdOOH funcionan como el sitio activo clave para la ROU y es por ello por lo que el aerogel de Pd por sí mismo no resulta eficiente hacia la ROU ni REO.

4.2. Estabilidad de los aerogeles durante la ROU

En la Figura 27 se muestran las CA. El decaimiento de la densidad de corriente es muy rápido para los cuatro aerogeles, sin embargo, las muestras de Pd-Ni (1:1) y (1:4) tardan menos tiempo en llegar a un estado de estabilidad. El pronto decaimiento puede deberse al bloqueo de los sitios activos. Mientras que el ruido se debe a la formación de burbujas de N_2 y CO_2 en la superficie del electrodo (Singh & Schechter, 2017). Los aerogeles de Pd y Pd-Ni (1:1) presentan una corriente $\sim 21 \text{ mA cm}^{-2}$, y los aerogeles Pd-Ni (4:1) y Pd-Ni (1:1) una corriente de $\sim 29 \text{ mA cm}^{-2}$. Al ser el NiOOH el sitio activo clave para la ROU, al estar el níquel en mayor proporción hay mayor cantidad de sitios activos que pueden aumentar la corriente.

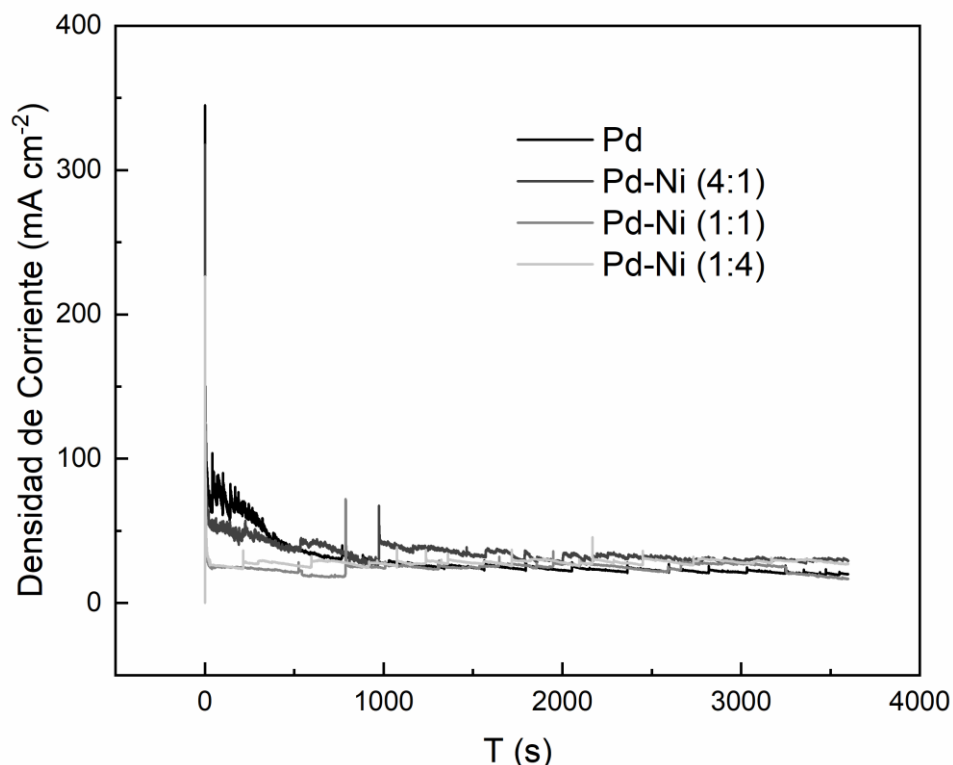


Figura 27. Cronoamperometrías a 20 mVs^{-1} durante 1 hora para los aerogeles de Pd y Pd-Ni.

4.3 Pendientes de Tafel

Para el análisis cinético en la superficie de los electrodos se calcularon las pendientes de Tafel que muestran en la Tabla 4. Las pendientes muestran que la incorporación de níquel en el aerogel favorece tanto la REO como la ROU, la reacción ocurre cinéticamente más rápido para el Pd-Ni (1:4) con una pendiente de $14.93 \text{ mV dec}^{-1}$ en comparación con las combinaciones con mayor cantidad de Pd, esto se concluye a partir de que la muestra que solo contiene Pd alcanza evolucionar 10 veces más lento que el material con mayor contenido de níquel.

Tabla 4. Parámetros cinéticos para los aerogeles Pd y Pd-Ni.

Muestra	Medio	1 M KOH		1 M KOH + 0.3 M Urea	
		b (mV dec^{-1})	η (V vs RHE)	b (mV dec^{-1})	η (V vs RHE)
Pd		162.96	1.2	83.45	1.2
Pd-Ni (4:1)		90.62	1.3	133.65	1.0
Pd-Ni (1:1)		32.78	1.5	25.14	1.4
Pd-Ni (1:4)		76.89	1.5	14.93	1.4

4.4 Comparación con otros materiales

La eficiencia de la electrolisis puede mejorarse considerablemente al reemplazar la REO con la RUO, al requerir un potencial teórico menor. Los electrocatalizadores de preferencia son aquellos basados en Ni. El Ni monometálico tienen una estabilidad intrínseca baja y una capacidad anti-envenenamiento débil, por ellos se ha optado por usar bimetálicos y trimetálicos como los mostrados en la Tabla 5.

En el electrocatalizador N10V7M3 presentado por Sinha & Roy (2023) la presencia de V y Mg estabiliza el Ni²⁺ ofreciendo una gran cantidad de posibles activos. En el caso de NiCo-BDC/Ni-S, Meng Li (2021) atribuye la mejora a la interacción electrónica entre NiCo-BDC y Ni-S, así como la participación de CoOOH como sitio activo. Mientras que B. Zhang (2019) y M. Liu(2020) reportan que la estructura 3D permite una alta exposición de sitios activos expuestos que facilitan la difusión de la urea.

Los electrocatalizadores de este trabajo presentan altas áreas superficiales debido a la estructura 3D de alta porosidad, que al presentar mesoporos como en el caso de PD y Pd-Ni(4:1) facilitan los procesos de difusión. Así mismo al estar compuesto de Pd y Ni, existe la presencia de NiOOH y NiPdOOH como sitios activos para la ROU.

Tabla 5. Comparación de los aerogeles de Pd-Ni con otros electrocatalizadores para las reacciones de evolución de oxígeno y de oxidación de urea.

Electrocatalizador	Densidad de Corriente (mA cm ⁻²)	E (V vs RHE) para REO	E (V vs RHE) para ROU	Pendiente de Tafel para REO (mV dec ⁻¹)	Pendiente de Tafel para ROU (mV dec ⁻¹)	Referencia
Pd aerogel	10	1.72	—	162.96	83.45	Este trabajo
Pd-Ni (4:1) aerogel	10	1.69	1.35	90.62	133.65	Este trabajo
Pd-Ni (1:1) aerogel	10	1.61	1.49	32.78	25.14	Este trabajo
Pd-Ni (1:4) aerogel	10	1.73	1.44	76.89	14.93	Este trabajo
N10V7M3	100	—	1.36	57	14.2	(Sinha & Roy, 2023)
NiCo-BDC/Ni-S	10	1.46	1.31	34	58.15	(Meng Li et al., 2021)
V-FeNi ₃ N/Ni ₃ N	10	—	1.382	53.7	29.6	(J. Wang et al., 2021)
Ni ⁰ -rich Ni/NiO NF@Acid-H ₂	10	343 mV (sobrepotencial)	1.33	64.9	—	(B. Zhang et al., 2019)
Ni ₃ S ₂ @NF	100	0.59 V vs SCE	0.36 V (vs SCE)	68	46	(M. Liu et al., 2020)

El aerogel Pd-Ni (4:1) con un valor de potencial de electrodo de sólo 1.35 V para la ROU es comparable y mejor que alguno de los electrocatalizadores reportados previamente (Tabla 5). El resto de aerogeles presentados en este trabajo, a pesar de la diferencia de hasta 180 mV, en el voltaje requerido para lograr la RUO, muestran mejores cinéticas al contar valores de pendientes Tafel menores.

CAPÍTULO 5

Conclusiones y Perspectivas

Conclusiones

Al incorporar níquel en diferentes proporciones en los aerogeles de Pd, sintetizados por sol-gel y secado por liofilización, se observaron cambios en las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas. Las micrografías MEB y MET muestran morfologías altamente porosas para los cuatro materiales, dicha porosidad va en aumento con la presencia de microporos, lo cual se analizó a profundidad en un análisis de adsorción/desorción de N_2 , donde se observó que la cantidad de níquel presente en los aerogeles va de la mano con un incremento significativo en el área superficial, por lo cual se puede concluir que la presencia de níquel incrementa el área superficial de las muestras disminuyendo el tamaño de poro, presentando el mismo tipo de histéresis. El análisis cristalino muestra una estructura FCC para todos los materiales, donde el plano predominante es el (111), para el aerogel Pd- Ni 4:1 existe una aleación entre los dos metales mientras que para las muestras Pd-Ni 1:1 y Pd-Ni 1:4 los cristales de Pd, Pd-Ni y PdO coexisten en la estructura de las muestras, esto al existir nuevas difracciones correspondiente al níquel en los planos (100) y (103). El análisis electroquímico favoreció catalíticamente a las muestras que contienen níquel en mayor cantidad y de manera directamente proporcional, lo anterior debido a que el níquel favorece la difusión de oxígeno y la generación de la especie NiOOH en la superficie del electrodo, el cual es el sitio activo clave para la ROU y es por ello por lo que el aerogel de Pd por sí mismo no resulta eficiente hacia la ROU ni REO. El aerogel con actividad superior para la ROU y REO fue el Pd-Ni 4:1 por la cantidad de níquel en la estructura cristalina. Es importante mencionar que los aerogeles PdNi 1:1 y PdNi 1:4 contienen cristales de óxidos de níquel en su estructura lo cual puede resultar un área de estudio posterior interesante como perspectiva de este trabajo de investigación.

Referencias

Akbari, N., Kondov, I., Vandichel, M., Aleshkevych, P., & Najafpour, M. M. (2021). Oxygen-Evolution Reaction by a Palladium Foil in the Presence of Iron.

- Inorganic Chemistry*, 60(8), 5682–5693.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03746>
- Alnaief, M., & Smirnova, I. (2011). In situ production of spherical aerogel microparticles. *Journal of Supercritical Fluids*, 55(3), 1118–1123.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.006>
- Arfaoui, J., Ghorbel, A., Petitto, C., & Delahay, G. (2021). New MoO₃-CeO₂-ZrO₂ and WO₃-CeO₂-ZrO₂ nanostructured mesoporous aerogel catalysts for the NH₃-SCR of NO from diesel engine exhaust. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 95(x), 182–189.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.12.021>
- Baig, N., Kammakakam, I., Falath, W., & Kammakakam, I. (2021). Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6), 1821–1871. <https://doi.org/10.1039/d0ma00807a>
- Bangi, U. K. H., Lee, K.-Y., Maldar, N. M. N., & Park, H.-H. (2018). Synthesis and Properties of Metal Oxide Aerogels via Ambient Pressure Drying. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(3), 1217–1227.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16240>
- Banoth, P., Kandula, C., & Kollu, P. (2022). Introduction to Electrocatalysts [Chapter]. *ACS Symposium Series*, 1432, 1–37. <https://doi.org/10.1021/bk-2022-1432.ch001>
- Barrios, E., Fox, D., Yee, Y., Sip, L., Catarata, R., Calderon, J. E., Azim, N., Afrin, S., Zhang, Z., & Zhai, L. (2019). Aerogel Composites : A Review. *Polymers*, 11(4), 1–41.
- Belmonte, N., Girgenti, V., Florian, P., Peano, C., Luetto, C., Rizzi, P., & Baricco, M. (2016). A comparison of energy storage from renewable sources through batteries and fuel cells: A case study in Turin, Italy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(46), 21427–21438.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.260>

- C. Lin, Z. Gao, F. Zhang, J. Yang, B. L. and J. J. (2018). In-situ Growth of Single-Layered α -Ni(OH)₂ Nanosheets on Carbon.pdf. *J. Mater. Chem.*, 6(28), 13867–13873. <https://doi.org/10.1039/C8TA05064C>
- Cai, B., & Eychmüller, A. (2019). Promoting Electrocatalysis upon Aerogels. *Advanced Materials*, 31(31), 1–16. <https://doi.org/10.1002/adma.201804881>
- Cai, B., Henning, S., Herranz, J., Schmidt, T. J., & Eychmüller, A. (2017). Nanostructuring noble metals as unsupported electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells. *Advanced Energy Materials*, 7(23). <https://doi.org/10.1002/aenm.201700548>
- Chaaban, M., & El-Rassy, H. (2020). Nickel–aluminum oxide aerogels: Super-adsorbents for azo dyes for water remediation. *ACS Omega*, 5(42), 27401–27412. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03828>
- Chen, A., & Ostrom, C. (2015). Palladium-Based Nanomaterials: Synthesis and Electrochemical Applications. *Chemical Reviews*, 115(21), 11999–12044. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00324>
- Chen, Z., He, Y. C., Chen, J. H., Fu, X. Z., Sun, R., Chen, Y. X., & Wong, C. P. (2018). PdCu Alloy Flower-like Nanocages with High Electrocatalytic Performance for Methanol Oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(16), 8976–8983. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01095>
- Daramola, D. A., Singh, D., & Botte, G. G. (2010). Dissociation rates of urea in the presence of NiOOH catalyst: A DFT analysis. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(43), 11513–11521. <https://doi.org/10.1021/jp105159t>
- Devi, M., Madan, C., Halder, A., & Sharma, S. (2022). Laser-derived porous carbon as a metal-free electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Carbon Trends*, 9, 100221. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2022.100221>
- Douk, A. S., Saravani, H., & Farsadrooh, M. (2019). Three-dimensional inorganic polymer of Pd aerogel as a highly active support-less anode catalyst toward formic acid oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33),

18028–18037. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.084>

Douk, A. S., Saravani, H., Yazdan Abad, M. Z., & Noroozifar, M. (2019). Controlled organization of building blocks to prepare three-dimensional architecture of Pd–Ag aerogel as a high active electrocatalyst toward formic acid oxidation. *Composites Part B: Engineering*, 172(January), 309–315.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.021>

Du, R., Fan, X., Jin, X., Hübner, R., Hu, Y., & Eychmüller, A. (2019). Emerging Noble Metal Aerogels: State of the Art and a Look Forward. *Matter*, 1(1), 39–56. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.006>

Du, R., Hu, Y., Hübner, R., Joswig, J. O., Fan, X., Schneider, K., & Eychmüller, A. (2019). Specific ion effects directed noble metal aerogels: Versatile manipulation for electrocatalysis and beyond. *Science Advances*, 5(5), 1–10.

<https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw4590>

El-Naggar, M. E., Othman, S. I., Allam, A. A., & Morsy, O. M. (2020). Synthesis, drying process and medical application of polysaccharide-based aerogels. *International Journal of Biological Macromolecules*, 145, 1115–1128.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.037>

Eshghi, A., Sadati Behbahani, E., Kheirmand, M., & Ghaedi, M. (2019). Pd, Pd–Ni and Pd–Ni–Fe nanoparticles anchored on MnO₂/Vulcan as efficient ethanol electro-oxidation anode catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(52), 28194–28205. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.236>

Fang, Z., & Chen, W. (2021). Recent advances in formic acid electro-oxidation: From the fundamental mechanism to electrocatalysts. *Nanoscale Advances*, 3(1), 94–105. <https://doi.org/10.1039/d0na00803f>

Feng, J., Su, B. L., Xia, H., Zhao, S., Gao, C., Wang, L., Ogbeide, O., Feng, J., & Hasan, T. (2021). Printed aerogels: Chemistry, processing, and applications. *Chemical Society Reviews*, 50(6), 3842–3888.

<https://doi.org/10.1039/c9cs00757a>

- Figiel, H., Zogał, O., & Yartys, V. (2022). Interfacing or doping? Role of Ce in water oxidation reaction and urea oxidation reaction of N-Ni₃S₂. *Journal of Alloys and Compounds*, 925(SPEC. ISS.), 166662.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166662>
- Gao, B., Wang, I. W., Ren, L., & Hu, J. (2019). Catalytic Methane Decomposition over Bimetallic Transition Metals Supported on Composite Aerogel [Research-article]. *Energy and Fuels*, 33(9), 9099–9106.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01723>
- Gao, D., Trentin, I., Schwiedrzik, L., González, L., & Streb, C. (2020). The reactivity and stability of polyoxometalate water oxidation electrocatalysts. *Molecules*, 25(1). <https://doi.org/10.3390/molecules25010157>
- Gao, W., & Wen, D. (2021). Recent advances of noble metal aerogels in biosensing. *View*, 2(3), 20200124. <https://doi.org/10.1002/viw.20200124>
- García-González, C. A., Camino-Rey, M. C., Alnaief, M., Zetzi, C., & Smirnova, I. (2012). Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties. *Journal of Supercritical Fluids*, 66, 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.02.026>
- Ge, J., Wei, P., Wu, G., Liu, Y., Yuan, T., Li, Z., Qu, Y., Wu, Y., Li, H., Zhuang, Z., Hong, X., & Li, Y. (2018). Ultrathin Palladium Nanomesh for Electrocatalysis. *Angewandte Chemie - International Edition*, 57(13), 3435–3438.
<https://doi.org/10.1002/anie.201800552>
- Goswami, C., Saikia, H., Tada, K., Tanaka, S., Sudarsanam, P., Bhargava, S. K., & Bharali, P. (2020). Bimetallic Palladium-Nickel Nanoparticles Anchored on Carbon as High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Formic Acid Oxidation Reactions. *ACS Applied Energy Materials*, 3(9), 9285–9295. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01622>
- Guo, Y., Liu, X., Li, Y., Ma, F., Zhang, Q., Wang, Z., Liu, Y., Zheng, Z., Cheng, H., Huang, B., Dai, Y., & Wang, P. (2022). Anion-modulation in CoMoO₄ electrocatalyst for urea-assisted energy-saving hydrogen production.

International Journal of Hydrogen Energy, 47(78), 33167–33176.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.219>

Han, S., He, C., Yun, Q., Li, M., Chen, W., Cao, W., & Lu, Q. (2021). Pd-based intermetallic nanocrystals: From precise synthesis to electrocatalytic applications in fuel cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 445, 214085.

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214085>

He, S., Chen, Y., Zhang, Z., Ni, B., He, W., & Wang, X. (2016). Competitive coordination strategy for the synthesis of hierarchical-pore metal-organic framework nanostructures. *Chemical Science*, 7(12), 7101–7105.

<https://doi.org/10.1039/C6SC02272C>

Hoa, N. Van, Dat, P. A., Van Chi, N., & Quan, L. H. (2021). A hierarchical porous aerogel nanocomposite of graphene/NiCo₂S₄ as an active electrode material for supercapacitors. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 6(4), 569–577. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.07.007>

Hossain, S. S., Alwi, M. M., Saleem, J., Al-Hashem, H. T., McKay, G., Mansour, S., & Ali, S. S. (2021). Bimetallic pd-co nanoparticles supported on nitrogen-doped reduced graphene oxide as efficient electrocatalysts for formic acid electrooxidation. *Catalysts*, 11(8). <https://doi.org/10.3390/catal11080910>

Houache, M. S. E., Hughes, K., Ahmed, A., Safari, R., Liu, H., Botton, G. A., & Baranova, E. A. (2019). Electrochemical Valorization of Glycerol on Ni-Rich Bimetallic NiPd Nanoparticles: Insight into Product Selectivity Using in Situ Polarization Modulation Infrared-Reflection Absorption Spectroscopy. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(17), 14425–14434.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01070>

Hsieh, C. Te, & Lin, J. Y. (2009). Fabrication of bimetallic Pt-M (M = Fe, Co, and Ni) nanoparticle/carbon nanotube electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 188(2), 347–352.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.031>

Huang, L., Zhang, X., Wang, Q., Han, Y., Fang, Y., & Huang, L., Zhang, X.,

- Qingqing Wang, Yujie Han, Youxing Fang, S. D. (2018). Shape-Control of Pt–Ru Nanocrystals Tuning Surface Structure for.pdf. *Journal of the American Chemical Society*, 140(3), 1142–1147.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1021/jacs.7b12353>
- Huggins, F. E., Bali, S., Huffman, G. P., & Eyring, E. M. (2010). Iron-oxide aerogel and xerogel catalyst formulations: Characterization by ^{57}Fe Mossbauer and XAFS spectroscopies. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 76(1), 74–83.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.02.049>
- Huo, J., & Wei, M. (2009). Characterization and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by hydrothermal method. *Materials Letters*, 63(13–14), 1183–1184. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.02.024>
- Hwang, C.-K., Kim, J. M., Hwang, S., Kim, J.-H., Sung, C. H., Moon, B.-M., Hae, K. H., Singh, J. P., Kim, S.-H., Jang, S. S., Lee, S. W., Ham, H. C., Han, S., & Kim, J. Y. (2020). Porous Strained Pt Nanostructured Thin-Film Electrocatalysts via Dealloying for PEM. *Advanced Materials Interfaces*, 30(52), 1901326. <https://doi.org/10.1002/admi.201901326>
- Jiang, L., Pan, Y., Zhang, J., Chen, X., Ye, X., Li, Z., Li, C., & Sun, Q. (2022). Mo propellant boosting the activity of Ni-P for efficient urea-assisted water electrolysis of hydrogen evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 622, 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.04.050>
- Jiang, Y., Li, Q., Li, X., Wang, X., Dong, S., Li, J., Hou, L., Jiao, T., Wang, Y., & Gao, F. (2021). Three-Dimensional Network Pd-Ni $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for Highly Active Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline under Mild Conditions.pdf. *ACS Omega*, 6(14), 9780–9790.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00441>
- Juárez-Marmolejo, L., Pérez-Rodríguez, S., Montes de Oca-Yemha, M. G., Palomar-Pardavé, M., Romero-Romo, M., Ezeta-Mejía, A., Morales-Gil, P., Martínez-Huerta, M. V., & Lázaro, M. J. (2019). Carbon supported PdM (M =

- Fe, Co) electrocatalysts for formic acid oxidation. Influence of the Fe and Co precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(3), 1640–1649. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.112>
- Kumar, A., Rana, A., Sharma, G., Sharma, S., Naushad, M., Mola, G. T., Dhiman, P., & Stadler, F. J. (2018). Aerogels and metal–organic frameworks for environmental remediation and energy production. *Environmental Chemistry Letters*, 16(3), 797–820. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0723-x>
- Kumari, T., Gopal, R., Goyal, A., & Joshi, J. (2019). Sol–Gel Synthesis of Pd@PdO Core–Shell Nanoparticles and Effect of Precursor Chemistry on Their Structural and Optical Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29(2), 316–325. <https://doi.org/10.1007/s10904-018-1001-x>
- Kuznetsov, V. V., Gamburg, Y. D., Zhulikov, V. V., Krutskikh, V. M., Filatova, E. A., Trigub, A. L., & Belyakova, O. A. (2020). Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and electroless NiReP alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 354, 136610. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136610>
- Laszczyńska, A., & Szczygieł, I. (2020). Electrocatalytic activity for the hydrogen evolution of the electrodeposited Co–Ni–Mo, Co–Ni and Co–Mo alloy coatings. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(1), 508–520. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.181>
- Li, H., Sun, G., Jiang, Q., Zhu, M., Sun, S., & Xin, Q. (2007). Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation. *Electrochemistry Communications*, 9(6), 1410–1415. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.032>
- Li, Meng, Ao, X., Li, J. G., Sun, H., Zheng, L., & Wang, C. (2021). NiCo-BDC nanosheets coated with amorphous Ni-S thin film for high-efficiency oxygen evolution reaction and urea oxidation reaction. *FlatChem*, 25(January), 100222. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100222>

- Li, Menggang, Xia, Z., Luo, M., He, L., Tao, L., Yang, W., Yu, Y., & Guo, S. (2021). Structural Regulation of Pd-Based Nanoalloys for Advanced Electrocatalysis. *Small Science*, 1(11), 2100061. <https://doi.org/10.1002/smsc.202100061>
- Li, P., & Wang, H. L. (2021). Recent advances in carbon-supported iron group electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, 36(4), 665–682. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(21\)60072-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(21)60072-0)
- Li, S., Shu, J., Ma, S., Yang, H., Jin, J., Zhang, X., & Jin, R. (2021). Engineering three-dimensional nitrogen-doped carbon black embedding nitrogen-doped graphene anchoring ultrafine surface-clean Pd nanoparticles as efficient ethanol oxidation electrocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 280(August 2020), 119464. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119464>
- Lijie, Z., Jang, H., Liu, H., Kim, M. G., Yang, D., Liu, S., Liu, X., & Cho, J. (2021). Sodium-Decorated Amorphous Crystalline RuO₂ with Rich Oxygen Vacancies A Robust. *Angew.Chem. Int.*, 60, 18821–18829. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.202106631>
- Lin, J., Li, G., Liu, W., Qiu, R., Wei, H., Zong, K., & Cai, X. (2021). A review of recent progress on the silica aerogel monoliths: synthesis, reinforcement, and applications. *Journal of Materials Science*, 56(18), 10812–10833. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05997-w>
- Liu, C., Adams, E., Li, Z., Yu, P., Wong, H. W., & Gu, Z. (2019). Effect of Metal Substrate on Electrocatalytic Property of Palladium Nanowire Array for High Performance Ethanol Electro-Oxidation [Research-article]. *Langmuir*, 35(43), 13821–13832. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02060>
- Liu, L., Zeng, G., Chen, J., Bi, L., Dai, L., & Wen, Z. (2018). N-doped porous carbon nanosheets as pH-universal ORR electrocatalyst in various fuel cell devices. *Nano Energy*, 49(April), 393–402. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.04.061>
- Liu, M., Jiao, Y., Zhan, S., & Wang, H. (2020). Ni₃S₂ nanowires supported on Ni

foam as efficient bifunctional electrocatalyst for urea-assisted electrolytic hydrogen production. *Catalysis Today*, 355(February 2019), 596–601. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.032>

Liu, N., Duan, Z., Zhang, Q., & Guan, J. (2021). Insights into active species of ultrafine iridium oxide nanoparticle electrocatalysts in hydrogen/oxygen evolution reactions. *Chemical Engineering Journal*, 419(February), 129567. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129567>

Long, L. Y., Weng, Y. X., & Wang, Y. Z. (2018). Cellulose aerogels: Synthesis, applications, and prospects. *Polymers*, 8(6), 1–28. <https://doi.org/10.3390/polym10060623>

Ma, N., Wang, S., Liu, X., Sun, Y., Yin, Y., Zhang, L. Y., & Guo, P. (2020). PdPb bimetallic nanowires as electrocatalysts for enhanced ethanol electrooxidation. *Science China Materials*, 63(10), 2040–2049. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1350-7>

Mahmood, J., Anjum, M. A. R., Shin, S.-H., Ahmad, I., Noh, H.-J., Kim, S.-J., Jeong, H. Y., Lee, J. S., & Baek, J.-B. (2018). Encapsulating Iridium Nanoparticles Inside a 3D Cage-Like Organic Network as an.pdf. *Advanced Materials*, 30(52), 1805606. <https://doi.org/10.1002/adma.201805606>

Maleki, H., Durães, L., García-González, C. A., del Gaudio, P., Portugal, A., & Mahmoudi, M. (2016). Synthesis and biomedical applications of aerogels: Possibilities and challenges. *Advances in Colloid and Interface Science*, 236, 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.05.011>

Martínez-lázaro, A., Ramírez-montoya, L. A., Ledesma-garcía, J., Montes-morán, M. A., Gurrola, M. P., Menéndez, J. A., Arenillas, A., & Arriaga, L. G. (2022). Facile Synthesis of Unsupported Pd Aerogel for High Performance Formic Acid Microfluidic Fuel Cell. *Materials*, 15, 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma15041422>

Meng, X., Ouyang, Y., Wu, H., Huang, H., Wang, F., Wang, S., Jiang, M., & Zhang, L. Y. (2021). Hierarchical defective palladium-silver alloy nanosheets for

ethanol electrooxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 586, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.084>

Mohamed, I. M. A., Yasin, A. S., Barakat, N. A. M., Song, S. A., Lee, H. E., & Kim, S. S. (2018). Electrocatalytic behavior of a nanocomposite of Ni/Pd supported by carbonized PVA nanofibers towards formic acid, ethanol and urea oxidation: A physicochemical and electro-analysis study. *Applied Surface Science*, 435, 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.076>

Naderi, A., Yong, X., Karamad, M., Cai, J., Zang, Y., Gates, I., Siahrostami, S., & Wang, G. (2021). Ternary cobalt–iron sulfide as a robust electrocatalyst for water oxidation: A dual effect from surface evolution and metal doping. *Applied Surface Science*, 542(November 2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148681>

O'Hayre, R., Cha, S.-W., Colella, W., & Prinz, F. B. (2016). Fuel Cell Fundamentals. In *Fuel Cell Fundamentals*. <https://doi.org/10.1002/9781119191766>

Pagliaro, M. V., Wen, C., Sa, B., Liu, B., Bellini, M., Bartoli, F., Sahoo, S., Singh, R. K., Alpay, S. P., Miller, H. A., & Dekel, D. R. (2022). Improving Alkaline Hydrogen Oxidation Activity of Palladium through Interactions with Transition-Metal Oxides. *ACS Catalysis*, 12(17), 10894–10904. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02417>

Park, H. S., Yang, J., Cho, M. K., Lee, Y., Cho, S., Yim, S. D., Kim, B. S., Jang, J. H., & Song, H. K. (2019). RuO₂ nanocluster as a 4-in-1 electrocatalyst for hydrogen and oxygen electrochemistry. *Nano Energy*, 55(April 2018), 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.017>

Pramanick, B., Kumar, T., Halder, A., & Siril, P. F. (2020). Engineering the morphology of palladium nanostructures to tune their electrocatalytic activity in formic acid oxidation reactions. *Nanoscale Advances*, 2(12), 5810–5820. <https://doi.org/10.1039/d0na00798f>

Qiu, J., Guo, X., Lei, W., Ding, R., Zhang, Y., & Yang, H. (2023). Facile Preparation of Cellulose Aerogels with Controllable Pore Structure. *Nanomaterials*, 13(3),

1–10. <https://doi.org/10.3390/nano13030613>

Ren, L., Cui, S., Cao, F., & Guo, Q. (2014). An Easy Way To Prepare Monolithic Inorganic Oxide Aerogels. *Angewandte Chemie*, 126(38), 10311–10313.

<https://doi.org/10.1002/ange.201406387>

Sanij, F. D., Balakrishnan, P., Leung, P., Shah, A., Su, H., & Xu, Q. (2021).

Advanced Pd-based nanomaterials for electro-catalytic oxygen reduction in fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(27), 14596–14627. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.185>

Schreyer, O. A. H., Quinson, J., & Escudero-Escribano, M. (2020). Toward overcoming the challenges in the comparison of different Pd nanocatalysts: Case study of the ethanol oxidation reaction. *Inorganics*, 8(11), 1–16.

<https://doi.org/10.3390/inorganics8110059>

Shatla, A. S., Hassan, K. M., Abd-El-Latif, A. A., Hathoot, A. A., Baltruschat, H., & Abdel-Azzem, M. (2019). Poly 1,5 diamionaphthalene supported Pt, Pd, Pt/Pd and Pd/Pt nanoparticles for direct formic acid oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 833, 231–241.

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.11.005>

Singh, R. K., & Schechter, A. (2017). Electroactivity of NiCr Catalysts for Urea Oxidation in Alkaline Electrolyte. *ChemCatChem*, 9(17), 3374–3379.

<https://doi.org/10.1002/cctc.201700451>

Sinha, N., & Roy, P. (2023). Nickel-Vanadium-Manganese Trimetallic Nitride as Energy Saving, Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Alkaline Water Splitting via Urea Electrocatalysis. *Inorganic Chemistry*, 62(8), 3349–3357.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03132>

Smirnova, I., & Gurikov, P. (2017). Aerogels in chemical engineering: Strategies toward tailor-made aerogels. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 8(March), 307–334. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060816-101458>

- Sui, L., An, W., Feng, Y., Wang, Z., Zhou, J., & Hur, S. H. (2020). Bimetallic Pd-Based surface alloys promote electrochemical oxidation of formic acid: Mechanism, kinetics and descriptor. *Journal of Power Sources*, 451(December 2019), 227830. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227830>
- Sun, C., Guo, X., Zhang, J., Han, G., Gao, D., & Gao, X. (2019). *Rechargeable Zn-air batteries initiated by nickel – cobalt bimetallic selenide*. 38, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.001>
- Thamer, B. M., Moydeen Abdulhameed, M., & El-Newehy, M. H. (2022). Tragacanth Gum Hydrogel-Derived Trimetallic Nanoparticles Supported on Porous Carbon Catalyst for Urea Electrooxidation. *Gels*, 8(5). <https://doi.org/10.3390/gels8050292>
- Wang, H., Chen, H., Wang, H. Q., Ou, C. R., Li, R., & Liu, H. B. (2020). Synthesis of ultrafine low loading Pd–Cu alloy catalysts supported on graphene with excellent electrocatalytic performance for formic acid oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(18), 10735–10744. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.019>
- Wang, J., Sun, Y., Qi, Y., & Wang, C. (2021). Vanadium-Doping and Interface Engineering for Synergistically Enhanced Electrochemical Overall Water Splitting and Urea Electrolysis. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13(48), 57392–57402. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c18593>
- Wei, L., Tian, N., Zhou, Z. Y., Jiang, Y. X., & Sun, S. G. (2018). Electrocatalyst preparation by electrodeposition. In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13386-4>
- Xu, M., Wang, F., Liang, X., Shehzad, M. A., Wu, L., & Xu, T. (2021). Poly (5-aminoindole)–modified TiO₂NTs nanocomposites supported palladium as an anode catalyst for enhanced electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochimica Acta*, 388, 138562. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138562>

- Yan, W., Jiang, W., Zhang, Q., Li, Y., & Wang, H. (2010). Structure and magnetic properties of nickel-zinc ferrite microspheres synthesized by solvothermal method. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 171(1–3), 144–148.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.088>
- Ye, K., Wang, W., Cao, D., & Wang, G. (2018). Recent Advances in the Electro-Oxidation of Urea for Direct Urea Fuel Cell and Urea Electrolysis. *Top Curr Chem*, 376(42), 1–39. <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0219-y>.
- Zalineeva, A., Serov, A., Padilla, M., Martinez, U., Artyushkova, K., Baranton, S., Coutanceau, C., & Atanassov, P. B. (2014). Self-Supported Pd_xBi Catalysts for the Electrooxidation of Glycerol in Alkaline Media. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 3937–3945.
<https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/ja412429f> |
- Zeng, Q., Liu, D., Liu, H., Cui, P., Hu, C., Chen, D., Xu, L., Wu, X., & Yang, J. (2021). Electronic and lattice strain dual tailoring for boosting Pd electrocatalysis in oxygen reduction reaction. *IScience*, 24(11), 103332.
<https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103332>
- Zhang, B., Wang, S., Ma, Z., & Qiu, Y. (2019). NiO-rich Ni/NiO nanocrystals for efficient water-to-hydrogen conversion via urea electro-oxidation. *Applied Surface Science*, 496, 143710.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143710> Received
- Zhang, L., Qi, Y., Sun, L., Chen, G., Wang, L., Zhang, M., Zeng, D., Chen, Y., Wang, X., Xu, K., & Ma, F. (2020). Facile route of nitrogen doping in nickel cobalt phosphide for highly efficient hydrogen evolution in both acid and alkaline electrolytes. *Applied Surface Science*, 512, 145715.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145715>
- Zhang, L. Y., Ouyang, Y., Wang, S., Wu, D., Jiang, M., Wang, F., Yuan, W., & Li, C. M. (2019). Perforated Pd Nanosheets with Crystalline/Amorphous Heterostructures as a Highly Active Robust Catalyst toward Formic Acid

- Oxidation. *Small*, 15(47), 1–6. <https://doi.org/10.1002/smll.201904245>
- Zhang, S., Fan, Q., Xia, R., & Meyer, T. J. (2020). CO₂ Reduction: From Homogeneous to Heterogeneous Electrocatalysis. *Accounts of Chemical Research*, 53(1), 255–264. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00496>
- Zhao, Z., Chen, D., & Jiao, X. (2007). Zirconia aerogels with high surface area derived from sols prepared by electrolyzing zirconium oxychloride solution: Comparison of aerogels prepared by freeze-drying and supercritical CO₂(l) extraction. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(50), 18738–18743. <https://doi.org/10.1021/jp075150b>
- Zhu, L., Wang, Y., Cui, S., Yang, F., Nie, Z., Li, Q., & Wei, Q. (2018). Preparation of silica aerogels by ambient pressure drying without causing equipment corrosion. *Molecules*, 23(8), 1–12. <https://doi.org/10.3390/molecules23081935>
- Ziegler, C., Wolf, A., Liu, W., Herrmann, A. K., Gaponik, N., & Eychmüller, A. (2017). Modern Inorganic Aerogels. *Angewandte Chemie - International Edition*, 56(43), 13200–13221. <https://doi.org/10.1002/anie.201611552>