

Reducción de O₂ en presencia de CH₃OH sobre nanocatalizadores de Pd/C y PdFe/C, medio alcalino.

Dayan Burbano Tabares¹

dayan.burbano@correounivalle.edu.co

Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali-Colombia

RESUMEN: En el presente trabajo, se prepararon los catalizadores de Pd/C y PdFe/C por reducción química con borohidruro. Los catalizadores se investigaron como cátodos para celdas de combustible en hidróxido de sodio (NaOH) 0.5 M como electrolito soporte. El estudio cinético para la reducción de oxígeno se realizó usando el sistema de electrodo de disco rotatorio/capa ultrafina a diferentes velocidades de rotación en medio alcalino, con el fin de evaluar la actividad catalítica y obtener información sobre el mecanismo de reacción. Se encontró que los nanomateriales de PdFe/C presentaron mejores densidades de corrientes para la RRO que las obtenidas sobre el Pd/C y Pd/C (E-TEK) y que el mecanismo es vía 4 electrones. Finalmente se estudió el efecto de la presencia de metanol sobre la cinética de la RRO mostrando nuevamente que la mejor respuesta es sobre materiales de PtFe/C la cual es debida a la tolerancia de estos catalizadores a la presencia del alcohol.

Una celda electroquímica de combustible, es una pila galvánica que transforma espontáneamente la energía química de un compuesto, en energía eléctrica. El combustible puede ser una sustancia que contengan hidrógeno en su molécula como el gas metano, metanol, etanol, gasolina o diésel. La generación de energía eléctrica por este tipo de celda dependerá del suministro de reactantes al sistema (combustible).¹ Las celdas de combustible se consideran una forma alternativa de conversión de energía con ventajas pues son sistemas espontáneos, silenciosos, limpios, más eficientes y modulares que les permiten tener una opción diversas de aplicaciones.²

Existen diferentes tipos de celdas de combustibles, de acuerdo al electrolito soporte, temperatura de operación, combustible y aplicación. Estas se muestran en la tabla 1 (anexo).

Las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) son buenos candidatos para aplicación en dispositivos electrónicos portátiles como sistemas de potencia debido a su manejo seguro y fácil, distribución y almacenamiento de combustible y a la alta densidad de energía. Sin embargo, las DMFC presentan problemas como la baja actividad del electrocatalizador de ánodo y el cruce de metanol hacia el cátodo, pues este permea a través de la membrana de electrolito al otro electrodo³ generando un potencial mixto y contaminando el catalizador catódico. Las alternativas han sido: i) modificar los catalizadores existentes de Pt con otros metales como Ru, Os, W, ii) desarrollar membranas menos permeables al cruce de alcoholes, iii) emplear membranas alcalinas y desarrollar

catalizadores para el cátodo tolerantes a la presencia de metanol⁴ los cuales pueden usarse incluso en el caso de emplear membranas alcalinas buscando que la reacción de reducción de oxígeno no se vea afectada por la adsorción y oxidación de metanol.

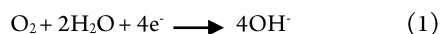
Catalizadores de platino y sus aleaciones han sido muy utilizados gracias a su eficiencia catalítica. Sin embargo, son de alto costo y poco tolerantes a la presencia de CO que se da como producto de las reacciones de oxidación de los combustibles que se usan con carbono, pues la molécula de CO queda fuertemente adsorbida sobre el platino^{5, 6, 7} y sólo puede oxidarse a CO₂ en potenciales altos.

La alta tolerancia para catalizadores metálicos no nobles,⁸ se reporta en la literatura, es por eso que se han realizado grandes esfuerzos para superar estos problemas, como combinar el platino con metales menos nobles como cátodos tolerantes al metanol o también el uso de catalizadores basados en el paladio, cuya actividad catalítica para oxidar el metanol es menor y además es más económico que el platino.⁹

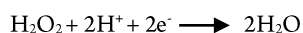
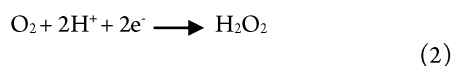
Por la menor actividad de paladio a la oxidación de metanol y su actividad para la RRO, hay reportes de su empleo como cátodos de celdas de combustible¹⁰ Igualmente catalizadores bimetalicos como Pd-M (M: Co, Fe, Ni, Cr, Rh, Ir, Ag, Au, Cu, Mn, Ti, V, Sn, Y), aleaciones de paladio dispersados en carbono de alta área superficial han sido investigados posibles materiales alternativos para la ORR.^{11, 12}

Particularmente, materiales bimetalicos de Pd con algunos metales de transición Fe, Ti y Ni tienen una notable sinergia, incremento la actividad catalítico para la RRO.^{13, 14}

Una característica importante de la reacción de electroreducción del oxígeno es la fuerte interacción de la molécula con la superficie del electrocatalizador. Así, para aprovechar al máximo la capacidad oxidante del oxígeno, es necesario que la reducción ocurra vía 4 electrones como se muestra en la ecuación 1, la cual parece ser predominante en el caso de varios metales de transición como el Pt, Pd, Ag y Ru; pues dependiendo del catalizador, esta puede ocurrir vía 2 electrones. Esto se atribuye a la energía de disociación del enlace O-O y a los sitios activos de la superficie del electrodo.^{15, 16}



Cuando la transferencia ocurre vía dos electrones, se forma como producto intermedio peróxido ganando 2 electrones.



Por ello, se usan catalizadores bimetalicos de paladio-hierro, pues la interacción del metal con el oxígeno puede proporcionar la reducción del oxígeno vía 4 electrones debido a la estructura que presenta la aleación y a los orbitales de interacción de este con el oxígeno.

La actividad catalítica de los materiales bimetalicos en la ORR se puede evaluar mediante la técnica de disco rotatorio /capa ultrafina¹⁷ considerando la reproducibilidad y sensibilidad que ofrece la técnica al usar la convección forzada y particularmente útil para gases cuya solubilidad en medios acuosos no es la más alta, además de ofrecer información para la comprensión del mecanismo de reacción.

METODOLOGÍA

Preparación De Catalizadores

Para la síntesis de los catalizadores, se emplearon cantidades apropiadas de precursores de metales ($\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y PdCl_2 , Sigma-Aldrich) para obtener una carga de metal nominal de 20% en peso sobre carbono Vulcan XC-72R (Cabot).

La síntesis de catalizadores Pd/C y PdFe/C se realizó por la impregnación del material metálico sobre un soporte carbonoso y posterior reducción química con borohidruro: se preparó una suspensión de carbono Vulcan XC-72R en agua purificada por un sistema milli-Q (Millipore) en un baño ultrasónico la cual se agitó posteriormente por 24 horas, para posteriormente añadirle lentamente una solución acuosa conteniendo los precursores metálicos y ajustando el pH a 5 con una solución de NaOH 0.01 M. La reducción de los iones metálicos se realizó con borohidruro de sodio 26.5 mM (99%, Sigma-Aldrich) adicionado lentamente y bajo sonificado a temperatura controlada de 20° C. Finalmente, los catalizadores se filtraron, se lavaron con agua ultrapura y se secaron a aproximadamente 80° C durante la noche. Los catalizadores se caracterizaron físicamente por energía dispersiva de rayos X para determinar la composición considerando 5 puntos por muestra en un orden de magnificación de 5000x. El resultado reportado es el promedio de los valores reportados. El diámetro medio de partícula fue determinado a partir de medidas de microscopia electrónica de transmisión empleando el software Image pro.

Medidas Electroquímicas

Todas las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda electroquímica convencional de tres electrodos termostatzada a 25° C. Como electrodo de trabajo se usó el catalizador preparado depositado sobre un electrodo rotatorio de carbono y como electrodo auxiliar una barra de carbono vítreo. Como referencia se utilizó el electrodo reversible de hidrógeno (ERH). El electrolito empleado fue una solución de NaOH 0.1 M. Con el fin de evaluar el efecto del metanol en la RRO, se llevaron a cabo medidas hidrodinámicas con los respectivos catalizadores sintetizados y el catalizador de paladio comercial como referencia. Para ello se preparó una tinta de cada polvo catalítico; esta consistió en la dispersión de una mezcla de 1 mg de catalizador, 250 μL de agua Mili-Q y 7.5 μL de Nafion la cual se sometió a sonificado por una hora. La tinta obtenida se depositó sobre el electrodo de trabajo que en este caso fue el electrodo rotatorio de carbono de área de 0.19635 cm^2 . Como electrolito, se usó solución de hidróxido de sodio 0.1 M.

Posteriormente se realizó la activación de los catalizadores mediante barridos voltamétricos. Finalmente se realizaron las medidas voltamétricas de los catalizadores en medio alcalino en ausencia de oxígeno. Las medidas hidrodinámicas con el electrodo de disco rotatorio para la RRO se realizaron a 100, 400, 600, 900,

1600 y 2500 rpm en solución saturada en oxígeno después de burbujear la solución por 20 min. Finalmente para evaluar el efecto de la tolerancia al metanol en el cátodo se realizaron experimentos hidrónicos para la solución de metanol 0,5 M saturada en oxígeno a las mismas velocidades de rotación, $v = 5 \text{ mV/s}$ y a temperatura controlada de 25°C .

RESULTADOS

Los resultados de energía dispersiva de rayos X confirman la presencia de paladio, hierro y carbono en los catalizadores sintetizados. La composición que se obtuvo fue de un 20 %wt para el PdFe/C, y un 39 % para el Pd/C (E-TEK) y el Pd/C. La morfología en nanoescala se observó de las micrografías MET (Figura 1, 2 y 3) para los respectivos catalizadores. Los resultados evidencian la dispersión razonablemente homogénea de nanopartículas de Pd y PdFe sobre el carbono vulcan. No obstante, se observa la presencia de algunos aglomerados, los cuales se atribuyen a la metodología empleada para la síntesis de estos. Para el catalizador Pd/C el diámetro promedio fue de 3.35 nm con una mayor densidad del material entre 3.0 y 3.5 nm. Para el Pd/C (E-TEK) el diámetro promedio fue de 3.23 nm con una mayor densidad del material entre 2.5 y 3.5 nm, por último, para el catalizador PdFe/C se obtuvo un diámetro promedio de 3.16 nm con una mayor densidad del material entre 2.8 y 3.0 nm como también entre 3.4 y 3.6 nm. Seguido de la activación a 200 mV/s, se realizaron 10 ciclos voltamperométricos reportándose en este trabajo las VC para los ciclos superpuestos.

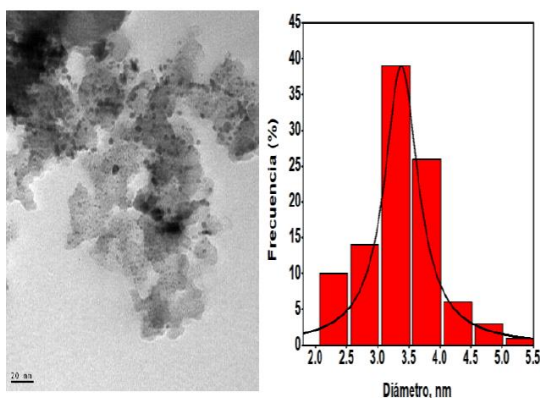


Figura 1. Micrografía TEM de Pd/C 20 % wt.

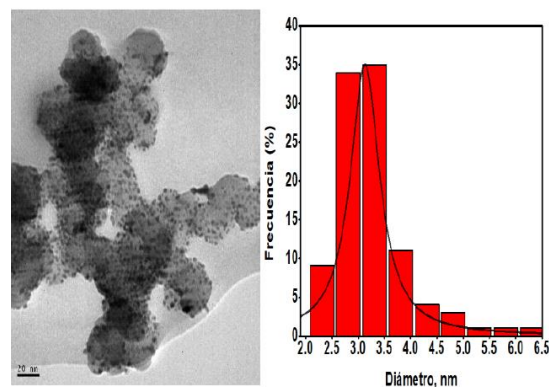


Figura 2. Micrografía TEM de Pd/C E-TEK 39 % wt.

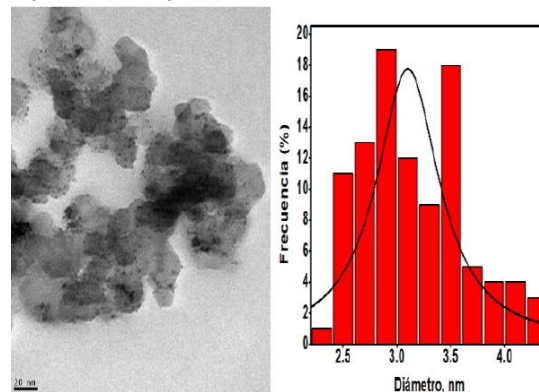


Figura 3. Micrografía TEM de PdFe/C 20 % wt.

En las figuras 4 y 5, los resultados muestran el comportamiento típico con respecto a las regiones de formación de hidrógeno y óxidos de los catalizadores de Pd/C y PdFe/C, picos catódicos y anódicos entre 100 y 200 mV que corresponden a la adsorción/absorción y desorción de hidrógeno atómico, respectivamente.^{18, 19} El pico seguido se debe a la oxidación de los catalizadores alrededor de 750mV.

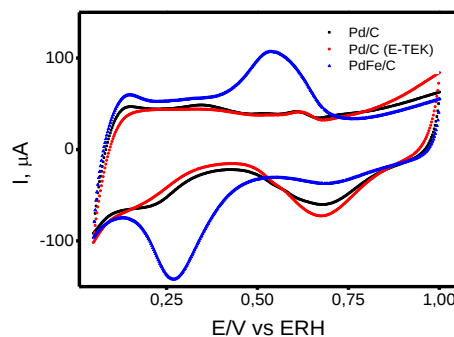


Figura 4: Voltamperometría cíclica de Pd/C, PdFe/C y Pd/C (E-TEK) en solución desaireada con Ar, en NaOH 0.1 M. $v = 20 \text{ mV/s}$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

La curva correspondiente al catalizador de Pd/C muestra un pequeño pico entre los 600 y 700 mV el cual corresponde a los procesos de oxidación del paladio, esto es, de la especie PdO. Para el barrido catódico, se observa un pico máximo entre 600 y 800 mV que corresponde a la reducción del óxido de platino formado en el proceso de oxidación.

Para el material bimetalico PdFe/C, se obtiene un pico anódico de oxidación correspondiente a los óxidos de los metales, alrededor de los 500 mV. Esto indica que los óxidos del material de Pd-Fe son más estables que los de paladio, por tanto su formación se da a potenciales menores. De igual manera, el barrido catódico se observa a potenciales menores comparado con el catalizador Pd/C.

La figura 4 corresponde a la solución electrolítica saturada con gas inerte de Ar. Se obtuvo un nuevo voltamperograma saturando la solución con oxígeno (figura 5).

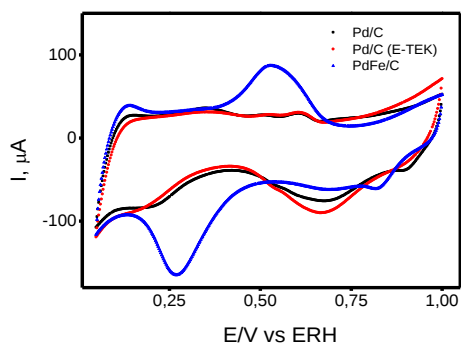


Figura 5: Voltamperometría cíclica para los materiales de Pd/C, PdFe/C y Pd/C (E-TEK) en solución de NaOH 0.1 M saturada con O_2 , a 20 mV/s y $T = 25^\circ \text{C}$.

Para el Pd/C, no se presenta diferencia en este, para el PdFe/C, el barrido anódico y catódico se dan alrededor del mismo potencial que la figura 4, y se obtienen valores de corriente un poco menores. De las curvas correspondientes al PdFe/C, los valores de corriente (mayores que para el Pd/C y Pd/C (E-TEK)) se atribuyen a la naturaleza del material, pues su estructura nanoporosa y su esqueleto interconectado nanoescalado,

proporciona las rutas de transporte facilitando la transferencia de electrones y compuestos intermedios de reacción adsorbidos.²⁰

De las dos figuras anteriores, se puede observar que la curva del potencial-corriente para el Pd/C y el paladio comercial se superponen razonablemente, indicando que no hay diferencia entre el material comercial y el preparado. De igual forma, se observa que los tres catalizadores presentan estabilidad en los ciclos obtenidos.

Las figuras 6, 7 y 8 muestran los resultados de la reducción de oxígeno empleando el electrodo disco rotatorio a 5 mV/s , pues la corriente límite para una especie que se transporta de la superficie a la solución no depende de la velocidad de barrido; como se reporta, en un intervalo de 0 a 100 mV, la corriente límite es independiente de la velocidad de barrido.²¹

Mediante el flujo convectivo que realiza el disco rotatorio sobre el electrolito; el oxígeno disuelto en la solución es reducido sobre la superficie del catalizador a baja velocidad, obteniéndose las curvas de corriente de reducción a las diferentes velocidades de rotación utilizadas.

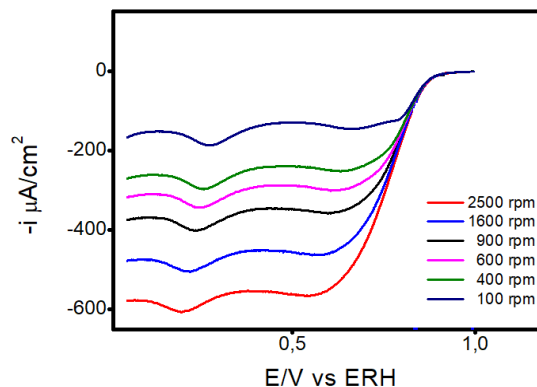


Figura 6: Curva de polarización para la RRO sobre PdFe/C, a diferentes velocidades de rotación en NaOH 0.1 M a 5 mV/s y 25°C .

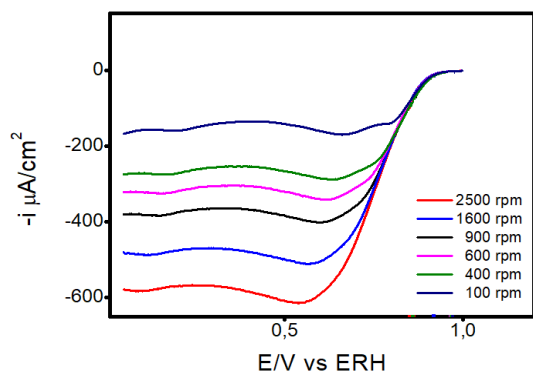


Figura 7: Curva de polarización para la RRO sobre Pd/C, a diferentes velocidades de rotación en NaOH 0.1 M a 5 mV/s y 25° C.

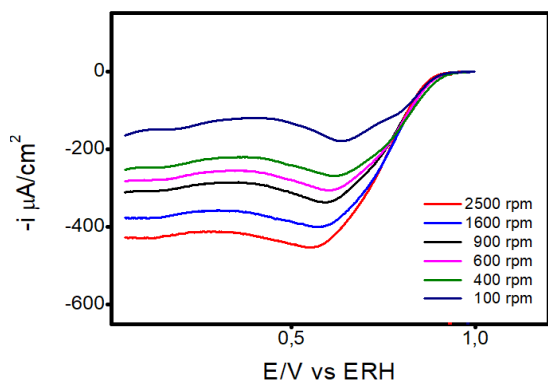


Figura 8: Curva de polarización para la RRO sobre Pd/C (E-TEK), a diferentes velocidades de rotación en NaOH 0.1 M a 5 mV/s y 25° C.

Como se observa en las tres figuras anteriores, para el catalizador PdFe/C, se obtienen valores de corrientes ligeramente mayores si se comparan con las generadas sobre el material Pd/C y con una diferencia más acentuada si se comparan con los niveles sobre el Pd/C comercial. En las tres figuras se observa una región estrecha entre 800 a 1000 mV, la corriente no depende de la velocidad de rotación del electrodo, lo que indica que, en este rango de potencial la corriente es controlada por la transferencia electrónica. El aumento de corriente a las mismas velocidades de rotación y en el mismo rango de potencial, indica un control por transferencia de masa de la reacción.

Así el catalizador PdFe/C presenta mejor actividad para la RRO, esto debido a la presencia de hierro en su nanoarquitectura el cual evita la corrosión del soporte carbonoso y la agregación de partículas, pues como ya se mencionó facilita las rutas de transporte de los compuestos intermedios de reacción absorbidos.²⁰

Las curvas de Levich se construyeron con los datos a las diferentes velocidades de rotación para evaluar la calidad de los datos obtenidos (figura 9.)

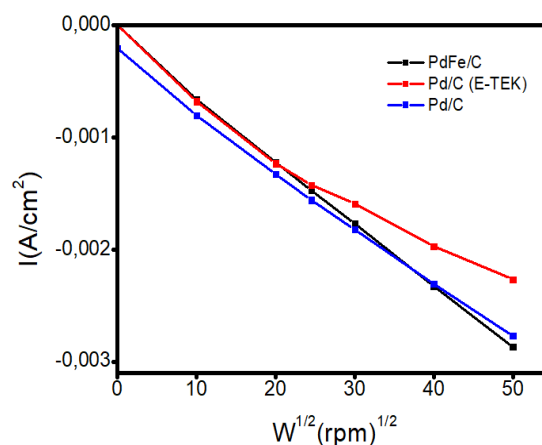


Figura 9. Curvas de Levich para la RRO sobre PdFe/C, Pd/C y Pd/C E-TEK a 5 mV/s y 25° C.

Como se muestra en las respectivas curvas, a mayor velocidad de rotación, se obtiene un mayor valor de corriente y cuando la raíz cuadrada se duplica, el valor de la corriente, también lo que de manera general muestra la calidad apropiada de los resultados experimentales.

Se construyeron de igual forma las curvas de Koutecký-Levich, a tres potenciales diferentes para los materiales estudiados (Figuras 10, 11 y 12). Estas presentan similitud, pues todas ellas son casi paralelas entre sí, sugiriendo que todas tienen valores similares de números de electrones transferidos. En todos los casos, la serie de líneas paralelas entre si obtenidas, indican que el número de electrones transferidos por la molécula de O₂ reducido y el área activa no cambian significativamente en el intervalo de potencial estudiado.

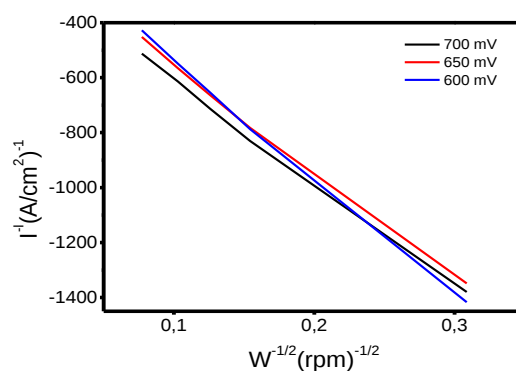


Figura 10. Curvas de Koutecký-Levich para PdFe/C a 5 mV/s y 25° C.

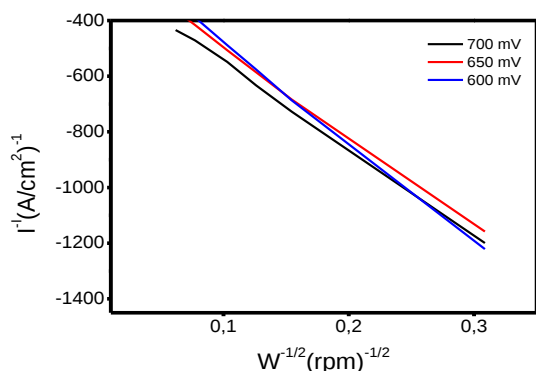


Figura 11. Curva de Koutecký-Levich para el Pd/C a 5 mV/s y 25 °C.

A partir de las pendientes obtenidas de estas curvas, se calcula el número de electrones transferidos para la RRO; para el catalizador PdFe/C, se tiene que para los tres potenciales diferentes, el número de electrones transferidos es 3.9, lo que se aproxima a una transferencia de 4 electrones. Lo mismo se hizo para el Pd/C y para el Pd comercial, de lo que se obtuvo un n de aproximadamente de 4.

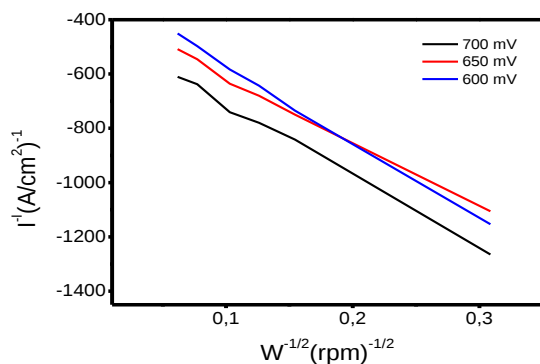


Figura 12. Curva de Koutecký-Levich para el Pd/C (E-TEK) a 5 mV/s y 25 °C.

En medio alcalino, el oxígeno molecular se reduce ganando 4 electrones. Así, para aprovechar al máximo la capacidad oxidante del oxígeno como se mencionó ya, es necesario que a reducción ocurra vía 4 electrones, como se muestra en la ecuación 1. Sin embargo, en algunos materiales electródicos la reducción ocurre vía 2 electrones (ecuación 2), esto se atribuye, en parte, a la alta energía de disociación del enlace O-O (118 kcal mol⁻¹) en la molécula de O₂. La reducción del dióxígeno ocurre con ruptura de la unión O-O y puede involucrar la

interacción de ambos átomos de oxígeno simultáneamente con dos sitios activos de la superficie del electrodo. De este modo disminuye la energía del enlace O-O y se favorece su ruptura ya que los electrones aceptados por el oxígeno ocupan orbitales antienlazantes π^* .^{15, 23}

La ruta o trayectoria directa de 4 electrones, energéticamente es la ruta más deseable para que se lleve a cabo la RRO, en esta se involucran varias etapas en las que el O₂ es reducido directamente y ya que al no haber reacciones paralelas, todo el potencial se emplea en una sola reacción.

La transferencia de 4 electrones entre el oxígeno y el catalizador se da por medio de los orbitales d de la molécula de oxígeno y los niveles dz del metal de transición. Por el contrario, para una transferencia de 2 electrones implica una interacción de los electrones en subniveles dxz y dyz del metal de transición parcialmente llenos con el orbital antienlazante d^* de la molécula de oxígeno.²⁴

Dependiendo del material del electrodo, la RRO puede llevarse a cabo por la ruta indirecta o directa, así la trayectoria de 4 electrones parece ser predominante en el caso de los metales de transición, en este caso para el paladio y sus mezclas bimetálica, eventualmente en el caso de reales aleaciones.²⁵

Posteriormente se realizaron las curvas para la RRO en presencia de metanol, en este caso es importante resaltar que todas las medidas se llevaron a temperatura controlada de 25°C pues el metanol tiene una alta energía de activación (68 kJ/mol) y ella afecta los valores de la constante de velocidad cuando la temperatura varía, 17 % para variaciones de 2 °C considerando una cinética tipo Arrhenius. Los resultados obtenidos de las curvas de polarización se muestran en las figuras 13, 14 y 15.

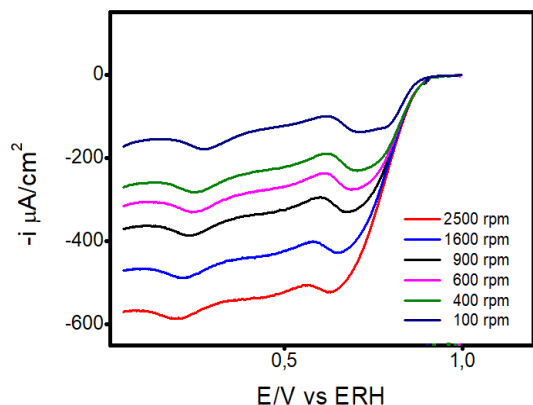


Figura 13: Curva de polarización para la RRO sobre PdFe/C, a diferentes velocidades de rotación en presencia de MeOH 0.1M a 5 mV/s y 25 °C.

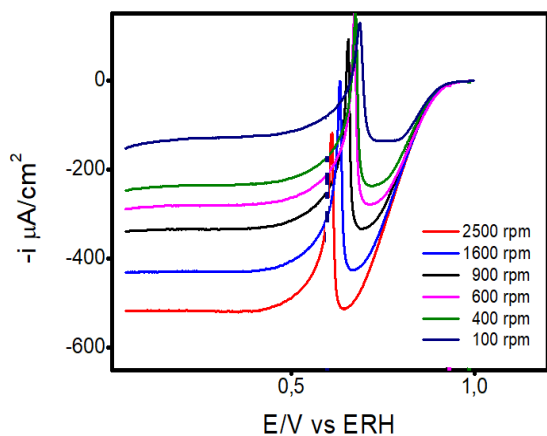


Figura 14: Curva de polarización para la RRO sobre Pd/C, a diferentes velocidades de rotación en presencia de MeOH 0.1M a 5 mV/s y 25 °C.

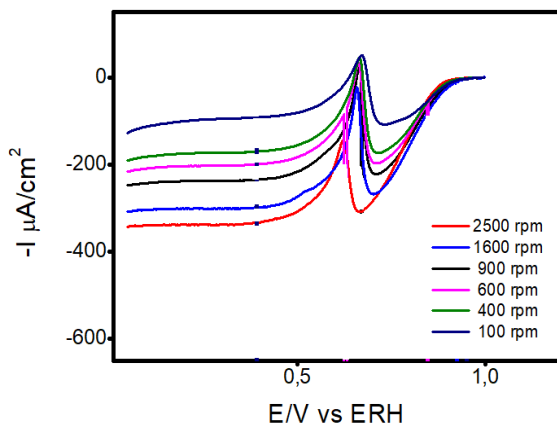


Figura 15: Curva de polarización para la RRO sobre Pd/C (E-TEK), a diferentes velocidades de rotación en presencia de MeOH 0.1M a 5 mV/s y 25 °C.

Las figuras número 13, 14 y 15 muestran una disminución en la corriente de la RRO asociada a la tolerancia de la superficie al metanol, siendo esta mayor cuando la reacción ocurre sobre el material de PdFe.

Para la RRO en presencia de metanol también se construyeron las curvas de Koutecky-Levich (figuras 16 y 17).

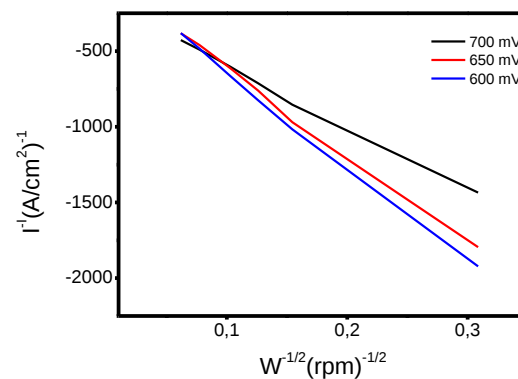


Figura 16. Curvas de Koutecký-Levich para PdFe/C en presencia de MeOH 0.1 M a 5 mV/s y 25 °C.

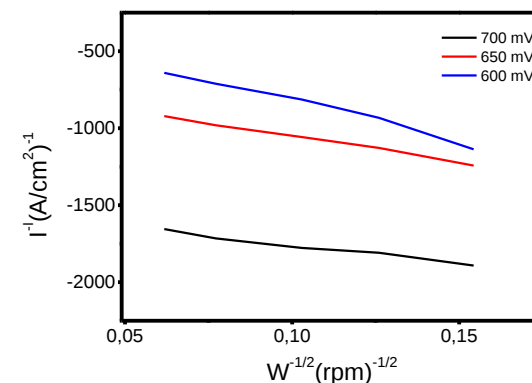


Figura 17. Curvas de Koutecký-Levich para Pd/C en presencia de MeOH 0.1 M a 5 mV/s y 25 °C.

De las figuras 16 y 17 se puede observar que la pendiente es menor que la determinada en ausencia del alcohol (figuras 10 y 11), sin embargo es el catalizador PdFe/C es quien muestra una mayor tolerancia al metanol. Resultados similares a los obtenidos por Nishanth¹¹ donde se observa que la variación de disminución de la corriente se mantiene casi que en el mismo rango de esta y el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación

que para el catalizador sin metanol presente. Lo que indica que es el PdFe/C quien presenta una mejor actividad catalítica para la RRO con o sin metanol presente.

En general, la ORR depende en gran medida sobre el grado de interacción de las moléculas de oxígeno con la adsorción en los sitios de la superficie de electrocatalizador. Durante el proceso de ORR en la superficie del electrocatalizador, las moléculas de oxígeno están en fuerte competencia con moléculas de metanol para los sitios de adsorción en el electrolito que contiene metanol.

La disminución en la actividad de los catalizadores para la RRO observada en el Pd/C podría ser causada por la adsorción de moléculas de metanol en los sitios activos del catalizador para la RRO, esto es, una competencia entre las dos moléculas y eventualmente los intermediarios de la reacción generando un potencial mixto y una caída del voltaje de la celda.²⁶

Estudios anteriores se realizaron con este tipo de catalizadores, como el reportado por Rivera et al.²⁷ mostró tolerancia al alcohol pero una estabilidad comprometida por la oxidación del hierro cuando el medio electrolítico es ácido.

Por lo cual, los resultados sugieren que catalizadores catódicos de PdFe en celdas alcalinas de metanol directo pueden tener condiciones de operación adecuadas siempre que haya los cuidados necesarios para no permitir la entrada de CO₂ al electrolito y así evitar la formación de carbonatos.

CONCLUSIONES

Se prepararon catalizadores de PdFe/Vulcan y Pd/Vulcan por reducción química con borohidruro de sodio. La caracterización física mostró una dispersión razonable de los catalizadores sobre el soporte de carbono y diámetros medio de tamaño similares alrededor de 3,3 nm, lo que sugiere que los resultados electroquímicos son principalmente debidos a la actividad catalítica de los materiales y no a efectos de morfología. Se encontró que el PdFe/Vulcan exhibe mayor actividad catalítica para la RRO en medio alcalino, lo que es de interés para las aplicaciones en celdas de combustible. La incorporación de hierro con paladio mejora la actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno y se atribuye a la conjunción electrónica del catalizador. Las curvas de Koutecky-Levich muestran que el mecanismo para la RRO es vía transferencia de 4 electrones como se da para los metales de transición. La evaluación de los catalizadores catódicos

para la RRO en presencia de metanol mostró una mejor tolerancia en el caso del PdFe/C, resultado prometedor en el caso de celdas de combustible alcalinas de metanol directo.

REFERENCIAS

- (1) Brandao L.; Rodrigues J.; Madeira L.M.; Mendes A. "Methanol crossover reduction by Nafion modification with palladium composite nanoparticles: Application to direct methanol fuel cells". *Int J Hydrogen Energ.* Vol 35. (2010). 11561-11567.
- (2) Basri S.; Kamarudin S.K.; Daud W.R.; Yaakub Z. "Nanocatalyst for direct methanol fuel cell (DMFC)". *Int J Hydrogen Energ.* Vol.35. (2010). 7957-7970.
- (3) Neergat, M.; Friedrich, K.A.; Stimming U. "In Handbook of Fuel Cells— Fundamentals, Technology and Application". *J Power Sour.* 84. (1999).
- (4) Schmidt, T.J.; Gasteiger, H.A.; Stab, G.D.; Urban, P.M.; Kolb, D.M.; Behm, R.J. "Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration". *J Electrochem Soc.* 145 (1998). 2354.
- (5) Ianiello, R.; Schmidt, V. M.; Rodríguez, A.; Pastor, E. "Catalizadores anódicos basados en platino para celdas de combustible de etanol". *J Electroanal Chem.* 74. (1999). 471-166.
- (6) Lamy, C.; Belgsir, E. M.; Leger, M. "Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (DAFC)". *J Appl Electrochem.* 31. (2001). 799-809.
- (7) Oliveira, A.; Giz, M. J.; Pérez, J.; Ticianelli, E. A.; González, E. R. "The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high surface-area carbon". *J Electrochem Soc.* 149. (2002). A272-A279.
- (8) Lima, F. H. B.; Lizcano-Valbuena, W.H.; Paganin, V.A.; González, E.R. "Pt-Co/C nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction in H₂SO₄ and H₂SO₄/CH₃OH electrolytes". *Electrochim. Acta* 52. (2006). 385-393.
- (9) Shao, M.; Ed, Springer: London, UK. "Palladium-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction". In *Electrocatalysis in Fuel Cells: A Non- and Low- Platinum*. Vol 9. (2013). 513-527.
- (10) Lo Vecchio, C.; Alegre, C.; Sebastián, D.; Stassi, A.; Aricò, A.S.; Baglio, V. "Investigation of Supported Pd-Based Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: Performance, Durability and Methanol Tolerance". *Materials* 8. (2015). 7997-8008.
- (11) Nishanth, K.G.; Sridhar, P.; Pitchumani, S. "Carbon-supported Pt encapsulated Pd nanostructure as methanol-tolerant oxygen reduction electro-catalyst". *Int J Hydrogen Energ.* Vol. 38. (2013). 612-619.

- (12) Shao M. "Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions". *J Power Sources*. 196. (2011). 2433–2444.
- (13) Pires FI.; Villullas HM. "Pd-based catalysts: influence of the Second metal on their stability and oxygen reduction activity". *Int J Hydrogen Energ.* Vol. 37. (2012). 152-170.
- (14) Chen, LY.; Guo, H.; Fujita, T.; Hirata, A.; Zhang, W.; Inoue, A, et al. "Nanoporous PdNi bimetallic catalyst with enhanced electrocatalytic performances for electro-oxidation and oxygen reduction reactions". *Adv Funct Mater.* 21. (2011). 436-470.
- (15) Damaskin, B.B.; Petri, O.A. "Fundamentos de la electroquímica teórica". Editorial: Mir, Moscú. (1981).
- (16) Mustain W.; Prakash J. "Kinetics and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt–palladium electrocatalysts in acid media". *Power Sour.* 170. (2007). 28–37.
- (17) Davis, R.E.; Horwath, G.L. y Tobias, C.W. "The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions". *Electrochim. Acta.* 12 (1967) 287-297.
- (18) Mayrhofer, KJJ; Strmcnik, D.; Blizanac, BB.; Stamenkovic, V.; Arenz, M.; Markovic, NM. "Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: from Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts". *Electrochim Acta* 53. (2008). 3181–3188.
- (19) Łukaszewski, M.; Soszko, M.; Czerwiński, A. "Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes an overview". *Int J Electrochem Sc* 11. (2016). 4442–4469
- (20) Xu, CX; Liu, A.; Qiu, H.; Liu, Y. "Nanoporous PdCu alloy with enhanced electrocatalytic performance". *Electrochem Commun.* 13. (2011). 766-769.
- (21) Stephen, T.; Andrew, T.; Dennis, C.; Johnson. A. "Consideration of the Application of Koutecky-Levich Plots in the Diagnoses of Charge-Transfer Mechanisms at Rotated Disk Electrodes". *A Int J Devot Electroanal.* Vol. 14. (2002). 165-171.
- (22) Chen, ZW; Waje, M.; Li, WZ; Yan, YS. "Supportless Pt and PtPd nanotubes as electrocatalysts for oxygen-reduction reactions". *Angew Chem Int.* 46. (2007). 4060-4063.
- (23) Antoine, O.; Bultel, Y.; Durand, R. "Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®". *J Electroanal Chem.* Vol. 499 (2001) 85 – 94.
- (24) Zhao, X.; Yin, M.; Ma, L.; Liang, L.; Liu, CP.; Liao, JH. et al. "Recent advances in catalysts for direct methanol fuel cells". *Energ Environ. Sci* 4. (2011). 2736-2753.
- (25). Nishanth, KG.; Sridhar, P.; Pitchumani, S. "Carbon-supported Pt encapsulated Pd nanostructure as methanol-tolerant oxygen reduction electro-catalyst". *Int J Hydrogen Energ.* Vol. 38. (2013). 612-619.
- (26) Luis, M.; David, S.; Elena, P.; Antonino, S.; y Vincenzo, B. "Carbon-Supported Pd and PdFe Alloy Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell Cathodes". *Materials.* Vol. 10. (2017).

ANEXOS

Taba 1. Diferentes tipos de celdas de combustibles. Se organizan de acuerdo al electrolito soporte, temperatura de operación, combustible y aplicación.

o de Celda	Electrolito	Temperatura de operación	Combustible/ Oxidante	Campo de Aplicación
Celda Alcalina (AFC)	Hidróxido de Potasio 30 %	60/ 90 °C	H ₂ / O ₂ (puro)	Transporte espaciales
Electrolito polimérico (PEFC)	Membrana conductora polimérica	50/ 100 °C	H ₂ / O ₂ -Aire	Trasporte, Aplicaciones portátiles
Alcohol directo (DAFC)	Membrana conductora polimérica	80/ 100 °C	Alcohol/ Aire	Trasporte, Aplicaciones portátiles
Acido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico concentrado 98%	160/ 200 °C	Gas natural, biogás, H ₂ / O ₂ , aire	Plantas estacionarias