



Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química e
Industrias Extractivas

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

Tesis

**“Estudio de las interacciones REDOX CO_x - NO_y
en la interfaz de nanopartículas bimetálicas Pd-
Cu soportadas en estructuras base carbón”**

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

M. en C. Jesús Soto Hernández

Directores de Tesis

Dr. Arturo Manzo Robledo
Dra. Tatiana Timoshina Lukianova



Ciudad de México.
Agosto 2019



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14
REP 2017

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de siendo las horas del día del mes de del se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis,

designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de:

para examinar la tesis titulada:

por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	SOTO	Apellido Materno:	HERNÁNDEZ	Nombre (s):	JESÚS
-------------------	------	-------------------	-----------	-------------	-------

Número de registro:

Aspirante del Programa Académico de Posgrado:

Después de la lectura y revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** **NO APROBAR** la tesis, en virtud de los motivos siguientes:

Comisión Revisora de Tesis

Dra. Tatiana Timoshina Lukianova
9417-EG-1345 COLEGIADO TITULAR
DIRECTOR DE TESIS

Dr. Octavio Elizalde Soto
13078-EC-18 COLEGIADO TITULAR

Dr. Benjamin Marcos Marin Sanabria
13040-EC-18 COLEGIADO TITULAR

Dr. Arturo Manzo Robledo
13079-EB-18 COLEGIADO TITULAR
DIRECTOR DE TESIS

Dr. José Angel Cobos Murcia
12098-EG-16 COLEGIADO TITULAR

Presidente del Colegio de Profesores

DRA. GUADALUPE SILVA OLIVER

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 29 del mes de Julio del año 2019, el que suscribe Jesús Soto Hernández alumno del Programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química con número de registro A151017, adscrito a Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los doctores: Arturo Manzo Robledo y Tatiana Timsolina Lukianova, cede los derechos del trabajo intitulado “Estudio de las interacciones redox CO_x - NO_x en la interfaz de nanopartículas bimetálicas soportadas en estructuras base carbón”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones: jesus.soto.hdez@outlook.com, amanzor@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Jesús Soto Hernández

Agradecimientos

Al CONACyT así como al Instituto Politécnico Nacional y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas por las facilidades en el uso de la infraestructura y la beca proporcionada para el desarrollo de este proyecto de investigación.

Al Dr. Arturo Manzo Robledo por su asesoría y las facilidades brindadas para el uso de los equipos en el laboratorio de electroquímica y corrosión.

A la Dra. Tatiana Timoshina Lukianova, quien aportó valiosas recomendaciones durante el desarrollo del proyecto, así como en los seminarios internos.

A los Doctores Octavio Elizalde Solís, Benjamín Marín Santivañez, José Ángel Cobos Murcia, y Esther Ramírez Meneses por su aportación en las revisiones realizadas de este trabajo.

Agradecimientos personales

A mis padres Jose Luis Soto y Orduña, Ofelia Hernández Cinto, y hermanos Ricardo, Ana, Silvia y Ofelia, por su apoyo y amor incondicional.

A mis amigos Herson Rosas Vaquero, Lena Guerrero Ortega (LPAGO), Omar Martínez Guzmán, Claudia Santiago Ramírez, Jorge Vera Iturriaga, Sarahí Pacheco Espinoza, Yair Cervantes y Francisco Tello por todo su apoyo incondicional e innumerables recuerdos.

A las Doctoras Gaby Barba Albanés y María de los Ángeles Hernández Pérez quienes han significado un apoyo vital en esta etapa.

Y a los Doctores Luis Lartundo Rojas y Jesús Mateos Santiago por su valiosa retroalimentación y comentarios puntuales que significaron un gran aporte en el desarrollo de este proyecto de investigación.

Por otra parte, a Vanesa Silva Castro, Miguel Tenorio Carnalla, Kien Nguyen, Eric Hernández Martínez, Jorge Olmedo, Verónica Bravo Cástulo, Carlos Campos Roldán, Valeria Juárez Casildo y Juan Valentín Medina Flores por su gran apoyo, amistad y compañerismo. Finalmente, a las Dras. Aurora y Mayra por el apoyo que en su momento me brindaron.

Índice

Resumen.....	1
Abstract.....	2
Introducción.....	3
Justificación.....	4
Objetivos.....	4
Objetivo General.....	4
Objetivos Particulares.....	4
Hipótesis.....	5
Capítulo I. Antecedentes.....	6
1.1 Problemática de la contaminación de aire con NO _x y CO _y	6
1.1.1 Óxidos de Nitrógeno NO _x	7
1.1.2. Óxidos de Carbono CO _y	10
1.2 Métodos de eliminación de NO _x y CO _y	13
1.2.1 Métodos de eliminación de NO _x	14
1.2.1.1 Almacenamiento y reducción de NO _x (NSR, por sus siglas en inglés).....	14
1.2.1.2 Reducción selectiva de NO _x (SNR).....	15
1.2.1.3 Reducción selectiva no catalítica (SNCR, por sus siglas en inglés).....	15
1.2.1.4 Inyección de ozono.....	16
1.2.1.5 Eliminación de NO _x vía electroquímica.....	16
1.2.2 Métodos de eliminación de CO _x	17
1.2.2.1 Procesos Bioquímicos.....	17
1.2.2.2 Reducción fotoquímica y foto electroquímica de CO ₂	17
1.2.2.3 Reducción electroquímica de CO ₂	17
1.3 Catalizadores usados para la reducción de NO _x -CO ₂	18
Capítulo II. Parte experimental.....	21
2.1. Síntesis de catalizadores bimetálicos (Pd-Cu) soportados en carbón vulcan XC-72R y nanotubos de carbono.....	21
2.2. Caracterización estructural, morfológica y estado químico de los catalizadores.....	23
2.2.1 Difracción de rayos X.....	23
2.2.2 Microscopia de Transmisión Electrónica (MET).....	23
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	23

2.2.4 Espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS)	24
2.3. Evaluación electroquímica de los catalizadores.....	24
2.3.1 Preparación del electrodo de trabajo	24
2.3.1 Voltametría Cíclica (VC).....	25
2.3.2 Cronoamperometría (CA).....	25
2.3.3 CO Stripping	26
2.3.4 Differential electrochemical mass spectrometry (DEMS)	26
Capítulo III. Resultados y discusión.....	21
3.1 Caracterización morfológica de los catalizadores	21
3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	21
3.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	23
3.1.3 Difracción de rayos X.....	24
3.1.4 Espectroscopía fotónica de Rayos X (XPS).....	27
3.2 Caracterización electroquímica	30
3.2.1 Determinación del área electroquímicamente activa (ECSA) mediante la técnica “CO stripping”.....	32
3.2.2 Reducción vía electroquímica de especies NO _x (NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO).....	33
3.3 Reacción de reducción de NO _x -CO ₂	44
3.3.1 Síntesis de NO ₂	48
3.3.2 Experimentos en diferentes medios electrolíticos (DMF, H ₂ SO ₄ , HClO ₄).....	49
3.3.3 Reacción de reducción electro-catalítica de CO ₂ en DMF.....	52
3.3.4 Reacción de reducción de CO ₂ - NO en DMF.....	57
3.3.5 Reacción de reducción de CO ₂ - NO en medio ácido	60
3.4 Análisis mediante Espectrometría de masas acoplada a celdas electroquímicas (DEMS)	64
Conclusiones	68
Productos generados.....	69
Referencias.....	72

Índice de Figuras

Figura 1. Incremento en la concentración promedio global de CO ₂ de 1979 a 2015 y perspectiva de las emisiones para 2040.....	11
Figura 2. Incremento en la concentración promedio global de CO ₂ de 1979 a 2015 y perspectiva de las emisiones para 2040.....	22
Figura 3. Sistema de síntesis.....	22
Figura 4. Esquema del potencial aplicado a la interfaz del electrodo durante un tiempo t (a); perfil de respuesta obtenida en el cambio de corriente respecto al tiempo (b).....	25
Figura 5. Micrografías de los soportes a) carbón vulcan, d) NTC, y de los catalizadores sintetizados b) Pd/C, c) PdCu/C, e) Pd/NTC y f) PdCu/NTC.	23
Figura 6. Micrografías de los catalizadores sintetizados a- e) Pd/C, b, f) PdCu/C, c, g) Pd/NTC y d, h) PdCu/NTC.....	24
Figura 7. Patrones de difracción de los catalizadores a) PdCu/C, b) Pd/C c) carbón vulcan XC-72R y patrón de difracción de polvos (ICDD) de d) Pd, e) PdO, f) Cu y g) carbón.	26
Figura 8. Espectro general de XPS de los catalizadores Pd/C y PdCu/C (a), espectro de alta resolución y señales modeladas para el paladio correspondientes al orbital 3d (3d _{5/2} y 3d _{3/2}) (b) y espectro de alta resolución de y modelado para el cobre en la región Cu2p (2p _{3/2} y 2p _{1/2}) (c).....	28
Figura 9. Perfiles i-E de Pd/C y PdCu/C en NaOH a una velocidad de barrido de 20 mVs ⁻¹	31
Figura 10. CO-stripping realizado a los catalizadores mono- y bimetálicos sintetizados, evaluados en HClO ₄ (0.1 M) a una velocidad de barrido de 5mVs ⁻¹	33
Figura 11. Perfiles i-E de catalizadores Pd/C (a) y Pd/NTC (b) sometido a diferentes tiempos de burbujeo de NO.....	34
Figura 12. Perfiles i-E de Pd/C a diferentes concentraciones de NaNO ₃ a 100 mVs ⁻¹	35
Figura 13. Corriente de pico (i _p) de catalizadores Pd/C y Pd-Cu/C evaluado en diferentes concentraciones de NaNO ₃ (a) y perfil de pH (b).	37
Figura 14. Perfil i-E de Pd-Cu/C a 5 mVs ⁻¹ durante 15 min de burbujeo con NO (a) y cronoamperometría a diferentes potenciales (b).....	38
Figura 15. Perfiles i-E de catalizadores Pd/CNT (a) y Pd-Cu/CNT (b) sometido a diferentes concentraciones de NO ₃ ⁻ , así como óxido nítrico (NO).	39
Figura 16. Perfiles i-E de Pd-Cu/C en NaOH a diferentes velocidades de barrido.....	41
Figura 17. Perfiles i-E de Pd-Cu/C después de cada concentración de NaNO ₃	42

Figura 18. Perfiles i-E obtenidos con los canalizadores Pd/C (a), Pd-Cu/C (b), Pd/NTC (c) y Pd-Cu/NTC (d) evaluados en diferentes concentraciones de NaNO ₂	43
Figura 19. Perfiles i-E de Pd/C y Pd/NTC saturado a diferentes tiempos con CO ₂	44
Figura 20. Perfiles i-E de Pd-Cu/C saturado con CO ₂	45
Figura 21. Perfiles i-E de Cu/C en NaOH.	46
Figura 22. Perfiles i-E de Cu/C en NaOH y NaNO ₃	46
Figura 23. Perfiles i-E del catalizador Pd/C sometido a diferentes mezclas de gases a) NO, CO, y NO ₃ ⁻ /CO y b) CO ₂ , NO/CO ₂ , NO/CO/CO ₂	47
Figura 24. Perfiles i-E del catalizador Pd-Cu/C sometido a NO y NO ₂ a una velocidad de 20 mVs ⁻¹	49
Figura 25. Perfiles i-E del catalizador Pd-Cu/C sometido a diferentes concentraciones de DMF.....	50
Figura 26. Perfiles i-E del catalizador Cu/C sometido a diferentes concentraciones de DMF.	51
Figura 27. Perfiles i-E del catalizador Pd-Cu/C a diferentes velocidades de barrido.	52
Figura 28. Perfiles i-E del catalizador Pd/C sometido a diferentes tiempos de burbujeo con CO ₂	53
Figura 29. Perfiles i-E del catalizador Pd/C sometido a CO ₂ e hidrógeno.	54
Figura 30. Perfiles i-E del catalizador Pd-Cu/C sometido a diferentes tiempos de burbujeo de CO ₂ , en DMF de 0.1 M.....	54
Figura 31. Perfiles i-E del catalizador Pd-Cu/C sometido a diferentes tiempos de burbujeo de CO ₂ en DMF de 0.5 M.....	56
Figura 32. Perfiles i-E del catalizador Pd-Cu/C sometido a diferentes tiempos de burbujeo de CO ₂ en DMF de 0.5 M.....	57
Figura 33. Perfiles i-E del catalizador Pd-Cu/C sometido a diferentes tiempos de burbujeo de NO en DMF de 0.5M.....	58
Figura 34. Perfiles i-E del catalizador Pd-Cu/C sometido a 20 minutos de NO en DMF de 0.75M.....	59
Figura 35. Perfiles i-E del catalizador Pd-Cu/C en DMF de 0.5M (a) y 0.75M sometido a 10 minutos de NO y CO ₂ (b).....	60
Figura 36. Perfiles i-E de catalizadores Pd/C evaluados durante diferentes tiempos de burbujeo de CO ₂	61
Figura 37. Perfiles i-E de catalizadores Pd/CNT en HClO ₄ sometido a diferentes tiempos de burbujeo de CO ₂	62

Figura 38. Perfiles i-E de catalizadores Pd/C en HClO ₄ evaluado durante diferentes tiempos de burbujeo de NO.....	63
Figura 40. Perfiles i-E obtenidos para Pd/C (a) y PdCu/C (g) durante la electro-reducción de NO en 0.5 M de NaOH; perfiles de corriente iónica (señales másicas) contra potencial obtenidas mediante el uso de DEMS para N ⁺ (b, h), N ₂ (c, i), N ₂ H ₄ (d, j), NH ₃ (e, k) y H ₂ (f, l). Velocidad de barrido 2 mVs ⁻¹	65
Figura 41. Perfiles ic vs if para los catalizadores a) Pd/C y b)PdCu/C	66
Figura 42. Perfiles ic vs if para la reacción de evolución de hidrógeno (REH) para los catalizadores Pd/C y PdCu/C.....	66

Índice de tablas

Tabla 1. Componentes principales de la familia de los NO _x	7
Tabla 2. Composición de los catalizadores sintetizados	22
Tabla 3. Propiedades estructurales determinadas mediante refinamiento Rietveld para los catalizadores Pd/C y PdCu/C.	26

Resumen

La reducción electroquímica de especies $\text{CO}_x\text{-NO}_y$ como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO_2), y sus mezclas se estudiaron en la interfaz de nanopartículas de paladio (Pd) y paladio – cobre (PdCu), soportadas en carbón vulcan y nanotubos de carbono (NTC)

Los electrocatalizadores fueron sintetizados por el método de impregnación, con un bajo contenido de metal noble correspondiente a 5 % p de Pd y 2.5% p para los catalizadores mono y bimetalicos, respectivamente. Mediante los análisis de difracción de rayos X (XRD), se encontró la formación de una solución sólida en el catalizador bimetalico. Mientras que los análisis de microscopía electrónica de transmisión (MET) sugieren que la incorporación de cobre favorece la disminución del tamaño de partícula de 12 a 3 nm en comparación con su contraparte libre de cobre. Así mismo, empleando la técnica espectroscopia fotónica de rayos X (XPS) se verificó la presencia de especies de paladio (Pd) y cobre (Cu) en estado metálico de oxidación. La técnica de voltametría lineal y voltametría cíclica fue usada para la evaluación de la reacción de reducción vía electroquímica de las especies $\text{CO}_x\text{-NO}_y$. Para dicho fin, se emplearon soluciones alcalinas de NO_2^- o NO_3^- saturadas con NO_2 (90%Ar-10%NO sintetizado en el laboratorio) y NO (comercial, Infra grado industrial - 90%Ar-10%NO). Los resultados muestran que la actividad catalítica obtenida mediante los perfiles corriente – potencial (i-E) se ve favorecida significativamente debido a la presencia de cobre (demostrado también por los cálculos de área específica obtenida mediante CO-stripping), inhibiendo los procesos asociados con la reacción de evolución de hidrógeno. Es importante notar que los resultados de este trabajo sugieren un incremento en la corriente farádica de reducción aproximadamente 3 veces mayor en las soluciones saturadas con los gases NO y NO_2 . Las especies NO_x fueron reducidas principalmente a nitrógeno, amoníaco e hidracina, confirmado usando la técnica en línea espectroscopia diferencial de masas (DEMS) durante los experimentos realizados, en estado estacionario.

Abstract

Electrochemical reduction of $\text{CO}_x\text{-NO}_y$ species such as carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO_2), nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), nitric oxide (NO), nitrogen dioxide (NO_2) and their mixtures, was studied at the interface of palladium (Pd) and palladium-copper (PdCu) nanoparticles supported on carbon Vulcan (C) and carbon nanotubes (CNT).

The electro-catalysts were synthesized by impregnation route with a low noble metal content of 5% wt. Pd and 2.5% wt. Pd for the mono and bi-metallic electrocatalyst, respectively. It was found by X-ray diffraction (XRD) analysis the formation of a solid solution in the bimetallic catalyst and the transmission electron microscopy (TEM) analysis suggest that the incorporation of copper decreases the particle size from 12 to 3 nm in comparison with its counterpart free of copper. Also, X-ray photon spectroscopy (XPS) technique verify the presence of Pd and Cu species in their metallic-oxidation states. Linear sweep and cyclic voltammetry techniques were used for the evaluation of the electrochemical $\text{CO}_x\text{-NO}_y$ reduction, using alkaline solutions of NO_2^- or NO_3^- saturated with NO_2 (synthesized) and NO (from commercial source). The results showed that the catalytic-activity at the current versus potential (i-E) characteristics improves significantly due to the presence of copper (as also demonstrated by CO-stripping-electrochemical active surface area calculations), inhibiting the process associated with the hydrogen evolution reaction. It is also noted in this work that the reduction faradic-current is c.a. 3 times higher at saturated solutions with NO and NO_2 . The NO_x species were reduced mainly to nitrogen, ammonia and hydrazine as confirmed using on-line differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) during steady-state experiments.

Introducción

La catálisis es una de las herramientas tecnológicas esenciales a nivel mundial empleada con la finalidad de promover soluciones para el abatimiento de muchos problemas medio ambientales derivados de la emisión de contaminantes a la atmósfera. En las últimas décadas, se ha acuñado el término catálisis ambiental, el cuál es usado para referirse al uso de procesos químicos que utilizan catalizadores para el control de emisiones de compuestos ambientalmente inaceptables (como los gases de efecto invernadero), la minimización de desechos, la reducción o purificación de desechos líquidos y sólidos, procesos biocatalíticos, y el desarrollo de nuevas rutas catalíticas para la generación de productos de alto valor agregado sin la formación de contaminantes indeseables, etc. [1]. En este rubro, la catálisis ambiental ha tendido un crecimiento no solo en términos del mercado mundial de catalizadores, sino también como un impulsor de importantes avances en todas las áreas de desarrollo e innovación de “catalizadores ambientales” encaminados hacia una industria química sustentable[2]. Por otra parte, la contaminación del aire constituye uno de los principales problemas en áreas urbanas, dónde las principales fuentes de contaminación del aire están concentradas. El concepto “contaminación de aire” incluye a todas las sustancias que pueden ser dañinas para el ser humano, animales y vegetación. Entre los principales contaminantes emitidos a la atmósfera podemos mencionar hidrofluorocarbonos (HFC), metano (CH_4), CO_y (CO y CO_2) NO_x (NO y NO_2), derivados de fuentes estacionarias, así como compuestos orgánicos volátiles (VOC's) y compuestos de azufre (SO_x). Para hacer frente a las crecientes restricciones a las emisiones de gases de efecto invernadero impuestas por los Protocolos de Gotemburgo y Kyoto, al respecto, la organización mundial de la salud (OMS) sugiere un nivel de concentración máxima de 50 mg/L NO_3^- en agua potable, por lo que es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías y el perfeccionamiento de las tecnologías actuales para hacer frente a estos desafíos [3]. Mediante la búsqueda de materiales catalíticos capaces de remover este tipo de contaminantes, con el uso de compuestos que posean características específicas que favorezcan la conversión y selectividad hacia productos menos dañinos para el ambiente, así como bajos costos de producción. Siendo los catalizadores bimetálicos una alternativa viable mediante la combinación de metales nobles con metales de transición.

Justificación

Con el fin de hacer frente a la problemática ambiental en la que se encuentra la humanidad, en este trabajo se plantea el uso de la electroreducción de gases de emisión y la reducción de especies nitrato y nitrito en solución acuosa, mediante el uso de electrocatalizadores de Pd y PdCu soportados en estructuras base carbón (carbono vulcan y nanotubos de carbono). Considerando que dichos electrocatalizadores, favorecerán la reducción de especies NO_x. Con ello se espera contribuir a un mayor entendimiento de los fenómenos interfaciales de las reacciones de CO_x - NO_y

Objetivos

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar materiales nanoestructurados bi-metálicos (Pd-Cu) soportados en carbono vulcan (C) y nanotubos de carbono (NTC) para estudiar la reacción interfacial (electrodo-electrolito) de los procesos REDOX de CO_y - NO_x.

Objetivos Particulares

- ▶ Síntesis de materiales mono metálicos (Pd,Cu) y bi-metálicos (Pd-Cu) mediante la ruta de impregnación vía reflujo.
- ▶ Impregnación de partículas metálicas sobre C y NTC
- ▶ Efectuar la caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores sintetizados mediante técnicas de análisis como difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), microscopía electrónica de barrido (SEM)-Espectroscopia de energía de dispersión (EDS), y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)
- ▶ Determinar los fenómenos interfaciales electrodo-electrolito en las reacciones de reducción electrocatalítica de los CO_y - NO_x mediante voltametría cíclica (CV), área electroquímicamente activa (ECSA) y espectrometría de masas acoplado a una celda electroquímica (DEMS).

Hipótesis

El uso de electrocatalizadores basados en nanopartículas de Pd y Cu sobre matrices de carbón permitirá en primer lugar evitar la evolución de hidrógeno y con ello favorecer las reacciones de reducción de CO_y - NO_x . De esta manera se disminuirá la desactivación del paladio por la adsorción de hidrógeno, gracias al efecto spillover. Además, los materiales juntos promoverán un efecto sinérgico incrementando su actividad catalítica para la reducción de NO_x y CO_2 .

Capítulo I. Antecedentes

1.1 Problemática de la contaminación de aire con NO_x y CO_y

Los gases de efecto invernadero emitidos a la atmósfera contribuyen al cambio climático tanto directa como indirectamente. Los efectos directos ocurren cuando el propio gas absorbe la radiación, mientras que los efectos indirectos de radiación ocurren cuando se producen transformaciones químicas en la atmósfera por interacción de otros gases e influyen en el tiempo de vida media atmosférica y/o cuando un gas altera el equilibrio climático de la tierra, como por ejemplo la generación de ozono troposférico. Al respecto, la principal fuente de contaminación del aire son los procesos de combustión de combustibles fósiles en plantas de energía, vehículos y otros procesos de incineración. Los principales compuestos generados por la combustión son óxidos de azufre (principalmente SO_2), material particulado, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), hidrocarburos mal quemados y óxidos de nitrógeno (NO_x) [4]. Los gases de efecto invernadero más importantes emitidos directamente por los seres humanos son el monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) y varias otras sustancias halogenadas que contienen flúor. Aunque los gases de efecto invernadero directo (CO_2 , CH_4 y N_2O) ocurren naturalmente en la atmósfera, las actividades humanas han cambiado sus concentraciones atmosféricas. Desde la era preindustrial (alrededor de 1750) hasta 2014, las concentraciones de estos gases de efecto invernadero han aumentado globalmente en 43, 160 y 21 %, respectivamente [5]. Por esta razón, diversas investigaciones se han centrado en el desarrollo de estrategias para la reducción y conversión de este tipo de contaminantes, siendo el diseño de catalizadores que brinden propiedades catalíticas óptimas para dicho fin, uno de los principales desafíos en la actualidad [6].

1.1.1 Óxidos de Nitrógeno NO_x

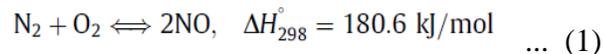
El nitrógeno molecular diatómico (N₂) es un gas relativamente inerte que constituye aproximadamente el 80% del aire que respiramos. Sin embargo, el nitrógeno (N), como un solo átomo, puede ser reactivo y tener niveles de ionización (denominados estados de valencia) de más uno a más cinco. Así, el nitrógeno puede formar varios óxidos diferentes. La familia de compuestos de NO_x y sus propiedades se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1. Componentes principales de la familia de los NO_x.

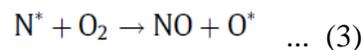
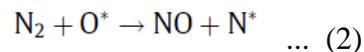
Fórmula	Nombre	Valencia de nitrógeno	Propiedades
N ₂ O	Óxido nitroso	1	Gas incoloro. Soluble en agua.
NO	Óxido nítrico	2	Gas incoloro.
N ₂ O ₂	Dióxido de dinitrógeno		Ligeramente soluble en agua.
N ₂ O ₃	Trióxido de dinitrógeno	3	Sólido negro. Soluble en agua.
NO ₂	Dióxido de nitrógeno	4	Gas de color café-rojo.
N ₂ O ₄	Tetraóxido de dinitrógeno		Muy soluble en agua.
NO ₂ ⁻	Ion nitrito (alcalino) Ácido nítrico (ácido)		Puede ser un agente oxidante, usualmente para producir NO o como agente reductor para formar ion nitrato.
N ₂ O ₅	Pentóxido de dinitrógeno	5	Sólido blanco, muy soluble en agua.
NO ₃ ⁻	Ion nitrato		Agente oxidante in solución ácido.

Los efectos del cambio climático generado por los óxidos de nitrógeno (NO_x) son indirectos, ya que son responsables de problemas como el smog fotoquímico, la lluvia ácida, el ozono troposférico, agotamiento de la capa de ozono e incluso calentamiento global causado por N₂O. Además de ello, causan muchos problemas de salud en humanos expuestos a altas concentraciones de estos gases. Distintos tipos de óxidos de nitrógeno existen en el ambiente (Tabla 1), la abreviación de NO_x principalmente se relaciona a monóxido de nitrógeno (NO) y a dióxido de nitrógeno (NO₂), los cuales desde un punto de vista fotoquímico pueden denominarse óxidos de nitrógeno “fresco” ya que en esta forma

llegan a la atmósfera. El NO₂ es un contaminante secundario ya que en la mayoría de los casos el NO es emitido y transformado en NO₂ en la atmósfera a través de procesos fotoquímicos [7,8]. Los NO_x se generan de la actividad microbiana del suelo, la quema de biomasa (tanto los incendios naturales como los incendios antropogénicos), siendo la fuente principal de óxidos de nitrógeno la quema de combustibles como el petróleo en los motores de los vehículos o el coque en plantas de energía eléctrica. El origen de NO_x generalmente se clasifica en fuentes móviles y estacionarias. A temperatura ambiente, el oxígeno y el nitrógeno no reaccionan entre sí, sin embargo, en un motor de combustión interna, las altas temperaturas generan reacciones entre nitrógeno y oxígeno para producir óxido de nitrógeno. En presencia de exceso de oxígeno, el óxido nítrico se convierte en dióxido de nitrógeno. Los NO_x del escape del motor normalmente consisten en una mezcla de 95% de NO y 5% de NO₂. De forma general, los NO_x formados durante el proceso de combustión son clasificados en tres tipos. La primera categoría, NO_x térmico, se forma por la oxidación de N₂ a altas temperaturas.



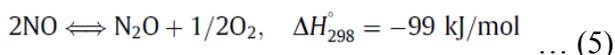
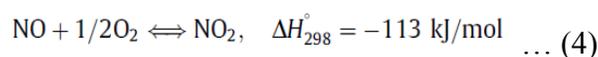
Esta reacción tiene lugar por encima de 1300 K y sigue el mecanismo de reacción en cadena de Zeldovich, que involucran activado átomos N* y O*



La velocidad de formación del NO se controla esencialmente por reacción (2) y aumenta exponencialmente con la temperatura. El mecanismo de Zeldovich domina la formación de NO en la mayoría de las condiciones del motor. Las emisiones de NO_x del motor pueden controlarse mediante la disminución de la temperatura de combustión al accionar el motor, reduciendo el exceso de aire (combustible), pero la mayoría de estas medidas no son muy eficientes. La segunda categoría de NO_x es llamada “NO_x-combustible” y es formada a partir de la oxidación del nitrógeno presente en combustibles tales como carbón y aceites pesados. En contraste con el NO_x térmico, la formación de NO_x es relativamente independiente de la temperatura, a las temperaturas normales de combustión. La tercera categoría de NO_x se denomina “NO_x -rápido” (también denominado como NO_x -Fenimore)

que se forma por la reacción de fragmentos de hidrocarburos con nitrógeno atmosférico para producir productos tales como HCN y H₂CN. Estas moléculas pueden ser posteriormente oxidadas a NO. El NO puede además reaccionar con oxígeno y generar NO₂ o N₂O.

Una vez liberado el NO a la atmósfera (tropósfera) reacciona rápidamente con el oxígeno atmosférico para producir NO₂ (Ec. 4). El N₂O es uno de los contaminantes más peligrosos por su carácter irritante y porque se descompone con la luz solar (Ec.4) dando lugar a NO y O* atómico, el cual convierte al oxígeno en ozono troposférico (Ec. 5)



La formación rápida de NO_x es proporcional al número de átomos de carbono presentes por unidad de volumen y es independiente del hidrocarburo original. La cantidad de HCN formado aumenta con la concentración de radicales de hidrocarburo. Los NO_x tipo fenimore se pueden formar en una cantidad significativa a baja temperatura, condiciones ricas en combustible, y con tiempos de residencia cortos. Otra vía de formación de NO es a través de óxido nitroso mediante el siguiente mecanismo: el átomo de oxígeno ataca al nitrógeno molecular en presencia de una tercera molécula que resulta en la formación de N₂O. El cual posteriormente reacciona con el átomo de oxígeno para formar NO, esta ruta de reacción se pasa por alto ya que la cantidad total de NO formada por esta reacción no es significativa[9]. Por otra parte, la absorción de gases NO_x en solución acuosa de hidróxido y carbonato de sodio es importante para la eliminación de contaminantes y en la generación de nitrito de sodio. En particular, la absorción de este gas con reacción química es uno de los procesos más complejos cuando se comparan con otros procesos de absorción y pueden ser abordados mediante procesos foto-catalíticos, bio-químicos, foto-químicos, y electro-químicos. Por lo que, se establece que los NO_x son una mezcla de varios componentes (NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, etc.), estos gases forman HNO₂ y HNO₃ en presencia de vapor de agua. Seguido de este proceso, múltiples reacciones tanto reversibles como irreversibles ocurren en fase gaseosa, lo que tiene como consecuencia la absorción simultánea de diversos gases

que es acompañada de una reacción química. Como consecuencia de lo anterior, es necesario entender todos los procesos involucrados de forma integral ya que están involucrados los efectos combinados de múltiples equilibrios químicos, diferencia tanto en velocidades de transferencia de masa como procesos cinéticos. Por lo cual, se han diseñado numerosas investigaciones para la absorción de este contaminante, teniendo en cuenta que las reacciones en fase líquida generan principalmente dos productos: nitrito y nitrato de sodio. De estos productos, el nitrito de sodio tiene mayor relevancia comercial, ya que es usado como precursor en la fabricación de pesticidas. Considerando lo anterior, el diseño de procesos está enfocado en la conversión de NO_x de fase gaseosa a fase líquida, con una alta selectividad hacia nitritos. Generando así un ciclo sustentable y sostenible, ya que por una parte se permitirá la remoción de contaminantes atmosféricos (generación de N_2) y a su vez, estos productos de reacción sean empleados para la generación de nuevos compuestos químicos reutilizables industrialmente.

1.1.2. Óxidos de Carbono CO_y

Aunado a la problemática de emisión de contaminantes de la familia de los NO_x , las concentraciones atmosféricas de dióxido de carbono (CO_2), metano y óxido nitroso han aumentado a niveles sin precedentes en al menos los últimos años. Las concentraciones de CO_2 han aumentado desde la era preindustrial aproximadamente en un 40%, principalmente originadas durante la quema de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural. La atmósfera no es la única parte de la tierra que contiene carbono, los océanos almacenan grandes cantidades de este compuesto, al igual que las plantas, el suelo y los depósitos de carbón, petróleo y gas natural en el subsuelo. La molécula de carbono se mueve naturalmente de una parte de la tierra a otra a través del ciclo del carbono. Sin embargo, el uso excesivo de combustibles fósiles agrega carbono a la atmósfera (en forma de CO_2) con mayor rapidez que los procesos naturales pueden eliminar. El océano ha absorbido alrededor del 30% del dióxido de carbono antropogénico emitido, provocando la acidificación del océano. Razón por la cual, la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera está aumentando, lo que coadyuva a los efectos globales del cambio climático. Por lo tanto, es sumamente importante reducir el nivel de CO_2 generado y liberado al medio

ambiente. Una forma de convertir el CO₂ en moléculas orgánicas útiles [10-13]. La abundancia atmosférica de CO₂ aumentó en un promedio de 1.76 ppm por año durante los últimos 36 años (1979-2015). El aumento de CO₂ es acelerado, en promedio alrededor de 1.5 ppm por año en los años 80 y 90, y fue de 2.0 ppm por año durante la última década (2005-2015). El aumento anual de CO₂ durante el año pasado fue de casi 3 ppm sólo por segunda vez desde 1979. El aumento del CO₂ atmosférico global ha dado como resultado un aumento del 50% en su influencia directa sobre el clima desde 1990 como se muestra en la figura 1.

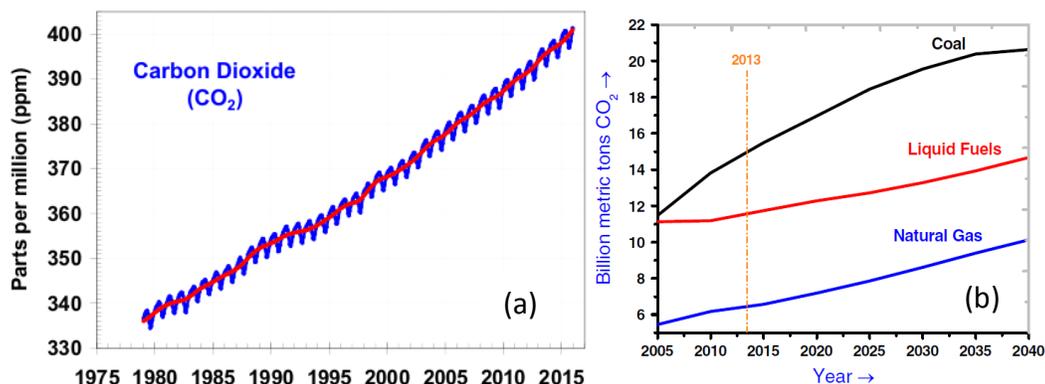


Figura 1. Incremento en la concentración promedio global de CO₂ de 1979 a 2015 y perspectiva de las emisiones para 2040.

La Figura 1(a) presenta las emisiones mundiales de CO₂ en el periodo 1979 a 2015 mientras que la Figura 1(b) muestra la proyección a 2040 derivada de las emisiones de diversas fuentes (gas natural, combustibles y quema de carbón). Según las Perspectivas de la Energía Internacional (IEO) 2013, se proyecta que la emisión crezca de 31,2 mil millones de toneladas métricas en 2010 a 45,5 mil millones de toneladas métricas en 2040. Como era de esperar, gran parte del crecimiento se atribuye a los países en desarrollo que dependen en gran medida del suministro de combustibles fósiles para satisfacer su demanda energética. Las emisiones de efluentes procedentes del uso del carbón representan el 44% en 2010 y se prevé que aumenten hasta el 47% en 2020-2030, antes de caer drásticamente a 45% en 2040. Los combustibles líquidos tienen el crecimiento más lento, se prevé un incremento de sólo 3.500 millones de toneladas métricas de CO₂ de 2010 a 2040.

El consumo mundial de gas natural incrementa a mayor velocidad que el carbón o combustibles líquidos, debido en gran medida a la relativamente baja cantidad de carbono emitida, su contribución proyectada a las emisiones mundiales de CO₂ relacionadas con la energía es de sólo 22% en 2040, sin embargo, las emisiones de metano no quemado producen un efecto adverso mucho mayor ya que se estima que su potencial de calentamiento global (GWP) es 21 veces mayor a la del CO₂. También, las emisiones anuales de CO₂ procedentes de la quema de combustibles fósiles y la producción de cemento fueron de 8,3 GtC/año (1GtC= 1 Gigaton de carbón = 10¹⁵ gramos de carbón, equivalente a 3.667 Gt de CO₂) en promedio durante 2002-2011, correspondiente a un 54% superior al nivel registrado en 1990. Las emisiones netas anuales de CO₂ procedentes de fuentes antropogénicas fueron de 0.9 GtC/año (entre 2002 y 2011). Para hacer frente a esta problemática de contaminación mundial, se han propuesto estrategias como la captura de CO₂ en compuestos altamente porosos como zeolitas, óxidos mixtos y captura en fase líquida, así como reducción vía foto-catalítica y electroquímica. En particular, las rutas electroquímicas ofrecen grandes ventajas como: el uso de bajas temperaturas de operación, adecuado control de condiciones de operación, aplicación de potenciales moderadamente bajos de operación, así como el empleo de catalizadores basados en combinación con metales de transición como cobre y níquel lo que disminuye los costos de fabricación de los electrocatalizadores. Ahora bien, el principal problema relacionado con la reducción de CO₂ es su alta estabilidad química al ser una molécula lineal no polar. Las reacciones de dióxido de carbono están dominadas por ataques nucleofílicos en el carbón, lo que resulta en un doblamiento del enlace O-C-O.

La reducción del CO_{2ads} representa dos rutas, en la primera se adsorbe como CO₂ para formar formiato HCOO⁻ (Ec. 6) y la segunda ruta el CO_{2ads} se reduce a CO (Ec. 7). Por otro lado, el CO formado puede adsorberse, siguiendo dos rutas: en la primera el CO_{ads} se puede desorber lentamente para dar CO libre (Ec. 8) y en la segunda, el CO_{ads} puede reducirse para formar hidrocarburos, hecho que requiere la presencia de protones adsorbidos sobre el sustrato (Ec. 9). Es necesario mencionar que la reducción del CO₂ se lleva a cabo de manera simultánea con la reacción de reducción del agua o con los protones del medio electrolítico

y (Ec. 9). Esta última reacción es la fuente de hidrógeno para la formación de los hidrocarburos (Ec. 6,8, 10 y 11). La reacción (Ec. 9) sigue tres rutas, en la primera se puede formar H₂, la segunda requiere de hidrógeno adsorbido para que reaccione con el CO_{ads} y forme diferentes hidrocarburos y la tercera es que reacciones con CO_{2ads} para la formación de formiato (Ec. 6,7,9,10 y 11).



Los principales productos generados mediante la reducción de CO₂ son ácido fórmico, metanol, eteno y ácido oxálico. La electroreducción del dióxido de carbono es de gran interés como un componente de ciclo energético del carbono, por ejemplo la reducción de CO₂ puede generar como producto el metano, su almacenamiento purificación y posterior oxidación (en un ambiente altamente oxidante) produciendo nuevamente CO₂ mediante la liberación de energía, generando así un ciclo sustentable.

1.2 Métodos de eliminación de NO_x y CO_y

Hoy en día, la tecnología más empleada para la reducción de NO_x es la reducción catalítica selectiva (SCR) con amoníaco en presencia de oxígeno usada principalmente para reducir las emisiones de NO_x de procesos de combustión [14]. Desde luego, otras técnicas como absorción, adsorción o descarga eléctrica, también son ampliamente usadas. Por otra parte, la conversión de CO₂ representa una alternativa prometedora para la reutilización de este

gas, con el objetivo de generar productos útiles con importantes aplicaciones en la industria química y la generación de energía. Se han llevado a cabo diferentes métodos para convertir el CO_2 entre los que podemos mencionar procedimientos químicos, termo-químicos, foto-químicos, electro-químicos y bio-químicos [15-19]. Sin embargo, todos estos métodos tienen sus limitaciones y desventajas, las cuáles a continuación serán descritas brevemente.

1.2.1 Métodos de eliminación de NO_x

1.2.1.1 Almacenamiento y reducción de NO_x (NSR, por sus siglas en inglés)

Los catalizadores NSR fueron desarrollados y comercializados por Matsumoto de Toyota en 1994. Los materiales de almacenamiento de NO_x consisten en metales alcalinotérreos, metales alcalinos y metales nobles tales como platino y bario, dispersos en soportes con una alta área específica como zeolitas, carbón y alúminas. El soporte de catalizadores tipo NSR se ha cambiado de Al_2O_3 a CeO_2 y combinaciones del tipo $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$; sin embargo, la formación de BaAl_2O_4 y BaCeO_3 se ha observado a altas temperaturas (alrededor de 850°C). En este sentido, la reducción de NO_x tiene lugar mediante una operación en dos etapas: i) la etapa de escaso consumo de combustible, en la que el NO_x queda atrapado sobre un adsorbente en forma de nitrato, seguida de un cambio en el motor a una condición rica en combustible, donde los hidrocarburos, hidrógeno y CO reaccionan con el nitrato para producir nitrógeno, agua y dióxido de carbono. En una segunda etapa ii) conocida como etapa de combustión en exceso de oxígeno, el NO_x se oxida por oxígeno a NO_2 sobre el platino y se almacena en el óxido de bario como nitrato de bario; en esta etapa los hidrocarburos, H_2 y CO se oxidan fácilmente en agua y dióxido de carbono. En este tipo de procesos, el principal problema es el envenenamiento del catalizador con azufre derivado de los óxidos de azufre (SO_x) ya que, en los gases de escape, los SO_x reaccionan sobre el catalizador de la misma manera que los NO_x . Puede haber dos tipos de envenenamiento por azufre en la que los SO_x principalmente SO_2 reacciona con la alúmina para formar sulfato

de aluminio que dificulta la reactividad y, el caso en el que el SO₂ compite con el NO_x por el BaO para formar sulfato de bario (BaSO₄) [20-23].

1.2.1.2 Reducción selectiva de NO_x (SNR)

La técnica de SNR se basa en el tratamiento de los gases de escape de motores diesel (Daimler-Chrysler -1994). En este método, dos adsorbentes se arreglan en paralelo y operan alternativamente en los modos de adsorción y desorción. El principio de este proceso consiste en la concentración y recirculación de NO_x en la cámara de combustión del motor, donde son descompuestos térmicamente. Debido a que la descomposición térmica depende de la concentración de NO_x, un alto rendimiento del material adsorbente es la clave para el éxito del proceso SNR, implicando que la cantidad de NO_x adsorbido depende fuertemente del mecanismo de adsorción, las propiedades físicas de los adsorbentes y adsorbatos. Por lo que, los adsorbentes tienen que conservar su capacidad de captación durante periodos prolongados en presencia de agua, CO₂ y SO₂ [24,25].

1.2.1.3 Reducción selectiva no catalítica (SNCR, por sus siglas en inglés)

Este proceso consiste en la reducción de NO_x por NH₃ o urea en presencia de exceso de oxígeno sin catalizadores, y se denomina reducción no catalítica selectiva (SNCR). Al comparar procesos que utilizaban amoníaco, urea o ácido cianúrico para la SNCR de óxidos nítricos de los gases de escape del motor. Se encontró que el amoníaco, la urea y el ácido cianúrico a concentraciones bajas, intermedias y altas de oxígeno respectivamente, eran más eficaces para la remoción de NO_x. La reacción de NO y amoníaco sólo se produce después de una temperatura mínima, mientras que el amoníaco se descompone en NO a temperaturas altas. Por lo tanto, la reacción requiere una ventana de temperatura específica para ser eficiente, un tiempo de reacción suficiente en esa ventana de temperatura y necesita estar mezclada altamente para evitar la combinación con amoníaco. Se ha reportado que la inyección de algunos aditivos junto con los agentes reductores en los procesos SNCR pueden disminuir y ensanchar la ventana óptima de temperatura de reacción, pudiendo lograr la misma eficiencia de remoción (aproximadamente 90%) como la SCR sin un catalizador, las restricciones prácticas de temperatura, tiempo y mezcla a menudo llevan a peores resultados en la práctica [26-30].

1.2.1.4 Inyección de ozono

La inyección de ozono es una tecnología atractiva con mayor eficiencia energética en comparación con los procesos de plasma y el de haz de electrones directamente aplicados al gas de escape para la oxidación de NO. En esta técnica, se pueden descargar pequeñas cantidades de oxígeno o aire para producir ozono, que luego inyectan en el gas de combustión; siendo el paso clave en este método la oxidación de NO en el gas de combustión. Para dicho fin, el gas se oxida inicialmente a dióxido de nitrógeno por ozono, y luego el gas de escape que contiene la mezcla de NO y NO₂ se reduce a nitrógeno en un reactor catalítico. Diversas investigaciones han determinado que el método de inyección de ozono es muy eficiente para la oxidación de NO a NO₂ en una amplia gama de temperaturas y, el aumento en el contenido de NO₂ por la inyección de ozono mejora notablemente el rendimiento del reactor catalítico para la reducción a nitrógeno [31-33].

1.2.1.5 Eliminación de NO_x vía electroquímica.

La eliminación de NO_x por medios electroquímicos ha sido estudiada extensamente como una tecnología alterna para la purificación de gases de escape de automóviles, así como des-nitrificación de agua. Los procesos redox son bastante complejos debido al hecho de que estas reacciones son procesos de transferencia multi-electrónica que muestran diferentes mecanismos en función del pH. Los productos de la electrólisis dependen de los electro-catalizadores usados como electrodo, se han empleado diferentes materiales para dicho fin como metales, aleaciones, diamantes sintéticos, etc. Por otra parte, productos no contaminantes, tales como el nitrógeno (N₂), están altamente controlados por el área electroquímicamente activa, la selectividad del catalizador y las propiedades morfológicas y estructurales generadas en los materiales en función de la ruta de síntesis empleada para su fabricación. Finalmente, los procesos electro-químicos pueden ser operados a bajas temperaturas de operación, una configuración simple del reactor y son compatibles con la modificación y la automatización de los sistemas de reacción [34-37].

1.2.2 Métodos de eliminación de CO_x

1.2.2.1 Procesos Bioquímicos

En contraste con los procesos químicos, los procesos basados en el bio-catalizadores de baja temperatura, producen menos emisiones y subproductos y, en general, menos residuos tóxicos (si la biomasa microbiana es manejada correctamente). Las vías biotecnológicas para mejorar la conversión biológica de CO₂ implican el uso de enzimas u organismos (modificados) para convertir CO₂ en productos útiles en condiciones óptimas, dichos procesos pueden clasificarse de la siguiente manera:

- 1) Biomasa acuática. Dónde bajo condiciones "no naturales" o "mejoradas" de CO₂, la luz solar se utiliza como fuente para la generación de productos químicos o de materias primas.
- 2) Procesos biotecnológicos avanzados. En la cual, la capacidad de la Cyanobacteria (un tipo de microalga) emplea CO₂ como fuente de carbono y la luz solar como vía metabólica para producir combustibles o productos químicos.
- 3) Sistemas bio-electroquímicos. En estos sistemas, las enzimas o microorganismos toman el CO₂ como fuente de carbono y electricidad como una fuente de energía para la síntesis de productos químicos.
- 4) Fotosíntesis artificial. El CO₂ y el agua se convierten en los productos químicos o combustibles deseados mediante un bio-catalizador través de procesos bio-químicos [38].

1.2.2.2 Reducción fotoquímica y foto electroquímica de CO₂

Los procesos foto-químicos pueden utilizarse para la reducción de CO₂ en el que los semi-conductores producen excitones tras la irradiación generando pares electrón-hueco utilizados en la reducción de CO₂, los cuales usan agua como donador de electrones. Esta es una tecnología atractiva, aunque el costo de reducción de CO₂ aún es alto[39,40].

1.2.2.3 Reducción electroquímica de CO₂

La reducción de CO₂ vía electroquímica brinda múltiples ventajas como:

-
1. El costo de generación de corriente eléctrica es relativamente barata y por lo tanto, los electrones (que son reactivos en la reacción de reducción de CO_2) podrían ser poco costosos de generar, así como uso de bajos potenciales de operación ($<9\text{V}$)
 2. La reducción de CO_2 (su mecanismo y cinética) podría controlarse simplemente por el funcionamiento de una fuente de energía. Sin embargo, actualmente no existe ningún proceso comercial sobre la electro-reducción de CO_2 .
 3. Bajas temperaturas de operación ($<60^\circ\text{C}$).

Con el fin de comercializar la tecnología, es necesario desarrollar electro-catalizadores más eficientes que ofrezcan una mejor selectividad en términos de formación del producto deseado, con una mayor eficiencia Faradaica. El principal problema relacionado con la reducción de CO_2 es su alta estabilidad (electro) química. Por lo tanto, la reducción electroquímica de CO_2 sólo se lleva a cabo a altos potenciales catódicos, es decir, a potenciales significativamente más negativos que el potencial de equilibrio. Este sobrepotencial se debe a que la reducción de la molécula adsorbida de CO_2 en la superficie, es siempre el paso determinante en la reacción de reducción de CO_2 . Además, en soluciones acuosas, la reacción de la evolución de hidrógeno (REH) es una reacción secundaria que siempre ocurre en paralelo con la reducción de CO_2 . El primer paso en la REH es la formación de hidrógeno adsorbido que compite con las moléculas de CO_2 por los sitios activos disponibles en la superficie del electro-catalizador [41].

1.3 Catalizadores usados para la reducción de NO_x - CO_2

Se han estudiado varios electrodos metálicos para la reducción electroquímica tanto de CO_2 como de NO_x en soluciones acuosas, ya que la actividad catalítica y la conversión dependen fuertemente del material utilizado y de la disposición metálica sobre la superficie del catalizador. Para solventar este problema, se han empleado electrodos basados en la modificación de su superficie mediante la deposición de nanopartículas, dopaje y aleación mediante rutas químicas, así como mediante electrodeposición [42]. Sin embargo, se asocian ciertos problemas con estos sistemas, como la estabilidad del electrodo, envenenamiento de la superficie, baja selectividad y eficiencia faradaica [43]. Por lo que, múltiples investigaciones se han centrado en el estudio de los elementos del grupo VIII, en particular como Pt y Pd [44], ya que estos elementos presentan bajos sobre potenciales para

la adsorción de hidrógeno y adsorben fácilmente el CO₂. El hidrógeno adsorbido favorece la adsorción de especies parcialmente reducidas, llamadas “adsorbatos” derivados de la reducción electroquímica de CO₂ en la superficie del electrodo [45]. Se espera que estos adsorbatos jueguen un papel importante en el mecanismo de reducción puesto que las especies adsorbidas pueden comportarse como un intermedio para la reacción. Beden y col. demostraron por medio de la espectroscopia infrarroja, que el CO₂ se reduce a CO, y que se adsorbe fuertemente sobre Pt, inhibiendo la reducción de CO₂ obteniendo H₂ (formado por reducción de agua) como principal producto. Mientras que, en el Pd, el CO y ácido fórmico han sido reportados como los principales productos generados, e incluso algunos hidrocarburos se han obtenido, pero con bajas eficiencias de corriente farádica [46]. Por otra parte, se ha estudiado la combinación de estos metales (Pt,Pd) con elementos de transición (Cu, Ni, Sn, In) que han mostrado buena respuesta en la reducción vía electroquímica. Sin embargo, el cobre es el único metal que favorece la formación de hidrocarburos como metano y etileno a partir de la reducción de CO₂ que pueden ser usados como combustibles. Mientras que en el caso de la reducción de NO_x, el cobre muestra el mejor desempeño electro-catalítico para la reducción de nitrato (principal compuesto generado de la adsorción de NO_x en medio alcalino) en comparación con níquel, grafito y platino. Siendo la combinación de paladio y cobre los materiales más atractivos para la síntesis de electro-catalizadores ya que presentan una selectividad hacia nitrógeno entre un 60 y 70% [47].

Por lo tanto, con base en la revisión bibliográfica, en este trabajo se estudió el efecto de los procesos REDOX de las especies CO_y-NO_x utilizando catalizadores bi-metálicos basados en paladio (Pd) y cobre (Cu) soportados en estructuras de base carbón (carbón vulcan y nanotubos de carbono), bajo la hipótesis de mejorar tanto la selectividad hacia nitrógeno así como promover un efecto sinérgico entre el Pd y el Cu. De esta forma, el objetivo de este proyecto fue sintetizar y caracterizar materiales nanoestructurados bi-metálicos (PdCu) soportados en estructuras a base carbón para estudiar la reacción interfacial (electrodo-electrolito) de los procesos REDOX de las especies CO_y-NO_x. Para dicho fin, los catalizadores fueron sintetizados mono y bi-metálicos mediante la ruta de reducción de sales en fase coloidal. Posteriormente, las partículas fueron impregnadas sobre los soportes carbón Vulcan (c) y nanotubos de carbono (NTC) para, finalmente, evaluar su respuesta

electro-catalítica mediante las técnicas electroquímicas voltametría cíclica, CO-stripping, cronoamperometría y espectroscopía diferencial de masas acoplado a celdas electroquímicas (DEMS). Por ende, es necesario que existan mayores investigaciones enfocadas en esta problemática.

Capítulo II. Parte experimental

En este capítulo se detalla el protocolo experimental realizado para la síntesis y caracterización estructural, elemental y electroquímica de los electrocatalizadores.

2.1. Síntesis de catalizadores bimetalicos (Pd-Cu) soportados en carbón vulcan XC-72R y nanotubos de carbono.

Se sintetizaron catalizadores mono y bi-metálicos de paladio (Pd) y cobre (Cu) con una carga nominal de 10% para los catalizadores mono-metálicos y de 5% nominal para los materiales bi-metálicos (5% cada para cada metal). Para dicho fin, se empleó la ruta de síntesis de reducción de sales vía coloidal, para obtener las partículas en forma metálica. Mientras que, para depositar las partículas metálicas en los diferentes soportes, se empleó el método de impregnación convencional, por ser un método de bajo costo que permite buena reproducibilidad.

Como sistema de reacción se empleó un matraz de 3 bocas manteniéndose una atmosfera inerte de Ar a una temperatura de 70°C, durante tres horas. Los catalizadores se obtuvieron a partir de la disolución de las sales precursoras acetilacetato de paladio ($\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) y acetilacetato de cobre ($\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$), las cuales se disolvieron en 50 mL de etanol y 50 mL de agua, adicionando polivinilpirrolidona (PVP-40,000 unidades) como agente estabilizante. Para mantener homogénea la temperatura del reactor, durante la síntesis de los catalizadores se empleó un baño de aceite. Se observó un cambio de coloración durante a síntesis de color café claro a marrón, lo cual, de acuerdo con literatura, indica la reducción de las especies de paladio de Pd^{+2} a Pd^0 y cobre de Cu^{+2} a Cu^0 . De acuerdo con la figura 2.

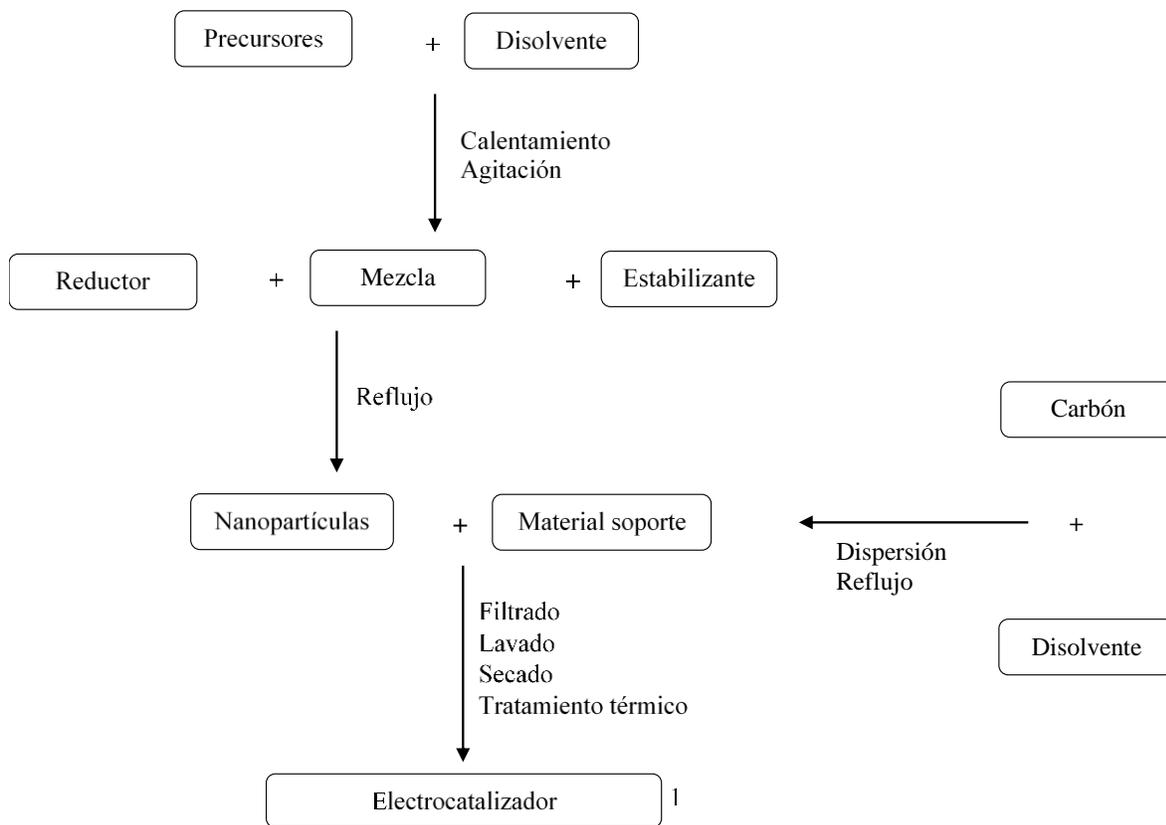


Figura 2. Incremento en la concentración promedio global de CO₂ de 1979 a 2015 y perspectiva de las emisiones para 2040.

En la figura 3, se muestra un diagrama de la secuencia de síntesis, así como una fotografía del sistema de síntesis. Como primera etapa se realizó la reducción de las partículas metálicas seguida de su impregnación sobre los soportes de carbón. Una vez concluida la etapa de impregnación, se procedió a filtrar los materiales usando papel filtro

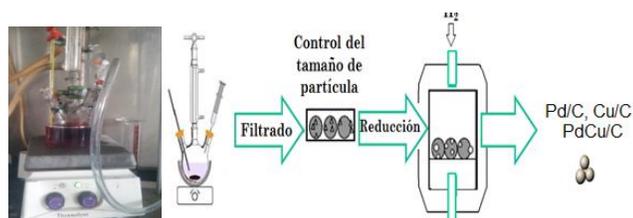


Figura 3. Sistema de síntesis

Una vez transcurrido el tiempo de reducción, se esperó a que la temperatura descendiera a 40°C y se adicionó a la solución el soporte, ya sea carbón vulcan (C) o nanotubos de carbono (NTC). Para todos los casos se empleó 450 mg del soporte para tener 90% en peso del catalizador. Posteriormente, el sistema de reacción fue sellado en vacío y se mantuvo en atmósfera de Ar durante tres horas a 70°C con agitación vigorosa. Una vez que las partículas han sido soportadas, la solución se filtró y lavó con agua empleando una bomba de vacío GAST (DOA PT 704- con una presión de 4.08 bar). Una vez obtenidos los polvos, éstos se secaron en una estufa a 100°C durante 1 hora. Posteriormente, los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno a 300°C durante 2 horas. Dicho procedimiento fue el mismo para todos los catalizadores sintetizados.

2.2. Caracterización estructural, morfológica y estado químico de los catalizadores

2.2.1 Difracción de rayos X

Con el fin de analizar y obtener la estructura cristalina de los catalizadores sintetizados, se utilizó la técnica difracción de rayos X (DRX), empleando un difractómetro D8 Focus Bruker AXS diffractometer (radiación de Cu K α) en un intervalo de 20 a 100° con un paso de 2° y a una velocidad de 3 °/min. Los patrones de difracción se analizaron utilizando el software EVA y match para la determinación de propiedades estructurales como tamaño de cristalita, parámetros de red y estructura cristalina.

2.2.2 Microscopía de Transmisión Electrónica (MET)

Esta técnica permite determinar el tamaño y la distribución de nanopartículas. Adicionalmente, en el modo de alta resolución se obtienen imágenes con información de distancia inter-planar y de fases cristalinas presentes en el material. Se utilizó un microscopio JEM-ARM 200CF con un voltaje de aceleración de 200 kV.

2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El estudio de la morfología superficial se realizó mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con esta técnica es posible analizar la morfología obtenida (esferas, alambres, nanotubos entre otros) y la formación de aglomerados en relación con el contenido de la muestra. El tamaño de dichos aglomerados está en función del tamaño de cristal y la naturaleza del material. Se

utilizó un Microscopio JEOL Modelo JSM 6300 con filamento de tungsteno. Se aplicó un voltaje de aceleración de 15 kV y una distancia de trabajo de 15 mm.

2.2.4 Espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS)

La Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X fue utilizada para obtener información sobre el estado químico de la muestra. La caracterización de las estructuras presentes en la superficie de los materiales se realizó en un equipo Thermo Scientific K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer con un monocromador con radiación proveniente de un ánodo de Al k ($h\nu = 1487$ eV). El análisis de los gráficos se llevó a cabo utilizando el programa XPS Peak Fit. Los espectros generales se obtuvieron empleando 60 eV de energía de paso.

2.3. Evaluación electroquímica de los catalizadores

2.3.1 Preparación del electrodo de trabajo

El primer paso fue preparar el electrodo de trabajo. Para ello, se utilizaron 5 mg de catalizador y 70 μ L de Nafión mezclados en una solución acuosa de alcohol isopropílico-agua en una relación 3:1, para preparar una suspensión de catalizador, y puesta en un baño ultrasónico durante 60 minutos. Una vez que la emulsión fue puesta en ultrasonido, se tomó un alícuota 5 μ L, la cual fue depositada sobre un electrodo de carbón vítreo de 5 mm de diámetro, previamente pulido con alúmina micro polish (Buehler-0.05 μ m). El depósito se secó en una lámpara de 60W durante 15 min. Para las mediciones electroquímicas, se empleó una celda convencional de tres electrodos, utilizando un electrodo de hidrógeno (HRE) como referencia, una barra de grafito como contra electrodo y un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo. El potencial fue controlado mediante un Potenciostato/Galvanostato (VersaSTAT3-Princeton Applied Research). Se emplearon diferentes velocidades de barrido (v), para la activación se utilizó una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} hasta que la característica (i -E) de Pd, Cu o Pd-Cu permaneció estable (alrededor de 35 ciclos). En el caso de las reacciones, se varió la velocidad de barrido en un intervalo de 5 a 100 mVs^{-1} para analizar los procesos tanto difusivos como de transferencia de carga en la interfaz del electrodo.

2.3.1 Voltametría Cíclica (VC)

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica que permite obtener información sobre la estabilidad del catalizador y las reacciones químicas óxido-reducción. Para evaluar los electrocatalizadores se realizó una suspensión que consta del catalizador/Nafión/Agua desionizada, ésta se preparó con 5 mg de cada material, 750 μl de etanol, 250 μl agua desionizada y 70 μl de Nafión en un vial de borosilicato. La suspensión se homogenizó por 30 minutos en baño ultrasónico. Por último, se depositó 8 μl de la suspensión sobre la superficie de la sección transversal del electrodo de trabajo y se secó rotándolo en atmósfera de argón. Las soluciones electrolíticas para el estudio de los materiales fueron NaOH 0.5 M, se realizaron 35 ciclos para pruebas de estabilidad.

Para el estudio de la reacción de NO_x se inició con la reducción de nitratos y nitritos, los electrocatalizadores se estabilizaron con las condiciones antes mencionadas, posteriormente se estudió la reacción en la solución 0.5 M NaOH + 1 M NaNO_3 para el ion NO_3^- . Para el estudio de la reacción de reducción de nitritos se evaluó cada electrocatalizador en la solución 0.5 M NaOH + 1 M NaNO_2 .

2.3.2 Cronoamperometría (CA)

La técnica cronoamperometría consiste en aplicar un pulso de potencial al sistema (suficiente como para causar la reacción electroquímica) y se estudia la variación de la corriente contra el tiempo. Esta técnica es comúnmente utilizada para obtener coeficientes de difusión, parámetros cinéticos y mecanismos de reacción (Figura 4).

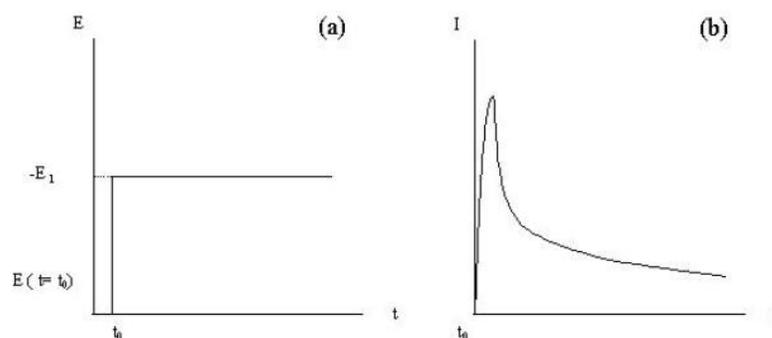


Figura 4. Esquema del potencial aplicado a la interfaz del electrodo durante un tiempo t (a); perfil de respuesta obtenida en el cambio de corriente respecto al tiempo (b).

2.3.3 CO Stripping

Para el análisis del área electroquímicamente activa (ECSA), se saturó con gas CO (INFRA 99.9%) en el electrolito soporte, con la finalidad de absorberse en la interfaz del catalizador. Para tal efecto, en una solución de HClO₄ 0.1 M es saturada con CO manteniendo fijo el potencial a 0.1 V/RHE durante 3 minutos, posteriormente el exceso de CO de la solución es eliminado con Ar durante 15 min. Posteriormente, se realiza una voltametría cíclica a una velocidad de 5 mVs⁻¹, en dirección anódica observándose la desorción de la mono capa adsorbida de CO. Así mismo, en electrocatalizadores base paladio, el ECSA se obtiene a partir de la reducción del PdO (PdO_{red}). El potencial anódico límite se fija de 1.2 a 1.6 V/RHE bajo las mismas condiciones experimentales del CO-stripping.

2.3.4 Differential electrochemical mass spectrometry (DEMS)

Para el análisis de DEMS se empleó un sistema de tres electrodos para la obtención de los perfiles corriente potencial (i-E) durante el proceso farádico. La entrada del sistema entre la celda electroquímica y el sistema de ultra alto vacío consiste en una membrana polimérica (espesor 60 μm, 0.1 μm tamaño de poro, y una porosidad del 50%). Se empleó un electro reversible de hidrógeno (RHE) como electrodo de referencia, un alambre de platino como contra electrodo y una barra de carbón vítreo como electrodo de trabajo (3 mm de diámetro). Las señales iónicas de masa (m/z) para los compuestos gaseosos N₂, N⁺, NH₃⁻ y N₂H₄, fueron obtenidos simultáneamente mediante voltametría cíclica. Se utilizó una velocidad de barrido de 2 mVs⁻¹ en una solución del electrolito soporte (NaOH) saturada durante 15 minutos con NO, e un potencial de 0.7 a -0.9 V/RHE. Para tal fin, la celda electroquímica fue conectada a una cámara que contiene un espectrómetro de masas cudrupolar (MS) Prisma Plus™ QMG220, el cual permite el aislamiento entre la fuente de iones y el reactor mediante una pre-cámara de vacío tipo turbo molecular. La presión durante el experimento se mantuvo a 4x10⁻⁵ mbar.



Capítulo III. Resultados y discusión

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización química, del estado químico, morfológica y estructural de los electrocatalizadores sintetizados, así como los resultados obtenidos mediante la evaluación electrocatalítica. La composición química de los materiales se determinó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía fotónica de rayos X (XPS), mientras que las propiedades estructurales se analizaron por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Por otra parte, los catalizadores se evaluaron electroquímicamente mediante las técnicas voltametría cíclica (VC), cronoamperometría (CA) y espectroscopía diferencial de masas acopladas a electroquímica (DEMS) para analizar la correlación que existe entre las propiedades intrínsecas de los materiales sintetizados y su actividad electrocatalítica. Para fines prácticos, a partir de este momento usaremos la nomenclatura Pd/C o Pd/NTC (dependiendo del catalizador y soporte empelado) para referirnos a los catalizadores sintetizados. Estimado lector, es importante mencionar que en la sección de análisis voltamperométricos encontrará heterogeneidad en cuanto a la representación de unidades de corriente, esto debido a fines comparativos de los diferentes análisis (velocidad de barrido, mezcla de analitos, etc.).

3.1 Caracterización morfológica de los catalizadores

3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Con la finalidad de analizar la composición química y la morfología de los catalizadores, se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) mediante un detector de energía dispersiva (EDS) para los catalizadores Pd/C, PdCu/C, Pd/NTC y PdCu/NTC. Los catalizadores mono-metálicos se sintetizaron bajo una composición nominal de 10.0 %p, mientras que en el caso de los bi-metálicos fue de 5.0 %p para cada metal. Las diferencias en composición obtenida por el análisis semi-cuantitativo de EDS, respecto a la nominal, están asociadas a la eficiencia de síntesis de la ruta empelada, y, en el caso particular, de los

nanotubos de carbono que su superficie no ha sido modificada mediante ataques químicos. Los valores obtenidos se condensan en la tabla 2.

Tabla 2. Composición de los catalizadores sintetizados

<i>Catalizador</i>	<i>Pd/C</i>	<i>PdCu/C</i>	<i>Pd/NTC</i>	<i>PdCu/NTC</i>
Composición	8.68	Pd 3.73	Pd 3.4	Pd 2.73
%p		Cu 2.34		Cu 1.94

En la figura 5, se muestran las micrografías de los catalizadores sintetizados (Pd y PdCu), así como de los soportes de base carbón (carbón vulcan y nanotubos de carbono). Se puede observar la morfología semi- esférica característica del carbón vulcan y la forma tubular de los nanotubos de carbono. Sin embargo, en la escala a la cual fueron obtenidas las micrografías se dificulta observar a detalle la morfología de las partículas de Pd y Cu sobre el soporte, no obstante, es posible vincular la información de composición con su actividad electrocatalítica como se discutirá en apartados posteriores.

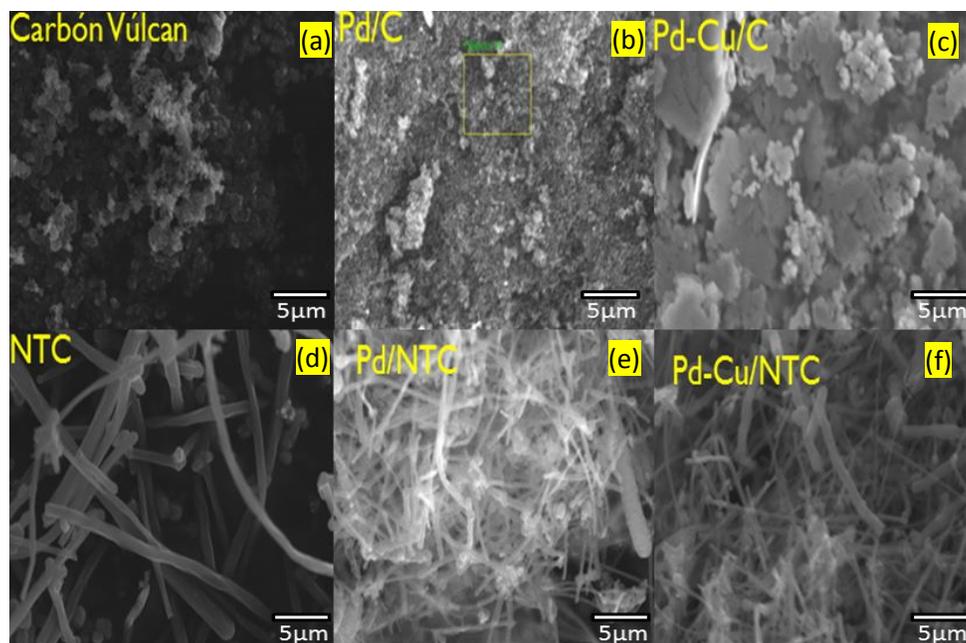
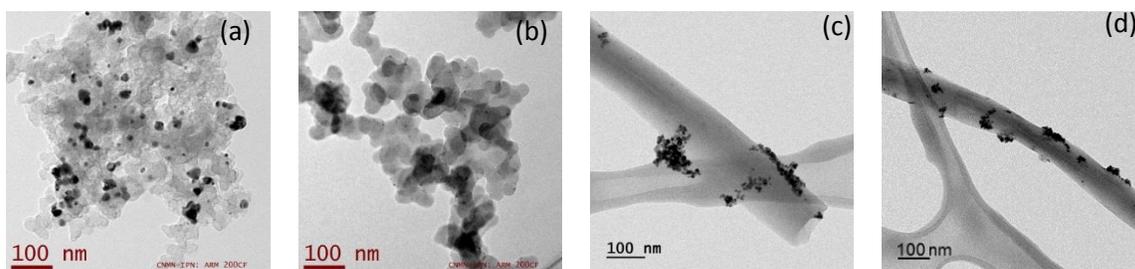


Figura 5. Micrografías de los soportes a) carbón vulcan, d) NTC, y de los catalizadores sintetizados b) Pd/C, c) PdCu/C, e) Pd/NTC y f) PdCu/NTC.

3.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Con el objetivo de estudiar la distribución de las partículas mono y bimetálicas en la superficie de los diferentes soportes y analizar de forma más precisa el tamaño promedio de las partículas sintetizadas, se realizaron análisis de microscopía electrónica de transmisión (MET). En la figura 6, se muestran las micrografías obtenidas a diferentes magnificaciones y se reportan de manera comparativa las obtenidas a una escala de 100 y 5 nm.



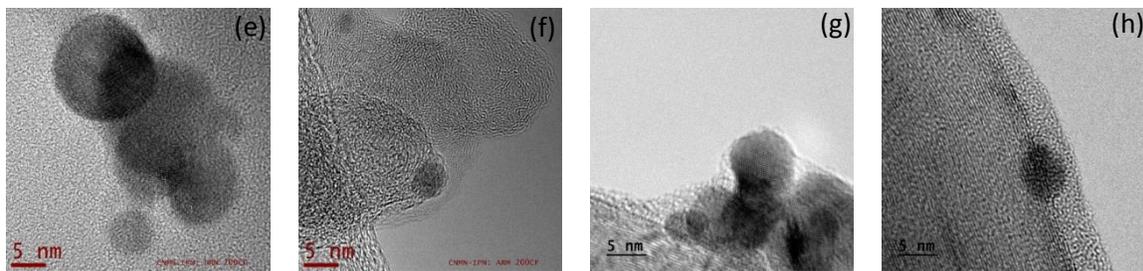


Figura 6. Micrografías de los catalizadores sintetizados a- e) Pd/C, b, f) PdCu/C, c, g) Pd/NTC y d, h) PdCu/NTC.

En las micrografías de la figura 6 se observa una mejor dispersión de las partículas en los soportes de carbón vulcan en comparación a los soportados en nanotubos de carbono, observándose, además, la formación de aglomerados de partículas. Esto puede estar asociado a que la superficie de los nanotubos de carbono es más homogénea en comparación a la superficie amorfa del carbón vulcan, lo que conlleva a una menor cantidad de sitios activos para el anclaje de las partículas metálicas, lo que es congruente a la información de composición obtenida mediante EDS. En ambos casos el tamaño de las partículas oscila en un intervalo de 3 a 12 nm de diámetro.

3.1.3 Difracción de rayos X

Se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X para las muestras seleccionadas Pd/C y PdCu/C ya que presentan la mayor actividad catalítica. En la figura 7a, se muestra el patrón de difracción para el paladio mono metálico, observándose cinco picos de difracción característicos en los ángulos 40.1, 46.6, 68.09, 82.1 y 86.5° (2θ) que corresponden a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente, con una estructura de tipo cúbica centrada en las caras (FCC - por sus siglas en inglés), de acuerdo a la carta de referencia de difracción para paladio ICDD No. 00-005-0681. Además, se observa un pico ancho de baja intensidad entre 41.6 y 45.2° que está asociado al carbón vulcan (figura 7c) y corresponde a las posiciones reportadas en la carta ICDD No. 00-026-1077 para carbón. Asimismo, en la figura 7b, se muestra el patrón de difracción para el catalizador PdCu/C, observándose los mismos planos de difracción obtenidos para el catalizador Pd/C, pero con la diferencia de

que se observan diferentes desplazamientos de los picos de difracción hacia ángulos mayores: 0.47° (111), 1.83° (200) y 0.99° (220). Además, se observa un pico de difracción en la posición 43.2° , que corresponde al plano (111) del cobre (carta ICDD No. 00-004-0836). Estos desplazamientos hacia ángulos mayores indican que el paladio y el cobre están formando una aleación, con la aparición de segregados de cobre por efecto del tratamiento térmico dado a los catalizadores. Este efecto ha sido observado también en otros trabajos [23,47], mostrando en ambos patrones la señal experimental obtenida, así como la simulación realizada mediante el refinamiento Rietveld.

Por otra parte, el tamaño de cristalita, tamaño de poro y parámetro de red fueron determinados mediante la técnica de refinamiento Rietveld, cuyos datos son presentados en la tabla 3.

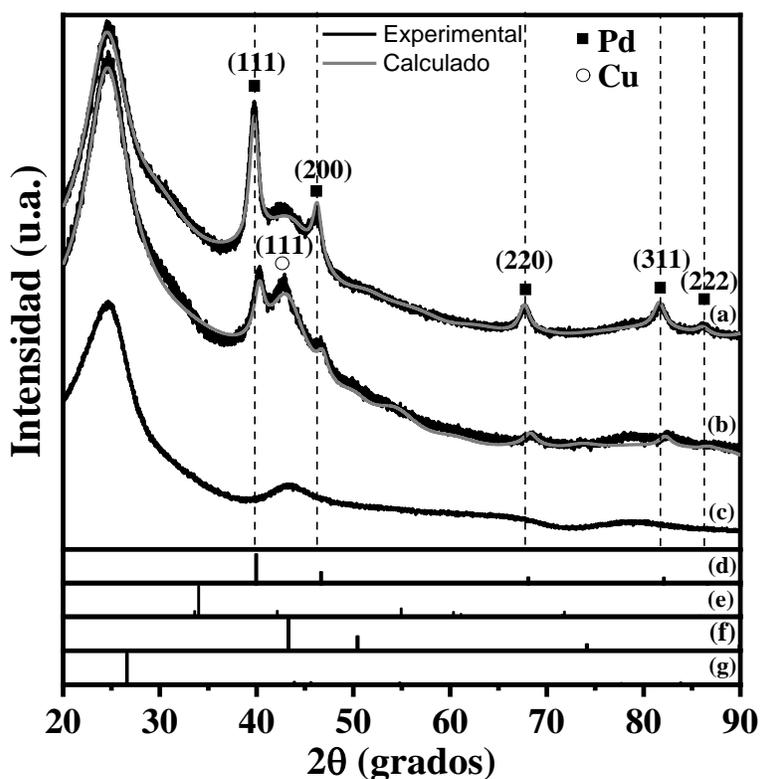


Figura 7. Patrones de difracción de los catalizadores a) PdCu/C, b) Pd/C c) carbón vulcan XC-72R y patrón de difracción de polvos (ICDD) de d) Pd, e) PdO, f) Cu y g) carbón.

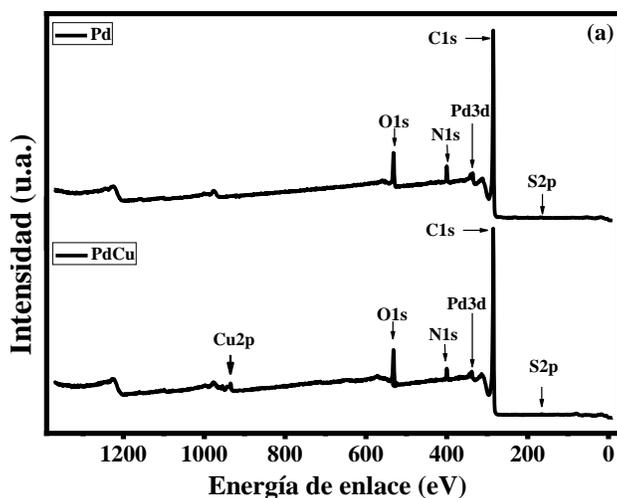
Cabe mencionar que el tamaño de cristal y el parámetro de red para Pd el catalizador PdCu disminuyen en comparación con catalizador mono metálico, como se observó también por MET. Esta disminución puede ser atribuida a la interacción del cobre con la red del paladio, generando esfuerzos en su estructura. Un dato importante a resaltar es el menor tamaño de cristalita obtenido para el catalizador bimetálico, lo cual tiene repercusión en el número de sitios activos disponibles para las reacciones electrocatalíticas con los analitos (CO-NO_x), como se observó por la técnica CO stripping.

Tabla 3. Propiedades estructurales determinadas mediante refinamiento Rietveld para los catalizadores Pd/C y PdCu/C.

Catalizador	Pd/C	PdCu/C
Rwp	2.83	3.23
Rexp	1.83	1.66
Rp	2.25	2.43
GOF	1.55	1.95
Pd (%p)	22	4.1
C (%p)	65	78.3
PdO (%p)	13	---
Cu (%p)	---	19.6
Volumen de celda de Pd (Å ³)	59.49	59.00
Tamaño de cristalita de PdO (nm)	5.64	4.81
Parámetro de red "a" (Å) de Pd	3.9038	3.8809
Volumen de celda de PdO (Å ³)	68.9	---
Tamaño de cristalita de PdO (nm)	0.703	---
Parámetro de red de PdO "a" (Å)	3.421	---
Parámetro de red PdO "c" (Å)	5.88	---
Volumen de celda de Cu (Å ³)	---	48.37
Tamaño de cristalita de Cu (nm)	---	1.52
Parámetro de red de Cu "a" (Å)	---	3.643

3.1.4 Espectroscopía fotónica de Rayos X (XPS)

Como complemento a la información obtenida mediante MEB, se realizaron análisis de espectroscopía fotónica de rayos X (XPS) con la finalidad de obtener información sobre la composición química y estados de oxidación de los catalizadores seleccionados Pd/C y PdCu/C (que exhiben la mejor actividad catalítica). De estos análisis se obtuvieron los espectros generales y de alta resolución para ambos catalizadores (Figura 8a). A partir de estos espectros, se obtuvo la composición general de los catalizadores mostrando una composición global de 3.7 % peso y 1.8% peso de paladio en los catalizadores Pd/C y PdCu/C, respectivamente. En la tabla 4 presenta la cuantificación elemental del contenido carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre en la superficie de los catalizadores.



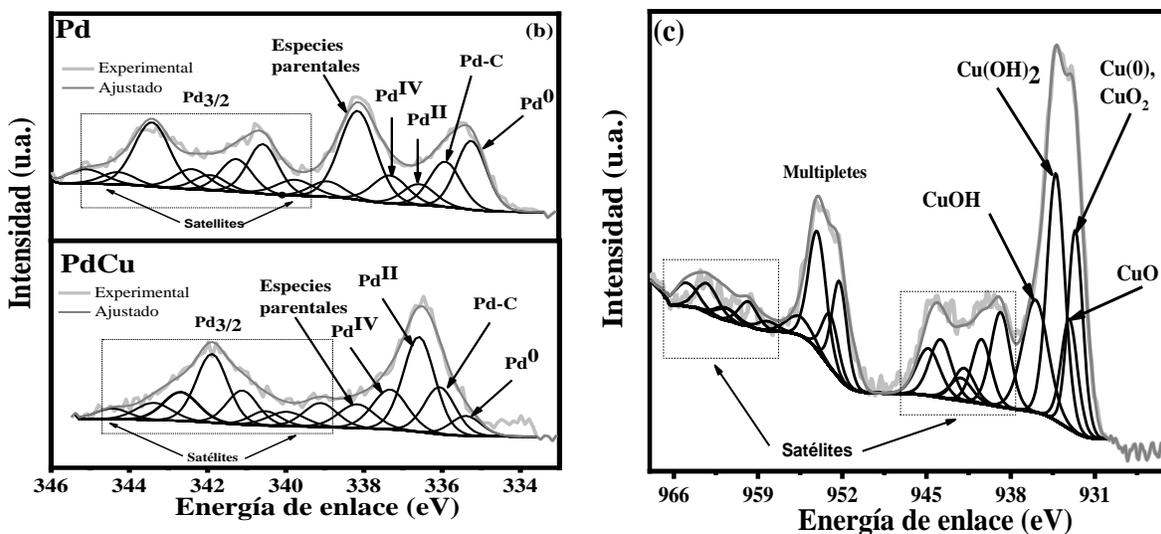


Figura 8. Espectro general de XPS de los catalizadores Pd/C y PdCu/C (a), espectro de alta resolución y señales modeladas para el paladio correspondientes al orbital 3d ($3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$) (b) y espectro de alta resolución de y modelado para el cobre en la región Cu2p ($2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$) (c).

Adicionalmente, los espectros de alta resolución de XPS correspondiente a las señales de los orbitales principales Pd3d ($Pd3d_{5/2}$ y $Pd3d_{3/2}$) son obtenidos en un intervalo de energía (eV) de 333.1 a 345.9 eV y analizados mediante un modelo matemático de convolución (Figura 8 b). El modelo matemático se ajustó con cinco componentes dobles correspondientes a las señales spin-orbital asociadas al paladio en tres diferentes estados de oxidación: Pd (0), Pd (II) y Pd (IV). La primera contribución obtenida corresponde a la región Pd3d en el catalizador Pd/C a una energía de enlace de 335.24 y 340.58 ± 0.15 eV para los orbitales moleculares $Pd3d_{5/2}$ y $Pd3d_{3/2}$, respectivamente. El ajuste matemático del espectro muestra un contenido total de 24.8% para Pd(0), 8.11% para Pd(II) en forma de PdO, y 11.6% de Pd(IV) como PdO₂, así como un 38.4% de Pd(II) como especies

parentales asociadas a trazas del precursor $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ y un 17.1% para Pd-C que está vinculado a la interacción del paladio con el soporte [48,49].

Respecto a la energía de enlace del núcleo atómico entre las especies Pd (0) y Pd (II), la diferencia en el componente spin-orbital es 1.34 que está en concordancia con lo reportado en la literatura [50]. Por otra parte, la formación de las especies PdO_2 en la superficie del catalizador está asociada a la oxidación de las especies de paladio, cuando las muestras son puestas en contacto con el oxígeno atmosférico, dicha oxidación ocurre aún a baja temperatura y presión [51]. En contraste, el ajuste de espectro obtenido para el catalizador bimetalico (PdCu/C) revela que la principal especie presente en el catalizador es el PdO (41.09%), así como una reducción en el contenido de paladio metálico a un 8.2% y un 18.98% de especies PdO_2 , mientras que las especies Pd-C (19.97%) permanecen en una composición general.

En el caso del cobre, a pesar de que no se observaron picos difracción asociados a óxido de cobre en los patrones de difracción de rayos X, el espectro de alta resolución de XPS revela la presencia de estas especies, lo que es atribuido, probablemente, a una oxidación parcial de la superficie del catalizador PdCu, derivado de la alta reactividad del cobre con la humedad del ambiente. Esto es congruente con una mayor cantidad de oxígeno presente en el catalizador, como fue observado en el análisis composicional del espectro general.

Sin embargo, el análisis de la deconvolución del espectro de alta resolución del cobre es complicado ya que las energías de enlace de las especies Cu (0), Cu(OH), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y Cu_2O son muy cercanas entre sí. El espectro de alta resolución, así como el espectro modelado para el cobre en el nivel energético 2p correspondiente a los orbitales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, es mostrado en la figura 8(c), observándose la presencia de las especies Cu(0), Cu(I), Cu(II), así como sus satélites [52]. En este caso, el pico ajustado a una energía de enlace a 932.5 eV es asignado a la especie Cu_2O , mientras que el pico a 934.5 eV está asociada a la especie CuO, la cual es confirmada por el satélite observado a una energía de 942.5 eV [53]. De esta forma, los análisis de XPS y DRX confirman la presencia de nanopartículas de Pd y Cu en la superficie del soporte.

3.2 Caracterización electroquímica

Las evaluaciones electroquímicas se realizaron en medio alcalino empleando hidróxido de sodio (0.5M) como electrolito soporte, con un pH de 13. Se emplearon como analitos los iones nitrito (NO_2^-) y nitrato (NO_3^-), los gases NO, NO_2 , CO y CO_2 (durante diferentes tiempos de saturación), así como combinaciones entre ellos. Como primer etapa del análisis, se realizó la caracterización de los catalizadores en el electrolito soporte descrito anteriormente.

Nota aclaratoria: Estimado lector, es importante mencionar que encontrará heterogeneidad en cuanto a la representación de unidades de corriente, esto debido a fines comparativos de los diferentes análisis.

En la figura 9 se muestra el voltamograma o perfil corriente -potencial (i-E) de los electrocatalizadores sintetizados Pd/C y Pd-Cu/C, evaluados electroquímicamente mediante la técnica voltametría cíclica con la finalidad de estudiar los procesos óxido-reducción de las especies metálicas, y tener así un punto de referencia antes de la reacción. Cabe mencionar que las unidades de corriente son normalizadas con respecto al área geométrica del electrodo (0.196 cm^2). Las evaluaciones fueron realizadas en hidróxido de sodio (0.5M) en una ventana de potencial de -0.9 a 0.7 V, a una velocidad de barrido constante de 20 mV/s y una temperatura de 25°C.

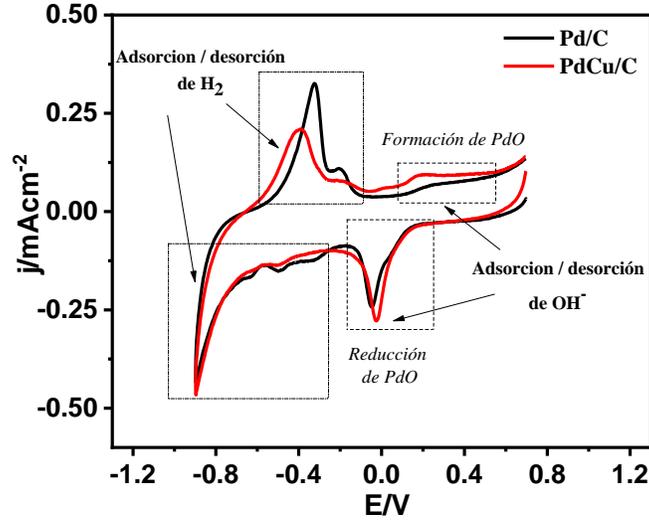
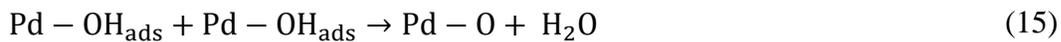
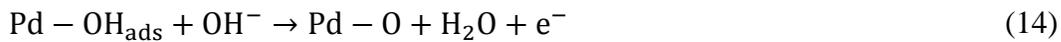


Figura 9. Perfiles i-E de Pd/C y PdCu/C en NaOH a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

En el gráfico se observan los procesos típicos de adsorción/desorción de grupos hidroxilo (OH^-) a valores cercanos a +0.12 y -0.1 V en dirección anódica y catódica, respectivamente, así como los procesos correspondientes a la adsorción/desorción de hidrógeno (H_{ads}) durante la inversión de potencial. Estos procesos en medio alcalino son descritos por las ecuaciones 12-17 [54].

Procesos de adsorción de grupos OH^- durante el barrido anódico:



Procesos de adsorción de H_{ads} en sentido catódico:



Comparando ambos catalizadores se observa una menor adsorción de especies asociadas al hidrógeno en un intervalo de potencial comprendido entre -0.2 y -0.7V, respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE), para el catalizador PdCu/C, lo que podría favorecer una mejor actividad catalítica ya que el catalizador no sufriría de envenenamiento por dicha adsorción. A un potencial cercano a +0.2V se observan los procesos de adsorción de grupos OH^- diferente para ambos catalizadores, esto está asociado a la presencia de cobre en el catalizador estando en concordancia con la información obtenida mediante las técnicas XRD, TEM y XPS.

3.2.1 Determinación del área electroquímicamente activa (ECSA) mediante la técnica “CO stripping”

Para determinar el área electroquímicamente activa (ECSA) de los catalizadores se realizó el análisis conocido como “CO stripping”. Al integrar el área bajo la curva de dicho proceso y establecer el potencial en función del tiempo mediante la velocidad de barrido, se obtiene la carga del electrodo de acuerdo con la ecuación (18), donde Q_{CO} se es la carga de la monocapa adsorbida. De esta forma el valor de ECSA es determinado mediante la ecuación (19).

$$Q_{CO} = \frac{1}{v} \int_{E_i}^{E_f} i(E) dE \quad (18)$$

$$ECSA_{CO} (cm^2 g_{Pd}^{-1}) = \left[\frac{Q_{CO} (\mu C)}{420 \mu C cm_{Pd}^{-2} * L_{Pd} (mg_{Pd} cm^{-2}) * A_g (cm^2)} \right] 10^5 \quad (19)$$

Dónde, Q_{CO} corresponde a la carga específica de desorción-electro oxidación del CO, L_{Pd} es la carga másica de paladio en el electrodo de trabajo, A_g corresponde al área geométrica del electrodo de carbón vítreo y $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ es la carga requerida para oxidar la monocapa de CO en el catalizador de Pd [55]. Obteniéndose el mayor valor de área para el catalizador PdCu/C, debido, probablemente, al menor tamaño de cristalita. Esto es un factor que considerar ya que como se verá más adelante favorece la actividad catalítica.

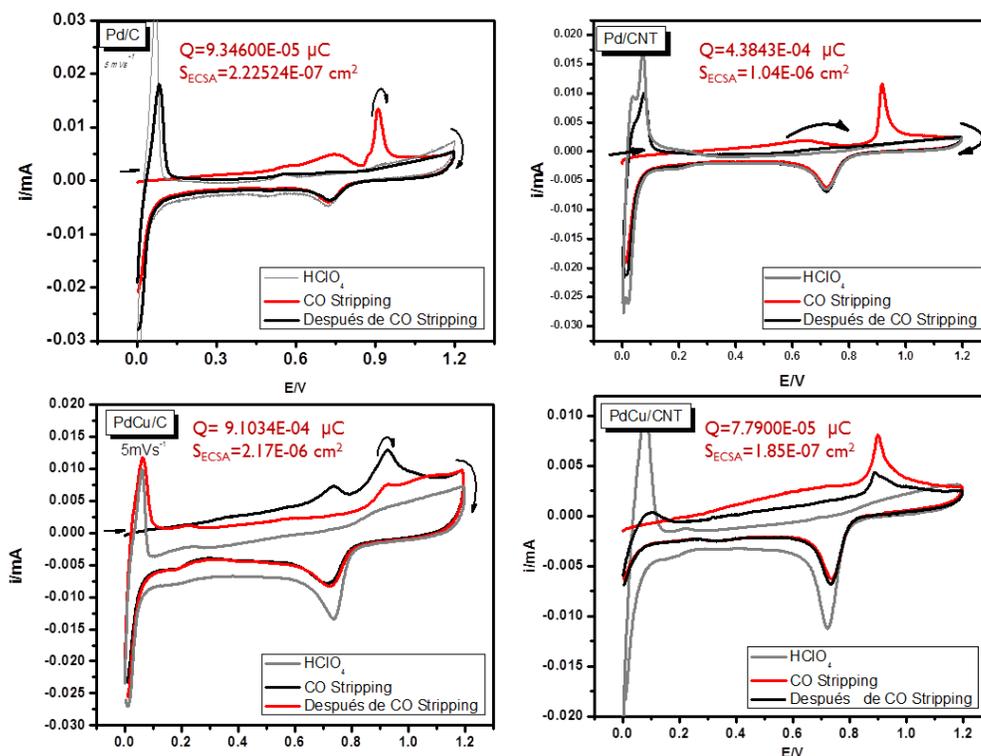


Figura 10. CO-stripping realizado a los catalizadores mono- y bimetálicos sintetizados, evaluados en HClO_4 (0.1 M) a una velocidad de barrido de 5mVs^{-1} .

3.2.2 Reducción vía electroquímica de especies NO_x (NO_3^- , NO_2^- , NO)

Con la finalidad de analizar la actividad electrocatalítica de los materiales sintetizados, se realizaron experimentos variando diferentes parámetros experimentales tales como velocidades de barrido y concentración del analito. Para este fin, durante la reacción de reducción de nitrato (NO_3^-) y nitrito (NO_2^-), se evaluaron velocidades de barrido que comprenden un intervalo de 5 a 100 mV/s, para poder tener un panorama global de los

procesos tanto difusionales como electrónicos. La concentración de los analitos fue variada en un intervalo de 0.001 a 1 M para cada ion, así como tiempos diferentes de saturación de la solución con NO (NO 10% v/v – Ar 90% v/v INFRA).

En la figura 11 se muestra la comparación de diferentes tiempos de burbujeo de NO en el catalizador de paladio soportado en carbón vulcan (Pd/C) y en nanotubos de carbono (Pd/NTC).

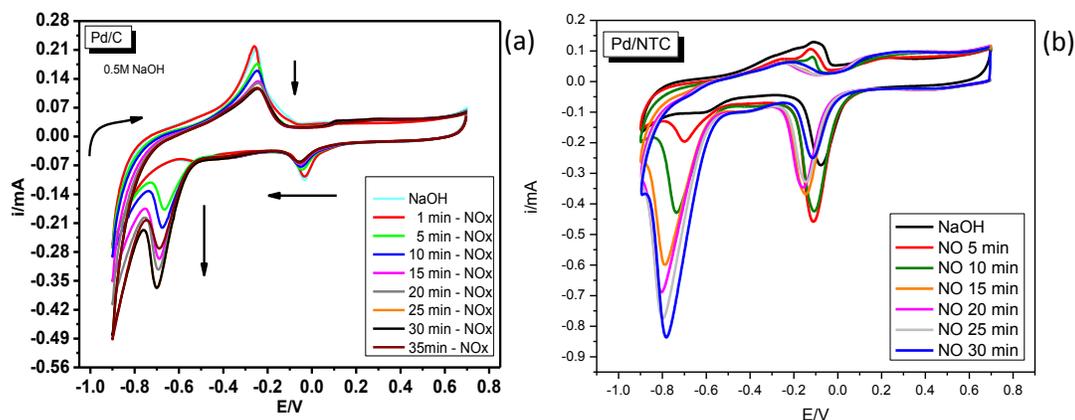


Figura 11. Perfiles i-E de catalizadores Pd/C (a) y Pd/NTC (b) sometido a diferentes tiempos de burbujeo de NO.

Los valores más altos de corriente de pico se obtuvieron a tiempos de burbujeo de 30 minutos (Figura 11 a, b), observándose procesos redox de reducción, los cuales se incrementan con una mayor cantidad de especies disociadas en el electrolito soporte. A mayores tiempos la corriente ya no incrementa y comienza a decaer. Este comportamiento está asociado a una saturación de la superficie del electrodo con moléculas que reaccionaron y quedaron en la periferia del electrodo, evitando que otras moléculas lleguen a la superficie del catalizador.

Una vez establecido el tiempo máximo de saturación de este gas, se realizaron combinaciones de este analito con iones nitrato. En la figura 12 se muestran los perfiles i-E de la reducción de nitratos (NO_3^-) a diferentes concentraciones, así como el perfil obtenido en ausencia de este analito.

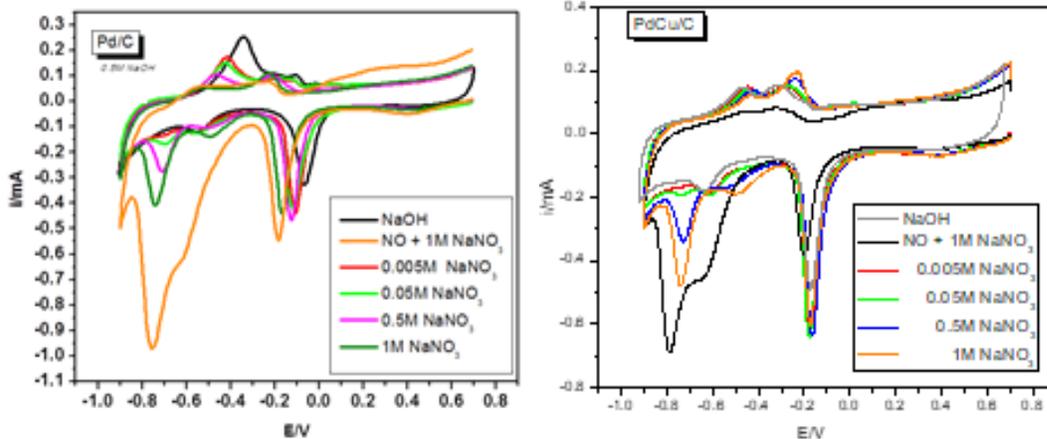


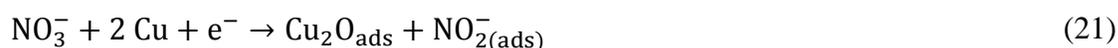
Figura 12. Perfiles i-E de Pd/C a diferentes concentraciones de NaNO_3 a 100 mVs^{-1} .

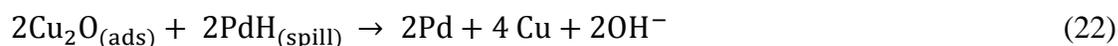
Puede observarse que a bajas concentraciones los procesos redox asociados al Pd siguen siendo evidentes, y los procesos de reducción vinculados a la reducción de NaNO_3 son prácticamente imperceptibles (0.005M). Mientras que, para concentraciones mayores se observa un máximo en el pico de corriente catódica (i_p) a potenciales de pico (E_p) cercanos a -0.7V/RHE a medida que se incrementa la concentración. El número de especies NO_3^- es mayor siendo evidentes señales asociadas a los procesos de reducción en un intervalo de potencial ca. -0.65 a -0.85 , obteniendo una corriente de pico máxima de -0.4mA en una concentración de 1M de NaNO_3 . El decremento en el pico de corriente a valores más negativos ($>0.75\text{V/RHE}$) es consecuencia del agotamiento de las especies en la capa de difusión y a que esos potenciales las especies NO_3^- no son susceptibles de ser reducidas. Por otra parte, a potenciales mayores a -0.9V/RHE se favorece la reacción de evolución de hidrógeno (REH), generando burbujas en la superficie del electrodo imposibilitando el análisis. Un proceso semejante ocurre a valores de potencial superior a 0.7V , en este caso, favoreciendo el proceso de evolución de oxígeno y eventualmente generando la corrosión del soporte.

Cabe mencionar que la adsorción de hidrógeno (H_{ads}) se lleva a cabo a bajos potenciales (cerca de $-0.6V$), los cuales podrían entrar en competencia con las especies NO_3^- por los sitios activos disponibles para la reacción. Esta adsorción de H_{ads} es mucho menor en los catalizadores bimetalicos (Pd-Cu) debido que el cobre no es capaz de adsorber moléculas de hidrógeno, permitiendo que se adsorba sólo en los sitios activos del paladio, mejorando con ello la actividad catalítica para la reducción de nitratos.

Aunado a este análisis, se llevó a cabo la evaluación de la reacción de reducción de NO. Para ello, se tomó como base la solución $1 M NO_3^-$ que presentó la mayor corriente de reducción, y se realizó el burbujeo del gas en la solución durante 30 min, tiempo en el que el potencial a circuito abierto (OCP) y el pH prevalecieron sin cambios, para poder analizar los procesos de reducción de estas especies combinadas, observándose un incremento significativo en la corriente de pico llegando hasta ca. $-0.97mA$. Dicho comportamiento es semejante tanto en los catalizadores mono- como bimetalicos. Cabe mencionar que el incremento de corriente originada, cuando la solución es saturada con NO, es asociado a la hidrólisis del NO en NaOH, dando pie a la formación de especies NO_3^- , NO_2 o N_2O_4 [56].

De acuerdo con la literatura [57,58], el primer producto de la reducción de nitrato en la interfaz de catalizadores a base de paladio y cobre en medio alcalino es el nitrito, lo que está en concordancia con el incremento de la corriente de pico en función de la concentración de NO_3^- debió al incremento en el número de iones en la solución. En este contexto, la formación de iones nitrito es el paso determinante en la reducción de los nitratos. Los pasos iniciales en el mecanismo de reducción de nitratos en medio alcalino están descritas en las ecuaciones 20 - 24, como se observa el proceso de reducción implica la adsorción de estas especies en la interfaz del electrodo para poder llevarse a cabo la reducción.





El desafío en el tipo de estas reacciones es la selectividad ya que son múltiples los productos que pueden ser obtenidos debió al carácter multielectrónico que involucra este tipo de reacciones pudiéndose obtener N_2O , N_2 , NH_2OH , N_2H_4 y/o NH_3 como posibles productos. Aunado a que la reducción de especies NO_3^- es un proceso limitado por la transferencia de masa, lo que genera que la concentración de nitrato tenga un impacto directo en la velocidad de difusión del seno de la solución a la superficie del electrodo (cátodo).

Paralelamente, el pH de la solución fue monitoreado durante todo el tiempo de la reacción, permaneciendo constante en cada reacción a una concentración determinada. En cuanto a las diferentes concentraciones (0.005 a 1M) el pH permaneció casi constante, habiendo un ligero incremento en unidades de pH de 13.14 a 13.3 (Figura 13).

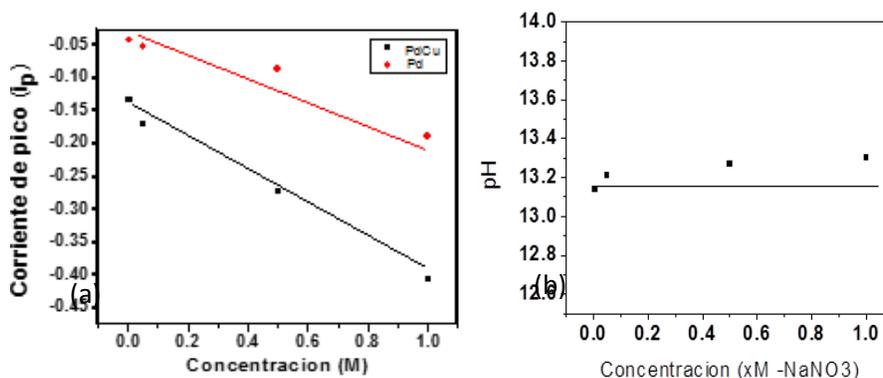


Figura 13. Corriente de pico (i_p) de catalizadores Pd/C y Pd-Cu/C evaluado en diferentes concentraciones de NaNO_3 (a) y perfil de pH (b).

Así mismo, se comparan los picos de corriente máxima ($i_{p\text{max}}$) para los catalizadores mono y bimetalicos en diferentes concentraciones de NaNO_3 , observándose mayores intensidades

de corriente para los materiales que tienen cobre. Dicho incremento es proporcional al incremento en la concentración. En este caso, el catalizador PdCu/C muestra una mayor corriente en todos los casos, lo cual es asociado al efecto sinérgico generado entre el cobre y el paladio, así como una mejor dispersión de estos metales en el soporte. Por su parte, los valores para la reacción de evolución de hidrógeno son similares para ambos catalizadores (ca. 0.3 mA).

Adicionalmente, se realizaron estudios de cronoamperometría para analizar el comportamiento en función del tiempo de la adsorción y posterior reducción de las especies nitradas en la interfaz del catalizador PdCu/C. Se seleccionaron potenciales correspondientes a la zona capacitiva (dónde no existen procesos farádicos asociados a una reacción) y a potenciales previos al inicio y posteriores a la reacción. Todo esto en un intervalo de potencial de -0.2 a -0.9 V en ausencia y en presencia del NO (burbujeado durante 15 minutos), los perfiles obtenidos son mostrados en la figura 14.

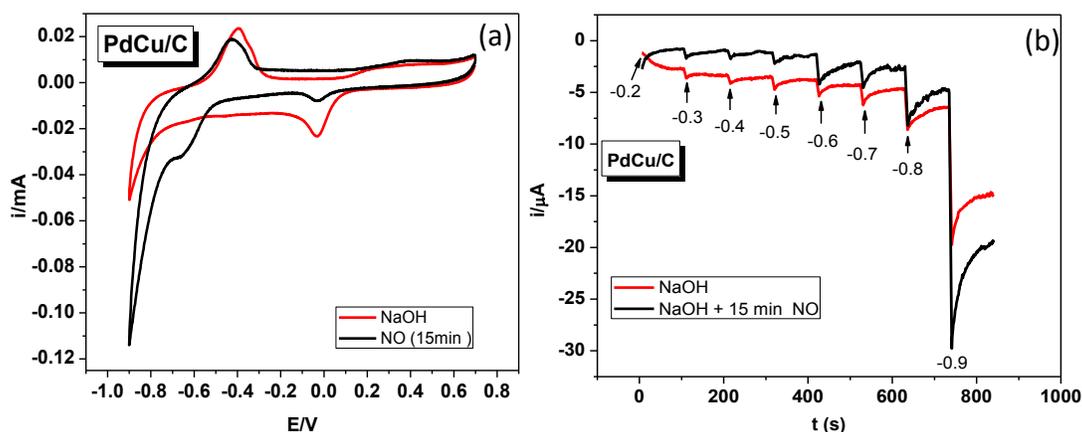


Figura 14. Perfil i - E de Pd-Cu/C a 5 mVs^{-1} durante 15 min de burbujeo con NO (a) y cronoamperometría a diferentes potenciales (b).

Esta técnica consiste en aplicar un valor de potencial fijo durante un tiempo determinado (100 segundos), a diferencia de los análisis de voltametría cíclica, donde la velocidad es constante. En este caso, la velocidad tiende a cero y los procesos difusionales cobran mayor importancia, ya que al disminuir la velocidad la cantidad de especies que migran a la

superficie del catalizador son menores, por lo que las corrientes son muchos menores en comparación con las observadas en los perfiles cíclicos. Así mismo, la difusión de las especies reducidas al seno de la solución también disminuye, lo que podría fungir como un impedimento estérico en la interfaz del electrodo. En la figura 14 podemos observar un incremento significativo, cuando el NO está presente en la solución. Dicho comportamiento es evidente desde potenciales cercanos a -0.6 V, a bajos potenciales conforme transcurre el tiempo el perfil se muestra casi lineal, y conforme se aplican potenciales cercanos a la reducción de NO_3^- (~-0.7 V) se observa un decremento drástico de la corriente asociado al consumo de las especies en la interfaz del electrodo, generando que la concentración disminuya conforme transcurre el tiempo. El mismo efecto fue observado a -0.9V correspondiente a la reacción de evolución de hidrógeno.

Con el objetivo de analizar el efecto del soporte en la reacción de reducción de nitratos, se realizaron pruebas electroquímicas bajo las mismas condiciones experimentales, empleando los catalizadores soportados en nanotubos de carbono. Es decir, misma velocidad de barrido, concentración de NaNO_3 y tiempo de saturación con NO. La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo por la misma ruta (reducción agua – etanol) siendo la diferencia el uso de nanotubos de carbono como soporte en la etapa de impregnación. En la figura 15, se observó un comportamiento similar en función de la concentración al obtenido con carbón vulcan como soporte, donde a bajas concentraciones los procesos redox asociados a la reducción de NaNO_3 son bajos.

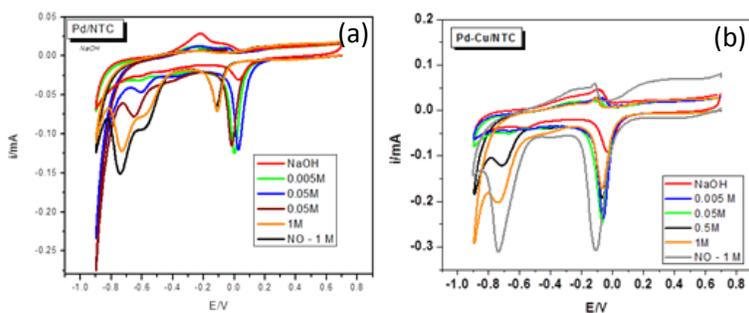
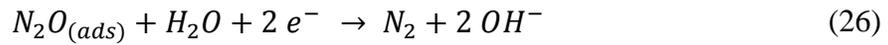
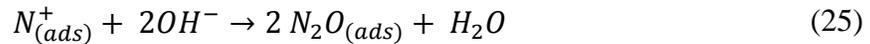
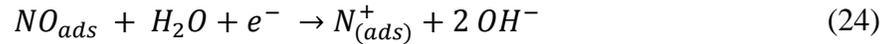
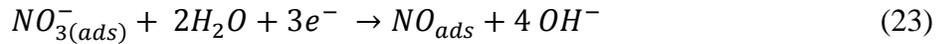


Figura 15. Perfiles i-E de catalizadores Pd/CNT (a) y Pd-Cu/CNT (b) sometido a diferentes concentraciones de NO_3^- , así como óxido nítrico (NO).

A medida que se incrementa la concentración, el número de especies NO_3^- es mayor siendo evidentes señales asociadas a los procesos de reducción en un intervalo de potencial de ca. -0.55 a -0.85 V, obteniendo una corriente de pico máxima de -0.2 mA (200 μA) en una concentración de 1 M de NaNO_3 para el catalizador PdCu/NTC (Figura 15 b). Adicionalmente, a dicha solución (1 M- NaNO_3) se burbujeó NO durante 15 minutos, observándose un incremento significativo en la corriente de pico, alrededor de 90% mayor para el catalizador PdCu/NTC en comparación con el catalizador mono metálico. Los valores de corriente son menores en comparación con los observados en los soportes de carbón vulcan. Dicho comportamiento está asociado a la formación de aglomerados en la superficie de los nanotubos, lo que implica una disminución en los sitios activos disponibles para la reacción y por ende una menor actividad electrocatalítica. De esta forma, podemos describir los procesos observados en los perfiles i-E mediante los mecanismos descritos en las ecuaciones 20 y 21, propuesto por Nicholson y colaboradores [57] que involucra la formación de NO a partir de la reducción de NO_3^- y, posteriormente, la formación de N_2O adsorbido para dar pie a la formación de nitrógeno como producto final en el proceso de reducción vía electroquímica, como es descrito en las ecuaciones 22-26.



En esta secuencia, el paso determinante de reacción está representado en la ecuación 23, correspondiente a la conversión del ion nitrato (NO_3^-) a NO adsorbido. Para comprobar el efecto del proceso de reducción, estudios en función de la velocidad de barrido fueron

realizados en una solución alcalina (0.5 M NaOH) con NO_3^- (1.0 M), mostrado en la figura 16.

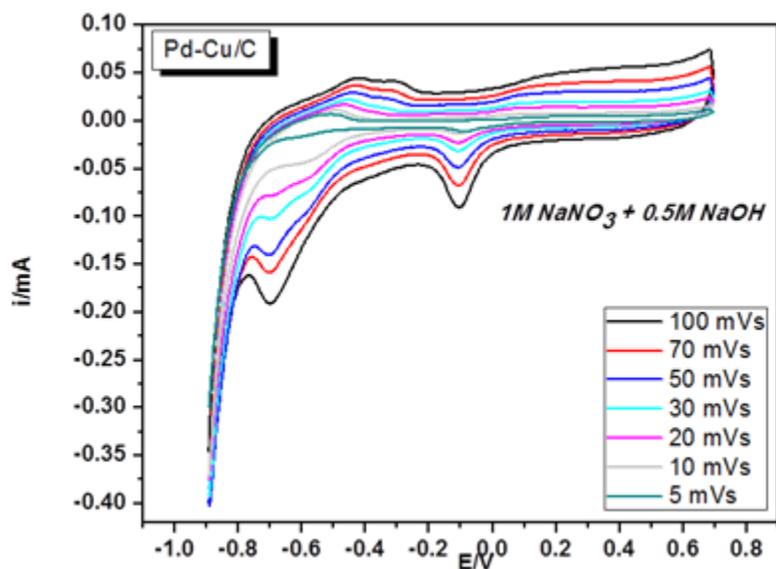


Figura 16. Perfiles i - E de Pd-Cu/C en NaOH a diferentes velocidades de barrido.

Donde puede observarse un incremento significativo de la corriente a medida que la velocidad de barrido es mayor. Este efecto corrobora la dependencia de la velocidad de barrido para llevar a cabo el proceso de reducción de este analito y su relación con los procesos difusionales involucrados, ya que el potencial de inicio de la reacción es menor conforme la velocidad de barrido se acerca a cero.

Para estudiar la estabilidad del catalizador, se repitió el experimento realizando barridos de potencial de 20 ciclos en NaOH entre cada concentración (Figura 17). Se observa que los picos asociados al paladio permanecen estables y el pico alrededor de 0.05V, asociado al cobre, disminuye ligeramente, lo que sugiere que el catalizador no ha sido envenenado por las especies nitradas.

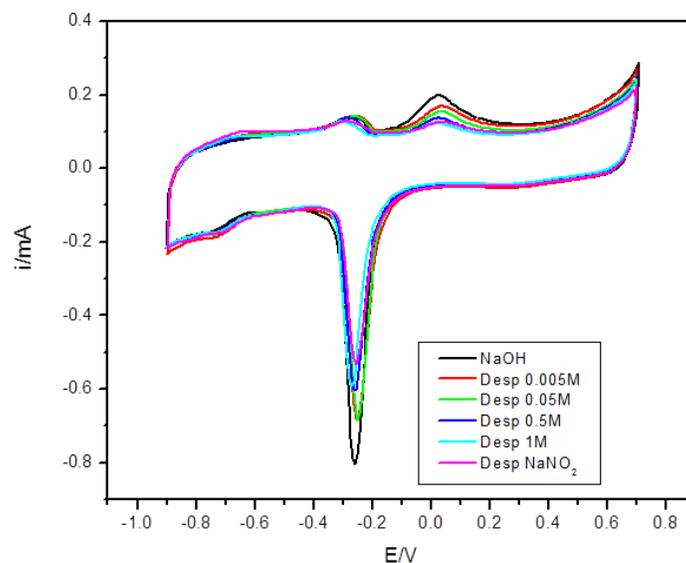


Figura 17. Perfiles i-E de Pd-Cu/C después de cada concentración de NaNO_3

Por otra parte, la serie de análisis de reducción de especies NO_x , experimentos semejantes a los realizados con iones nitrato, se llevaron a cabo análisis electroquímicos variando las concentraciones de nitrito (NO_2^-) a partir de las sales precursoras NaNO_2 . Para dicho fin se evaluó este analito en todos los catalizadores mencionados anteriormente. Los perfiles de reducción son semejantes en todos los casos, sin embargo, en el caso particular del catalizador PdCu/C, al evolución de hidrógeno se ve suprimida debido, posiblemente, a las propiedades de este catalizador mencionadas previamente. Un error experimental es descartado ya que los picos de reducción del óxido de paladio son observados en potenciales semejantes en todos los catalizadores evaluados (c.a. 0 V/RHE). En la figura 18 se observan incrementos en la intensidad de pico catódica a medida que la cantidad de NO_2 se incrementa en la solución, obteniéndose perfiles más definidos con el catalizador Pd-Cu/C.

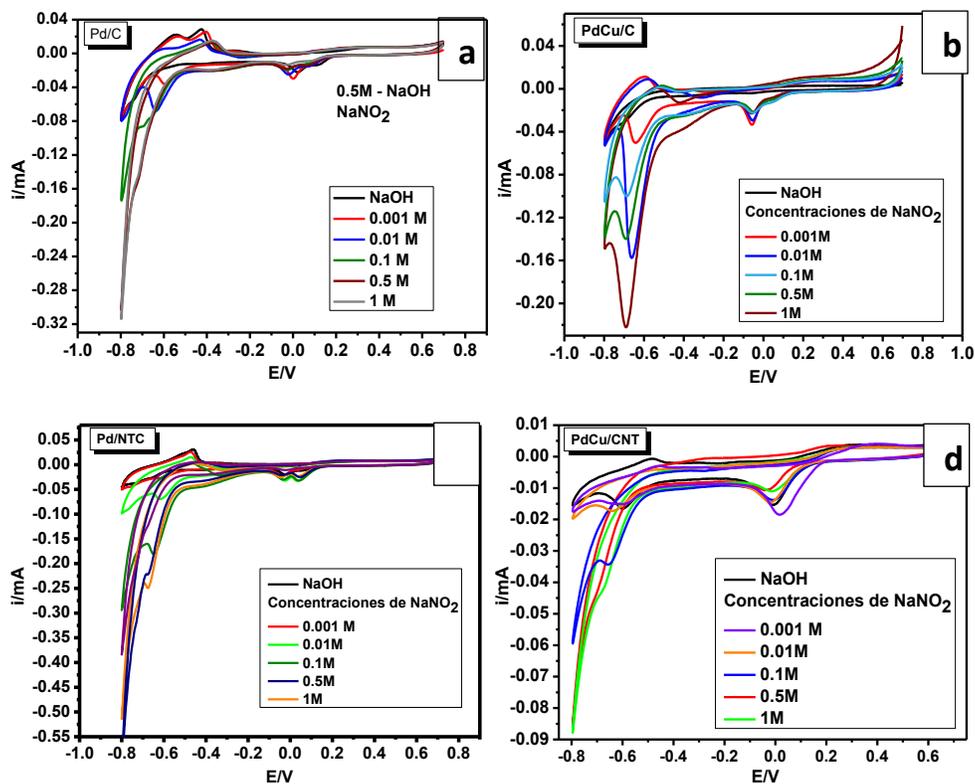


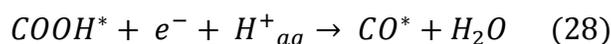
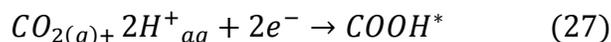
Figura 18. Perfiles i -E obtenidos con los catalizadores Pd/C (a), Pd-Cu/C (b), Pd/NTC (c) y Pd-Cu/NTC (d) evaluados en diferentes concentraciones de NaNO_2 .

Procesos de reducción de estas especies fueron observados en todos los casos (Figura 18 a-d), siendo evidente los procesos asociados a la reacción de evolución de hidrógeno, la cual es una reacción del tipo electroquímica llevada a cabo en serie con la reducción de nitrito, siguiendo los mecanismos descritos mediante las ecuaciones 23 y 24. Favoreciéndose estos procesos de forma proporcional al incremento de la concentración de estas especies en el seno de la solución, siendo afectadas por la difusión hacia la interfaz del electrodo de manera análoga a la observada usando los iones nitrato como molécula de prueba.

El desarrollo de catalizadores nano-estructurados capaces de llevar a cabo la reducción vía electroquímica de especies NO_x en un amplio intervalo de concentraciones dio pauta para la propuesta de la patente, que involucra el uso de este tipo de estructuras como sensor químico.

3.3 Reacción de reducción de NO_x-CO₂

La reacción de reducción electroquímica de CO₂ puede tener múltiples productos, dependiendo de la selectividad del catalizador. Con base de un estudio realizado por Zhen Yin y colaboradores empleando materiales basados en Pd-Cu, propone que una de las especies generadas es el CO, por el siguiente mecanismo descrito en las ecuaciones 27-29 [58]:



Para analizar el efecto del soporte en la reducción electroquímica de este gas, se utilizaron los catalizadores Pd/C y Pd/NTC sometidos a diferentes tiempos de saturación con CO₂, observándose procesos de reducciones en ambos casos con corrientes de reducción en el mismo orden de magnitud (Figura 19).

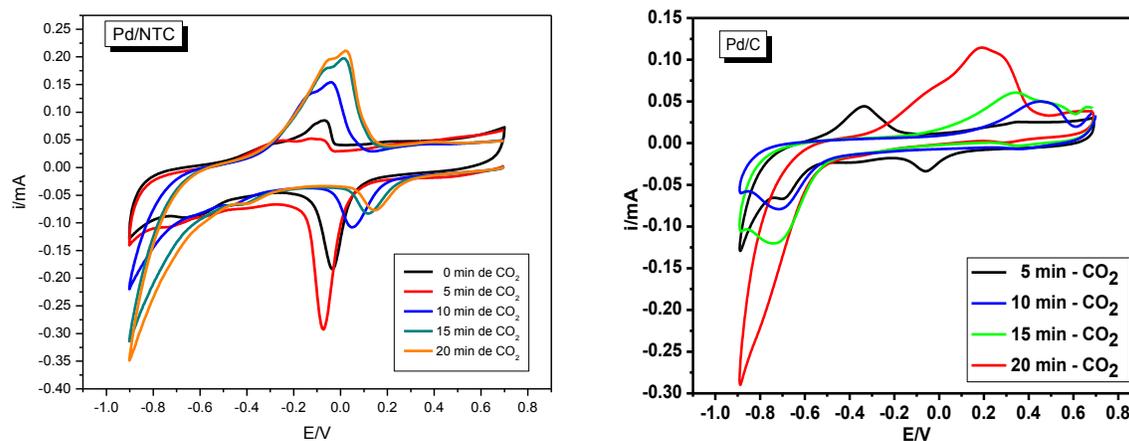


Figura 19. Perfiles i-E de Pd/C y Pd/NTC saturado a diferentes tiempos con CO₂.

Sin embargo, los procesos observados en los nanotubos de carbono son diferentes, observándose un desplazamiento en el pico de reducción de óxido de paladio hacia valores más positivos, sugiriendo un cambio en el pH interfacial y favoreciendo la reacción de evolución de hidrógeno a menores potenciales. Esto puede vincularse con los procesos observados en dirección anódica (alrededor de -0.2 V), que incrementan en función del

tiempo de saturación con dióxido de carbono. De esta forma, el uso del soporte de carbón vulcan favorecen los procesos de reducción de CO_2 ya que al estar mejor disperso el paladio en la superficie del soporte, se reduce la evolución de hidrógeno y permite que una mayor cantidad de sitios activos de Pd interactúen con el CO_2 presente en la solución.

Una vez analizado el efecto con el catalizador mono metálico en un ambiente saturado con bióxido de carbono (CO_2) durante 20 minutos, se realizó también la reducción electroquímica con el catalizador bimetalico. Se observa un perfil de reducción de CO_2 semejante al obtenido con paladio, a pesar de tener una carga metálica menor, quedando de manifiesto la generación de un efecto sinérgico entre el cobre y el paladio (Figura 20).

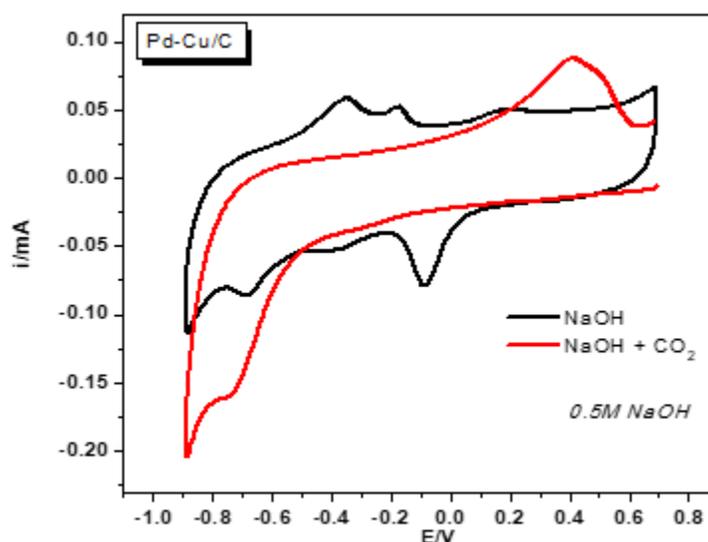


Figura 20. Perfiles i - E de Pd-Cu/C saturado con CO_2 .

Se analizó también el catalizador mono metálico Cu/C, donde presenta una desactivación en medio alcalina como se muestra en la figura 21, lo que está asociado con la presencia de un gran número de grupos OH^- , los cuales generan una rápida oxidación del cobre.

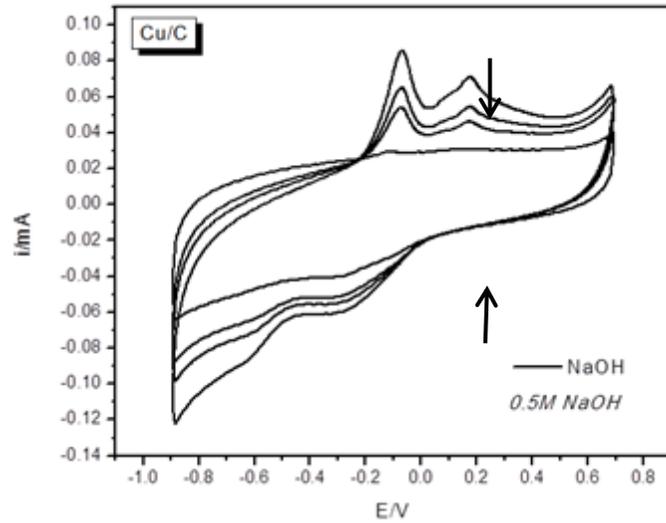


Figura 21. Perfiles i-E de Cu/C en NaOH.

El catalizador fue evaluado en las mismas condiciones que los catalizadores Pd y Pd-Cu, a una concentración de 0.5 M de NaOH y burbujeado con dióxido de carbono. Como se mencionó, el cobre sufre una desactivación en medio alcalino generando una baja actividad, por lo que el uso de este catalizador en esta serie de experimentos es descartado (Figura 22).

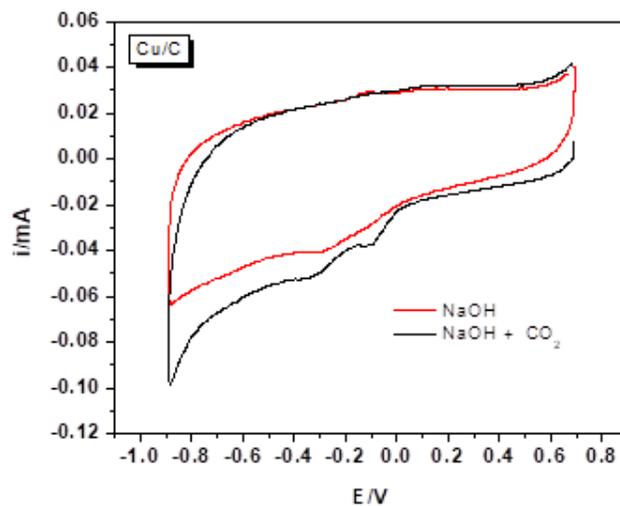


Figura 22. Perfiles i-E de Cu/C en NaOH y NaNO₃.

A partir de estos experimentos, se utilizó el catalizador Pd/C para analizar los procesos redox al ser expuesto a diferentes gases (NO, CO, CO₂). En la figura 23, se muestran los perfiles i-E en ausencia y presencia de los gases, cada perfil corresponde a un depósito de catalizador diferente para evitar que quedaran trazas en la superficie del catalizador enmascarando o inhibiendo algún proceso redox asociado a la reducción de los gases.

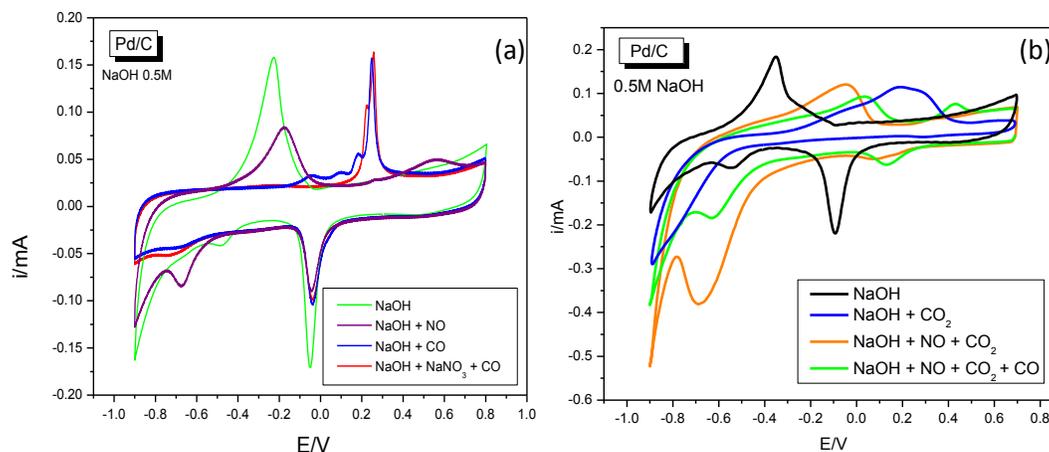
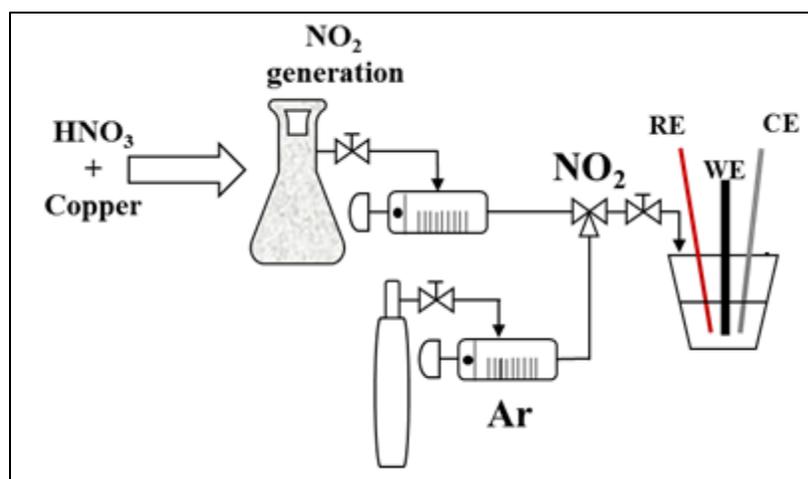
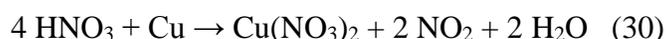


Figura 23. Perfiles i-E del catalizador Pd/C sometido a diferentes mezclas de gases a) NO, CO, y NO₃⁻/CO y b) CO₂, NO/CO₂, NO/CO/CO₂.

En el caso particular del NO y NO-NaNO₃, se observan preferencialmente procesos de oxidación en un intervalo de potencial ca. 0.2 a 0.4 V, favoreciéndose el proceso de oxidación probablemente a CO₂. Mientras que, a potenciales catódicos los procesos de reducción no son evidentes, en contraparte a lo observado con NO, donde a potenciales ca. -0.7 se observa un pico asociado al proceso de reducción de esta molécula. Además, se observa que la mayor corriente farádica es obtenida para la mezcla NO-CO₂, asociándose a una reducción electroquímica de estas especies. Dichos procesos son observados a potenciales entre -0.4 y -0.8 V, lo cual corresponde a la zona de reducción de nitratos, la cual es semejante a la obtenida en los análisis con las diferentes concentraciones de NaNO₃ y NaNO₂. Mientras que, en el caso de la mezcla de los tres gases, se observa la aparición de picos de oxidación ca. 0.4 V asociados, posiblemente, a una oxidación del CO a CO₂, existiendo también el proceso de reducción, aunque con una corriente menor.

3.3.1 Síntesis de NO₂

En adición a los experimentos de reducción de especies CO_y-NO_x descritos previamente, se realizó la síntesis de gas NO₂ empelando ácido nítrico concentrado (ácido nítrico 66% Fermont A.C.S.) ya que es altamente oxidante, el cuál reacciona en presencia de metales despidiendo dióxido de nitrógeno NO₂. Para dicho fin, se utilizó un matraz Kitasato para vació de 250mL, una barra de cobre (0.8 g) y 7 mL de ácido nítrico. Obteniendo como resultado la generación de nitrato de cobre (solución color azul) y gas NO₂ (un vapor de color pardo), generando un total de 120 mL de gas. Para la síntesis de NO₂ se partió de la siguiente reacción:



Esquema 1. Síntesis de NO₂.

Para analizar el efecto de este gas (NO₂) en comparación al NO, una vez generado el gas fue inyectado en un reactor que contenía 40 mL de NaOH (0.5M) con la ayuda de una sonda y una jeringa. Ya que los catalizadores más activos en la reducción de NO_x, han sido los catalizadores soportados en carbón vulcan, los catalizadores Pd/C y Pd/Cu fueron seleccionados para realizar el análisis de la reducción de los gases NO y NO₂. Se realizaron barridos de potencial a una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹ en una ventana electroquímica de -0.8 a 0.7 V para ambos catalizadores. En la Figura 24 a,b se presentan

los perfiles de voltametría lineal obtenidos en ausencia (NaOH) y en presencia de cada uno de los gases burbujeados en el electrolito soporte para Pd/C y PdCu/C, respectivamente.

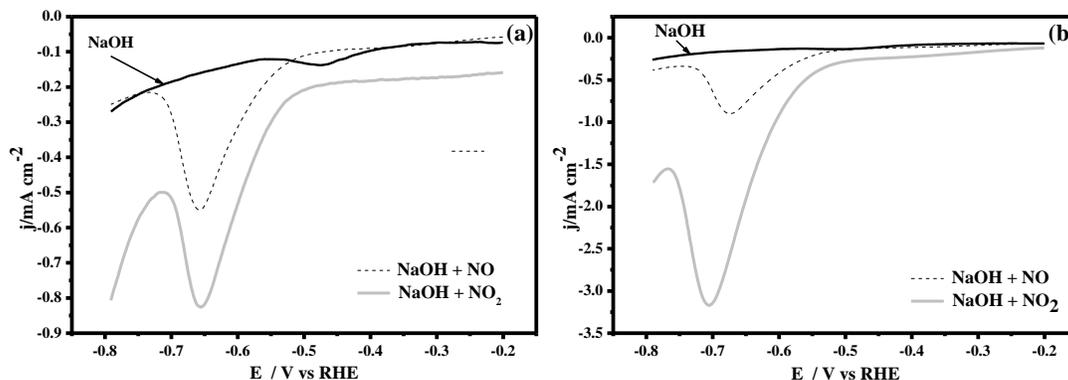


Figura 24. Perfiles i-E del catalizador Pd-Cu/C sometido a NO y NO₂ a una velocidad de 20 mVs⁻¹.

Se observa claramente que los perfiles de reducción asociados a esta molécula, los cuales son semejantes a los observados con nitrito, nitrato y NO durante los análisis previos. Para ambos catalizadores, se obtuvo un incremento en la corriente de reducción con la incorporación de NO₂, en la solución alcalina siendo alrededor de 4 veces mayor para el catalizador bimetálico (figura 24b). Por literatura se sabe que este tipo de gases durante su hidrólisis en medio alcalino genera iones nitrito y nitrato observándose potenciales de reducción semejantes, lo que está en concordancia con los procesos de reducción de estas especies nitradas.

3.3.2 Experimentos en diferentes medios electrolíticos (DMF, H₂SO₄, HClO₄)

Con la finalidad de encontrar un medio electrolítico adecuado para favorecer aún más las reacciones de reducción de especies CO_x-NO_x, se realizaron experimentos empleando N,N-dimetilformamida (DMF) como electrolito soporte. La DMF pertenece a una familia de solventes apróticos como el acetonitrilo (MeCN) y el diclorometano (CH₂Cl₂), los cuales

son compuestos inertes frente a la transferencia de protones, puesto que las moléculas que los constituyen no son capaces de ganarlos ni cederlos. Esto se debe a que no tienen átomos de hidrógeno unidos a átomos electronegativos, sino a átomos de carbono, lo que dificulta el intercambio de H^+ . Este tipo de solventes proporcionan límites de reducción y oxidación mayores a los obtenidos en soluciones acuosas, de modo que en estudios electroquímicos se puede emplear un amplio intervalo de potencial.

Para llevar a cabo las pruebas electroquímicas, los catalizadores fueron expuestos a diferentes concentraciones de DMF y diferentes tiempos de saturación de CO_x y NO_x . En la figura 25, se muestran los perfiles i - E obtenidos para el catalizador Pd-Cu/C (por el catalizador que brinda una mayor actividad catalítica) en un intervalo de concentración de 0.1 a 3 M, en una ventana electroquímica de -0.3 a 1.2 V y una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} , obteniéndose perfiles muy semejantes entre sí. Conforme se incrementa la concentración, la corriente de pico observada en los extremos de la ventana electroquímica disminuye, sin embargo, esta tendencia se invierte a concentraciones mayores de 0.75 M. Por otra parte, se observa un ligero ensanchamiento de los procesos observados ca. 0.2 y 0.6 V.

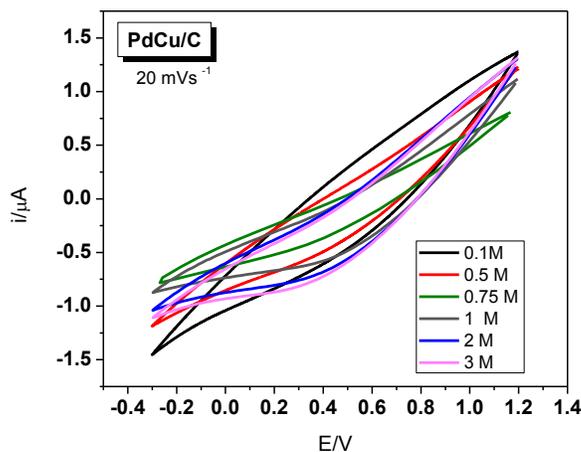


Figura 25. Perfiles i - E del catalizador Pd-Cu/C sometido a diferentes concentraciones de DMF.

Similarmente se realizaron experimentos con diferentes concentraciones para el catalizador Cu/C, al no observarse previamente un cambio radical en los perfiles los experimentos, se llevaron a cabo en tres concentraciones definidas de DMF. Dichos perfiles son mostrados en la figura 26, donde se observó un cambio drástico en los perfiles i-E. Si incrementa la concentración, a 0.1 M se observa un perfil casi elíptico sin observarse ningún proceso redox evidente. Sin embargo, entre concentraciones de 0.5 M y 0.75 M no se evidencia una diferencia considerable en estos perfiles.

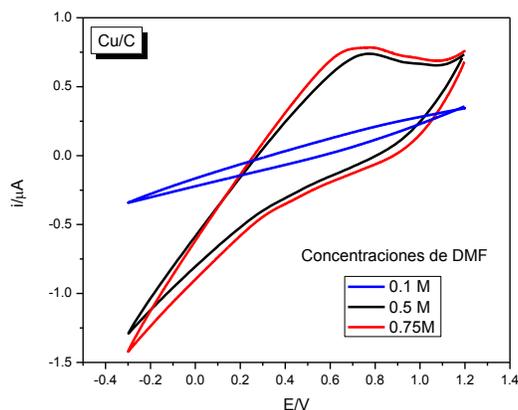


Figura 26. Perfiles i-E del catalizador Cu/C sometido a diferentes concentraciones de DMF.

Una vez obtenidos los perfiles en diferentes concentraciones de DMF, se realizaron experimentos modificando la velocidad de barrido para analizar la influencia de esta variable en los procesos redox interfaciales. En la figura 27 se muestran los perfiles i-E del catalizador Pd-Cu/C observándose una disminución en la corriente en los límites tanto anódicos como catódicos.

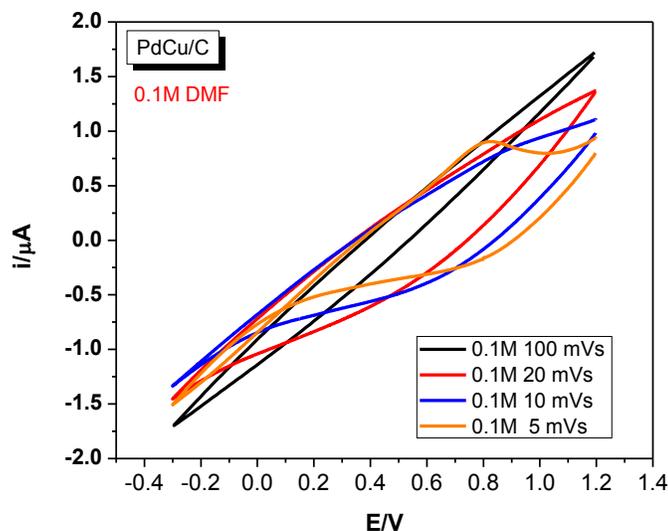


Figura 27. Perfiles i - E del catalizador Pd-Cu/C a diferentes velocidades de barrido.

Conforme la velocidad de barrido disminuye, se favorece la interacción de las moléculas en la interfaciales del electrodo, incrementan el tiempo de contacto y reacción de las moléculas siendo más evidentes procesos que a altas velocidades prácticamente son imperceptibles. A 5mVs^{-1} se pone de manifiesto este fenómeno observándose un proceso definido en el barrido anódico a un potencial ca. 0.7 V . Sin embargo, se observa también un entrecruzamiento a 0.1 V ocasionado por la saturación de especies en la interfaz del electrodo derivando en un “impedimento estérico”. Este fenómeno puede ser asociado a la adsorción de subproductos parcialmente reducidos de la DMF que requieren un potencial menos negativo para su desorción al iniciarse el barrido anódico, aunque menos evidente, este entrecruzamiento se observa también a una velocidad de 10 mVs^{-1} .

3.3.3 Reacción de reducción electro-catalítica de CO_2 en DMF

Una vez analizados los perfiles i - e obtenidos únicamente con el electrolito soporte DMF, se analizaron los procesos redox de los catalizadores en la reacción de reducción electro-catalítica de CO_2 , variando el tiempo de burbujeo de este gas (5-10 min) y las concentraciones de DMF (0.1 - 0.75 M) con un burbujeo de CO_2 de 25 min. En la figura 28 se muestra el perfil i - E del catalizador Pd/C sometido a diferentes tiempos de burbujeo de CO_2 , obteniéndose un máximo de corriente de pico a 10 minutos a un potencial de 0.4 V .

Así mismo, se observa un ligero incremento en la corriente en el límite catódico asociado a la reacción de evolución de oxígeno. Sin embargo, a diferencia del pico observado a 0.4, no parece haber una diferencia significativa en los valores de corriente.

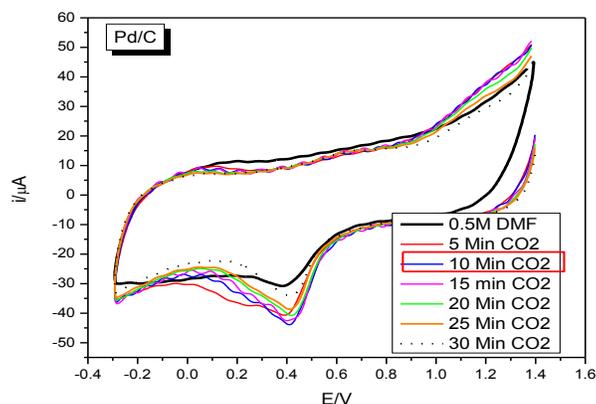


Figura 28. Perfiles i - E del catalizador Pd/C sometido a diferentes tiempos de burbujeo con CO₂.

Al ser un medio aprótico, se planteó suministrar una fuente de protones a la solución para favorecer los mecanismos de reducción. Para dicho fin, se burbujeo hidrógeno (H₂) en la solución durante 10 minutos. En la figura 29, se muestran estos perfiles, donde es posible comparar los experimentos en ausencia y en presencia de CO₂. Se observó un incremento de corriente en la zona de reducción catódica, como un pico muy definido en potenciales ca. 0 a -0.3V. En este caso, en la interfaz del catalizador no se forman burbujas, mientras que, en la zona de oxidación anódica se observó un pico asociado a los procesos de oxidación de especies reducidas como el CO o el HCOO, generadas durante la aplicación de potenciales catódicos.

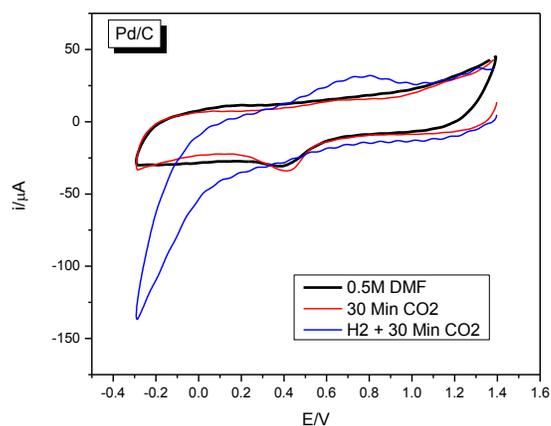


Figura 29. Perfiles i-E del catalizador Pd/C sometido a CO₂ e hidrógeno.

Una vez obtenidos los perfiles i-E de los catalizadores en el electrolito soporte, se burbujeó CO₂ en la solución en un intervalo de 0 a 25 min. Este tiempo se tomó como referencia a partir de los experimentos en medio alcalino discutidos previamente. En la figura 30 se presentan los perfiles en ausencia y presencia del CO₂.

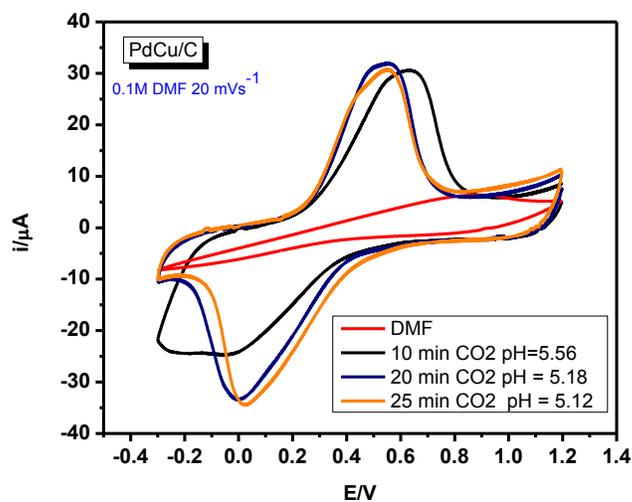


Figura 30. Perfiles i-E del catalizador Pd-Cu/C sometido a diferentes tiempos de burbujeo de CO₂, en DMF de 0.1 M.

Podemos ver un cambio significativo desde tiempos bajos de saturación, observándose un proceso en forma de “meseta” durante el barrido catódico a potenciales ca. 0 a -0.3 V, así mismo, se observa un proceso bien definido en el barrido anódico a potenciales ca. 0.3 a 0.8 V. Por otra parte, conforme se incrementa el tiempo de saturación, el proceso en el barrido catódico se define incrementándose la corriente a un máximo en 35 μA , mientras que, el pico anódico se observó nuevamente, teniendo un ligero incremento (2 μA). Esta tendencia fue semejante con un tiempo de burbujeo de 25 minutos. Debido a la simetría de los procesos, podría ser asociado a un proceso redox reversible de la reducción de CO_2 a CO , HCO_3 o COOH durante el barrido anódico y a una posterior oxidación a CO_2 durante el barrido anódico. El pH de la solución cambia acidificándose al pasar de un pH de 6.73 en ausencia de CO_2 a 5.12 al cabo de 25 minutos de burbujeo con este gas.

Para analizar el efecto de la concentración de DMF en la reducción de CO_2 , se realizó un experimento análogo con CO_2 a una concentración de DMF de 0.5 M. Sin embargo, a diferencia del experimento anterior, se realizaron barridos después de cada 5 minutos de burbujeo con la finalidad de tener una colección de datos que representaran de mejor forma al sistema. Los resultados muestran que el máximo pico de corriente catódica fue obtenido a 5 minutos de burbujeo (Figura 31) a un potencial cercano al de DMF-0.1M (c.a. 0.05 V).

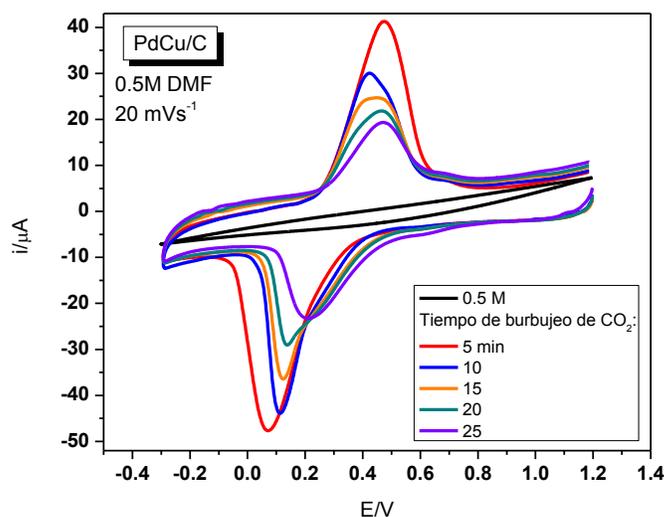


Figura 31. Perfiles i - E del catalizador Pd-Cu/C sometido a diferentes tiempos de burbujeo de CO_2 en DMF de 0.5 M.

Por otra parte, conforme se incrementa el tiempo de burbujeo con CO_2 , el potencial, en el cual aparece el pico catódico, se modifica desplazándose a valores más positivos (alrededor de 0.22 V). Esta tendencia es congruente con la acidificación de la solución, pasando de un pH de 6.7 a 4.63 al cabo de 25 minutos de burbujeo. Así mismo, se observa una disminución en la intensidad de los picos tanto anódicos como catódicos, sugiriendo una desactivación parcial del catalizador debido, posiblemente, a la acidez, quedando de manifiesto el efecto de la concentración de DMF en la acidez final de la solución. Al parecer la reacción de evolución de hidrógeno (REH) no toma lugar en esta reacción ya que la intensidad de corriente del pico catódico disminuye y, conforme se aplican valores más negativos de potencial, no se observa la generación de nuevos procesos.

Para corroborar el efecto de la concentración de DMF, se burbujeó CO_2 durante 10 minutos en una solución de DMF 0.75 M, observándose un comportamiento semejante al obtenido a 0.5 M de DMF. Se observó de igual forma dos procesos, tanto catódicos, como anódicos, siendo la principal diferencia que el pico catódico presenta un proceso ensanchado sin un intervalo claramente definido (Figura 32).

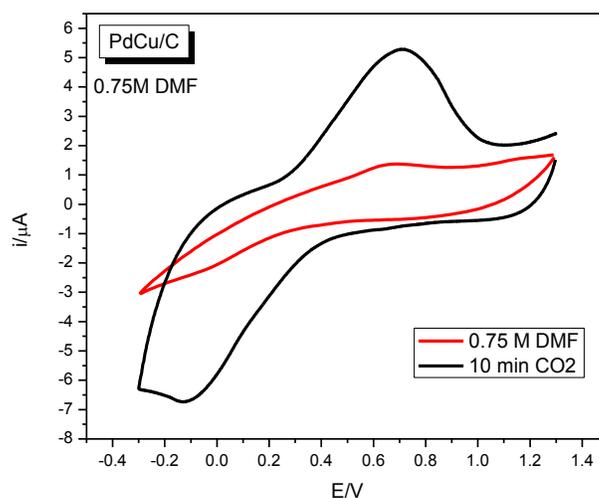


Figura 32. Perfiles i-E del catalizador Pd-Cu/C sometido a diferentes tiempos de burbujeo de CO₂ en DMF de 0.5 M.

Esa observación, posiblemente, atribuida a que los potenciales de reducción de varias especies son semejantes, generando una reducción parcial. Sin embargo, será necesario realizar experimentos incrementando la cantidad de CO₂ en la solución.

3.3.4 Reacción de reducción de CO₂ - NO en DMF

A partir de los resultados obtenidos con CO₂, se diseñaron experimentos en condiciones semejantes variando la concentración DMF y empleando NO como analito. De esta forma, se burbujeo una solución de DMF (0.5 M) durante 25 minutos de gas NO, cada 5 minutos se interrumpía el flujo de gas y se realizaba un barrido de potencial a 20 mVs⁻¹. Al concluir este barrido se burbujeaba nuevamente NO. Este proceso se repitió hasta un tiempo total de 25 minutos de burbujeo; los perfiles obtenidos se resumen en la figura 33, dónde pueden observar procesos redox diferentes únicamente en DMF.

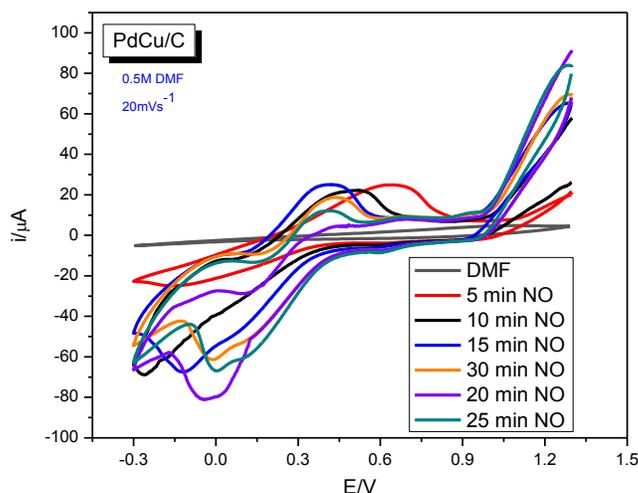


Figura 33. Perfiles i - E del catalizador Pd-Cu/C sometido a diferentes tiempos de burbujeo de NO en DMF de 0.5M.

Se observan procesos, tanto en zonas catódicas, como anódicas, probablemente asociados con la reducción de especies NO, desde tiempos cortos de saturación. En la zona catódica se observa un pico ensanchado con un máximo a un voltaje ca. -0.12 V, mientras q, cuando se realiza el barrido en sentido anódico se observan dos procesos: uno muy definido a ca. 0.4 - 0.7 V y un segundo a potenciales cercanos, donde se lleva a cabo la reacción de evolución de oxígeno. A medida que se incrementa la cantidad de NO presente en la solución, estos procesos se definen aún más principalmente en la zona de reducción catódica, observándose un incremento en la corriente y un ensanchamiento, además, una mejor definición en los procesos a 5 minutos. Tenemos un máximo en el pico de reducción catódica a 20 minutos de burbujeo, lo cual es semejante en NaOH. En contraparte, prevalecen los procesos anódicos teniendo un ligero desplazamiento a valores más negativos y un decremento, en cuanto a intensidad conforme se incrementa el tiempo de saturación, mientras que el segundo proceso de oxidación se ve favorecido.

De manera comparativa, se realizaron análisis a una concentración de DMF de 0.75 M, burbujeando NO durante 20 minutos, lo cual es el tiempo que brindo mayor respuesta

electroquímica. Con el fin de analizar si la respuesta del catalizador mejoraba o se veía comprometida, se realizaron dos barridos de potencial. En la figura 34 se presentan dichos perfiles, donde se observó un proceso de reducción muy definido a potenciales ca. 0.2 y -0.2 V.

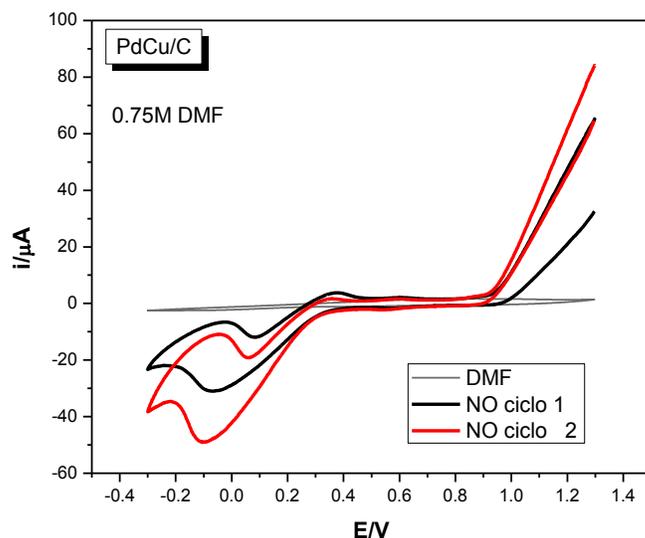


Figura 34. Perfiles i-E del catalizador Pd-Cu/C sometido a 20 minutos de NO en DMF de 0.75M.

Como podemos ver, prevalecen los procesos anódicos, siendo el primero (ca. 0.3 – 0.4 V) de mucho menor intensidad, con una respuesta aún más definida que a 0.5 M de DMF. Sin embargo, el segundo pico de oxidación prevalece, siendo muy marcado e incrementándose en el segundo barrido. Este incremento puede ser asociado con la reducción parcial de algunas especies de NO en el primer barrido. Cuando se aplicó el segundo barrido, estas especies alcanzaron la energía necesaria para romper sus enlaces químicos y terminar de reaccionar, aunado a las nuevas especies hidrolizadas de NO, que llegaron a la interfaz del electrodo y fueron reducidas, provocaron un incremento en la intensidad de la corriente.

Para resumir el comportamiento de los procesos redox obtenidos en las concentraciones de DMF 0.5 y 0.75M, en la figura 35 se muestra la comparación de los perfiles i-E de la

reacción de reducción de especies CO_2 y NO . Los perfiles corresponden a diferentes depósitos (estabilizados previamente en ausencia del analito), observándose una mejor selectividad en estos electrolitos para la reducción de NO , obteniéndose intensidades de corriente mucho mayores en el electrolito con la concentración de 0.5M.

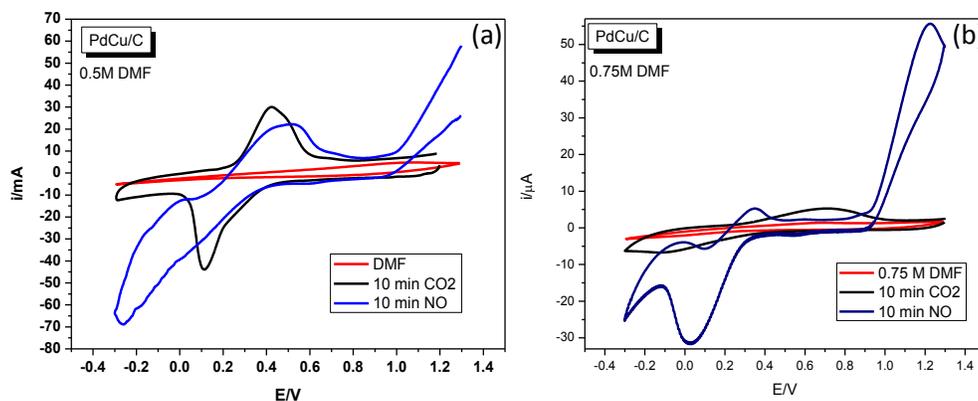


Figura 35. Perfiles i-E del catalizador Pd-Cu/C en DMF de 0.5M (a) y 0.75M sometido a 10 minutos de NO y CO_2 (b).

La principal diferencia encontrada en estos medios es que la reducción de NO se ve favorecida con un incremento del tiempo de burbujeo en la solución, mientras que, en la reducción de CO_2 la tendencia se invierte inhibiéndose la actividad catalítica debido a la acidificación del medio.

3.3.5 Reacción de reducción de CO_2 - NO en medio ácido

Con la finalidad de analizar el efecto del electrolito soporte en la reacción de reducción de CO_2 se llevaron a cabo mediciones en medio ácido (0.1 M- HClO_4 y 0.5 M - H_2SO_4), en una ventana de potencial de 0.05 a 1.2 V, burbujando CO_2 en la solución en un intervalo de 5 a 20 minutos. Todos los barridos se iniciaron partiendo de a 1.2 V en dirección catódica. En la figura 36 se muestra el perfil i-E del catalizador Pd/C en una solución de H_2SO_4 0.5M,

donde se puede observar que a tiempos cortos de burbujeo (5 min) se genera un incremento en la corriente a potenciales cercanos a (0.8 a 0.5V) y (0.3 a 0.1 V).

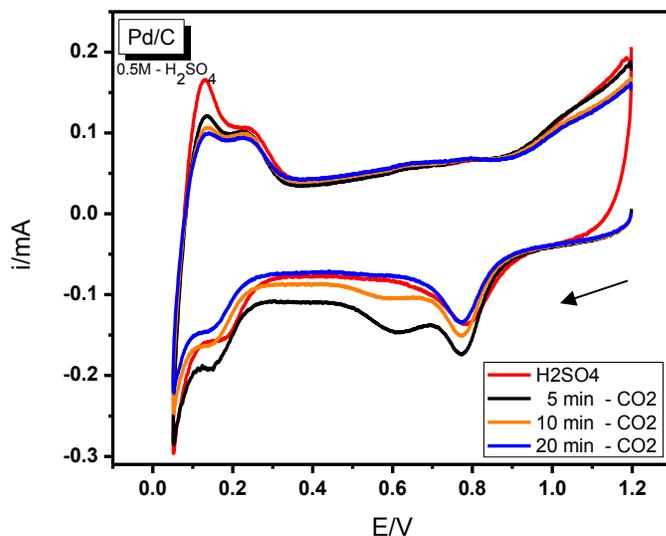


Figura 36. Perfiles i-E de catalizadores Pd/C evaluados durante diferentes tiempos de burbujeo de CO₂.

Estas regiones están asociadas a los procesos redox derivados de la desorción de grupos OH⁻ y a la adsorción de protones/reducción de especies, respectivamente.

Por otra parte, al comenzar el barrido anódico se observó una disminución en la corriente de pico con respecto a la observada en ausencia de CO₂, lo cual podría ser un indicio de una fuerte adsorción de protones en la interfaz del catalizador. Cabe mencionar, que no se observó la aparición de algún proceso adicional a los observados en H₂SO₄. En contra parte, al cabo de 10 minutos de burbujeo la intensidad de corriente de todos los picos mencionados anteriormente disminuyó alrededor de 30 μA. Dicho comportamiento fue semejante a 20 minutos de saturación. Este decaimiento en la corriente podría ser asociado a una desactivación parcial del catalizador, debida a una fuerte adsorción de CO/CO₂ en la interfaz del electrodo. La acidez de la solución disminuyó considerablemente al pasar de 3 a 1.11 en escala de pH. Esto posiblemente asociado a que una de las posibles especies

formadas durante la hidrólisis del CO_2 en H_2SO_2 es el HCO_3^- , debido a la abundancia de protones en el electrolito (Figura 37).

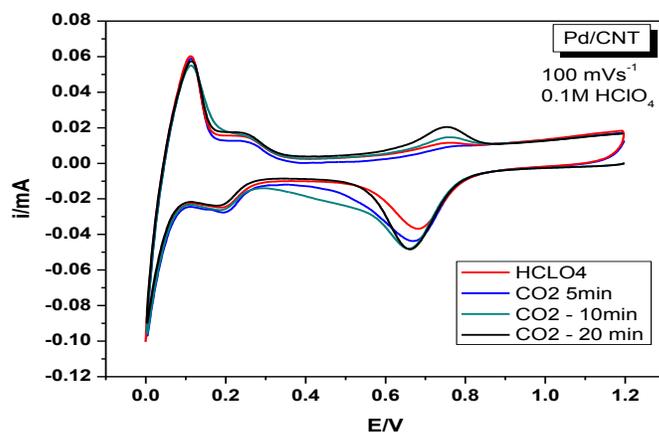


Figura 37. Perfiles i - E de catalizadores Pd/CNT en HClO_4 sometido a diferentes tiempos de burbujeo de CO_2 .

Con la finalidad de analizar el efecto del NO en la solución de HClO_4 , se realizaron múltiples barridos de potencial durante intervalos de 5 minutos hasta un tiempo de 45 minutos, observándose un incremento en la zona catódica (Figura 38). Se observa a ca. 0.4 V (en sentido catódico) y la aparición de picos de oxidación a ca. 0.9 V, los cuales se incrementan en función del tiempo de burbujeo de NO .

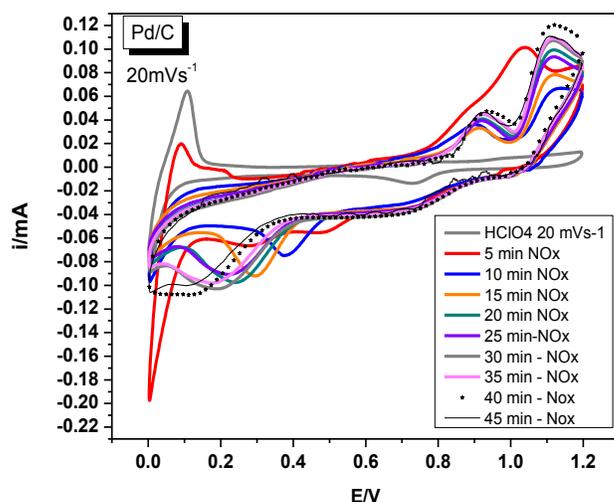


Figura 38. Perfiles i-E de catalizadores Pd/C en HClO_4 evaluado durante diferentes tiempos de burbujeo de NO.

Para comparar el efecto del soporte, en la solución de ácido se burbujeo NO durante diferentes tiempos de 5, 10 y 15 min, encontrándose un máximo a 15 minutos y una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} (Figura 39).

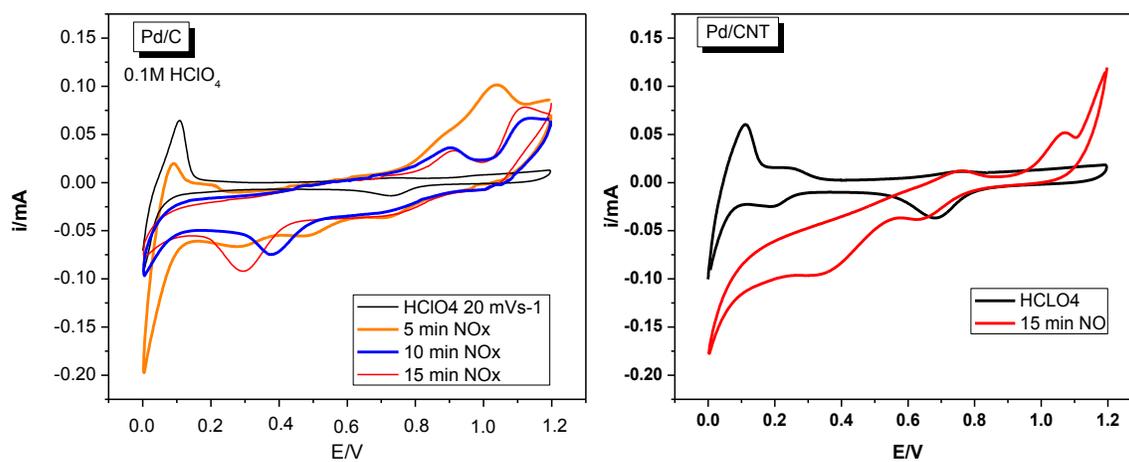


Figura 39. Perfiles i-E de catalizadores Pd/C y Pd/NTC en HClO_4 sometido a diferentes tiempos de burbujeo de NO.

Podemos ver claras diferencias, en cuanto a los perfiles obtenidos, en ambos casos se observan picos tanto de reducción como de oxidación. En el caso del catalizador soportado en nanotubos de carbono, hay un incremento significativo en el perfil de reducción.

3.4 Análisis mediante Espectrometría de masas acoplada a celdas electroquímicas (DEMS)

Como complemento a la serie de experimentos realizados para analizar los procesos involucrados en la reacción de reducción de NO_x , se realizaron pruebas electroquímicas mediante el burbujeo del gas monóxido de nitrógeno hasta el punto de saturación (15 minutos), es decir, hasta que los valores de potencial a circuito abierto (OCP) y el pH de la solución permanecieron constantes en una solución de NaOH. Durante los análisis in situ, se empleó una celda especial con acoplamiento a una membrana polimérica que permitió el paso de las especies gaseosas y volátiles hacia un detector cuadripolar del espectrómetro de masas Prisma Plus™ QMG220. Este detector está aislado del reactor a través de una precámara de vacío, la cual fue mantenida a una presión alrededor de 4×10^{-5} mbar.

Para este experimento se seleccionó a la molécula NO, debido a que durante su hidrólisis genera iones nitrito y nitrato, como se mencionó previamente, siendo especies representativas de este trabajo de investigación. Mediante el uso de DEMS, pudo observarse los productos obtenidos a partir de la reducción vía electroquímica NO en medio alcalino (Figura 40). Para el material mono metálico Pd/C, el único producto observado durante la reacción es el hidrógeno (H_2), mientras que, al usar el catalizador PdCu/C se observó la generación de hidracina (N_2H_4), amoníaco (NH_3) y nitrógeno (N_2), observándose también hidrógeno (H_2) en baja cantidad, comprobando la eficacia de estos catalizadores para la reducción de especies nitradas.

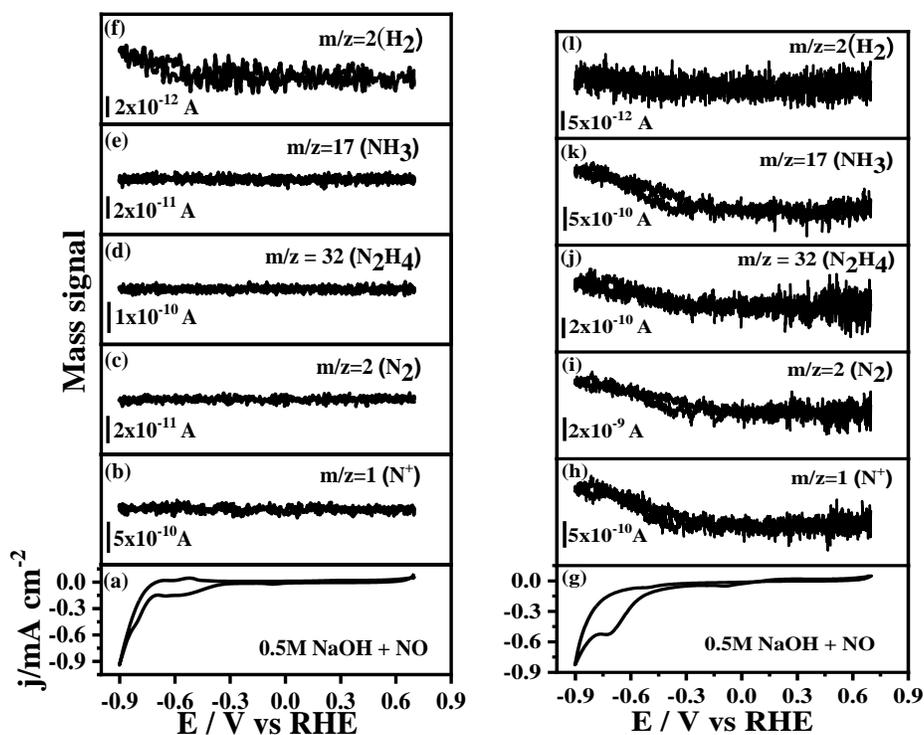


Figura 40. Perfiles i - E obtenidos para Pd/C (a) y PdCu/C (g) durante la electroreducción de NO en 0.5 M de NaOH; perfiles de corriente iónica (señales másicas) contra potencial obtenidas mediante el uso de DEMS para N^+ (b, h), N_2 (c, i), N_2H_4 (d, j), NH_3 (e, k) y H_2 (f, l). Velocidad de barrido 2 mVs^{-1} .

Estos resultados muestran que la incorporación de cobre en el catalizador tiene un efecto favorable en el proceso de reducción de NO_x , generando una importante diferencia en comparación con el uso del catalizador que contiene únicamente el paladio.

A partir de las señales de masa obtenidas con DEMS, se generaron gráficas de corriente iónica (i_i) vs corriente farádica (i_f) al mismo potencial para ambos perfiles, en un intervalo de potencial de -0.2 a -0.9 V de manera cíclica, con incrementos de 0.03 V vs RHE para analizar el comportamiento del proceso de reducción de las especies NO_x generadas. En la figura 41 se muestran las señales obtenidas para ambos catalizadores (PdC y PdCu/C), podemos observar una clara diferencia en selectividad de las especies generadas

empelando los diferentes catalizadores. En este sentido, se corrobora el efecto catalítico que tiene el cobre, favoreciendo la generación de las especies NH_3 , N_2 y N_2H_4 .

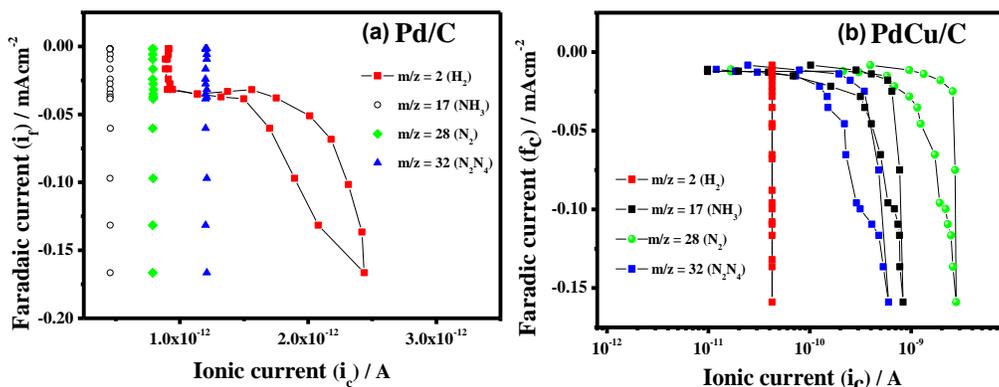


Figura 41. Perfiles i_i vs i_f para los catalizadores a) Pd/C y b) PdCu/C

Por otra parte, es de destacar que se observa la presencia de hidrógeno (H_2) en ambos catalizadores, sin embargo como se observó en la figura 40, la magnitud para el catalizador PdCu/C es mucho menor en comparación con su contraparte mono metálica, esto sugiere dos premisas: i) el hidrógeno es consumido durante la reacción dando lugar a la formación de las especies NH_3 y N_2H_4 y ii) la reacción de evolución de hidrógeno (REH) es inhibiendo parcialmente desplazándola a valores de potencial mucho mayores, a diferencia de lo observado en el catalizador Pd/C. Esto es asociado a que ambas reacciones están en competencia, siendo la superficie de este metal (Pd) un centro de adsorción tanto de especies nitradas como de hidrógeno, siendo favorecida esta última (figura 42).

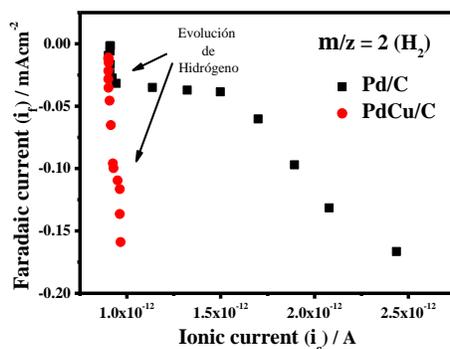
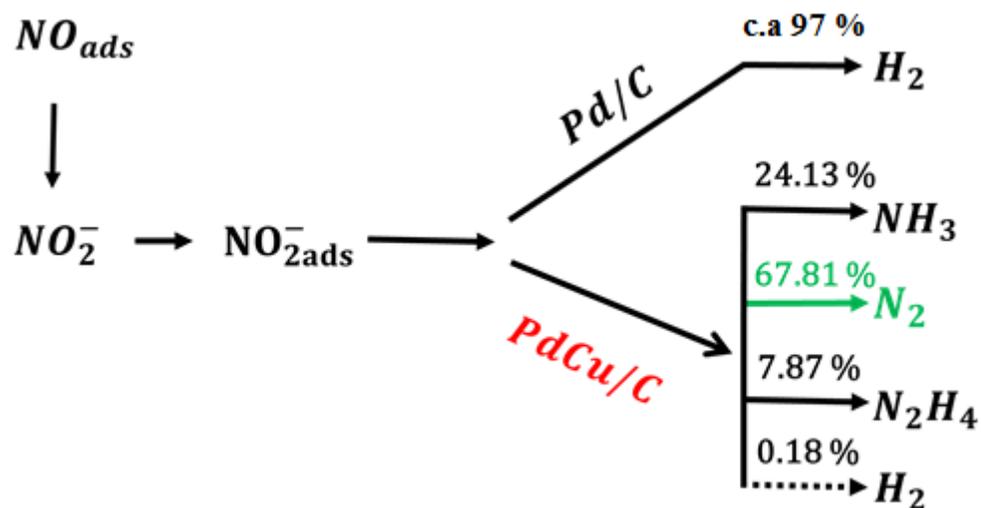


Figura 42. Perfiles i_i vs i_f para la reacción de evolución de hidrógeno (REH) para los catalizadores Pd/C y PdCu/C

De este modo, una secuencia de reacción obtenida en la interfaz de catalizadores mono y bimetalicos basados en la combinación de metales nobles (Pd/C) con metales de transición (PdCu/C) es presentada en el esquema 2.



Esquema 2. Secuencia de reducción de especies NO_x generadas mediante DEMS.

Conclusiones

Se logró sintetizar materiales mono-metálicos y bi-metálicos a base de paladio y cobre y soportarlos en carbón vulcan, con tamaños nanométricos (3- 12 nm). Además, los materiales sintetizados muestran selectividad a la reacción de reducción de nitratos (RRN). Los catalizadores fueron evaluados en la reducción de especies nitradas (NO , NO_2 , NO_2^- , NO_3^-), observándose un mayor corriente de reducción con el catalizador PdCu/C, sintetizado con una carga metálica nominal de paladio menor (5.0 % wt) a la del catalizador Pd/C (10 % wt), siendo posible la reducción de la carga metálica del metal noble. El catalizador basado en cobre presenta desactivación en medio alcalino. Sin embargo, en conjugación con un metal noble (Pd) le brinda mayor estabilidad generando un efecto sinérgico que promueve los procesos de redox de las especies CO_2 - NO_x . Por otro lado, se observa que la presencia de NO y NO_2 favorece los procesos de reducción de NO_x , debido al incremento de concentración de especies nitradas como consecuencia de la hidrólisis de estos gases en la solución.

En todos los casos estudiados, los procesos redox ligados a la reacción de reducción de CO_x - NO_y se ven favorecidos con la incorporación de cobre. Además, mediante los análisis realizados con DEMS se lograron identificar las especies NH_3 , N_2 y N_2H_4 generadas en el proceso de reducción vía electroquímica de NO_x . Por lo que la incorporación de cobre confiere diferente selectividad e inhibe la reacción de evolución de hidrógeno hacia potenciales más catódicos (c.a 80 mV vs HER).

Los catalizadores muestran actividad catalítica aún a bajas concentraciones de nitrito (0.001 M) y nitrato, así como con la adición de NO , NO_2 y CO_2 siendo un resultado prometedor para el diseño de materiales para la reducción de especies en un amplio intervalo de concentración (0.001 – 2.0 M).

Productos generados

1. Patente

SEP | Instituto Politécnico Nacional
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA | "La Técnica al Servicio de la Patria"

ACUSE

Folio
UPDCE.D/STDT/CEPAT/01134/2019

Asunto
Solicitud de registro de Patente

Unidad Politécnica para el Desarrollo y la Competitividad Empresarial
"2019, Año del Cavallito del Sur, Emiliano Zapata"
60 años de la Unidad Profesional "Adolfo López Mateos"
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruiz"
60 años de IPN Canal Ocoac, Organismo Politécnico
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

150
ANIVERSARIO
UPDCE
Unidad Politécnica para el Desarrollo y la Competitividad Empresarial
del Sistema de Investigación de la Educación

CDMX, 14 de junio de 2019

Lic. José Roséndiz Martínez
Director de Normatividad, Consulta y Dictaminación de la Oficina del Abogado General, del Instituto Politécnico Nacional
PRESENTE

Solicito a usted, de no existir inconveniente, presentar ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI), antes del 20 de junio del 2019, la solicitud de patente de la invención denominada "SENSORES QUÍMICOS PARA LA DETECCIÓN DE CONTAMINANTES NO_x (NO, NO₂ y NO₂) BASADOS EN ELECTROCATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS Y SU PROCESO DE OBTENCIÓN", desarrollada por el C. Jesús Soto Hernández, alumno de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), el Dr. Arturo Manzo Robledo, trabajador académico adscrito a la ESIQIE, la C. Mayra Luna Trujillo y el C. José Ángel Cobos Murcia, colaboradores externos.

Por lo anterior, adjunto encontrará la siguiente información:

- Memoria descriptiva y figuras, por triplicado.
- Formato de reconocimiento de derechos de los inventores, por duplicado.
- Ficha de identificación de los inventores.
- Comprobante de pago con su línea de captura por un monto de \$2,709.76 (Dos mil setecientos nueve pesos 76/100 M.N.) por concepto de la tarifa de servicios del IMPI, en original y copia.
- Copia del comprobante de percepciones y descuentos del inventor del IPN.

Para contactar al Dr. Arturo Manzo Robledo, su correo electrónico es: amanzr@ipn.mx.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"La Técnica al Servicio de la Patria"

M. en C. Ricardo Monterrubio López
Director

Se emiten copias de conocimiento vía correo electrónico a:
Dra. Guadalupe Silva Oliver, Directora de la ESIQIE.
Mtra. Jahel Valdés Saucedo, Subdirectora Administrativa de la ESIQIE.
Dr. Arturo Manzo Robledo, Profesor de la ESIQIE.
C. Jesús Soto Hernández, Alumno de la ESIQIE.
C. Mayra Luna Trujillo y el C. José Ángel Cobos Murcia, Colaboradores externos.

RM/AM/ACM/cent

Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Edificio "Adolfo Ruiz Cortés"
Av. Wilfredo Massieu S/N, Col. Zacatenco, Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México
Conmutador 01 (55) 57296000 ext. 57020 www.updce.ipn.mx, correo electrónico: updce@ipn.mx

Solicitud de Patente de Invención o de Registro de Modelo de Utilidad o de Registro de Diseño Industrial

Homoclave del formato
IMPI-00-009
Fecha de publicación del formato en el DOF
24 / 05 / 2018

Folio y Fecha de Recepción
<p>INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL Dirección Divisinal de Patentes</p> <p>Solicitud Expediente: MX/a/2019/007222 Fecha: 18/JUN/2018 Hora: 14:39:43 Folio: MX/E/2019/038873 332826</p>  <p>MX/E/2019/038873</p>

Datos generales de la solicitud
<p>Marcar con una X sólo una opción</p> <p><input checked="" type="radio"/> Solicitud de Patente de Invención</p> <p><input type="radio"/> Solicitud de Registro de Modelo de Utilidad</p> <p><input type="radio"/> Solicitud de Registro de Diseño Industrial, especifique:</p> <p><input type="radio"/> Modelo Industrial <input type="radio"/> Dibujo Industrial</p>

Datos generales del o de los solicitante(s)

Personas físicas
CURP (opcional):
Nombre(s):
Primer apellido:
Segundo apellido:
Nacionalidad:
Teléfono (lada, número, extensión):
Correo electrónico (opcional):
<input type="radio"/> Continúa en anexo

Personas morales
RFC (opcional): IPN811229H26
Denominación o razón social: INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
Nacionalidad: MEXICANA
Teléfono (lada, número, extensión): 55 57296000 EXT. 51975
Correo electrónico (opcional): ipn.impi.notif@ipn.mx
<input type="radio"/> Continúa en anexo

Domicilio del o de los solicitante(s)

Código postal: 07738	
Calle: Av. Luis Enrique Erro, Oficina del Abogado General, Edificio de la Dirección General	
<small>(Por ejemplo: Avenida Insurgentes Sur, Boulevard Avila Camacho, Calzadas, Cruceador, etc.)</small>	
Número exterior: S/N	Número interior:
Colonia: ZACATENCO	
<small>(Por ejemplo: Anillo con Jardín, Residencia Héroe, Fraccionamiento, Sección, etc.)</small>	
Municipio o demarcación territorial: GUSTAVO A. MADERO	Localidad: U Profesional "ALM"
Entidad Federativa: CIUDAD DE MÉXICO	Entre calles (opcional):
País: MÉXICO	Calle posterior (opcional):

2. Artículo

Track Your Accepted Article

The easiest way to check the publication status of your accepted article

Electrochemical reduction of NO_x species at the interface of nanostructured Pd and PdCu catalysts in alkaline conditions

Article reference	APCATB_118048
Journal	Applied Catalysis B: Environmental
Corresponding author	Arturo Manzo Robledo
First author	Jesus Soto Hernandez
Received at Editorial Office	18 Mar 2019
Article revised	28 Jul 2019
Article accepted for publication	1 Aug 2019



➤ ISSN 0926-3373

Last update: 1 Aug 2019

✉ [Share via email](#)

Referencias

- [1] J.N. Armor, Environmental catalysis, Appl. Catal. B Environ. 1 (1992) 221–256.
- [2] IPCC, Synthesis Report, Section 1.1: Observations of climate change, in IPCC AR4 SYR 2007.
- [3] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, Energy Conversion and Management 48 (2007) 1255–1265
- [4] K.A. Karanasios, I.A. Vasiliadou, S. Pavlou, D. V. Vayenas, J. Hazard. Mater. 180 (2010) 20–37.
- [5] L. Castoldi, L. Lietti, I. Nova, R. Matarrese, P. Forzatti, F. Vindigni, S. Morandi, F. Prinetto, G. Ghiotti, Chem. Eng. J. 161 (2010) 416–423.
- [6] Enrique Estrada Padilla. Tesis de licenciatura. Ingeniería química industrial. ESIQIE-IPN (2012)
- [7] America's Climate Choices: Panel on Advancing the Science of Climate Change; National Research Council (2010).
- [8] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, J. Electroanal. Chem. 594 (2006) 1.
- [9] Z. Liu, J. Li, j. Hao, Chem. Eng. J., 165 (2010) 420.
- [10] Deng Zhang, Hongxia Fu, Liying Shi J. Sol. Ste. Chem. 180 (2007) 654.
- [11] Mai H.X., Sun L.D., Zhang Y.W., Si R., Feng W., J. Phys. Chem. B 109 (2005) 24380.
- [12] Wu X., Kawi S.. Cryst. Growth Des. 10 (2010) 1833.
- [13] J.H. Lee, D.L. Trimm, N.W. Cant, Catal. Today 47 (1999) 3536.
- [14] I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti, Catal. Today. 136 (2008) 128–135.
- [15] J. Martínez, A. Ortiz, I. Ortiz, Appl. Catal. B Environ. 207 (2017) 42–59.

-
- [16] G. Hodes. Chemical solution deposition of semiconductors films. Ed. Marcel Dekker. 2003
- [17] Haruyuki Atomi, Journal of Bioscience and bioengineering 94(2002) 497-505.
- [18] Thrash, J.C., Coates, J.D., Sci. Technol. 42(2008) 3921–3931.
- [19] Enrique Estrada Padilla. Tesis de licenciatura. ESIQIE-IPN (2012) 35-39.
- [20] N. Barrabés, J. Just, A. Dafinov, F. Medina, J.L.G. Fierro, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, Appl. Catal. B Environ. 62 (2006) 77–85
- [21] A.C.A. De Vooy, R.A. Van Santen, J.A.R. Van Veen, J. Mol. Catal. A Chem. 154 (2000) 203–215.
- [22] B.K. Simpson, D.C. Johnson, Electroanalysis. 16 (2004) 532–538.
- [23] Sitshebo, A. Tsolakis, K. Theinnoni, Chem. Eng. J.,158 (2010) 402.
- [24] S. W. Bae, S. A. Roh, S. D. Kim, Chemosphere, 65 (2006) 170.
- [25] M. Ayoub, M. F. Irfan, K-S. Yoo, Energy Convers. Manage., 52 (2011) 3083.
- [26] Y. Sakamoto, K. Okumura, M. Leage, S. Brosda, Catal. Today, 146 (2009) 299.
- [27] S. Furfori, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, Chem. Eng. J., 154 (2009) 348.
- [28] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Electrochim. Acta. 53 (2008) 5977–5984.
- [29] S. Sitshebo, A. Tsolakis, K. Theinnoni, Chem. Eng. J 158 (2010) 402.
- [30] Estudillo-Wong L. A., Tesis de maestría, ESIQIE- IPN, México, 2011.
- [31] Norihiro Suzuki, Yusuke Yamauchi J Sol-Gel Sci Technol (2010) 53:428–433
- [32] J.C. Bertolini, P. Delichere, B.C. Khanra, J. Massardier, C. Noupa, B. Tardy, Catal. Letters. 6 (1990) 215–224.
- [33] R.F. Egerton Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM (125-127)
- [34] P. Atkins, J. De Paula, Química Física. 8ª Ed, 2008, (942-945), ISBN: 9789500612487
-

-
- [35] Zoski, Handbook of Electrochemistry. Elsevier 2007 (513-515)
- [36] T.M. Gür, R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1067–1075.
- [37] K. Kammer Hansen, E.M.M. Skou, H. Christensen, K.K. Hansen, E.M.M. Skou, H. Christensen, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2007–2012.
- [38] A.C.A. De Vooy, G.L. Beltramo, B. Van Riet, J.A.R. Van Veen, M.T.M. Koper, Electrochim. Acta. 49 (2004) 1307–1314.
- [39] S. Suzuki, T. Nakato, H. Hattori, H. Kita, J. Electroanal. Chem. 396 (1995) 143–150.
- [40] G.L. Beltramo, M.T.M. Koper, Langmuir. 19 (2003) 8907–8915.
- [41] J. Qiao, Y. Liu, J. Zhan, Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. Fundamentals and Technologies, (2016)267-286).
- [42] D.Y.C. Leung, G. Caramanna, M.M. Maroto-Valer, Renew. Sustain. Energy Rev. 39 (2014) 426–443.
- [43] E. de Visser, C. Hendriks, M. Barrio, G. de Koeijer, S. Liljemark, Y. Le Gallo, Int. J. Greenh. Gas Control. 2 (2008) 478–484.
- [44] U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.D. Vorlop, Catal. Today. 55 (2000) 79–90
- [45] C. Amatore, J.M. Saveant, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 86 (1978) 227-232.
- [46] D. Çirimi, R. Aydın, F. Köleli, J. Electroanal. Chem. 736 (2015) 101–106.
- [47] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Electrochim. Acta. 53 (2008) 5977–5984.
doi:10.1016/j.electacta.2008.03.048.