

2022

Obtención de Aerogeles Nanoestructurados de Pd-Co para la Electrooxidación de Etanol en un Dispositivo Microfluídico.

I.Q. Merari Hanani Rodriguez Barajas



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
Facultad de Ingeniería

“Obtención de Aerogeles Nanoestructurados de Pd-Co para la Electrooxidación de Etanol en un Dispositivo Microfluídico”

TESIS

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

Presenta:

I.Q. Merari Hanani Rodriguez Barajas

Querétaro, Qro. A



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



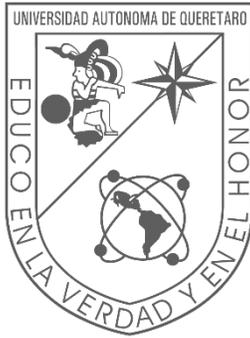
Obtención de Aerogel Nanoestructurados de Pd-Co
para la Electrooxidación de Etanol en un Dispositivo
Microfluídico

por

Merari Hanani Rodríguez Barajas

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

Clave RI: IGMAC-302380



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ciencias con línea terminal en Nanotecnología

“Obtención de Aerogeles Nanoestructurados de Pd-Co para la Electrooxidación de Etanol en un Dispositivo Microfluídico”

TESIS

Como parte de los requisitos para obtener el grado de:
Maestra en Ciencias con terminación en Nanotecnología

Presenta:

I.Q. Merari Hanani Rodriguez Barajas

Dirigido por:

Dra. Janet Ledesma García.

SINODALES

Presidente: Dra. Janet Ledesma García

Firma

Secretario: Dr. Carlos Guzmán Martínez

Firma

Vocal: Dr. José Alberto Rodríguez Morales

Firma

Suplente: Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

Firma

Suplente: Dra. Mayra Polett Gurrola.

Firma

Nombre y firma

Director de la facultad

Nombre y firma

Director de
investigación y posgrado.

Centro Universitario Querétaro, Qro.

Fecha de aprobación

Palabras clave: Aerogeles, metal transición, electrocatalizador, electrooxidación de etanol

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos a partir de la síntesis de aerogeles nanoestructurados de paladio (Pd) – cobalto (Co). Esto se logró mediante un procedimiento sol-gel en el que se omitió llevar al material a puntos super críticos y se realizó calentamiento por microondas y secado por liofilización de tal forma que el calentamiento ayudo para la formación de nanopartículas, seguido de geles húmedos hasta la fabricación de aerogeles. Para establecer sus propiedades catalíticas los aerogeles sintetizados fueron evaluados mediante diversas técnicas fisicoquímicas y electroquímicas. Los materiales resultantes están compuestos por nanopartículas metálicas de 5 a 30 nanómetros que se auto ensamblan en un sistema similar a una red que sirve como los componentes básicos de la estructura tridimensional, lo que da como resultado una apariencia de textura en forma de nube. El aerogel tiene una superficie de $53\text{-}68\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. En el estudio XPS encontramos que estábamos hablando de aleaciones de CoPd en el área de materiales porque hay dos espectros para el estado de oxidación.

El comportamiento de electrooxidación del etanol se utilizó para estudiar la función del aerogel como electrocatalizador, para ello se evaluaron los materiales en un sistema convencional de tres electrodos: carbón vítreo (GC) como electrodo de trabajo, alambre de platino como electrodo opuesto y electrodo de alusión Ag/AgCl. Como electrolito se usó KOH 0.5 M en presencia y ausencia de etanol 0.5 M como combustible. El aerogel preparado se comparó con aerogel de Pd como blanco y aerogel de Co sintetizados por la misma ruta de construcción, y también se comparó su desempeño con Pd/C comercial (20%) material comúnmente utilizado en dicha reacción.

Los resultados obtenidos a través de la caracterización fisicoquímica del material muestran que el nuevo aerogel que tiene metales nobles y metales de transición optimiza las propiedades metálicas de los aerogeles que solo tienen un metal en cada uno, pero los resultados muestran que el electrocatalizador de PdCo muestra casi tres veces el rendimiento

(232 mAcm⁻²) en la electrooxidación de etanol en una pila de combustible microfluídica que el Pd/C (72 mAcm⁻²) normalmente utilizado en la actitud.

Keywords: *Aerogels, transition metal, electrocatalyst, ethanol electrooxidation*

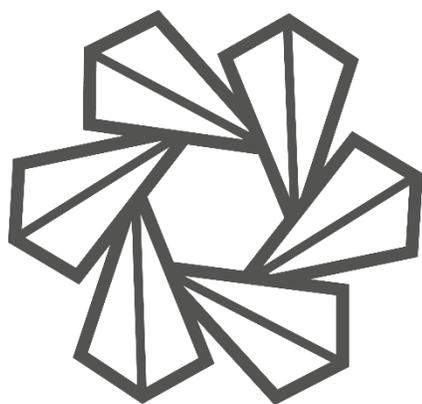
ABSTRACT

This work presents the results obtained from the synthesis of palladium (Pd) – cobalt (Co) nanostructured aerogels. This was achieved by a sol-gel procedure in which taking the material to super critical points was omitted and microwave heating and lyophilization drying were carried out in such a way that heating helped for the formation of nanoparticles, followed by wet gels until aerogel manufacturing. To establish their catalytic properties, the synthesized aerogels were evaluated using various physicochemical and electrochemical techniques. The resulting materials are comprised of 5 to 30 nanometer metallic nanoparticles that self-assemble into a network-like system that serves as the building blocks of the three-dimensional structure, resulting in a cloud-like textured appearance. The aerogel has a surface area of 53-68 m² g⁻¹. In the XPS study we found that we were talking about CoPd alloys in the area of materials because there are two spectra for the oxidation state.

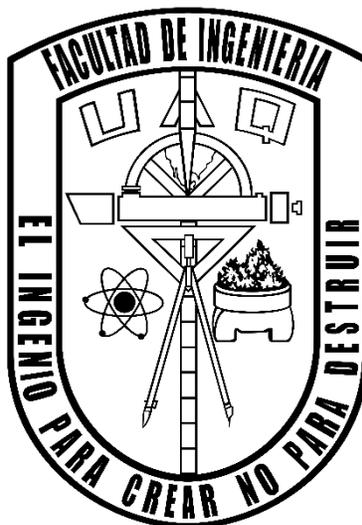
The electrooxidation behavior of ethanol was used to study the role of aerogel as an electrocatalyst, for which the materials were evaluated in a conventional three-electrode system: glassy carbon (GC) as working electrode, platinum wire as opposite electrode, and allusion Ag/AgCl. As electrolyte, 0.5 M KOH was used in the presence and absence of 0.5 M ethanol as fuel. The prepared aerogel was compared with Pd aerogel as target and Co aerogel synthesized by the same construction route, and its performance was also compared with commercial Pd/C (20%) material commonly used in said reaction.

The results obtained through the physicochemical characterization of the material show that the new aerogel that has noble metals and transition metals optimizes the metallic properties of the aerogels that only have one metal in each, but the results show that the PdCo electrocatalyst shows almost three times the yield (232 mAcm⁻²) in the electrooxidation of ethanol in a microfluidic fuel cell than the Pd/C (72 mAcm⁻²) typically used in attitude.

**OBTENCIÓN DE AEROGEL
NANOESTRUCTURADOS DE Pd-Co PARA LA
ELECTROOXIDACIÓN DE ETANOL EN UN
DISPOSITIVO MICROFLUÍDICO**



DIPFI
POSGRADO
INGENIERÍA



AGRADECIMIENTOS

A mis mentores la Dra Janet Ledesma García y el Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado por su apoyo y confianza para el desarrollo de este proyecto.

A mis sinodales, el Dr. Carlos Guzmán, Dr. José Alberto Rodríguez Morales, Dra Mayra Pollet Gurrola por sus valiosas aportaciones en la mejora de la presente tesis.

Al la Dra. Ana Arenillas de la Puente por abrirme las puertas de sus laboratorios para que pudiera realizar mi estancia de Investigación.

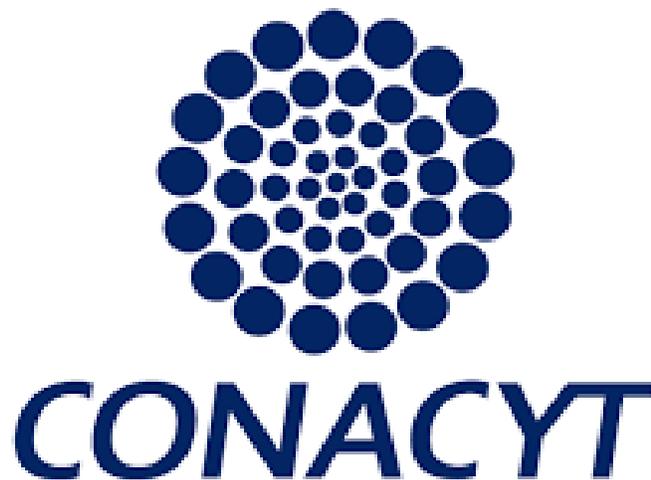
Al M.C. Alejandra Martínez Lázaro por sus aportes en el desarrollo del análisis de los materiales.

Y especialmente a mi esposo y mi hijo que siempre me hicieron fuerte animándome en todo momento con su apoyo y confianza.

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



Laboratorio
Nacional de
Micro y Nano
Fluídica



Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

“...Sabiduría con humildad es grandeza...”

Apóstol de Jesucristo Samuel Joaquín Flores.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Aerogel de nanopartículas de paladio y Ca^{2+} (Du et al., 2019).....	31
Figura 2. Variantes del proceso sol-gel. (Roberto et al., 2013)	32
Figura 3. Ejemplo de equipo de liofilización. (Figura propia).....	34
Figura 4. Representación de la reacción de oxidación y reducción. (Figura propia)..	35
Figura 5. Ejemplo de celda galvánica. (Figura propia).....	36
Figura 6. Prototipo de celda microfluídica que se utilizara para el presente trabajo. (Martínez-Lázaro et al., 2022)	39
Figura 7. Desarrollo mundial del etanol. Nota: El número sombreado en azul significa reducción en la gráfica de la derecha. Fuente: OCDE/FAO (2020), “OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas”, Estadísticas de la OCDE sobre Agricultura (base de datos), http://dx.doi.org/1	42
Figura 8. Isotherma de absorción BET para diferentes valores de c. El valor de V / Vmon aumenta indefinidamente porque el modelo permite la formación de múltiples capas en la superficie. (Peter Atkins, 2018).....	48
Figura 9. Esquematación del proceso de formación del gel durante la síntesis (figura propia).....	52
Figura 10. Muestras de Aerogeles después del tiempo de gelado.....	53
Figura 11. Liofilizador utilizado para secado de muestras.	54
Figura 12. Muestras sometidas en N2 colocadas en el bulbo y conectadas al liofilizador.....	54
Figura 13. Equipo XRD; D8-advance diffractometer Brunker equipado con fuente de rayos X de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda= 0.1541$ nm, 40kV, 40 mA) utilizado para muestras de este proyecto.....	58
Figura 14. Equipo SEM; SEM, Quanta FEG 650 microscopios de marca FEI, utilizado para muestras de este proyecto.....	60
Figura 15. Diagrama representativo del sistema de media celda utilizado en este trabajo. (Figura propia)	65
Figura 16. Voltamperometría cíclica de aerogel de Pd en electrolito 1 M H_2SO_4	66
Figura 17. imágenes SEM del aerogel Pd (1 μm y 100 nm).....	70
Figura 18. Imágenes SEM del aerogel Co (3 μm , 1 μm y 300 nm).....	70
Figura 19. Imágenes SEM del aerogel Pd-Co 4-1 (3 μm , 1 μm y 300 nm).....	71
Figura 20. Imágenes SEM del aerogel Pd-Co 1-1 (20 μm , 1 μm y 300 nm).....	71
Figura 21. Imágenes SEM del aerogel Pd-Co 1-4 (20 μm , 1 μm y 300 nm).....	72
Figura 22. Isothermas de adsorción de nitrógeno de los aerogeles de Pd, Pd-Co y Co.	73
Figura 23. Distribución de tamaño de poro de los aerogeles de Pd, Pd-Co y Co.	74
Figura 24. Distribución de tamaño de poro de los aerogeles de Pd, Pd-Co y Co.	75

Figura 25. Patrón de difracción de los aerogel de Co.	76
Figura 26. Voltamperometrías Cíclicas de los Aerogeles de PdCo a) PdCo 4:1 b) PdCo 1:1 normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs ⁻¹).	84
Figura 27. Voltamperometrías Cíclicas de los aerogeles a) PdCo 1:4 b) Pd normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs ⁻¹).	85
Figura 28. Voltamperometrías Cíclicas de a) Pd/C 1:4 b) Co aerogel normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs ⁻¹).	86
Figura 29. Comparación de voltamperometrías Cíclicas de los aerogeles PdCo 4:1, 1:1 y 1:4, Pd aerogel, Pd/C y Co aerogel normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs ⁻¹).	87
Figura 30. Voltamperometrías Cíclicas de KOH 0.5 M + etanol 0.5 M de aerogeles de PdCo a) PdCo 4:1 b) PdCo 1:1 normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs ⁻¹).	88
Figura 31. Voltamperometrías Cíclicas de KOH 0.5 M + etanol 0.5 M de aerogeles a) PdCo 1:4 b) Pd normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs ⁻¹).	89
Figura 32. Voltamperometrías Cíclicas de KOH 0.5 M + etanol 0.5 M de a) Pd/C 1:4 b) Co aerogel normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs ⁻¹).	90
Figura 33. Comparación de voltamperometrías Cíclicas de KOH 0.5 M + etanol 0.5 M de los aerogeles PdCo 4:1, 1:1 y 1:4, Pd aerogel, Pd/C y Co aerogel normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs ⁻¹).	91
Figura 34. Comparación de cronoamperometrías de KOH 0.5 M + etanol 0.5 M de los aerogeles PdCo 4:1, 1:1 y 1:4, Pd aerogel y Co aerogel normalizadas por gramo de muestra a un potencial de 0.4 V vs RHE por 5 horas.	93
Figura 35. Etapas que forman la celda de combustible microfluídica utilizada en este trabajo. (Martínez-Lázaro et al., 2022).	96
Figura 36. Curva de descarga aerogel PdCo 4:1 ajustado a masa de catalizador en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	98
Figura 37. Curva de descarga aerogel PdCo 1:1 ajustado a masa de catalizador en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	98
Figura 38. Curva de descarga aerogel PdCo 1:4 ajustado a masa de catalizador en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	99
Figura 39. Curva de descarga Pd aerogel ajustado a masa de catalizador en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	99
Figura 40. Curva de descarga Pd/C ajustado a masa de catalizador en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	100
Figura 41. Curva de descarga Co aerogel ajustado a masa de catalizador en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	100
Figura 42. Comparación de curvas de descarga de aerogeles PdCo, Pd aerogel, Pd/C y Co aerogel ajustado a masa de catalizador en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	101

Figura 43. Curva de descarga PdCo 4:1 ajustada a porcentaje de Pd según el XPS en la masa de catalizador depositada en el electrodo, velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	102
Figura 44. Curva de descarga PdCo 1:1 ajustada a porcentaje de Pd según el XPS en la masa de catalizador depositada en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	102
Figura 45. Curva de descarga PdCo 1:4 ajustada a porcentaje de Pd según el XPS en la masa de catalizador depositada en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	103
Figura 46. Curvas de descarga de aerogeles PdCo ajustadas a porcentaje de Pd según el XPS en la masa de catalizador depositada en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	104
Figura 47. Curva de descarga PdCo 4:1 ajustada al peso del catalizador en el electrodo según la cantidad de Pd por su estequiometria, velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	105
Figura 48. Curva de descarga PdCo 1:1 ajustada al peso del catalizador en el electrodo según la cantidad de Pd por su estequiometria, velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	106
Figura 49. Curva de descarga PdCo 1:4 ajustada al peso del catalizador en el electrodo según la cantidad de Pd por su estequiometria, a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	107
Figura 50. Curvas de descarga de aerogeles PdCo ajustadas a porcentaje de Pd según la cantidad de Pd por su estequiometria, a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	108
Figura 51. Curva de descarga aerogel PdCo 4:1 ajustado al área del electrodo, a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	109
Figura 52. Curva de descarga aerogel PdCo 1:1 ajustado al área del electrodo, a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	109
Figura 53. Curva de descarga aerogel PdCo 1:4 ajustado al área del electrodo, a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	110
Figura 54. Curva de descarga Pd aerogel ajustado al área del electrodo, a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	110
Figura 55. Curva de descarga Pd/C ajustado al área del electrodo, a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	111
Figura 56. Curva de descarga Co aerogel ajustado al área del electrodo, a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	111
Figura 57. Comparación de curvas de descarga de aerogeles PdCo, Pd aerogel, Pd/C y Co aerogel ajustado al área del electrodo, a una velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹	112
Figura 58. Cronoamperometrías de aerogeles PdCo, Pd, Co aerogel y Pd/C ajustadas al peso del catalizador en el electrodo a un voltaje de 0.4 V por 30 minutos.	113

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Dispositivos MFC de etanol reportados en la literatura (Wang et al., 2021).	40
Tabla 2. Concentraciones de aerogeles Pd-Co para un volumen de 50 mL.....	51
Tabla 3. Áreas superficiales de los aerogeles de Pd.....	73
Tabla 4. Tamaños de cristalito obtenidos por método Scherrer para aerogeles Pd y PdCo.....	77
Tabla 5. Porcentajes de peso y radio atómico de las muestras analizadas por XPS. ..	79

ÍNDICE DE ECUACIONES

Eq. 1	24
Eq. 2	44
Eq. 3	47
Eq. 4	49
Eq. 5	52
Eq. 6	52
Eq. 7	57
Eq. 8	65
Eq. 9	75
Eq. 10	92
Eq. 11	92
Eq. 12	92
Eq. 13	92
Eq. 14	92

CONTENIDO GENERAL

RESUMEN.....	3
ABSTRACT.....	3
ÍNDICE DE FIGURAS.....	13
ÍNDICE DE TABLAS	16
ÍNDICE DE ECUACIONES	17
CONTENIDO GENERAL.....	18
CAPÍTULO I.....	21
INTRODUCCIÓN	21
1.1 INTRODUCCIÓN	22
1.2 JUSTIFICACIÓN	25
1.3 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	26
1.4 HIPÓTESIS.....	27
1.5 OBJETIVO GENERAL.....	28
1.6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
CAPÍTULO II	29
Fundamentos teóricos.....	29
2.1 Estado del arte de los aerogeles	30
2.1.1 Aerogeles.....	30
2.1.2 Síntesis sol-gel	32
2.1.3 Gelación	33
2.1.4 Secado	33
2.2 Introducción a la electroquímica.....	34
2.2.1 Reacción óxido-reducción.....	34
2.2.2 Celdas electroquímicas.....	35
2.2.3 Electroodos.....	37
2.2.4 Electrolito.....	37
2.2.5 Celdas de combustible.....	38
2.2.6 Celdas de combustible microfluídica.....	38
2.2.7 Electrocatalizadores	41

2.3 Etanol como combustible.....	42
2.3.1 Electrooxidación de etanol.....	43
2.4 Técnicas electroquímicas	44
2.5 Técnicas fisicoquímicas	47
CAPÍTULO III.....	50
Procedimiento experimental.....	50
3.1 SÍNTESIS DE AEROGEL DE PALADIO- COBALTO (Pd-Co).....	51
3.1.1 Incorporación de reactivos	52
3.1.2 Secado por liofilización.....	53
CAPÍTULO IV	55
Caracterización fisicoquímica de los aerogel Pd-Co.	55
4.1 Introducción	56
4.2 Composición estructural.....	56
4.2.1 Difracción de Rayos-X.....	56
4.3 Morfología	58
4.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido.....	58
4.3.2 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	60
4.4 Composición química.....	61
4.4.1 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X.....	61
4.5 Porosidad.....	61
4.5.1 Análisis de porosidad mediante adsorción física de gases.....	61
CAPÍTULO V	63
Caracterización electroquímica de los aerogel.	63
5.1 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS AEROGEL Pd-Co ..	64
5.1.1 Mediciones en media celda electroquímica	64
5.1.2 Desempeño de los catalizadores en la electrooxidación de etanol.....	65
5.1.3 Técnicas electroquímicas para la evaluación de la actividad catalítica. 65	
5.1.3.1 Voltamperometría Cíclica (CV).....	66
5.1.3.2 Cronoamperometría.....	66
5.1.3.3 Voltamperometría lineal (VL).....	67
CAPÍTULO VI.....	68

Propiedades fisicoquímicas de los aerogeles Pd-Co	68
6.1 Introducción	69
6.2 Morfología, porosidad y cristalinidad de los aerogeles Pd-Co	69
6.2.1 Morfología de los aerogeles	69
6.2.1.1 Análisis SEM	69
6.2.2 Análisis de porosidad	72
6.2.2.1 Análisis BET	72
6.2.3 Cristalinidad	74
6.2.3.1 Análisis XRD	74
6.2.4 Composición química de los aerogeles Pd-Co.....	77
6.2.4.1 Análisis XPS	77
CAPÍTULO VII	81
Propiedades electroquímicas de los aerogeles Pd-Co	81
7.1 Introducción:	82
7.2 Caracterización electroquímica de los aerogeles de Pd-Co.	82
7.2.1 Perfiles electroquímicos	82
7.2.2 Actividad electroquímica para la oxidación de etanol	87
7.2.3 Pruebas de estabilidad	92
CAPÍTULO VIII	94
Desempeño de los aerogeles Pd-Co como electrocatalizadores en una celda de combustible microfluídica para la electrooxidación de etanol.....	94
8.1 Introducción	95
8.2 Celda de combustible microfluídica	95
8.2.1 Configuración de la MFC.....	96
8.3 Desempeño de los aerogeles de Pd-Co para la electrooxidación de etanol en un dispositivo microfluídico.	97
CONCLUSIONES GENERALES	113
PRODUCTOS CIENTIFICOS OBTENIDOS EN EL POSGRADO	115
REFERENCIAS	116

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describe una breve introducción al trabajo, así como la justificación, planteamiento del problema, hipótesis y objetivos.

1.1 INTRODUCCIÓN

La nanotecnología se ha utilizado continuamente en el análisis de nuevos materiales, produciendo materiales porosos de gran interés por sus diversas aplicaciones, desde catálisis, adsorción, detección y separación. Esto se debe a su gran área de superficie (el área de superficie puede alcanzar valores de hasta varios metros cuadrados por gramo, dependiendo del material), tamaño de poro, composición variable y varias características de superficie (Liu et al., 2015).

Las estrategias de síntesis para la fabricación de materiales han sido de gran interés en los últimos años, se ha buscado la creación de materiales porosos que combinen diversas propiedades específicas, ya que para determinar la morfología y algunas propiedades físicas es necesario modificar el método de síntesis (Li et al., 2014). Características físico químicas pueden proporcionar ventajas para una aplicación determinada en áreas tales como: eliminación de contaminantes, manipulación de biomoléculas, catálisis en fase gas o líquida, almacenamiento de gases y electroquímica (electrocatalizadores, electrodos para baterías, etc) (Scurria et al., 2021).

Entre los diversos materiales porosos utilizados como electrocatalizadores, se encuentran los aerogeles (Zhang et al., 2020), los cuales son un tipo de espuma cuya ruta de fabricación implica un proceso de síntesis sol-gel, ya que son de interés gracias a sus extraordinarias propiedades físicas como porosidad extremadamente alta, alta área de superficie y densidad extremadamente baja para varias aplicaciones de alto rendimiento combinada con enfoques de síntesis muy versátiles (Aegerter & Prassas, n.d.). De acuerdo a Kistler et al. (1932) y Erlebacher et al. (2001) los aerogeles fueron creados inicialmente de oro/plata que al combinarse eran una clase excepcional de materiales. En las últimas dos décadas se han logrado avances en la síntesis y diferentes aplicaciones, aerogeles nanoestructurados con composiciones desde metales simples (Au, Ag, Pd, Pt) hasta diversas aleaciones (por ejemplo, Au-Pd, Pd-Pt, Au-Pd-Pt), sin embargo, aún se encuentra en una etapa infantil la producción de nuevos aerogeles (Du et al., 2019).

La síntesis sol-gel lleva un proceso de gelación, en donde una la fluidez de una solución se pierde y toma la apariencia de un sólido elástico. Seguido de la gelación se lleva al secado, anteriormente se utilizaba una temperatura crítica muy alta de 374 °C y una presión crítica de 219 atm, sin embargo, el uso del secado por liofilización puede omitir llevar el material a un punto supercrítico (Du et al., 2019; Martínez-Lázaro et al., 2022).

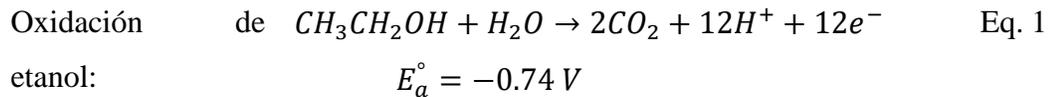
El diseño de nanomateriales porosos como los aerogeles, ha creado enormes oportunidades para mejorar la actividad catalítica de diferentes reacciones (Shi et al., 2018). Esto debido a las áreas de superficie, ya que la porosidad de entre 2-50 nm garantiza un fácil acceso de las moléculas de la superficie expuesta del material. Por estas razones, se han encontrado fascinantes aplicaciones para los aerogeles tales como celdas de combustible de electrolitos poliméricos (PEFC), reacción de reducción de oxígeno (ORR), electrooxidación de etanol, aislantes térmicos y componentes de dispositivos electroquímicos debido a su seguridad física y propiedades químicas (Du et al., 2019; Maleki & Hüsing, 2018; Shafaei Douk et al., 2018; Zhang et al., 2020).

Dentro de las energías alternativas actuales se encuentran la celda de combustible microfluídica (MFC por sus siglas en inglés), también conocida como celda de combustible de flujo laminar o celda de combustible sin membrana que fue propuesta por primera vez en 2002 (Mousavi Shaegh et al., 2011), generalmente está destinada a la electrónica portátil de pequeña potencia y uno de los combustibles que utiliza es el etanol (Ning et al., 2022; Wang et al., 2021), estos dispositivos han resultado de gran interés debido a su innovación como alternativa energética.

La electrooxidación del etanol en el ánodo de las MFC tiene un mecanismo electrocatalítico que es bastante más complejo que el del metanol y ácido fórmico. Sin embargo, se han reportado resultados donde al generar una geometría adecuada en el electrocatalizador tiene un papel dominante para el aumento de las actividades catalíticas hacia la electrooxidación de etanol.

En comparación con el metanol la ventaja más atractiva del combustible de etanol es su baja toxicidad y es mucho más seguro para aplicaciones portátiles, además es un combustible renovable que se puede producir en grandes cantidades a bajo costo a partir de biomasa residual. Su energía específica teórica es aproximadamente un 30% más alta que la del metanol y es la más alta entre todos los combustibles de hidrocarburos (Burhan et al., 2021).

Como se muestra en la ecuación 1, una sola molécula de etanol puede proporcionar 12 electrones libres para la generación de electricidad. Sin embargo, en la práctica, el combustible etanol sufre una oxidación incompleta debido a la dificultad de romper su enlace C-C, lo que conduce a varios intermediarios venenosos, como el acetaldehído y ácido acético. Esto no solo disminuye la eficiencia energética, sino que también degrada el catalizador del ánodo. Es por ello que al crear nuevos catalizadores con una geometría estructural adecuada se obtendrá una mejor eficiencia energética.



Los materiales nanoestructurados con alta área superficial como los aerogelos poseen una composición química estable y pueden lograr altos rendimientos dentro de una MFC (Shi et al., 2018; Wang et al., 2021).

Son necesarios electrocatalizadores eficientes para llevar a cabo la electrooxidación de etanol, el aerogel preparado a partir de paladio (Pd) presenta una composición porosa ideal para su aplicación como electrodo catalizador en la electrooxidación de etanol en un MFC, por lo que la composición mesoporosa es de enorme importancia debido a la gran superficie que favorece el transporte de electrones o energía eléctrica, la mezcla de paladio (Pd) con cobalto (Co) puede ser una opción interesante en el campo de la catálisis electroquímica, ya que en la síntesis de este material se hará un maravilloso catalizador debido a su baja densidad y numerosos sitios activos que permiten utilizar el material en una fracción más pequeña, justificar su precio y mejorar significativamente sus propiedades catalíticas debido a su

organización a nanoescala, especialmente para la electro-oxidación de etanol en medias celdas llen y en un MFC (Bao et al., 2021; Liu et al., 2012).

1.2 JUSTIFICACIÓN

Dentro de las energías alternativas actuales se encuentran la celda de combustible microfluídica (MFC por sus siglas en inglés), que generalmente está destinada a la electrónica portátil de pequeña potencia, las cuales utilizan alcoholes como combustible (Wang et al., 2021), estos dispositivos han resultado de gran interés debido a su innovación como alternativas energéticas.

El etanol es un biocombustible producido a partir del proceso de fermentación de plantas como el maíz o la caña. Sin embargo, para llevar a cabo la electrooxidación se necesita de eficientes electrocatalizadores ya que tiene un mecanismo electrocatalítico que es bastante más complejo que el del metanol y ácido fórmico. Sin embargo, se han reportado resultados donde al generar una geometría adecuada en el electrocatalizador tiene un papel dominante para el aumento de las actividades catalíticas hacia la electrooxidación de etanol (Shafaei Douk et al., 2018).

Los materiales nanoestructurados con alta área superficial como los aerogeles poseen una composición química estable y pueden lograr altos rendimientos dentro de una MFC (Shi et al., 2018; Wang et al., 2021).

El aerogel de paladio (Pd) presenta una composición porosa ideal para su aplicación como electrodo en la electrooxidación de etanol en un MFC, para lo cual la composición mesoporosa es de enorme importancia ya que ofrece una gran superficie favoreciendo el transporte de electrones o energía eléctrica; el uso de Pd-Co para sintetizar este material dará lugar a un gran catalizador con baja densidad y numerosos sitios activos, que permiten utilizar el material en una fracción menor, justificando su precio y su efecto catalítico aumentos significativos propiedades para su organización en la nanoescala (Bao et al., 2021; Liu et al., 2012).

1.3 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La investigación en energías limpias ha permitido la fabricación de dispositivos que funcionan con principios electroquímicos, los cuales han suscitado un gran interés a lo largo del tiempo por considerarse fuentes de energía altamente eficientes. Dichos dispositivos de generación y almacenamiento de energía funcionan por oxidación-reducción de especies y debido al desarrollo en la tecnología de materiales, el uso de sistemas electroquímicos autosuficientes es una realidad no lejos de implementarse en dispositivos eléctricos con altas demandas de potencia.

El desarrollo de aerogeles como materiales catalíticos, para aumentar la eficiencia en reacciones de oxidación de combustibles por vía electroquímica es deseable sobre todo para combustibles como el etanol. Desarrollar estos catalizadores altamente estables es uno de los retos en la actualidad para el desarrollo e implementación de dispositivos electroquímicos que compitan con dispositivos convencionales. En este sentido, se ha considerado que las nanopartículas basadas en Pd son uno de los reemplazos más importantes para los electrocatalizadores de platino hacia la electrooxidación del etanol en medio alcalino.

Se ha descubierto que los aerogeles de Pd son buenos conductores eléctricos con una actividad catalítica superior a la del Pd/C comercial comúnmente utilizado, ya que mejoran el sector electroquímico superficial en cuanto a propiedades de oxidación en comparación con los materiales utilizados como metales puros (Nguyen et al., 2021; Shafaei Douk et al., 2018; Shi et al., 2018). Este proyecto propone la síntesis química de materiales denominados aerogeles nanoestructurados de Pd-Co, que son resistentes a la corrosión, exhiben un área de superficie alta y actividad electrocatalítica en la electrooxidación de etanol en una celda microfluídica.

1.4 HIPÓTESIS

Los aerogeles nanoestructurados de Pd-Co tendrán una alta área superficial, porosidad adecuada y podrán ser utilizados como electrocatalizadores en el ánodo en la electrooxidación de etanol en celdas de combustible microfluídicas, cuya actividad catalítica será comparable con el Pd/C comercial comúnmente utilizado en dicho proceso.

1.5 OBJETIVO GENERAL

Emplear aerogeles nanoestructurados de Pd-Co como electrocatalizadores en el ánodo para la electrooxidación de etanol en un dispositivo microfluídico.

1.6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.- Fabricar mediante la técnica sol-gel aerogeles Pd-Co.

2.- Caracterizar los aerogeles de Pd-Co según su composición química, estructural, morfología y porosidad por medio de las técnicas:

- Difracción de Rayos-X (DRX)
- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)
- Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (TEM-HR)
- Espectrómetro de Fotoelectrones de Rayos-X (XPS)
- Análisis de porosidad mediante adsorción física de gases.

3.- Caracterizar los aerogeles nanoestructurados de Pd-Co electroquímicamente por medio de las técnicas:

- Voltamperometría Cíclica (VC)
- Cronoamperometría

4.- Evaluar el desempeño de los aerogeles Pd-Co como electrocatalizadores en una celda de combustible microfluídica para la electrooxidación de etanol, utilizando curvas de descarga.

CAPÍTULO II

Fundamentos teóricos

En este capítulo son descritos los fundamentos de este trabajo y las propiedades de los aerogeles, sus aplicaciones reportadas en la literatura, así como el uso de la electrooxidación para generación de energía.

2.1 Estado del arte de los aerogeles

2.1.1 Aerogeles

Los aerogeles son materiales sólidos de baja densidad, alta porosidad y gran área de superficie interna. Ellos combinan las propiedades químicas y físicas de los nanomateriales con los de la macroescala y puede integrar propiedades específicas de los diversos constituyentes en un material resultante, haciendo que los aerogeles sean atractivos en diversas aplicaciones, como catálisis, termo resistores y sensores (Liu et al., 2015).

En términos de composición y tamaño de poro, los microporos se ubican en el centro de la composición intrapartícula, mientras que los mesoporos y macroporos se desarrollan en los vacíos ubicados en el centro de las partículas (Smirnova & Gurikov, 2018). Este tipo de nanoestructura otorga a estos materiales propiedades acústicas, eléctricas, ópticas, térmicas y mecánicas únicas (Maleki & Hüsing, 2018).

En la clasificación adoptada por la IUPAC según el tamaño de los poros, se ubican en tres grupos principales:

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

El termino aerogel fue introducido por primera vez por Kistler en 1932 para designar geles en los que el líquido se reemplazó por un gas, sin colapsar la red de gel sólido; mientras geles mojados se secaron previamente por evaporación, Kistler aplico una nueva técnica de secado supercrítico, según el líquido que impregno los geles se eliminó después de ser transformado a un fluido supercrítico. En el experimento realizado por Kistler, el secado supercrítico consistió en calentar un gel en autoclave, hasta que la presión y la temperatura excedieron la temperatura crítica y la presión crítica del líquido atrapado en los poros del gel. Este procedimiento evito la formación de meniscos líquido-vapor a la salida de los poros del gel, responsables de una tensión mecánica en el líquido y una presión en las paredes de los poros, que indujo la

contracción del gel. En general, los aerogeles designan geles secos con un volumen de poro relativo o específico muy alto, aunque el valor de estas características depende de la naturaleza del sólido (Aegerter & Prassas, n.d.; Gesser' & Goswami, 1982).

Más recientemente, el uso de sales metálicas como precursores de la síntesis sol-gel ha renovado interés, cuando se hidrolizan las sales precursoras en solución dentro de un disolvente orgánico, un epóxido se añade. De esta forma se obtuvieron monolitos de aerogel con Cr, Fe, Al, Zr, Ca y otros cationes (Bao et al., 2021; Du et al., 2019), un ejemplo de estos monolitos de aerogel se muestra en la Figura 1. La fisicoquímica de la hidrólisis y condensación de estos precursores podrían ser fácilmente estudiados, lo que a su vez ha permitido desarrollar con el paso del tiempo diferentes monolitos de aerogel de sílice reproducibles (Başgöz & Güler, 2020).

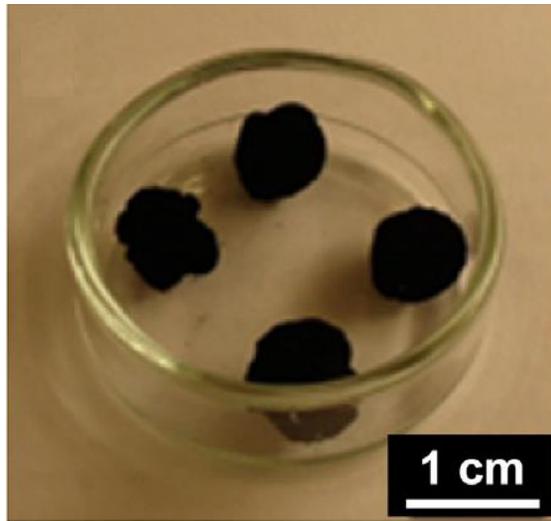


Figura 1. Aerogel de nanopartículas de paladio y Ca^{2+} (Du et al., 2019).

Las técnicas sol-gel para la preparación de aerogeles ofrecen la posibilidad de modificar libremente la proporción y el tamaño de sus microporos y mesoporos. Este componente es uno de sus mayores activos, ya que todo ello permite el diseño estructural a medida, la porosidad jerárquica y el control nanométrico de su morfología (Liu et al., 2015).

2.1.2 Síntesis sol-gel

Hay tres pasos involucrados en la preparación de aerogels que incluyen reacciones sol-gel, procesos de gelación y secado, la química detrás de la formación de una red de aerogel se basa en reacciones sol-gel. En términos generales, una reacción sol-gel es una síntesis basada en solución que se acompaña de una transformación de un precursor molecular en una solución coloidal (sol) para obtener un material sólido (gel) mediante la adición de un químico recirculante o cambiando las condiciones físicas, de la reacción, por ejemplo: pH, temperatura, etc. La Figura 2 muestra esquemáticamente las reacciones sol-gel para la síntesis de materiales en forma de polvos nanoparticulados, así como monolitos nanoestructurados autoportantes que tienen estructuras moleculares inorgánicas, orgánicas y de base biológica.

La transición sol-gel de base acuosa es básicamente el proceso más predominante y puede explicarse por la hidrólisis (formación de grupos hidroxilo) y reacciones de condensación de precursores moleculares, por ejemplo, alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, pero también orgánicas (Maleki & Hüsing, 2018).

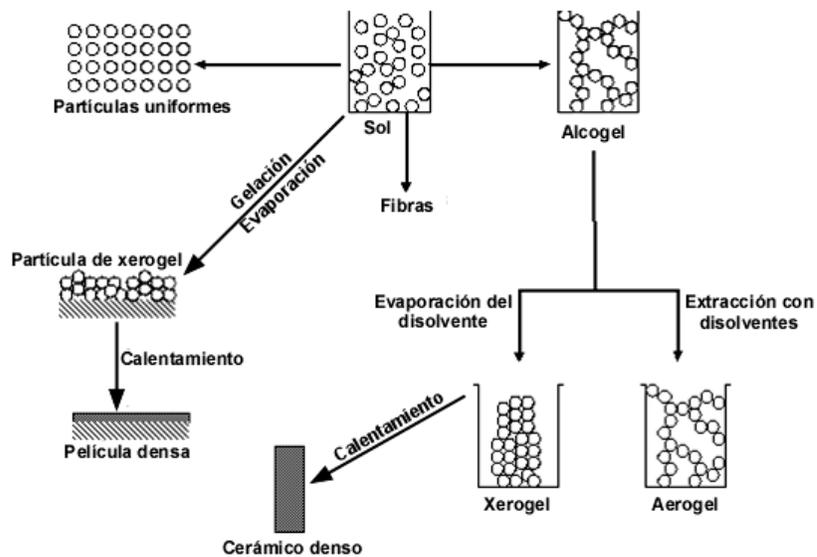


Figura 2. Variantes del proceso sol-gel. (Roberto et al., 2013)

2.1.3 Gelación

El gelado es la segunda etapa de la síntesis sol-gel, cuando una solución que pierde fluidez toma la forma de un sólido flexible. Este es un aumento de cúmulos por condensación o adición de partículas hasta que interactúan; Luego, los grupos se combinan para crear un grupo grande llamado gel. En el momento de la formación del gel, cualquier cúmulo puede estar en estado de sol, entrelazado, pero no asociado con el cúmulo extendido; gradualmente, con el tiempo, se conecta a la red y aumenta la rigidez del gel.

De acuerdo con esto, el gel se forma una vez que se ensambla la alianza o conexión final entre dos cúmulos monumentales para crear el cúmulo extendido final. Este enlace no es diferente de la mirada de otros que lo componen antes y después del punto de gelificación, excepto que es responsable de la elasticidad, forma una red continua y apretada y sufre un cambio abrupto de viscosidad; El proceso de gelado se puede acelerar aplicando calor, agitando y agregando un electrolito al medio (Número 28 & De, 2010).

Este proceso de gelificación se rige por las leyes de la termodinámica ya que el efecto de entalpia de la unión covalente/no covalente de los bloques, favorece el ensamblaje, mientras que la entropía decreciente de grados reducidos de libertad en el sistema retarda el montaje. Durante el proceso de montaje, el efecto de entalpia supera al efecto de entropía, produciendo así una energía libre de Gibbs negativa, que permite la formación de redes monolíticas que pueden ser extendidas a escala macroscópica (Du et al., 2019).

2.1.4 Secado

En trabajos anteriores se han empleado varios enfoques de secado por gelación y vacío subcríticos o supercríticos para eliminar el líquido dentro de los geles húmedos (Maleki & Hüsing, 2018). En este trabajo se ofrece el secado por liofilización, en el que el producto se pone en contacto con N₂ líquido y, tras la congelación, se introduce en una cámara de vacío para permitir la evaporación del agua por sublimación (Martínez-Lázaro et al., 2022).

Un ejemplo de un equipo de liofilización es la Figura 3, las ventajas de la liofilización son que evita el daño térmico del material porque no se utilizan altas temperaturas, se conserva el equilibrio químico del producto y se evita el deterioro por reacción química.

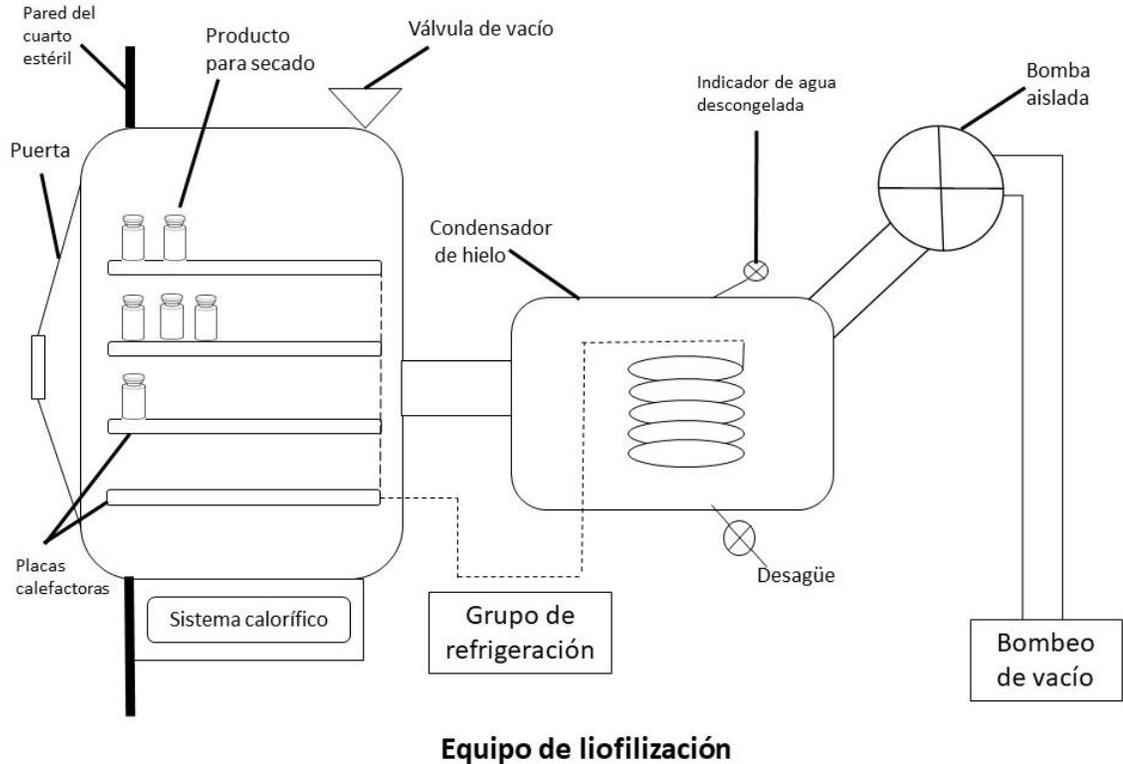


Figura 3. Ejemplo de equipo de liofilización. (Figura propia)

2.2 Introducción a la electroquímica

2.2.1 Reacción óxido-reducción

Al comienzo del régimen de oxidación eléctrica, necesitamos saber que es un régimen redox. Este es el estado de transferencia de electrones en la Figura 4 las especies que han perdido electrones se oxidan y las especies que han ganado electrones se reducen. Las especies que secuestran electrones se llaman agentes reductores y las especies que capturan electrones se llaman agentes oxidantes.

- Un agente oxidante es aquel que tiende a agarrar esos electrones, dejándolo en un estado de oxidación más bajo que el que tenía, es decir, en un estado limitado.
- El representante reductor es el factor químico que cede electrones de su composición química al medio cuyo estado de oxidación está aumentado, es decir oxidado.

En cuanto el factor químico reductor dona electrones al medio, se convierte en factor oxidado, y la interacción que mantiene con su antecesor se introduce a través del llamado par redox. De manera similar, se supone que una vez que un factor químico captura electrones del medio ambiente, se convierte en un factor limitado y, de manera similar, forma un par redox con su precursor oxidado (Peter Atkins, 2018).

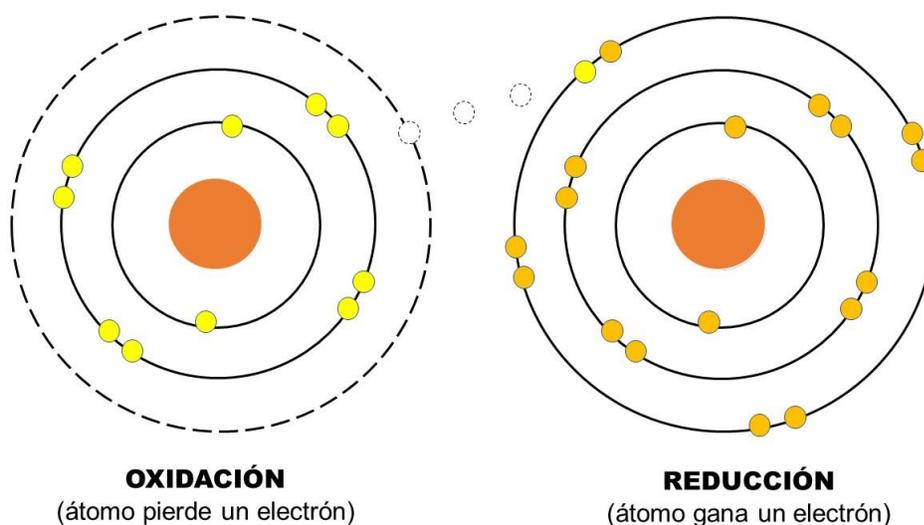


Figura 4. Representación de la reacción de oxidación y reducción. (Figura propia).

2.2.2 Celdas electroquímicas

Para crear la reacción de electrooxidación de una celda electroquímica se utiliza una celda electroquímica consta de dos electrodos metálicos, o conductores, en contacto con un electrolito, un conductor iónico (que puede ser una separación, líquido o sólido). Una celda electroquímica consta de dos electrodos conductores: el ánodo y el cátodo. El ánodo se define como el electrodo donde ocurre la oxidación y el cátodo

es el electrodo donde ocurre la reducción. El electrodo y el electrolito forman el comportamiento del electrodo (semi-celda), un ejemplo de celda electroquímica es una celda galvánica como se muestra en la Fig. . 5 donde ambos electrodos permanecen en el mismo compartimiento. Si los electrolitos son diferentes, los dos compartimentos deben unirse a través de un puente salino, que es la ruptura de un electrolito concentrado incrustado en un gel de agar que completa el circuito y permite que la batería funcione.

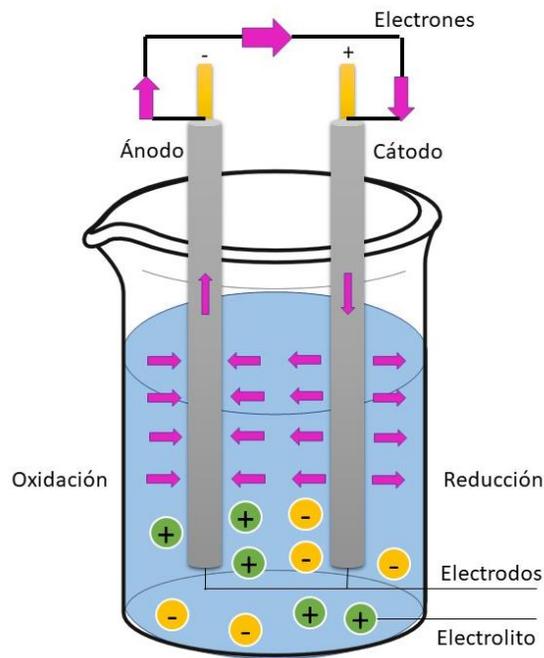


Figura 5. Ejemplo de celda galvánica. (Figura propia)

Una celda electroquímica básica convierte directamente la energía química (es decir, el cambio de energía independiente de Gibbs ΔG) de la oxicomustión de un combustible definido (hidrógeno, gas natural, hidrocarburos, queroseno, alcohol, etc.) en electricidad (Peter Atkins, 2018).

2.2.3 Electrodo

En una celda electroquímica, un electrodo puede referirse a dos conceptos, ya sea ánodo o cátodo. El ánodo es el electrodo por donde salen los electrones de la celda y donde tiene lugar el proceso de oxidación, y el cátodo es el electrodo por donde entran los electrones a la celda y donde tiene lugar la reducción. Cada electrodo puede convertirse en ánodo o cátodo dependiendo del voltaje aplicado a la celda.

El electrodo se considera una superficie catalítica o un catalizador ya que en ella ocurren reacciones de transferencia de carga, existen nanopartículas de metales nobles que su conductividad mejora el transporte de masa, lo que resulta una mayor actividad de electro catalizador (Bao et al., 2021), en el caso de este trabajo se cree que al colocar el aerogel nanoestructurado en el electrodo este mejorara su conductividad.

2.2.4 Electrolito

Las sustancias que se disocian en iones positivos (cationes) e iones negativos (aniones), después de disolverse en un solvente polar como el agua, se convierten en descomposición electrolítica. Especialmente los disolventes en una mayor proporción de daño.

En cuanto al electrolito de soporte en las MFC, generalmente se consume en un electrodo y se genera en el otro electrodo; por lo tanto, no se consume en su totalidad. Un ácido fuerte, como H_2SO_4 , o un alcalino fuerte, tal como KOH, se adopta generalmente para asegurar una conductividad iónica alta, dependiendo de la estabilidad del combustible y oxidante en tales medios. Es importante destacar que una configuración de electrolito dual alcalino se está volviendo popular debido a su voltaje y salida de potencia mejorados. El potencial catódico es más positivo en un ambiente ácido, mientras que el potencial anódico es más negativo en un electrolito alcalino lo que genera un voltaje de celda de equilibrio más alto en el de un electrolito individual (Wang et al., 2021).

Se ha adoptado varios enfoques para superar estos problemas adaptando el tamaño, la composición, la forma y estructural del catalizador. El diseño de

catalizadores con superficies extendidas, como películas nanoestructuradas, nanocables, nanotubos y nanoestructuras porosas, ha proporcionado tremendas oportunidades para mejorar el rendimiento catalítico y durabilidad.

En este contexto, una clase muy prometedora de los materiales catalizadores son soportados en aerogeles metálicos que consisten en nanoredes de red troncal de metal extendido. Combinan sus propiedades únicas de los metales (como buena electricidad y conductividad térmica, actividad catalítica y ductilidad /maleabilidad) con las propiedades únicas de los aerogeles comunes (alta superficie, densidad ultra baja y alta porosidad) (Liu et al., 2015).

2.2.5 Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que produce electricidad a partir de dos regímenes redox separados en sus dos electrodos: el régimen de oxidación del combustible en el ánodo y el régimen redox en el cátodo. Además, se requiere un electrolito entre los electrodos para proporcionar extracción eléctrica y conducción iónica. Las celdas de combustible se pueden clasificar en celdas de combustible de membrana de intercambio de protones, celdas de combustible de ácido fosfórico, celdas de combustible de carbonato fundido, etc., según las propiedades del electrolito (Peter Atkins, 2018).

2.2.6 Celdas de combustible microfluídica

En los últimos años se ha propuesto un nuevo tipo de tecnológica de micro celdas de combustible a temperatura ambiente, la celda de combustible microfluídica (MFC por sus siglas en inglés), que generalmente está destinada a la electrónica portátil de pequeña potencia. MFC también conocida como celda de combustible de flujo laminar o celda de combustible sin membrana fue propuesta por primera vez en 2002 (Mousavi Shaegh et al., 2011). Como se muestra en la Figura 6, un MFC generalmente utilizan dos flujos laminares, uno disuelto con el combustible (el anolito) y otro disuelto con el oxidante (el catolito), para entregar reactivos a los respectivos electrodos dentro de un microcanal. Además, un electrolito de soporte de ácido o alcalino es un requisito en ambos flujos para mejorar su conductividad iónica.

El bajo número de Reynolds en las celdas microfluídicas hace que el anolito y el catolito coexistan sin mezclarse, formando una interfaz estable en el medio del canal. Beneficiándose de la eliminación de electrolitos de membrana costosos, los MFC tienen muchas ventajas, como bajo costo, manejo simple del agua y calor y gran flexibilidad en la selección de reactivos. El funcionamiento de MFC requiere un delicado bombeo de fluido, que inevitablemente disminuye la densidad de energía del sistema y aumenta la pérdida de energía parasitaria. Además, el flujo continuo de electrolito sin reutilización da como resultado una baja utilización de combustible, que es especialmente el caso en caudales altos (Wang et al., 2021).

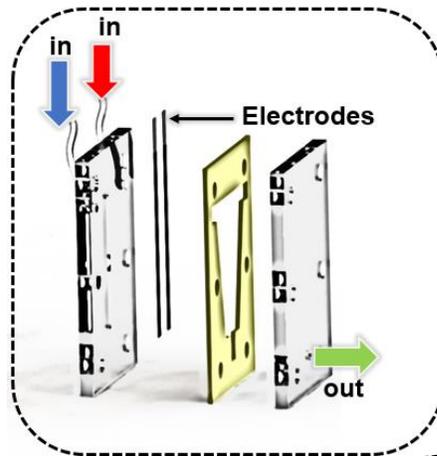


Figura 6. Prototipo de celda microfluídica que se utilizara para el presente trabajo. (Martínez-Lázaro et al., 2022)

La tabla 1 que está a continuación resume los MFC de etanol reportados hasta la fecha en la literatura (Wang et al., 2021). Para el catalizador del ánodo con frecuencia se utiliza Pd en lugar de Pt; ya que el Pd es más activo y robusto en medios alcalinos. Los electrocatalizadores basados en Pd no solo son de bajo costo, sino que muestran una mayor actividad de reacción de oxidación del etanol (Wang et al., 2021; Zhang et al., 2020).

Tabla 1. Dispositivos MFC de etanol reportados en la literatura (Wang et al., 2021).

Referencias	Tipo de celda	Ánodo	Cátodo	Combustible y oxidante	Electrolito	Velocidad de flujo ($\mu\text{l}/\text{min}$)	PPD (mWcm^{-2})*	MCD (mAcm^{-2})*
(Brushett et al., 2009)	Co-flujo;	Pt-Ru (10 mgcm^{-2})	Pt (2 mgcm^{-2})	1 M etanol; entrada de aire	1 M KOH	300	12.1	88*
(Armenta-González et al., 2016)	Co-flujo;	Pd-Ag-MWC NT(2mg)	Pt/C(30 wt%)(2 mg)	3 M etanol; entrada de aire	1 M KOH	200	14.5	34
(López-Rico, Galindo-de-la-Rosa, et al., 2016)	Contraflujo; a través del flujo; Electro-lito-dual			1.5 M etanol; entrada de aire	0.5 M H_2SO_4 Y 0.3 M KOH		99.66	400
(López-Rico, Galindo-De-La-Rosa, et al., 2016)	Contraflujo; a través del flujo; Electro-lito-dual	Pd-NiO/C (1mg)	Pt/C (1 mg)	1.5 M etanol; entrada de aire	0.5 M H_2SO_4 Y 0.3 M KOH	2.5	108	242

(Estrada-Solís et al., 2019)	Contra-flujo; a través del flujo; reactivo mixto	Pt-Ru(1:1)(4 mg cm ⁻²)	Ag-Pt/grafeno (0.04 mg cm ⁻²)	2 M etanol; entrada de aire	0.5 M KOH	2.8	10	54
------------------------------	--	------------------------------------	---	-----------------------------	-----------	-----	----	----

*PPD pico de densidad de potencial, MCD densidad máxima de corriente.

Por el tipo de pruebas que se realizó en este trabajo, la importancia del electrocatalizador en el ánodo es de interés y comparando con la Tabla 1, las cantidades de electrocatalizador utilizado aún son muy elevadas, considerando que el costo de la producción de cada catalizador y el MCD obtenido.

2.2.7 Electrocatalizadores

Un electrocatalizador, como su nombre indica, es un catalizador electroquímico. Los catalizadores modifican y aumentan la velocidad de las reacciones químicas sin consumirse durante todo el proceso. Una clase de materiales con áreas grandes y poros abiertos gigantes, como los aerogeles, son muy prometedores en muchas aplicaciones, como la catálisis en fase gaseosa heterogénea, la electrocatálisis y los sensores. Para estas aplicaciones, existe una serie de características que son especialmente favorables:

1. Las estructuras jerárquicas porosas que dan los materiales con una superficie específica muy alta, permiten un transporte eficiente de masa a través de los poros, y tienen menos resistencia a la difusión y un acceso más fácil a los sitios activos (como defectos, facetas y especies estabilizadoras), todas las cuales mejoran la actividad catalítica.
2. Las redes de aerogeles se componen principalmente de nanoestructuras interconectadas que tienen varios nanómetros de tamaño, que se encuentra en el rango óptimo para la electrocatálisis de procesos como el ORR (alta actividad de masa) (Shi et al., 2018).

La relación molar del constituyente, los elementos de los aerogeles multi metálicos se pueden controlar precisamente, lo que permite el diseño del equilibrio óptimo entre composición, reactividad, durabilidad y costo y completamente explota los efectos sinérgicos para mejorar la actividad del catalizador (Abdelwahab et al., 2020; Liu et al., 2015; Shi et al., 2018).

2.3 Etanol como combustible

La Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos OCDE (abreviatura en inglés) ha realizado un análisis de los biocombustibles, en el que explica la situación del mercado y destaca las previsiones a medio plazo de los mercados internacionales para el periodo 2020-2029.

En 2019, la producción mundial de biocombustibles experimentó un crecimiento en áreas de producción primaria como Brasil, Argentina, Indonesia, EE. UU., Alianza Europea, Tailandia y China; donde el costo del etanol y el biodiesel ha bajado. La razón principal citada por la OCDE de que el costo nominal del etanol es más alto que el del biodiesel es que los costos del etanol se encuentran actualmente en mínimos históricos y la recuperación esperada en los próximos años será desde esta base muy baja.

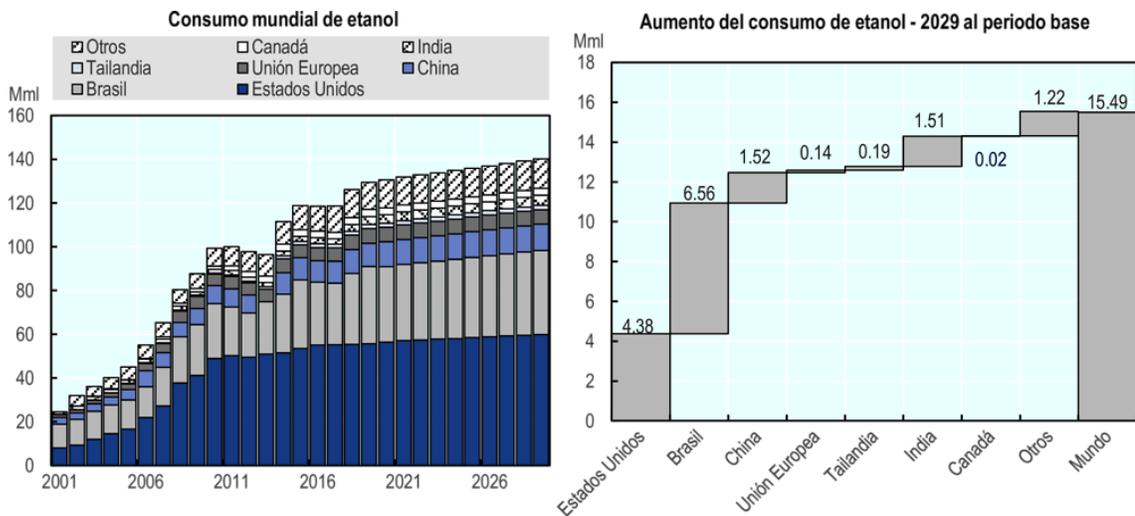


Figura 7. Desarrollo mundial del etanol. Nota: El número sombreado en azul significa reducción en la gráfica de la derecha. Fuente: OCDE/FAO (2020), “OCDE-FAO

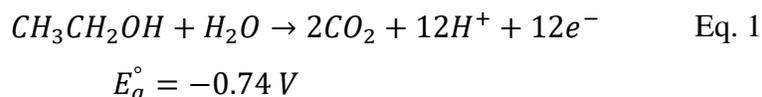
Perspectivas Agrícolas”, Estadísticas de la OCDE sobre Agricultura (base de datos), <http://dx.doi.org/1>.

La producción de etanol y biodiesel proviene de la biomasa. Como se muestra en la Figura 7, alrededor del 64 % del etanol está hecho de maíz, 26 % de sacarosa de caña de azúcar, 3 % de melaza de caña de azúcar, 3 % de trigo y el resto de otros cereales, yuca o azúcar de remolacha. Y se espera que el negocio global del etanol permanezca con una baja participación de la producción global, reduciendo el rango base del 9% al 7% en 2029. Sin embargo, los futuros impulsores de la demanda de biocombustibles están relacionados con el desarrollo de las flotas de transporte nacionales, y según la tasa de adopción de tecnología y las políticas que fortalecen su promoción.

Para impulsar la demanda futura de biocombustibles y disminuir el uso de combustibles fósiles es necesario el uso de energías alternativas que sean amigables con el medio ambiente, así como el uso de combustibles para la generación de energía por medio de electroquímica, donde se genera energía eléctrica con reacciones químicas. Para llegar a estudiar estos procesos se utilizan diferentes tipos de combustibles uno de los biocombustibles más utilizados es el etanol, donde al oxidar el etanol se obtiene por medio de una reacción química la producción de energía eléctrica.

2.3.1 Electrooxidación de etanol

La reacción de oxidación del etanol ocurre en el cátodo y los posibles productos son dióxido de carbono, protones y electrones (Burhan et al., 2021).



Los materiales basados en Pd son muy activos para la oxidación de una amplia gama de alcoholes, donde la mayoría de los metales no nobles son estables, mostrando una mayor densidad de corriente para la electrooxidación de etanol que varios materiales basados en Pt. (Abdelwahab et al., 2020; Shi et al., 2018).

El mecanismo de electrooxidación de etanol, y con base en los resultados de algunos autores, afirman que son los conjuntos de Pd en lugar de los átomos de Pd aislados los que sirven como sitios altamente activos hacia la electrooxidación del etanol y logran una mejor actividad de masa (Bao et al., 2021; Shi et al., 2018)

Por ello, el análisis de la aplicación de aerogeles híbridos Pd-M, donde M es un metal de transición, disminuiría el costo del catalizador y el metal de transición garantizaría que la actividad catalítica no se vea afectada, la mezcla del paladio con cobalto podría ser una alternativa interesante en el área de catálisis electroquímica especialmente para la electrooxidación de etanol.

2.4 Técnicas electroquímicas

En la caracterización utilizada en los aerogeles se utilizaron diversas técnicas electroquímicas. Para clasificar las técnicas electroquímicas necesitamos saber de qué cambios depende el comportamiento electroquímico, que es el resultado de la relación entre la energía (intensidad o potencial) y la materia (especies electroactivas). Las variables son las cuatro E (potencial), I (intensidad), C (concentración) y t (tiempo), vinculadas a una ecuación implícita.

$$f(E, I, C, t) = 0 \quad \text{Eq. 2}$$

Los procesos electroquímicos se pueden clasificar según:

- a) La naturaleza del tamaño.
- b) El porcentaje de conversión electrolítica de la sustancia a determinar.
- c) El sistema de difusión del proceso.
- d) El sistema de señalización eléctrica utilizado.

Según esto se distinguen cuatro tipos diferentes de técnicas electroquímicas, de las cuales hablaremos de dos:

- II. Técnicas de equilibrio electroquímico: donde la corriente no fluye ($I=0$), ejemplifica la técnica potenciométrica

III. Técnicas de Transición Electroquímica. Se identifican como dinámicos, implican la aplicación de un cambio eléctrico en el electrodo de trabajo para inducir la retención de la transferencia de carga en la interfaz electrodo-solución, es decir, alejan el sistema electroquímico de una situación de equilibrio inicial y estudian su respuesta a este estímulo. en esto estan los siguientes:

- a. Técnicas electroquímicas de potencial controlado. El cambio eléctrico aplicado al electrodo está respaldado por un potencial o una serie de potenciales constantes o variables en el tiempo, como B. voltametría de barrido lineal (LSV, por sus siglas en ingles) y voltametría cíclica (CV, por sus siglas en ingles).
- b. Técnica electroquímica controlada por corriente. El cambio en la electricidad aplicada a los electrodos se basa en una corriente constante o sucesión de corrientes o cambios con la edad. La respuesta es el cambio de potencial del electrodo de trabajo vs. E. figura versus tiempo o cronopotenciograma (Isaac et al., 2017).

Las técnicas electroquímicas permiten tener el control sobre estas perturbaciones y respuestas; son distinguidas por tener una gran exactitud, sensibilidad, selectividad y velocidad de medición. Las siguientes técnicas electroquímicas son las principales:

1. Conductimetría, en la cual se mide la conductividad electrocatalítica de una disolución.
2. Coulombimetría, que mide la cantidad de carga consumida por la conversión (oxidación o reducción) de la sustancia que está siendo examinada.

3. Voltamperometría, esta determina las características de polarización de estado estacionario o transitorio de los electrodos en las reacciones que afectan a la sustancia.
4. Potenciometría, mide el potencial de equilibrio de circuito abierto de un electrodo indicador, para el cual la sustancia que se está examinando es potencial determinando.
5. Cronoamperometría (CP). En esta técnica, el potencial del electrodo es abruptamente cambiado desde un E_i hasta un E_f , y la variación de corriente resultante se registra en función del tiempo. Por lo general, la interpretación de los resultados está basada en un electrodo plano en una solución estancada y en una reacción de reducción-oxidación es extremadamente rápida en comparación con la transferencia de masa. La CP ha sido ampliamente utilizada para caracterizar el comportamiento cinético de materiales de inserción
7. La voltametría lineal (VL), la voltametría lineal de barrido (VL) es un procedimiento voltamperométrico que mide la corriente en el electrodo de trabajo, en el que el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de alusión cambia linealmente a lo largo de la era. La oxidación o reducción de partículas se registra como un pico o un valle en la señal de hoy en el potencial al que las sustancias comienzan a oxidarse o reducirse.
8. Voltametría cíclica (VC), esta técnica se basa en el uso de un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en dirección directa como inversa, es decir, se lleva a cabo el llamado barrido de potencial triangular. Este programa potencial comienza con un costo inicial, E_i , hasta un costo de cierre designado, E_f . Considerando que el barrido se inicia en la dirección anódica, se observa que cuando se alcanza el costo potencial adecuado para iniciar la etapa de oxidación, la corriente aumenta marcadamente hasta alcanzar un costo mayor. Dado que la especie reactiva en la superficie del electrodo se consume por completo, la corriente de oxidación disminuye al aumentar el potencial (Peter Atkins, 2018).

2.5 Técnicas fisicoquímicas

La determinación de características químicas y estructurales de los materiales sintetizados ayudan a conocer la morfología y propiedades del material algunas de ellas son:

Caracterización de la cristalinidad: por difracción de rayos X (XRD). Técnica empírica de análisis y estudio de materiales, basada en el fenómeno de difracción del rayo X por estado cristalino rígido, para detectar los picos particulares del material. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por la materia (se conserva la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que permanecen en el escenario y se dispersan en determinadas direcciones del haz. El fenómeno de la difracción puede describirse mediante la ley de Bragg, que predice la dirección en la que se produce la interferencia constructiva entre los rayos X dispersados coherentemente por un cristal (Marčeta Kaninski et al., 2007):

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta \quad \text{Eq. 3}$$

Relevamiento del área: Por adsorción de nitrógeno utilizando el método BET. Determinación del área sólida basada en la adsorción de N₂ a baja temperatura sobre la muestra. El procedimiento BET desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller hace posible establecer el área sólida basada en la adsorción del gas inerte N₂ a bajas temperaturas donde la adsorción del gas nitrógeno cambia dinámicamente a la temperatura del nitrógeno líquido. Modos de flujo que pueden establecer el área real de la muestra y la distribución del tamaño de la porosidad (Li et al., 2014). Para el análisis de estos resultados es creado un isoterma (Fig. 8) de absorción que puede ser de cuatro tipos (I, II, III, VI).

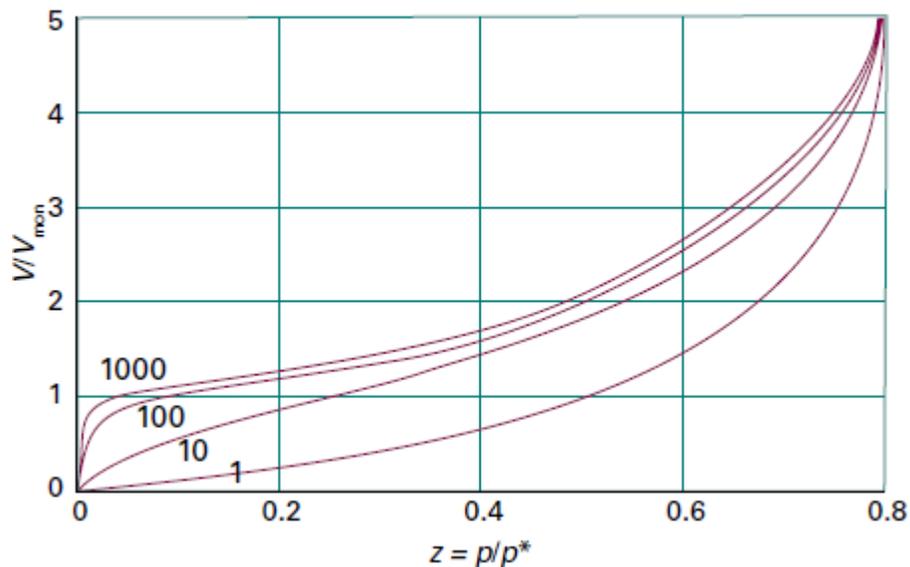


Figura 8. Isotherma de absorción BET para diferentes valores de c . El valor de V / V_{mon} aumenta indefinidamente porque el modelo permite la formación de múltiples capas en la superficie. (Peter Atkins, 2018)

Caracterización morfológica: mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). Escaneo de las muestras para obtener imágenes de su morfología a partir de la emisión de electrones sobre la muestra en estudio. Para esta prueba se utiliza un microscopio electrónico de barrido, que consiste básicamente en un emisor de electrones, una columna y varias lentes electromagnéticas. La función del emisor es crear un haz de electrones (electrones incidentes) con una aceleración entre 200V y 30 keV que viajan a través de la columna (Vacío de 10^{-4} Pa) (Yan et al., 2010).

En la columna, el haz de electrones pasa a través de varias lentes electromagnéticas y un sistema de desviación que permite manipular el haz de electrones para lograr un escaneo superficial de la muestra. Cuando los electrones incidentes interactúan con el área de la muestra, se generan diversas señales: electrones secundarios, electrones retro dispersados, destellos de rayos X, entre otros. Estas señales son captadas por diferentes tipos de detectores y ayudan a obtener información morfológica y de estructura química superficial de la muestra. Es una técnica de

caracterización superficial no destructiva que proporciona información sobre la estructura morfológica y química de los materiales (Huo & Wei, 2009).

Análisis químico elemental. Por espectrometría de fotoelectrones de rayos X (XPS). Técnica analítica de área para estudiar la estructura, tanto cualitativa como cuantitativa, que permite establecer el estado químico de los recursos en el área de un material a partir de la energía de los recursos químicos en el área

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X se basa básicamente en la excitación del nivel más interno de un átomo por un haz de rayos X, provocando la emisión de fotoelectrones que aportan datos sobre la energía de cada orden, y por tanto las propiedades de cada átomo emitido. La energía del haz es $h\nu$, por lo que si el fotoelectrón sale con energía cinética E_K , la diferencia entre ambos da la energía atómica de enlace (EL), que es característica de cada componente entre otras cosas. Todo se reduce a medir la velocidad de los electrones emitidos por un espectrómetro (Houache et al., 2018).

$$EL = h\nu - E_K \quad \text{Eq. 4}$$

Por este motivo, es necesario trabajar en condiciones de Ultra Alto Vacío UHV (ultra high vacuum). Esto se logra mediante el uso de bombas turbomoleculares y de iones que se apoyan en el vacío que antes lograban las bombas de aceite rotativas.

CAPÍTULO III

Procedimiento experimental

En este capítulo se describen los métodos experimentales para la síntesis de aerogeles de Pd-Co, los tratamientos para su obtención y los procedimientos de síntesis empleados. Se describen en detalle las técnicas de caracterización fisicoquímica y electroquímica aplicadas y los resultados importantes.

3.1 SÍNTESIS DE AEROGEL DE PALADIO- COBALTO (Pd-Co)

La presente metodología se realizó en las instalaciones del Instituto nacional de ciencia y tecnología del carbono (INCAR) adscrito al Consejo superior de investigaciones científicas (CSIC) con apoyo del grupo de investigación “Microondas y carbones para aplicaciones tecnológicas” (MCAT) en Oviedo, Principado de Asturias, España.

El procedimiento experimental de la síntesis de aerogel de Pd-Co fue basado en la ruta experimental descrita por (Martínez-Lázaro et al., 2022). Se preparó una solución reductora acuosa agregando 80 mg de ácido glioxílico monohidratado (98% Sigma-Aldrich), 480 mg de carbonato de sodio anhidro ($\geq 99.5\%$, JT. Baker R[®]) en 80 mL de agua desionizada, a una concentración de 6:1. Posteriormente se preparó una solución acuosa de PdCl₂ y CoCl₂ * 6H₂O (98%, Sigma-Aldrich[®]) 2mg/ml utilizando las concentraciones mostradas en Tabla 2 en agua desionizada. Agregando 20 mL a la solución reductora a una temperatura de 67.5°C durante 7 horas.

Tabla 2. Concentraciones de aerogel Pd-Co para un volumen de 50 mL.

Concentración	PdCl₂ (mg)	CoCl₂ * 6H₂O (mg)
4:1	80	20
1:1	50	50
1:4	20	80

La reacción de reducción fue llevada a cabo mediante radiación en un equipo de microondas (MW) en la Fig. 9 se puede observar el desarrollo de la síntesis:

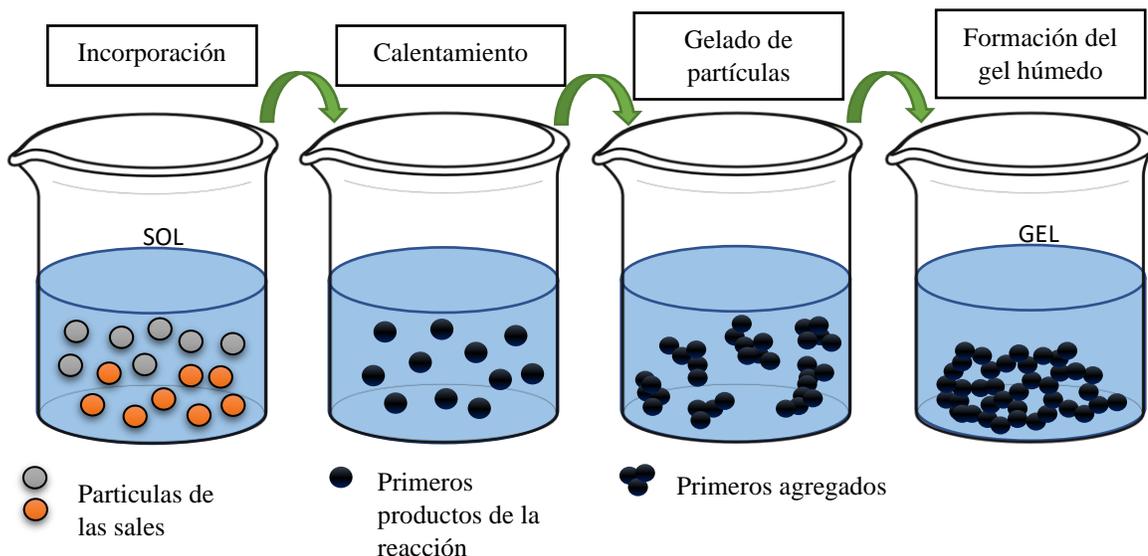


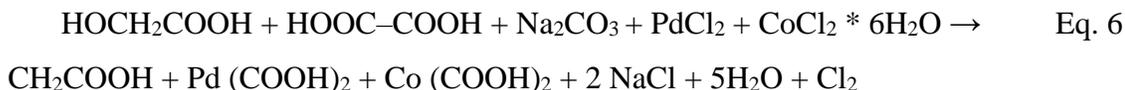
Figura 9. Esquemización del proceso de formación del gel durante la síntesis (figura propia).

3.1.1 Incorporación de reactivos

En la primera etapa de la síntesis de los aerogeles Pd-Co, se promueve la desprotonación del ácido glioxílico en presencia de la base mediante la siguiente reacción:



El ácido dicarboxílico está presente en la solución, al cual se le atribuye la precipitación del Pd-Co como se muestra en la siguiente reacción:



El Pd y el Co se queda anclado al grupo carboxilo y permanece precipitado en el fondo del vaso de precipitado hasta que los grupos carboxilo restantes y los subproductos son arrastrados en la etapa de lavado desechando los compuestos orgánicos sobrantes y se procede al secado por liofilización ya que permite purificar el material.

En las imágenes de la figura 10 se observan los precipitados color negro que se atribuyen al Pd, café al Co, el resto de los subproductos orgánicos permanecen en la disolución.

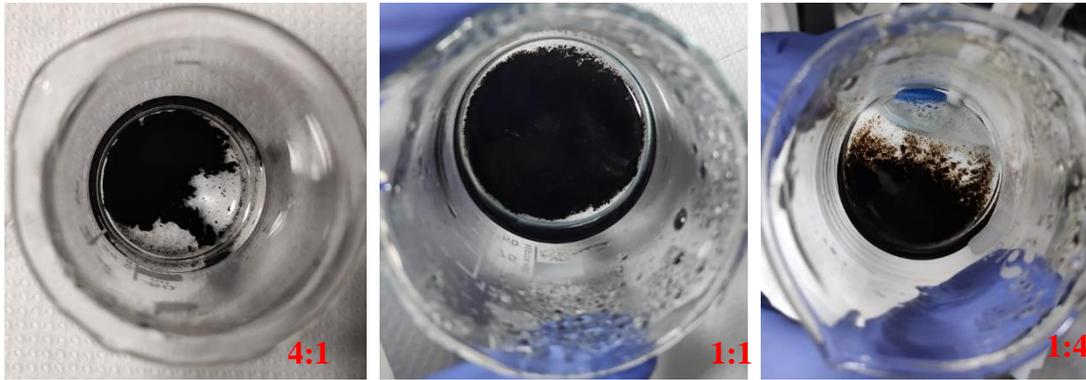


Figura 10. Muestras de Aerogeles después del tiempo de gelado.

En el caso del aerogel PdCo con concentración 1:4 muestra una apariencia café al contrario de los otros, esto se debe a la incorporación del metal de transición Co al Pd donde se presenta tal vez un requerimiento de mayor concentración en la solución reductora para eliminar los subproductos orgánicos durante la reacción.

3.1.2 Secado por liofilización

El proceso de secado por liofilización se llevó a cabo poniendo las muestras en contacto con N_2 líquido para que el producto fuera congelado, una vez cumplidas estas condiciones se introdujo la muestra a una cámara de vacío para que el agua restante en la muestra fuera evaporada por sublimación. El tiempo establecido que se dio a las muestras fueron de 24 horas para asegurar la remoción completa de agua.

El proceso de liofilización se llevó a cabo en un liofilizador marca HyperCOOL modelo Cooling Trap HC3110 como se muestra en la Figura 11, colocando las muestras en pequeños recipientes de cristal dentro de un bulbo como se muestra en la figura 12.



Figura 11. Liofilizador utilizado para secado de muestras.



Figura 12. Muestras sometidas en N₂ colocadas en el bulbo y conectadas al liofilizador.

CAPÍTULO IV

Caracterización fisicoquímica de los aerogeles Pd-Co.

En este capítulo se detallan las técnicas de caracterización fisicoquímicas utilizadas.

4.1 Introducción

Como se mencionó anteriormente, el diseño de nuevas tácticas sintéticas para construir materiales porosos que combinan diferentes propiedades específicas se deriva del proceso sintético, ya que modifica la morfología y las propiedades físicas (Li et al., 2014). Por lo tanto, al analizar las propiedades fisicoquímicas del aerogel, es posible reconfirmar que es un material con excelentes propiedades, lo que lo convierte en un material innovador. A continuación, describimos las técnicas implementadas para el análisis fisicoquímico de las muestras:

4.2 Composición estructural

4.2.1 Difracción de Rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés)

La base de esta técnica es la implementación de destellos de rayos X que atraviesan la muestra, donde el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de materia para crear una difusión (Fig. 13). Cuando los destellos de rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, existe una interferencia tanto constructiva como destructiva entre los destellos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del orden de la longitud de onda de la radiación. La difracción es el resultado.

Si el rayo X incide en el sector de un cristal con un ángulo Θ , el rayo será dispersado por la capa atómica del sector. La parte no dispersada del haz penetra en la segunda capa atómica, donde nuevamente se libera una parte y el resto va sucesivamente a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta difusión producido por los centros espaciados regularmente del cristal es la difracción del haz, de la misma manera que la radiación visible se difracta en una rejilla, se difracta en una rejilla de meditación. Es decir, los requisitos para la difracción de rayos X son que la distancia entre las capas atómicas sea aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos de manera bastante regular en el espacio.

En 1912, W. L. Bragg estudio la difracción de rayos X por medio de cristales, donde

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

Las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo Θ son:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \Theta \quad \text{Eq. 3}$$

La anterior es la ecuación de Bragg y es fundamental. Hay que señalar que los rayos X parecen reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidencia cumple con la siguiente condición:

$$\operatorname{sen} \Theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Eq. 7}$$

Todos los ángulos que no cumplen esta condición se producen por interferencias destructivas (Skoog et al., 2008).



Figura 13. Equipo XRD; D8-advance diffractometer Brunker equipado con fuente de rayos X de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1541 \text{ nm}$, 40kV, 40 mA) utilizado para muestras de este proyecto.

4.3 Morfología

4.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en ingles).

El método clásico para obtener pequeños fragmentos de información sobre las propiedades físicas de un área es la microscopía óptica, que sigue siendo importante. Sin embargo, la resolución del microscopio óptico está limitada por los efectos de la difracción con respecto a la longitud de onda de la luz. La mayor parte de la información de mayor resolución se obtiene utilizando uno de los métodos de microscopía electrónica.

Aunque existen muchas similitudes entre la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión, se cree que la primera proporciona imágenes de morfologías externas similares a las que ve el ojo humano. El segundo, sin embargo, explora la estructura interna del pavimento y proporciona datos sobre detalles microestructurales que son en gran parte desconocidos para las personas. La exploración se limita a la microscopía electrónica de barrido (Fig. 14).

Para obtener una imagen de microscopía electrónica de barrido, se enfoca un haz de electrones suficientemente delgado en un sector de una muestra sólida. En dicho dispositivo, el haz de electrones pasa a través de la muestra durante el escaneo de trama utilizando bobinas de escaneo. En este proceso, se generan varios tipos de señales a partir de la región, incluidos los electrones retro dispersados, secundarios y Auger; fotones debido a la fluorescencia del rayo X y otros fotones de varias energías. Todas estas señales fueron utilizadas en estudios territoriales. Los instrumentos de microscopía electrónica de barrido detectan electrones retro dispersados y secundarios, que se utilizan para obtener imágenes (Skoog et al., 2008).



Figura 14. Equipo SEM; SEM, Quanta FEG 650 microscopios de marca FEI, utilizado para muestras de este proyecto

4.3.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés)

La microscopía electrónica de transmisión es de particular importancia debido a su capacidad para determinar la composición de una sustancia y determinar su estructura química. Sus objetivos son determinar la disposición de los átomos en una muestra y, al mismo tiempo, determinar la estructura excepcional que le corresponde. Las limitaciones importantes en esta disciplina son la resolución espacial, la resolución analítica y la sensibilidad procesal.

Los electrones en su carácter ondulatorio se pueden utilizar para obtener imágenes con alta resolución espacial. Cuando se utiliza TEM, la resolución es paralela y crea una imagen desde el primer momento, es única y siempre la misma y el haz no

cambia la constitución de la muestra. Cada imagen emitida en TEM se forma al mismo tiempo y es el producto de una interferencia coherente entre el haz de electrones y la columna de átomos en la muestra, suponiendo un material cristalino, es decir, un interferograma coherente. La imagen no muestra las posiciones exactas de los átomos en la muestra sino las intensidades máximas del interferograma, este interferograma y su contraste de fase, en términos de distancias entre los máximos de intensidad, tienen valores cercanos al de la red cristalina, ya que hacer picos de intensidad espaciados bastante similar a la red generadora de interferencia (Calderón, 2020).

4.4 Composición química

4.4.1 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés)

Esta técnica se basaba en la investigación de los electrones emitidos producidos por diferentes haces incidentes. La señal del analito consiste en haces de electrones en lugar de fotones. La espectroscopia consiste en determinar la potencia de este haz en función de la energía del electrón $h\nu$ o de la frecuencia ν . Esta técnica se utiliza para análisis de área y se basa en iluminar un área de muestra con rayos X monocromáticos.

La espectroscopia electrónica es una herramienta poderosa para identificar todos los recursos en la tabla periódica excepto el hidrógeno y el helio. Más relevante aún, el método hace posible determinar el estado de oxidación de un componente y la naturaleza de las especies con las que está asociado. Finalmente, la técnica proporciona información importante sobre la composición electrónica de las moléculas (Skoog et al., 2008).

4.5 Porosidad

4.5.1 Análisis de porosidad mediante adsorción física de gases.

Una de las técnicas más utilizadas para analizar la textura porosa de los materiales es la adsorción de nitrógeno. En el contexto del aerogel, esta técnica nos permitió confirmar las limitaciones como el sector de área de superficie específica, el volumen y la distribución del tamaño de poro obtenidos por la síntesis sol-gel. Este método de análisis corresponde a la absorción de un gas a temperatura constante,

resultando en una isoterma de adsorción. Las isotermas obtenidas se confirman gravimétricamente. Esto significa que la ganancia de peso experimentada por la muestra como resultado de la adsorción se mide en cada presión de gas relativa. Dicha isoterma también se puede obtener volumétricamente si la cantidad de adsorción se calcula aplicando la ley de los gases a la presión y volumen del adsorbato antes y después de la adsorción (Peter Atkins, 2018).

Una vez obtenidas las isotermas de adsorción puede llevarse a cabo el análisis por medio de diversos procedimientos semi empíricos. En este proyecto se hizo uso del procedimiento BET (Brunauer, Emmett y Teller) para el cálculo de la zona superficial específica, así como el procedimiento BJH (Barrett, Joyner y Halenda) para el cálculo del volumen de mesoporo y el procedimiento de t-plot para el cálculo del volumen de microporo. El equipo utilizado para este trabajo por medidas volumétricas de adsorción fue Micromeritics ASAP 2020.

CAPÍTULO V

Caracterización electroquímica de los aerogeles.

En este capítulo se detallan los procedimientos para llevar a cabo las técnicas de caracterización electroquímica utilizadas.

5.1 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS AEROGELAS Pd-Co

5.1.1 Mediciones en media celda electroquímica

El sistema convencional de celda electroquímica de tres electrodos, fue utilizado para el análisis de los catalizadores sintetizados midiendo su actividad electroquímica. Las reacciones de los aerogelAS sintetizados fueron evaluadas en un electrodo de trabajo carbón vítreo de 3 mm de diámetro, y para el depósito del material catalizador en el electrodo de trabajo este fue pulido con ayuda de una dispersión de alúmina con agua y posteriormente fue necesario realizar la preparación de tintas.

La preparación de la tinta se llevó a cabo pesando 1 mg del catalizador y agregando primeramente 500 μ l de agua desionizada y sometiendo esta nueva solución al sonicador por 45 minutos, después de haberse cumplido la dispersión deseada se agregó 50 μ l del ionómero Nafion [®] y se ingresó la tinta a dispersión nuevamente en el baño ultrasónico por 30 minutos. Habiéndose cumplido los tiempos establecidos se depositaron en la superficie del electrodo 10 μ l de la tinta.

La tinta depositada en el electrodo de trabajo se deja secar a temperatura ambiente 30 hora y posteriormente fue ingresada a una estufa a 85° C por 3 horas, estas mismas condiciones fueron seguidas para preparación de todas las tintas de los aerogelAS reportados en este trabajo así como la metodología del depósito de la tinta y los tiempos de secado, es importante afirmar que solo la superficie cubierta del catalizador se mantiene en contacto con la solución de electrolito utilizada en las mediciones electroquímicas.

El electrodo de referencia utilizado fue un electrodo de Ag/AgCl saturado con KCl y como contraelectrodo se utilizó un alambre de Platino formando un sistema convencional de tres electrodos como se ve en la figura 14.

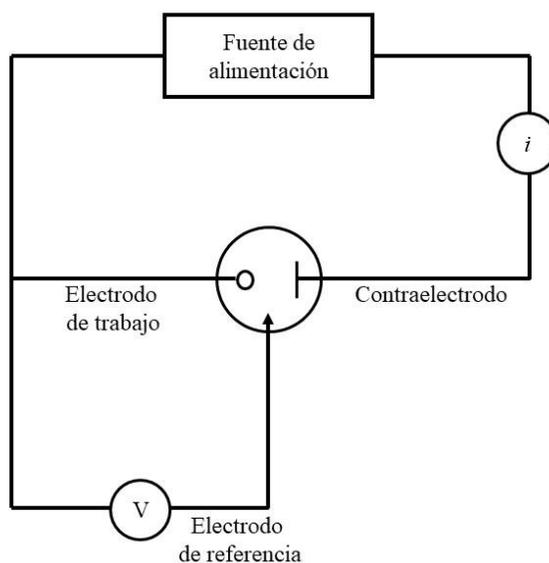


Figura 15. Diagrama representativo del sistema de media celda utilizado en este trabajo. (Figura propia)

El uso de un electrolito alcalino fue necesario para los perfiles electroquímicos empleando el KOH con una concentración 0.5 M y posteriormente se realizó el ajuste con la ecuación de Nernst para el electrodo reversible de hidrogeno (RHE)

$$E_{RHE} = E_{medido}(V) + 0.197 V + 0.059 pH \quad \text{Eq. 8}$$

5.1.2 Desempeño de los catalizadores en la electrooxidación de etanol

La electrooxidación de etanol se llevó a cabo para la evaluación catalítica de los aerogeles Pd-Co utilizando como electrolito KOH a 0.5M y etanol a una concentración de 0.5 M.

5.1.3 Técnicas electroquímicas para la evaluación de la actividad catalítica.

Con respecto a la caracterización electroquímica de los aerogeles estudiados en este trabajo fue necesario el uso de diversas técnicas como los son: voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés), voltamperometría lineal (LV, por sus siglas en ingles) y cronoamperometría, las cuales se diferencian entre sí por la variación del potencial aplicado frente al tiempo. El equipo utilizado para estas técnicas fue un

potenciostato/galvanostato Biologic VSP. A continuación, se describen los procedimientos que fueron utilizados.

5.1.3.1 Voltamperometría Cíclica (CV)

El uso de esta técnica se basa en el uso de barridos de potencial en el electrodo de trabajo tanto en dirección directa como inversa. Es decir, realiza lo que se denomina un barrido de potencial triangular. La siguiente figura muestra las especies encontradas por voltametría cíclica de aerogel de Pd.

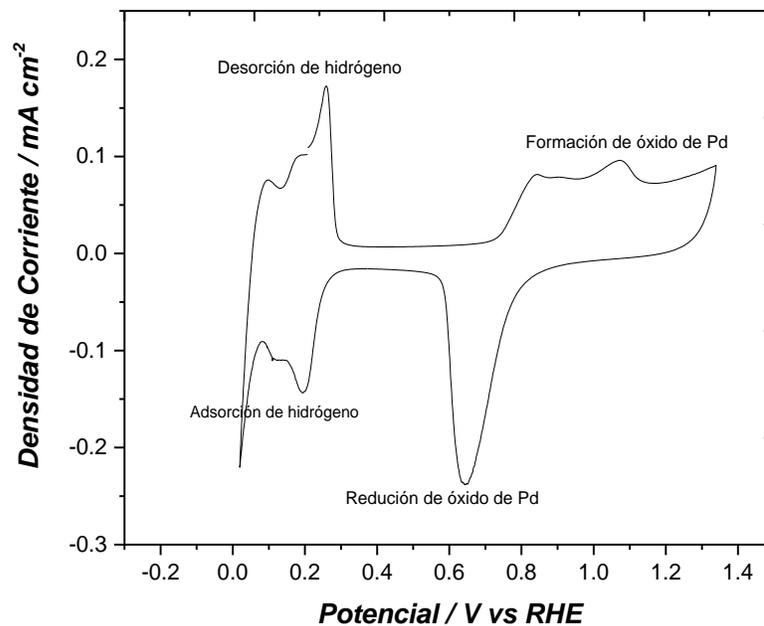


Figura 16. Voltamperometría cíclica de aerogel de Pd en electrolito 1 M H₂SO₄.

5.1.3.2 Cronoamperometría

El uso de esta técnica permite valorar la estabilidad de los aerogel en la reacción de oxidación de etanol, utilizando un voltaje el cual se encuentra como punto máximo en las reacciones de oxidación, valor obtenido gracias a las CV de oxidación de etanol.

5.1.3.3 Voltamperometría lineal (VL)

El uso de la voltamperometría lineal permite medir la corriente del electrodo de trabajo ya que se realiza un barrido lineal del potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo principal. Esta técnica permite registrar la oxidación o reducción del analito como un pico en la señal, dando el potencial a partir del cual la especie comienza a oxidarse o reducirse.

Esta técnica, también conocida como polarización, se utilizó para estudiar la actividad electrocatalítica del comportamiento de oxidación del etanol. Esta técnica solo se usó para verificar la eficiencia de los materiales en la celda microfluídica.

CAPÍTULO VI

Propiedades fisicoquímicas de los aerogeles Pd-Co

En este capítulo se describen las propiedades fisicoquímicas obtenidas de la síntesis de aerogeles de Pd-Co y los resultados relevantes.

6.1 Introducción

Como ya se mencionó anteriormente el método de síntesis fue el mismo para la fabricación de los aerogeles obtenidos en este trabajo, sin embargo, se han encontrado diferentes propiedades en los materiales obtenidos ya que la composición química de cada material difiere por cantidades estequiométricas de los mismo.

Así mismo se realizaron pruebas con aerogeles nobles en este caso aerogel de Pd y el Pd/C comercial para diferenciar las características de cada material, como su morfología.

6.2 Morfología, porosidad y cristalinidad de los aerogeles Pd-Co

6.2.1 Morfología de los aerogeles

6.2.1.1 Análisis SEM

El equipo SEM (SEM, Quanta FEG 650 microscopios de marca FEI) fue utilizado para ver la morfología de los materiales, dicho análisis se realizó en diferentes zonas para la caracterización morfológica de los aerogeles donde se aprecia una red porosa tridimensional de cadenas ancladas en el material.

Para apreciar la diferencia de los materiales con metal de transición y metal noble Pd-Co, primero se muestran imágenes de la morfología de aerogeles de Pd y Co.

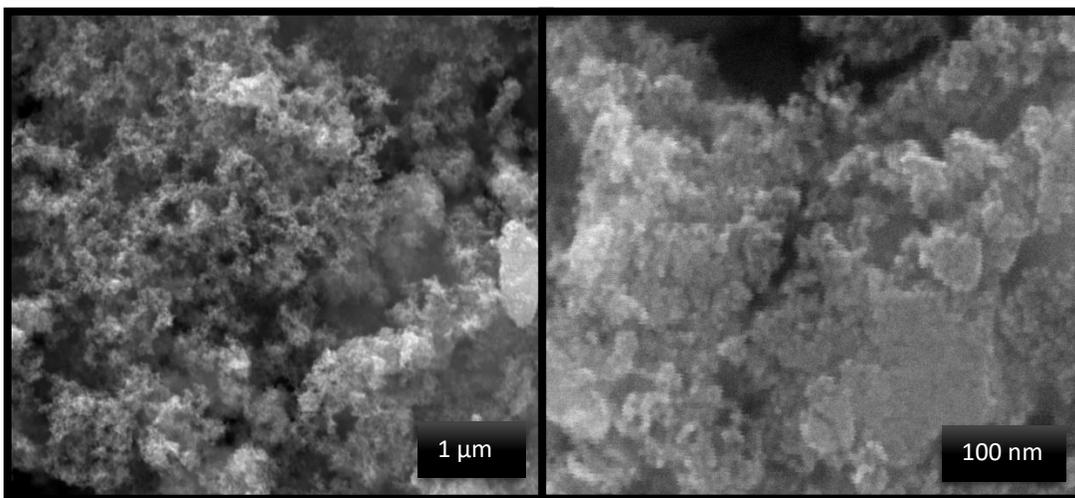


Figura 17. imágenes SEM del aerogel Pd (1 μm y 100 nm).

La figura 17 correspondiente al aerogel de Pd, se observa una estructura característica de los aerogeles, respecto a la formación de nanocadenas que se encuentran dispersadas, sin embargo, asemeja la estructura de un coral. En comparación con la figura 18 correspondiente al aerogel de Co, se observa la formación de hojuelas dispersadas y la formación de una estructura en forma de nube.

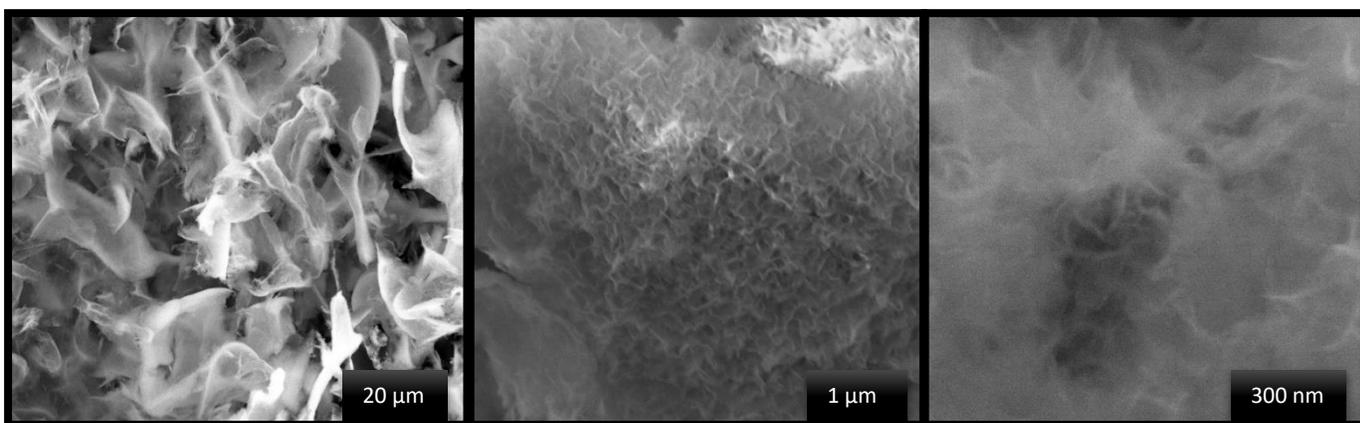


Figura 18. Imágenes SEM del aerogel Co (3 μm , 1 μm y 300 nm).

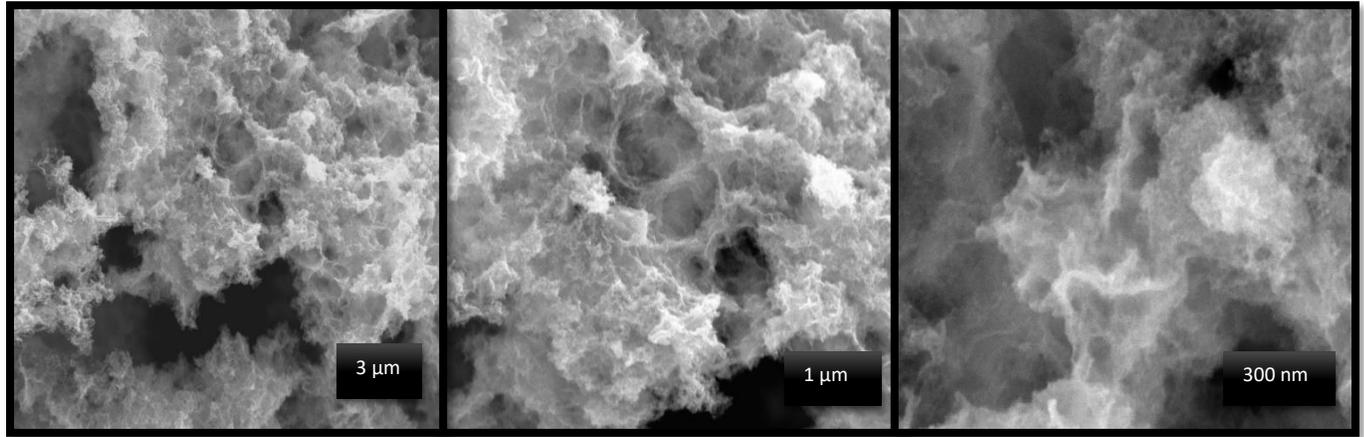


Figura 19. Imágenes SEM del aerogel Pd-Co 4-1 (3 μm, 1 μm y 300 nm).

Como se puede observar en la figura 19 presenta una textura esponjosa que aglomera bultos homogéneos alrededor de esta. Las partículas que la componen parecen formar nanocadenas, esto permite que el material no se aglomere, sino que formen una estructura tipo coral.

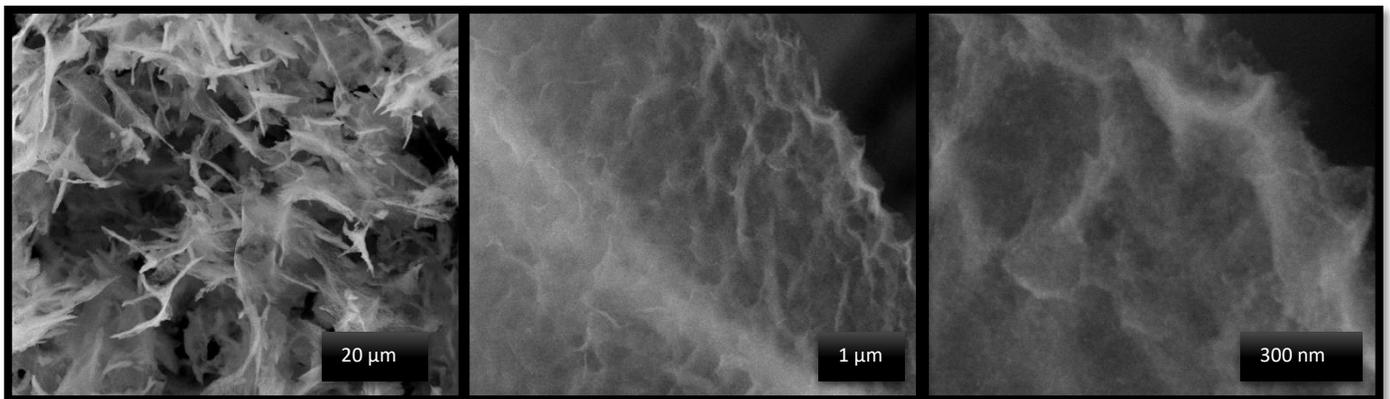


Figura 20. Imágenes SEM del aerogel Pd-Co 1-1 (20 μm, 1 μm y 300 nm).

En la figura 20 se observa como al cambiar la estequiometria del material equilibrando las proporciones 1:1 la estructura que se observaba anteriormente cambia comparada con el material con mayor proporción de metal noble Pd, donde incrementa la apariencia de nube del material, formando ya no un coral sino unas hojuelas, pero manteniendo la dispersión del material evitando su aglomeración.

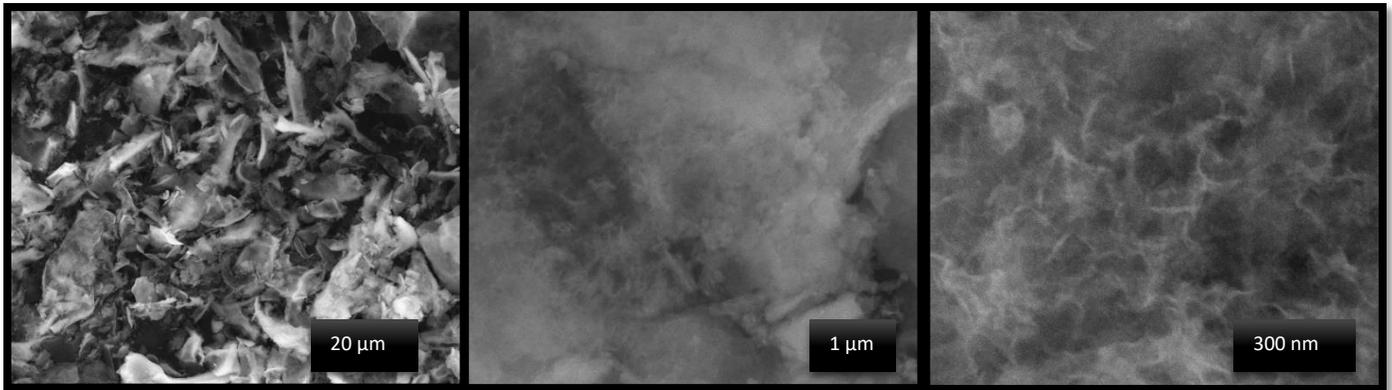


Figura 21. Imágenes SEM del aerogel Pd-Co 1-4 (20 μm , 1 μm y 300 nm).

La figura 21 representa la morfología del material con mayor cantidad de metal de transición, donde se observan hojuelas, pero permanece la estructura nuberosa del material, sin embargo, se observa menor dispersión del material llevando a una aglomeración mayor.

Mas adelante con los resultados del análisis BET se vera la comparación con los tamaños de poro del material y su área superficial.

6.2.2 Análisis de porosidad

6.2.2.1 Análisis BET

La distribución de la estructura porosa de los aerogeles obtenidos de Pd-Co, se obtiene mediante la evaluación de las áreas superficiales las cual se determinó mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Micromeritics ASAP 2020), después de desgasificar las muestras durante la noche a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$., las isothermas de adsorción de N_2 representan un comportamiento de adsorción multicapa. A través del método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Áreas superficiales de los aerogeles de Pd.

Muestra	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Pd	67
Co	53
Pd-Co 4:1	66
Pd-Co 1:1	68
Pd-Co 1:4	60

Los resultados obtenidos de área superficial en las muestras analizadas, se obtiene que el material con mayor área superficial el Pd-Co 1:1, material que tiene una estequiometría con proporciones equivalentes de metal de transición Co y metal noble Pd. La distribución de tamaño de poro sugiere a la región de los mesoporos que se encuentran con un tamaño de 2-50 nm, sin embargo, también se encuentran poros más grandes de hasta 100 nm.

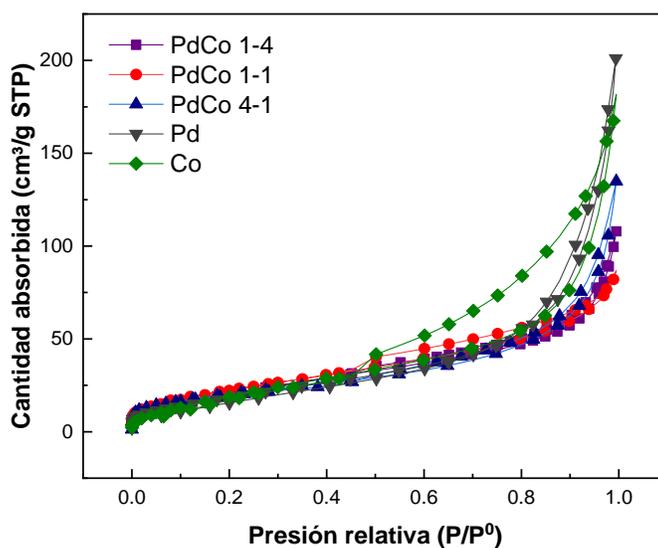


Figura 22. Isotermas de adsorción de nitrógeno de los aerogeles de Pd, Pd-Co y Co.

Como se ve en la Figura 22, la distribución del tamaño de poro se presta a un área de mesoporos menor a 50 nm, que es más abundante en la muestra de Pd-Co 1:1, aunque los poros pueden ser visibles. El máximo es superior a 200 nm, como es el caso de los aerogeles de Pd de metales nobles. Los microporos en las muestras de aerogel sintetizado también están presentes en otros aerogeles, pero en menor medida.

En la figura 23 se puede apreciar el incremento de volumen de poro en los aerogeles, sin embargo, los resultados obtenidos no muestran mucho cambio, pero si se aprecia mayor incremento en el intervalo de 2 a 10 nm.

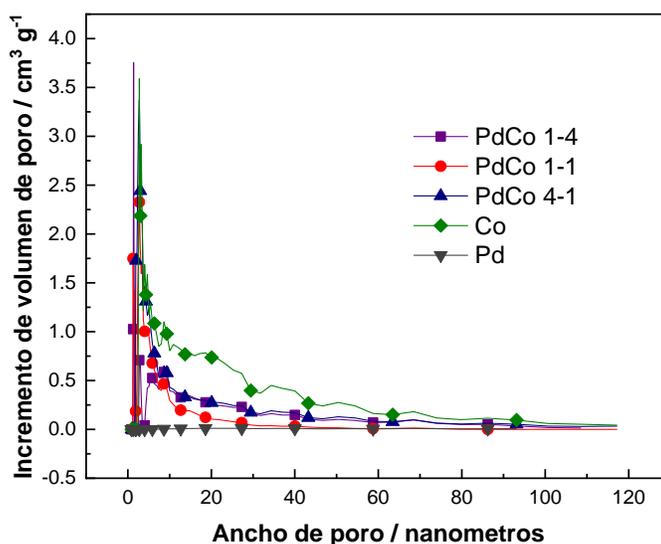


Figura 23. Distribución de tamaño de poro de los aerogeles de Pd, Pd-Co y Co.

6.2.3 Cristalinidad

6.2.3.1 Análisis XRD

Con ayuda de la técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se evaluó la cristalinidad de los aerogeles de Pd-Co. En la figura 24 se puede observar el patrón XRD de los catalizadores sintetizados. En este patrón de XRD se puede observar que existen dos picos con mayor intensidad y otros dos con menor en los

valores de 2θ de aproximadamente 40.08° , 46.66° , 68.1° y 82.24° los cuales según el Power Diffraction File (PDF) JCPDS #46-1043 identificado por el elemento Pd se atribuyen estos picos a los planos de reflexión (111), (200), (220) y (311) respectivamente. Estos picos concuerdan con la estructura cristalina cubica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés) del Pd. Respecto al cálculo del tamaño de cristalito este se calculó mediante la ecuación de Debye-Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. 9}$$

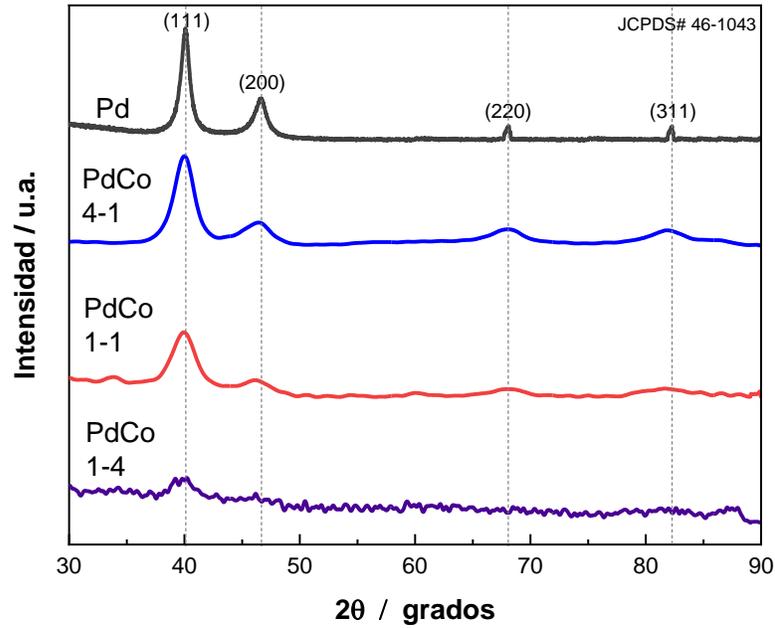


Figura 24. Patrón de difracción de los aerogeles de Pd, Pd-Co.

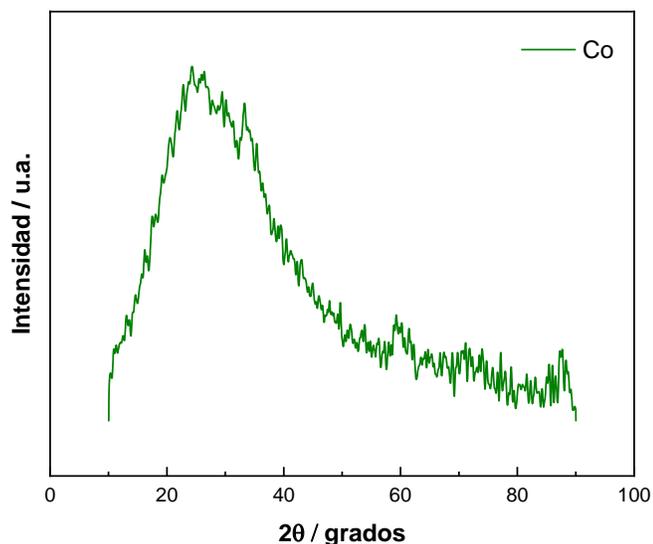


Figura 25. Patrón de difracción de los aerogel de Co.

Los tamaños de cristalito calculados se muestran en la tabla 4, se puede observar que el aerogel de Pd es el que tiene mayor tamaño de cristalito y que al agregar el Co al Pd los tamaños varían según las proporciones de metal de transición y metal noble, donde el que tiene cantidades equivalentes de los dos metales presenta el menor tamaño de cristalito. Respecto al aerogel con mayor proporción de Co muestra menor cristalinidad según su patrón de difracción.

Es importante aclarar que en la figura 25, donde se muestra el patrón de difracción del aerogel de Co se observa un enorme pico en 22.46° y se observa mucho ruido esto pasa por que el aerogel de Co tiene un color característico de un tono azul claro, esto podría indicar que al momento de que el equipo hiciera las mediciones el láser pudo haber reflejado con el vidrio del porta muestras.

Tabla 4. Tamaños de cristalito obtenidos por método Scherrer para aerogeles Pd y PdCo.

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)
Pd	9.5
Co	-
Pd-Co 4:1	3.7
Pd-Co 1:1	2.9
Pd-Co 1:4	5.1

6.2.4 Composición química de los aerogeles Pd-Co

6.2.4.1 Análisis XPS

El uso de la técnica de XPS fue necesario para el conocimiento de la composición química de los aerogeles, así como la información de la estructura electrónica de los aerogeles sintetizados en este trabajo, los porcentajes de masa encontrados durante el análisis se pueden observar en la Tabla 5.

Por la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), se llevó a cabo el análisis de los aerogles PdCo, para conocer la composición química y el estado de oxidación, como se presenta en la Fig.26. El espectro general de las muestras, nos indica la presencia de C, Pd, Co, O, los cuales son propios de la síntesis del material de estudio. Los espectros de Pd 2p teniendo como orbitales de deconvolución en Pd 3d 5/2 y Pd 3d 3/2, con los picos de 335.1 eV y 340.8 eV correspondientes a Pd²⁺, 336.25 eV y 342.5 eV correspondientes a Pd⁴⁺ mientras que los ubicados en 335.51 eV y 340.5 eV hacen referencia a Pd⁰, por lo que se atribuye a un cambio en su estado de oxidación, que constituyen a la estructura Pd/PdO, Pd-Co. Se observa una concentración mayor de Pd⁴⁺ Pd-Co, lo que corresponde con el análisis electroquímico, donde se observan los picos correspondientes de oxidación y reducción del material.

El escaneo de alta resolución de Co 2p se presenta en la Fig. , los espectros de Co 2p_{3/2} y Co 2p_{1/2} se deconvolucionaron dando los picos 784.9 eV y 797.2 que corresponde a Co²⁺ y los ubicados en 780.2 eV y 796.72 hacen referencia a Co³⁺, que corresponden a la estructura Co₃O₄, por lo que se tiene la presencia de la aleación CoPd en la superficie, al tener los dos espectros en su estado de oxidación. La evaluación cuantitativa de cada pico se obtuvo dividiendo el área del pico, que se calcularon a partir de las secciones transversales y la media de la profundidad de los electrones de escape, donde se obtuvieron las proporciones molares como Co_{0.72}Pd_{0.1}, además de calcular el porcentaje de peso relativo de la muestra, donde se tiene un mayor porcentaje en Pd⁰ con un 40.3% que la especie oxidada de Pd²⁺ en 10.5% y un aumento de la especie oxidada de Co³⁺ con 38.5%, con respecto a Co⁰. Esto demuestra que los aerogeles de PdCo pueden oxidarse, durante el proceso de carbonización, dando a lugar a una oxidación mayor del Co²⁺ a Co³⁺, al tener el porcentaje en peso de las valencias de oxidación del material, lo que es consistente con los resultados de XRD y SEM.

Por el análisis de espectroscopia foto electrónica de rayos X podemos concluir, la composición elemental, los estados de oxidación presentes en la síntesis de cada muestra y la relación de las concentraciones, lo que es referente a las técnicas fisicoquímicas en este trabajo, así como la comparación con el análisis electroquímico, donde las señales pertinentes para cada muestra son correspondientes con este análisis.

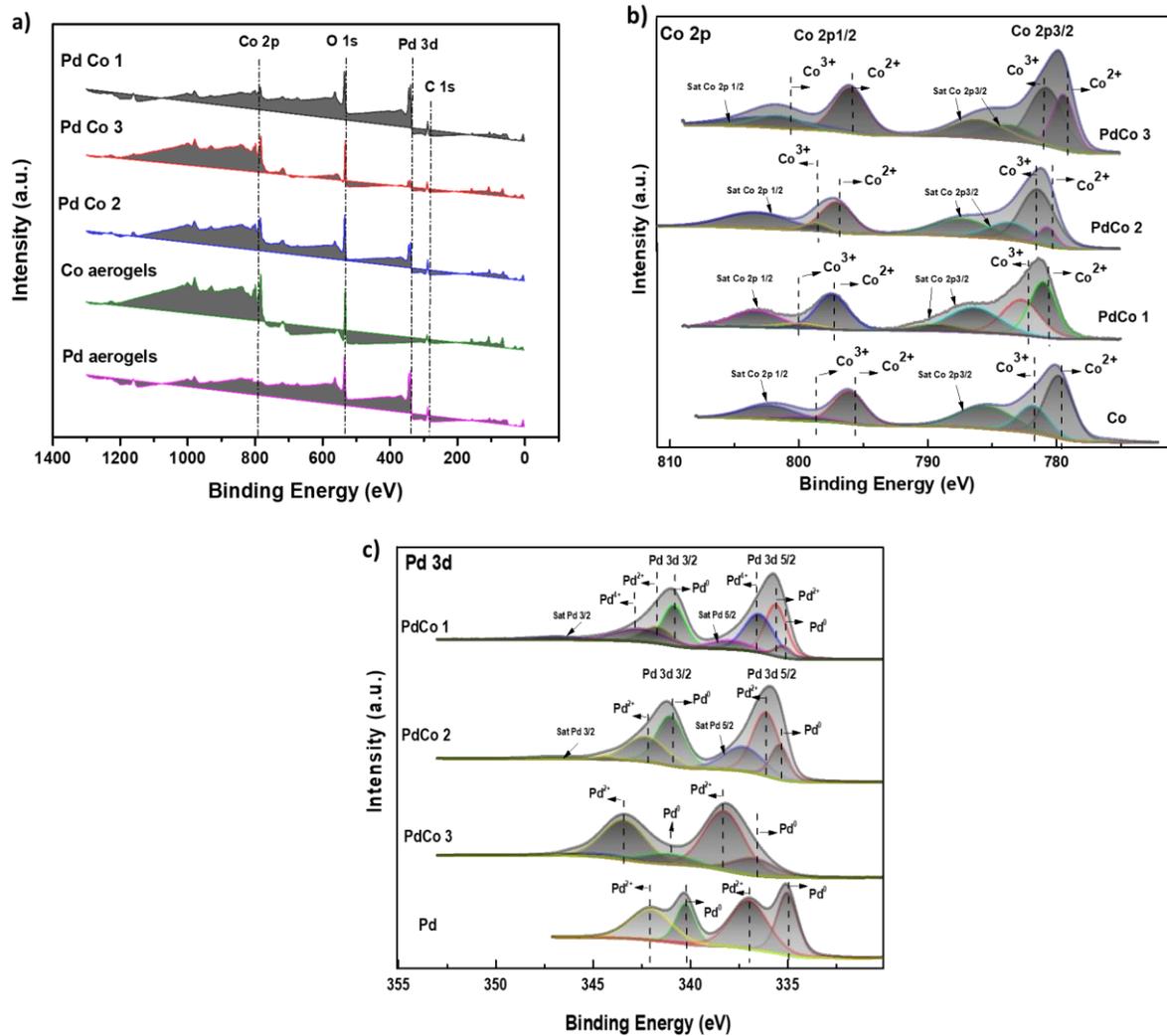


Figura 26 Comparación de análisis elemental de Pd 3d en las muestras

Tabla 5. Porcentajes de peso y radio atómico de las muestras analizadas por XPS.

Muestra		Peso %	Radio Atómico %
Pd-Co 4:1	Pd	48.5	12.66
	O	24.76	42.99
	C	17.24	39.87
	Co	9.5	4.48
	Pd	34.44	8.13

Pd-Co 1:1	O	28.18	44.24
	C	19.03	39.81
	Co	18.35	7.82
Pd-Co 1:4	Pd	16.7	3.61
	O	33.59	48.29
	C	18.83	36.05
	Co	30.88	12.05
Co	Co	42.76	15.06
	O	40.45	54.35
	C	16.79	30.05

CAPÍTULO VII

Propiedades electroquímicas de los aerogeles Pd-Co

En este capítulo se describen las propiedades electroquímicas obtenidas en un sistema convencional de tres electrodos (media celda) de los catalizadores de Pd-Co y los resultados relevantes.

7.1 Introducción:

Como fue mencionado en la introducción la síntesis de los aerogeles permite fabricar un catalizador con propiedades fisicoquímicas que son de interés en diferentes ámbitos como lo son en óptica, tratamiento de aguas, acústica y demás, pero el interés de este trabajo es el uso de los aerogeles como electrocatalizadores, buscando un material bajo en costo y que mejore la eficiencia de la reacción de oxidación de etanol para la producción de energía.

Antes de implementar los materiales en una celda microfluídica que es de interés en este trabajo, se hicieron pruebas de los materiales en un sistema de media celda para conocer sus propiedades electroquímicas, así como las especies presentes en la reacción de oxidación del etanol y la estabilidad del material durante la reacción.

7.2 Caracterización electroquímica de los aerogeles de Pd-Co.

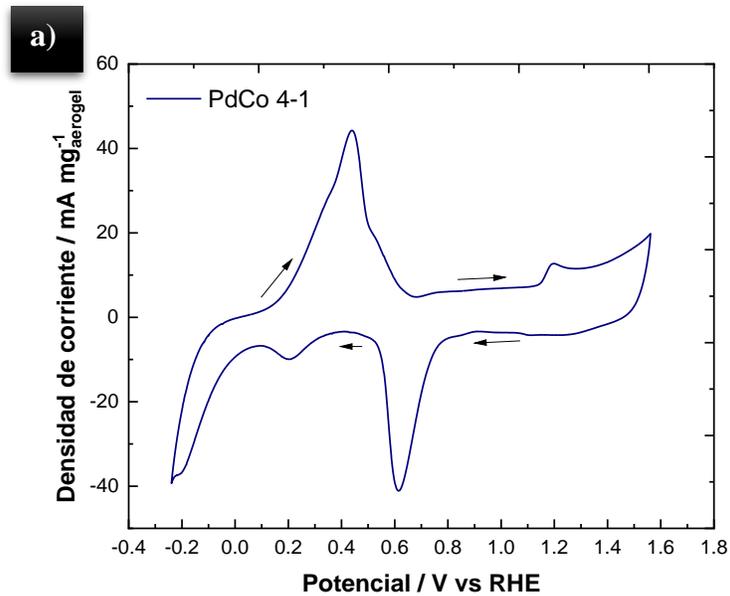
Se realizaron pruebas electroquímicas de aerogeles de Pd-Co en la mitad de la celda para establecer los procesos que ocurren en la sección del catalizador. Los siguientes son datos biográficos realizados para la evaluación electroquímica de los aerogeles sintetizados en este trabajo, la evaluación electroquímica se realizó para los aerogeles sintetizados en ambiente alcalino, de tal forma que se ubicarán los 4 procesos principales en todos los aspectos.

7.2.1 Perfiles electroquímicos

Las voltamperometrías cíclicas se realizaron primeramente en KOH 0.5 M para obtener los perfiles electroquímicos, en condiciones ambientales con una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} . El análisis de las muestras de Pd aerogel y Pd/C se usaron para comparar el electro actividad de los aerogeles de Pd-Co. En la Figura 28 se muestran los picos atribuidos a la actividad de Pd (i) la desorción de hidrogeno que se encuentra en el rango de 0.1 a 0.2 V vs RHE, (ii) la adsorción de hidrogeno a 0.3 V vs RHE, (iii) la reducción de óxido de Pd (II) de 0.55 a 0.8 V vs RHE y (iv) formación de óxido de Pd (II) de 1 a 1.4 V vs RHE. Estos fenómenos presentes en los CV están presentes en los aerogeles de Pd, sin embargo, son más notorios en PdCo 4-1 y PdCo 1-1, excepto en el aerogel de PdCo 1-4 esto porque contiene una mayor cantidad de Co donde se

aprecia el proceso de oxidación-reducción atribuido al cambio de estado de oxidación del Co, este pico característico está en 1.1 a 1.3 V vs RHE correspondiente a la transformación de Co (II) a Co (III), este mismo presente en el perfil electroquímico del aerogel de cobalto confirmando el por qué la aparición de las especies en el aerogel con mayor cantidad de Co.

En la figura 29 comparativa de todos los perfiles electroquímicos se puede observar que el aerogel no se distingue entre los demás esto debido a que su rango es muy pequeño en comparación de las demás escalas



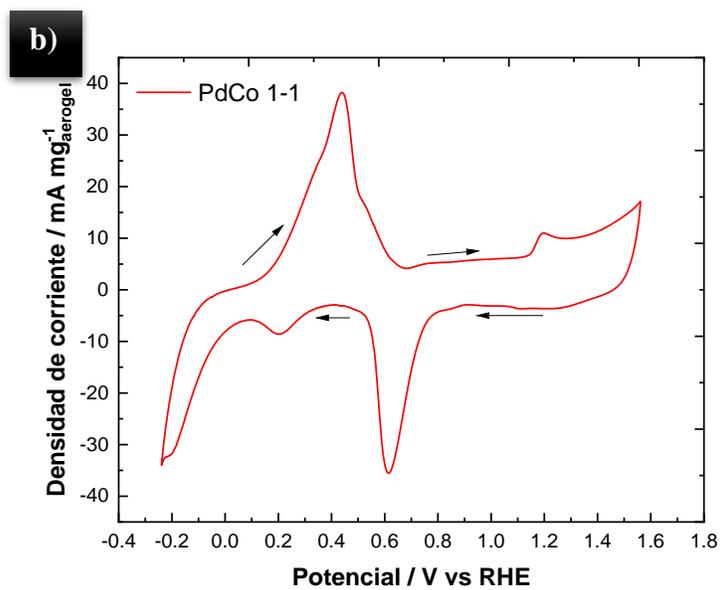


Figura 27. Voltamperometrías Cíclicas de los Aerogeles de PdCo a) PdCo 4:1 b) PdCo 1:1 normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs⁻¹).

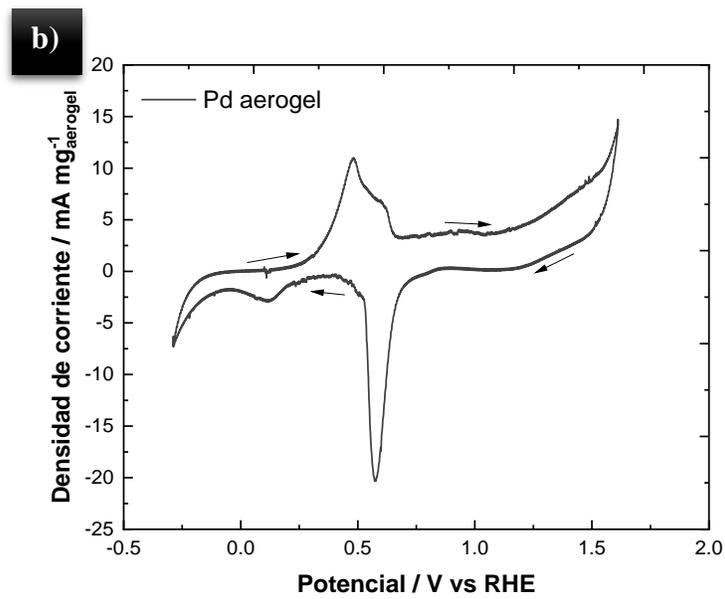
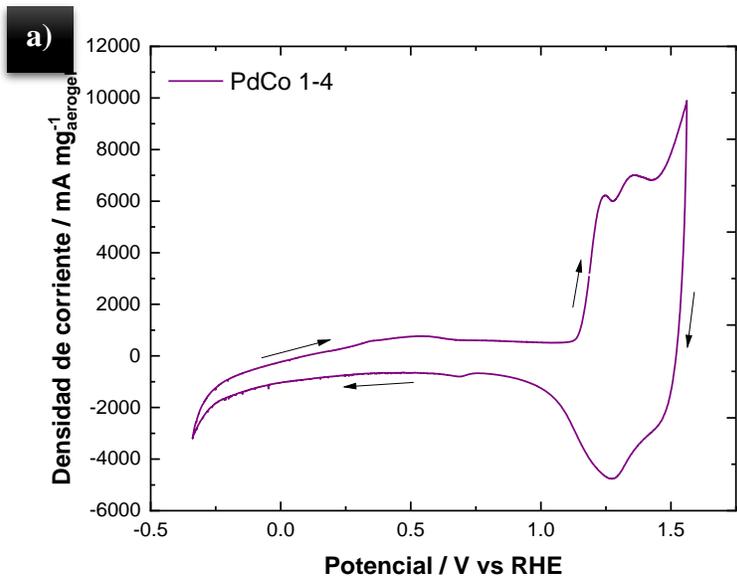


Figura 28. Voltamperometrías Cíclicas de los aerogeles a) PdCo 1:4 b) Pd normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs⁻¹).

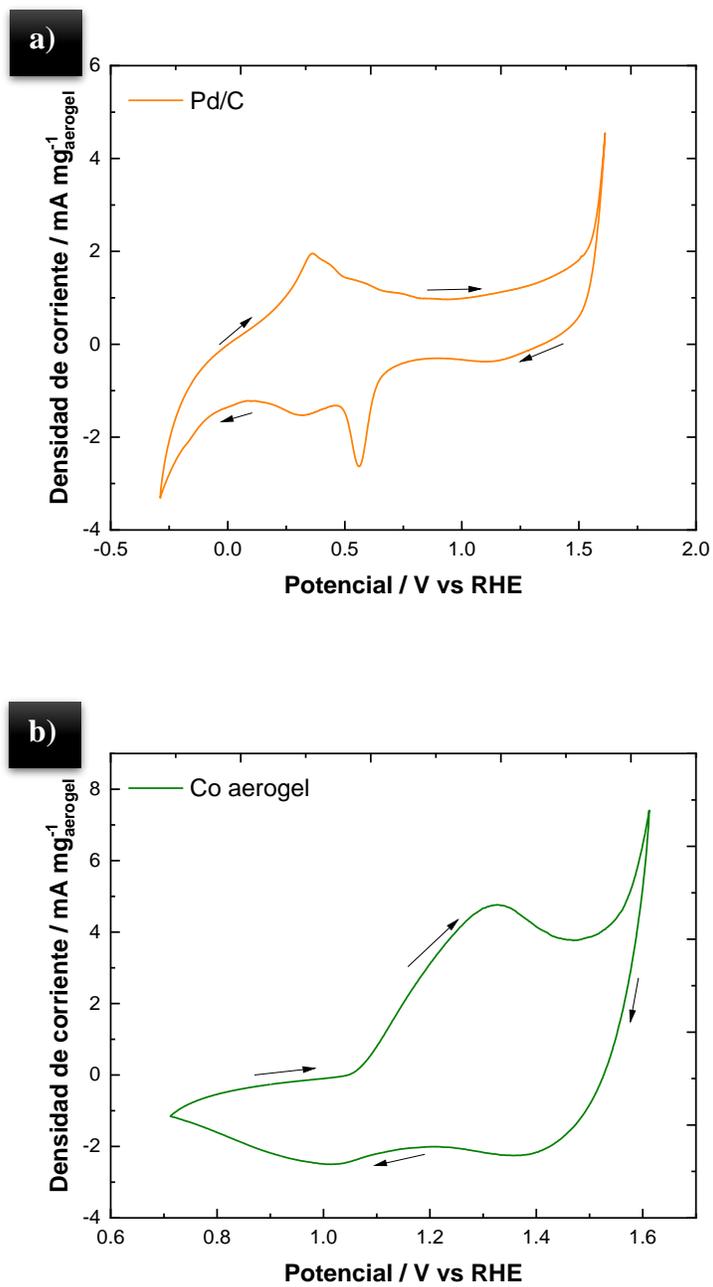


Figura 29. Voltamperometrías Cíclicas de a) Pd/C 1:4 b) Co aerogel normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs⁻¹).

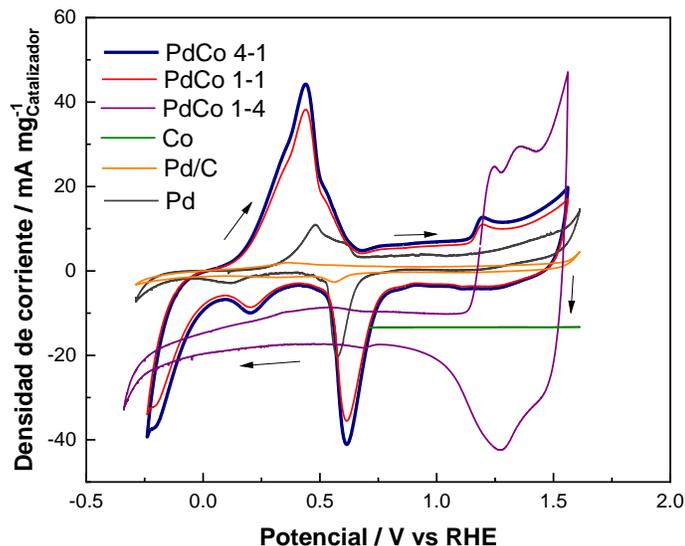


Figura 30. Comparación de voltamperometrías Cíclicas de los aerogeles PdCo 4:1, 1:1 y 1:4, Pd aerogel, Pd/C y Co aerogel normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs^{-1}).

7.2.2 Actividad electroquímica para la oxidación de etanol

La aplicación de los aerogeles obtenidos, como catalizadores en la oxidación de etanol (EOR, por sus siglas en inglés), se llevó a cabo en un electrolito que contenía $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (etanol) a una concentración de $0.5 \text{ M} + \text{KOH } 0.5 \text{ M}$. La EOR se llevó a cabo en el mismo rango de potencial de las CV anteriores (velocidad de barrido 50 mVs^{-1}), es decir -0.25 a 1.6 vs RHE. Los perfiles obtenidos demostraron que los aerogeles de PdCo son excelentes catalizadores durante la reacción de oxidación de etanol. Mostrando picos fuertes para la electrooxidación a temperatura ambiente en el rango 0.7 a 1.1 V como se muestra en la figura 33 comparativa.

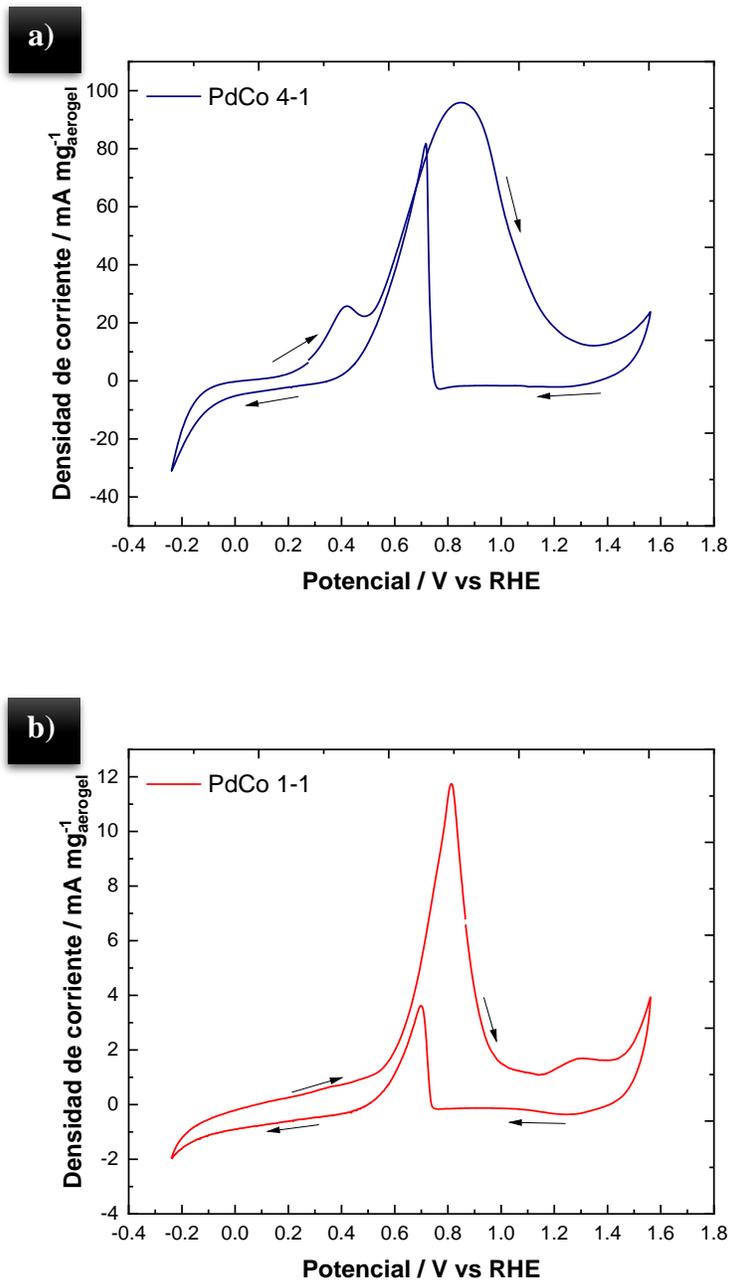


Figura 31. Voltamperometrías Cíclicas de KOH 0.5 M + etanol 0.5 M de aerogeles de PdCo a) PdCo 4:1 b) PdCo 1:1 normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs⁻¹).

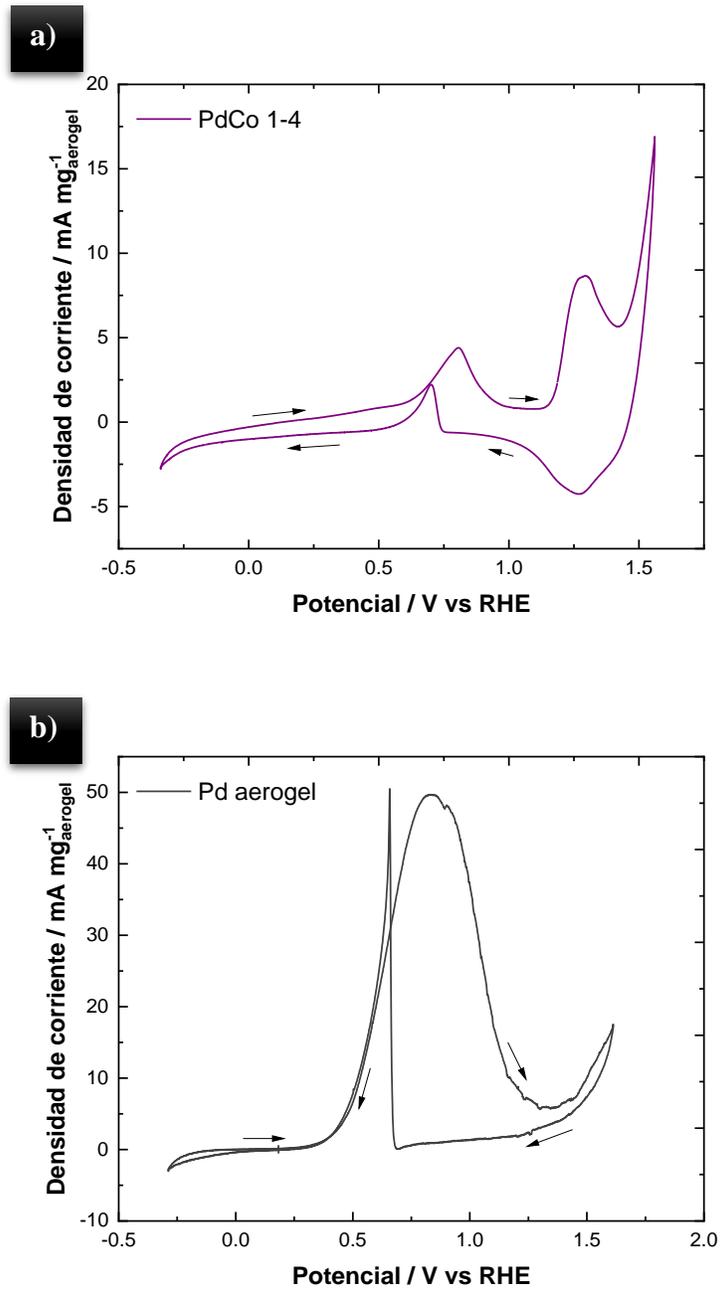
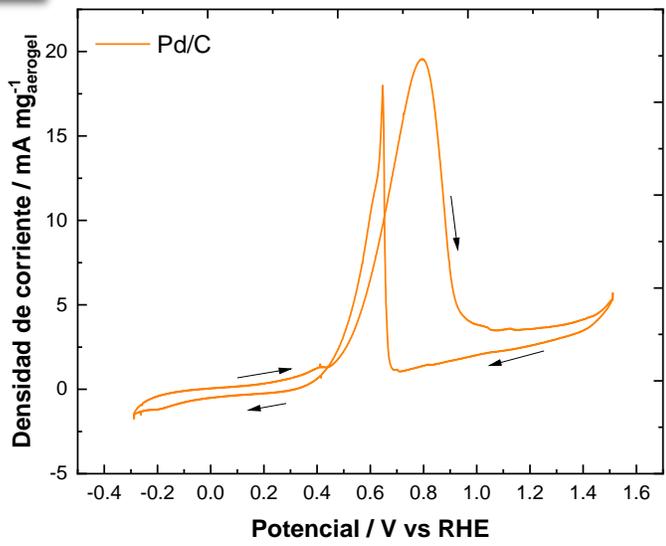


Figura 32. Voltamperometrías Cíclicas de KOH 0.5 M + etanol 0.5 M de aerogeles a) PdCo 1:4 b) Pd normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs^{-1}).

a)



b)

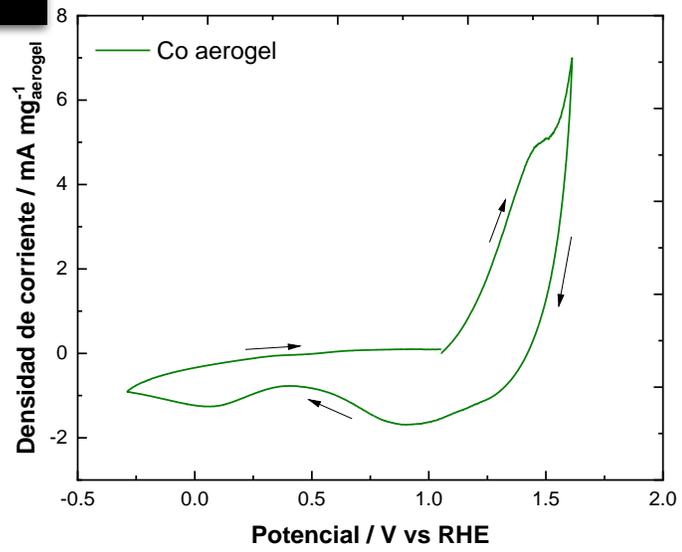


Figura 33. Voltamperometrías Cíclicas de KOH 0.5 M + etanol 0.5 M de a) Pd/C 1:4 b) Co aerogel normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs⁻¹).

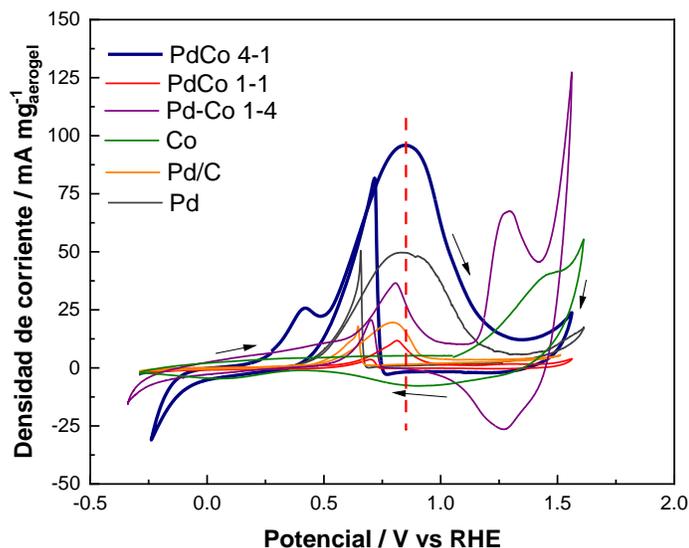
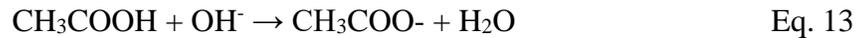


Figura 34. Comparación de voltamperometrías Cíclicas de KOH 0.5 M + etanol 0.5 M de los aerogeles PdCo 4:1, 1:1 y 1:4, Pd aerogel, Pd/C y Co aerogel normalizadas por gramo de muestra (velocidad de barrido 50 mVs^{-1}).

Se utilizó el Pd/C usado normalmente como catalizador en la reacción de oxidación de etanol el cual alcanzó $19.5 \text{ mA}^2\text{mg}^{-1}$, con la intención de hacer una comparación de la eficiencia de los aerogeles sintetizados en este trabajo, donde se encontró que el catalizador de PdCo 1:4 ($27.4 \text{ mA}^2\text{mg}^{-1}$), PdCo 1:1 ($11.8 \text{ mA}^2\text{mg}^{-1}$), no muestran mayor rendimiento en la oxidación del etanol, y el aerogel de Co no muestra eficiencia durante esta reacción, por lo tanto, encontramos que al agregar mayor porcentaje de metal de transición Co la eficiencia del catalizador disminuye para la reacción de oxidación de etanol, pero se aprecia que son buenos materiales para la evolución de oxígeno. Respecto a los aerogeles de Pd y PdCo 4:1, muestran una tendencia diferente quedando PdCo 4:1 $>$ Pd, donde estos superan la efectividad del Pd/C, quedando $96.1 \text{ mA}^2\text{mg}^{-1}$ y $49.5 \text{ mA}^2\text{mg}^{-1}$ respectivamente.

Acerca del mecanismo de reacción que ocurre durante la oxidación de etanol, ocurre en dos partes (Eq. 10-13). Durante el primer paso de la reacción el etanol aprovecha los iones de hidróxido presentes en la solución para descomponerse y

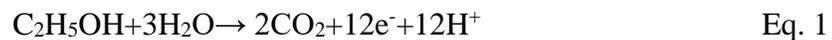
convertirse en ácido acético, este paso llamado acidificación es determinante para la velocidad a la que ocurre la EOR y se observa en la ecuación 12. Este proceso de acidificación permite la eliminación de las especies intermedias adsorbidas y con ayuda de los catalizadores se promueve la oxidación del combustible.



El mecanismo de reacción que se realiza al agregar los catalizadores promueven la generación de energía como se muestra en la ecuación 14.



Relacionando el mecanismo de reacción con lo observado en la voltamperometría cíclica figura 33, los picos en el rango de 0.7 a 1.1 vs RHE representan la ecuación 14, mientras que los picos que se encuentran en el rango 1.3 a 1.5 vs RHE representan un camino indirecto. La reacción global se puede considerar como la siguiente:



La actividad electroquímica máxima de todos los aerogeles analizados en este trabajo se detectó en el rango de 0.5 a 1.0 V vs RHE. Por lo tanto, se realizaron pruebas de estabilidad que se llevaron a cabo a 0.4 V vs RHE.

7.2.3 Pruebas de estabilidad

Las pruebas de cronoamperometrías se realizaron durante 5 horas como se muestra en la figura 34 se muestra la estabilidad de cada aerogel, donde los aerogeles de Pd-Co 4:1, y una estabilidad semejante a los demás aerogeles analizados, sin embargo, la mayor estabilidad durante la reacción de electrooxidación de etanol en esta prueba es atribuida al aerogel de Pd-Co 4:1.

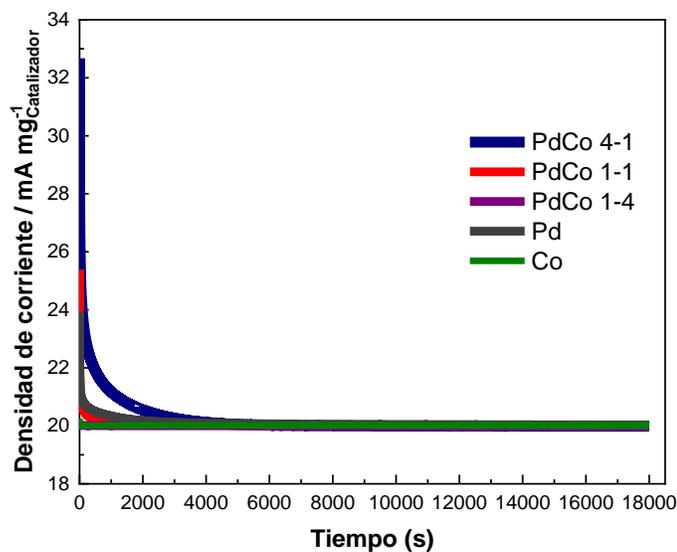


Figura 35. Comparación de cronoamperometrías de KOH 0.5 M + etanol 0.5 M de los aerogeles PdCo 4:1, 1:1 y 1:4, Pd aerogel y Co aerogel normalizadas por gramo de muestra a un potencial de 0.4 V vs RHE por 5 horas.

El alto rendimiento del aerogel de Pd-Co 4:1 se debe a su mayor disponibilidad de sitios activos directamente proporcionales al área superficial obtenida por el método BET, esto se debe a los sitios activos que facilitan la adsorción de los iones OH⁻ y por lo tanto la potenciación de la acidificación durante la reacción de oxidación de etanol.

CAPÍTULO VIII

Desempeño de los aerogeles Pd-Co como electrocatalizadores en una celda de combustible microfluídica para la electrooxidación de etanol.

En este capítulo se describe el desempeño obtenido de los aerogeles de Pd-Co como catalizadores en la reacción de electrooxidación de etanol en una celda microfluídica y los resultados relevantes.

8.1 Introducción

La caracterización electroquímica ayudo a observar el comportamiento de los diferentes materiales reportados en este trabajo, es por ello que la implementación de los aerogeles en una celda de combustible microfluídica (MFC, por sus siglas en inglés), es necesaria para visualizar los avances hacia los objetivos a diferentes plazos.

Para medir el desempeño de los aerogeles en la celda microfluídica fue necesario hacer curvas de descarga para tener los valores de desempeño en la densidad de corriente y en la densidad de poder según su potencia, así como la estabilidad del material.

8.2 Celda de combustible microfluídica (MFC, por sus siglas en inglés).

Como se mencionó al principio una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que genera electricidad a través de dos reacciones redox separadas en sus dos electrodos, es decir, la reacción de oxidación del combustible en el ánodo y la reacción de reducción oxidante en el cátodo. En el caso de este trabajo fue necesario el uso indispensable de electrolitos entre los electrodos para que de tal forma estos proporcionen aislamiento eléctrico y conducción iónica.

La MFC utilizada en este trabajo fue una celda en Y, nombrada así por su forma, compuesta por 4 etapas la primera y la cuarta de material acrílico, la segunda etapa compuesta por electrodos tratados de papel Toray donde se deposita la tinta que contiene el catalizador a analizar, y la tercera etapa compuesta de silastic un tipo de polímero que no interviene en la reacción que ocurre en la celda, el cual permite que la celda quede sellada y por su forma que los flujos de entrada de los electrolitos, con su ánodo y cátodo respectivamente no se mezclen sino que por el flujo laminar que es inyectado estos líquidos no se mezclan, estas etapas se pueden observar en la Figura 34.

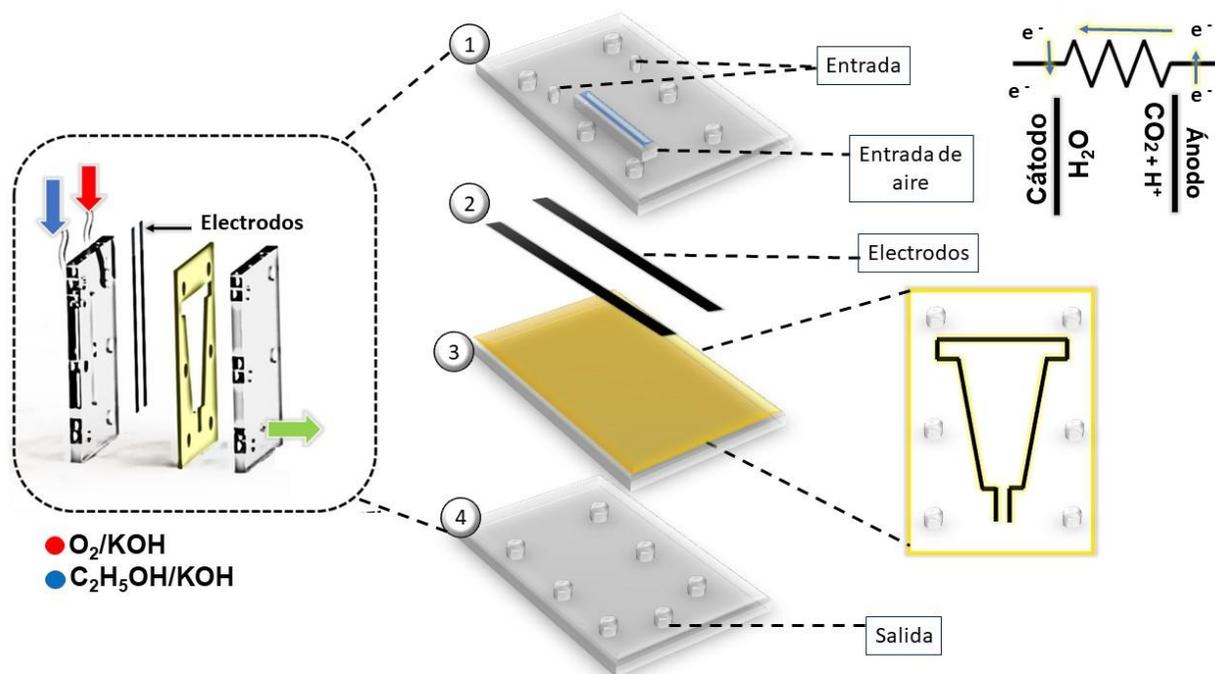


Figura 36. Etapas que forman la celda de combustible microfluídica utilizada en este trabajo. (Martínez-Lázaro et al., 2022).

8.2.1 Configuración de la MFC

Los electrodos son de papel Toray, el cual es un papel de carbón hidrofóbico, estos tienen una medida de 3 mm de ancho y 3.5 cm de largo. La preparación de los electrodos se lleva a cabo primeramente con la exposición del electrodo al calor, induciendo al material a convertirse en hidrofílico, para que la tinta (con la misma preparación con la que se llevó a cabo la caracterización electroquímica) es agregada, depositando en el electrodo 20 μl de tinta en el electrodo que será usado en el ánodo en donde se llevara a cabo la reacción de electrooxidación de etanol, mientras que en el cátodo se utiliza un electrodo de Pt/C.

Respecto a los electrolitos, los cuales facilitan el movimiento de los iones hacia el electrodo, los utilizados en el caso del ánodo fueron etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 0.5 M + KOH 0.5 M, parte de la celda que lleva la adición del combustible. Para el cátodo se utilizó H_2SO_4 0.5 M como electrolito, cabe mencionar que el electrodo de Pt/C el cual es

utilizado en el cátodo va colocado en la entrada de aire (O_2) para mejorar el rendimiento de la reacción en la celda.

La celda fue armada según la Figura 35, y conectada al potenciostato para la realización de las pruebas de corriente y poder, esto fue posible con ayuda de bombas de inyección donde los electrolitos fueron inyectados a una velocidad de flujo de 200 $\mu\text{l}/\text{min}$, configuración que fue utilizada en todas las pruebas que a continuación se describen.

8.3 Desempeño de los aerogeles de Pd-Co para la electrooxidación de etanol en un dispositivo microfluídico.

Las pruebas que se realizaron para medir la densidad de corriente que se obtenía en la MFC y el desempeño de los aerogeles durante la reacción de electrooxidación de etanol fueron realizadas por medio de voltamperometrías lineales o también llamadas curvas de descarga a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} . Las curvas fueron ajustadas según la masa del catalizador en el electrodo como se muestra en las Figuras 36-41, también se muestran las curvas ajustadas para los aerogeles de PdCo en porcentaje de Pd según el XPS en la masa de catalizador depositada en el electrodo Figura 43-45, y con el ajuste del peso de catalizador en el electrodo ajustado a la cantidad de Pd según su estequiometría en los aerogeles de PdCo como se muestra en la Figura 47-49 y por último ajustadas a el área del electrodo Figura 51-56.

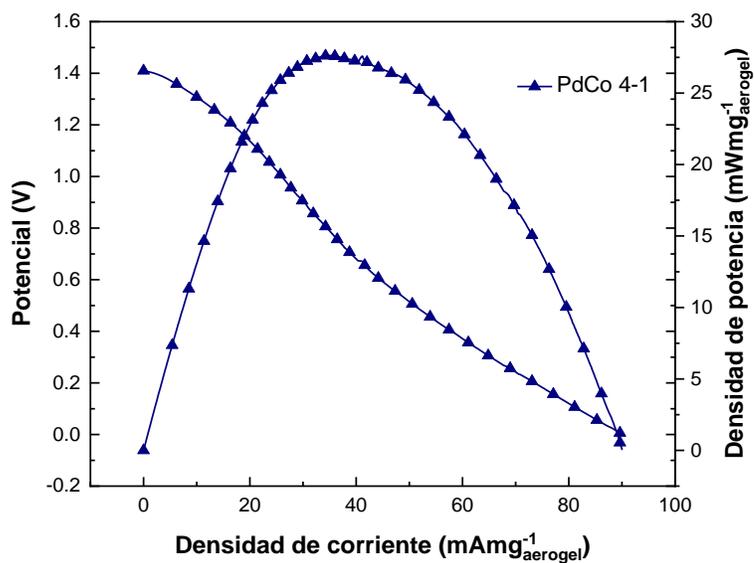


Figura 37. Curva de descarga aerogel PdCo 4:1 ajustado a masa de catalizador en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

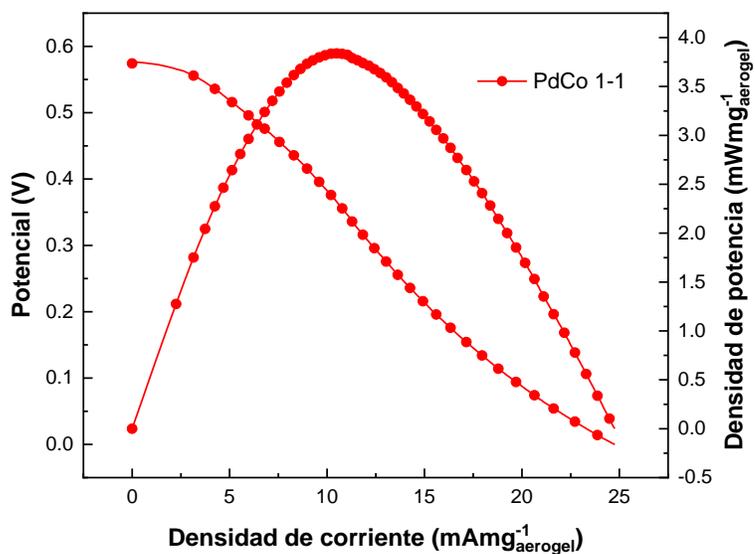


Figura 38. Curva de descarga aerogel PdCo 1:1 ajustado a masa de catalizador en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

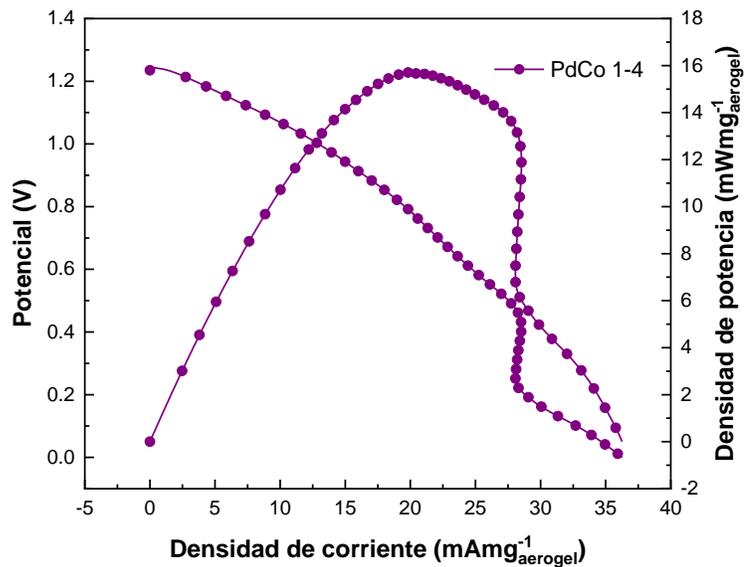


Figura 39. Curva de descarga aerogel PdCo 1:4 ajustado a masa de catalizador en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

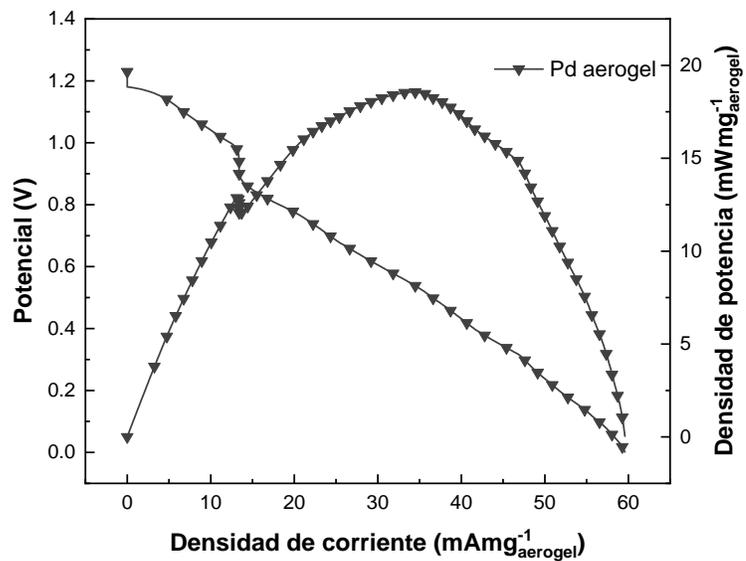


Figura 40. Curva de descarga Pd aerogel ajustado a masa de catalizador en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

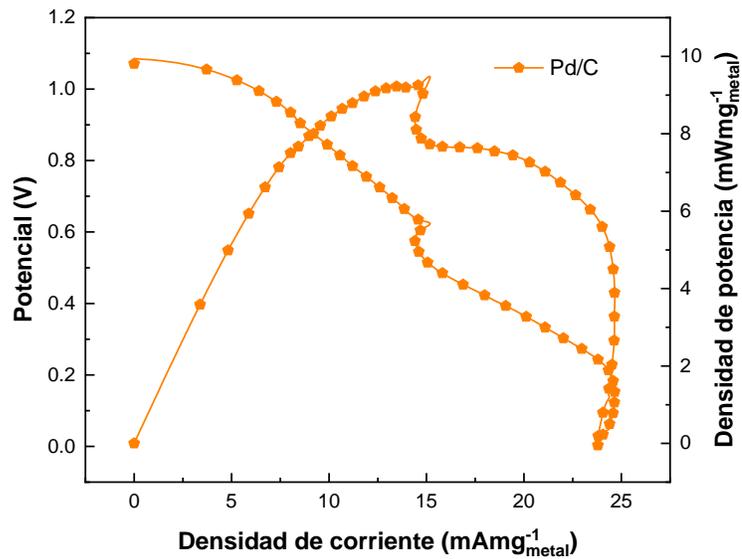


Figura 41. Curva de descarga Pd/C ajustado a masa de catalizador en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

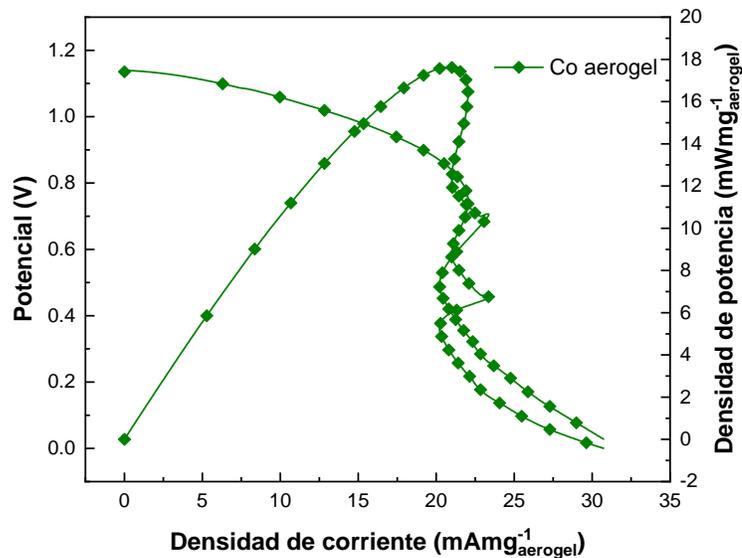


Figura 42. Curva de descarga Co aerogel ajustado a masa de catalizador en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

Según la Figura 42, al normalizar los parámetros de densidad de corriente y densidad de potencia obtenemos que el aerogel PdCo 4-1 es el que presenta mejores resultados, iniciando con un OCV mayor al de los demás aerogeles de 1.45 V, una densidad de corriente de 90 mA mg^{-1} y densidad de potencia de 27 mW mg^{-1} . Demostrando que al unir el metal noble Pd con una proporción de Co, las propiedades del catalizador aumentan en comparación con el Pd aerogel.

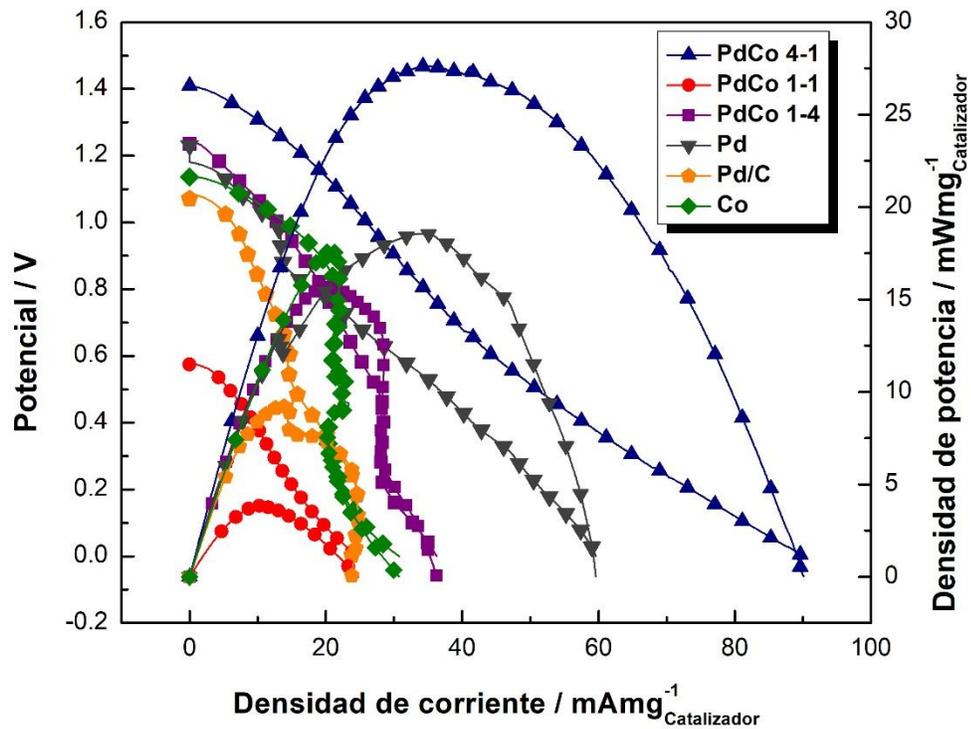


Figura 43. Comparación de curvas de descarga de aerogeles PdCo, Pd aerogel, Pd/C y Co aerogel ajustado a masa de catalizador en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

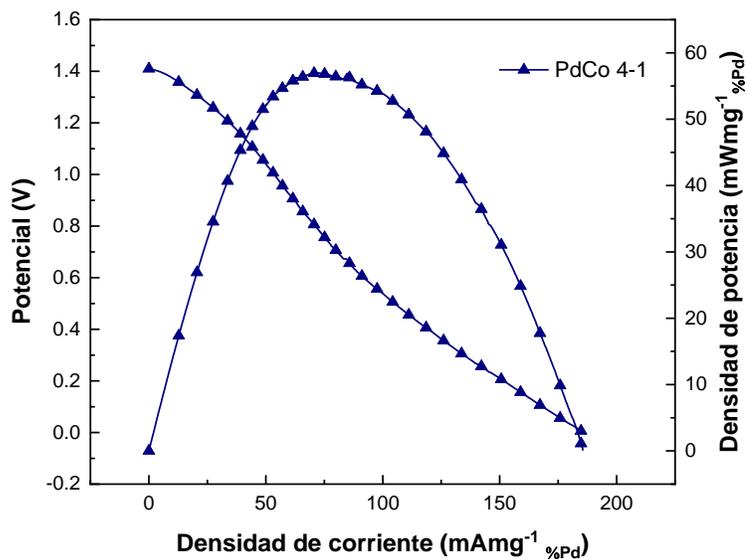


Figura 44. Curva de descarga PdCo 4:1 ajustada a porcentaje de Pd según el XPS en la masa de catalizador depositada en el electrodo, velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

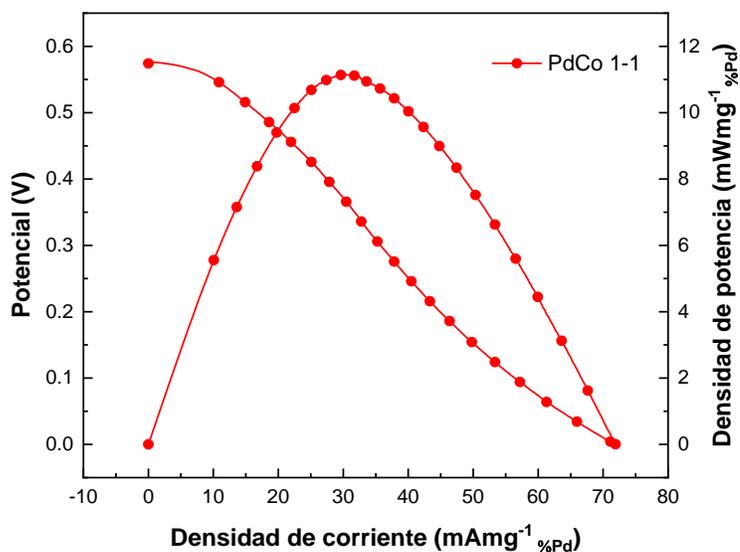


Figura 45. Curva de descarga PdCo 1:1 ajustada a porcentaje de Pd según el XPS en la masa de catalizador depositada en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

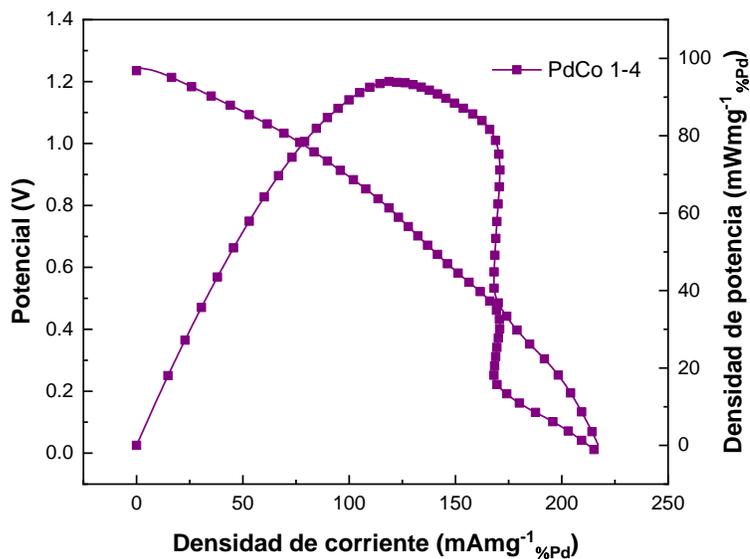


Figura 46. Curva de descarga PdCo 1:4 ajustada a porcentaje de Pd según el XPS en la masa de catalizador depositada en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

Al tener los resultados de porcentaje en peso por medio de la técnica XPS, se realizó un análisis contemplando que el %Pd como metal noble es el que brinda las propiedades dentro de la reacción y por ende esa cantidad de Pd es la que está trabajando en el catalizador y durante la reacción en la MFC como se muestra en la Figura 46. Como resultado el PdCo 1-4 el cual contiene la cantidad menor de Pd en los aerogeles sintetizados, presenta una densidad de potencia y de corriente mayor que los otros aerogeles estudiados, obteniendo $90 \text{ mWmg}^{-1}_{\%Pd}$ y $223 \text{ mA mg}^{-1}_{\%Pd}$, respectivamente.

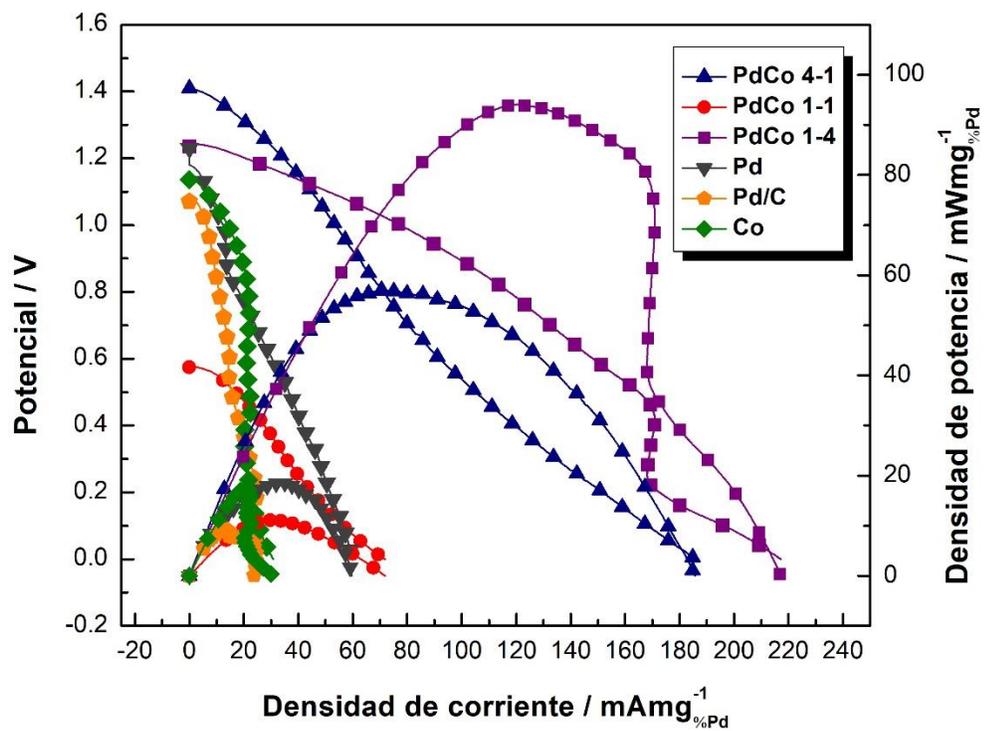


Figura 47. Curvas de descarga de aerogeles PdCo ajustadas a porcentaje de Pd según el XPS en la masa de catalizador depositada en el electrodo a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

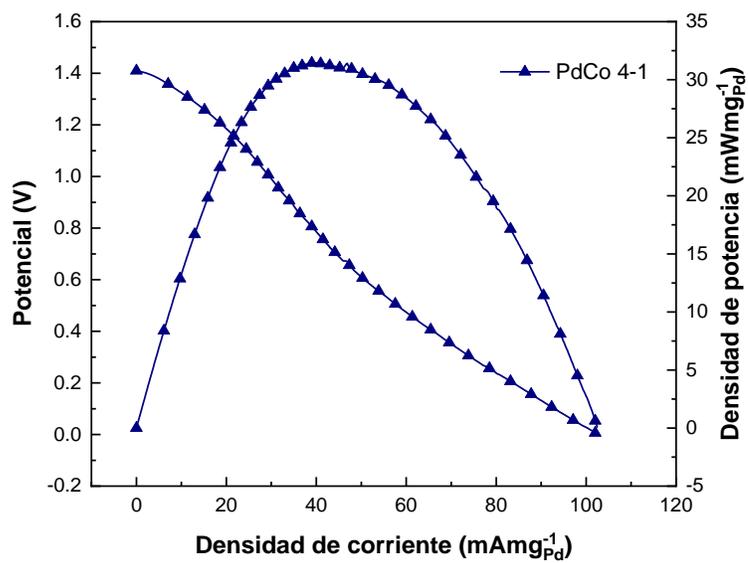


Figura 48. Curva de descarga PdCo 4:1 ajustada al peso del catalizador en el electrodo según la cantidad de Pd por su estequiometria, velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹.

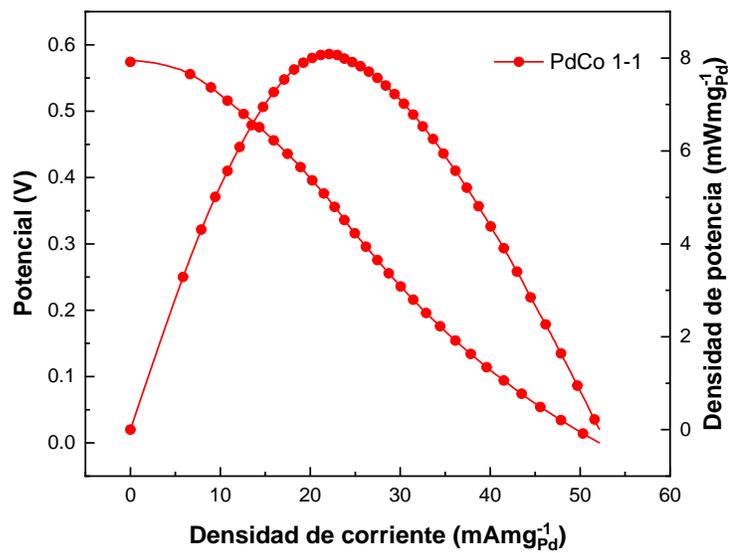


Figura 49. Curva de descarga PdCo 1:1 ajustada al peso del catalizador en el electrodo según la cantidad de Pd por su estequiometria, velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹.

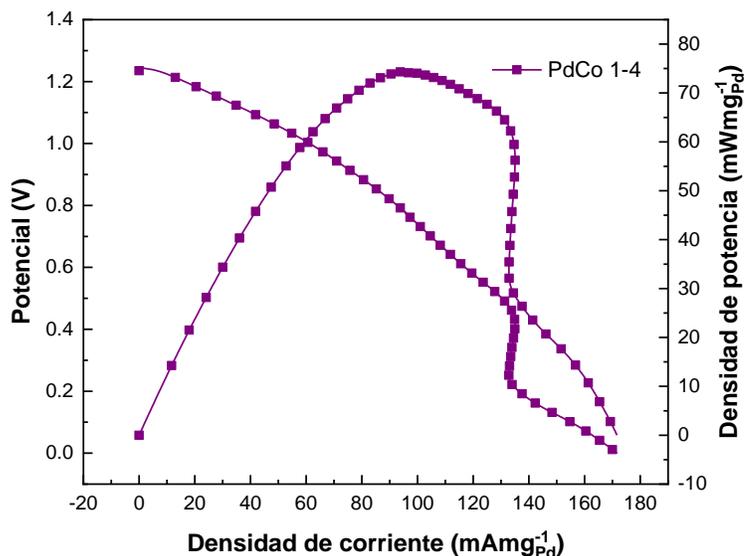


Figura 50. Curva de descarga PdCo 1:4 ajustada al peso del catalizador en el electrodo según la cantidad de Pd por su estequiometría, a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

Con la comparación anterior también se realizó un análisis, pero esta vez contemplando que según la estequiometría durante la síntesis de los aerogeles PdCo, el Pd como metal noble es el que brinda las propiedades dentro de la reacción y por ende esa cantidad de Pd es la que está trabajando en el catalizador durante la reacción en la MFC como se muestra en la Figura 50. Como resultado el PdCo 1-4 el cual contiene la cantidad menor de Pd en los aerogeles sintetizados, presenta una densidad de potencia y de corriente mayor que los otros aerogeles estudiados, obteniendo $73 \text{ mWmg}_{\text{Pd}}^{-1}$ y $166 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$, respectivamente.

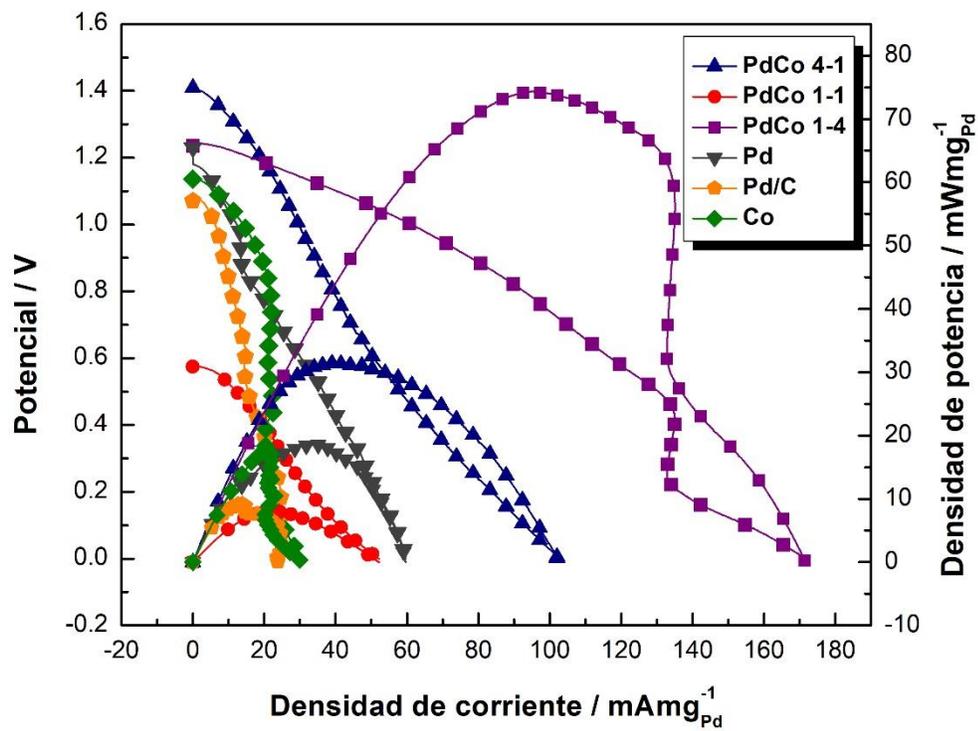


Figura 51. Curvas de descarga de aerogeles PdCo ajustadas a porcentaje de Pd según la cantidad de Pd por su estequiometría, a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

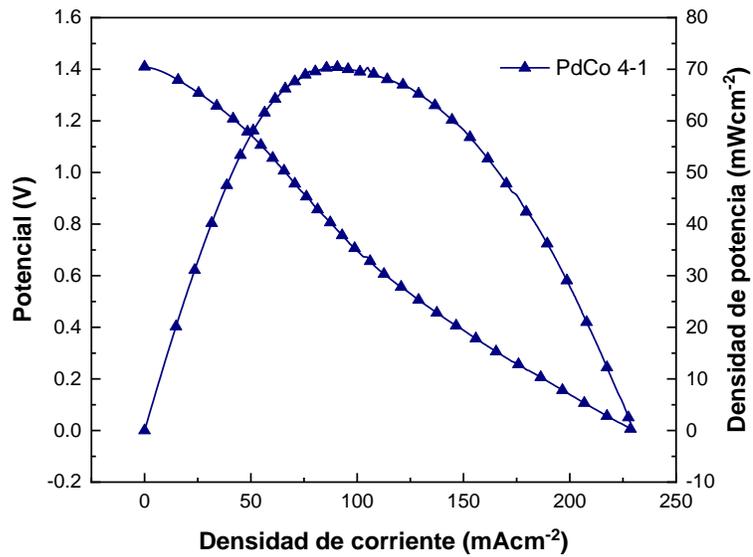


Figura 52. Curva de descarga aerogel PdCo 4:1 ajustado al área del electrodo, a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

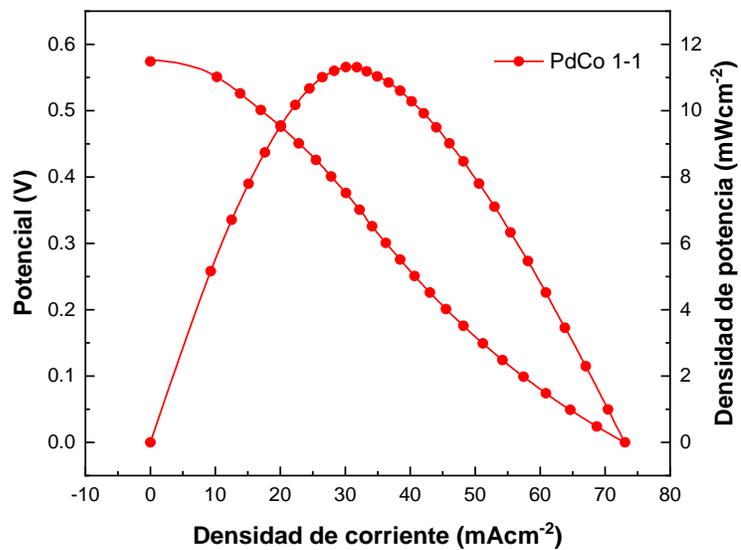


Figura 53. Curva de descarga aerogel PdCo 1:1 ajustado al área del electrodo, a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

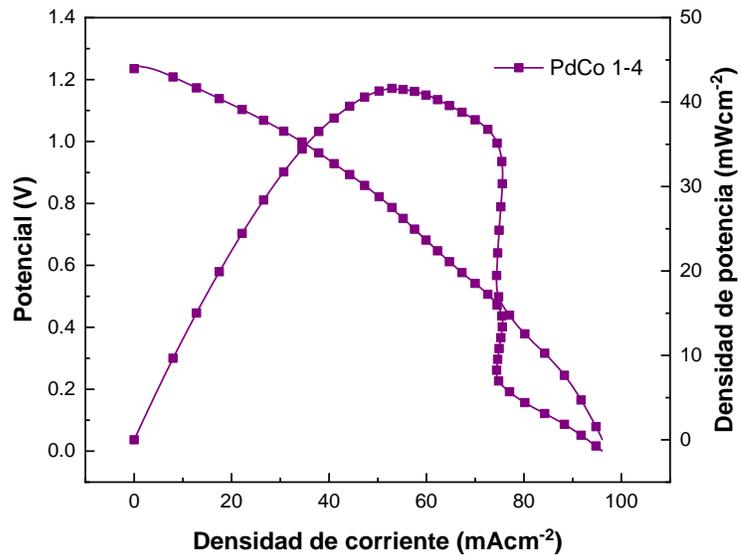


Figura 54. Curva de descarga aerogel PdCo 1:4 ajustado al área del electrodo, a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

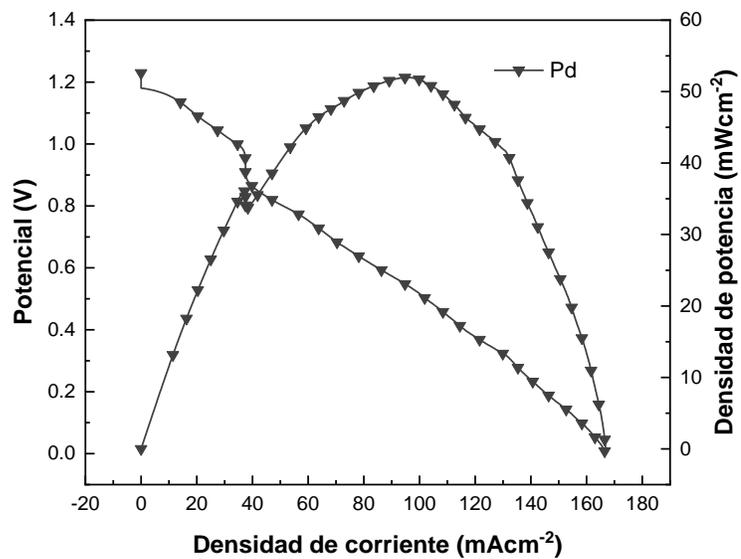


Figura 55. Curva de descarga Pd aerogel ajustado al área del electrodo, a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

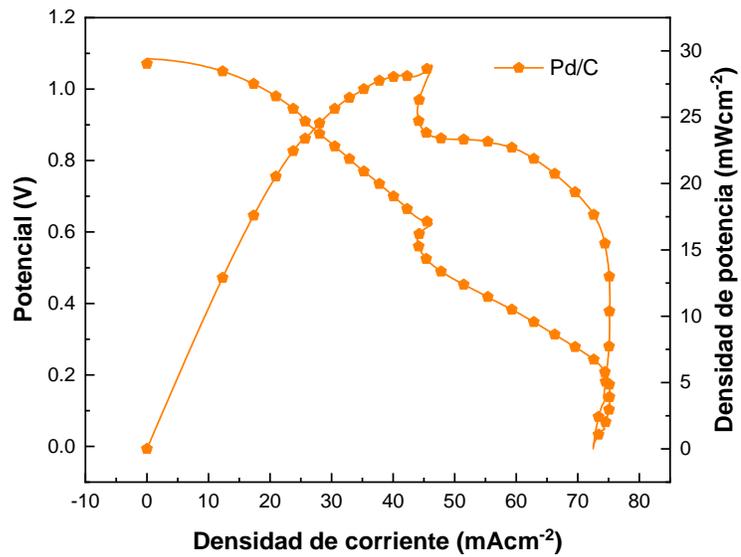


Figura 56. Curva de descarga Pd/C ajustado al área del electrodo, a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

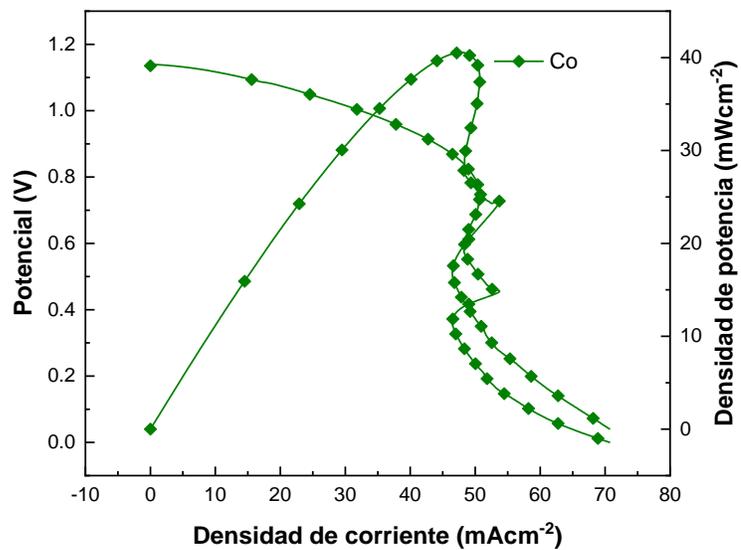


Figura 57. Curva de descarga Co aerogel ajustado al área del electrodo, a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

Para una comparación universal con otros trabajos de la literatura como los descritos en la Tabla 1, se realizó el ajuste de datos por área del electrodo como se muestra en la figura 57, encontrando en este caso que el aerogel PdCo 4-1 es el que presenta mejores resultados, con una densidad de corriente de 226 mAcm^{-2} y densidad de potencia de 68 mWcm^{-2} . En comparación se tiene como resultado que en este trabajo solo se usó 1.8 mgcm^{-2} siendo la menor cantidad utilizada en lo que se tiene reportado y obteniendo mejores resultados, sin necesidad mayores cantidades de catalizador.

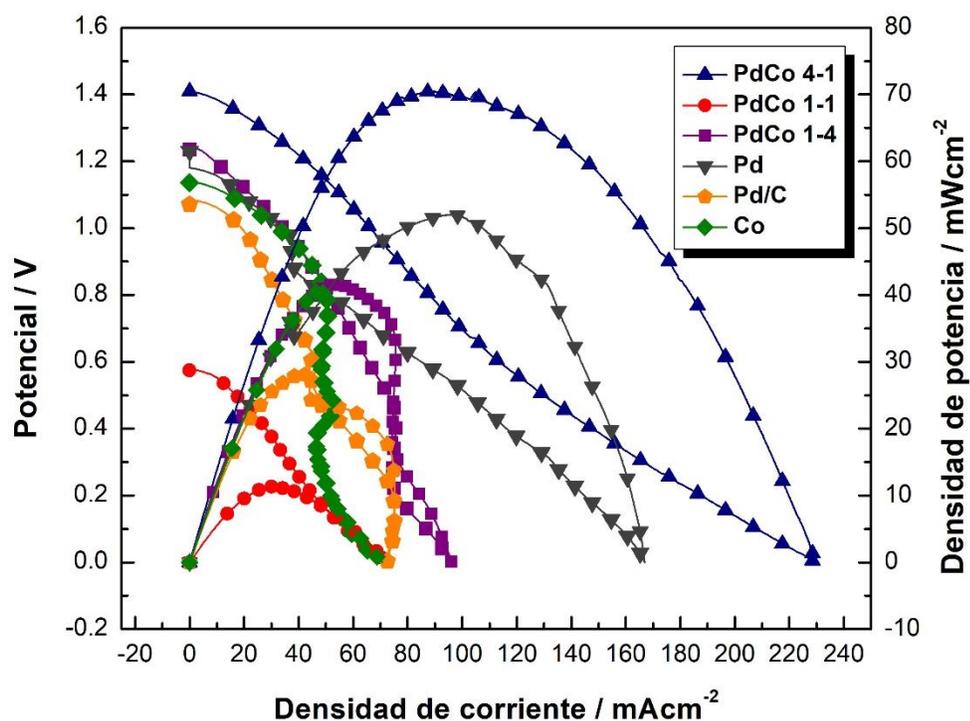


Figura 58. Comparación de curvas de descarga de aerogeles PdCo, Pd aerogel, Pd/C y Co aerogel ajustado al área del electrodo, a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

La estabilidad de cada aerogel fue sometida por una prueba de cronoamperometría la cual se realizó durante 30 minutos en la MFC como se muestra en la figura 58, donde los aerogeles de Pd-Co 4:1 presenta mayor densidad de corriente, sin embargo, el aerogel PdCo 1-4 presenta mayor estabilidad, pero menor densidad de corriente, mientras que el PdCo 1-1 mantiene una densidad de corriente promedio entre los tres aerogeles, pero menor estabilidad.

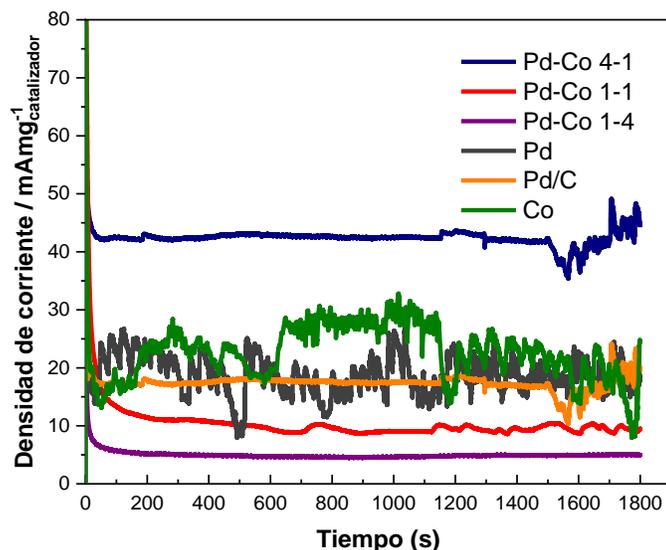


Figura 59. Cronoamperometrías de aerogeles PdCo, Pd, Co aerogel y Pd/C ajustadas al peso del catalizador en el electrodo a un voltaje de 0.4 V por 30 minutos.

CONCLUSIONES GENERALES

Se sintetizaron aerogeles nanoestructurados de PdCo en diferentes estequiometrías, al igual que aerogeles de Pd y Co, para poder hacer la comparación de los materiales entre sí, las cuales se caracterizaron fisicoquímicamente y electroquímicamente. Dentro de la morfología encontrada se obtuvo una gran diferencia entre los aerogeles de Pd y Co, siendo los de Pd más parecidos a un coral y los de Co con una apariencia en forma de nube, presentándose la misma morfología en los aerogeles con ambos metales. Con ayuda de la técnica de análisis BET se encontró que los aerogeles se encuentran en el rango de meso/macroporo. Respecto al análisis XRD se encontró que son nanoestructurados con un tamaño de cristalito menor en los aerogeles PdCo con respecto al del aerogel de Pd. Con el análisis XPS se encontró que se trata de una aleación CoPd en la superficie del material, al tener dos espectros en su estado de oxidación. Los materiales fueron caracterizados electroquímicamente, primero buscando los perfiles electroquímicos y posteriormente, evaluados en la

oxidación de etanol a una concentración de 0.5 M etanol con 0.5 M de KOH como electrolito, encontrando al PdCo 4-1 como el mayor con una densidad de corriente de $96.1 \text{ mA}^2\text{mg}^{-1}$. Respecto a las pruebas en la celda microfluídica se obtuvieron comparaciones interesantes al normalizar los resultados por diferentes factores sin embargo el aerogel de PdCo 4-1 fue el que demostró mayor eficiencia con un valor de densidad de corriente de 226 mAcm^{-2} y densidad de poder de 68 mWcm^{-2} . Los aerogeles de Pd-Co nanoestructurados son consistentes con la premisa de este trabajo y, por lo tanto, pueden usarse para oxidar etanol y también pueden usarse como catalizadores en dispositivos microfluídicos.

PRODUCTOS CIENTIFICOS OBTENIDOS EN EL POSGRADO

PUBLICACIONES:

Novel and High Electrocatalytic Activity Aerogel Pd-TM (TM=Co, Ni, Fe)

Estatus: Publicado

Materials Today Nano-Enero 2023 Factor de Impacto: 13.364

Effective synthesis procedure based in microwave heating of PdCo aerogel electrocatalyst for their use in microfluidic devices

Estatus: en revisión por parte de la revista

ACS Applied Energy Materials Factor de Impacto: 6.959

Metallic Aerogels for their use in sustainable energy generation

Estatus: en proceso de publicación

Editorial Cambridge Scholars Publishing

CURSOS:

- Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales de carbono organizado por el Instituto de ciencia y tecnología del carbono (INCAR-CSIC), Oviedo, España.
- Escritura de artículos, por la Universidad de Guanajuato.

CONGRESOS:

- Symposium de ciencia y tecnología de biosensores y biomateriales (2021-2022)
- Congreso de la sociedad mexicana de ciencia y tecnología de membranas (2021-2022)
- COLOQUIO UAQ (2021)
- CONIN UAQ (2021-2022)

REFERENCIAS

- Abdelwahab, A., Carrasco-Marín, F., & Pérez-Cadenas, A. F. (2020). Binary and ternary 3D nanobundles metal oxides functionalized carbon xerogels as electrocatalysts toward oxygen reduction reaction. *Materials*, *13*(16). <https://doi.org/10.3390/MA13163531>
- Aegerter, M. A., & Prassas, M. (n.d.). *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies Series Editors*. <http://www.springer.com/series/8776>
- Armenta-González, A. J., Carrera-Cerritos, R., Moreno-Zuria, A., Álvarez-Contreras, L., Ledesma-García, J., Cuevas-Muñiz, F. M., & Arriaga, L. G. (2016). An improved ethanol microfluidic fuel cell based on a PdAg/MWCNT catalyst synthesized by the reverse micelles method. *Fuel*, *167*, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.057>
- Bao, Y., Zha, M., Sun, P., Hu, G., & Feng, L. (2021). PdNi/N-doped graphene aerogel with over wide potential activity for formic acid electrooxidation. *Journal of Energy Chemistry*, *59*, 748–754. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.12.007>
- Başgöz, Ö., & Güler, Ö. (2020). The unusually formation of porous silica nano-stalactite structure by high temperature heat treatment of SiO₂ aerogel synthesized from rice hull. *Ceramics International*, *46*(1), 370–380. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.271>
- Brushett, F. R., Jayashree, R. S., Zhou, W. P., & Kenis, P. J. A. (2009). Investigation of fuel and media flexible laminar flow-based fuel cells. *Electrochimica Acta*, *54*(27), 7099–7105. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.011>
- Burhan, H., Yılmaz, M., Cellat, K., Zeytun, A., Yılmaz, G., & Şen, F. (2021). Direct ethanol fuel cells (DEFCs). In *Direct Liquid Fuel Cells* (pp. 95–113). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818624-4.00004-2>
- Calderón, H. A. (2020). Microscopía electrónica de transmisión para observar átomos: principios y desarrollo. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias*

- 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. In *Matter* (Vol. 1, Issue 1, pp. 39–56). Cell Press. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.006>
- Estrada-Solís, M. J., Abrego-Martínez, J. C., Moreno-Zuria, A., Arriaga, L. G., Sun, S., Cuevas-Muñiz, F. M., & Mohamedi, M. (2019). Use of a bilayer platinum-silver cathode to selectively perform the oxygen reduction reaction in a high concentration mixed-reactant microfluidic direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 18372–18381. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.078>
- Gesser', H. D., & Goswami, P. C. (1982). *Aerogels and Related Porous Materials*.
- Houache, M. S. E., Cossar, E., Ntais, S., & Baranova, E. A. (2018). Electrochemical modification of nickel surfaces for efficient glycerol electrooxidation. *Journal of Power Sources*, 375, 310–319. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.089>
- 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>
- Isaac velazquez Hernandez-Walter Velazquez Arjona. (2017). *"Estudio de los mecanismos de electro-oxidación de combustibles líquidos (glicerol y etanol), mediante espectroscopia raman de superficie mejorada (SERS)*.
- Li, D. Y., Sun, Y. K., Gao, P. Z., Zhang, X. L., & Ge, H. L. (2014). Structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized via a template-assisted sol-gel method. *Ceramics International*, 40(PB), 16529–16534. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.006>
- Liu, W., Herrmann, A. K., Bigall, N. C., Rodriguez, P., Wen, D., Oezaslan, M., Schmidt, T. J., Gaponik, N., & Eychmüller, A. (2015). Noble metal aerogels-

- synthesis, characterization, and application as electrocatalysts. *Accounts of Chemical Research*, 48(2), 154–162. <https://doi.org/10.1021/ar500237c>
- Liu, W., Herrmann, A. K., Geiger, D., Borchardt, L., Simon, F., Kaskel, S., Gaponik, N., & Eychmüller, A. (2012). High-performance electrocatalysis on palladium aerogels. *Angewandte Chemie - International Edition*, 51(23), 5743–5747. <https://doi.org/10.1002/anie.201108575>
- López-Rico, C. A., Galindo-de-la-Rosa, J., Álvarez-Contreras, L., Ledesma-García, J., Guerra-Balcázar, M., Arriaga, L. G., & Arjona, N. (2016). Direct Ethanol Membraneless Nanofluidic Fuel Cell With High Performance. *ChemistrySelect*, 1(12), 3054–3062. <https://doi.org/10.1002/slct.201600364>
- López-Rico, C. A., Galindo-De-La-Rosa, J., Ortiz-Ortega, E., Álvarez-Contreras, L., Ledesma-García, J., Guerra-Balcázar, M., Arriaga, L. G., & Arjona, N. (2016). High performance of ethanol co-laminar flow fuel cells based on acrylic, paper and Pd-NiO as anodic catalyst. *Electrochimica Acta*, 207, 164–176. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.002>
- Maleki, H., & Hüsing, N. (2018). Current status, opportunities and challenges in catalytic and photocatalytic applications of aerogels: Environmental protection aspects. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 221, pp. 530–555). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.012>
- Marčeta Kaninski, M. P., Nikolić, V. M., Potkonjak, T. N., Simonović, B. R., & Potkonjak, N. I. (2007). Catalytic activity of Pt-based intermetallics for the hydrogen production-Influence of ionic activator. *Applied Catalysis A: General*, 321(1), 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.036>
- Martínez-Lázaro, A., Ramírez-Montoya, L. A., Ledesma-García, J., Montes-Morán, M. A., Gurrola, M. P., Menéndez, José. A., Arenillas, A., & Arriaga, L. G. (2022). Facile Synthesis of Unsupported Pd Aerogel for High Performance Formic Acid Microfluidic Fuel Cell. *Materials*, 15(4), 1422. <https://doi.org/10.3390/ma15041422>

- Mousavi Shaegh, S. A., Nguyen, N. T., & Chan, S. H. (2011). A review on membraneless laminar flow-based fuel cells. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 36, Issue 9, pp. 5675–5694). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.063>
- Nguyen, M. T. X., Nguyen, M. K., Pham, P. T. T., Huynh, H. K. P., & Nguyen, S. T. (2021). Pd coated one-dimensional Ag nanostructures: Controllable architecture and their electrocatalytic performance for ethanol oxidation in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5), 3909–3921. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.226>
- Ning, H., Zhao, F., & Zhou, T. (2022). Advances in microfluidic electrochemical fuel cells in recent years. In *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (Vol. 97, Issue 7, pp. 1625–1639). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/jctb.7026>
- Número 28, B. D. C. D. L. T. , & De, J. N. (2010). *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOMETRIC α ALUMINA*.
- Peter Atkins, J. de P. J. K. (2018). *Physical Chemistry. Oxford University Press, Tenth edition*.
- Roberto Carlos Colonia Surichaqui, J. S. V. (2013). Síntesis y Caracterización de nanopartículas de ZnO₂ y su actividad antimicrobiana. *ResearchGate*.
- Scurria, A., Pagliaro, M., & Ciriminna, R. (2021). «Quick, convenient, and clean»: Advancing education in green chemistry and nanocatalysis using sol-gel catalysts under flow. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100123>
- Shafaei Douk, A., Saravani, H., & Noroozifar, M. (2018). Three-dimensional assembly of building blocks for the fabrication of Pd aerogel as a high performance electrocatalyst toward ethanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 275, 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.073>

- Shi, Q., Zhu, C., Tian, M., Su, D., Fu, M., Engelhard, M. H., Chowdhury, I., Feng, S., Du, D., & Lin, Y. (2018). Ultrafine Pd ensembles anchored-Au₂Cu aerogels boost ethanol electrooxidation. *Nano Energy*, 53, 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.047>
- Skoog, D. A., Holler, Fj., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*.
- Smirnova, I., & Gurikov, P. (2018). Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities. *Journal of Supercritical Fluids*, 134(December 2017), 228–233. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.12.037>
- Wang, Y., Luo, S., Kwok, H. Y. H., Pan, W., Zhang, Y., Zhao, X., & Leung, D. Y. C. (2021). Microfluidic fuel cells with different types of fuels: A prospective review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 141). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110806>
- 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>
- Zhang, J., Zhao, Z., Wang, Y., Wang, J., Peng, D., Li, B., Bo, T., Zheng, K., Zhou, Z., Lv, L., Xin, Z., Zhang, B., & Shao, L. (2020). Ethanol electrooxidation on highly active palladium/graphene oxide aerogel catalysts. *Chemical Physics*, 534. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110753>