

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudios con Reconocimiento de Validez Oficial por Decreto Presidencial

del 3 de abril de 1981



“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO CON DIFERENTES ESTABILIZANTES,
SOPORTADAS EN CARBÓN VULCAN: ELECTROCATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE
ELECTRO-OXIDACION DE METANOL”.

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta

ERICK GIOVANNI LUNA TOLENTINO

Director: Dra. Esther Ramirez Meneses (UIA)

Codirectores: Dr. Arturo Manzo Robledo (ESIQIE, IPN)

Dr. Alberto Ruiz Treviño



UNIVERSIDAD
IBEROAMERICANA



MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA.

Departamento de Ingeniería química, industrial y alimentos.

“Síntesis de nanopartículas de paladio con
diferentes estabilizantes, soportadas en
carbón vulcan: electrocatalizadores para
la reacción de electro-oxidación de
metanol”

P r e s e n t a:

Luna Tolentino Erick Giovanni

Directores de tesis.

Dra. Esther Ramírez Meneses

Dr. Arturo Manzo Robledo

RESUMEN.

En este trabajo, se sintetizaron electro-catalizadores de Pd variando la naturaleza del estabilizante (lignina, PVP, ácido antranílico, oleilamina, octilamina, etilendiamina, hexadecilamina y 2-metil-2-butanol.) por el método de reducción y/o desplazamiento de ligandos en precursores organometálicos en atmósfera inerte y soportados en una matriz de carbón vulcan al 90 %w respecto al catalizador. Estos electro- catalizadores fueron empleados en la evaluación de la reacción de electro-oxidación de metanol (MOR) en medio alcalino enfocado a aplicaciones de pilas de combustible. La caracterización morfológica y estructural se llevó a cabo por técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) que confirman la presencia de paladio sobre la superficie del soporte (carbón vulcan) con una buena dispersión uniformemente distribuida en las nanopartículas, con tamaños de partícula que varían entre los 3.0 y 4.6 nm. El análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR) confirmó la presencia de los grupos funcionales más cercanos a la superficie metálica por los desplazamientos en el número de onda para cada catalizador. De acuerdo a los resultados obtenidos por voltametría cíclica (i vs E) y cronoamperometría (i vs t) se encontró que la actividad electro-catalítica para la oxidación de metanol en medio alcalino (fenómenos de transferencia de masa y de carga) sigue una cinética de primer orden y una tendencia hacia el mecanismo de reacción que involucra 6 electrones y es mayor para los catalizadores estabilizados con lignina, PVP y ácido antranílico que promueven procesos redox más eficientes a las mismas condiciones de concentración y velocidad de barrido en comparación al catalizador comercial Pd Etek. Los catalizadores estabilizados con oleilamina y octilamina son menos activos debido a la inestabilidad catalítica, el aumento en el tamaño y la aglomeración de partículas, dados por el método de síntesis y le tipo de estabilización.

ABSTRACT.

In this work, Pd electro-catalysts were synthesized by changing the nature of the stabilizer (lignin, PVP, anthranilic acid, oxylamine, octylamine, ethylenediamine, hexadecylamine and 2-methyl-2-butanol.) By the method of reduction and / or displacement of ligands in organometallic precursors under inert atmosphere and supported on vulcan carbon matrix 90% w. These electrocatalysts were used in the evaluation of the methanol oxidation reaction (MOR) in alkaline medium focused on fuel cell applications. The morphological and structural characterization was carried out by X-ray diffraction (DRX) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) techniques that confirm the presence of palladium on the support surface (vulcan carbon) with uniformly distributed dispersion in nanoparticles, with particle sizes ranging from 3 and 4.6 nm. The infrared spectroscopy analysis (FTIR) confirmed the presence of the functional groups closest to the metal surface due to the displacements in the wave number for each catalyst. According to the results obtained by cyclic voltammetry (i vs E) and chronoamperometry (i vs t) it was found the electro-catalytic activity for the methanol oxidation reaction in alkaline medium (mass transfer and charge phenomena) follows a first order kinetics and a tendency towards the reaction mechanism that involves 6 electrons and is greater for catalysts stabilized with lignin, PVP and anthranilic acid that promote more efficient redox processes at the same concentration conditions and scanning speed compared to the commercial catalyst Pd Etek. Oilylamine and octylamine stabilized catalysts are less active due to catalytic instability, increase in particle size and agglomeration, given by the method of synthesis and the type of stabilization.

OBJETIVO GENERAL.

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de Pd estabilizadas y soportadas en carbón vulcan para evaluar su actividad catalítica en la reacción de electro oxidación de metanol en medio alcalino.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- i. Sintetizar nanopartículas de paladio por el método de reducción y/o desplazamiento de ligandos de precursores organometálicos variando la naturaleza del estabilizante.
- ii. Caracterizar los materiales obtenidos morfológica y estructuralmente usando las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Microscopia electrónica de Transmisión (HRTEM) y Difracción de rayos X (DRX).
- iii. Evaluación de la actividad electrocatalítica de los materiales obtenidos para conocer los fenómenos interfaciales electrodo-electrolito en la reacción de electro-oxidación de metanol en medio alcalino, por medio de las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

JUSTIFICACIÓN

Las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) son una alternativa prometedora para la generación de energía en los vehículos y dispositivos electrónicos portátiles. Sin embargo, aún existen obstáculos para su empleo a gran escala debido al costo de fabricación de las celdas que involucran membranas y catalizadores compuestos por materiales caros como el platino, el tiempo de vida útil es relativamente bajo además de que el transporte y distribución del combustible tiende a ser peligroso (flamabilidad y explosividad).

Los catalizadores usados en este tipo de celdas de combustible son el Ni, Ru, Ir, Pd y Pt. Las aleaciones de Pt son los catalizadores más usados en las DMFC y se ha dedicado gran trabajo de investigación para mejorar la tolerancia al envenenamiento por CO en el catalizador y el aumento de la actividad para la oxidación del metanol en medio alcalino.

El Pt por su configuración electrónica y el electrón en su último orbital ($5d^9$) genera energía de enlaces muy fuertes con el CO y el CO_2 por lo que fácilmente se satura la superficie del catalizador generando baja actividad una vez envenenado. Por esta razón se han usado catalizadores de Pt con aleaciones de metales menos nobles (menor resistencia a la oxidación), promoviendo que las moléculas de CO y CO_2 se dirijan hacia los metales menos nobles (efecto Spillover) y esto permita una mayor eficiencia del catalizador. El Pd es una alternativa prometedora ya que presenta gran similitud al Pt además de tolerar más el envenenamiento por CO y CO_2 en medio alcalino debido a que sus enlaces son más débiles a causa de su configuración electrónica y electronegatividad. Pero su actividad es similar para la electro-oxidación de metanol, sin perder de vista que el costo es relativamente más bajo.

Para la obtención de materiales catalíticos de Pd en este trabajo de investigación se ha propuesto el uso del método de síntesis de reducción y/o desplazamiento de ligandos de precursores organometálicos debido a que experimentos previos en el grupo de trabajo han demostrado que por este método se han obtenido nanopartículas metálicas con tamaño menor a los 10 nm lo cual favorece su actividad electrocatalítica. La síntesis se lleva a cabo

en atmósfera inerte, medio orgánico e hidrógeno como gas de reacción a temperatura ambiente.

Las ventajas de este método de síntesis son la reproducibilidad y el control del tamaño, forma y dispersión de las nanopartículas. Las nanopartículas de Pd que se obtendrán se propone estabilizarlas con diferentes compuestos orgánicos para conocer su efecto en la superficie del catalizador, y su actividad electroquímica en la reacción de electro-oxidación de metanol.

La síntesis para la obtención de nanopartículas de Pd se lleva a cabo en relación 90% peso de carbón vólcan y 10% peso de Pd, las nanopartículas de Pd se obtienen con 2 equivalentes de estabilizante por cada equivalente de Pd. Las condiciones de síntesis son temperatura ambiente, 3 bar de presión (H_2), y condiciones de atmosfera inerte.

Finalmente, las nanopartículas obtenidas se evaluarán electroquímicamente por voltametría cíclica y cronoamperometría para comparar la actividad electrocatalítica con el catalizador comercial Pd-Etek en la reacción de electro-oxidación de metanol en medio alcalino.

ABREVIATURAS

MEB	Microscopia Electrónica de Barrido	HG	Grafeno Hidrogenado
MET	Microscopia electrónica de Transmisión	Rgo	Óxido de Grafeno
DRX	Difracción de rayos X	LDH	Hidróxidos bilaminares
DMFC	Celdas de combustible de metanol directo	CNTs	Nanotubos de carbono
PEMFC	Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico	PVP	Polivinilpirrolidona
SOFC	Celdas de combustible de óxido sólido	Pd(dba) ₂	Bis dibencil denacetona paladio
AFC	Celdas de combustible alcalinas	DI	Desionizada
PAFC	Celdas de combustible de ácido fosfórico	v	Volt
RRO	Reacción de reducción de oxígeno	THF	Tetrahidrofurano
FCC	Cara cubica centrada	JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Sources
FTIR	Espectroscopia Infrarroja	ERH	Electrodo de referencia de Hidrógeno
ROM	Reacción de oxidación de metanol	mA	Miliampere
mC	Milicoulomb	VC	Voltametría Cíclica
ECSA	Área Electroquímicamente Activa	OCP	Circuito abierto
Ep	Potencial de pico	ip	Corriente de pico

LISTA DE FIGURAS

	Paginas
<i>Figura 1. Esquema de una pila de combustible de metanol directo (DMFC).</i>	15
<i>Figura 2. Esquema general de los métodos para la preparación de nanopartículas metálicas [20].</i>	16
<i>Figura 3. Esquema de reacción para la formación de nanopartículas metálicas en medio alcohólico.</i>	18
<i>Figura 4. Representación esquemática de la a) estabilización electrostática b) estabilización estérica de partículas coloidales metálicas.</i>	25
<i>Figura 5. (a). Principales sectores de aplicación para el paladio en el periodo 2000-2019 y (b). Principales productores de publicaciones enfocados en la obtención de paladio durante el periodo 2000-2019.</i>	27
<i>Figura 6. (a). Principales sectores de aplicación para síntesis de nanopartículas de paladio en el periodo 2000-2019 y (b). Principales productores de publicaciones enfocados en síntesis de nanopartículas de paladio durante el periodo 2000-2019.</i>	28
<i>Figura 7. Esquema del montaje experimental para la síntesis de nanopartículas de Pd a partir de PdCl₂</i>	31
<i>Figura 8. Reacción global del método de síntesis para la obtención de nanopartículas de paladio a partir de Pd(dba)₂, soportados en carbón vólcan, variando la naturaleza del estabilizante</i>	33
<i>Figura 9: Imagen de los reactores Fisher-Porter en presencia del precursor de Pd, carbón vólcan, THF anhidro y el estabilizante.</i>	35
<i>Figura 10: Imagen de (a) matraz con solución coloidal y (b) trampa para capturar el THF anhidro al concentrar el coloide vía vacío y N₂ líquido.</i>	36
<i>Figura 11: Imagen de la separación del pentano sobrenadante de la solución coloidal en atmósfera de N₂.</i>	36
<i>Figura 12. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de la serie de catalizadores de paladio obtenida a partir de Pd(dba)₂ con diferentes estabilizantes y soportados en carbón vulcan.</i>	38
<i>Figura 13. Localización de la región IR.</i>	40
<i>Figura 14. Tipos de vibraciones moleculares a) vibración de tensión y b) vibraciones de flexión.</i>	42

<i>Figura 15. Metodología para llevar a cabo el análisis IR.</i>	43
<i>Figura 16. Espectros FTIR comparativa de nanopartículas de Pd/lignina con lignina como referencia y la derecha esquema propuesto de una partícula de Pd con una molécula de lignina a su alrededor.</i>	45
<i>Figura 17. Espectros FTIR comparativa de nanopartículas de Pd/PVP con PVP comercial como referencia y la derecha esquema propuesto de una partícula de Pd con una molécula de PVP a su alrededor.</i>	46
<i>Figura 18. Espectros FTIR comparativa de nanopartículas Pd/2-metil-2-butanol con 2-metil-2-butanol como referencia y la derecha esquema propuesto de una partícula de Pd con una molécula de 2-metil-2-butanol a su alrededor.</i>	47
<i>Figura 19. Espectros FTIR comparativa de nanopartículas de Pd/ácido antranílico con ácido antranílico comercial como referencia y la derecha esquema propuesto de una partícula de Pd con una molécula de ácido antranílico a su alrededor</i>	48
<i>Figura 20. Espectros FTIR comparativa de nanopartículas Pd/etilendiamina con etilendiamina como referencia y la derecha esquema propuesto de una partícula de Pd con una molécula de etilendiamina a su alrededor</i>	49
<i>Figura 21. Espectros FTIR comparativa de nanopartículas de Pd/octilamina con octilamina como referencia y la derecha esquema propuesto de una partícula de Pd con una molécula de octilamina a su alrededor</i>	50
<i>Figura 22 (a-b). Imágenes de HRTEM para catalizadores Pd / PVP/C a diferentes escalas.</i>	51
<i>Figura 23 (a-b). Imágenes de HRTEM para catalizadores Pd/Lignina/C a diferentes escalas.</i>	52
<i>Figura 24 (a-b). Imágenes de HRTEM para catalizadores Pd/Octilamina/C a diferentes escalas</i>	53
<i>Figura 25 (a-b). Imágenes de HRTEM para catalizadores Pd/Oleilamina/C a diferentes escalas.</i>	54
<i>Figura 26 (a-b). Imágenes de HRTEM para catalizadores Pd/Hexadecilamina/C a diferentes escalas.</i>	55
<i>Figura 27. Imagen de la homogenización de suspensiones.</i>	56
<i>Figura 28. Imagen del depósito de la suspensión en electrodo de trabajo de carbón vítreo en teflón previamente pulido a espejo.</i>	57
<i>Figura 29. Imagen de (a) contra-electrodo (grafito) y (b) Electrodo de referencia de hidrógeno (ERH).</i>	57
<i>Figura 30: Perfiles i vs E de activación de electro-catalizadores a $100 \frac{mV}{s}$, de -0.7 a 0.7 V en medio alcalino NaOH 0.5M</i>	59

Figura 31. Perfiles i vs E correspondientes a la reacción de oxidación de metanol (ROM) a $5 \frac{mV}{s}$, de -0.7 a 0.7 V en NaOH 0.5M para el catalizador de Pd/C estabilizado con Octilamina a diferentes concentraciones de CH_3OH , a) 0.001M, b) 0.01M, c) 0.1M, d) 1M. 60

Figura 32. Perfiles i vs E correspondientes a la reacción de oxidación de metanol (ROM) a $5 \frac{mV}{s}$, de -0.7 a 0.7 V en NaOH 0.5M para el catalizador de Pd/C estabilizado con Oleilamina a diferentes concentraciones de CH_3OH , a) 0.001M, b) 0.01M, c) 0.1M, d) 1M. 61

Figura 33. Perfiles i vs E correspondientes a la reacción de oxidación de metanol (ROM) a $5 \frac{mV}{s}$, de -0.7 a 0.7 V en NaOH 0.5M para el catalizador de Pd/C estabilizado con Ácido antranílico a diferentes concentraciones de CH_3OH , a) 0.001M, b) 0.01M, c) 0.1M, d) 1M. 62

Figura 34. Perfiles i vs E correspondientes a la reacción de oxidación de metanol (ROM) a $5 \frac{mV}{s}$, de -0.7 a 0.7 V en NaOH 0.5M para el catalizador de Pd/C estabilizado con PVP a diferentes concentraciones de CH_3OH , a) 0.001M, b) 0.01M, c) 0.1M, d) 1M. 63

Figura 35. Perfiles i vs E correspondientes a la reacción de oxidación de metanol (ROM) a $5 \frac{mV}{s}$, de -0.7 a 0.7 V en NaOH 0.5M para el catalizador de Pd/C estabilizado con Lignina a diferentes concentraciones de CH_3OH , a) 0.001M, b) 0.01M, c) 0.1M, d) 1M. 64

Figura 36. Perfiles i vs E correspondientes a la reacción de oxidación de metanol (ROM) a $5 \frac{mV}{s}$, de -0.7 a 0.7 V en NaOH 0.5M para el catalizador comercial Pd Etek a diferentes concentraciones de CH_3OH , a) 0.001M, b) 0.01M, c) 0.1M, d) 1M. 65

Figura 37. Potencial de pico vs $\text{Log} [CH_3OH]$ a $5 \frac{mV}{s}$, de -0.7 a 0.7 V en NaOH 0.5M para serie de catalizadores base Pd a diferentes concentraciones de CH_3OH . 67

Figura 38. Curvas características de los electro-catalizadores **(a)** Pd / lignina / C, **(b)** Pd / PVP / C, **(c)** Pd / ácido antranílico / C, **(d)** Pd / ETEK / C, **(e)** Pd / oleilamina / C, **(f)** Pd / octilamina / C atribuidas a la variación de la velocidad de barrido en una solución en medio alcalino de CH_3OH 1M en NaOH 0.5M, en un ventana de potencial de -0.7 a 0.7 E (V vs SHE). 68

Figura 39. Curvas características de **(g)** los perfiles de E_p vs $\text{Ln} (V)$ y de **(h)** los perfiles I_p vs $v^{1/2}$. 69

Figura 40. Perfiles E vs I para la obtención de Q_{PdO} en mC, mediante los PdO presentes en la activación del catalizador Pd/Lignina/C a 50 mVs^{-1} y $[NaOH] 0.5M$ 72

<i>Figura 41. Perfiles E vs I para la obtención de Q_{PdO} en mC, mediante los PdO presentes en la activación del catalizador (a) Pd/PVP/C, (b) Pd/Ácido antranílico/C a 50 mVs^{-1} y $[\text{NaOH}] 0.5\text{M}$.</i>	72
<i>Figura 42. Perfiles E vs I para la obtención de Q_{PdO} en mC, mediante los PdO presentes en la activación de los catalizadores (a) Pd ETEK, (b) Pd/Oleilamina/C y (c) Pd/Octilamina/C a 50 mVs^{-1} y $[\text{NaOH}] 0.5\text{M}$.</i>	73
<i>Figura 43. Perfil i vs t Pd/Lignina/C en solución CH_3OH 1M y NaOH 0.5M con un tiempo de polarización de 1200 s.</i>	76
<i>Figura 44. Perfil i vs t Pd/PVP/C en solución CH_3OH 1M y NaOH 0.5M con un tiempo de polarización de 1200 s</i>	76
<i>Figura 45. Perfil i vs t Pd/Ác. antranílico/C en solución CH_3OH 1M y NaOH 0.5M con un tiempo de polarización de 1200 s.</i>	76
<i>Figura 46. Perfil i vs t Pd/Oleilamina/C en solución CH_3OH 1M y NaOH 0.5M con un tiempo de polarización de 1200 s.</i>	76
<i>Figura 47. Perfil i vs t Pd/Octilamina/C en solución CH_3OH 1M y NaOH 0.5M con un tiempo de polarización de 1200 s.</i>	76
<i>Figura 48. Perfil i vs t Pd E-TEK en solución CH_3OH 1M y NaOH 0.5M con un tiempo de polarización de 1200 s.</i>	76
<i>Figura 49. Cronoamperometría serie de catalizadores, Perfiles i vs t en solución CH_3OH 1M y NaOH 0.5M con un tiempo de polarización de 1200 s, en intervalos de potencial de -300mV, -200mV, 0 mV y 100mV</i>	77

LISTA DE TABLAS

	Paginas
<i>Tabla 1: Antecedentes de Síntesis para la obtención de nanopartículas de paladio.</i>	21
<i>Tabla 2. Resumen para la síntesis de nanopartículas de paladio obtenidas a partir del precursor Pd(dba)₂ empleando diferentes estabilizantes soportadas en carbón vulcan.</i>	32
<i>Tabla 3. Resultado del tamaño de cristalita calculado por la fórmula de Scherrer para cada catalizador de Pd FCC.</i>	39
<i>Tabla 4. Resultados de corriente de pico (I_p) [mA mg^{-1}], en la reacción de oxidación de metanol 1M a diferentes velocidades de barrido</i>	66
<i>Tabla 5. Resultados de potencial de pico (E_p) [V], en la reacción de oxidación de metanol 1M a diferentes velocidades de barrido</i>	66
<i>Tabla 6. Resultados de corriente de pico (I_p) [mA mg^{-1}], 5 mVs^{-1} a diferentes concentraciones.</i>	66
<i>Tabla 7. Resultados de potencial de pico (E_p) [V], 5 mVs^{-1} a diferentes concentraciones.</i>	66
<i>Tabla 8. Valores obtenidos de ECSA para la serie de catalizadores base Pd en relación con la actividad electrocatalítica en la reacción de electro-oxidación de metanol en medio básico.</i>	74

CAPITULO UNO

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

Debido a la gran demanda de combustibles fósiles, el uso del petróleo y sus derivados, la emisión de NO_x , SO_x , y compuestos orgánicos volátiles (COV_s) sugiere la búsqueda de alternativas a la dependencia de combustibles fósiles. Por estas razones la necesidad de buscar nuevas tecnologías eficientes para la generación de energía con bajas emisiones contaminantes ha generado alternativas tales como energía eólica, nuclear, solar, hidráulica, así como celdas de combustible.

Las celdas de combustible han sido una alternativa prometedora desde décadas pasadas, ya que son una posible solución para problemas de desabasto energético, sin embargo, aún presentan diversos inconvenientes a resolver, como el uso del material usado como catalizador que comúnmente son metales nobles de alto costo, el transporte del combustible y la durabilidad.

Existen diversos tipos de celdas de combustible. Destacando las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés), que funcionan en base a la energía química generada por el combustible transformándola en energía eléctrica mediante reacciones electroquímicas sin generar compuestos o productos intermediarios contaminantes, trabajan a bajas temperaturas de operación y los problemas de corrosión se reducen al mínimo teniendo como único residuo el agua. Debido a que este tipo de membranas son mecánicamente resistentes se fabrican a dimensiones pequeñas y delgadas, poseen densidad energética elevadas y alta resistencia química [1].

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés), operan a temperaturas altas entre $600\text{ }^\circ\text{C}$ y $1000\text{ }^\circ\text{C}$, produciendo vapor de agua,

CO₂ y electricidad. En este sistema los reactivos están en compartimientos independientes por lo que estos se interconectan entre si a través de una membrana de intercambio iónico que permite el paso de especies cargadas (iones, oxidados o reducidos) pero no el paso de los reactivos en su forma original. Así las cargas generadas se neutralizan entre sí y de esta forma la reacción sigue su curso [2].

Estas celdas no requieren metales nobles como catalizador y pueden usarse a pequeña y gran escala en sistemas de alta potencia [3].

Las celdas de combustible alcalinas (AFC, por sus siglas en inglés), son uno de los diseños más antiguos usados en Estados Unidos en los años 60s, su costo es muy alto y requieren H₂ y O₂ puros comprimidos, por lo que son muy poco rentables y su temperatura de operación ronda entre los 150 °C y los 200 °C. Tiene una eficiencia de alrededor del 70% [4].

Las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés), son usadas en sistemas pequeños estacionarios, trabajan a temperaturas medidas en un rango de 150 °C y 250 °C, además su uso se limita para automóviles o dispositivos electrónicos portátiles. Requiere de un reformador de metanol externo y soporta hasta 1.5% de concentración de monóxido de carbono (CO) en el cátodo [5].

Por otra parte, las celdas de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas en inglés) resultan ser una mejor opción por varias razones: la facilidad de almacenar el alcohol usado como combustible, generación de densidad energética más alta y estructura del sistema menos compleja, funcionando bajo el principio de intercambio de protones [6].

Los electro-catalizadores más usados para las DMFC son aquellos a base de aleaciones de metales nobles y/o de transición de los cuales depende el fenómeno catalítico. Los electro-catalizadores están soportados comúnmente en carbón

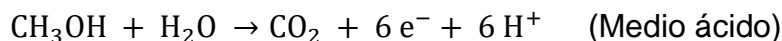
vúlcan o nanotubos de carbono debido a su buena conductividad eléctrica y excelente estabilidad química. Cabe mencionar que el Pt-Ru es el catalizador más usado para las celdas de combustible de metanol directo, pero su alto costo y poca tolerancia al envenenamiento por CO y CO₂ emitido en la reacción de electro-oxidación de metanol [7].

Por lo anterior, uno de los principales objetivos del proyecto es sintetizar catalizadores reduciendo la carga metálica, competir con la actividad electrocatalítica y obtener una mayor tolerancia al envenenamiento por CO y CO₂. El paladio es una alternativa prometedora pues presenta gran similitud con el platino además de presentar mayor tolerancia al envenenamiento por CO y CO₂ en la reacción de electro-oxidación de metanol llevada a cabo en medio alcalino y su actividad es similar para la electro-oxidación de metanol y de menor costo que el platino.

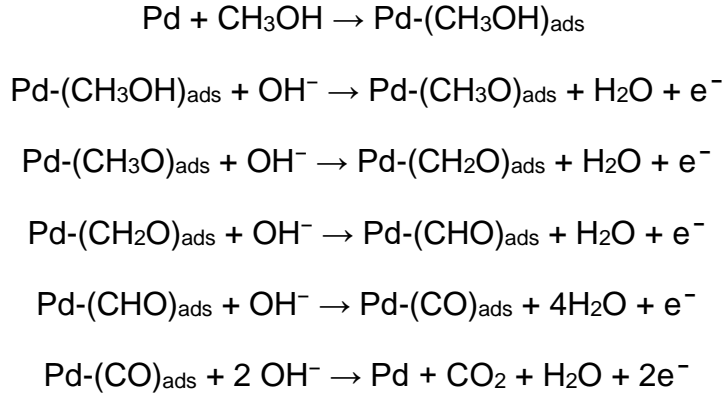
El método de síntesis que se propone emplear para la obtención de catalizadores base paladio es la reducción y/o desplazamiento de ligandos en precursores organometálicos que ha demostrado generar nanopartículas con tamaños <10 nm, característica ideal para catálisis [8, 9].

1.1. Reacción de Oxidación de metanol

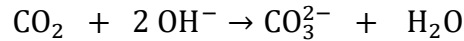
La reacción general de electro-oxidación del metanol en el ánodo se propone como:



El mecanismo para la electro-oxidación de metanol con catalizadores base Pd en medio alcalino es un proceso donde se transfieren 6 electrones, como se muestra en las siguientes reacciones [10]:



Para soluciones cuya alcalinidad es muy alta y la molaridad del alcohol es baja, el CO_2 se convierte rápidamente en CO_3^{2-} .



Análogamente, la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en el cátodo es propuesta a continuación en la figura 1 donde se presenta un esquema de una celda de combustible de metanol directo.

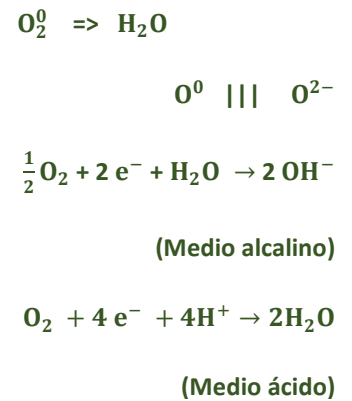
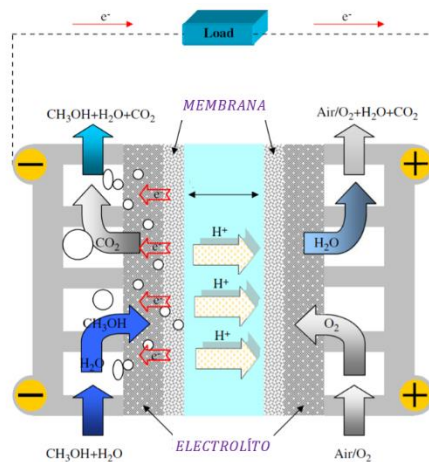
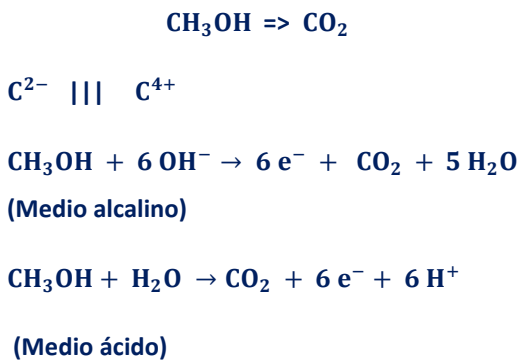
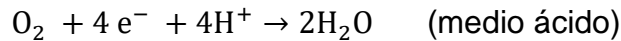
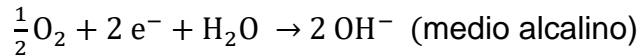


Figura 1. Esquema de una pila de combustible de metanol directo (DMFC) [11].

En la literatura los electro-catalizadores empleados para la electro-oxidación de metanol son nanopartículas de Pt, Pd, Ni, Cu, Au, Ru, Rh, Sn, Ce, W, Os e Ir [12, 13, 14, 15, 16] y bimetálicos tales como Pd-Pt, Pt-Bi, Ag-Zn, Pt-Rh, Pt-Ru, Pt-Sn y Pt-Co que son considerados buenos para esta reacción [17, 18, 19]. Estos sistemas de nanopartículas pueden obtenerse por métodos de síntesis químicos o físicos (Figura 2):

- A) Subdivisión Mecánica de agregados metálicos (métodos físicos)
- B) Nucleación y crecimiento de átomos metálicos (métodos químicos).

Los métodos físicos producen dispersiones donde la distribución del tamaño de partícula es muy amplia. Los sistemas obtenidos suelen ser más grandes (> 10 nm) y la síntesis no es reproducible por lo que la actividad catalítica no es reproducible. Algunos ejemplos de materiales que se prepararon por métodos físicos son la obtención de nanopartículas de telururo de bismuto y la obtención de nanopartículas de Au preparadas en presencia de sustratos de Si y zafiro para aplicaciones de biosensores.

Los métodos químicos como la reducción de sales de metales de transición es la metodología más empleada para controlar el tamaño de las partículas. Actualmente, el objetivo clave en el área de síntesis de nanopartículas de metales de transición es la obtención de nanopartículas monodispersas, en oposición a los coloides tradicionales.

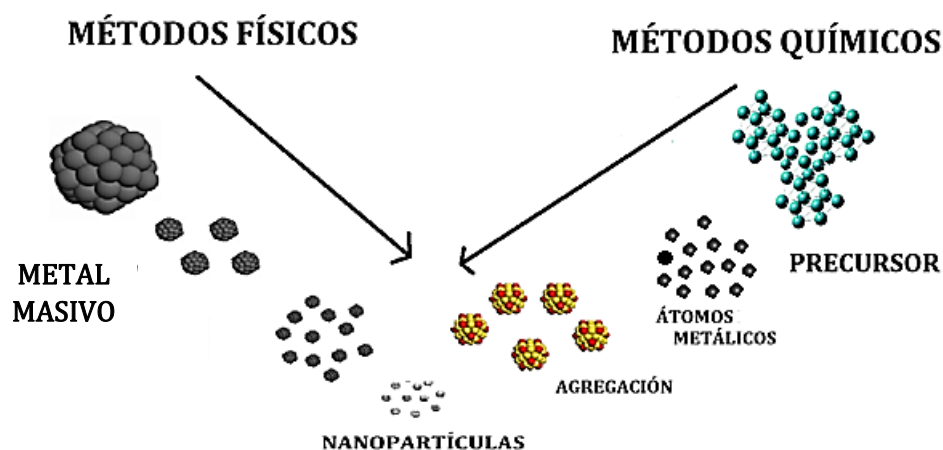


Figura 2. Esquema general de los métodos para la preparación de nanopartículas metálicas [20].

Las nanopartículas metálicas o los nanoclusters tiene las siguientes características:

- (i) tamaño específico (1-10 nm), (ii) composición superficial bien definida, (iii) síntesis y propiedades reproducibles, y (iv) aislables y redisolubles. A continuación, se describen brevemente los métodos químicos de síntesis [20].

1.2 Preparación de coloides (nanopartículas) dispersos en un medio líquido

Sin importar cuál sea el método de síntesis utilizado para generar soluciones coloidales de nanopartículas metálicas, el agente estabilizante siempre es necesario para evitar la agregación de las partículas. Son cinco los métodos químicos de síntesis generales que se utilizan principalmente en la literatura para sintetizar coloides de metales de transición:

- (i) Reducción química de sales de metales de transición,
- (ii) Descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica,
- (iii) Reducción y/o desplazamiento de ligandos de precursores organometálicos,
- (iv) Síntesis de vapores metálicos.

1.3 Reducción química de sales de metales de transición.

La reducción de sales de metales de transición en solución es el método más ampliamente utilizado para generar suspensiones coloidales de nanopartículas metálicas.

Se ha usado una amplia gama de agentes reductores para obtener nanopartículas metálicas coloidales: gases como el hidrógeno o monóxido de carbono, hidruros o sales como el borohidruro de sodio o citrato de sodio, o incluso disolventes oxidables tales como alcoholes [21].

Alcoholes. En el caso de los alcoholes, algunas sales de metales de transición pueden reducirse en alcohol a reflujo. En este proceso, el alcohol actúa como solvente y agente reductor. En general, los alcoholes, que son agentes reductores, contienen hidrógenos alfa (α). Por lo tanto, metanol, etanol, ó 2-propanol son buenos agentes reductores, mientras que el alcohol tert-butílico no es efectivo [22]. Durante la reducción, los alcoholes oxidan al carbonilo correspondiente como se muestra en la siguiente reacción. Esta reacción a menudo requiere la presencia de agua para ser efectiva [20].

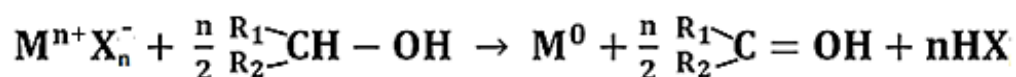


Figura 3. Esquema de reacción para la formación de nanopartículas metálicas en medio alcohólico [20, 23].

Alcoholes como agentes reductores se han empleado en la síntesis de metales de transición coloidales como Rh, Pt, Pd, Os, Ni o Ir [24, 25, 26]. Todas estas soluciones coloidales fueron estabilizadas por polímeros u oligómeros orgánicos tales como alcohol polivinílico (PVA), polivinilpirrolidinona (PVP), éter polivinílico (PVE) o ciclodextrina. El uso de varios poliacidos, polielectrolitos, o copolímeros de bloque se han empleado para estabilizar las nanopartículas de Pd, Pt y Au y han sido ampliamente estudiados [27, 28, 29, 30].

La influencia de varios parámetros de síntesis en el tamaño de las partículas metálicas sintetizadas tales como la variación de la cantidad del agente estabilizante, precursor metálico y la adición de una base han sido estudiados. Por ejemplo, la reducción de precursores tales como H_2PdCl_4 , H_2PtCl_6 , o RhCl_3 se ha llevado a cabo a temperaturas de ebullición elevadas [31, 32, 33].

De la misma manera, la adición de NaOH durante la reducción de H_2PtCl_6 o PdCl_2 con metanol permite una disminución del tamaño de las partículas formadas. Los efectos del calentamiento fueron también estudiados. De hecho, el calentamiento rápido por microondas de una solución alcohólica de H_2PtCl_6 permite

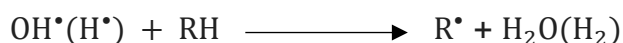
la producción de nanopartículas de Pt casi monodispersas [20, 32].

1.4 Descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica.

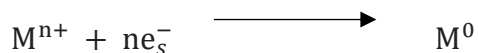
La síntesis fotoquímica de nanopartículas metálicas puede obtenerse mediante (i) reducción de la sal de metal de transición mediante agentes reductores producidos radiolíticamente o (ii) degradación de un complejo organometálico por radiólisis. El objetivo de estos procedimientos de síntesis es obtener átomos de metales cerivalentes en condiciones que impidan la formación de metal en bulto o masivo. Las radiaciones de ionización son emitidas por generadores de rayos X, la irradiación UV-visible se genera mediante lámpara de Hg o Xe. Una ventaja de los métodos radiolíticos es que una gran cantidad de átomos se produce de forma homogénea e instantánea durante la irradiación proporcionando así condiciones favorables para la formación de partículas casi monodispersas.

Se pueden generar varios agentes reductores durante el procedimiento radiolítico. Por lo tanto, la radiólisis de la suspensión acuosa de sales de metales de transición produce radicales, H^\bullet y OH^\bullet procedentes de la radiólisis del agua. Estas especies pueden reaccionar con las moléculas en solución para proporcionar nuevos radicales capaces de reducir las sales metálicas.

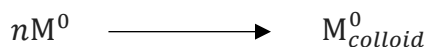
➤ Especies activas generadas [33]:



➤ Reducción del metal.



➤ Crecimiento del coloide



La presencia de un electrón en el orbital exterior de un átomo o de un ión metálico determina su alta reactividad química. En el transcurso de la reducción por radiación-química, inicialmente se forman átomos o pequeños cúmulos metálicos, los cuales forman nanopartículas, para estabilizarlos, se pueden agregar aditivos similares a los usados en la reducción química para formar coloides [34].

1.5 Reducción y/o desplazamiento de ligandos de precursores organometálicos.

Los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeños como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación, si son lo suficientemente pequeños para ser coloides, entonces su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a choques colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida. Este rango de tamaño de partículas en una solución coloidal suele oscilar en el orden de nanómetros.

Este método consiste disolver una sal de un precursor organometálico, un reductor y agente estabilizante en una fase continua o dispersante en un medio orgánico. El estabilizante también en ocasiones puede ocupar el papel de reductor o ambos. En principio el tamaño y la morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactivos y la relación metal: estabilizante, así como la naturaleza del medio de reacción. Por este método se pueden formar soluciones coloidales estables por periodos de tiempo muy largos [35]

Tabla 1: Antecedentes de Síntesis para la obtención de nanopartículas de paladio.

Catalizador	Precursor	Método de Síntesis	Estabilizante	Morfología	Tamaño de Partícula (nm)	Año	Ref.
Pd/TiO ₂	Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄ Pd(dba) ₂	Método coloidal	Citrato de Sodio Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Semiesférica	7.7	2013	[36]
Pd/Al ₂ O ₃	Pd(acac) ₂	Formación de complejos metal-orgánicos	Ninguno	Semiesférica	3.1 – 5.5	2018	[37]
Pd/C	PdCl ₂	Sol-gel	Ninguno	Semiesférica	20 – 30	2018	[38]
Pd/grafeno	Pd(NO ₃) ₂	Adición oxidativa	Ninguno	Esférica	2.1	2016	[39]
Pd	Pd(acac) ₂	Descomposición térmica	Oleilamina y Trioctilfosfina	Esférica	3.48	2017	[40]
Pd	Na ₂ PdCl ₄	Reducción química	CNCH ₂ COOK	Semiesférica	2-5	2004	[41]
Pd	H ₂ PdCl ₄	Reducción de sales	PVP	Semiesféricas	2.9 – 4.6	2019	[42]
Pd	PdCl ₂	Reducción química de un paso	Quitosano	Semiesféricas	25.8-30.2	2019	[43]
Pd aerogel	H ₂ PdCl ₄	Aerogeles	Libre de surfactante	Cadenas de partículas semiesféricas	2-50	2018	[44]

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Pd/HG	PdCl ₄	Exfoliación electroquímica	Lisina	Esférica	3.13 -3.48	2019	[45]
Pd/Rgo	PdCl ₂	Reducción galvánica	Ninguno	Semiesférica	40-120	2018	[46]

Pd/CNTs	PdCl ₂ .	Reducción galvánica	Ninguno	Semiesférica	20 – 80	2018	[47]
Pd-Ir	Na ₂ PdCl ₄	Método coloidal	PVP	Esférica	5.6	2017	[48]
Pd-Pt	Na ₂ PdCl ₄	Síntesis química	Ácido ascórbico	Nano-cubos (Pd)	18	2018	[49]
Fe-Pd	K ₂ PdCl ₄	Síntesis química	β-Alanina t-butil ester hidrociorado	Semiesférica	4.5- 6.7	2018	[50]
Fe-Pd	FeSO ₄ K ₂ PdCl ₄	Reducción química	Ácido cítrico	Esférica	2.1	2019	[51]
PdCu/Rgo	K ₂ PdCl ₄ CuCl ₂	Reducción química	Sin estabilizante	Nano alambres	60 – 90	2018	[52]
Pd@Co ₃ [Co(CN) ₆] ₂	K ₃ [Co(CN) ₆] ₂	Método coloidal	PVP	Cúbica	1.6 – 3.2	2016	[53]

Pd-Cu	PdCl ₂	Sol-gel	Ninguno	Semiesférica	20 – 30 nm	2018	[54]
Pd-Au- Ag	HAuCl ₄ AgNO ₃ Pd(NO ₃) ₂	Método coloidal	Ácido ascórbico	Semiesférica	2-9 nm	2016	[55]
CoAl-LDH/Pd	Na ₂ PdCl ₄ , Co(NO ₃) ₂ , Al(NO ₃) ₃	Coprecipitación	Ninguno	micro pétalos	1-2.5 nm	2018	[56]

Nota: HG= grafeno hidrogenado, Rgo = óxido de grafeno, LDH = hidróxidos bilaminares, CNTs = Nanotubos de carbono, PVP = Polivinilpirrolidona.

En base a los antecedentes presentados anteriormente, se ha reportado muy poca información de la obtención de nanopartículas metálicas a partir del método de reducción y/o desplazamiento de ligandos a partir de precursores organometálicos.

En este trabajo se propone este método de síntesis para la obtención de nanopartículas de Pd y se ha propuesto variar la naturaleza del estabilizante, el uso de estabilizantes tales como aminas y polímeros tanto clásicos como de origen natural, ácido antranílico entre otros. Teniendo como antecedente la obtención de nanopartículas con tamaños menores a 10 nm y posible actividad para llevar a cabo la reacción de electro oxidación de metanol.

1.6. Modos de estabilización de nanopartículas metálicas.

Los mecanismos generales de estabilización de los materiales coloidales se han descrito en la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek. La estabilización del nanoclúster se discute generalmente en términos de dos categorías generales: (i) estabilización de la carga y (ii) estabilización estérica. En función de los agentes estabilizantes utilizados, sugerimos distinguir cuatro tipos de estabilización: (i) la estabilización electrostática por los aniones adsorbidos en la superficie, (ii) la estabilización estérica por la presencia de grupos voluminosos, (iii) la combinación de estos dos tipos de estabilización con la estabilización electro-estérica, como los surfactantes, y finalmente (iv) la estabilización con un ligando.

1.6.1. Estabilización electrostática

Los compuestos iónicos, como los haluros, carboxilatos o polioxoaniones, disueltos en una solución acuosa dan lugar a la estabilización electrostática. La adsorción de estos compuestos y sus contraiones relacionados en la superficie metálica generará una doble capa eléctrica alrededor de las partículas. Esto resulta en una repulsión de cargas (coulombica) [57] entre las partículas. Si el potencial eléctrico asociado con la doble capa es lo suficientemente alto, entonces la repulsión electrostática evitará la agregación de partículas. [58,59,60]

Las suspensiones coloidales estabilizadas por repulsión electrostática son muy sensibles a cualquier fenómeno capaz de interrumpir la doble capa como el movimiento por efectos térmicos o la fuerza iónica. Por lo que el control de estos parámetros es esencial para garantizar una estabilización electrostática efectiva.

1.6.2. Estabilización estérica.

Un segundo medio por el cual se puede evitar que los coloides metálicos se agreguen es usar macromoléculas como polímeros u oligómeros [61, 62]. La adsorción de estas moléculas en las superficies de las partículas proporcionará una capa protectora. La forma en que estas grandes moléculas adsorbidas impiden la

agregación se puede explicar de manera simplificada al visualizar el enfoque de dos coloides metálicos. En el espacio entre partículas, las moléculas adsorbidas tendrán un movimiento restringido, lo que provoca una disminución de la entropía y, por lo tanto, un aumento de la energía libre.

Un segundo efecto se debe al aumento local de la concentración de macromoléculas adsorbidas, a medida que las dos capas protectoras comienzan a interpenetrarse. Este resultado en una repulsión osmótica como el solvente restablecerá el equilibrio diluyendo las macromoléculas y separando así las partículas. La variación de la energía potencial con respecto a la distancia entre partículas. A diferencia de la estabilización electrostática, que se usa principalmente en medios acuosos, la estabilización estérica se puede usar en fase orgánica o en fase acuosa. Sin embargo, la longitud y/o la naturaleza de las macromoléculas adsorbidas influyen en el espesor de la capa protectora y, por lo tanto, pueden modificar la estabilidad de las partículas metálicas coloidales.

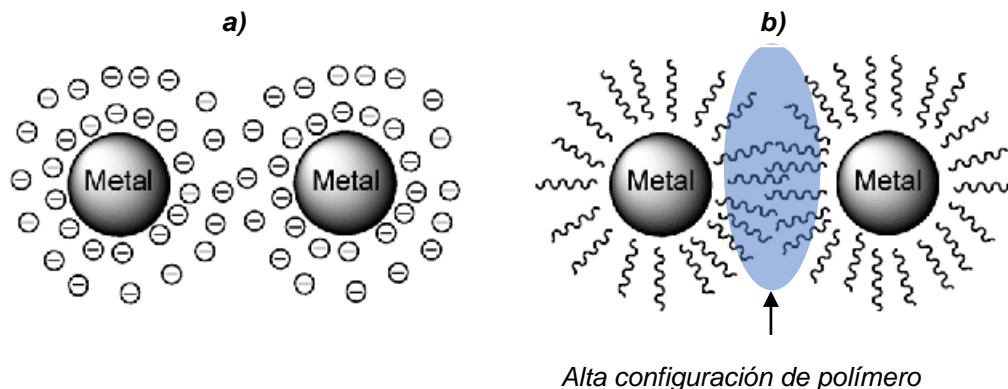


Figura 4. Representación esquemática de la a) estabilización electrostática b) estabilización estérica de partículas coloidales metálicas.

1.6.3. Estabilización electro-estérica.

La estabilización electrostática y estérica se puede combinar para mantener estables las nanopartículas metálicas en solución [63]. Este tipo de estabilización generalmente se proporciona mediante surfactantes iónicos. Estos compuestos llevan un grupo de cabeza polar capaz de generar una doble capa eléctrica y una

cadena lateral capaz de proporcionar repulsión estérica. La estabilización electroestérica también se puede obtener a partir de polioxoaniones. La significativa repulsión estérica de las contracciones voluminosas proporciona una estabilidad electroestérica eficiente hacia la aglomeración en la solución de los nanoclústeres resultantes [64].

1.6.4. Estabilización por un ligando o un solvente

El término estabilización de ligando se ha elegido para describir el uso de ligandos tradicionales para estabilizar los coloides de metales de transición. Esta estabilización se produce mediante la coordinación de nanopartículas metálicas con ligandos como fosfinas, tioles, aminas, monóxido de carbono. En estudios anteriores se sintetizaron coloides de Au, Pt, Pd y Ni estabilizados por fosfinas, la fenantrolina y sus derivados también se han utilizado para preparar coloides de Pt y Pd. Recientemente se ha informado que las nanopartículas pueden ser estabilizadas sólo por moléculas solventes. De esta forma, las nanopartículas de Ti y Ru [65] se sintetizaron en tetrahidrofurano o tioéteres sin agregar estabilizadores estéricos o electrostáticos. Sin embargo, en ambos casos, no se ha establecido que no haya coordinación de los heteroátomos de los solventes con la superficie metálica.

El número de publicaciones relacionados a la síntesis de nanopartículas de paladio asciende a 33,055 (capítulos de libro, patentes, reportes, artículos, etc.) reportados durante el periodo 2000-2019. En diversos campos de investigación siendo Química, Ingeniería Química y Bioquímica las principales áreas. Teniendo la mayor contribución de las investigaciones de China y Estados Unidos. Figura 4 (a - b).

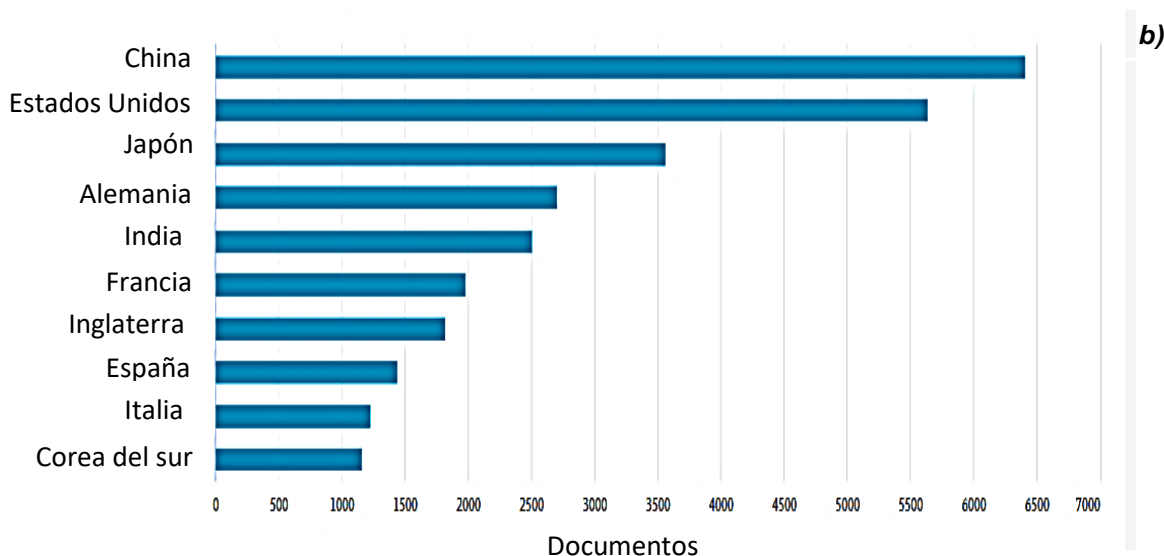
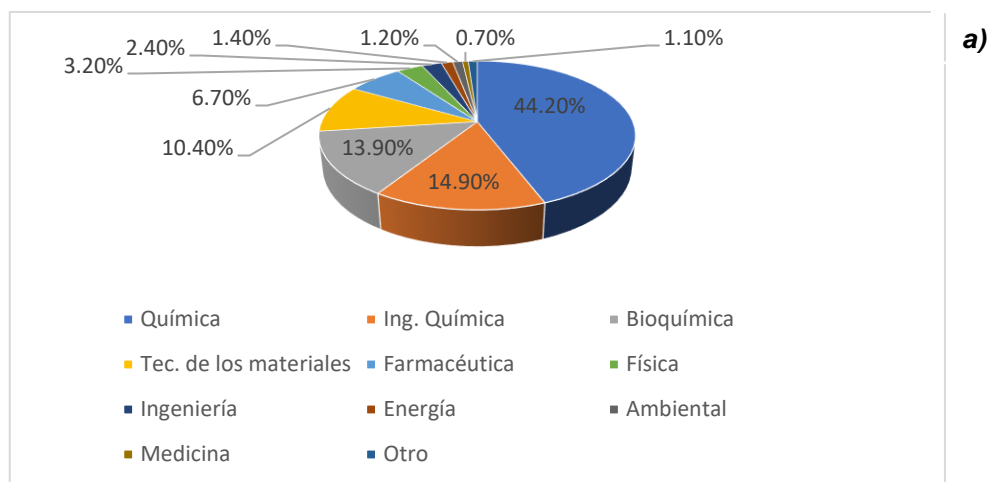


Figura 5. (a). Principales sectores de aplicación para el paladio en el periodo 2000-2019 y (b). Principales productores de publicaciones enfocados en la obtención de paladio durante el periodo 2000-2019, reproducido de [66].

Mientras que el número de publicaciones vinculadas a la síntesis de nanopartículas de paladio corresponde a 2,188 durante el periodo 2000-2019, teniendo una considerable contribución de trabajos realizados en China. En contra parte, las principales áreas de investigación fueron química (27.1%), ciencia de materiales (19.0 %) e ingeniería química (17.6%), Figura 5.

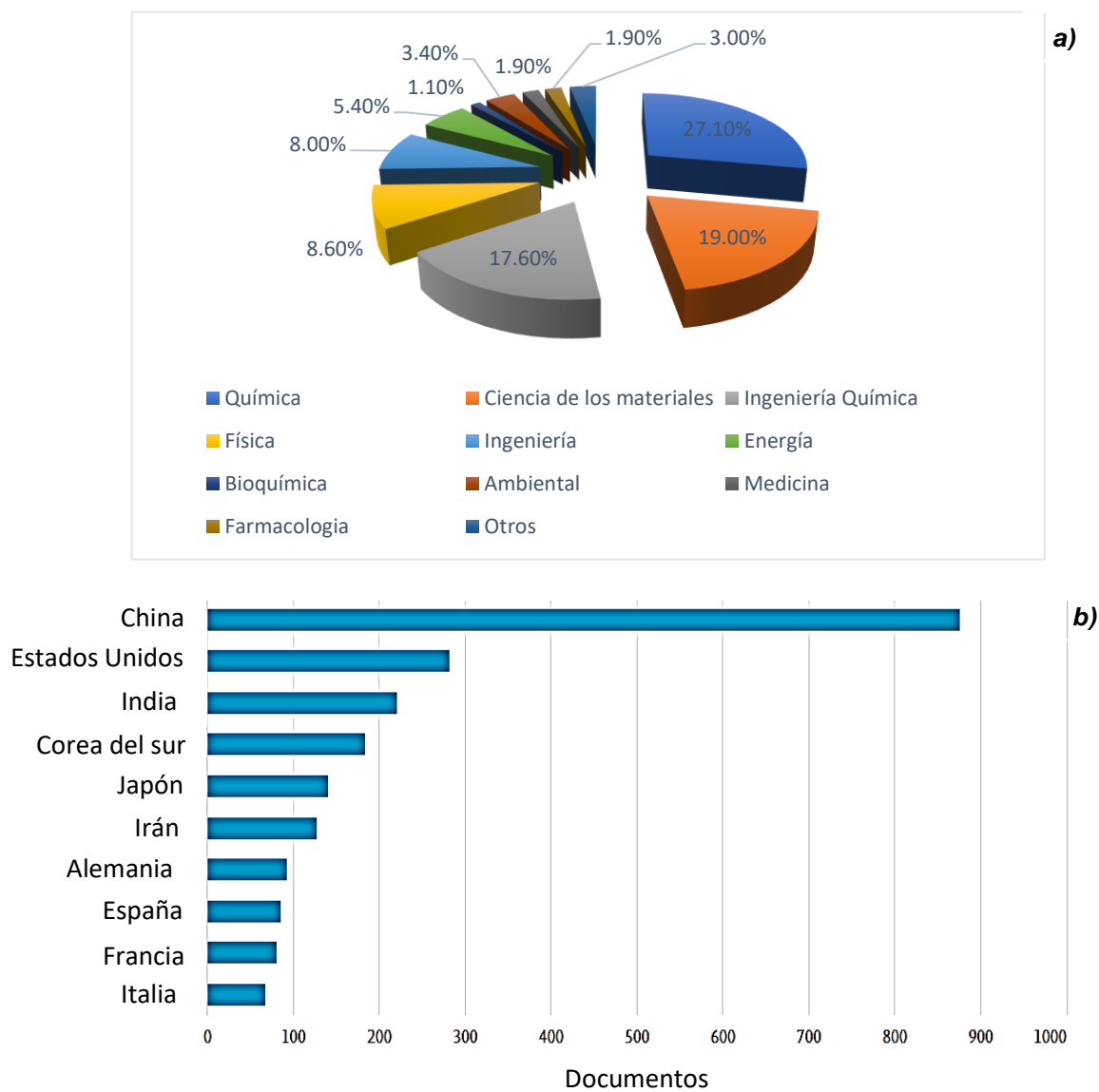


Figura 6. (a). Principales sectores de aplicación para síntesis de nanopartículas de paladio en el periodo 2000-2019 y (b). Principales productores de publicaciones enfocados en síntesis de nanopartículas de paladio durante el periodo 2000-2019, reproducido de [67].

Son pocos los sistemas obtenidos a partir de precursores organometálicos reportados en los antecedentes presentados. Así para este trabajo se propone el uso del precursor organometálico $\text{Pd}(\text{dba})_2$ y diferentes estabilizantes. Uno de estos estabilizantes es la lignina, polímero natural subproducto de un proceso al olote de maíz en el laboratorio de Bioingeniería de la Universidad Iberoamericana, siendo un polímero natural, se espera aporte buenos resultados en términos de estabilización

o mejores al del estabilizante clásico como el polímero PVP.

La lignina en estudios anteriores se ha usado como estabilizante para la obtención de nanopartículas de plata con aplicaciones en el campo de la electrónica y el medio ambiente, también para la síntesis de materiales que tiene aplicaciones en campos como la adsorción de gases y fuente de energía fotovoltaica [68, 69]

CAPITULO DOS

METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

2.1 Síntesis de nanopartículas de Ni a partir de NiCl_2

Reactivos. PVP (Sigma Aldrich); $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (99.5%), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (99%), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (98%); $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich); NaOH (98.3%, Fermont) y agua desionizada (DI). Todos los productos químicos se usaron sin purificación adicional.

La síntesis de nanopartículas de Ni se basó en el procedimiento experimental reportado previamente [70] Este procedimiento se modificó utilizando un sistema sin agitación durante la síntesis y la polivinilpirolidina (PVP) como agente de estabilizante. En la síntesis, se añadió PVP, con una relación peso metal: estabilizante de 1: 10, a la solución verde transparente de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol) (10 ml). Luego, se añadió hidrazina, N_2H_4 (1.4 M, 10 ml) gota a gota a la solución bajo agitación vigorosa. En esta etapa, la solución se tornó azul inmediatamente, revelando la formación del complejo $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]^{2+}$ [71]. Después, el pH de la solución se ajustó a 12 añadiendo gota a gota solución de NaOH (1M) y calentando a 90 °C durante 6 h hasta que se observó un precipitado negro lo que indico la formación de nanopartículas de Ni. Finalmente, el producto se separó por centrifugación, se lavó con agua DI (3 x 20 ml) para eliminar los subproductos, y secado al vacío hasta la obtención de polvos. [70, 72].

2.2 Síntesis de nanopartículas de Pd a partir de PdCl_2

Reactivos. PdCl_2 ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich), PVP (Sigma Aldrich), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (99,8%, Sigma Aldrich); $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich); NaOH (98.3%, Fermont) y agua desionizada (DI). Todos los productos químicos se usaron sin purificación adicional.

La síntesis de nanopartículas de Pd se llevó a cabo, disolviendo la sal precursora PdCl_2 con polivinilpirrolidona con relación molar metal: estabilizante de 10:1 en 20 ml de etilenglicol en un vaso de precipitados, posteriormente se adicionó una barra imantada al vaso de precipitados con la solución sometida a agitación constante sobre una parrilla a temperatura ambiente hasta observar la completa disolución de la sal del precursor [73].

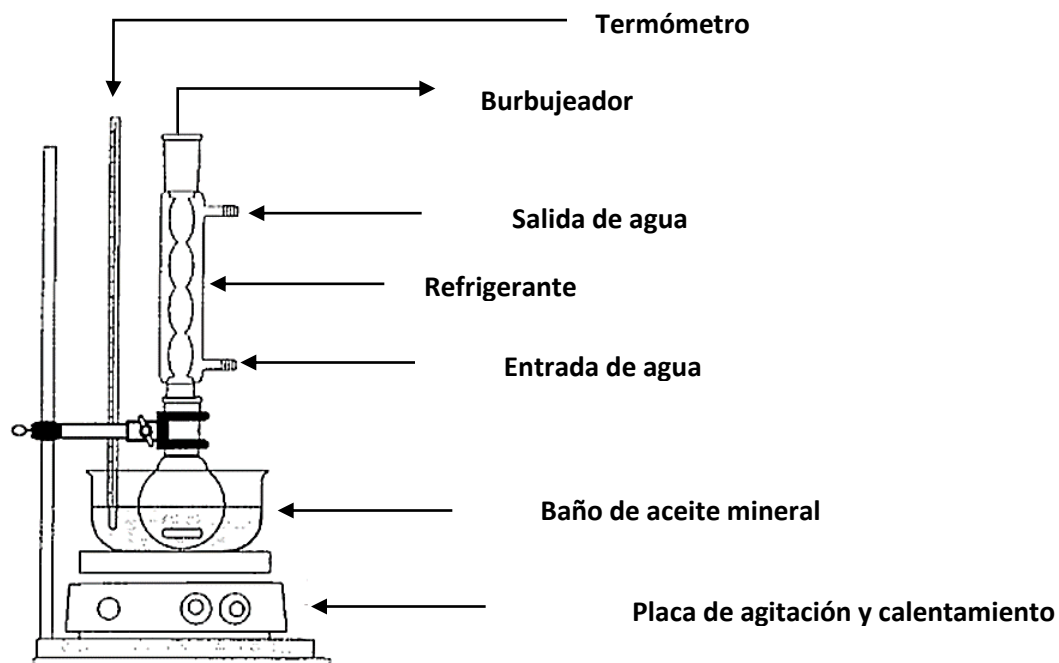


Figura 7. Esquema del montaje experimental para la síntesis de nanopartículas de Pd a partir de PdCl_2

Posteriormente, se adiciona gota a gota 10 ml de una solución 1.4 M de hidracina hidratada para después ajustar el pH de la solución a 13 con una solución de hidróxido de sodio 1M gota a gota bajo agitación vigorosa. Una vez ajustado el pH la solución se transfiere un matraz de bola sometido a una temperatura de 190°C durante un tiempo de reacción de 6 h. Hasta observar un precipitado negro atribuido a la formación de las nanopartículas de paladio.

Finalmente, el producto es separado por centrifugación, llevando a cabo lavados con agua DI (3 x 20 ml) para eliminar los subproductos remanentes en la solución, y es cometido a vacío durante 48 h hasta la obtención de polvos [74, 75].

2.3 Síntesis de nanopartículas de Pd por el método de reducción y/o desplazamiento de ligandos de precursores organometálicos

Para las síntesis de nanopartículas de paladio a partir de precursores organometálicos se usaron 8 estabilizantes diferentes, con la finalidad de determinar su efecto en la actividad electrocatalítica para la reacción de oxidación de metanol en medio alcalino. A continuación, se describe el procedimiento experimental de la síntesis de los catalizadores de Pd en presencia de diferentes estabilizantes soportados en carbón vólcan.

2.3.1 Reactivos.

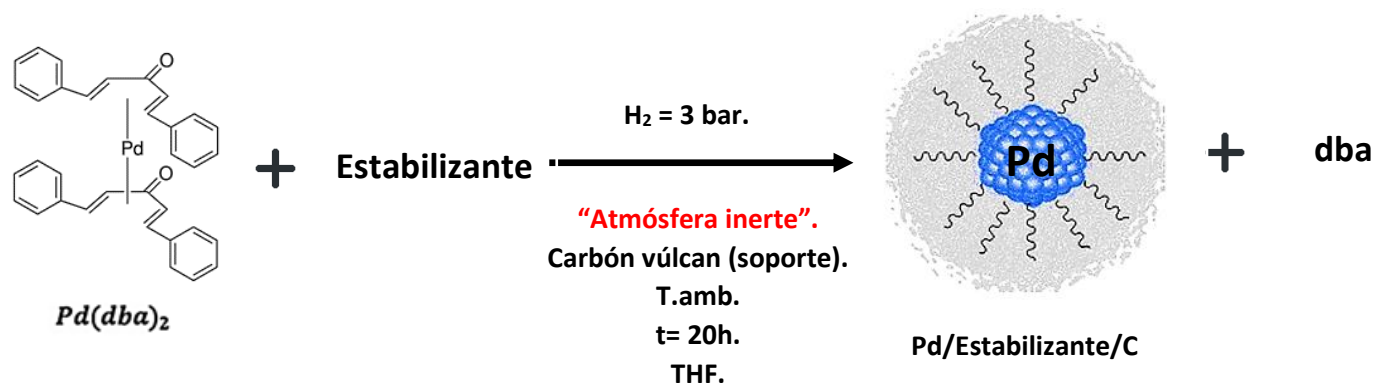
A continuación, se muestran los reactivos utilizados para la síntesis de las nanopartículas de Pd/C con diferentes estabilizantes, Tabla 1.

Tabla 2. Resumen para la síntesis de nanopartículas de paladio obtenidas a partir del precursor Pd(dba)₂ empleando diferentes estabilizantes soportadas en carbón vulcan.

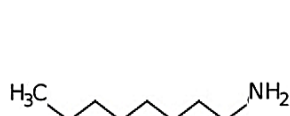
Catalizador.	Precursor.	Relación metal: estabilizante.	Soporte.	Medio de reacción.	Gas de reacción.
Pd/lignina/C	Bis (dibencilideneacetona) Paladio, Pd(dba) ₂	Relación %peso. 1:0.05	Carbón Vulcan XC-72R	THF Anhidro.	H ₂ (g)
Pd/PVP/C		Relación %peso. 1:0.05			
Pd/Ácido antranílico /C		Relación molar. 1:2			
Pd/Oleilamina/C		Relación molar. 1:2			
Pd/Octilamina/C		Relación molar. 1:2			
Pd/Hexadecilamina/C		Relación molar. 1:2			
Pd/2-metil-2-butanol/C		Relación molar. 1:2			
Pd/Etilendiamina/C		Relación molar. 1:2			

Nota: En todos los casos Pd(10%peso), carbón vólcan(90%peso), 50 ml THF, P= 3 bar H₂ a T. ambiente.

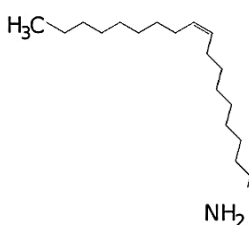
Un esquema de la reacción general llevada a cabo para la serie de catalizadores base paladio con diferentes estabilizantes se muestran a continuación, figura 8.



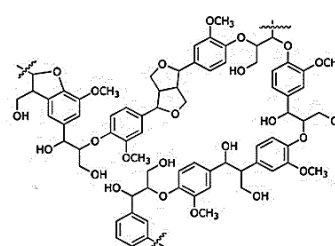
Estabilizante:



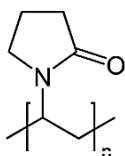
Octilamina



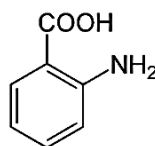
Oleilamina



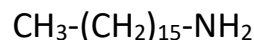
Lignina



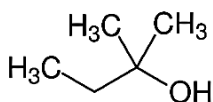
PVP



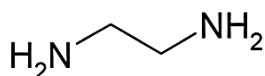
\u00c1cido antran\u00edlico



Hexadecilamina



2-metil-2-butanol



Etilendiamina

Figura 8. Reacci\u00f3n global del m\u00e9todo de s\u00edntesis para la obtenci\u00f3n de nanop\u00e1rticulas de paladio a partir de $\text{Pd}(\text{dba})_2$, soportados en carb\u00f3n v\u00falcan, variando la naturaleza del estabilizante.

La selecci\u00f3n de los estabilizantes se llev\u00f3 a cabo partiendo de compuestos org\u00e1nicos con grupos $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $\text{C}=\text{O}$. Los grupos funcionales que se espera queden en la superficie del catalizador una vez llevada a cabo la s\u00edntesis. En el caso del PVP y la lignina poseen grupos funcionales que no crean enlaces fuertes lo que se espera permita se lleve a cabo la reacci\u00f3n de inter\u00e9s dejando acceso de la

molécula de metanol a la superficie de las nanopartículas de Pd. Como se mencionó en los antecedentes el polímero clásico PVP ya se ha usado como estabilizante anteriormente brindando tamaños de partícula menores a 5 nm y buena actividad electrocatalítica, mientras que la lignina se espera aporte resultados semejantes por ser un polímero natural.

De manera general, las aminas octilamina y hexadecilamina no interfieren en la actividad electrocatalítica en la reacción de electro-oxidación de metanol como lo mostraron investigaciones previas en el grupo de trabajo [76], sin embargo, las cadenas largas de la cadena alquilo parecen dificultar la llegada de las moléculas del combustible a la superficie del catalizador por lo que se espera sean menos activos en comparación con los de cadena corta y los polímeros. Y en el caso del ácido antranílico el hidrógeno del ácido protona a la amina, dejando el anión $[\text{COO}]^-$ que estará presente en la superficie del catalizador una vez sintetizado, favoreciendo la reacción de interés [77, 78].

2.4 Procedimiento experimental para la síntesis de nanopartículas de Paladio con diferentes estabilizantes soportadas en carbón vólcan.

La síntesis de los materiales se llevó a cabo en reactores Fisher-Porter adicionando al reactor 0.7515 g de carbón vólcan XC-72R (90% peso) junto con los 0.782 mmol del precursor $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (Sigma Aldrich) al 10% peso de Pd respecto a la cantidad de carbón vólcan y después se agrega el estabilizante con relación molar 1:2 (en el caso de los estabilizantes sólidos como PVP, ácido antranílico, hexadecilamina y lignina), el reactor se deja en vacío durante 40 minutos para mantener una atmosfera libre de aire [8, 79].

Después se adicionan 50 mL de THF anhidro (Sigma Aldrich, 99.9% pureza) y en el caso de los sistemas con estabilizantes líquidos se agregan 259 μl de octilamina (Sigma Aldrich, 99% pureza), 516 μl de oleilamina (Sigma Aldrich, 70% pureza) y 104 μl de etilendiamina (Fluka Analytica), lo que corresponde 2 equivalentes respecto a los moles de paladio en atmosfera de N_2 , para el caso del 2-metil-2-butanol (Sigma Aldrich, 99% pureza) se agregan 50 ml de alcohol sin THF.

Finalmente el reactor se presuriza con H_2 a 3 bar durante 20 h en agitación constante a temperatura ambiente, figura 7.

En el caso de la lignina, como se mencionó antes esta fue obtenida en el laboratorio de biotecnología de la Universidad Iberoamericana mediante un proceso de extracción a partir de olote de maíz utilizando agentes oxidantes como se describe en trabajos previos del grupo de investigación en biorrefinería [80]. La lignina alcalina se purificó haciendo 2 lavados con una solución de H_2SO_4 (pH 4) durante 12 h. La lignina soluble se recuperó del sobrenadante que se concentró y se secó en un horno a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h.



Figura 9: Imagen de los reactores Fisher-Porter en presencia del precursor de Pd, carbón vólcan, THF anhidro y el estabilizante.

Terminado el tiempo de reacción, el reactor se despresuriza y se mantiene en presencia de $N_{2(g)}$ para posteriormente concentrar la solución coloidal obtenida con una trampa de vacío en nitrógeno líquido. Enseguida se adiciona pentano anhidro (Aldrich, 99% pureza) a la solución coloidal concentrada en atmosfera

inerte, lavados (3 x 20 ml). Finalmente, el producto se somete a vacío durante 48 h. hasta la obtención de polvos, figura 8.

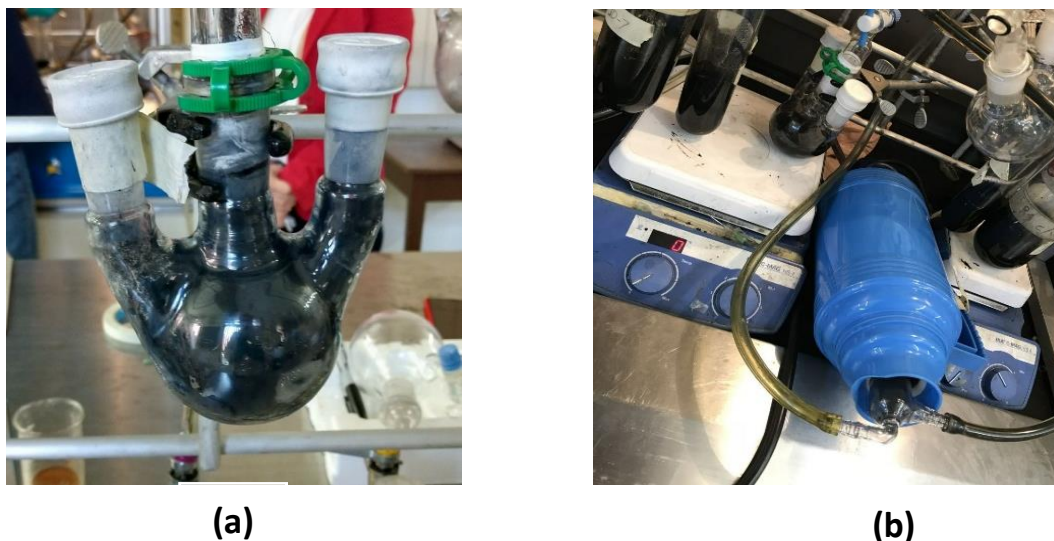


Figura 10: Imagen de (a) matraz con solución coloidal y (b) trampa para capturar el THF anhidro al concentrar el coloide vía vacío y N_2 líquido.

En todos los casos se sintetizaron sistemas de nanopartículas de paladio soportadas en carbón vólcan, teniendo 10% peso de Pd en 90% peso de carbón vólcan (soporte).



Figura 11: Imagen de la separación del pentano sobrenadante de la solución coloidal en atmósfera de N_2 .

CAPITULO TRES.

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DE CATALIZADORES.

3.1 DIFRACCION DE RAYOS X (DRX).

El objetivo del análisis por difracción de rayos X (DRX) es identificar el tipo de estructura cristalina de los catalizadores sintetizados a partir del método de reducción y/o desplazamiento de ligandos de precursores organometálicos. El análisis por DRX fue determinado mediante un difractómetro Bruker modelo D8 Advance usando radiación $K\alpha$ de Cu (1.5406 nm).

La identificación de fases se llevó a cabo mediante la comparación de los difractogramas de cada muestra con la tarjeta JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources), JCPDS No. 05-0681 para Pd. La ecuación de Scherrer se utilizó para el cálculo del tamaño de cristalita promedio, empleando el pico del plano (111) de Pd FCC. [81].

$$\beta = \frac{k*\lambda}{FWHM*cos\theta} \dots (1)$$

Donde:

β = tamaño de cristalita [nm]

λ = longitud de onda de los rayos X

k = factor de forma

FWHM = ancho de pico a altura media [radianes]

θ = ángulo de difracción [grados]

Los resultados del análisis por DRX para las muestras de los catalizadores de Pd con diferentes estabilizantes y soportados en carbón vulcan sintetizados en el laboratorio se muestran a continuación figura 12.

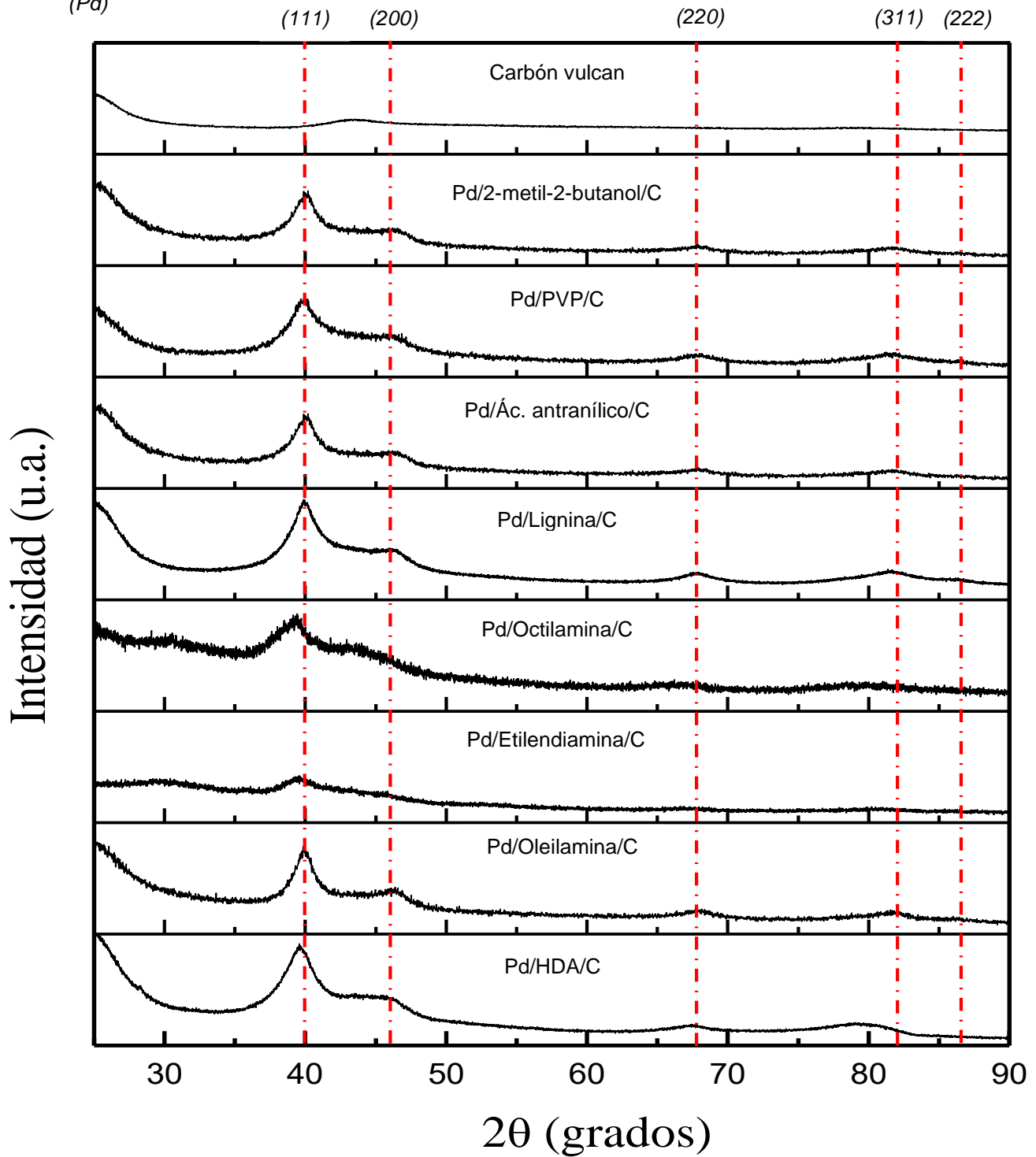
JCPDS 05-0681
(Pd)

Figura 12. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de la serie de catalizadores de paladio obtenida a partir de $\text{Pd}(\text{dba})_2$ con diferentes estabilizantes y soportados en carbón vulcan.

Los patrones de (DRX) de los catalizadores de Pd de 20 a 90° (2 θ) fueron comparados con la carta JCPDS 00-005-0681 de Pd FCC, teniendo picos característicos en 2 θ \approx 40.22°, 46.44°, 68.12°, 81.99° y 86.3° asignados a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2), respectivamente correspondientes a una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), Figura 10. El valor del tamaño de cristalita calculado por la fórmula de Scherrer se muestran en la tabla 3 [82]. Adicionalmente se muestra el difractograma del carbón vulcan empleado como soporte en los catalizadores.

Tabla 3. Resultado del tamaño de cristalita calculado por la fórmula de Scherrer para cada catalizador de Pd FCC.

Catalizador	Tamaño de cristalita (nm)
Pd / Lignina / C	3.0
Pd / PVP / C	3.1
Pd / Ác. Antranílico / C	3.2
Pd / Oleilamina / C	3.6
Pd / Octilamina / C	3.6
Pd / Etilendiamina / C	4.0
Pd / 2-metil-2-butanol / C	3.6
Pd / HDA / C	4.6

3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR).

La información que brinda FTIR para nanopartículas metálicas estabilizadas con moléculas orgánicas o polímeros es conocer la información relacionada a la superficie de las nanopartículas que contienen estabilizantes orgánicos para identificar los grupos funcionales cercanos a la superficie metálica.

En la zona del espectro electromagnético FTIR con longitudes de onda comprendidas entre 400 y 4000 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces C-H, C=O, CN, CC, etc.) [81].

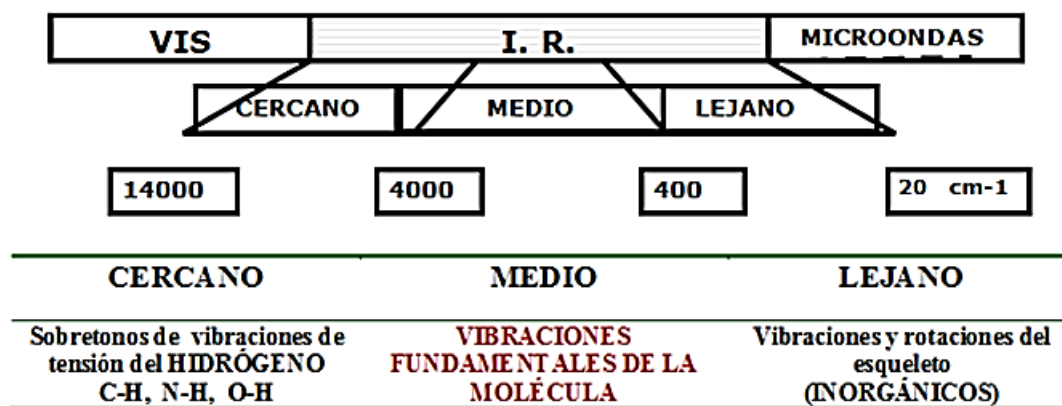


Figura 13. Localización de la región IR.

En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción [83].

La espectroscopia infrarroja brinda información sobre transición entre niveles de energía vibracional y rotacional en moléculas, debido a que los átomos en las moléculas no permanecen en posiciones estáticas o fijas y de esa forma la absorción de radiación aumenta la energía vibracional de las moléculas generando un espectro de vibración.

La radiación IR está ubicada en la parte del espectro electromagnético (entre la región de 1,000 nm a 1,000,000 nm) el cual este situado en una región visible y de microondas, clasificándose como.

- Región de vibración – Rotación: conocida como región de infrarrojo medio cuyo rango esta dado entre los 4000 a 667 cm^{-1} , en esta región la vibración inducida en las moléculas orgánicas es absorbida.
- Región fotográfica: ubicada en el intervalo de $0.8 \times 10^{-4} \text{cm}$.
- Región de infrarrojo cercano: ubicada de 12500 – 4000 cm^{-1} cuya energía está en el rango de 154.8 a 41.84 kJmol^{-1}
- Región de infrarrojo lejano: ubicada de 667– 50 cm^{-1} cuya energía está en el rango de 4.184 a 0.4184 kJmol^{-1} .

Mediante esta técnica se genera un espectro Vibracional-Rotacional dado que la radiación incrementa la energía vibracional y al mismo tiempo cambia la energía rotacional, también brinda información de transición entre niveles de energía vibracional y rotacional, aunado a su simetría, pureza y estructura del compuesto orgánico [84].

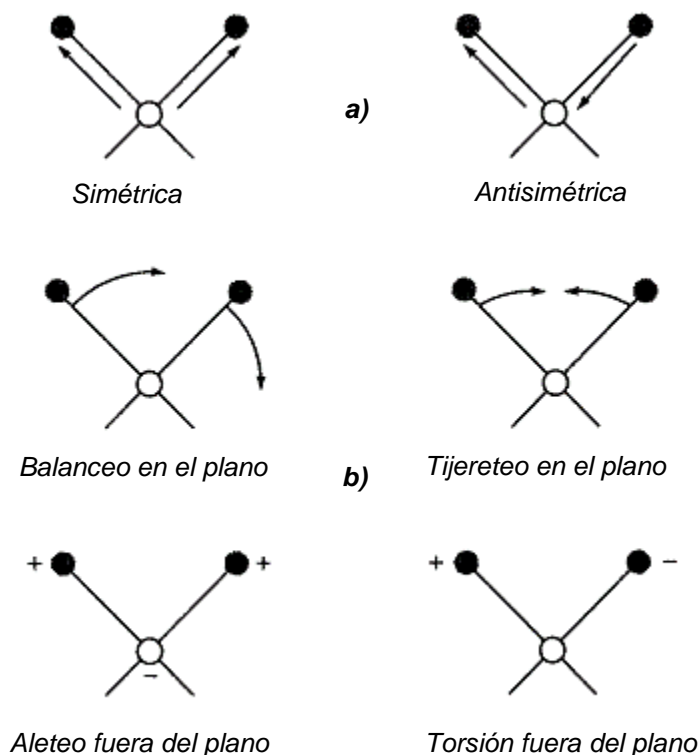


Figura 14. Tipos de vibraciones moleculares a) vibración de tensión y b) vibraciones de flexión.

Los espectros infrarrojos de un compuesto representan su patrón de absorción de energía en la región infrarroja y se obtiene al trazar la absorbancia o transmitancia de la radiación IR en función del número de onda en un rango particular, el número de onda (λ) es inversamente proporcional a la energía, el número de onda se usa principalmente para medir la posición de una absorción infrarroja dada, esto se debe al hecho de que el número de onda es directamente proporcional a la energía de vibración [85].

La región de infrarrojo lejano es comúnmente usada para estudios de materiales inorgánicos por que la absorción se debe al estiramiento y la flexión, la vibración de los enlaces entre los átomos metálicos y los ligandos se produce con frecuencias más bajas de 667 cm^{-1} . La absorción de frecuencias depende tanto de átomos de metal como de las especies orgánicas presentes [86].

La frecuencia depende de la masa de los átomos, además la frecuencia de una vibración disminuye al aumentar la masa atómica (los átomos pesados vibran lentamente). La frecuencia aumenta con la energía de enlace, por lo que un doble enlace C=CA tendrá una frecuencia más elevada que un enlace sencillo C-C [87]. La manera en que se llevan a cabo las mediciones por espectroscopia infrarroja está dada por el algoritmo que se presenta a continuación (figura 15).

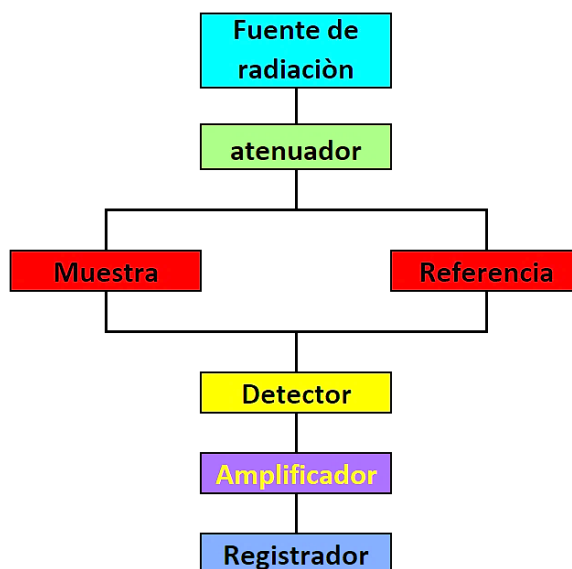


Figura 15. Metodología para llevar a cabo el análisis IR.

Así, en base a la información obtenida a partir de infrarrojo, en este trabajo se empleó esta técnica de espectroscopia para determinar la presencia de los estabilizantes en la superficie de las partículas metálicas. Adicionalmente, el corrimiento de las bandas de vibración del grupo o grupos funcionales contenidos en el estabilizante se ha mostrado en trabajos previos, puede indicar la cercanía de ese o esos grupos funcionales en la superficie de las partículas [88].

A continuación, se presentan los resultados del análisis IR de los sistemas de nanopartículas de paladio sintetizados en presencia de diferentes estabilizantes efectuados sin soporte. La figura 11 presenta espectros de IR correspondientes al sistema de nanopartículas de Pd estabilizadas con lignina, así como el espectro IR de la lignina como referencia.

La interpretación de los sistemas consta de dos etapas: la examinación de la región de frecuencias de grupo, que abarca la región comprendida entre 3,600 a 1200 cm^{-1} y, la comparación del espectro del catalizador Pd/estabilizante sintetizado sin soporte con los espectros de los estabilizantes (compuestos puros). Dependiendo del estabilizante se utilizó la región en la que se encontraron los grupos funcionales que en el caso del catalizador Pd/lignina corresponde a la zona entre 1,200 y 600 cm^{-1} . Consecuentemente, se espera obtener un espectro FTIR de gran parecido con el espectro del estabilizante puro lo que confirma la presencia de este en el catalizador después de las etapas de purificación de los catalizadores y adicionalmente se buscara la banda o bandas en el espectro IR en donde se observe corrimiento respecto a la referencia (estabilizante puro) ya que este corrimiento indicara la cercanía de este grupo funcional en la superficie de las nanopartículas de Pd [89].

La Figura 16 presenta los espectros de IR correspondientes al sistema de nanopartículas de Pd estabilizadas con lignina, así como el espectro FTIR de la lignina como referencia. Los grupos funcionales presentes en esta molécula son principalmente los grupos hidroxilo -OH, grupos metoxilos -OCH₃, grupos carboxílicos -COOH y grupos fenilo -C₆H₅.

En un intervalo *de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1}* . Para la muestra Pd/Lignina se nota una disminución en la intensidad de las bandas del espectro y no se observa claramente las bandas correspondientes a los grupos OH⁻ funcionalizados en 1023 cm^{-1} , 977 cm^{-1} y 822 cm^{-1} en la estructura de la lignina. En la región comprendida entre 1700 y 1500 cm^{-1} se observan los picos de la vibración de los enlaces C=C asociados a la hibridación sp² [90].

Las bandas de vibraciones característicos de los grupos -OH antes mencionados son atenuados con la presencia del Pd, al ser empleada la lignina como estabilizante en la síntesis del electro-catalizador en comparación con el espectro de la sustancia pura donde los picos de los grupos OH⁻ están perfectamente bien definidos.

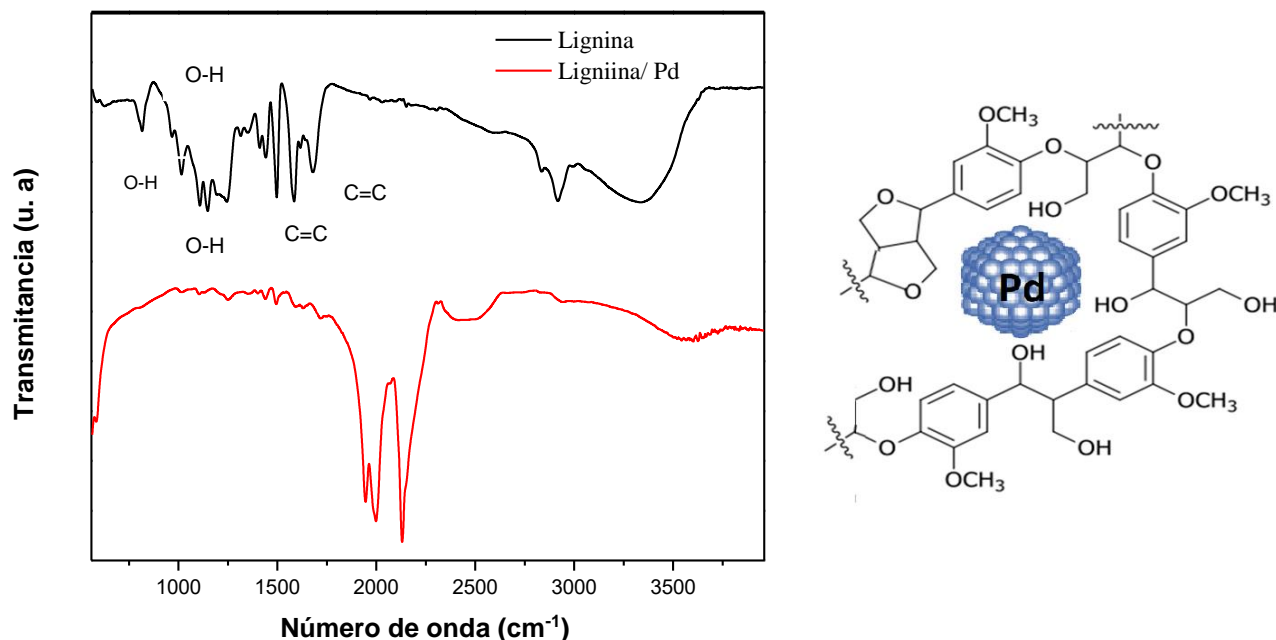


Figura 16. Espectros FTIR comparativa de nanopartículas de Pd/lignina con lignina como referencia y la derecha esquema propuesto de una partícula de Pd con una molécula de lignina a su alrededor.

El empleo de PVP como estabilizante de nanopartículas metálicas es muy común, un estudio previo de nanopartículas de Ag estabilizadas muestra que el espectro IR de las nanopartículas de plata comparando con el espectro de PVP no tuvo cambios significativos en la banda de vibración correspondiente C=O en 1643 cm^{-1} , las bandas correspondientes al enlace de C-N, en 1019 y 1074 cm^{-1} , incrementaron y el desplazamiento del rojo a 1035 y 1076 , y el pico de complejo N-OH a 1288 cm^{-1} se debilitó enormemente. Los cambios del espectro indicaron que la principal reacción fue la coordinación entre N y plata [91].

Para la investigación de nanopartículas de paladio estabilizadas con PVP se observan los espectros de FTIR que muestran el desplazamiento de N-H de las nanopartículas de Pd estabilizadas, lo que nos ayuda a determinar que este es el grupo funcional presente en la superficie de las nanopartículas, observadas en el intervalo de 1640 a 1560 las vibraciones correspondientes a estos enlaces, asociados a la flexión tipo tijera observada tanto en aminas alifáticas como aromáticas, de igual forma la señal observada alrededor de 3400 a 3500 cm^{-1} es

característico de la presencia de aminas primarias de los enlaces N-H. También se observa una disminución en la formación de N-O, complejos. Alrededor de 1440 a 1400 cm^{-1} se observa la banda correspondiente al grupo $-\text{CH}_2\text{-N-}$ del anillo de PVP. La banda correspondiente al grupo C=O , no sufrió cambios significativos, sin embargo, también se observa un desplazamiento [92].

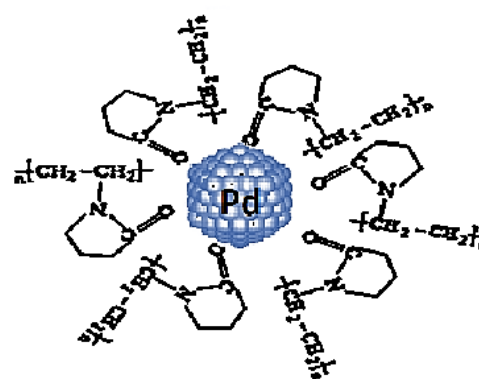
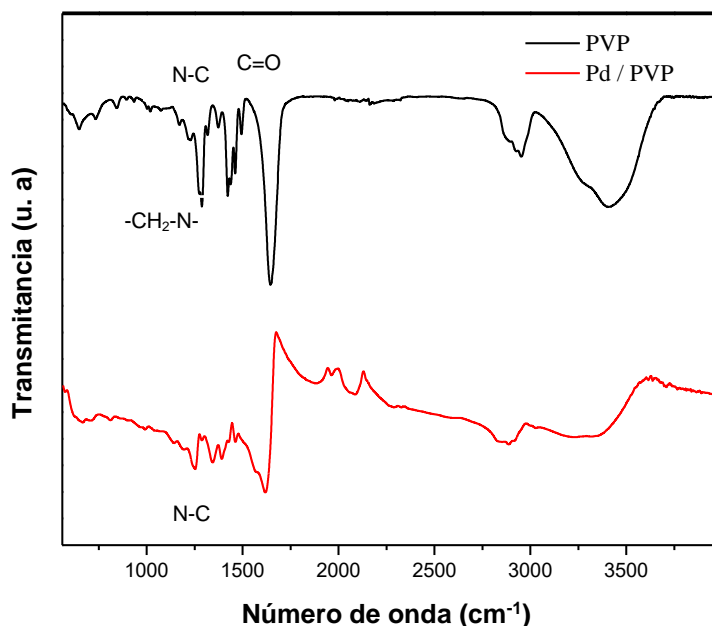


Figura 17. Espectros FTIR comparativa de nanopartículas de Pd/PVP con PVP comercial como referencia y la derecha esquema propuesto de una partícula de Pd con PVP a su alrededor.

Para el caso de las nanopartículas de paladio estabilizadas con 2-metil-2-butanol (figura 18) se busca localizar los grupos O-H que se espera se encuentren cercanos a la superficie y los grupos alcanos. En el espectro de la sustancia pura se observa un pico definido y ancho en el intervalo de 3600 a 3200 cm^{-1} correspondiente al enlace O-H. En la región correspondiente entre 3200 y 2500 cm^{-1} se observan las vibraciones asociadas puentes intramoleculares C-H. Mientras que las señales observadas entre 1100 y 600 cm^{-1} están asociadas a las vibraciones de estiramiento del enlace C-O.

Para las nanopartículas de Pd estabilizadas se notan los picos antes

mencionados en los mismos intervalos, pero a mucho menor intensidad, esto podría atribuirse a la baja cantidad del estabilizado usado durante la síntesis, en el caso de los picos presentes en el intervalo de 1800 a 2400 cm^{-1} estos pueden ser atribuidos a la presencia del metal (Pd) en las nanopartículas.

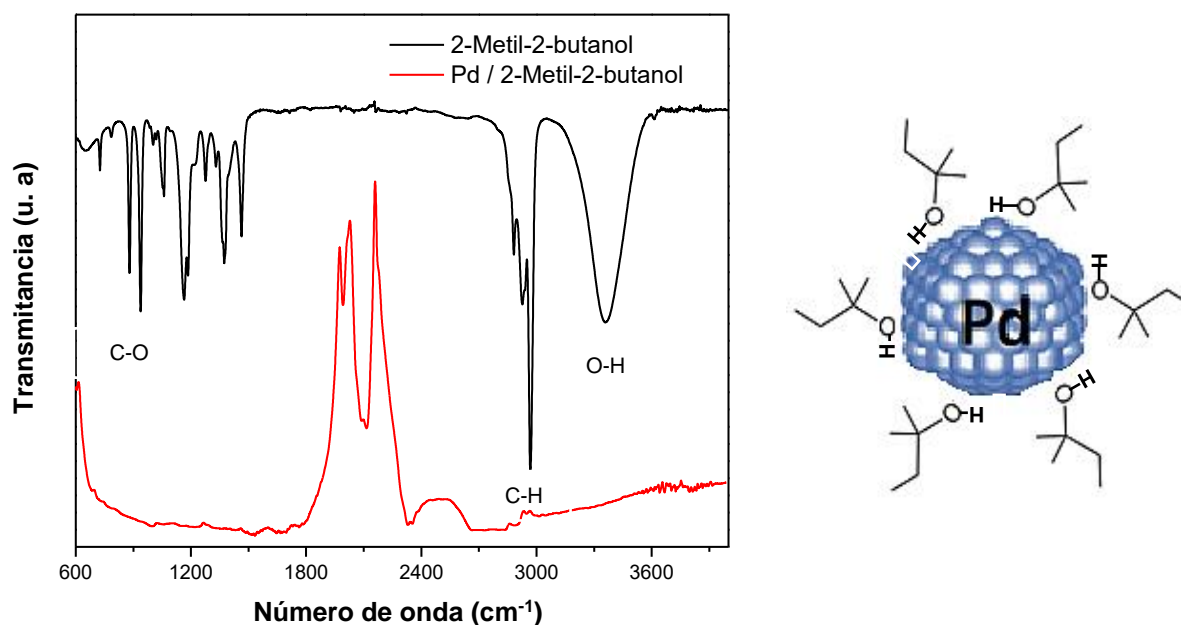


Figura 18. Espectros FTIR comparativa de nanopartículas Pd/2-metil-2-butanol con 2-metil-2-butanol como referencia y la derecha esquema propuesto de una partícula de Pd con moléculas de 2-metil-2-butanol a su alrededor.

En la figura 19 se presenta el espectro FTIR del ácido antranílico y el catalizador de Pd estabilizado con ácido antranílico. En este caso se buscan principalmente los grupos funcionales -OH, -CH₃, COOH y -NH₂. Para la referencia (ácido antranílico) en la región correspondiente entre 3500 y 3100 cm^{-1} se observan las bandas de las vibraciones asociadas a los enlaces O-H. A su vez, también en se observan las señales correspondientes a las aminas entre 1640 a 1560 cm^{-1} . Los enlaces característicos del grupo -CH₃ son observados alrededor de 2860 y 2970 cm^{-1} mientras que las bandas de vibración del grupo -CH₃ están presentes alrededor de 1365 a 1470 cm^{-1} [93].

En el espectro del catalizador Pd/ácido antranílico estos picos se muestran

con muy baja intensidad, pasando casi desapercibidos las señales correspondientes a las aminas, pero las posibles vibraciones atribuidas a enlaces C=O se generan en los intervalos de 2000 a 2500 cm^{-1} .

En la estabilización asistida por ácido antranílico se forman complejos $+\text{H}_3\text{N}$ debido a que interactúa con el metal por medio de los 2 átomos de oxígeno como se muestra en la figura 19 de la molécula estabilizada, esto se atribuye al efecto quelato que impide que sus átomos donantes abandonen la superficie del metal al mismo tiempo. El ácido antranílico es más susceptible a dejar expuestas áreas superficiales más grandes del metal.

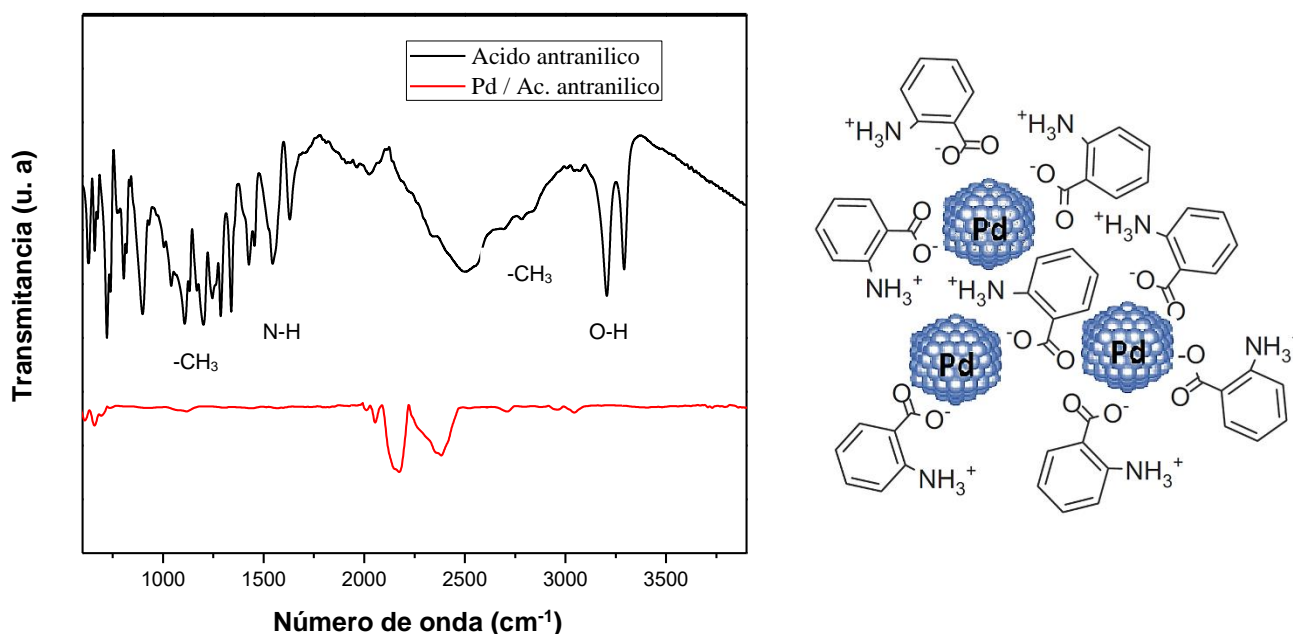


Figura 19. Espectros FTIR comparativa de nanopartículas de Pd/ácido antranílico con ácido antranílico comercial como referencia y la derecha esquema propuesto de una partícula de Pd con moléculas de ácido antranílico a su alrededor [78].

En la figura 20 se presenta el espectro de los materiales estabilizados con etilendiamina y el compuesto puro, los enlaces presentes en el estabilizante son los N-H así como C-N. Tomando la referencia en la región correspondiente entre 3400 y 3500 cm^{-1} se observa la presencia de dos picos definidos, la presencia de estas dos señales es característica de aminas primarias presentando estiramientos

simétricos. A su vez, en la zona comprendida entre 1440 a 1400 cm^{-1} se observa la banda correspondiente al enlace $-\text{CH}_2-\text{N}-$.

Por otro lado, en el catalizador Pd/Etilendiamina se muestra una eliminación en las señales atribuidas a las aminas (3400 y 3500 cm^{-1}) y las curvas correspondientes a las señales $-\text{CH}_2-\text{N}-$ se generan en menor intensidad en el mismo intervalo que tiene la referencia.

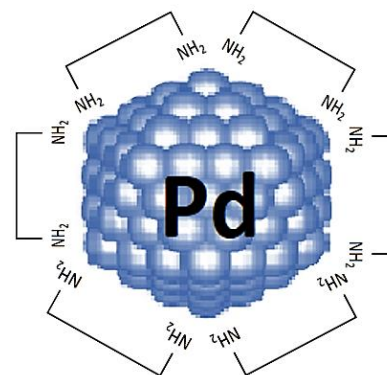
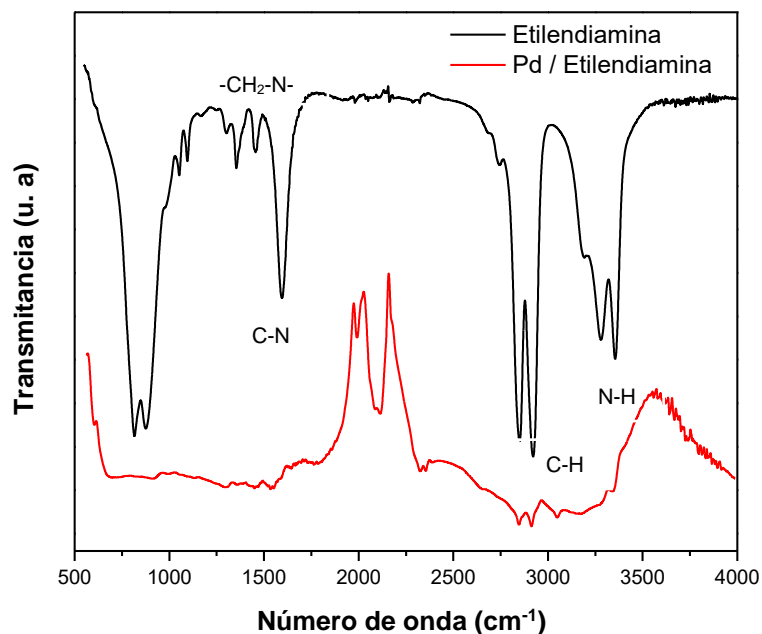


Figura 20. Espectros FTIR comparativa de nanopartículas Pd/etilendiamina con etilendiamina como referencia y la derecha esquema propuesto de una partícula de Pd con moléculas de etilendiamina a su alrededor.

Finalmente, en la figura 21 se presentan los espectros FTIR del catalizador obtenido en presencia de octilamina y octilamina comercial. Los grupos funcionales que conforman la octilamina son los grupos C-H y amino, En este caso se espera que el grupo amino este en la superficie de la partícula, se presentan las señales características de los enlaces N-H en la región de 1640 a 1560 cm^{-1} se observan señales de intensidad media mientras que la región de 900 a 650 cm^{-1} se observan señales medianas y anchas. Por otra parte, las señales correspondientes a la vibración del grupo $-\text{CH}_3$ son observados en el intervalo 2970 a 2860 cm^{-1}

En el catalizador las señales características del grupo amino, enlace N-H se

presentan en menor intensidad en el intervalo de 1640 a 1560 cm^{-1} , mientras que en los números de onda menores casi desaparecen, para el caso de los enlaces - CH_3 se generan las señales en el mismo intervalo del número de onda, pero a menor intensidad.

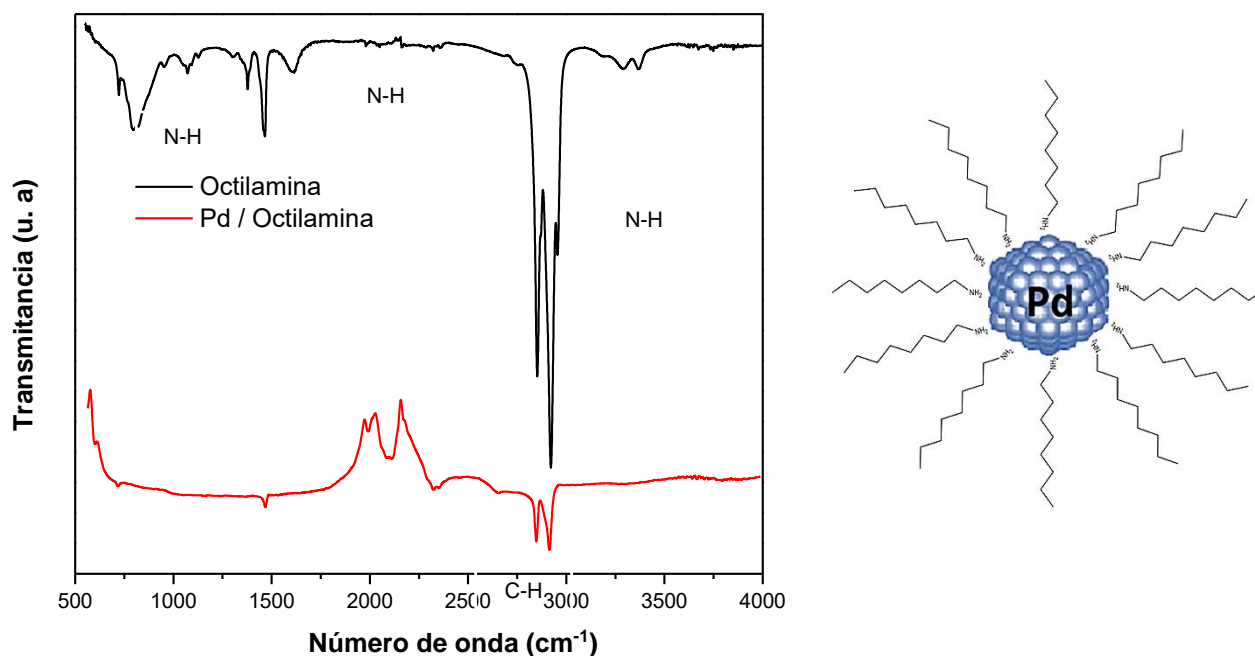


Figura 21. Espectros FTIR comparativa de nanopartículas de Pd/octilamina con octilamina como referencia y esquema propuesto de una partícula de Pd con moléculas de octilamina a su alrededor.

En todos los casos anteriores se presenta una atenuación en la intensidad de las señales una vez que el material ha sido estabilizado, sin embargo, la presencia de las bandas del compuesto de partida juega un papel importante en la actividad catalítica, como se discutirá en el apartado de evaluación electroquímica.

3.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (MET).

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) de alta resolución se obtuvieron en un Microscopio JEOL JSM 6700 en el laboratorio de microscopia de ultra-alta resolución del Instituto Mexicano del Petróleo, de estos materiales se muestran las figuras 22 (a-b).

En la Figura 22 (a) se muestra la dispersión de las nanopartículas de Pd/PVP/C confirmando que con el método de síntesis empleado se obtiene una buena dispersión de partículas de Pd, menores a 5 nm sobre el carbón vulcan. En la figura 22 (b) se presenta una imagen de alta resolución para hacer notar que la morfología de las nanopartículas de Pd es semiesférica. Se midieron las partículas de paladio directamente de la imagen utilizando el software digital micrograph, comparando las mediciones con el tamaño de cristalita obtenido a partir de los resultados de DRX que fue de 3.1 nm.

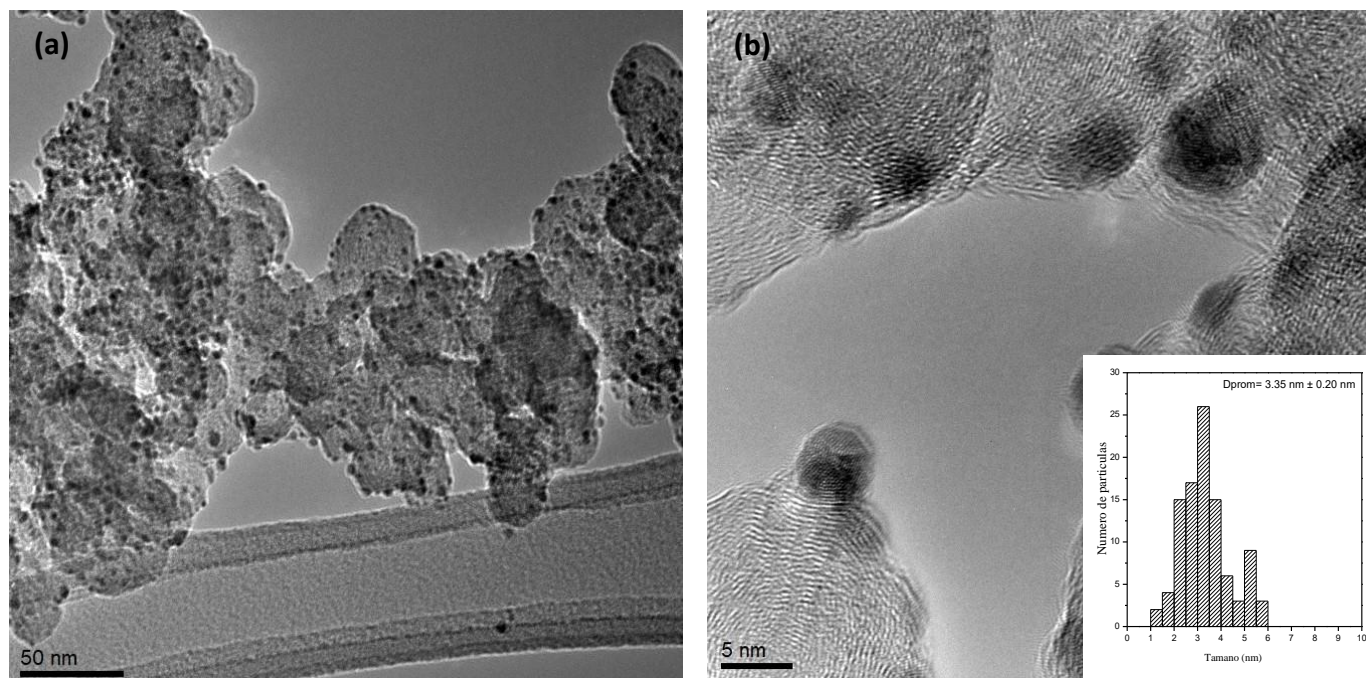


Figura 22 (a-b). Imágenes de HRTEM para catalizadores Pd / PVP/C a diferentes escalas con el correspondiente histograma de tamaños de partícula.

Para el caso de las nanopartículas estabilizadas con lignina se muestran en las figuras 23 (a-b). En la figura 23 (a) se observa una dispersión de partícula adecuada en el Pd / lignina atribuido al método de síntesis, mientras que en la figura 23 (b) se muestra un tamaño de cristalita promedio de entre 3.3 a 3.5 nm comparando las mediciones con la carta JCPDS 00-005-068.

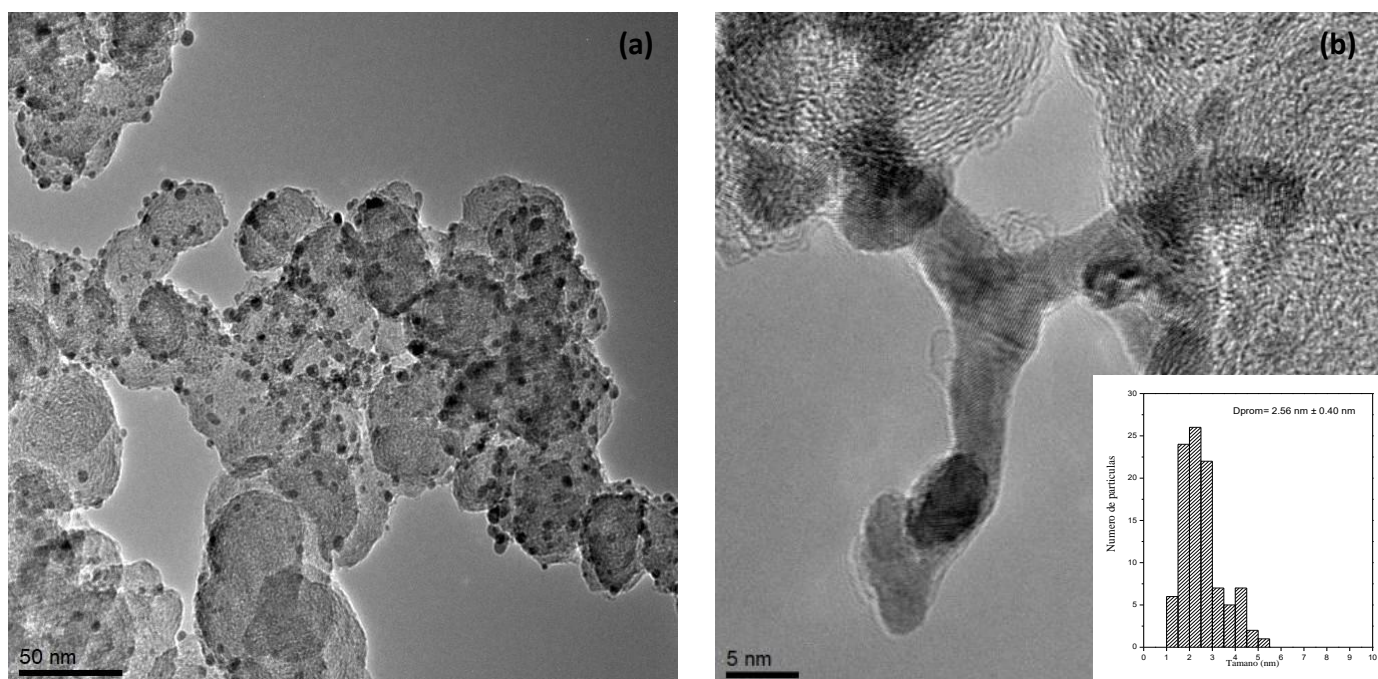


Figura 23 (a-b). Imágenes de HRTEM para catalizadores Pd/Lignina/C a diferentes escalas con el correspondiente histograma de tamaños de partícula.

Las nanopartículas estabilizadas con octilamina se muestran en las figuras 24 (a-b) se observa una muy buena dispersión con aglomeración en algunos sitios, lo que confirma que el método de síntesis empleado se obtiene una buena dispersión de nanopartículas y que el tamaño obtenido por MET es aproximadamente de 3.7 nm congruente con los resultados a partir de DRX de 3.6 nm de la carta JCPDS 00-005-068.

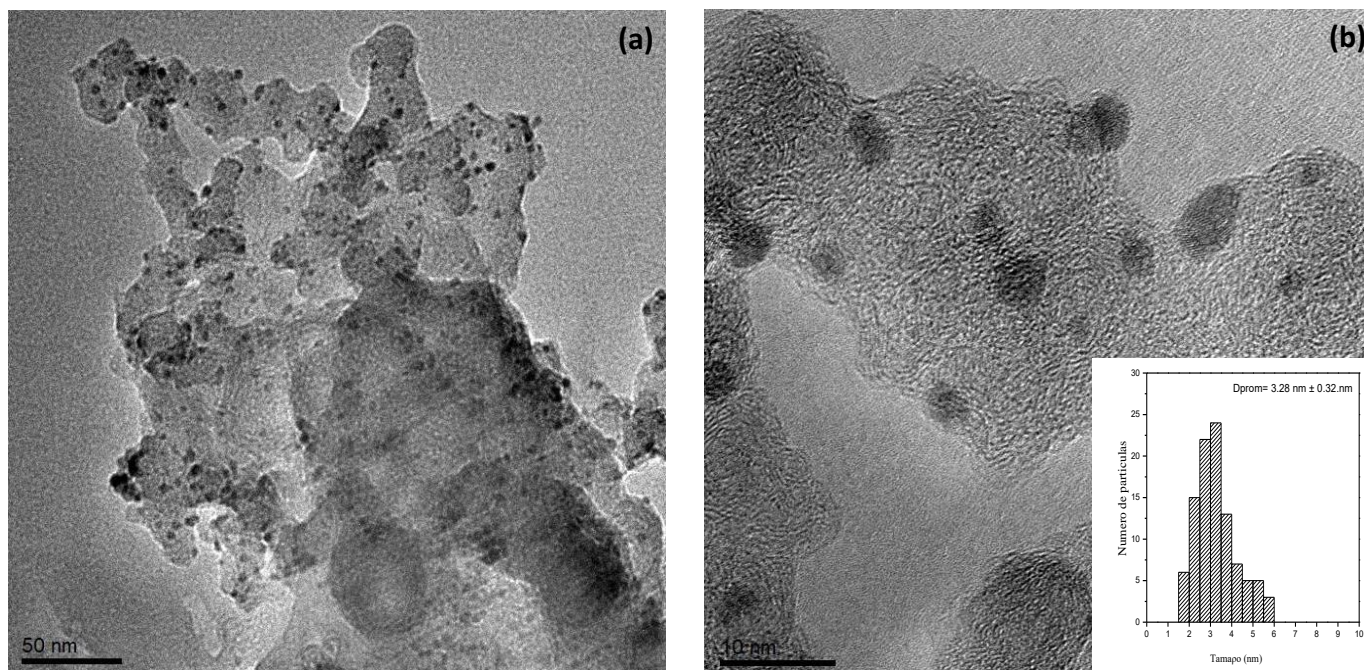


Figura 24 (a-b). Imágenes de HRTEM para catalizadores Pd/Octilamina/C a diferentes escalas con el correspondiente histograma de tamaños de partícula.

Las nanopartículas estabilizadas con oleilamina se muestran en las figuras 25 (a-b) mostrándose una dispersión poco homogénea debido a la densa aglomeración sobre el soporte figura 25 (a) que puede atribuirse a que la estabilización no fue efectiva para dispersar las partículas en ciertas zonas; sin embargo, en otras zonas si se observan partículas dispersas en el soporte como se muestra en figura 25

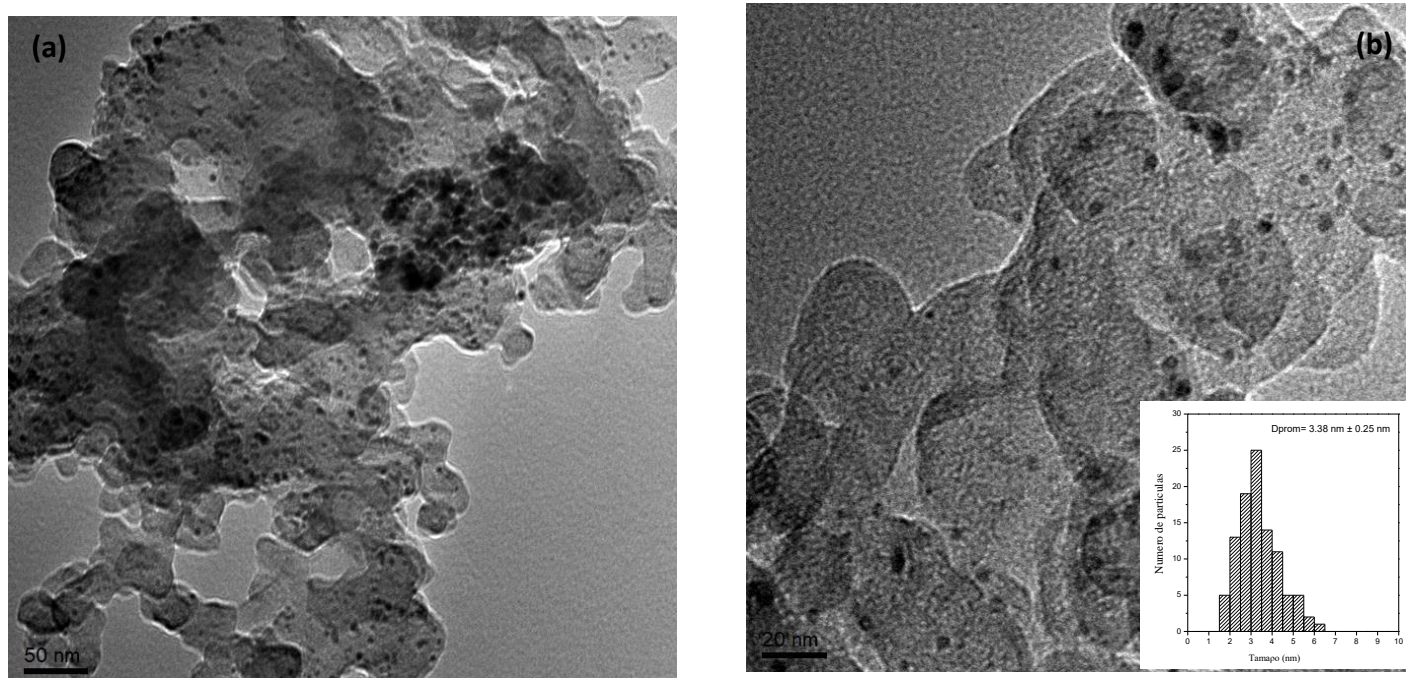


Figura 25 (a-b). Imágenes de HRTEM para catalizadores Pd/Oleilamina/C a diferentes escalas con el correspondiente histograma de tamaños de partícula

En las figuras 26 (a-b) se muestra en análisis MET para las nanopartículas estabilizadas con hexadecilamina, observándose una excelente dispersión de partícula en el soporte carbón vulcan atribuido al método de síntesis, presentando una morfología semiesférica y un tamaño de cristalita promedio de 2 a 4 nm, resultado congruente con las mediciones obtenidas por difracción de rayos X (DRX)

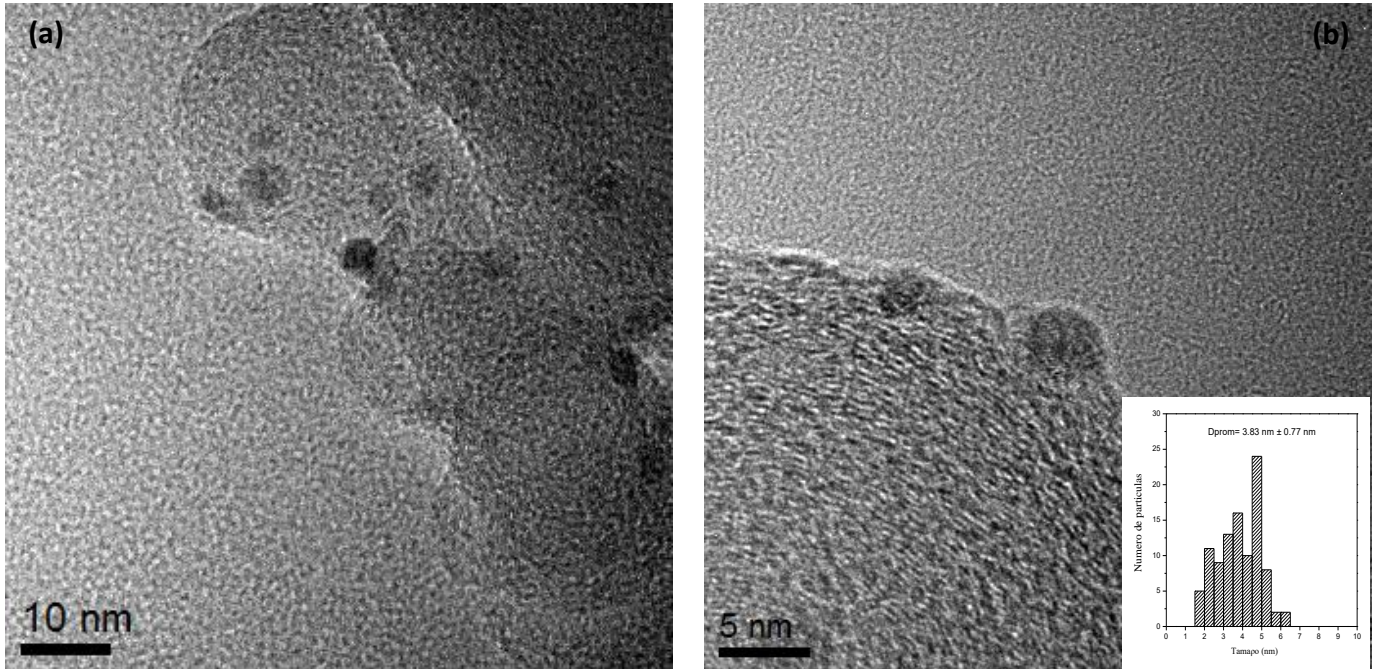


Figura 26 (a-b). Imágenes de HRTEM para catalizadores Pd/Hexadecilamina/C a diferentes escalas con el correspondiente histograma de tamaños de partícula.

CAPITULO CUATRO

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA.

4.1 Preparación de los electro-catalizadores.

La preparación de los electro-catalizadores se lleva a cabo con una suspensión conteniendo los sistemas de nanopartículas en polvo obtenidos previamente. La suspensión se prepara en viales de vidrio con las siguientes proporciones.

- ❖ 5 mg de catalizador Pd soportado en vulcan.
- ❖ 750 μL de agua desionizada.
- ❖ 250 μL de Isopropanol.
- ❖ 70 μL de Nafion (Sigma Aldrich)

Posteriormente, las mezclas fueron sometidas a ultrasonido durante 90 minutos con el fin de homogenizar las soluciones coloidales, Figura 27.



Figura 27. Imagen de la homogenización de suspensiones en baño de ultrasonido.

✚ Preparación de los electrodos de trabajo

Para llevar a cabo la preparación de los electrodos de trabajo conteniendo los sistemas de nanopartículas de Pd previamente sintetizadas, la sección transversal del electrodo de trabajo (carbón vítreo) se pule a espejo donde se depositará la suspensión. Posteriormente se depositan 5 μl de la suspensión sobre la superficie de sección transversal del carbón vítreo ($d = 0.196 \text{ cm}^2$) y dejar el

depósito a la intemperie durante 15 min hasta que esté completamente seco, Figura 28.



Figura 28. Imagen del depósito de la suspensión en electrodo de trabajo de carbón vítreo en teflón previamente pulido a espejo.

✚ Preparación del electrodo de referencia.

Electrodo de hidrógeno que contiene un alambre conductor de platino, Figura 31 (a). Este electrodo se prepara a partir de una solución de ácido sulfúrico H_2SO_4 0.5 M para generar una H_2 con ayuda de una fuente de voltaje.

✚ Contraelectrodo (+).

En este caso se empleó una barra de grafito de 1.5 mm de diámetro Figura 29 (b).



(a)



(b)

Figura 29. Imagen de (a) electrodo de referencia de hidrógeno (ERH) y (b) contra-electrodo (grafito).

4.2 Voltametría cíclica.

En este capítulo, se muestra la caracterización por voltametría cíclica de los catalizadores de Pd soportados en carbón vólcan XC-72 y con diferentes estabilizantes (lignina, PVP, ácido antranílico, oleilamina y etilamina), para analizar sus propiedades electrocatalíticas en la reacción de oxidación de metanol en medio básico.

Para el caso de los electro-catalizadores no activos estabilizados con etilendiamina, hexadecilamina y 2-metil-2-butanol, se debe a que, en el caso de la hexadecilamina por poseer una cadena de carbonos larga, dificulta la llegada del combustible a la superficie del catalizador lo que resulta en una baja actividad electrocatalítica al momento de llevar a cabo la reacción de interés. Las nanopartículas estabilizadas con etilendiamina no fueron en absoluto activas debido a que la manera en que el doble grupo amino del estabilizante confinan al catalizador sin permitir el contacto del metal con el combustible, el catalizador estabilizado con 2-metil-2-butanol, es activo solo para reacciones de reducción por los grupos OH^- que se generan en la reacción de oxidación aunado a los grupos funcionales del alcohol.

Para la activación electroquímica de los materiales se preparó una solución de NaOH 0.5 M, previamente burbujeado con N_2 (99.999% pureza de 3 a 5 minutos) para eliminar oxígeno disuelto. Previo a la reacción de oxidación de metanol en medio alcalino se realizó una preevaluación del electrodo de carbón vítreo y del soporte carbón vólcan generándose una línea casi horizontal en cero mA lo que indica una corriente muy baja para su contribución en los voltagramas de los materiales activos derivados de Pd una vez llevada a cabo la reacción de interés.

Se llevo a cabo también la evaluación electroquímica del catalizador comercial Pd Etek, tomado como referencia para determinar la selectividad y la actividad electrocatalítica de los sistemas sintetizados hacia la reacción de oxidación de metanol en medio alcalino.

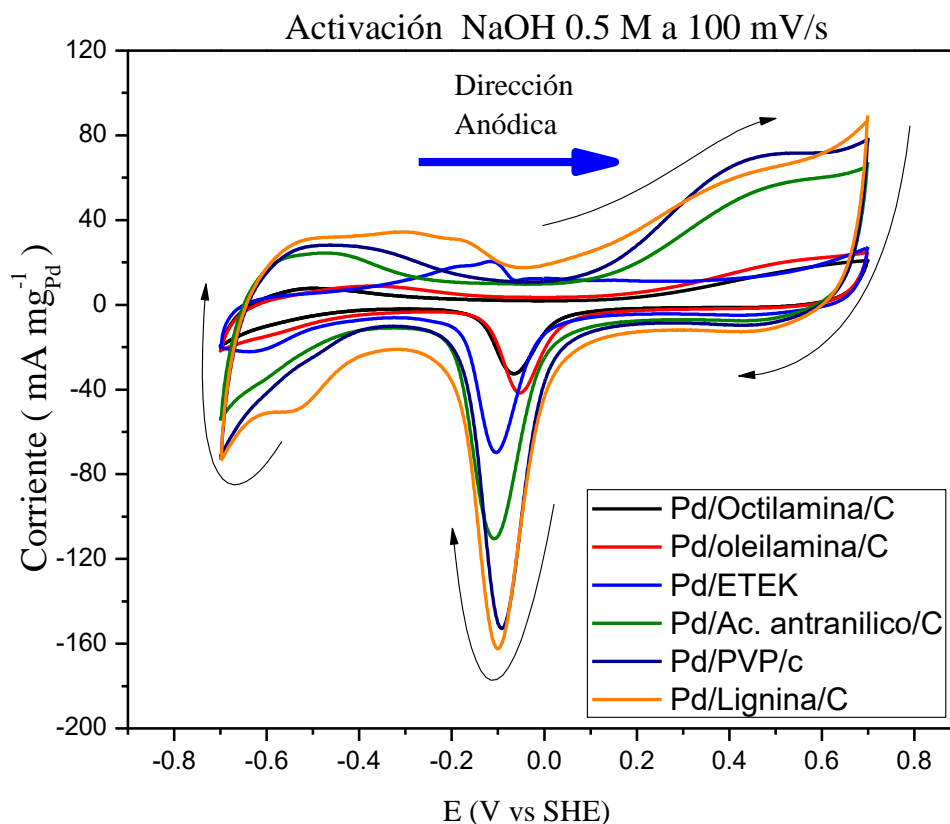


Figura 30: Perfiles i vs E de activación de electro-catalizadores a $100 \frac{mV}{s}$, de -0.7 a 0.7 V en medio alcalino NaOH 0.5M.

En las gráficas de activaciones (figura 30) se demostró que todos los catalizadores fueron activos ya que en todos los barridos de potencial se evidencian las **curvas características de los óxidos de paladio** entre los potenciales de -0.1 a 0 V. También la adsorción y desorción de hidrogeno en los potenciales de -0.7 a -0.4 V y la zona de evolución de oxígeno en los potenciales donde los potenciales más positivos controlan las curvas características de presencia de óxido de paladio. Debido a que la voltametría cíclica ese define como un proceso reversible donde todo lo que oxida también se reduce.

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA
(Pd/Octilamina/C) MeOH+NaOH 5mV/s

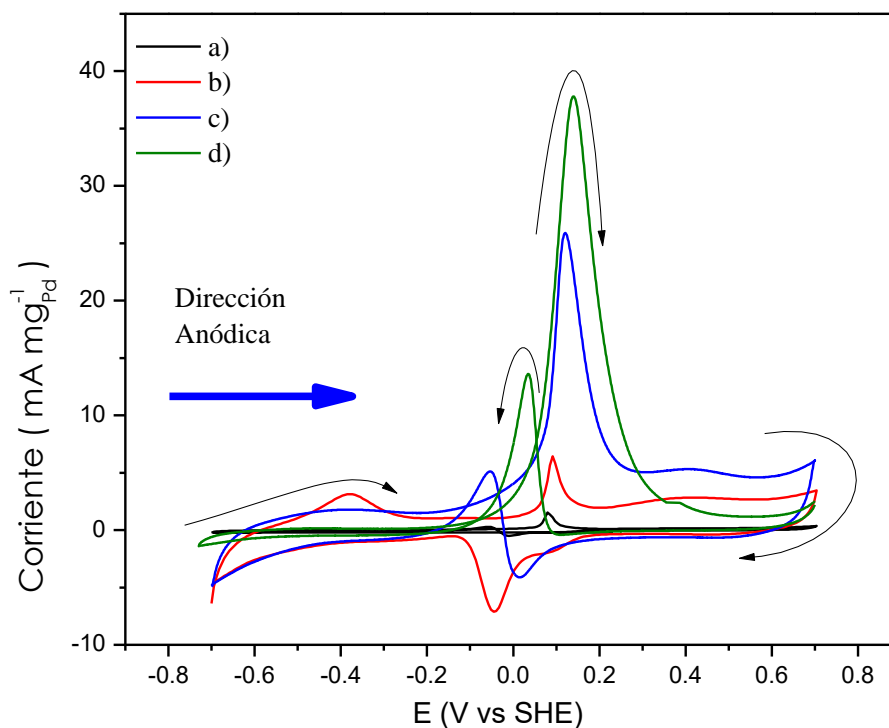


Figura 31. Perfiles i vs E correspondientes a la reacción de oxidación de metanol (ROM) a $5 \frac{mV}{s}$, de -0.7 a 0.7 V en NaOH 0.5M para el catalizador de Pd/C estabilizado con Octilamina a diferentes concentraciones de CH_3OH , a) 0.001M, b) 0.01M, c) 0.1M, d) 1M.

En la figura 31 se presentan los perfiles i vs E de la **ROM (reacción de oxidación de metanol)** en medio alcalino NaOH 0.5M para el catalizador de Pd/C estabilizado con octilamina a diferentes concentraciones de metanol en dirección anódica para favorecer la oxidación, por la preadsorción de especies en el barrido de ida que definen la oxidación de metanol mientras que las curvas en el barrido de regreso muestran la oxidación del metanol remanente y de los subproductos generados en el primer barrido, también se demuestra que la corriente es función de la concentración y a su vez de la velocidad de barrido, pues cuando esta última disminuye también disminuyen los procesos capacitivos. Finalmente, el catalizador es a fin para la ROM ya que el cociente entre el pico de corriente de ida y de regreso es mucho mayor a 1, lo que indica una oxidación cuasi completa en el primer barrido y poco combustible (metanol) remanente en el segundo barrido.

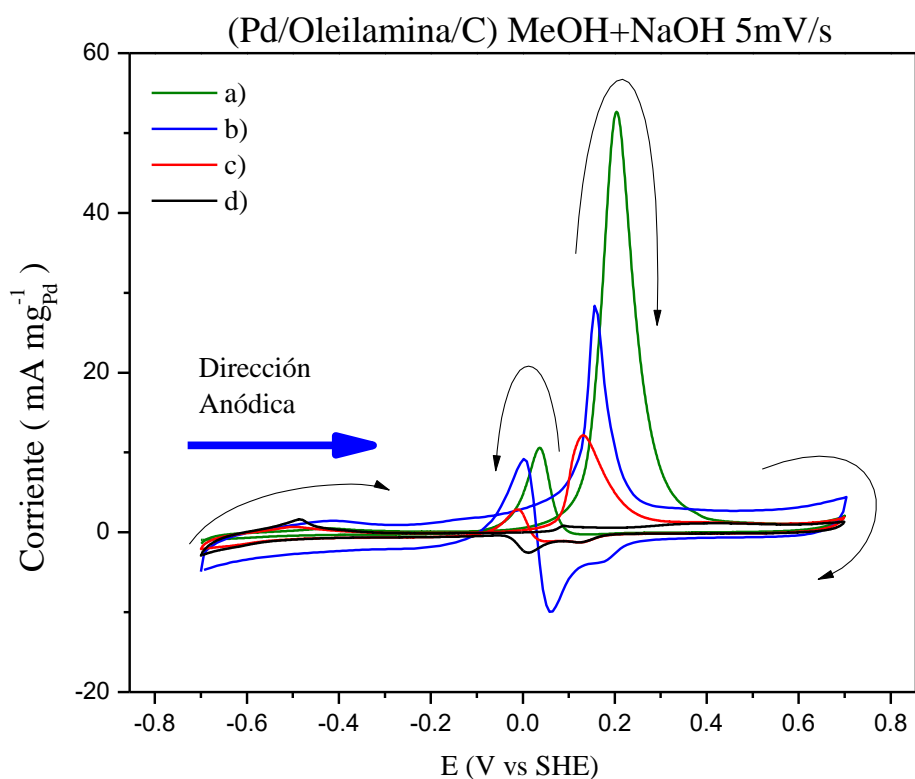


Figura 32. Perfiles i vs E correspondientes a la reacción de oxidación de metanol (ROM) a $5 \frac{mV}{s}$, de -0.7 a 0.7 V en NaOH 0.5M para el catalizador de Pd/C estabilizado con Oleilamina a diferentes concentraciones de CH_3OH , a) 0.001M, b) 0.01M, c) 0.1M, d) 1M.

En la figura 32, se lleva a cabo la ROM bajo la misma ventana de potencial y las mismas condiciones de velocidad y concentración en las que se evaluó el catalizador Pd/octilamina/C, para efectos de actividad electrocatalítica el catalizador de Pd estabilizado con oleilamina fue más activo (118.5 mA mg^{-1}) que el estabilizado con octilamina (77.05 mA mg^{-1}), pero menos estable a concentraciones más bajas que asimilan procesos de activación.

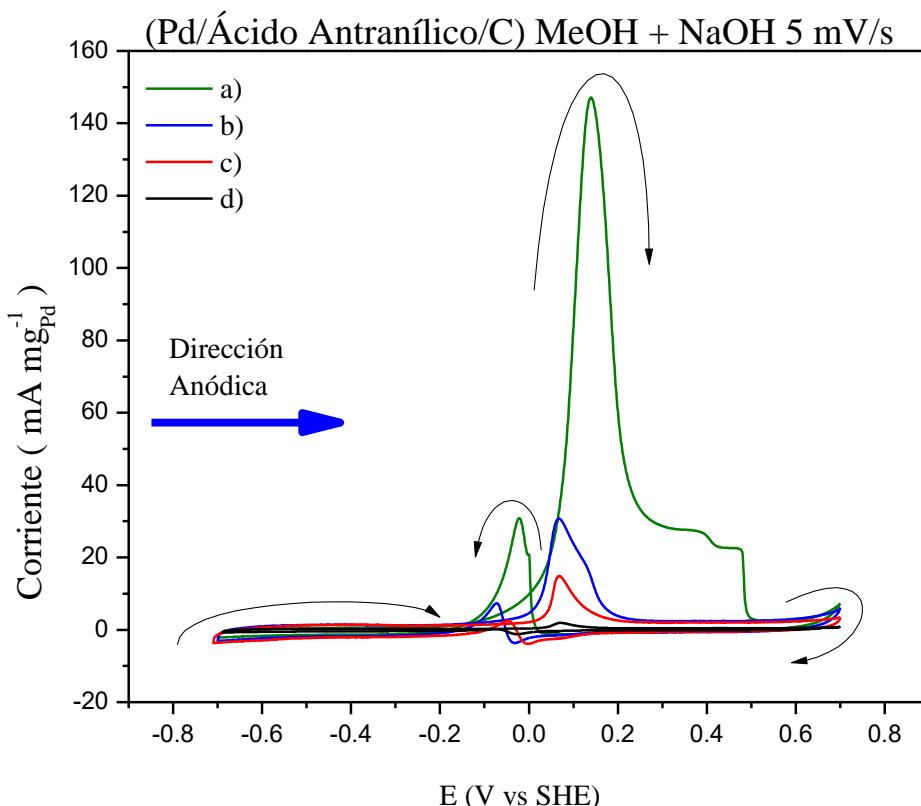


Figura 33. Perfiles i vs E correspondientes a la reacción de oxidación de metanol (ROM) a $5 \frac{mV}{s}$, de -0.7 a 0.7 V en NaOH $0.5M$ para el catalizador de Pd/C estabilizado con Ácido antranílico a diferentes concentraciones de CH_3OH , a) $0.001M$, b) $0.01M$, c) $0.1M$, d) $1M$.

En la figura 33 se muestran los perfiles para el caso del Pd/ácido antranílico/C el cual además de ser más activo que los anteriores presenta curvas características de procesos adicionales a la reacción de oxidación de metanol y de subproductos respectivamente, esto puede deberse a que se está llevando a cabo la reacción de interés en medio alcalino y por usar un estabilizante ácido a potenciales muy positivos y concentraciones altas se generan curvas que pueden atribuirse a la neutralización de la reacción en esos potenciales (0.4 a 0.7 V).

Por otro lado, este catalizador al igual que el paladio Etek es altamente selectivo para la reacción de oxidación de metanol por presentar una corriente capacitiva menor y una densidad de corriente mayor incluso que el Pd Etek.

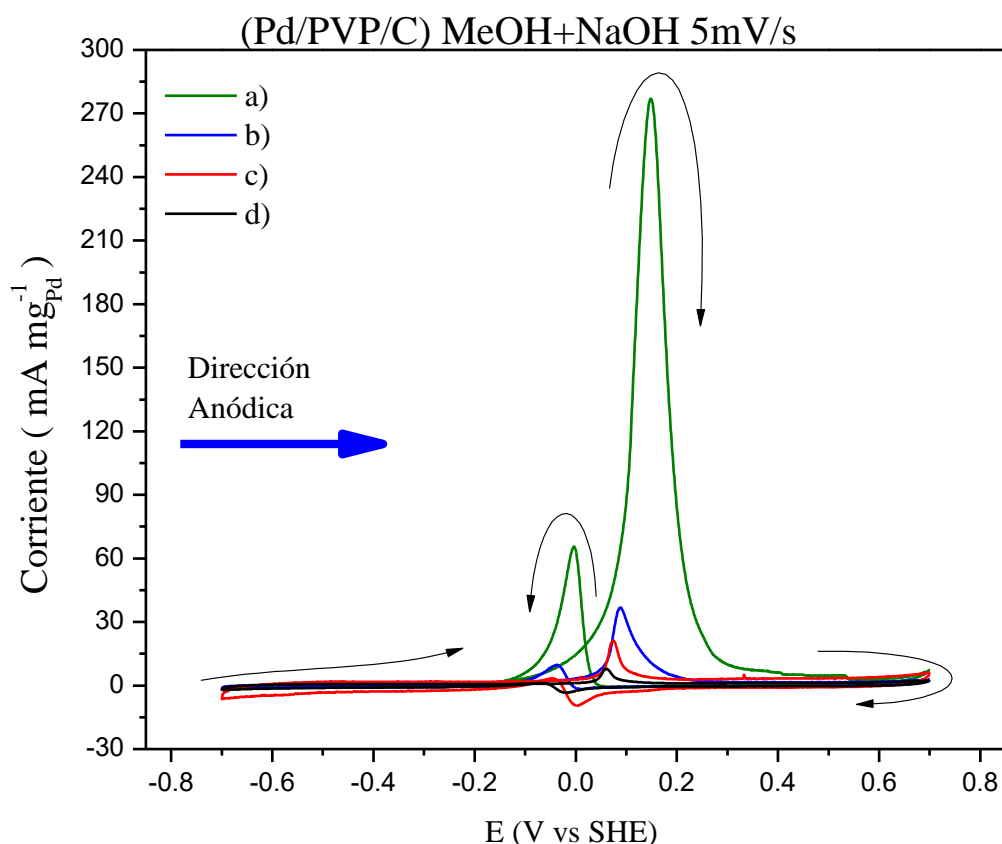


Figura 34. Perfiles i vs E correspondientes a la reacción de oxidación de metanol (ROM) a $5 \frac{mV}{s}$, de -0.7 a 0.7 V en NaOH $0.5M$ para el catalizador de Pd/C estabilizado con PVP a diferentes concentraciones de CH_3OH , a) $0.001M$, b) $0.01M$, c) $0.1M$, d) $1M$.

Los perfiles de corriente vs potencial atribuidos a la ROM con el catalizador de Pd estabilizado con PVP se muestran en la Figura 34, el cociente entre el potencial de pico de ida y el potencial de pico de regreso es muy alto (≈ 4.3) comparado con otros catalizadores, lo que lo convierte en un catalizador selectivo para esta reacción bajo estas condiciones, además la zona de la doble capa es pequeña para cualquier concentración que puede atribuirse sólo al soporte debido a que la doble capa es similar a los perfiles obtenidos por la evaluación del carbón vólcan. La tendencia mostrada en el voltograma en los picos de corriente I_p obedece a una pendiente de tipo lineal ($y = mx + b$), lo cual muestra que el proceso está dominado por transferencia de carga o electrónica [94].

(Pd/Lignina/C) MeOH+NaOH 5mV/s

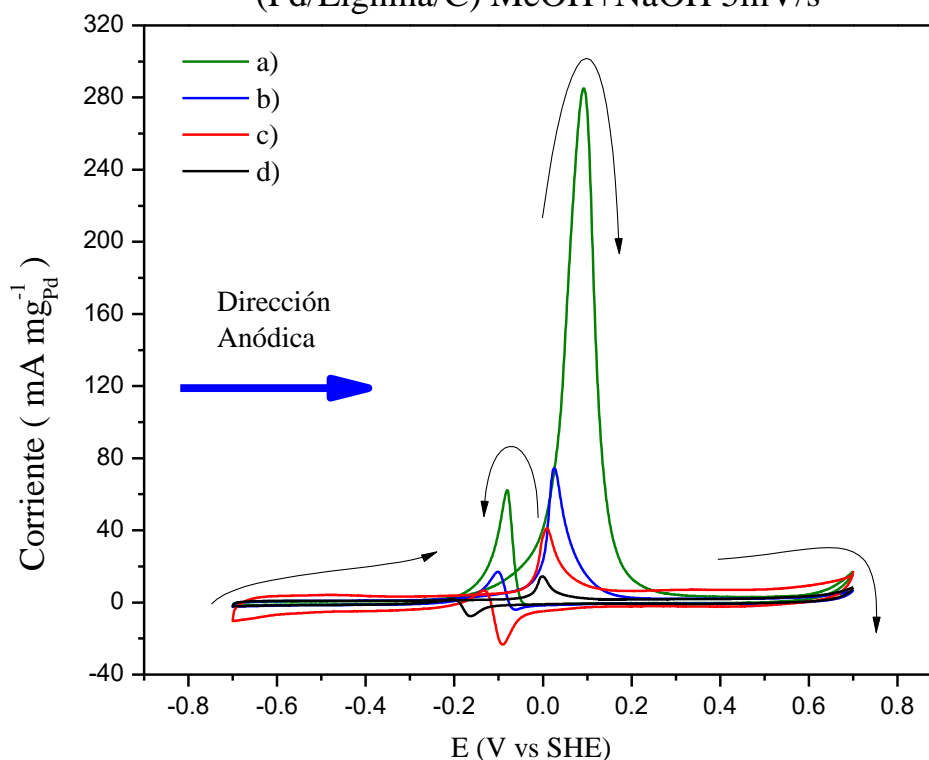


Figura 35. Perfiles i vs E correspondientes a la reacción de oxidación de metanol (ROM) a $5 \frac{mV}{s}$, de -0.7 a 0.7 V en NaOH $0.5M$ para el catalizador de Pd/C estabilizado con Lignina a diferentes concentraciones de CH_3OH , a) $0.001M$, b) $0.01M$, c) $0.1M$, d) $1M$.

El catalizador base paladio estabilizado con lignina **es el más activo de la serie sintetizada en el laboratorio incluso más que el catalizador comercial Pd Etek ya que la actividad electrocatalítica que genera es mayor a todos los demás**. Además, el estabilizante es un polímero natural, la respuesta en la capacitancia es baja y el proceso está dominado por una transferencia de electrones [95].

El área electroquímicamente activa ECSA es mayor en este catalizador en comparación a los demás y la relación entre los picos de corriente de ida y regreso son semejantes al Pd/PVP/C pero a concentraciones más altas es más activo como se muestra a continuación en la tabla 1 de resultados por VC.

Cabe mencionar que el PVP es un polímero clásico empleado como estabilizante de nanopartículas metálicas y la lignina un polímero natural muy poco estudiado para esta aplicación lo que representa un aspecto innovador en este

trabajo.

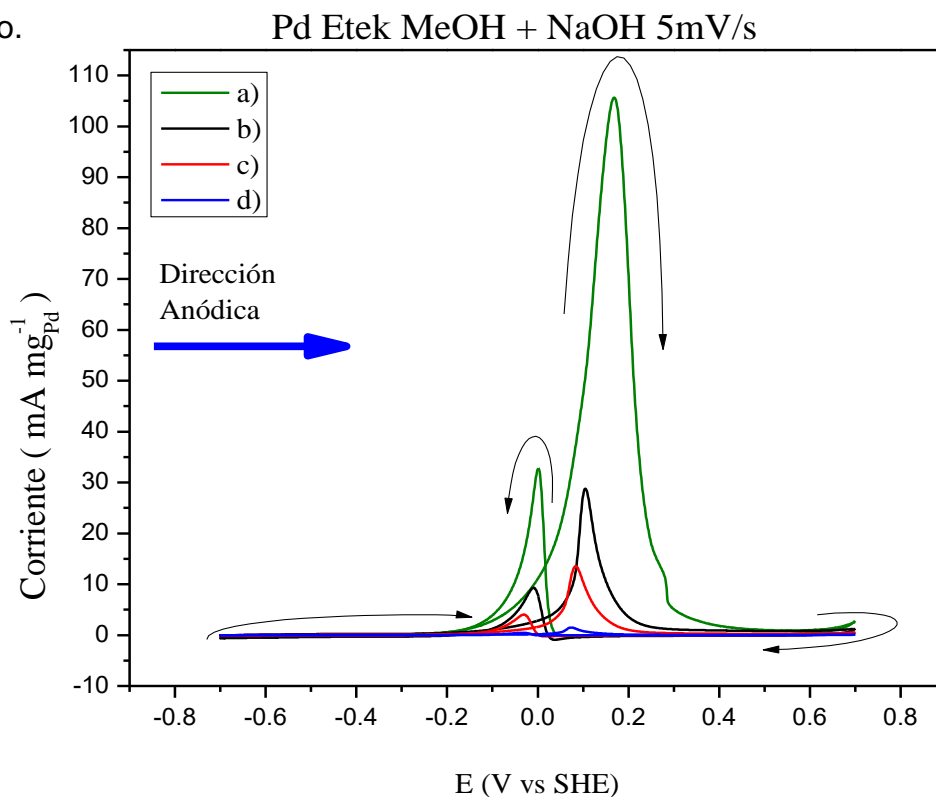


Figura 36. Perfiles i vs E correspondientes a la reacción de oxidación de metanol (ROM) a $5 \frac{mV}{s}$, de -0.7 a 0.7 V en NaOH 0.5M para el catalizador comercial Pd Etek a diferentes concentraciones de CH_3OH , a) 0.001M, b) 0.01M, c) 0.1M, d) 1M.

En la figura 36 se muestran los voltogramas a las mismas condiciones de concentración y potencial para el catalizador comercial Pd Etek que muestra ser muy estable en comparación al catalizador estabilizado con oleilamina y los otros más activo que los primeros 2, demuestra ser un buen catalizador no solo por la diferencia entre los picos de corriente de ida y de regreso, sino que también la zona capacitiva, es decir, donde no ocurren procesos (doble capa) es muy pequeña evitando el almacenamiento de carga y favoreciendo el transporte de la misma.

El catalizador comercial Pd Etek en estudios previos para la reacción de electro-oxidación de metanol ha presentados mejores resultados catalíticos una vez llevada a cabo la reacción a temperaturas más altas en comparación a la temperatura ambiente, así como un cambio en el Punto a Circuito Abierto (OCP). También el tamaño de partícula ronda entre los 4.3 ± 0.6 nm [96].

A continuación, se presentan los resultados de la evaluación electroquímica en las tablas 4,5,6 y 7.

Tabla 4. Resultados de corriente de pico (I_p) [mA mg^{-1}], en la reacción de oxidación de metanol 1M a diferentes velocidades de barrido

VELOCIDAD mV/s	Pd/Lignina/C	Pd/PVP/C	Pd/Ac. Ant/C	Pd/Oleilamina/C	Pd/Octilamina/C	Pd Etek
100	447.47	326.88	298.01	118.5	77.05	128.313
75	428.64	314.36	225.33	99.16	68.8	124.34
50	385.28	307.66	195.21	90.2	63.5	119.09
20	326.64	295.42	186.61	80.12	57.26	116.74
5	286.33	278.1	147.6	52.52	38.13	105.91

Tabla 5. Resultados de potencial de pico (E_p) [V], en la reacción de oxidación de metanol 1M a diferentes velocidades de barrido

VELOCIDAD mV/s	Pd/Lignina/C	Pd/PVP/C	Pd/Ac. Ant/C	Pd/Oleilamina/C	Pd/Octilamina/C	Pd Etek
100	0.1178	0.1642	0.1738	0.2409	0.1715	0.1817
75	0.1153	0.16006	0.1624	0.2302	0.16502	0.1785
50	0.11005	0.1571	0.1573	0.2265	0.1593	0.1746
20	0.1051	0.1521	0.15304	0.22003	0.1556	0.17302
5	0.0922	0.1387	0.1481	0.2026	0.1397	0.1664

Tabla 6. Resultados de corriente de pico (I_p) [mA mg^{-1}], 5 mVs^{-1} a diferentes concentraciones.

MOLARIDAD DE CH_3OH	Pd/Lignina/C	Pd/PVP/C	Pd/Ac. Ant/C	Pd/Oleilamina/C	Pd/Octilamina/C	Pd Etek
1	286.33	278.1	147.6	52.52	38.13	105.91
0.1	74.61	36.62	30.87	28.46	25.91	28.93
0.01	41.27	20.77	15.11	12.105	6.54	13.76
0.001	15.215	8.021	1.94	0.7733	1.45	1.69

Tabla 7. Resultados de potencial de pico (E_p) [V], 5 mVs^{-1} a diferentes concentraciones.

MOLARIDAD	Pd/Lignina/C	Pd/PVP/C	Pd/Ac. Ant/C	Pd/Oleilamina/C	Pd/Octilamina/C	Pd Etek
1	0.0922	0.1482	0.1387	0.2026	0.1397	0.1664
0.1	0.0237	0.08707	0.0773	0.15804	0.12204	0.1032
0.01	0.0125	0.0725	0.0687	0.1296	0.09201	0.0886
0.001	0.00425	0.061	0.0616	0.1098	0.08321	0.07848

La comparación entre la tendencia de la corriente de pico contra la

concentración de CH_3OH , determina que los procesos de transferencia de electrones que están regidos por un ajuste exponencial para calcular la corriente a una concentración determinada.

En los catalizadores estabilizados con lignina, PVP y ácido antranílico cuando se lleva a cabo el barrido positivo las curvas, corriente de pico (i_p) son atribuidas a la oxidación cuasi completa de CH_3OH , mientras que en los menos selectivos la eficiencia es más baja, formando intermediarios derivados de carbono y especies adsorbidas de Pd, incluyendo CO y CO_2 . El pico de oxidación en el barrido negativo también se atribuye a la oxidación del metanol, agregando la oxidación de las especies carbonosas adsorbidas para formar CO_2 . La magnitud de la densidad de corriente aumenta como una función de la velocidad de barrido, por lo tanto, este fenómeno es el resultado de la presencia de una mayor concentración de especies adsorbidas durante el barrido positivo y negativo a medida que la velocidad de barrido incrementa: la oxidación interfacial del metanol aumenta, como se muestra en la Figura 39.

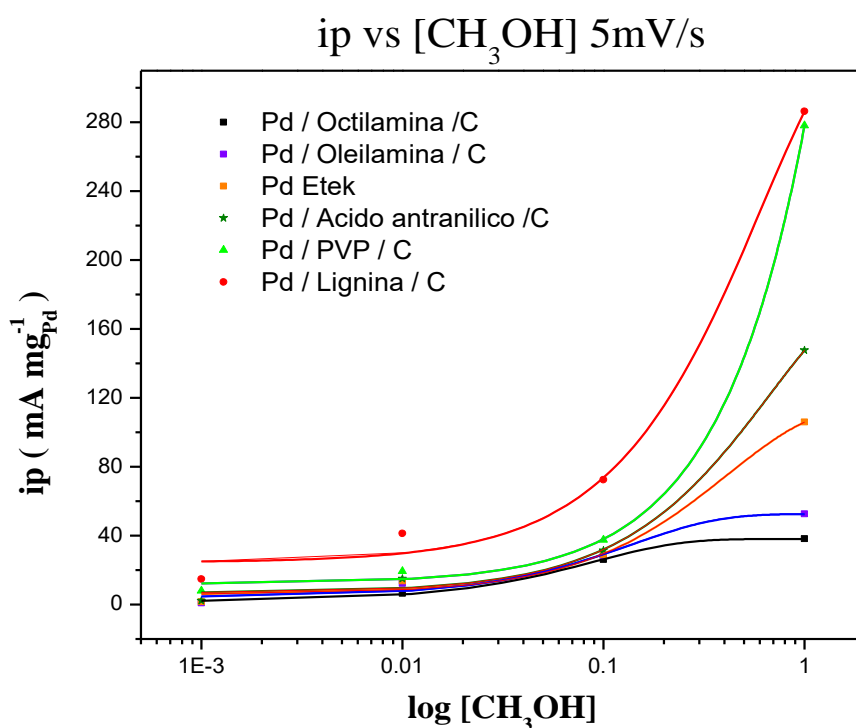


Figura 37. Potencial de pico vs Log $[\text{CH}_3\text{OH}]$ a $5 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$, de -0.7 a 0.7 V en NaOH 0.5M para serie de catalizadores base Pd a diferentes concentraciones de CH_3OH .

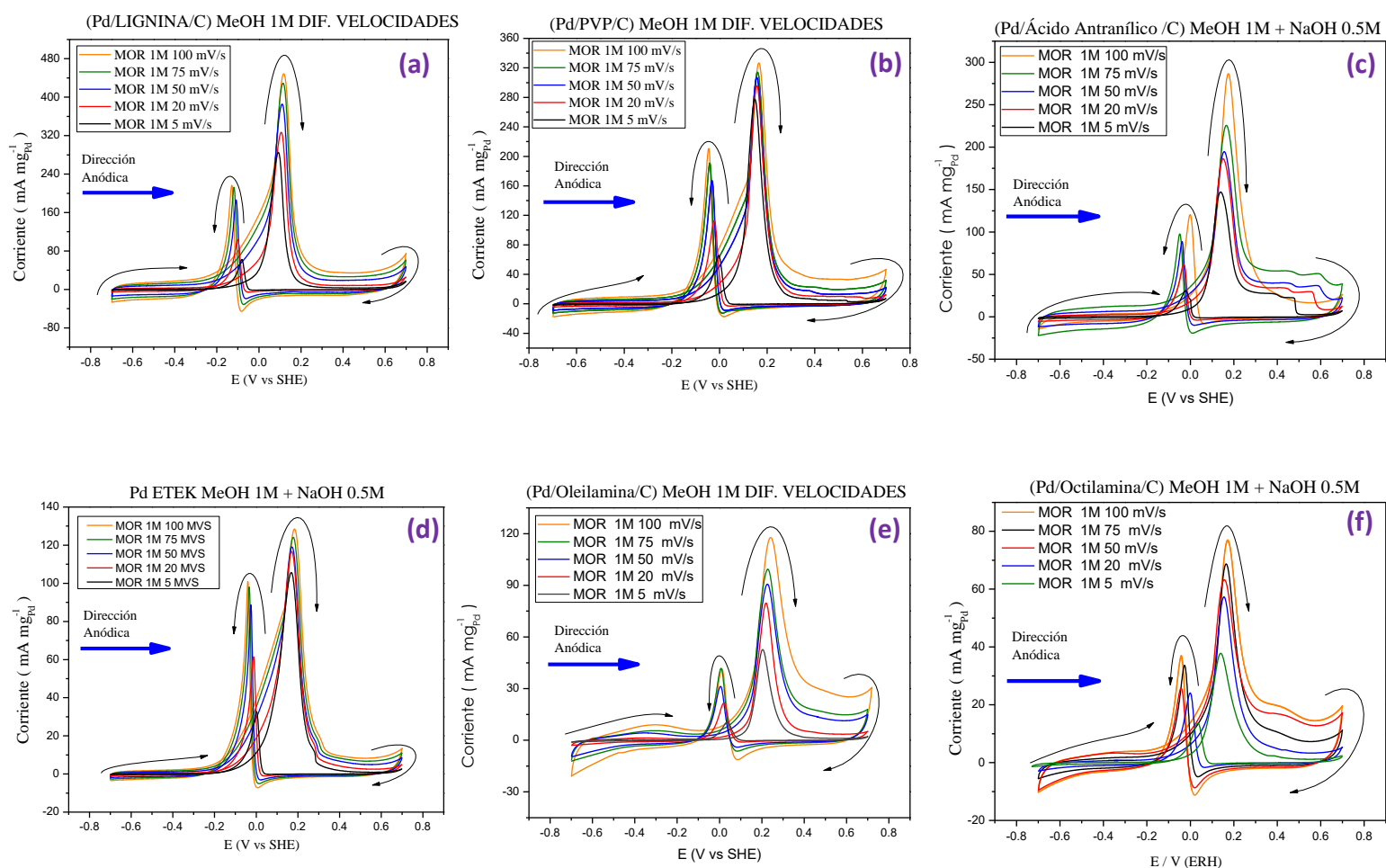


Figura 38. Curvas características de los electro-catalizadores (a) Pd / lignina / C, (b) Pd / PVP / C, (c) Pd / ácido antranílico / C, (d) Pd / ETEK / C, (e) Pd / oleilamina / C, (f) Pd / octilamina / C atribuidas a la variación de la velocidad de barrido en una solución en medio alcalino de CH_3OH 1M en NaOH 0.5M, en un ventana de potencial de -0.7 a 0.7 E (V vs SHE).

La Figura 38 (a-f) muestra la magnitud de la densidad de corriente de pico para toda la serie de catalizadores. La relación entre los picos de corriente de ida y de regreso es mayor para concentraciones bajas en comparación con concentraciones altas debido a que cuando las reacciones se llevan a cabo velocidades de barrido más altas el número de especies generadas que se adsorben a la superficie del catalizador es mayor. Esta significativa diferencia en la actividad está relacionada con el efecto de cada estabilizante, aumentando la actividad catalítica y disminuyendo la sobretensión con una cantidad nominal de paladio metálico correspondiente al 10% en peso de Pd frente al 90% peso de carbón vólcan [97].

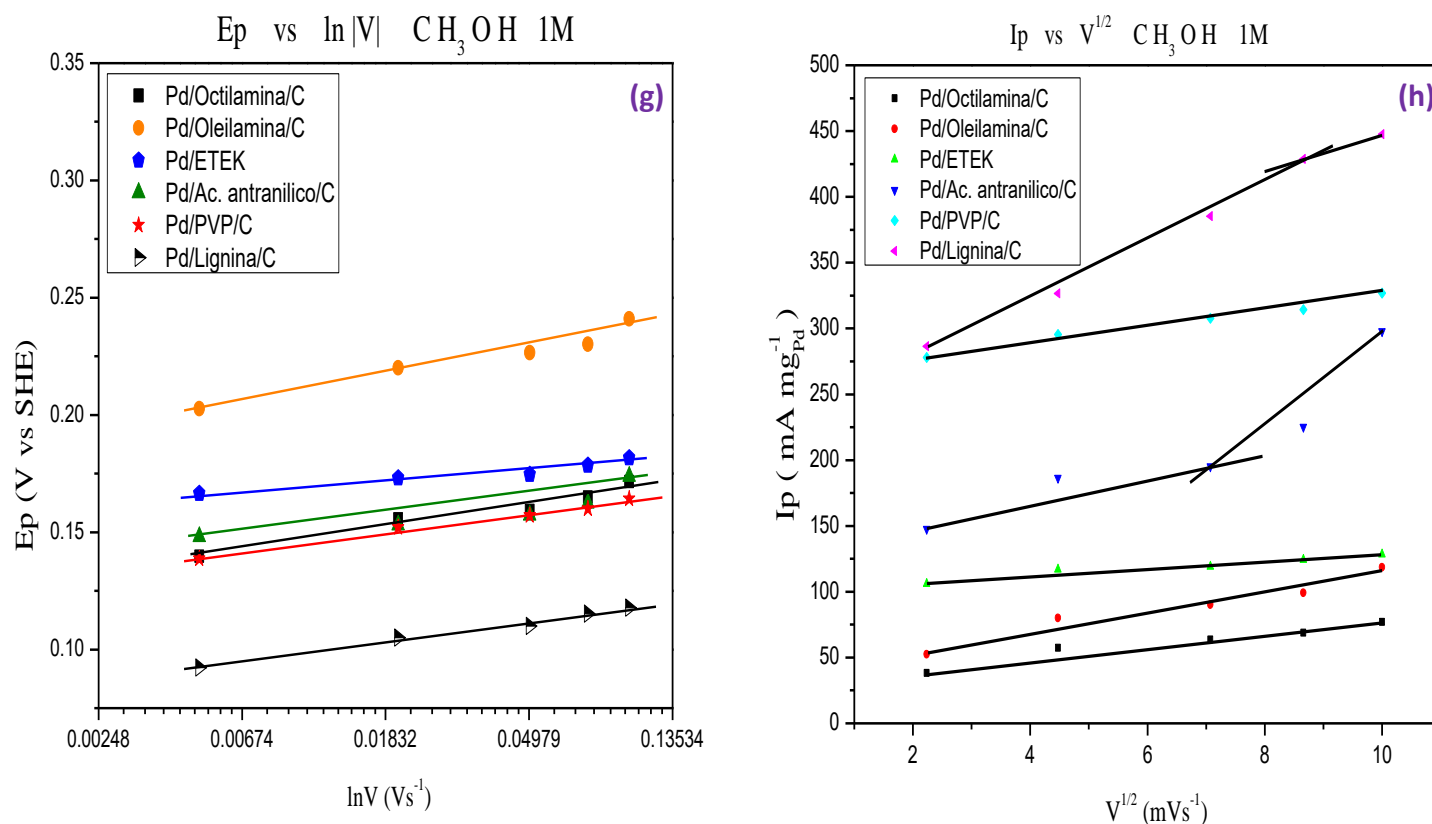


Figura 39. Curvas características de (g) los perfiles de E_p vs $\ln(V)$ y de (h) los perfiles I_p vs $v^{1/2}$.

En la figura 38 (g y h) los datos graficados muestran un comportamiento cuasi lineal en función de la velocidad de barrido, lo que confirma que la cinética está controlada por reacciones superficiales e indica que la oxidación del metanol es un proceso de difusión irreversible, es decir, el CO_2 y todos los productos que en principio se generan ya no vuelven a formar parte de los reactivos. El CO_2 y los productos generados son tan estables que difícilmente se vuelven reactivos y solo a potenciales positivos muy elevados podrían reaccionar [98].

En la Fig. 39 (h), la actividad másica específica es una función cuasi lineal de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los catalizadores estabilizados con PVP, oleilamina, octilamina y el catalizador comercial Pd ETEK. Sin embargo, en el caso del catalizador Pd/lignina/C y Pd/ácido antranílico/C, se presentan dos regiones lineales, lo que sugiere que la cinética de la reacción se ve controlada por

procesos de migración (fenómenos de transporte por diferencia de cargas) a velocidades de barrido bajas. Mientras que a altas velocidades de barrido los procesos pueden ser atribuidos a limitaciones por transporte de masa, lo que indica que la concentración de especies en la interfaz electrodo-electrolito que podría modificar los fenómenos de transporte (difusión-migración) a través de los sitios catalíticos. Sin embargo, según la ecuación de Randles-Sevcik [99].

$$I_p = 2.69 \times 10^5 A D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C \quad \dots (2)$$

Donde:

n: Es el número de electrones involucrados en la reacción redox.

A: Área superficial del electrodo [cm²]

D: Coeficiente de difusión molecular en la solución [cm²•s⁻¹].

C: Concentración de la solución [mol/L]

v: Velocidad de barrido [V•s⁻¹]

I_p: corriente de pico [mA]

4.2.1 Área Electroquímicamente Activa (ECSA).

Uno de los parámetros más significativos para definir la actividad electrocatalítica en la superficie de los catalizadores, es el área de superficie electroquímicamente activa (ECSA), para este estudio ECSA se calculó mediante la ecuación (2) en la zona de reducción de los óxidos de paladio obteniendo la carga para cada catalizador de la serie en mC.

$$\text{ECSA} [m^2 g_{Pd}^{-1}] = \left[\frac{Q_{PdO} [mC]}{0.420 [mC cm_{Pd}^{-2}] * L_{Pd} [mg_{Pd}]} \right] * 10^{-1} \quad \dots (3)$$

Donde:

Q_{PdO} : Carga catalizador Pd [mC].

Carga de cobertura completa para Pd = 0.420 [mC cm⁻²_{Pd}]

L_{Pd} : Carga de la alícuota de Pd en el electrodo de trabajo [mg_{Pd}].

El área electroquímicamente activa (ECSA) se calculó a partir de los procesos ligados a la zona de óxidos de paladio en función de la zona característica en la evolución de oxígeno (figuras 40, 41, 42 e insertos). Para este objetivo, se evaluó el área bajo la curva atribuida a la generación de óxidos de paladio registrados en la misma región de potencial, afectando la carga por la sustracción del área de los procesos capacitivos presentes en la doble capa. Después se obtuvo la carga real en base a la intersección entre el cambio de pendientes resultante de los intervalos de potencial en el catalizador, para finalmente calcular el área superficial electroquímicamente activa para cada catalizador base paladio que obedece a la ecuación (3).

Donde Q_{PdO} es la carga catalizador Pd [mC], $Q_{H \text{ desorción}}$ es el factor de carga para Pd = 0.420 [mC cm⁻²_{Pd}] y L_{Pd} determina la carga de la alícuota de Pd en el electrodo de trabajo [mg_{Pd}]. Los valores de ECSA para cada catalizador se obtuvieron como se muestran en las siguientes figuras (42, 43 y 44) .

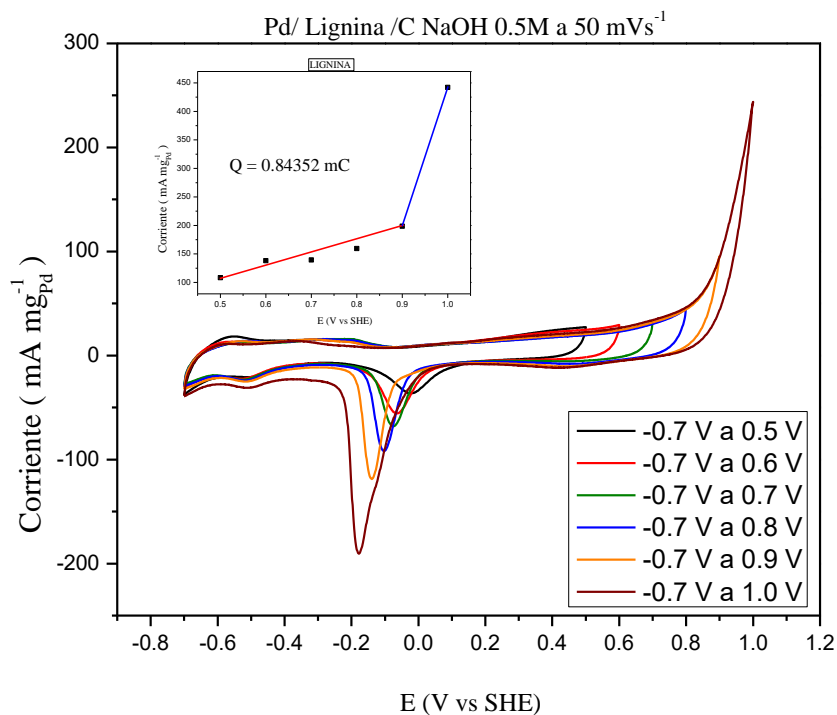


Figura 40. Perfiles E vs I para la obtención de Q_{PdO} en mC, mediante los PdO presentes en la activación del catalizador Pd/Lignina/C a 50 mVs^{-1} y $[\text{NaOH}] 0.5\text{M}$

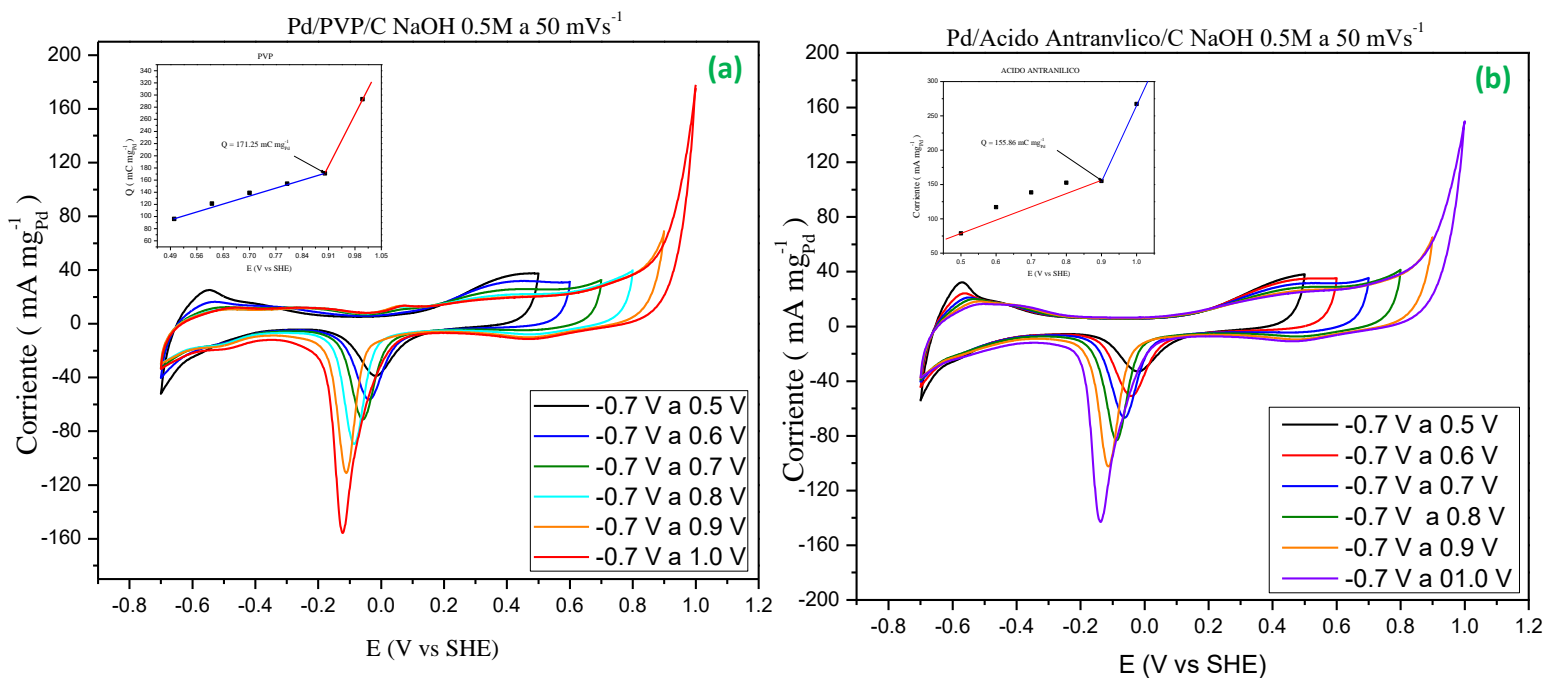


Figura 41. Perfiles E vs I para la obtención de Q_{PdO} en mC, mediante los PdO presentes en la activación del catalizador (a) Pd/PVP/C, (b) Pd/Ácido antranílico/C a 50 mVs^{-1} y $[\text{NaOH}] 0.5\text{M}$.

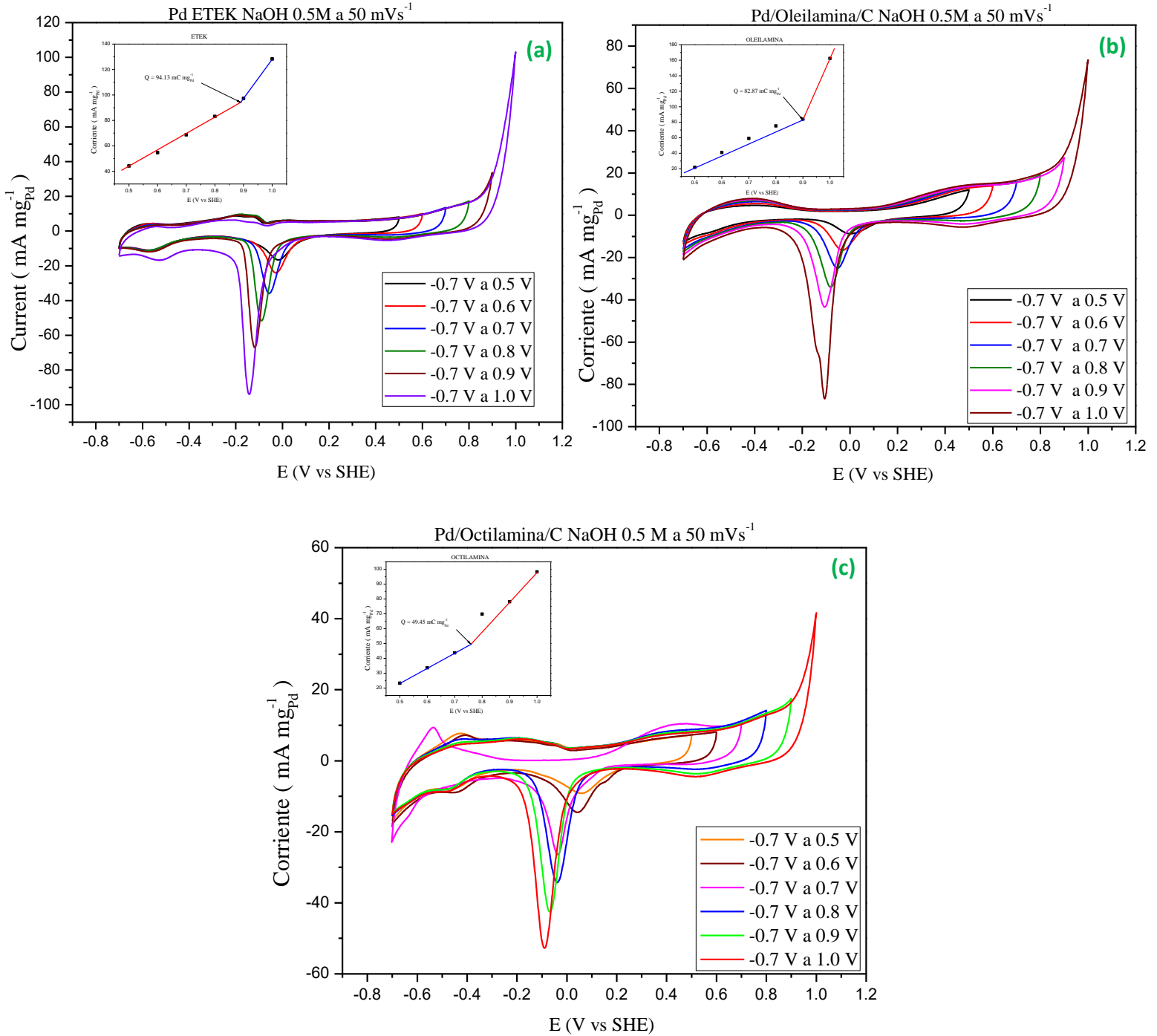


Figura 42. Perfiles E vs I para la obtención de Q_{PdO} en mC, mediante los PdO presentes en la activación de los catalizadores (a) Pd ETEK, (b) Pd/Oleilamina/C y (c) Pd/Octilamina/C a 50 mVs⁻¹ y [NaOH] 0.5M.

Para determinar la carga [Q] del área electroquímicamente activa de cada catalizador se toma el punto donde interceptan ambas pendientes ya que en este punto es donde se tiene la contribución de todo el metal (Pd) en el catalizador.

Tabla 8. Valores obtenidos de ECSA para la serie de catalizadores base Pd en relación con la actividad electrocatalítica en la reacción de electro-oxidación de metanol en medio básico.

CATALIZADOR	EDS [mg] *	I_p 100mVs ⁻¹ [mA/mg]	Ep [V]	ECSA [m ² /g]
Pd / Octilamina / C	0.0063	77.05	0.1715	11.773
Pd / Oleilamina/ C	0.0071	118.50	0.2409	19.731
Pd / ETEK	0.0181	128.31	0.1817	22.411
Pd / Acido antranílico / C	0.0037	298.01	0.1738	37.106
Pd / PVP/ C	0.0034	326.88	0.1642	40.773
Pd / Lignina / C	0.0042	447.47	0.1178	47.671

* Resultados obtenidos de EDS en MEB

Este incremento de la magnitud de ECSA en la serie de catalizadores base paladio podría traducirse en una mayor actividad catalítica, debido a que el catalizador estabilizado con lignina tiene un mayor número de sitios electroquímicamente activos que son importantes para mejorar la actividad electrocatalítica además del tamaño de las nanopartículas y al porcentaje de los átomos del metal presentes en la superficie del catalizador induce procesos redox más eficientes, para la electro-oxidación de metanol en medio alcalino. El valor calculado de ECSA obtenido del catalizador Pd / Lignina / C (3.29 nm de tamaño de cristalita) es mayor que el indicado para el catalizador de Pd / PVP / C (3.69 nm de tamaño de cristalita), y mucho mayor al comercial Pd ETEK (30%wt) [100].

Por lo tanto, el uso del estabilizante influye directamente en la actividad electrocatalítica en la reacción de oxidación de metanol en los catalizadores, ya que favorece una mejor dispersión del metal en la superficie del soporte y a su vez, favorece la obtención de tamaños de cristalita pequeños (c.a. 3-4nm) debido a un confinamiento de las nanopartículas por efecto del tipo de cadena del estabilizante (ver Variación de la velocidad de barrido en la oxidación de CH₃OH en voltametría cíclica).

4.3 Cronoamperometría.

La cronoamperometría es una técnica potencioestática en la cual se establece un pulso de potencial constante durante cierto tiempo y se registra un cambio en la corriente con respecto al tiempo [101]. Esto con el fin de evaluar la estabilidad catalítica de los catalizadores en el laboratorio en la reacción de electro-oxidación de metanol se emplea esta técnica. Las técnicas crono-amperométricas están basadas en la ecuación de Cottrell o de alguna de sus modificaciones. El corriente límite de difusión para un electrodo plano se obtiene mediante la ecuación [102]

$$I_L = nFADC \left[\frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{1}{r} \right] \quad \dots (4)$$

En dónde I_L es la corriente límite de difusión (A, mA), n es número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A es el área de trabajo (cm^2), C es la concentración del electrolito (mol cm^{-3}), t es el tiempo (s) y D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) [103].

En este trabajo de investigación se realizaron análisis de cronoamperometría para verificar los intervalos de potencial obtenidos mediante los análisis de voltamperometría cíclica en estado de difusión estacionario y analizar la respuesta de los catalizadores sintetizados en función del tiempo, sometido a un pulso de potencial constante; con lo que es posible analizar la estabilidad de los catalizadores [104]. La electrolisis potencioestática en estado estacionario fue llevada a cabo a diferentes potenciales como se muestra a continuación en las figuras:

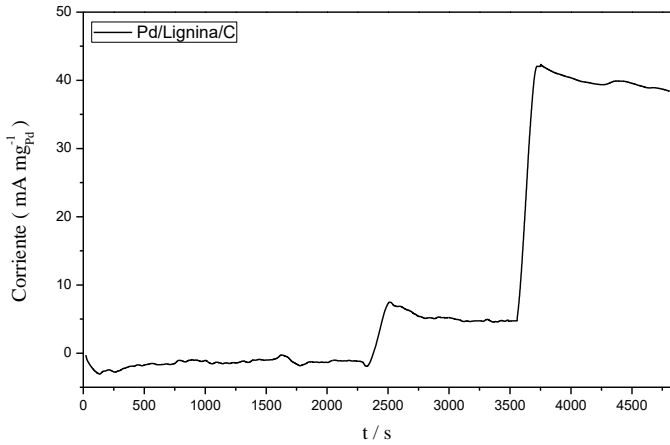


Figura 43. Perfil i vs t Pd/Lignina/C en solución CH_3OH 1M y NaOH 0.5M con un tiempo de polarización de 1200 s.

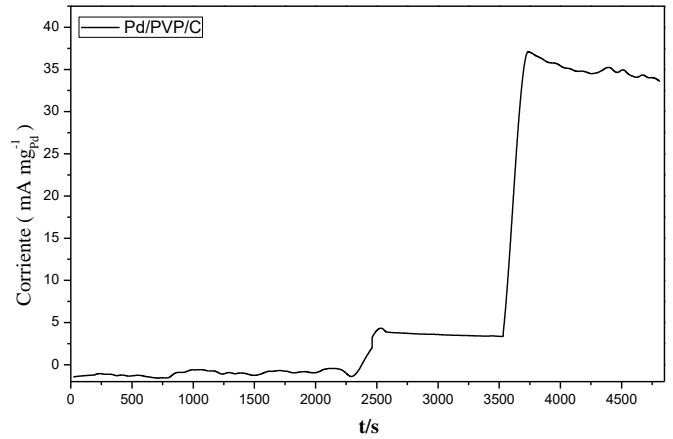


Figura 44. Perfil i vs t Pd/PVP/C en solución CH_3OH 1M y NaOH 0.5M con un tiempo de polarización de 1200 s.

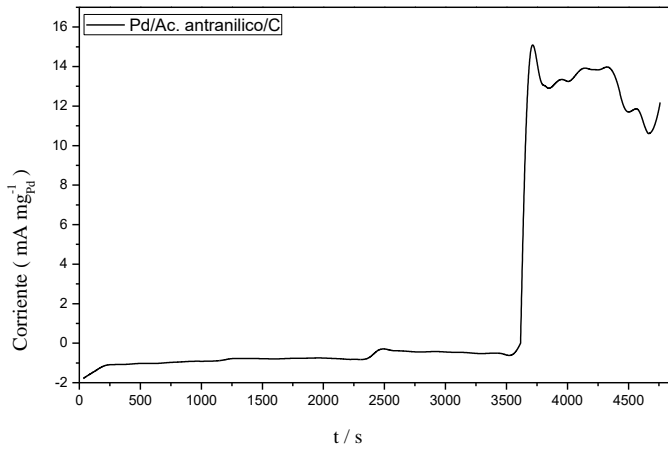


Figura 45. Perfil i vs t Pd/Ác. antranílico/C en solución CH_3OH 1M y NaOH 0.5M con un tiempo de polarización de 1200 s.

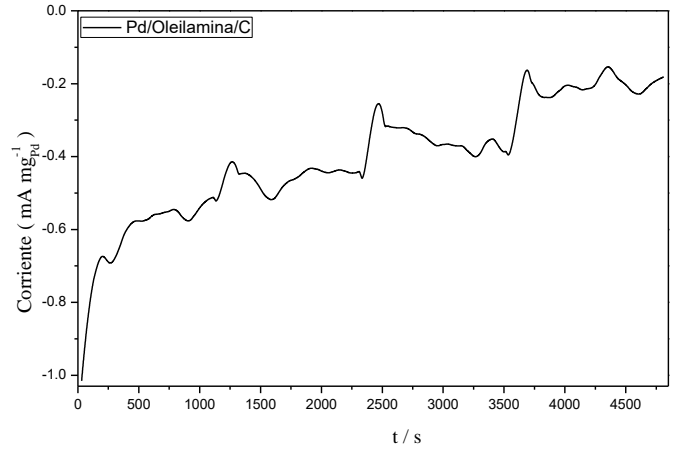


Figura 46. Perfil i vs t Pd/Oleilamina/C en solución CH_3OH 1M y NaOH 0.5M con un tiempo de polarización de 1200 s.

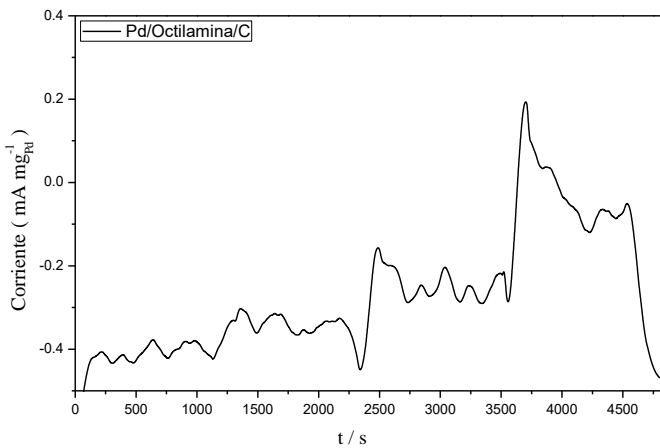


Figura 47. Perfil i vs t Pd/Octilamina/C en solución CH_3OH 1M y NaOH 0.5M con un tiempo de polarización de 1200 s.

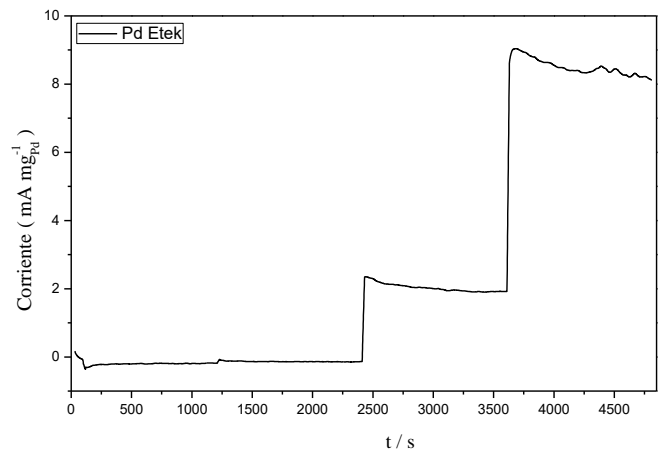


Figura 48. Perfil i vs t Pd E-TEK en solución CH_3OH 1M y NaOH 0.5M con un tiempo de polarización de 1200 s.

Debido al comportamiento en los perfiles i vs t de la serie de catalizadores se demuestra que esta reacción está dada como un proceso difusional irreversible controlado por reacciones superficiales en la interfase del electrodo electrolito [105].

A continuación, se presentan la comparación de los resultados de la cronoamperometría para la serie de catalizadores base paladio sintetizados en el laboratorio.

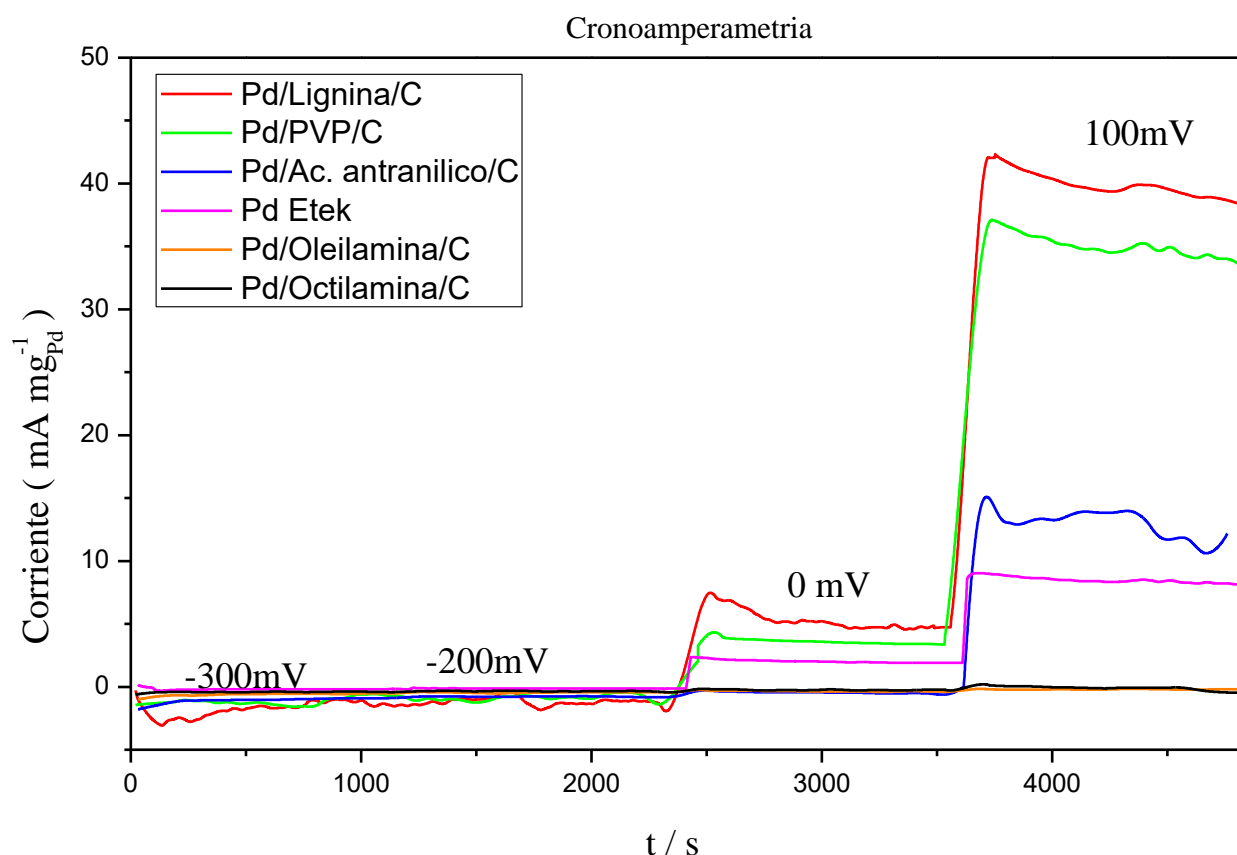


Figura 49. Cronoamperometría serie de catalizadores, Perfiles i vs t en solución CH_3OH 1M y NaOH 0.5M con un tiempo de polarización de 1200 s, en intervalos de potencial de -300mV, -200mV, 0 mV y 100mV.

De la figura 49 se observan ligeros desplazamientos hacia potenciales positivos conforme se incrementa la corriente farádica y se observa un máximo de corriente en los pulsos de potencial cuando se alcanza el potencial máximo [106]. Además, se observan incrementos drásticos en la corriente asociados a un cambio

súbito de potencial, favoreciendo los procesos de oxidación a medida que el potencial se vuelve más positivo y se acerca más al potencial máximo de oxidación observado mediante voltamperometría cíclica [107]. También, se observa que conforme transcurre el tiempo, la corriente disminuye hasta un perfil semi estacionario de corriente. Este comportamiento es observado en todos los catalizadores, quedando en evidencia que el catalizador que ofrece la mayor actividad catalítica es el catalizador de Pd estabilizado con lignina, mostrando el mismo orden de resultados presentados en la voltamperometría cíclica desde el más activo hasta el menos activo, siendo reproducible la caracterización electroquímica en ambas técnicas [108].

CONCLUSIONES

En este trabajo, electro-catalizadores de Pd a escala nanométrica fueron obtenidos de forma exitosa por el método de síntesis de reducción y/o desplazamiento de ligandos de precursores organometálicos de Pd agregando in situ el carbón vulcan como soporte. Para tal fin, fueron empleados diferentes estabilizantes.

De acuerdo con las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM) se confirmó la presencia de partículas de Pd dispersas en el soporte de carbono. Los catalizadores correspondientes a Pd/lignina/C, Pd/PVP/C, Pd/ácido antranílico/C y Pd/octilamina/C, presentaron buena dispersión las partículas de Pd sobre el soporte con tamaños del orden de 3 a 5 nm. Mientras que en el catalizador Pd/oleilamina/C la dispersión no es uniforme como se observó en MET promoviendo la formación de aglomerados de partículas de Pd en diversas zonas sobre el soporte (carbón vulcan) y con un tamaño ca. 50 nm.

Por otro lado, las evaluaciones electroquímicas de los catalizadores mostraron que el tamaño de partícula y el efecto del estabilizante son factores determinantes en las propiedades catalíticas para la reacción de electro-oxidación de metanol en medio alcalino (NaOH 0.5M) como se demostró con los resultados en voltametría cíclica y cronoamperometría. La corriente farádica en la reacción de electro-oxidación del metanol es mayor para los catalizadores sintetizados con polímeros (lignina y PVP) empleados como estabilizantes en comparación con los catalizadores obtenidos con aminas, ácido antranílico, y el catalizador comercial Pd ETEK en el orden Pd/lignina/C > Pd/PVP/C > Pd/ác. ant/C > Pd/Etek/C > Pd/oleilamina/C > Pd/octilamina/C. Esta actividad catalítica puede estar ligada al tamaño de partícula de 3.29 y 3.69 nm respectivamente, que favorece el número de sitios activos sobre el soporte del carbón proporcionando un incremento en la superficie electroquímicamente activa.

Adicionalmente, el tipo de estabilización en los sistemas de nanopartículas de Pd con lignina y PVP es de tipo estérica con grupos funcionales tales como O-H, C-N y C=O presentes en estos estabilizantes (demostrado por espectroscopia infrarroja (FTIR)) que presentan una interacción débil en la superficie de las partículas de Pd, siendo los grupos funcionales más cercanos a la superficie del soporte. Lo anterior, juega un papel determinante pues permite una interacción interfacial más eficiente durante los procesos de transferencia de carga.

Los resultados obtenidos por voltametría cíclica demostraron que la reacción de electro-oxidación de metanol sigue una cinética de primer orden e involucra 6 electrones. Además, los materiales que promueven procesos redox más eficientes usan polímeros como estabilizantes, en comparación con las aminas y el ácido antranílico. Por lo tanto, esta diferencia en corriente farádica y en tamaño de partícula está relacionada a la naturaleza intrínseca del estabilizante en torno. La evaluación electroquímica demostró la relación en la corriente entre los catalizadores sintetizados de Pd respecto al catalizador comercial Pd Etek en el orden $\left[\frac{\text{Pd}_{\text{lignina}}}{\text{Pd}_{\text{Etek}}} \right] = 3.48$, $\left[\frac{\text{Pd}_{\text{PVP}}}{\text{Pd}_{\text{Etek}}} \right] = 2.54$, $\left[\frac{\text{Pd}_{\text{ác.ant}}}{\text{Pd}_{\text{Etek}}} \right] = 2.32$, $\left[\frac{\text{Pd}_{\text{Oleilamina}}}{\text{Pd}_{\text{Etek}}} \right] = 0.92$, $\left[\frac{\text{Pd}_{\text{Octilamina}}}{\text{Pd}_{\text{Etek}}} \right] = 0.6$. Análisis llevado a cabo a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Referencias Bibliográficas.

- [1] G.Q Lu, C.Y Wang. Electrochemical and flow characterization of a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 134 (2004) 33-40.
- [2] S.C Singhal. Advances in solid oxide fuel cell technology, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 305-313.
- [3] M. Mondragon, Celdas de combustible de óxido sólido ¿Una de las soluciones al problema energético? CONCYTEG, Tesis (2011) 647-661.
- [4] Maria Gil, Xiangling Ji, Xianfeng Li, Hui Na, J. Eric Hampsey, Yunfeng Lu. Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 234 (2004) 75-81
- [5] W. Hsueh, C. Cheng, S. Yu, T. Fan, H. Jeen. A high-yield and ultra-low-temperature methanol reformer integratable with phosphoric acid fuel cell (PAFC). *Energy*, 133 (2017) 1142-1152..
- [6] H. Safajou, H. Khojasteh, M. Salavati-Niasari, S. Mortazavi-Derazkola. Enhanced photocatalytic degradation of dyes over graphene/Pd/TiO₂ nanocomposites: TiO₂ nanowires versus TiO₂ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 498 (2017) 423-432.
- [7] S. Eve. A. Steigerwalt Gregg. E. Deluga, E. David. Cliffl. C. M. Lukehart A Pt–Ru/Graphitic Carbon Nanofiber Nanocomposite Exhibiting High Relative Performance as a Direct-Methanol Fuel Cell Anode Catalyst, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001), 8097– 8101.
- [8] E. Ramirez. S. Jansat, K. Philippot, P. Lecante. M. Gomez, A. M. Masdeu-Bultó. B. Chaudret. Influence of organic ligands on the stabilization of palladium nanoparticles. *Journal of Organometallic Chemistry*, 689 (2004) 4601-4610,
- [9] A. Manzo Robledo. N. J. S. Costa. K. Philippot. L. M. Rossi. E. Ramírez Meneses. L. P. A. Guerrero-Ortega. S. Ezquerro Quiroga. Electro-oxidation of methanol in alkaline conditions using Pd–Ni nanoparticles prepared from organometallic precursors and supported on carbon vulcan. *Journal nanoparticles research*, 17 (2015) 474.
- [10] M. Soleimani-Lashkenaria, S. Rezaeib, J. Fallah, H. Rostami. Electrocatalytic performance of Pd/PANI/TiO₂ nanocomposites for methanol electrooxidation in alkaline media. *Synthetic Metals*, 235 (2018) 71–79.
- [11] K. Zuo, Z. Yuan, C. Cao, Y. Hao. The mass transport based on convection effects in a passive DMFC under open-circuit conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 23463-23474,
- [12] H. Hirai, H. Chawanya ,N. Toshima. Colloidal palladium protected with poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) for selective hydrogenation of cyclopentadiene. *El Sevier*, 3 (1985) 127-141
- [13] T. Jurzinsky, R. Bär, C. Cremers, J Tübke, P Elsner. Highly active carbon supported palladium-rhodium PdXRh/C catalysts for methanol electrooxidation in alkaline media and their performance in anion exchange direct methanol fuel cells (AEM-DMFCs). *Electrochimica Acta*, 176 (2015) 1191-1201.
- [14] T. Radhakrishnan, N. Sandhyarani. Pt-Ag nanostructured 3D architectures: A tunable catalyst for methanol oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, 298 (2019) 835-843,

- [15] J. Ding, S. Ji, H. Wang, B. G. Pollet, R. Wang. Tailoring nanopores within nanoparticles of PtCo networks as catalysts for methanol oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, 255 (2017) 55-62,
- [16] X. Yang, Q. Jia, F. Duan, B. Hu, M. Wang, L. He, Y. Song, Z. Zhang. Multiwall carbon nanotubes loaded with MoS₂ quantum dots and MXene quantum dots: Non-Pt bifunctional catalyst for the methanol oxidation and oxygen reduction reactions in alkaline solution. *Applied Surface Science*, 464 (2019) 78-87.
- [17] Y. Xiao, Y. Wang, A. Varma. Low-temperature selective oxidation of methanol over Pt-Bi bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis*, 363 (2018) 144-153.
- [18] Q. Sun, Y. Men, J. Wang, S. Chai, Q. Song. Support effect of Ag/ZnO catalysts for partial oxidation of methanol. *Inorganic Chemistry Communications*, 92 (2018) 51-54,
- [19] M. Sarno, E. Ponticorvo, D. Scarpa. PtRh and PtRh/MoS₂ nano-electrocatalysts for methanol oxidation and hydrogen evolution reactions. *Chemical Engineering Journal*, (2018) 1385-8947,
- [20] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts. *Chemical Reviews*, 102 (2002) 3757-3778.
- [21] C. Yan, L. Lin, G. Wang, X. Bao. Transition metal-nitrogen sites for electrochemical carbon dioxide reduction reaction: *Chinese Journal of Catalysis*, 40 (2019) 23-37.
- [22] Z. Li, D. Zhao, J. Luo. Nanoporous palladium catalyst for the reduction of aromatic nitro compounds with silane/alcohol system as the hydrogen source. *Inorganic Chemistry Communications*, 100 (2019) 1-5.
- [23] A. B. R. Mayer, J. E. Mark, R. E. Morris. Palladium and Platinum Nanocatalysts Protected by Amphiphilic Block Copolymers, *Polymer Journal*, 30 (1998)197–205.
- [24] Z. Deng, Q. Yi, Y. Zhang, H. Nie. NiCo/C-N/CNT composite catalysts for electro-catalytic oxidation of methanol and ethanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 803 (2017) 95-103.
- [25] A. Ishikawa, T. Doi, H. Nakai. Catalytic performance of Ru, Os, and Rh nanoparticles for ammonia synthesis: A density functional theory analysis. *Journal of Catalysis*, 357 (2018) 213-222.
- [26] S.K. Panda, S. Sen, S. Roy, A. Moyez. Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticles by Reducing Aqueous AgNO₃ Using Green Reducing Agents. *Materials Today: Proceedings*, 5 (2018) 10054-10061.
- [27] K. Król-Morkisz, K. Pielichowska. Thermal Decomposition of Polymer Nanocomposites With Functionalized Nanoparticles, Editor(s): Krzysztof Pielichowski, Tomasz M. Majka, In *Micro and Nano Technologies, Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*. Elsevier (2019) 405-435,
- [28] J. Catalán-Toledo, A. Nenen, G. A. Vallejos, F. Oyarzun-Ampuero, T. Shibue, H. Nishide, I. Moreno-Villoslada. A simple and green methodology to assemble poly(4-vinylpyridine) and a sulfonated azo-dye for obtaining stable polymeric nanoparticles. *Polymer*, 158 (2018) 289-296.

- [29] X. He, F. Luzi, X. Hao, W. Yang, L. Torre, Z. Xiao, Y. Xie, D. Puglia. Thermal, antioxidant and swelling behaviour of transparent polyvinyl (alcohol) films in presence of hydrophobic citric acid-modified lignin nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 127 (2019) 665-676,
- [30] A. C. Grigorie, C. Muntean, M. Stefanescu. Obtaining of γ -Fe₂O₃ nanoparticles by thermal decomposition of polyethyleneglycol–iron nitrate mixtures. *Thermochimica Acta*, 621 (2015) 61-67.
- [31] Y. Chen, B. He, T. Huang, H. Liu. Controlled synthesis of palladium icosahedra nanocrystals by reducing H₂PdCl₄ with tetraethylene glycol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 348 (2009) 145-150.
- [32] J. Zečević, Ad M.J. van der Eerden, H. Friedrich, P. E. de Jongh, K. P. de Jong. H₂PtCl₆-derived Pt nanoparticles on USY zeolite: A qualitative and quantitative electron tomography study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 164 (2012) 99-103,
- [33] T. Ashida, K. Miura, T. Nomoto, S. Yagi, H. Sumida, G. Kutluk, K. Soda, H. Namatame, M. Taniguchi. Synthesis and characterization of Rh(PVP) nanoparticles studied by XPS and NEXAFS. *Surface Science*, 601 (2007) 3898-3901.
- [34] R. Zanella, Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano UNAM*, 5 (2012) 312-336.
- [35] K. Philippot, B. Chaudret. Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles. *Comptes Rendus Chimie*, 6 (2003) 1019-1034,
- [36] H. Safajou, H. Khojasteh, M. Salavati-Niasari, S. Mortazavi-Derazkola. Enhanced photocatalytic degradation of dyes over graphene/Pd/TiO₂ nanocomposites: TiO₂ nanowires versus TiO₂ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 498 (2017) 423-432.
- [37] Aidan R. Mouat, Cassandra L. Whitford, Bor-Rong Chen, Shengsi Liu, Frédéric A. Perras, Marek Pruski, Michael J. Bedzyk, Massimiliano Delferro, Peter C. Stair, Tobin J. Marks. Synthesis of Supported Pd⁰ Nanoparticles from a Single-Site Pd²⁺ Surface Complex by Alkene Reduction. *Chem. Mater*, 30 (2018) 1032–1044.
- [38] L. Lu, X. Sun, J. Ma, D. Yang, H. Wu, B. Zhang, J. Zhang, B. Han. Highly Efficient Electroreduction of CO₂ to Methanol on Palladium Copper Bimetallic Aerogels. *Angew. Chem. Int. Ed*, 57 (2018) 14149 –14153.
- [39] Y. Yang, C. E Castano, B. Frank Gupton, A. C. Reberb, S. N. Khanna. A fundamental analysis of enhanced cross-coupling catalytic activity for palladium clusters on graphene supports. *Nanoscale*, 8 (2016) 19564–19572
- [40] L. Gao, C. Wang, R. Li, R. Li, Q. Chen. The effect of external magnetic fields on the catalytic activity of Pd nanoparticles in Suzuki cross-coupling reactions. *Nanoscale*, 8 (2016) 8355.
- [41] Z. Wanga, B. Shenb. N. Hea, The synthesis of Pd nanoparticles by combination of the stabilizer of CNCH₂COOK with its reduction, *Materials Letters*, 58 (2004) 3652-3655.

- [42] T. Wang, J. Shan, L. Wang, X. Zhang, G. Li. On the kinetics of catalytic hydrogenation over Pd nanoparticles regulated by various nucleosides, *Chemical Engineering Science*, 25 (2019) 30176-30179.
- [43] T. Tuong Vy Phan, G. Hoang, V. Tu Nguyen, T. Phuoc Nguyen, H. Hyun Kim, S. Mondal, P. Manivasagan, M. Santha Moorthy, K. Dae Lee, O. Junghwan. Chitosan as a stabilizer and size-control agent for synthesis of porous flower-shaped palladium nanoparticles and their applications on photo-based therapies. *Carbohydrate Polymers* 205 (2019) 340-352.
- [44] A. Shafaei Douk, H. Saravani, M. Farsadrooh. Three-dimensional inorganic polymer of Pd aerogel as a highly active support-less anode catalyst toward formic acid oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2019) 18028-18037,
- [45] H. Xiao, J. Zhang, M. Zhao, T. Hu, J. Jia, H. Wu. Hydrogenated graphene as support of Pd nanoparticles with improved electrocatalytic activity for ethanol oxidation reaction in alkaline media, *Electrochimica Acta*, 297 (2019) 856-863.
- [46] M. Zareie Yazdan-Abad, M. Noroozifar, N. Alfi, A. Reza Modarresi-Alam, H. Saravani. Pd nanonetwork decorated on rGO as a high-performance electrocatalyst for ethanol oxidation, *Applied Surface Science*, 462 (2018) 112-117,
- [47] Mehdi Zareie Yazdan-Abad, Meissam Noroozifar, Nafiseh Alfi, Ali Reza Modarresi-Alam, Hamideh Saravani. A simple and fast method for the preparation of super active Pd/CNTs catalyst toward ethanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 12103-12109.
- [48] H. Ye, K. Yang, J. Tao, Y. Liu, Q. Zhang, S. Habibi, Z. Nie, X. Xia An. Enzyme-Free Signal Amplification Technique for Ultrasensitive Colorimetric Assay of Disease Biomarkers. *ACS Nano*, 11 (2017) 2052–2059.
- [49] R. Wu, Y. Chong, G. Fang, X. Jiang, Y. Pan, C. Chen, J. Yin, C. Ge. Synthesis of Pt Hollow Nanodendrites with Enhanced Peroxidase-Like Activity against Bacterial Infections: Implication for Wound Healing. *Adv. Funct. Mater*, 28 (2018) 1801484
- [50] N. A. Merrill, F. Yan, H. Jin, P. Mu, C. Chen, M. R. Knecht. Tunable assembly of biomimetic peptoids as templates to control nanostructure catalytic activity, 10 (2018) 12445–12452
- [51] M. Liu, R. Huang, C. Li, M. Che, R. Su, S. Li, J. Yu, W. Qi, Z. He. Continuous Rapid Dechlorination of p-Chlorophenol by Fe-Pd Nanoparticles Promoted by Procyandin, *Chemical Engineering Science*, 09 (2019) 30186-30191.
- [52] Bo Li, Minqiang Li, Fanli Meng, Jinhui Liu. Highly sensitive ethylene sensors using Pd nanoparticles and rGO modified flower-like hierarchical porous α -Fe₂O₃, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 290 (2019) 396-405.
- [53] Q. Song, X. Wang, L. Lu, X. Yang, Thermal decomposition of supported Co₃[Fe(CN)₆]₂ in hydrogen, *Thermochimica Acta*, 150 (1989) 185-192.
- [54] Y. Feng, L. Wang, Y. Zhan, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu. Deactivation mechanism of PdCl₂-CuCl₂/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation at low temperatures, *Chinese Journal of Catalysis*, 34 (2013) 923-931,

- [55] E. Menumerov, R. A. Hughes, S. Neretina, Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol: A Quantitative Assessment of the Role of Dissolved Oxygen in Determining the Induction Time. *Nano Lett*, 16 (2016) 7791–7797.
- [56] J. Iniesta Valcárcel, A. Alicante. Electrochemical oxidation of methanol and phenol over pure and doped lead dioxide electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (1999) 101-127.
- [57] R. G. Finke. A. Foss. D.L. Feldheim. In *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*; J. Am. Chem. (2002) 7874-7875
- [58] D. John. G. Aiken. G. R. Finke, A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (1999) 1-44,
- [59] J. D. Aiken. Y. Lin. R. G. Finke. A perspective on nanocluster catalysis: polyoxoanion and (n-C₄H₉)₄N⁺ stabilized Ir(0)~300 nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (1996) 29-51,
- [60] E. Mohamed, Labib. The origin of the surface charge on particles suspended in organic liquids, *Colloids and Surfaces*, 29 (1988) 293-304,
- [61] Ross, S. Morrison I. D. In *Colloidal Systems and Interfaces*; Wiley: New York, 1988.
- [62] Maryann B. Einarson, John C. Berg, Electrosteric Stabilization of Colloidal Latex Dispersions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 155 (1993) 165-172.
- [63] R.G. Finke. Y. Lin. Novel Polyoxoanion- and Bu₄N⁺-Stabilized, Isolable, and Redissolvable, 20-30-Å. Ir₃₀₀₋₉₀₀ Nanoclusters: The Kinetically Controlled Synthesis, Characterization, and Mechanism of Formation of Organic Solvent-Soluble, Reproducible Size, and Reproducible Catalytic Activity Metal Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.*(1994) 8335-8353.
- [64] W. R. Chesnut, B. D. Steffey, I. P. Rothwell, The metallation and hydrogenation of aryl rings in early transition metal aryloxide systems, *Polyhedron*, 8 (1989) 13–14,
- [65] O. Vidoni. K. Philippot. C. Amiens. B. Chaudret. O. Balmes. J. Malm. J. Bovin. F. Senocq. M. Casanove. Novel, Spongelike Ruthenium Particles of Controllable Size Stabilized Only by Organic Solvents, 38 (1999) 3736-3738.
- [66] <https://www.scopus.com/term/analyzer>
<https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=585b8bea4b09c9243325dfe66b77d365&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28Palladium+nanoparticles%29&sort=plf-f&sdt=sisr&sot=b&sl=38&count=10731&analyzeResults=Analyze+results&ref=%28%28Pd%29%29+AND+%28palladium%29&txGid=ef10612c5bf3d69af01556fb7226c5df>
- [67] <https://www.scopus.com/term/analyzer>
<https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=49332c7d4b600dc6c65f04927ade1c3b&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28Palladium+nanoparticles%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=38&count=11533&analyzeResults=Analyze+results&txGid=f8924ee0b0b615075e000bbcb4017de4>

- [68] Keshaw Ram Aadil, Anand Barapatre, Avtar Singh Meena, Harit Jha, Hydrogen peroxide sensing and cytotoxicity activity of Acacia lignin stabilized silver nanoparticles, *International Journal of Biological Macromolecules*, 82 (2016) 39-47
- [69] N. Supanchaiyamat, K. Jetsrisuparb, J. T.N. Knijnenburg, D. C. W. Tsang, A. J. Hunt, Lignin materials for adsorption: Current trend, perspectives and opportunities, *Bioresource Technology*, 272 (2019) 570-581.
- [70] E. Ramírez-Meneses, A.M. Torres-Huerta, M.A. Domínguez-Crespo, M.G. Ponce Varela, M.A. Hernández Pérez, I. Betancourt, E. Palacios González. Synthesis and Electrochemical Characterization of Ni Nanoparticles by Hydrazine Reduction using Hydroxyethyl cellulose as Capping Agent. *Electrochimica Acta*, 127 (2014) 228-238.
- [71] R. Wojcieszak, S. Monteverdi, J. Ghanbaja, M.M. Bettahar. Study of Ni–Ag/SiO₂ catalysts prepared by reduction in aqueous hydrazine. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317 (2008) 166-174.
- [72] D.H. Chen, C.H. Hsieh, J. Mater. Synthesis of nickel nanoparticles in aqueous cationic surfactant solutions. *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 2412–2415.
- [73] Keqiang Ding, Guokai Yang. Using RTILs of EMIBF₄ as “water” to prepare palladium nanoparticles onto MWCNTs by pyrolysis of PdCl₂. *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 2319-2324,
- [74] Y. Zhang. B. Huang. J. Ye, J Ye. A sensitive and selective amperometric hydrazine sensor based on palladium nanoparticles loaded on cobalt-wrapped nitrogen doped carbon nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 3424 (2017) 07-36
- [75] A. K. Das. N. H. Kim, D. Pradhan. D. Hui. J. H. Lee. Electrochemical synthesis of palladium (Pd) nanorods: An efficient electrocatalyst for methanol and hydrazine electro-oxidation. *Composites Part B: Engineering*, 144 (2018) 11-18
- [76] E. Ramírez Meneses, M.A. Domínguez Crespo, V. Montiel Palma, V.H. Chávez Herrera, E. Gómez, G. Hernández Tapia. Electrochemical characterization of platinum nanoparticles stabilized by amines. *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 573–577.
- [77] Ayman S. Al-Hussaini, Kareem R. Eltabie, Mohamed E.E. Rashad. One-pot modern fabrication and characterization of TiO₂@terpoly(aniline, anthranilic acid and o-phenylenediamine) core-shell nanocomposites via polycondensation. *Polymer*, 101 (2016) 328-337
- [78] E. Ramírez Meneses. V. Montiel Palma. A.M. Torres Huerta. H. Dorantes Rosales Synthesis and Electrochemical Characterization of stabilized Nickel Nanoparticles. M. A. Domínguez-Crespo. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 1664-1676.
- [79] J. Garcia-Martinez, R.W.J. Scott, R.M. Crooks. Extraction of monodisperse Palladium nanoparticles from dendrimer templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 11190.
- [80] H. Toribio. Producción de lignina y xilano, una opción sustentable para la generación de co-productos en una biorrefinería, Universidad Iberoamericana Ciudad de México. Departamento de Ingeniería Química, Industrial y de Alimentos (2016).
- [81] Joseph Wang, *Analytical Electrochemistry Second Edition*, Wiley VCH (2000) 136-158.

- [82] Patterson, A. L., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, American Physical Society, Volume 56 (1939) 978-982.
- [83] P. Laurenčíková, S. Eliáš. J. Hasenöhrl, R. Kováč, J. Szobolovszký, G. Nováka. GaP nanocones covered with silver nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Applied Surface Science*, 461 (2018) 116-175.
- [84] M. Ritz, M. Valášková. Infrared and Raman spectroscopy of three commercial vermiculites doped with cerium dioxide nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 201 (2018) 39–45.
- [85] N. Shukla. C. Liu. P. M. Jones. D. Weller. FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 266 (2003) 178-184.
- [86] O. Bibikova, J. Haas, Á. I. López Lorente, A. Popov, M. Kinnunen, Y. Ryabchikov, A. Kabashin, I. Meglinski, B. Mizaikoff. Surface enhanced infrared absorption spectroscopy based on gold nanostars and spherical nanoparticles. *Analytica Chimica Acta*, 990 (2017) 107-145
- [87] B. Sarmiento. D. Ferreira. F. Veiga. A. Ribeiro. Characterization of insulin-loaded alginate nanoparticles produced by ionotropic pre-gelation through DSC and FTIR studies, *Carbohydrate Polymers*, 66 (2006) 1-7.
- [88] Z. Khan, S. Ahmed Al-Thabaiti, A. Yousif Obaid, A.O. Al-Youbi. Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82 (2011) 513-517.
- [89] Superparamagnetic nickel nanoparticles obtained by an organometallic approach. E. Ramírez-Meneses. I. Betancourt. F. Morales. V. Montiel-Palma. C. C. Villanueva-Alvarado. M. E. Hernández-Rojas, *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011) 365-374.
- [90] Q. Liu. S. Wang. Y. Zheng. Z. Luo, K. Cen. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(2008) 170-177,
- [91] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, S. Ding, Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles *Review Materials Chemistry and Physics*, 94 (2005) 449–453
- [92] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, S. Ding. Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 256 (2005) 111-115.
- [93] Synthesis and Electrochemical Characterization of stabilized Nickel Nanoparticles. M. A. Domínguez-Crespo. E. Ramírez-Meneses: V. Montiel-Palma. A.M. Torres Huerta. H. Dorantes Rosales, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 1664-1676.
- [94] S. Guo, S. Dong, E. Wang. Polyaniline/Pt hybrid nanofibers: High-efficiency nano electrocatalysts for electrochemical devices. *Small*, 5 (2009) 1869-1876.
- [95] D. Duan, S. Liu, C. Yang, Z. Zhang, X. Hao, G. Wei. Electrocatalytic performance of Ni@Pt shell/C core-shell nanoparticle with the Pt in nanoshell. *Int J Hydrogen Energy*, 38 (2013) 14261-148268.
- [96] L. M. Rivera Gavidia, D. Sebastian, E. Pastor, A. S. Aricò, V. Baglio. Carbon-Supported Pd and PdFe Alloy Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell Cathodes. *Advanced Materials in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, 10 (2017) 580-598.

- [97] M. Sluyters-Rehbach, J.H.O.J. Wijenberg, E. Bosco, J.H. Sluyters. The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystallization: Mathematical description and analysis in the case of diffusion-controlled growth. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 236 (1987) 1-20.
- [98] L.A. Estudillo-Wong, G. Santillán-Díaz, E.M. Arce-Estrada, N. Alonso-Vante, A. Manzo-Robledo. Electroreduction of NO_x species in alkaline medium on Pt nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 88 (2013) 358– 364.
- [99] J. Spadavecchia. P. Prete. N. Lovergine. L. Tapfer. R. Rella. Au Nanoparticles Prepared by Physical Method on Si and Sapphire Substrates for Biosensor Applications, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 17347–17349
- [100] L.P.A.Guerrero Ortega. E.Ramirez-Meneses. R.Cabrera-Sierra. L. M. Palacios Romero. K. Philippot. C. R. Santiago Ramirez. L. Lartundo-Rojas. A. Manzo-Robledo, Pd and Pd@PdO core–shell nanoparticles supported on Vulcan carbon XC-72R: comparison of electroactivity for methanol electro-oxidation reaction, *Journal of Materials Science* (2019) in press
- [101] C.P. Winlove, K.H. Parker, R.K.C. Oxenham. The measurement of oxygen diffusivity and concentration by chronoamperometry using microelectrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 170 (1984) 293-304.
- [102] D. James, D. Rudnicki, M. Gessie Brisard, A. Hubert Gasteiger, E. R. Russo, R. F, McLarnon, E. J. Cairns. Effect of the supporting electrolyte and beam diameter on probe beam deflection experiments. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 362 (1993) 55-69.
- [103] Christian L. Campos, Christian Roldán, María Aponte, Yasuyuki Ishikawa, Carlos R. Cabrera. Preparation and methanol oxidation catalysis of Pt-CeO₂ electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 581(2005) 206-215.
- [104] David Shoup, Attila Szabo. Chronoamperometry at an ensemble of microdisk electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 160 (1984) 19-26
- [105] E. Herrero, K. Franaszczuk, A. Wieckowski. Electrochemistry of Methanol at Low Index Crystal Planes of Platinum: An Integrated Voltammetric and Chronoamperometric. *The Journal of Physical Chemistry*, 19 (1994) 98.
- [106] C. Amatore, J.M. Savéant. ECE and disproportionation: Part VI. General resolution. Application to potential step chronoamperometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 102 (1979) 21-40.
- [107] Ratnesh Kumar, Shweta Dhillon, Rama Kant. Influence of viscosity on chronoamperometry of reversible redox system on rough and nanoparticles deposited Pt electrode: Aqueous/glycerol and RTIL medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 780 (2016) 337-354.
- [108] Yueming Li, Longhua Tang, Jinghong Li. Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of pt/graphene nanocomposites. *Electrochemistry Communications*, 11(2009) 846-849.

CÁLCULOS.

R1 Pd/ Octilamina Inicio 3 bar H₂ 18 h 35 min

✚ *Calculo de los gr de Pd a partir del precursor Pd(dba)₂*

$$0.45 \text{ g Pd(dba)}_2 * \frac{1 \text{ mol Pd(dba)}_2}{575 \text{ g Pd(dba)}_2} * \frac{1 \text{ mol Pd}}{1 \text{ mol Pd(dba)}_2} * \frac{106.42 \text{ g Pd}}{1 \text{ mol Pd}} = 0.08535 \text{ g Pd}$$

✚ *Calculo del volumen de Octilamina a partir de la relación 1 mol de Pd / 10 mol de Octilamina*

$$0.45 \text{ g Pd(dba)}_2 * \frac{1 \text{ mol Pd(dba)}_2}{575 \text{ g Pd(dba)}_2} * \frac{1 \text{ mol Pd}}{1 \text{ mol Pd(dba)}_2} = 0.00078 \text{ mol Pd}$$

$$0.00078 \text{ mol Pd (10 eq Octilamina)} = 0.0078 \text{ mol Octilamina}$$

$$0.0078 \text{ mol Octilamina} * \frac{129.25 \text{ g Octilamina}}{1 \text{ mol Octilamina}} = 1.008 \text{ g Octilamina}$$

$$\rho_{\text{oct}} = 0.781 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \quad V = \frac{m}{\rho_{\text{oct}}} \quad V = \frac{1.008 \text{ g Octilamina}}{0.781 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = 1.290 \text{ ml}$$

$$V = 1290 \mu\text{l Octilamina}$$

✚ *Anexar 40 ml de THF Tetrahidrofurano Anhidro*

R2 Pd/ Oleilamina Inicio 3 bar H₂ 19 h 11 min

✚ *Calculo de los gr de Pd a partir del precursor Pd(dba)₂*

$$0.45 \text{ g Pd(dba)}_2 * \frac{1 \text{ mol Pd(dba)}_2}{575 \text{ g Pd(dba)}_2} * \frac{1 \text{ mol Pd}}{1 \text{ mol Pd(dba)}_2} * \frac{106.42 \text{ g Pd}}{1 \text{ mol Pd}} = 0.08535 \text{ g Pd}$$

✚ *Calculo del volumen de Oleilamina a partir de la relación 1 mol de Pd 10 mol de Oleilamina*

$$\text{✚ } 0.45 \text{ g Pd(dba)}_2 * \frac{1 \text{ mol Pd(dba)}_2}{575 \text{ g Pd(dba)}_2} * \frac{1 \text{ mol Pd}}{1 \text{ mol Pd(dba)}_2} = 0.00078 \text{ mol Pd}$$

$$0.00078 \text{ mol Pd (10 eq Oleilamina)} = 0.0078 \text{ mol Oleilamina}$$

$$0.0078 \text{ mol Oleilamina} * \frac{267.49 \text{ g Oleilamina}}{1 \text{ mol Oleilamina}} = 2.08 \text{ g Octilamina}$$

$$\rho_{olei} = 0.813 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \quad V = \frac{m}{\rho_{ole}} \quad V = \frac{2.08 \text{ g Octilamina}}{0.781 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = 2.566 \text{ ml}$$

$$V = 2566 \mu\text{l Oleilamina}$$

Corrección por pureza de la oleilamina 70%

$$\frac{X}{100 \%} = \frac{2566 \mu\text{l Oleilamina}}{70 \%} = 3665 \mu\text{l Oleilamina}$$

✚ *Anexar 40 ml de THF Tetrahidrofurano Anhidro*

R3 Pd/ Acido antranilico Inicio 3 bar H₂ 17 h 20 min

✚ *Calculo de los gr de Pd a partir del precursor Pd(dba)₂*

$$0.45 \text{ g Pd(dba)}_2 * \frac{1 \text{ mol Pd(dba)}_2}{575 \text{ g Pd(dba)}_2} * \frac{1 \text{ mol Pd}}{1 \text{ mol Pd(dba)}_2} * \frac{106.42 \text{ g Pd}}{1 \text{ mol Pd}} = 0.08535 \text{ g Pd}$$

✚ *Calculo gramos de acido antranilico*

$$\text{✚ } 0.45 \text{ g Pd(dba)}_2 * \frac{1 \text{ mol Pd(dba)}_2}{575 \text{ g Pd(dba)}_2} * \frac{1 \text{ mol Pd}}{1 \text{ mol Pd(dba)}_2} = 0.00078 \text{ mol Pd}$$

$$0.00078 \text{ mol Pd (10 eq acido antranilico)} = 0.0078 \text{ mol acido antranilico}$$

$$0.0078 \text{ mol acido antranilico} * \frac{137.14 \text{ g acido antranilico}}{1 \text{ mol acido antranilico}}$$

$$= 1.069 \text{ g acido antranilico}$$

✚ *Anexar 40 ml de THF Tetrahidrofurano Anhidro*

R4 Pd/PVP Inicio 3 bar H₂ 19 h 43 min

✚ *Calculo de los gr de Pd a partir del precursor Pd(dba)₂*

$$0.45 \text{ g Pd(dba)}_2 * \frac{1 \text{ mol Pd(dba)}_2}{575 \text{ g Pd(dba)}_2} * \frac{1 \text{ mol Pd}}{1 \text{ mol Pd(dba)}_2} * \frac{106.42 \text{ g Pd}}{1 \text{ mol Pd}} = 0.08535 \text{ g Pd}$$

✚ *Calculo de los gramos de PVP*

$$\frac{0.08535 \text{ g Pd}}{100 \%} = \frac{X \text{ g PVP}}{20 \%} = 0.01707 \text{ g PVP}$$

✚ *Anexar 40 ml de THF Tetrahydrofurano Anhidro*

R5 Pd/Lignina Inicio 3 bar H₂ 19 h 43 min

✚ *Calculo de los gr de Pd a partir del precursor Pd(dba)₂*

$$0.45 \text{ g Pd(dba)}_2 * \frac{1 \text{ mol Pd(dba)}_2}{575 \text{ g Pd(dba)}_2} * \frac{1 \text{ mol Pd}}{1 \text{ mol Pd(dba)}_2} * \frac{106.42 \text{ g Pd}}{1 \text{ mol Pd}} = 0.08535 \text{ g Pd}$$

✚ *Calculo de los gramos de lignina*

$$\frac{0.08535 \text{ g Pd}}{100 \%} = \frac{X \text{ g PVP}}{20 \%} = 0.01707 \text{ g lignina}$$

✚ *Anexar 40 ml de THF Tetrahydrofurano Anhidro*