

Evaluación de la electro-oxidación de ácido fórmico con aleaciones Pd-Co y Pd-Ni. Evaluation of Formic Acid Electrooxidation with Pd-Co and Pd-Ni Alloys.

V. A. Medina-Rojano ^{a, *}, M. G. Montes de Oca-Yemha ^a, M. Landa Castro ^a, D. Flores Sánchez ^a, C. Ramírez ^b, P. Morales Gil ^c.

^a Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, 02128, Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

^b Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, 07738, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México; México

^c Instituto Mexicano del Petróleo, 07730, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México; México

Resumen

En el presente estudio se evaluó la actividad másica de electrocatalizadores basados en nanopartículas de paladio-níquel (Pd-Ni) y paladio-cobalto (Pd-Co), sintetizados mediante electrodeposición, con el objetivo de determinar su desempeño en la reacción de electrooxidación de ácido fórmico (REAF) en medio ácido. Esta reacción es clave en el funcionamiento de celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC), consideradas como una alternativa prometedora para aplicaciones en energía portátil debido a su alta densidad energética, baja temperatura de operación, su fácil almacenamiento y distribución. Los electrocatalizadores fueron caracterizados estructural y morfológicamente mediante técnicas de Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX). La actividad másica (expresada en $\text{mA} \cdot \text{mg}^{-1}$) se determinó a través de estudios potencioestáticos. Adicionalmente, se realizaron pruebas electroquímicas por medio de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) para evaluar la actividad catalítica en condiciones similares a las de operación de una DFAFC. Los resultados muestran que el electrocatalizador Pd-Ni presenta la mayor actividad másica en comparación con los sistemas Pd-Co y Pd monometálico, todos sintetizados bajo condiciones idénticas. Este comportamiento sugiere que la incorporación de níquel mejora significativamente el desempeño del paladio como material catalítico para aplicaciones en celdas de combustible de ácido fórmico.

Palabras Clave: Paladio, Bimetálicos, Electrodeposición, Electro-oxidación, Ácido Fórmico.

Abstract

In the present work, the mass activity of electrocatalysts based on palladium–nickel (Pd-Ni) and palladium–cobalt (Pd-Co) nanoparticles, synthesized via electrodeposition, was evaluated in order to determine their performance in the formic acid electro-oxidation reaction (FAOR) in acidic media. This reaction is critical for the operation of direct formic acid fuel cells (DFAFCs), which are considered a promising alternative for portable energy applications due to their high energy density, low operating temperature, and ease of storage and distribution. The electrocatalysts were structurally and morphologically characterized using X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). Mass activity (expressed in $\text{mA} \cdot \text{mg}^{-1}$) was determined through potentiostatic studies. Additionally, electrochemical performance was assessed using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA), simulating conditions similar to those in DFAFC operation. The results show that the Pd-Ni electrocatalyst exhibited the highest mass activity compared to Pd-Co and monometallic Pd systems, all synthesized under identical conditions. This behaviour suggests that the nickel incorporation significantly enhances the palladium performance as a catalytic activity for formic acid fuel cell applications.

Keywords: Palladium, Bimetallic nanoparticles, Electrodeposition, Electro-oxidation, Formic Acid.

*Autor para la correspondencia: raziel_007x@hotmail.com

Correo electrónico: raziel_007x@hotmail.com (Víctor Alberto Medina-Rojano), mgmy@azc.uam.mx (María Guadalupe Montes de Oca-Yemha), midorilc@azc.uam.mx (Mídori Landa Castro), dfs@azc.uam.mx (Daniel Flores Sánchez), qlaurgc_14@hotmail.com (Claudia Ramírez), moralesp@imp.mx (Perla Morales Gil)..

1. Introducción

La energía es un tema central para el desarrollo de las sociedades humanas actuales y para la mejora de la calidad de vida. Sin embargo, se plantea la necesidad de alcanzar un desarrollo y crecimiento que implique menores consumos de energía o el uso de energías más limpias, debido a los efectos negativos del cambio climático, entre los cuales se encuentran los daños a la capa de ozono, un escudo natural que protege al planeta de los rayos ultravioleta. En las últimas décadas, numerosos países han impulsado esfuerzos para generar fuentes de energía eléctrica más limpias. En este contexto, las celdas de combustible (CC) han emergido como una tecnología innovadora con creciente relevancia, lo que hace crucial su estudio y desarrollo. Actualmente, el mundo está experimentando una transición hacia vehículos eléctricos y el uso de las CC en una variedad creciente de aplicaciones (Acuña Garrido & Muñoz Yi, 2001; Niaz et al., 2020).

El calentamiento global es consecuencia de la acumulación de gases de efecto invernadero, los cuales provienen principalmente de las plantas generadoras de energía y de los vehículos con motores de combustión interna, además de diversas industrias, como la metalúrgica, que queman combustibles fósiles para operar. Además de ser una fuente significativa de contaminación, estos combustibles fósiles son recursos finitos que eventualmente se agotarán. En este sentido, la transición energética es crucial para la humanidad, y las CC han cobrado gran relevancia en este proceso (Acuña Garrido & Muñoz Yi, 2001; Parvez et al., 2020).

Las CC son dispositivos electroquímicos similares a las baterías convencionales, que contienen electrodos positivos, negativos y un electrolito. No obstante, a diferencia de las baterías, que suministran energía durante un período determinado, una CC puede absorber combustible de forma continua, lo que le permite operar de manera ininterrumpida, siempre que sea alimentada con combustible y oxidante (Acuña Garrido & Muñoz Yi, 2001; Ramírez et al., 2018).

Recientemente, se ha trabajado con el Ácido Fórmico (AF), un combustible líquido empleado en CC de baja temperatura debido a su favorable cinética de oxidación. En consecuencia, se estudió la Reacción de Electro-oxidación de Ácido Fórmico (REAF) utilizando nanopartículas (NPs) de paladio, paladio-níquel y paladio-cobalto como electrocatalizadores.

El níquel y cobalto son elementos metálicos de transición que se utilizaron para formar NPs bimetálicas debido a sus propiedades que mejoraron la actividad electrocatalítica a nivel nanométrico, en comparación con las NPs monometálicas de paladio. Con base en lo anterior, el paladio será la matriz metálica, sintetizada junto con los elementos níquel y cobalto, con el objetivo de mejorar las propiedades electrocatalíticas (Wang & Li, 2020; Zhang et al., 2021).

Se emplearon técnicas electroquímicas para la preparación de estos materiales, con el objetivo de evaluar la actividad electrocatalítica en la REAF y obtener la masa del material (Ortiz, 2019; Ghosh et al., 2019).

1.1. Líquidos Iónicos

Los líquidos iónicos, excluyendo aquellos derivados de sales fundidas (IL, *Ionic Liquids*), son compuestos iónicos con puntos de fusión inferiores a 100 °C. Estas sustancias se consideran ambientalmente amigables y han reemplazado progresivamente a los disolventes orgánicos convencionales (Sánchez, 2013). Los IL se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente, son incoloros, presentan baja viscosidad y poseen una facilidad operativa significativa (Seddon, 1997). Entre sus propiedades destacadas se encuentran una elevada estabilidad térmica, presiones de vapor despreciables y una notable capacidad para disolver una amplia gama de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos (Li, Choudhary y Rogers, 2018). La eficacia de estos líquidos está influenciada por la geometría molecular y la interacción iónica entre cationes y aniones presentes, así como por la preferencia de estos en función de sus características estructurales y de carga, lo que los convierte en candidatos idóneos para aplicaciones en síntesis química, entre otras (Ghandi, 2014).

1.2. Disolvente Eutéctico Profundo

Los disolventes eutécticos profundos (DES) constituyen una categoría de IL y se caracterizan por ser mezclas eutécticas formadas por al menos dos componentes, usualmente sólidos a temperatura ambiente (Tomé, Li, Baião, Da Silva y Brett, 2018). Estas mezclas incluyen un aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA) y un donante de enlaces de hidrógeno (HBD), que interaccionan para formar una fase eutéctica con un punto de fusión inferior a 100 °C. Este comportamiento se debe a la interacción molecular que resulta en una modificación de las propiedades termodinámicas de los componentes involucrados, permitiendo la formación de una fase líquida a temperaturas bajas.

2. Condiciones experimentales

2.1. Síntesis de nanopartículas (NPs)

Se sintetizaron nanopartículas (NPs) a partir de un DES, constituido por cloruro de colina (ChCl) 98% Sigma-Aldrich y urea (U) 98% Sigma-Aldrich en la proporción molar 2:1. Posteriormente, se calentó y agitó en un vaso de precipitados de 50 ml a 70 °C por 24 h para lograr una mezcla líquida y homogénea.

Las NPs de Pd, Pd-Co y Pd-Ni se obtuvieron a partir de una disolución de 25 mM de PdCl₂ 99.9% y sales precursoras de los metales Ni o Co (25 mM de CoCl₂ 99.9% o NiCl₂ 99.9%) todas las sales metálicas de Sigma-Aldrich, disueltas en el DES elaborado previamente, sobre la superficie del electrodo de trabajo (ET) de carbono

vítreo (GCE), un electrodo de pseudo-referencia alambre de plata (Ag) y un contraelectrodo alambre de platino (Pt).

Posteriormente, se realizó un estudio potenciodinámico mediante la técnica de voltamperometría cíclica (VC) para conocer los potenciales de oxidación y reducción. El intervalo de potencial de trabajo fue de -1.0 a 1.2 V.

La electrodeposición metálica a un tiempo de 60 segundos de las distintas nanoestructuras (Pd, Pd-Co y Pd-Ni) se realizó por la técnica de cronoamperometría (CA).

Al encontrar el potencial a trabajar, se electrodepositan las especies metálicas de Pd, Pd-Co y Pd-Ni sobre la superficie de carbono vítreo para caracterizar los arreglos de Pd, Pd-Co y Pd-Ni, con XRD, SEM-EDX y XPS. Para conocer los diámetros, morfologías, distribución y análisis elemental de los electrodepositos.

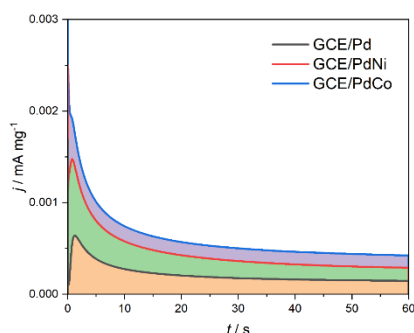


Figura 1. Transitorio potencioestáticos de GCE/Pd, GCE/PdNi y GCE/PdCo, empleados para la normalización de los estudios electroquímicos mostrados.

Los estudios observados en el trabajo se presentan normalizadas en función a la actividad másica esto es masa electrodepositada sobre el electrodo de trabajo (ET), como se observa en la Figura 1, dicha normalización se obtiene mediante el transitorio experimental, el cálculo del área bajo la curva y la ley de Faraday (la relación que existe entre la carga eléctrica y la cantidad de sustancia depositada).

$$Q = n \cdot F \cdot m$$

Q es la carga total (en Coulombs)

N es el número de electrones involucrados en la reacción de deposición

F es la constante de Faraday ($F=96485 \text{ C/mol}$)

M es la masa del material depositado (en gramos)

La ecuación se puede reorganizar para determinar la masa depositada:

$$m = Q / (n \cdot F)$$

2.2. Caracterización (XRD, SEM y EDX)

XRD. Los espectros de difracción de rayos X fueron medidos en un equipo Bruker AXS Advance D8, usando radiación Cu K α (40 kV y 40 mA). El intervalo de 2θ de trabajo fue desde 20 a 100° con una resolución de 0.01°. Las muestras

se colocaron en polvo sobre los porta-muestras para ser analizadas.

SEM-EDX. El análisis morfológico y composicional de los electrocatalizadores se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), utilizando un equipo Hitachi S-3400N. Las muestras fueron preparadas mediante su deposición electroquímica sobre cinta de carbono conductiva y analizadas a temperatura ambiente, sin tratamiento térmico adicional. Las micrografías obtenidas permitieron una evaluación detallada de la morfología superficial, así como de la distribución elemental y la composición química de los materiales, gracias al sistema de detección EDX integrado en el SEM.

2.3. Análisis Electroquímico

La evaluación electroquímica de las NPs de Pd, Pd-Co y Pd-Ni soportadas sobre GCE, fue empleado un Autolab PGSTAT30 de Metrohm potencioestato/galvanostato de alta precisión, diseñado para realizar las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA). Durante los ensayos el equipo Autolab PGSTAT30 permitió controlar con precisión el potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, mientras registro la corriente resultante entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Este sistema fue operado por la interfaz maquina/operador NOVA 2.1.8, que permite el diseño, ejecución y análisis de protocolos electroquímicos de forma versátil e intuitivo para llevar a cabo mediciones de CV y CA en medio ácido, con el fin de evaluar el comportamiento electroquímico de los electrocatalizadores Pd-Ni y Pd-Co en la caracterización y estudio de la reacción de electrooxidación de ácido fórmico. Se efectuaron sobre una celda electroquímica que consiste en tres electrodos: un electrodo de trabajo (GCE/Pd, GCE/Pd-Co y GCE/Pd-Ni), un electrodo de referencia plata/cloruro de plata en una disolución 3.0 M de cloruro de potasio (Ag/AgCl, 3.0 M KCl) y un contraelectrodo alambre de Pt.

El electrolito soporte utilizado en el estudio de la reacción de electro-oxidación fue:

- 1) 0.1 M ácido perclórico (HClO₄)
- 2) 0.1 M ácido perclórico (HClO₄) + 1.0 M de ácido fórmico (HCOOH).

Las técnicas electroquímicas de VC y CA se emplearon para obtener los potenciales de oxidación del HCOOH y la actividad másica (mA mg⁻¹) en condiciones estacionarias.

3. Resultados

3.1. Caracterización por XRD

En la Figura 2, se presentan los difractogramas de rayos X (XRD) de las muestras de Pd, Pd-Co y Pd-Ni. El patrón de XRD para el Pd puro (líneas rojas) muestra picos a $2\theta = 40.00^\circ$, 46.66° y 68.12° , correspondientes a los

planos de difracción (111), (200) y (220), respectivamente. Estos picos están en excelente acuerdo con los valores reportados para la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) del Pd (JCPDS 00-046-1043).

El patrón para la aleación Pd–Co (líneas azules) exhibe picos en $2\theta = 38.10^\circ$, 46.67° y 68.16° , asociados también a los planos (111), (200) y (220) de la estructura FCC. Por otro lado, el patrón de Pd–Ni (líneas verdes) muestra picos en $2\theta = 39.20^\circ$, 46.65° y 68.53° , correspondientes igualmente a los planos (111), (200) y (220) de la estructura FCC.

En ambas aleaciones, Pd–Co y Pd–Ni, se observa un desplazamiento leve de los picos de difracción hacia menores valores de 2θ con respecto al Pd puro, lo que sugiere la formación de aleaciones bimetalicas con una estructura policristalina, donde la incorporación de Co y Ni altera ligeramente el parámetro de la celda cristalina.

El patrón de XRD observado para el Pd puro es consistente con los valores reportados en la carta JCPDS 00-046-1043, que presenta picos a $2\theta = 40.1^\circ$, 46.7° y 67.8° para los planos (111), (200) y (220), respectivamente, en nano cubos de Pd de aproximadamente 7 nm [ResearchGate, 2022].

Para el caso de la aleación Pd–Co, los desplazamientos hacia valores más bajos de 2θ (de 40.00° en Pd puro a 38.10° en Pd–Co para el pico (111)) son indicativos de la expansión de la red cristalina debido a la incorporación de átomos de Co, que tienen un radio atómico mayor que el de Pd. Este fenómeno ha sido ampliamente reportado en la literatura, como en el caso de las aleaciones Pd–Co en matrices policristalinas, donde también se observa un desplazamiento hacia menores ángulos de 2θ [RSC, 2023].

Por último, el patrón de Pd–Ni muestra un desplazamiento similar en el pico (111) a $2\theta = 39.20^\circ$, lo que también sugiere la formación de una aleación entre Pd y Ni. Este comportamiento es consistente con estudios previos de aleaciones Pd–Ni, que reportan variaciones en los picos de difracción debido a los cambios en el parámetro de la celda cristalina al incorporar átomos de Ni [PubMed, 2021].

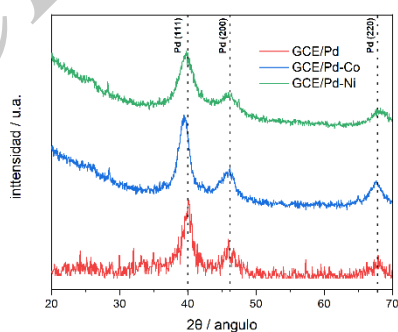


Figura 2. XRD de las NPs de Pd, Pd–Ni y Pd–Co electrodepositadas sobre carbono vítreo. JCPDS 00-046-1043] Pd, [PDF 03-065-0791] Pd–Co y [PDF 03-065-0792] Pd–Ni.

El tamaño de cristalito se determinó mediante la ecuación de Scherrer, la cual permite estimar la dimensión promedio de los dominios cristalinos a partir del ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X. La ecuación utilizada se expresa como:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde:

D es el tamaño medio de cristalito,

K es el factor de forma asociado a la morfología del cristal (valor típico: 0.9),

λ es la longitud de onda de la radiación incidente (Cu $K\alpha = 0.15406$ nm),

β corresponde al ancho a mitad de altura (FWHM) del pico difractado, corregido por el ensanchamiento instrumental,

θ es el ángulo de difracción asociado al máximo del pico (mitad del valor experimental 2θ).

La distancia interplanar para los planos cristalográficos identificados se calculó empleando la ley de Bragg, que describe la condición de interferencia constructiva de los rayos X difractados por un conjunto de planos reticulares. La relación utilizada es:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

donde:

d es el espaciamiento interplanar del conjunto de planos (hkl),

λ es la longitud de onda de la radiación incidente,

θ es el ángulo de Bragg correspondiente al pico de difracción.

Tabla 1. Valores de tamaño de cristalito y distancia interplanar.

Parámetros	Muestra	Angulo 2θ ($^\circ$)	Plano	FWHM Bsize ($^\circ$)	Tamaño de cristal (nm)	Distancia interplanar d_{111} (nm)
K (nm)	CGE/Pd	40.1	(111)	4.5	2.1	0.2246
λ (nm)	CGE/Pd–Ni	39.8	(111)	1.75	4.7	0.2269
α (Å)	CGE/Pd–Co	39.5	(111)	2.25	3.8	0.2282

3.2. Caracterización por SEM-EDX y XPS

En las Figuras 3-5, se presentan las NPs metálicas de Pd, Pd-Co y Pd-Ni, donde se observa la distribución espacial y morfología obtenida. El método de síntesis empleado permitió controlar el potencial aplicado y el tiempo de electrodeposición a una temperatura constante.

En las Figuras 2-4 se observa una distribución homogénea de las NPs sobre el sustrato GCE en forma de aglomerados esféricos de 126 nm (0.126 micras) para GCE/Pd, 137 nm (0.137 micras) para GCE/Pd-Ni y 174 nm (0.174 micras) para GCE/Pd-Co, donde se aprecian conjuntos con formas esféricas de tamaños variados. Mediante el análisis de EDX se determinó y cuantificó la presencia de los elementos químicos de las NPs obtenidas donde se observa la distribución de los elementos en %Atómico y en %Peso donde se aprecia la pureza de las muestras y soporte empleado se detecta la presencia de impurezas y/o trazas originadas por el método de síntesis.

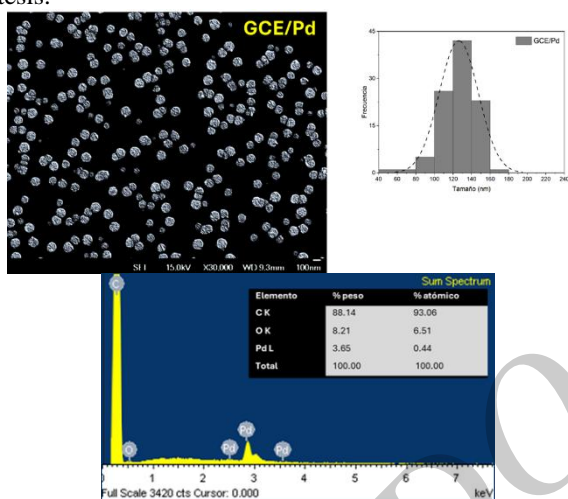


Figura 3. SEM-EDX de las NPs de Pd sobre GCE electrodepositadas a -0.2 V y 150 s.

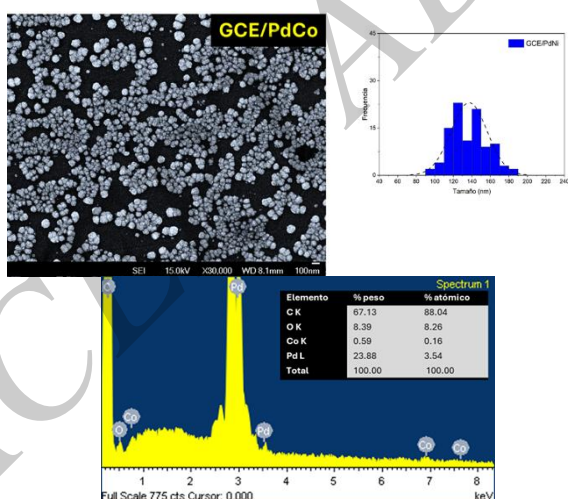


Figura 4. SEM-EDX de las NPs de Pd-Co sobre GCE electrodepositadas a -0.2 V y 150 s.

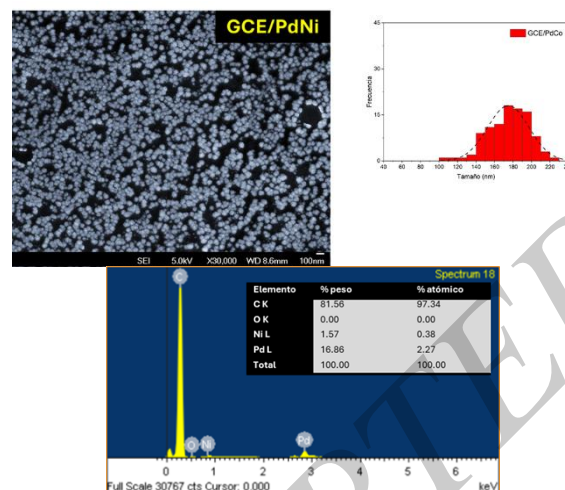


Figura 5. SEM-EDX de las NPs de Pd-Ni sobre GCE sobre GCE electrodepositadas a -0.2 V y 150 s.

Las figuras 6-8, muestran los espectros XPS de Co, Ni y Pd, donde se observa los estados de oxidación presentes, la presencia de los diferentes estados de oxidación sugiere que las propiedades electrocatalíticas del material pueden dar origen a las distintas influencias de canalización, por dichos estados. El análisis de estos picos también proporciona información sobre la estabilidad del electrocatalizador, ya que los diferentes estados de oxidación pueden tener una reactividad y durabilidad distintas durante la reacción REAF.

Componentes observados:

Co(0) \rightarrow \sim 780.5 eV, representa cobalto metálico (estado de oxidación 0), presenta un pico fuerte y definido.

Co(II) \rightarrow \sim 781.5–782.0 eV, corresponde al estado de oxidación +2, como en CoO o Co(OH)₂.

La muestra contiene una mezcla de Co metálico y Co(II). La contribución más intensa proviene del Co(0), lo que indica una superficie parcialmente reducida o metálica, pero con presencia clara de óxidos de Co.

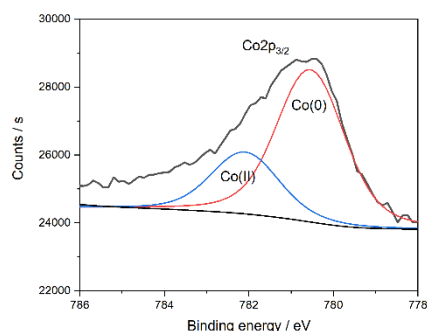


Figura 6. Espectro de XPS de Co.

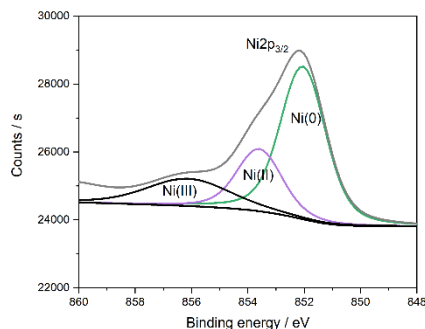


Figura 7. Espectro de XPS de Ni.

Componentes observados:

Ni(0) → ~852.5 eV, representa níquel metálico.

Ni(II) → ~854.5 eV, Típico de NiO o Ni(OH)₂.

Ni(III) → ~856.0–856.5 eV, más raro, pero posible en óxidos como Ni₂O₃ o compuestos tipo espinela (p. ej., NiCo₂O₄).

La muestra contiene una mezcla clara de níquel metálico (Ni⁰) y formas oxidadas: Ni(II) y Ni(III). La presencia de Ni(III) sugiere una oxidación más profunda o materiales con estructura espinela o perovskita.

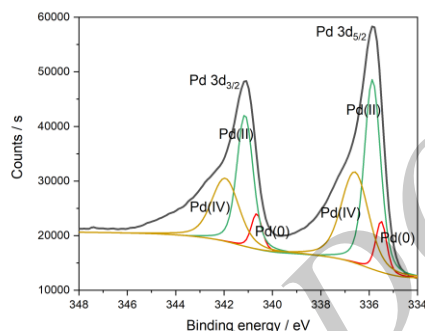


Figura 8. Espectro de XPS de Pd.

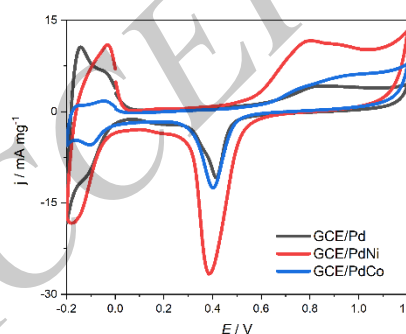
El análisis XPS del paladio se fundamenta en la evaluación del doble espín-órbita Pd 3d, cuyo componente Pd 3d_{5/2} para Pd(0) se localiza típicamente en 335.0 eV, acompañado del Pd 3d_{3/2} en 340.3 eV, con una separación espín-órbita de aproximadamente 5.3 eV. La oxidación del paladio se manifiesta mediante desplazamientos hacia mayores energías de enlace: Pd(II), característico de PdO, presenta el Pd 3d_{5/2} en 336.5 eV, mientras que especies Pd(IV), como las asociadas a PdO₂, exhiben valores entre 337.5 a 338.0 eV.

3.3. Estudio Electroquímico

La evaluación electroquímica se efectuó, en una celda electroquímica que consiste en tres electrodos: GCE/Pd, GCE/Pd-Ni y GCE/Pd-Co, Ag/AgCl, 3.0 M KCl y barra de grafito.

El electrolito soporte a utilizar en los experimentos fue: 0.1 M ácido perclórico (HClO₄).

En la Figuras 9, se observan la evaluación mediante la técnica de VCs, de la activación de los electrocatalizadores, en una disolución 0.1 M HClO₄ a una velocidad de barrido (v) de 20 mV s⁻¹. La respuesta electroquímica observada en las Figuras antes mencionadas es evidencia de la presencia de Pd en los distintos arreglos. Dentro de esta respuesta, se observan procesos anódicos entre los intervalos de potencial de [0.7 a 1.2 V para GCE/Pd, GCE/Pd-Co y GCE/Pd-Ni] (asociados a la formación del óxido de Pd). Las respuestas atribuidas a los procesos catódicos se observan a los potenciales de [0.4 a 0.6 V para GCE/Pd], [0.3 a 0.5 V para GCE/Pd-Co] y [0.3 a 0.6 V para GCE/Pd-Ni] (asociados a la reducción del óxido de Pd) y reducción de protones para tener hidrógeno sorbido (corrientes negativas) y desorbido (corrientes positivas) desde 0.0 a -0.2 V como se observa en las VCs de GCE/Pd, GCE/Pd-Co y GCE/Pd-Ni.

Figura 9. Voltamperometría cíclica de GCE/Pd, GCE/Pd-Co y GCE/Pd-Ni en 0.1 M HClO₄, a 20 mV s⁻¹.

En la Figura 10, se muestra la respuesta electroquímica de GCE/Pd, GCE/Pd-Co y GCE/Pd-Ni, en un intervalo de potencial -0.2 a 1.2 V a una velocidad de 20 mVs⁻¹. Donde se puede observar la REAF, el electrolito utilizado fue: 0.1 M HClO₄ + 1.0 M HCOOH.

En las VCs de la REAF se observa el transcurso del barrido de potencial durante la oxidación, en los potenciales de 0.7 V GCE/Pd, 0.24 V GCE/Pd-Co y 0.28 V GCE/Pd-Ni se presentó un punto máximo de corriente asociado a la mayor oxidación de HCOOH y a medida que la reacción avanza el Pd presenta formación de óxido de Pd en la su superficie del ET, esta formación interfiere con la capacidad de continuar oxidando y al alcanzar el potencial de 1.2 V, se invierte el barrido (valores negativos) sentido catódico de 1.2 a -0.2 V, el óxido de Pd presente comienza a reducirse, regenerando la superficie activa del Pd como se observa en los potenciales de 0.32 V GCE/Pd, 0.38 V GCE/Pd-Co y 0.39 V GCE/Pd-Ni.

Esto permite que el electrocatalizador reinicie repentinamente el proceso de la REAF, gracias a un reordenamiento de los átomos de Pd dentro de la estructura policristalina, permitiendo que los sitios activos vuelvan a interactuar con el ácido fórmico presente en la solución del electrolito soporte. Algunos investigadores describen este fenómeno como el mecanismo REAF por la vía directa.

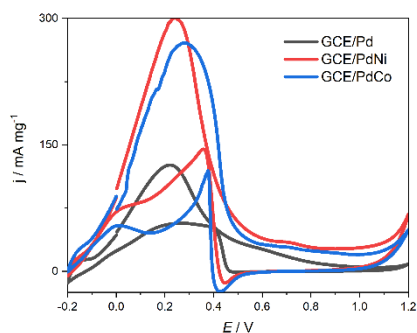


Figura 10. Voltamperometría cíclica de GCE/Pd, GCE/Pd-Ni y GCE/Pd-Co en 0.1 M HClO₄ + 1.0 M HCOOH, a 20 mV s⁻¹.

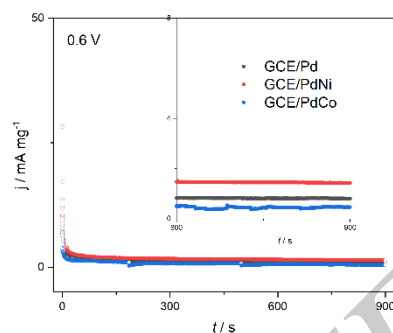


Figura 13. Familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente a 0.6 V, en 0.1 M de HClO₄ + 1.0 M de HCOOH.

Posteriormente al estudio REAF, se realizaron los transitorios potenciostáticos a los potenciales de 0.2, 0.4 y 0.6 V, durante 900 segundos. En las Figuras 11-13, se muestran y comparan la respuesta electroquímica obtenida de GCE/Pd, GCE/Pd-Co y GCE/Pd-Ni evaluadas en dichos potenciales, la finalidad de este estudio es conocer la actividad másica (mA mg⁻¹) en estado estacionario.

La mayor actividad másica (mA mg⁻¹) en estado estacionario fue para los electrocatalizadores de GCE/Pd-Ni y GCE/Pd-Co para los potenciales de 0.2, 0.4 y 0.6 V, respectivamente. Con el resultado anterior se demuestra de forma general que la mayor actividad electrocatalítica fue para GCE/Pd-Ni sintetizado por el mismo método empleado y la carga de Pd fue reducida a un 50% en comparación a GCE/Pd a razón del 100% de carga.

Los valores obtenidos de actividad másica se muestran a continuación.

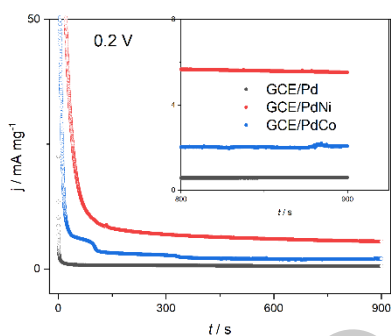


Figura 11. Familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente a 0.2 V, en 0.1 M de HClO₄ + 1.0 M de HCOOH.

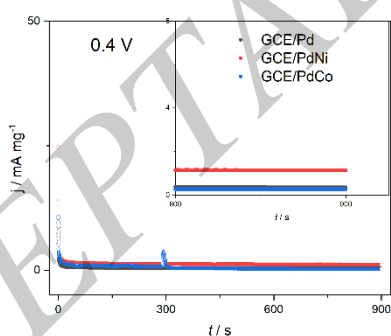


Figura 12. Familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente a 0.4 V, en 0.1 M de HClO₄ + 1.0 M de HCOOH.

Potencial de 0.2 V.

- GCE/Pd (0.60 mA mg⁻¹)
- GCE/Pd-Co (2.07 mA mg⁻¹)
- GCE/Pd-Ni (5.52 mA mg⁻¹)

Potencial de 0.4 V.

- GCE/Pd (0.35 mA mg⁻¹)
- GCE/Pd-Co (0.27 mA mg⁻¹)
- GCE/Pd-Ni (1.14 mA mg⁻¹)

Potencial de 0.6 V.

- GCE/Pd (0.81 mA mg⁻¹)
- GCE/Pd-Co (0.47 mA mg⁻¹)
- GCE/Pd-Ni (1.44 mA mg⁻¹)

4. Conclusiones

En este trabajo, se determinó la actividad másica en estado estacionario de los electrodepositos de Pd, Pd-Co y Pd-Ni, soportado sobre la superficie de GCE por medio del uso de un DES relíne a 70 °C como electrolito soporte durante la síntesis.

Las caracterizaciones obtenidas de XRD y SEM-EDX de los electrodepositos de Pd, Pd-Co y Pd-Ni permitieron conocer la estructura cristalina (FCC), la morfología de NPs donde se aprecian conjuntos con formas esféricas de tamaños variados y mediante el EDX se permitió determinar y cuantificar la presencia de los elementos de los diferentes electrodepositos, confirmando la presencia de Pd, Co o Ni. Se identificaron aglomeraciones, así como una mayor saturación en las NPs bimetalicas de Pd-Ni en comparación a las otras especies metálicas sintetizadas.

La mayor actividad másica en estado estacionario fue para los electrocatalizadores de GCE/PdNi en los tres distintos potenciales evaluados 0.2, 0.4 y 0.6 V, respectivamente.

La REAF es electrocatalizada principalmente por la naturaleza que presenta el Pd y la buena sinergia que presenta con los metales de transición que lo acompañan Ni y Co. Permitiendo que al estar presente el metal de transición disminuye la presencia del envenenamiento de especies absorbidas en la superficie del electrodo de trabajo. Es importante destacar los resultados obtenidos en los casos de sistemas bimetalicos disminuyendo la cantidad de Pd a un 50% menos y mejorando su actividad másica.

Agradecimientos

VAMR y DFS agradecen a la SECIHTI por la beca otorgada para la realización de los estudios de Doctorado en la Universidad Autónoma Metropolitana. Este trabajo fue realizado en el Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM), Área Ingeniería de Materiales, Departamento de Materiales, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

MGMY y MLC agradecen al Sistema Nacional de Investigadoras e Investigadores (SNII) por la distinción otorgada. Asimismo, se agradece a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE-IPN) por la caracterización mediante SEM-EDX, y al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) por la realización de los análisis XPS.

5. Referencias

Acuña Garrido, J., & Muñoz Yi, D. (2001). Las celdas de combustible y su potencial en la generación de energía limpia. *Revista de Energía y Medio Ambiente*, 12(3), 45-58.

Ghosh, A., Pati, R., & Mukherjee, S. (2019). Electrochemical performance of formic acid oxidation on Pd-Ni and Pd-Co nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 436, 226818. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226818>

Niaz, S., Zafar, M. N., & Aziz, A. (2020). Recent advancements in direct formic acid fuel cells: Electrocatalysts and performance enhancement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 118, 109487. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109487>

Ortiz, L. (2019). Evaluación de una celda de combustible nanofluídica empleando ácido fórmico como combustible para suministrar energía en dispositivos de baja potencia. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México.

Ramírez, A., Rodríguez, E., & Hernández, J. (2018). A review of the use of palladium-based catalysts for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(33), 15593-15611. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.035>

Wang, Y., & Li, H. (2020). Bimetallic nanoparticles for formic acid oxidation: Advances and challenges. *Nano Energy*, 68, 104331. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104331>

Zhang, X., Zhao, X., & Wang, L. (2021). Bimetallic catalysts for electrochemical formic acid oxidation: A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, 114948. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114948>

Ghandi, M. (2014). Ionic liquids: The best solvents for green chemistry. *Journal of Chemical Education*, 91(2), 318-326. <https://doi.org/10.1021/ed300828g>

Li, Y., Choudhary, T. V., & Rogers, R. D. (2018). Ionic liquids: An overview of their properties and applications. *Green Chemistry*, 20(14), 3134-3150. <https://doi.org/10.1039/C8GC01276A>

Sánchez, P. (2013). Environmental and industrial applications of ionic liquids. *Green Chemistry*, 15(10), 2610-2620. <https://doi.org/10.1039/C3GC41773A>

Seddon, K. R. (1997). Ionic liquids: A review of their chemistry and applications. *Chemistry Reviews*, 97(7), 1305-1320. <https://doi.org/10.1021/cr960001w>

Tomé, L. I., Li, X., Baião, F., Da Silva, J. A., & Brett, C. M. (2018). Deep eutectic solvents: An overview and their applications in electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 818, 124-134. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.009>