

**EVALUACIÓN DE Ag SOPORTADA SOBRE NANOTUBOS DE TiO₂ COMO
CATALIZADOR EN LA OXIDACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE ETANOL**

LEYDY CAROLINA FORERO FRANCO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2019

**EVALUACIÓN DE Ag SOPORTADA SOBRE NANOTUBOS DE TiO₂ COMO
CATALIZADOR EN LA OXIDACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE ETANOL.**

LEYDY CAROLINA FORERO FRANCO

Trabajo de grado para obtener título de: Ingeniera Química

DIRECTOR

JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA

Doctor en química

CO-DIRECTOR

Dra. CÉLIA DE FRAGA Malfatti

Doctora en ingeniería de materiales

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2019

DEDICATORIA

Primero al Señor de los milagros y a la virgen de Chiquinquirá quienes guiaron cada uno de mis pasos permitiéndome superar todos los obstáculos y a quienes encomendé mi carrera de principio a fin.

A mis padres Federico Forero Patiño y Claudia Inés Franco Gamboa por sus enseñanzas, dedicación, esfuerzo, amor y apoyo incondicional, a ellos les debo todo.

A mi hermano Jhair Julian Forero Franco por ser mi ejemplo de superación, y ser quien me inspire a luchar por mis sueños.

A la familia Franco Franco, quienes, confiaron y creyeron en mí apoyándome desde el inicio de mi carrera, siendo para mí, mi segundo hogar.

A Oliva Gamboa Hernández quien más que una tía siempre fue mi ejemplo a seguir, quien me apoyó en cada uno de mis proyectos, en quien siempre encontré un consejo.

A Kevin Leandro Rosas Barrera, por su confianza, paciencia y dedicación, porque más que un profesor fue un amigo y apoyo en los momentos que más necesité.

A mis amigas Erika Fonseca, Katherine Fernández, Paula Ojeda y Valentina Cely, con quienes di los primeros pasos en este hermoso caminar y con quienes llegué al final de esta etapa universitaria, por que más que amigas fuimos como hermanas.

A Jorge Durán, Felipe Correa, Wendy Martínez por confiar y creer en mí, a quienes considero como hermanos.

A mi abuelita Marina Gamboa Hernández y mis tías Etelvina e Isabel Forero Patiño quienes al mirar al cielo me brindaron tranquilidad y me guiaron en cada una de mis decisiones.

A Cristian Ferney Durán Moreno (Q.E.P.D).

Finalmente a cada uno de los profesores que aportaron infinitas enseñanzas desde el inicio de mi vida académica, en especial a los profesores María Inés Almeyda Gómez, Guillermo León, Jorge Cupaban (Q.E.P.D), Hernando Guerrero y José Gutiérrez Gallego.

AGRADECIMIENTOS

A DIOS por permitirme culminar esta etapa de mi vida, por darme las fuerzas necesarias para superar cada dificultad y por ser mi guía durante toda la formación académica y personal.

A mi familia por ser mi apoyo y motivación siempre, por creer en mí aun cuando yo sentía que no podía más, porque juntos logramos superar cada uno de los obstáculos.

A Colchosan y todas las personas que hacen parte de la empresa, por su aporte económico en cada una de las experiencias vividas en el transcurso de mi vida.

A mi director de tesis el Doctor Julio Andrés Pedraza Avella y al grupo de investigación GIMBA-UIS y al grupo de investigación CICAT, quienes me permitieron el uso de distintos equipos para la síntesis del material.

A Kevin Leandro Rosas Barrera, por la confianza, el asesoramiento y apoyo en cada una de las etapas de mi proyecto de grado, por su dedicación en el momento de orientarme.

A la Universidad Industrial de Santander, la escuela de ingeniería Química y Relaciones exteriores por el apoyo económico para llevar a cabo la pasantía de investigación en Brasil.

A mi Co-Directora, la Doctora Célia de Fraga Malfatti, por la confianza, la acogida y por abrirme las puertas del laboratorio de pesquisa em corrosão –LAPEC. Agradeciendo también, a cada uno de los integrantes en especial a Thais Lesmes, Eliane Coser, Janice Adamski y Alexander Bervian.

A Elen Leal da Silva por su dedicación, confianza, enseñanzas y apoyo durante el desarrollo de la tesis en Brasil.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	10
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	13
1.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE (CC)	13
1.1.1 Tipo de pilas	13
1.1.2 Celdas de combustible de alcohol directo alcalino (ADAFc)	14
1.2 ELECTROCATALIZADORES	14
1.3 SOPORTE DEL CATALIZADOR	15
1.3.1 Material del soporte del catalizador	16
1.3.1.1 Dióxido titanio (TiO ₂)	17
1.3.1.2 Nanotubos de TiO ₂	18
1.3.1.3 Anodización	19
1.4 MÉTODOS DE DEPOSICIÓN	21
1.4.1 Pulverización catódica de magnetron “ <i>sputtering</i> ”	22
2. OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GENERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. METODOLOGIA Y EXPERIMENTAL	24
3.1 SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE TiO ₂	24
3.1.1 Tratamiento mecánico	24
3.1.2 Anodización	25
3.1.3 Curva de densidad de corriente (i VS t)	25
3.1.4 Tratamiento térmico	25

3.2 SÍNTESIS DE LOS ELECTROCATALIZADORES.....	25
3.3 CARACTERIZACIÓN.....	26
3.3.1 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (<i>EDS</i>) y Microscopia electrónica de barrido (<i>SEM</i>)	26
3.3.2 Difracción de rayos-X (<i>DRX</i>).....	26
3.3.3 Caracterización electroquímica.....	27
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	28
4.1 CURVA DE DENSIDAD DE CORRIENTE (<i>i</i> VS <i>t</i>)	28
4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (<i>SEM</i>) Y ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (<i>EDS</i>)	29
4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (<i>DRX</i>).....	31
4.4 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (<i>CV</i>)	33
4.4.1 Electrocatalizador a base de Ag	33
5. CONCLUSIONES.....	37
6. RECOMENDACIONES	38
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	¡Error! Marcador no definido.
BIBLIOGRAFÍA.....	39
ANEXOS.....	45

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura. 1 Esquema de la metodología en la síntesis y caracterización de los catalizadores.....	24
Figura. 2 curva de corriente en función de tiempo (I Vs t)	28
Figura. 3 (a, b, c) Imágenes SEM de películas de nanotubos de TiO_2 , (d) EDS nanotubos de TiO_2	29
Figura. 4 Imágenes SEM y EDS de a,d) $\text{Ag-TiO}_{2-5\text{s}}$, b,e) $\text{Ag-TiO}_{2-10\text{s}}$, c,f) $\text{Ag-TiO}_{2-15\text{s}}$	31
Figura. 5 Difracción de Rayos X (DRX) de nanotubos de: a) TiO_2 , y b) $\text{Ag-TiO}_{2-10\text{s}}$ y $\text{Ag-TiO}_{2-15\text{s}}$	32
Figura. 6 voltametrías cíclicas de $\text{Ag-TiO}_{2-5\text{s}}$, $\text{Ag-TiO}_{2-10\text{s}}$, $\text{Ag-TiO}_{2-15\text{s}}$ y nanotubos de TiO_2 en una solución NaOH (1M) + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1M).	35

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE Ag SOPORTADA SOBRE NANOTUBOS DE TiO_2 COMO CATALIZADOR EN LA OXIDACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE ETANOL*.

AUTOR: LEYDY CAROLINA FORERO FRANCO**

PALABRAS CLAVE: TiO_2 , nanotubos, anodización, electrocatalizadores, plata, EOR, pulverización catódica.

Las pilas de combustible de etanol directo se basan en la electrooxidación de etanol a baja temperatura y constituyen un sistema de conversión de energía alternativa. Sin embargo, dado que la electrooxidación con etanol es una reacción cinética lenta, necesitan catalizadores como Pt, Ag, Cu, Au entre otros, para mejorar su eficiencia. Considerando el alto costo del catalizador, se hace necesario el uso de materiales de soporte. Existen diferentes tipos de material, de tipo orgánico e inorgánico. En este último, se encuentran los soportes a base de óxido de indio, alúmina, sílice, óxido de cerio, zirconio y óxido de titanio. El TiO_2 presenta diferentes morfologías; entre ellas los nanotubos de TiO_2 son los más empleados debido a su excelente conductividad, estabilidad química, gran área superficial y no toxicidad. El objetivo de este estudio fue la síntesis y caracterización de electrocatalizadores a base de Ag utilizando como material de soporte nanotubos de TiO_2 obtenidos por anodización electroquímica. Para el crecimiento de los nanotubos de TiO_2 , se empleó un electrolito compuesto por 0.2M NH_4F , 10% H_2O y etilenglicol como solvente. El potencial aplicado y el tiempo de anodización fueron de 30V y 120 minutos, respectivamente. Se depositó Ag en los nanotubos de TiO_2 por el método de pulverización catódica (Sputtering) a diferentes tiempos, 5, 10 y 15s. Los electrocatalizadores se caracterizaron por las técnicas de: difracción de rayos X (DRX), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM). El comportamiento electroquímico del electrocatalizador se evaluó mediante voltametría cíclica en una solución NaOH (1.0M) + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1.0M). Los electrocatalizadores Ag- TiO_2 -10s y Ag- TiO_2 -15s mostraron un comportamiento característico para la oxidación del etanol en medio alcalino. Mientras que Ag- TiO_2 -5s, no presenta ningún pico de oxidación para el etanol.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Director: Dra. Célia de Fraga Malfatti.

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF THE DEPOSITION OF Ag ON NANOTUBES OF TiO₂ IN THE ELECTROCATALYTIC FOR ETHANOL OXIDATION *.

AUTHORS: LEYDY CAROLINA FORERO FRANCO**

KEYWORDS: TiO₂, nanotubes, anodization, electrocatalyst, silver, EOR, Sputtering.

The direct ethanol fuel cells are based on the electrooxidation of ethanol at low temperature and constitute an alternative energy conversion system. However, they need catalysts such as Pt, Ag, Cu, Au to improve their efficiency, since electrooxidation with ethanol is a slow kinetic reaction. Considering the high cost of the catalyst, it is necessary to use support materials. There are different types of material, organic and inorganic. In the latter, there are supports based on indium oxide, alumina, silica, cerium oxide, zirconium and titanium oxide. TiO₂ presents different morphologies; among them the TiO₂ nanotubes are the most used due to their excellent conductivity, chemical stability, large surface area and non-toxicity. The objective of this study was the synthesis and characterization of Ag-based electrocatalysts using TiO₂ nanotubes obtained by electrochemical anodization as support material. For the growth of the TiO₂ nanotubes, an electrolyte composed of 0.2M NH₄F, 10% H₂O and ethylene glycol as solvent was used. The applied potential and anodization time were 30V and 120 minutes, respectively. Ag was deposited on the TiO₂ nanotubes by the sputtering method at different times, 5, 10 and 15s. The electrocatalysts were characterized by the techniques of: X-ray diffraction (*XRD*), X-ray energy dispersion spectrometry (*EDS*) and scanning electron microscopy (*SEM*). The electrochemical behavior of the electrocatalyst was evaluated by cyclic voltammetry in a NaOH solution (1.0M) + C₂H₅OH (1.0M). The electrocatalysts Ag-TiO₂-10s and Ag-TiO₂-15s showed a characteristic behavior for ethanol oxidation in an alkaline medium. While Ag-TiO₂-5s, it does not present any for ethanol oxidation peak.

* Bachelor thesis

** Faculty of Physicochemical Engineerings. School of Chemical Engineering. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Director: Dr. Célia de Fraga Malfatti

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de energía junto con las preocupaciones sobre el daño al ecosistema y el progresivo consumo de energía fósil no regenerativa plantean una gran necesidad de fuentes de energías limpias y eficientes. Dentro de los dispositivos de conversión de energía sostenible se encuentran las pilas de combustible o celdas de combustible (CC). Estos dispositivos permiten la generación directa de energía eléctrica a partir de la oxidación electroquímica de un combustible. Existen varios tipos de celdas de combustibles y suelen ser clasificadas por el intervalo de temperatura de trabajo y por la naturaleza del electrolito. Uno de estos tipos son las celdas de combustible de alcohol directo (*DAFC*); las cuales emplean como combustibles diferentes compuestos como son: metanol, etanol, etilenglicol y 2-propanol [1]. El etanol es un combustible renovable importante, que podría producirse convenientemente en grandes cantidades. Además, no sólo se caracteriza por una densidad de energía significativamente alta, sino que también es sustancialmente no tóxico para el funcionamiento de la celda [2]. Conjuntamente, el etanol tiene una energía específica de $8.01 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$, que es comparable con la de la gasolina [3]. Las celdas de combustible de etanol (*DEFC*) son celdas de combustible de baja temperatura, cuyas reacciones redox tienen una cinética lenta. Por lo tanto, se hace necesario el uso de electrocatalizadores de metales, generalmente nobles, como el platino (Pt), la plata (Ag) y el oro (Au) capaces de acelerar esas reacciones [4]. El Pt es el metal catalítico comúnmente utilizado en el ánodo de las *DEFC* debido a sus excelentes propiedades en la adsorción y disociación del etanol. Sin embargo,

[1] Kamarudin, M.Z.F, et al. Review: Direct ethanol fuel cells. International journal of hydrogen energy 38, 2013. pp 9438-9453.

[2] PIEROZYNSKI, Boguslaw; MIKOLAJCZYK, Tomas y TUREMKO, Marcin. On the Temperature Performance of Ethanol Oxidation Reaction at Palladium-Activated Nickel Foam. Electrocatalysis vol 6, 2015. pp 173-178.

[3] YE, Wang; SHOUZHONG, Zou y CAI, Wen-Bin. Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. Catalysts, vol. 5, 2015. pp 1507-1534.

[4] LEAL DA SILVA, Elen, et al. Influence of activated carbon porous texture on catalyst activity for ethanol electro-oxidation. International journal of hydrogen energy 39, 2014. pp 14760-14767.

el costo de Pt es un impedimento importante en la comercialización de la tecnología de celdas de combustible [3]. Otro metal que se ha estudiado en los últimos años es la plata, debido a que su precio es considerablemente menor comparado con el Pt. Además, muestra algunas propiedades únicas en la detección química y biológica en comparación con los otros metales nobles [5], y ha sido sintetizada por métodos químicos como es el método de reducción. Para reducir aún más el costo del catalizador metálico, las nanopartículas catalíticas se han dispersado en los materiales de soporte. Dicho soporte, no sólo disminuye la carga del catalizador y, por lo tanto, el costo, sino que también aumenta la actividad catalítica de las nanopartículas metálicas [6,7] El material del soporte se puede clasificar en dos categorías de acuerdo a su origen: a base de carbono e inorgánicos. El material carbonoso es el más usado como soporte de catalizador para las *DEFC*. Sin embargo, estos materiales presentan un gran problema ya que son susceptibles a la oxidación durante el proceso de trabajo de la celda de combustible y los ciclos de arranque/apagado. La corrosión de los soportes provoca la aglomeración de partículas metálicas, lo que resulta en una disminución del área de superficie electroquímicamente activa (*ECSA*) de los catalizadores. Además, la corrosión del carbono conduce a una pérdida de contacto entre las partículas metálicas y los soportes. Como resultado, se inhibe el proceso de transferencia de carga. Estos fenómenos reducen la actividad electrocatalítica de los catalizadores de las *DEFC* y, por lo tanto, disminuyen el rendimiento y la durabilidad de las celdas [8]. Por otro lado, entre los materiales inorgánicos se encuentran los soportes a base de titanio, óxido de indio, alúmina, sílice, óxido de cerio y zirconio. Sin embargo, uno de los más destacados es el TiO_2 , ya que presenta alta resistencia a la corrosión en el entorno de trabajo de la celda de combustible. Además, ofrece otras propiedades

[5] WEN XIE, Si, et al. Comparison of Alcohol Electrooxidation on Pt and Pd Electrodes in Alkaline Medium. *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol 6, 2011. pp 882 – 888.

[6] LEAL DA SILVA, Elen, et al. Biomass Derived Carbon as Electrocatalyst Support for Ethanol Oxidation Reaction in Alkaline Medium: Electrochemical and Spectroelectrochemical Characterization. Springer Nature B.V, 2018. pp 1-12.

[7] MARTINS, C.A, et al. Agglomeration and cleaning of carbon supported palladium nanoparticles in electrochemical environment. *Electrocatalysis* vol 5, 2014. pp 204–212.

[8] NGUYEN, Son Truong; YANHUI Yang y XIN Wang. Ethanol electro-oxidation activity of Nb-doped- TiO_2 supported PdAg catalysts in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental* vol 113– 114, 2012. pp 261– 270.

como estabilidad física y química tanto en soluciones ácidas como en alcalinas, grandes áreas superficiales específicas, estabilidad térmica, buena conductividad y bajo precio [9,10]. El TiO_2 puede ser sintetizado con diferentes morfologías a escala nanométrica como nanopartículas, nanotubos y nanovaras; utilizando diferentes métodos de obtención como son la síntesis hidrotermal y la anodización potencioestática [10]. Entre estos dos métodos, se destaca la anodización potencioestática ya que es la única que permite obtener nanotubos verticales altamente ordenados y adheridos fuertemente al sustrato metálico. Esta última característica, es de suma importancia ya que aumenta la conductividad y por ende el transporte de los electrones hacia el cátodo a través del circuito externo [9].

El objetivo de este estudio fue la síntesis y caracterización de electrocatalizadores a base de Ag utilizando como material de soporte nanotubos de TiO_2 obtenidos por anodización electroquímica. Para el crecimiento de los nanotubos de TiO_2 , se empleó un electrolito compuesto por 0.2M NH_4F , 10%v H_2O y etilenglicol como solvente. El potencial aplicado y el tiempo de anodización fueron de 30V y 120 minutos, respectivamente. Se depositó Ag en los nanotubos de TiO_2 por el método de pulverización catódica (*Sputtering*) a diferentes tiempos, 5, 10 y 15s. Se encontró que el electrocatalizador Ag- TiO_2 -5s no registra ningún proceso oxidación/reducción del etanol. Sin embargo, los materiales Ag- TiO_2 -10s y Ag- TiO_2 - 15s mostraron un comportamiento característico para la oxidación del etanol en medio alcalino, mostrando una mejora en la película obtenida a 10 s de deposición ya que presentó un pico de oxidación con mayor densidad de corriente y una dispersión más homogénea de la plata sobre el sustrato.

[9] LIANG, Y.Q, et al. Silver nanoparticles supported on TiO_2 nanotubes as active catalysts for ethanol oxidation. Journal of Catalysis. Vol. 278, 2011. pp 276–287.

[10] BERGER, Steffen, et al. Self-organized TiO_2 nanotubes: Factors affecting their morphology and properties. Phys. Status Solidi B. Vol 247, 2010. pp 2424–2435.

1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

1.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE (CC)

Una celda de combustible o pila de combustible (CC) es un dispositivo de conversión energética basado en celdas electroquímicas que produce electricidad directamente a partir de la oxidación de un combustible y la reducción simultánea de un oxidante. Cada pila consta de dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito. El combustible se suministra al ánodo, donde ocurre la reacción de oxidación y libera electrones al circuito externo. El oxidante es alimentado al cátodo donde llegan los electrones del circuito externo, y ocurre la reacción de reducción. El flujo de electrones desde el ánodo al cátodo, produce corriente eléctrica (ver anexo A). Las pilas de combustibles ofrecen una alta eficiencia en la conversión de energía química a eléctrica de 40 a 60% y para el caso de la cogeneración pueden llegar hasta 80-85%. Esto se debe básicamente a que convierten la energía química en la energía eléctrica en un solo paso comparado con los procesos térmicos convencionales donde la energía química del combustible se transforma primero en energía térmica, después en energía mecánica y finalmente en energía eléctrica. Este ciclo trae consigo una serie de pérdidas de eficiencia [11].

1.1.1 Tipo de pilas: Existen varios tipos de celdas de combustible que pueden ser clasificadas principalmente por el intervalo de temperatura de trabajo y por la naturaleza del electrolito. Las 5 más conocidas son: de membrana polimérica (*PEMFC*), alcalinas (*AFC*), de ácido fosfórico (*PAFC*), de carbonato fundido

[11] CALDERÓN S, Reinaldo. Oxidación catalítica de metano sobre el material $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_4$ tipo K_2NiF_4 preparado mediante método de pechini. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías físico-químicas. 2012.

(*MCFC*) y las de óxido de sólido (*SOFC*). En la tabla 1 (anexo B), se muestran algunas características para cada tipo de celda de combustible [11].

1.1.2 Celdas de combustible de alcohol directo alcalino (ADAFc): Las celdas de combustible de alcohol directo alcalina (*ADAFc*) han demostrado que pueden producir densidades de corriente más altas que las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (*PEMFC*). Sin embargo, los *AFC* tienen ventajas, que incluyen su bajo costo y la velocidad de corrosión es lenta. Además, las *AFC* pueden usar electrocatalizadores de metales nobles relativamente baratos, como la plata y oro, en lugar del platino. Esto se debe a la cinética de reacción más rápida de la reducción de oxígeno en comparación con las *PEMFC* [1]. Las celdas de combustible de etanol directo (*DEFC*), se están haciendo más populares ya que el etanol es un combustible renovable importante, que podría producirse convenientemente en grandes cantidades. Por ejemplo, por fermentación de biomasa que contiene azúcar. En comparación con el metanol, el etanol no sólo se caracteriza por una densidad de energía significativamente más alta, sino que también es sustancialmente no tóxico para el funcionamiento de la celda [2]. Además, el etanol tiene una energía específica de $8.01 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$, que es comparable a la de la gasolina [3]. También, este alcohol tiene una baja emisión de contaminantes, fácil entrega, alto almacenamiento de combustible y se alimenta directamente sin reformado [12,13].

1.1 ELECTROCATALIZADORES

La cinética relativamente lenta para la reacción de oxidación del etanol (*EOR*) presenta un obstáculo importante para el desarrollo de celdas de combustible de

[12] M.H.M.T. Assumpção, et al. The effect of ethanol concentration on the direct ethanol fuel cell performance and products distribution: A study using a single fuel cell/attenuated total reflectance e Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Power Sources*. Vol.253, 2014. pp 392-396.

[13] KAMARUDIN, M.Z.F, et al. Review: Direct ethanol fuel cells. *International journal of hydrogen energy*. Vol 38, 2013. pp 9438-9453.

etanol directas (*DEFC*) y es por esto que se hace necesario el uso de electrocatalizadores [3]. La actividad específica de un catalizador depende fuertemente de su naturaleza, la distribución de tamaño de partícula y el material de soporte. Pt es el metal catalítico más utilizado en el ánodo de las *DEFC*, debido a sus excelentes propiedades en la adsorción y disociación del etanol. Sin embargo, el costo del Pt es un impedimento importante en la comercialización de la tecnología de celdas de combustible. Es por esto, que se buscan nuevas alternativas [6,14]; como por ejemplo, la utilización de metales más económicos como Ag [9, 15], Cu [16,17,18] y Au [19, 20]. Recientemente, los metales como Ag han atraído mucha atención debido a su bajo costo y disponibilidad en la corteza terrestre respecto al Pt [9].

1.2 SOPORTE DEL CATALIZADOR

Por lo general, los electrocatalizadores para las *DEFC* constan de un catalizador metálico en forma de nanopartículas depositadas sobre la superficie de un soporte de material adecuado [14]. Dicho soporte, además de disminuir la carga del catalizador (bajo costo), aumenta la actividad catalítica de las nanopartículas metálicas. Lo anterior, ocurre debido a que los soportes aportan sitios ácidos o básicos, que puedan interaccionar con el sustrato, incrementando la concentración en la superficie del catalizador, además, si la fase activa se encuentra dispersa en

[14] ERMETE, Antolini. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. Vol 170, 2007. pp 1–12.

[15] MOHAMED, Mokhtar; KHAIRY M y SALAH Eid. Activity and stability studies of titanates and titanate-carbon nanotubes supported Ag anode catalysts for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*. Vol. 304, 2016. pp 255–265.

[16] WACHS, Israel y MADIX Robert J. The oxidation of ethanol on Cu (110) and Ag (110) catalysts. *Applications of Surface Science* 1, 1978. pp 303-328.

[17] MORALES, Bibiana María y CADÚS. Luis E. Oxidación total de etanol y propano sobre catalizadores de óxido mixto de Mn-Cu. *Volumen* 67, 2006. pp 229-236.

[18] LÓPEZ, Guil et al. Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts. *Volumen* 36, 2011. pp 1512-1523.

[19] PENG, Liu y EMIEL, Hensen. Highly Efficient and Robust Au/MgCuCr₂O₄ Catalyst for Gas-Phase Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde *Chem. Soc. vol* 135 (38), 2013. pp 14032–14035.

[20] LIXIA, Yang; WENYUE, Yang y QINGYUN, Cai. Well-Dispersed PtAu Nanoparticles Loaded into Anodic Titania Nanotubes: A High Antipoison and Stable Catalyst System for Methanol Oxidation in Alkaline Media. *J. Phys. Chem.* Vol. 111, 2007. pp 16613-16617.

un segundo material, muchas veces se mejora la eficacia catalítica. La notable cantidad de átomos disponibles como sitios activos en la superficie de las partículas de tamaño reducido genera catalizadores altamente activos, ya que la actividad química es proporcional al número de especies activas accesibles al sustrato [21].

1.3.1 Material del soporte del catalizador: Los requisitos principales para el material de soporte incluyen: (1) gran área superficial para la dispersión y estabilización de las nanopartículas del catalizador, (2) buena conductividad eléctrica para garantizar una conducción de electrones eficiente y (3) alta estabilidad en el entorno operativo de la celda de combustible [6]. Los soportes se pueden clasificar en dos categorías principales: soportes de origen carbonoso y soportes de origen inorgánico. La primera categoría consiste en materiales de carbono, como por ejemplo nanofibras de carbono [20], microesferas de carbono [22], nanotubos de carbono [23], y carbón poroso [14]. Entre los materiales inorgánicos se utilizan soportes con base de titanio [9, 1,24,25,26,27], óxido de indio, alúmina, sílice, óxido de cerio y zirconio. Los materiales de carbono, como el negro de carbón y el grafito, se usan comúnmente como soportes de catalizadores para la oxidación del etanol. Sin embargo, los materiales a base de carbono son susceptibles a la oxidación durante el proceso de trabajo de la pila de combustible y los ciclos de arranque/apagado [6]. La corrosión de los soportes provoca la aglomeración de partículas de metal, lo que resulta en una disminución del área de superficie electroquímicamente activa (ECSA) de los catalizadores. Además, la corrosión del

[21] ZANELLA, Rodolfo. Aplicación de los nanomateriales en catálisis. Mundo Nano. Vol. 7, 2014. pp 66-82.

[22] CHANGWEI, Xu, et al. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. Electrochemistry Communications. Vol 9, 2007. pp 997–1001.

[23] J.E. Thomas, et al. Carbon nanotubes as catalyst supports for ethanol oxidation. International journal of hydrogen energy. Vol 35, 2010. pp 11681-11686.

[24] DONG, Shaojun, et al. Pt modified TiO₂ nanotubes electrode: Preparation and electrocatalytic application for methanol oxidation. International journal of hydrogen energy. Vol.35, 2010. pp 12169 -12173.

[25] SONG, Huanqiao, et al. TiO₂ nanotubes promoting Pt/C catalysts for etanol electro-oxidation in acidic media. Journal of Power Sources. Vol.170, 2007 pp 50–54.

[26] SONG, Huanqiao, et al. TiO₂ nanotubes promoting Pt/C catalysts for etanol electro-oxidation in acidic media. Journal of Power Sources. Vol.170, 2007 pp 50–54.

[27] YUAN-HANG, Qin, et al .TiO₂ nanotube arrays supported Pd nanoparticles for etanol electrooxidation in alkaline media. Electrochimica Act. Vol 106, 2013. pp 372– 377.

carbono conduce a una pérdida de contacto entre las partículas metálicas y los soportes. Estos fenómenos reducen la actividad electrocatalítica de los catalizadores de pilas de combustible y, por lo tanto, disminuyen su rendimiento y durabilidad [8]. Cao Chunlan et al., depositaron Pt en diferentes soportes: carbono, titanio y nanotubos de TiO_2 . El catalizador de Pt/ TiO_2 NT presentó una mayor actividad y una capacidad anti-envenenamiento para la oxidación de etanol en medios ácidos y alcalinos, debido a la interacción sinérgica entre el soporte de TiO_2 y las nanopartículas de Pt. Estos resultados han confirmado que el material de Pt/ TiO_2 NT preparado podría ser un catalizador prometedor para el ánodo en las *DEFC* [28]. Sin embargo, el alto costo del Pt obstaculiza su aplicación industrial, es por esto que se han propuesto otros metales como Ag para ser utilizado como catalizador para la oxidación de etanol.

1.3.1.1 Dióxido titanio (TiO_2): Entre todos los óxidos de metales de transición, el TiO_2 es el material más estudiado en la ciencia de los materiales con más de 40000 publicaciones en los últimos 10 años [29]. El dióxido de titanio (TiO_2) ofrece una serie de ventajas tales como alta estabilidad física y química, alta actividad como fotocatalizador, buena conductividad y bajo precio [9]. Es un óxido de metal de transición versátil [30], además de esto presenta una alta resistencia al desgaste y dureza [10]. Se ha desarrollado una amplia variedad en la morfología de TiO_2 como: mesoestructuras, nanopartículas, nanotubos y nanovaras; utilizando diferentes técnicas de crecimiento al vacío (CVD y PVD), una síntesis química sol-gel y tratamientos hidrotermales [10]. Sin embargo, para lograr una disposición definida, una alineación vertical y homogénea sobre toda la superficie del sustrato, generalmente se utilizan estrategias litográficas como el uso de haces de luz, iones

[28] CHUNLAN, Cao, et al. Pt Nanoparticles Supported Inside TiO_2 Nanotubes for Effective Ethanol Electrooxidation. *J. Electrochem. Soc.* 160, 2013. pp H793-H799.

[29] ROY, Poulomi; BERGER, Steffen y SCHMUKI, Patrik. TiO_2 Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol 50, 2011. pp 2904 – 2939.

[30] THIRUGNANASAMBANDAN, Theivasanthi y MARIMUTHU Alagar. Titanium dioxide (TiO_2) Nanoparticles - XRD Analyses – An Insight

o haces de electrones. Alternativamente, los métodos de auto-organización basados en la oxidación anódica representan un enfoque más simple y directo de la nanoestructuración [31].

1.3.1.2 Nanotubos de TiO₂: Para muchas aplicaciones, es crucial maximizar el área de la superficie específica para lograr una eficiencia general máxima. Al disminuir las dimensiones a nanoescala, no sólo el área de superficie específica aumenta significativamente, sino que las propiedades electrónicas pueden cambiar considerablemente [29]. En cuanto a su morfología, generalmente los nanotubos de TiO₂ más largos presentan una alta área superficial, lo que es beneficioso para la deposición y dispersión de partículas de metal. Sin embargo, estas matrices son materiales semiconductores, por lo que una mayor longitud significa una mayor resistencia al transporte de los electrones, lo que reduciría el desempeño global del material soportado Metal- Nanotubos de TiO₂ [14,27]. Otra de sus bondades está relacionada con su alta estabilidad química y térmica y su no toxicidad [32,33,34]. Por otra parte, dichas nanoestructuras son utilizadas ampliamente en celdas solares [35,36], sensores [37], fotocatálisis [33,38,39], biomedicina [40], y

[31] SON TRUONG, Nguyen; YANHUI, Yang y XIN Wang. Ethanol electro-oxidation activity of Nb-doped-TiO₂ supported PdAg catalysts in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol 113–114, 2012. pp 261– 270.

[32] ACEVEDO-PEÑA, Próspero y GONZÁLEZ, Ignacio. Relation between morphology and photoelectrochemical performance of TiO₂ nanotubes arrays grown in ethylene glycol/wáter. *Procedia Chemistry*. Vol.12, 2014. pp 34 – 40.

[33] SIERRA-URIBE, Harrison; CÓRDOBA-TUTA, Elcy María y ACEVEDO-PEÑA, Próspero. The Effect of the Heating Rate on Anatase Crystal Orientation and Its Impact on the Photoelectrocatalytic Performance of TiO₂ Nanotube Arrays. *Journal of the Electrochemical Society*. Vol 164, 2017. Pp H279-H285.

[34] D. Regonini, et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Materials Science and Engineering R*. Vol 74, 2013. pp 377–406.

[35] ROY, Poulomi, et al. TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells. *The Royal Society of Chemistry*. Vol 2, 2009. pp 45-59.

[36] O'REGAN, Brian y GRÄTZEL, Michael. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. (1991). Vol 353, pp 737- 740.

[37] WOJCIECH, Maziarz; KUSIOR, Anna y TRENCZEK-ZAJAC, Anita. Nanostructured TiO₂-based gas sensors with enhanced sensitivity to reducing gases. *Beilstein J. Nanotechnol*. Vol 7, 2016. pp 1718–1726

[38] LEENA, Bora y RAJUBHAI, Mewada. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol 76, 2017 pp 1393-1421

[39] INDHUMATI, Paramasivam, et al. A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, 2012. pp 1-31.

[40] KUMMER, Kim et al. Aplicaciones biológicas de anodizado TiO₂ nanoestructuras: Una revisión de Ortopedia de stent Aplicaciones. *Cartas de Nanociencia y Nanotecnología*, Vol 4, 2012. pp 483-493.

soporte de catalizadores [12, 16, 17, 32,41]. Huanqiao Song et al., indicaron que las actividades catalíticas de los catalizadores de Pt/C para la electrooxidación del etanol mejoraron considerablemente con la adición de nanotubos de TiO₂, lo que demostró que el sistema de nanotubos de Pt, C y TiO₂ era una dirección prometedora para el desarrollo del ánodo [42].

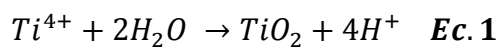
1.3.1.3 Anodización: La anodización generalmente se lleva a cabo aplicando un potencial constante entre 1–30 V en electrolito acuoso o entre 5–150 V en electrolitos no acuosos, que contienen aproximadamente 0.1–1 %wt de iones fluoruro [29]. En la Figura 2a (anexo C) se muestra un esquema de una configuración de anodización típica. La cual, consiste en una configuración de dos electrodos sumergidos en un electrolito. El metal a anodizar sirve como ánodo, mientras que una lámina Pt de área más grande que el material del ánodo sirve como cátodo. Se aplica un potencial constante sobre el montaje, lo cual genera un transporte de electrones desde el electrolito hacia el ánodo formando una capa de óxido, mientras tanto, para cerrar el circuito los electrones continúan su camino a través de la fuente hacia el cátodo [43].

La formación de nanotubos de óxidos metálicos en presencia de iones fluoruro ocurre en tres etapas, como se observa en la figura 2b (anexo C). En la etapa I, inicialmente se obtiene una gran densidad de corriente en el instante en que se aplica un potencial anódico que indica la oxidación de $Ti a Ti^{4+}$. Posteriormente, se observa una rápida disminución de la densidad de corriente que se atribuye a la formación de la capa de óxido a través de la reacción de hidrólisis:

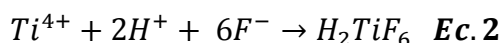
[41] W.J. Zhoua, et al. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. Journal of Power Sources. Vol. 126, 2014. pp 16–22.

[42] HUANGQIAO, Song, et al. TiO₂ nanotubes promoting Pt/C catalysts for ethanol electro-oxidation in acidic media. Journal of Power Sources vol 170, 2007. pp 50–54.

[43] YORK R, Smith, et al. Self-Ordered Titanium Dioxide Nanotube Arrays: Anodic Synthesis and Their Photo/Electro-Catalytic Applications. Materials, vol 6, 2013. pp 2892-2957



Durante la reacción de hidrólisis, los iones H^+ se acumulan. Con el fin de mantener la electroneutralidad, los iones F^- migran a los sitios H^+ (figura 2 c y d del anexo C). Cuando se alcanza una concentración crítica, se produce la disolución de TiO_2 mediante la formación de hexafluorotitanato acuoso.



La reacción de disolución de los cationes de Ti crea vacíos de cationes cargados negativamente en el óxido que migran a la interfaz metal/óxido, dando como resultado un gradiente de potencial a través del óxido. Este evento está marcado por un aumento en la densidad de corriente (etapa II). Durante esta etapa, la nucleación de los nanoporos ocurre en la superficie del óxido. Posteriormente, se observa un crecimiento de la capa de óxido nanotubular cuando la densidad de corriente alcanza un valor constante en el tiempo (etapa III). [43].

Para llevar a cabo el proceso de anodización se debe tener en cuenta diversos parámetros como: el tiempo de anodización, la intensidad del campo eléctrico y la composición del electrolito, debido a que éstos afectan directamente las propiedades morfológicas de los nanotubos, como por ejemplo: la longitud, el diámetro, rugosidad, porosidad, espesor de pared, entre otras [10, 32,44]. El uso de diversos tipos de electrolito utilizados en la síntesis de nanotubos de TiO_2 por el método de anodización permite clasificar los nanotubos en tres tipos de generaciones. **Generación I:** Está compuesta por los nanotubos de TiO_2 sintetizados en electrolitos de HF acuosos. **Generación II:** En esta generación se encuentran los electrolitos acuosos de pH neutro con adición de sales de flúor (por

[44] ACEVEDO-PEÑA, Próspero; LARTUNDO-ROJAS, Luis y GONZÁLEZ, Ignacio. Effect of water and fluoride content on morphology and barrier layer properties of TiO_2 nanotubes grown in ethylene glycol-based electrolytes. J Solid State Electrochem. Vol 17, 2013. pp 2939–2947.

ejemplo, NH_4F o NaF). **Generación III:** Los nanotubos llamados de tercera generación se obtienen en electrolitos orgánicos como el etilenglicol que contiene iones fluoruro y cantidades controladas de agua. Estos logran películas más gruesas, nanotubos con mayor longitud, paredes extremadamente lisas y permiten un mayor intervalo de potencial o de corriente para controlar su morfología [10].

Acevedo et al. (2013) estudiaron el efecto del contenido de H_2O y NH_4F en la morfología y las propiedades de la capa de barrera de los nanotubos de TiO_2 , sintetizados por anodización potenciostática en electrolitos a base de etilenglicol. Concluyeron que el porcentaje de H_2O influye directamente en el diámetro de los tubos, longitud y espesor de capa de barrera. En contraste, una mayor concentración de NH_4F disminuye el diámetro de los nanotubos [45]. Los parámetros utilizados en la síntesis de nanotubos de TiO_2 de este proyecto fueron tomados de lo reportado por Acevedo et al., quienes evaluaron la relación entre las variables de procesamiento durante el proceso de anodización (diferentes potenciales manteniendo el tiempo fijo, o manteniendo el voltaje de formación fijo y variando el tiempo) y mostraron que para nanotubos anodizados bajo un potencial de 30V y un tiempo de anodización de 120 minutos, se alcanza un máximo en el diámetro interno del tubo, lo que significa un aumento del área superficial. Siendo éste un factor importante para el material de soporte [46].

1.4 MÉTODOS DE DEPOSICIÓN

Existen varios métodos físicos de deposición de vapor para producir recubrimientos en un ambiente de vacío y éstos se pueden separar en dos grupos

[45] ACEVEDO-PEÑA, Próspero; ROJAS, Luis Lartundo y GONZÁLEZ, Ignacio. Effect of water and fluoride content on morphology and barrier layer properties of TiO_2 nanotubes grown in ethylene glycol-based electrolytes. *J Solid State Electrochem.* Vol 17, 2013. pp 2939–2947.

[46] ACEVEDO-PEÑA, Próspero y GONZÁLEZ, Ignacio. Relation between morphology and photoelectrochemical performance of TiO_2 nanotubes arrays grown in ethylene glycol/water. *Procedia Chemistry* 12, 2014. pp 34 – 40.

principales: (I) los que involucran técnicas de evaporación térmica, donde el material se calienta al vacío hasta que su presión de vapor es mayor que la presión ambiental, y (II) aquellos que involucran métodos de pulverización iónica, donde los iones de alta energía golpean un sólido y eliminan átomos de la superficie. Las técnicas de sputtering iónico incluyen sputtering de diodo, sputtering de haz de iones y sputtering de magnetrón [47].

1.4.1 Pulverización catódica de magnetrón “sputtering”: La pulverización con magnetrón ha surgido para complementar otras técnicas de recubrimiento al vacío, como la evaporación térmica y la evaporación por haz de electrones debido a que presenta las siguientes ventajas: altas tasas de deposición, facilidad de pulverización de cualquier metal, aleación o compuesto, películas de alta pureza, alta adherencia de películas, capacidad para recubrir sustratos sensibles al calor, facilidad de automatización, uniformidad en sustratos de gran área [47]. Dentro del proceso de pulverización, los iones de gas que salen del plasma se aceleran hacia un objetivo que consiste en el material a depositar. El material se separa (se pulveriza) del objetivo y luego se deposita sobre un sustrato. El proceso se realiza en un recipiente cerrado, que se bombea hasta una presión de vacío antes de que comience la deposición. Generalmente, para habilitar la combustión del plasma el argón se alimenta a la cámara a presión entre 0.5 Pa - 12Pa. Por radiación cósmica natural siempre hay algunos $Ar^{\pm}$ ionizados disponibles. En el DC-Sputtering un potencial U hasta unos cientos de voltios es aplicado al objetivo. Como resultado, los iones Ar^{-} se aceleran hacia el objetivo y liberan el material hacia el sustrato. Además, la pulverización catódica está restringida a materiales conductores como metales o semiconductores dopados [48].

[47] SWANN, Stephen. Magnetron sputtering. Phys Techno19, 1988. pp 67-75.

[48] DIDA GEORGIANA, constantin, et al. Magnetron sputtering technique used for coatings deposition; technologies and applications. 7th International Conference on Materials Science and Engineering – BRAMAT 2011.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL.

Evaluar el efecto de la deposición de Ag sobre nanotubos de TiO_2 en la oxidación electrocatalítica de etanol

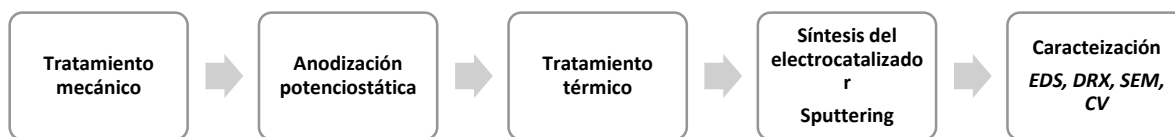
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Sintetizar películas de nanotubos de TiO_2 mediante la técnica de anodización potencioestática.
- Depositar Ag sobre los nanotubos de TiO_2 por el método de pulverización catódica (*Sputtering*)
- Evaluar la capacidad de oxidación de etanol de electrodos de Ag soportados sobre nanotubos de TiO_2 mediante voltametría cíclica

3. METODOLOGIA Y EXPERIMENTAL

Para la síntesis y caracterización de los catalizadores se siguieron varios pasos (ver fig. 1): primero se hizo un tratamiento mecánico, seguido de la síntesis de nanotubos de TiO_2 por el método de anodización potencioestática; enseguida se realizó un tratamiento térmico con el fin de obtener la fase anatasa de los nanotubos posteriormente, los electrocatalizadores fueron sintetizados utilizando la técnica de Sputtering y por último se realizó la caracterización de los materiales por diferentes técnicas.

Figura. 1 Esquema de la metodología en la síntesis y caracterización de los catalizadores



3.1 SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE TiO_2

La síntesis de los nanotubos de TiO_2 se desarrolló en el grupo de investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente – GIMBA. Para la síntesis de las películas de nanotubos de TiO_2 se usó como soporte láminas de titanio (98% pureza, Realum) con dimensiones de 2.5 cm x 0.8 cm.

3.1.1 Tratamiento mecánico: Para crear una superficie uniforme que promueva un crecimiento homogéneo de los nanotubos de TiO_2 , es necesario realizar un tratamiento mecánico con lijas de papel (No. 320, 600, 800, 1000, 1200, 2000, 2500) a cada una de las láminas de titanio, buscando remover inicialmente la capa pasiva de óxido presente y obtener una superficie reluciente.

3.1.2 Anodización: Las películas de nanotubos de TiO_2 se obtuvieron por anodización potencioestática en una celda de dos electrodos. Una lámina de Pt (99,99% de Alfa Aesar) fue empleada como contraelectrodo ubicada a 2 cm de la lámina de Ti (98% pureza, Realum), la cual se usó como electrodo de trabajo. Las condiciones empleadas para el proceso de anodización fueron: un potencial de 30V durante 120 minutos en un electrolito de H_2O 10%v/v, NH_4F 0,2 M. y etilenglicol, de acuerdo a lo reportado en trabajos previos [32]. Finalmente, las películas se lavaron con agua desionizada y se dejaron secar a temperatura ambiente.

3.1.3 Curva de densidad de corriente (i VS t): La curva de corriente en función de tiempo (i vs t), representa la dinámica de formación de la capa del óxido durante el proceso de anodización. Durante la anodización se utilizó el software TCXX, que tiene interfaz con un multímetro, haciendo posible la adquisición de los datos de corriente. El trazado de los gráficos fue realizado en el software Origin.

3.1.4 Tratamiento térmico: Con el objetivo de obtener la fase anatasa en los nanotubos sintetizados, se realizó un tratamiento térmico que consta de una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura de 450°C la cual se mantiene por 1 hora [8]. Este tratamiento fue realizado en una mufla Carbolite RHF16/3/3216P1.

3.2 SÍNTESIS DE LOS ELECTROCATALIZADORES

Se utilizó Plata (Ag) como catalizador el cual fue depositado sobre las películas de nanotubos de TiO_2 mediante la técnica de pulverización catódica (*Sputtering*) utilizando una unidad de pulso unipolar mf y una unidad de control de plasma (PCU, Fraunhofer Institut für Elektronenstrahl und Plasmatechnik, FEP), usando un objetivo de Plata de 99,9% de pureza. La pulverización se llevó a cabo al vacío (10^{-3} Pa). La corriente se fijó en 250 mA y la potencia de pulverización

catódica fue de 87,5 W. El tiempo de pulverización catódica se sintonizó a 5, 10 y 15 s para obtener muestras con diferentes contenidos de Ag [49].

3.3 CARACTERIZACIÓN

La morfología de los nanotubos de TiO_2 , así como la de los catalizadores se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido (*SEM*). La estructura cristalina del sustrato de TiO_2 se analizó mediante difracción de rayos X (*DRX*). Además, el estudio elemental de los catalizadores se hizo mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (*EDS*). Por último, se realizó la caracterización electroquímica utilizando la técnica de voltametría cíclica (*CV*).

3.3.1 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y Microscopia electrónica de barrido (SEM): La morfología de la superficie de las películas de nanotubos sintetizadas fue evaluada por las imágenes obtenidas en el equipo MIRA3 del microscopio electrónico de escala de emisión de campo (*FE-SEM*) por TESCAN operado a 15 kV. Las micrografías de la superficie y la sección transversal de los nanotubos se tomaron en varias ampliaciones 5, 25, 50, 100 y 200 kx.

3.3.2 Difracción de rayos-X (DRX): Se realizó Difracción de Rayos X (*DRX*) para estudiar la fase cristalina de los nanotubos con ausencia y presencia de Ag en un equipo de marca SHIMADZU, modelo X 6000, utilizando irradiación $\text{K}\alpha$ de fuente de cobre, tensión de 40kV, corriente de 30mA, con ángulo rasante. Los datos fueron tomados en un rango de 2θ entre $10-80^\circ$ con un tamaño de paso de $0,05^\circ$ y tiempo de paso de 4s.

[49] DE-MING, Chen, et al. Sputter deposition and computational study of M-TiO₂ (M=Nb, Ta) transparent conducting oxide films. Surface & Coatings Technology 206, 2012 pp 1020–1023.

3.3.3 Caracterización electroquímica: La voltametría cíclica se realizó para determinar el comportamiento electroquímico del electrocatalizador utilizando un electrolito de NaOH (1.0M) + C₂H₅OH (1.0 M). Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente, burbujeando nitrógeno dentro de la solución durante 10 minutos, con el fin de eliminar el oxígeno presente en el medio. Se empleó una celda convencional de tres electrodos, con platino como contraelectrodo y Hg/HgO (Mercurio/óxido de mercurio) como electrodo de referencia. Se usó una película de nanotubos de TiO₂ con un área geométrica de 0.88 cm² como electrodo de trabajo, conectados a un potenciostato/galvanostato, tal como se describe en trabajos anteriores del grupo de investigación LAPEC [50]. Las curvas de potencial vs corriente presentadas en este trabajo representan el quinto ciclo de la medición.

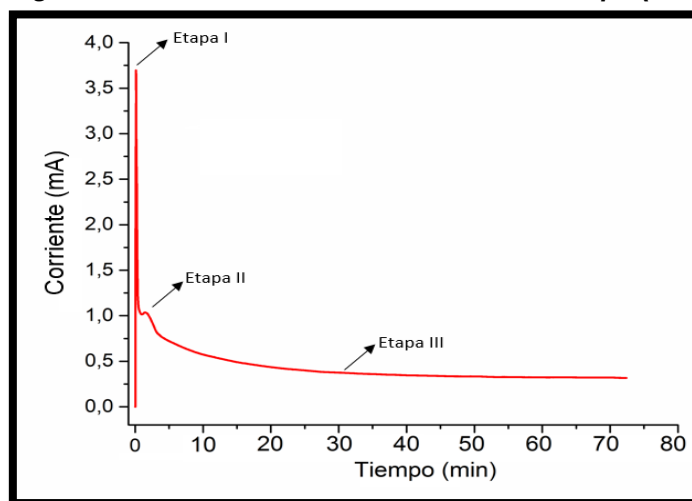
[50] LEAL DA SILVA, Elen, et al. Influence of the support on PtSn electrocatalysts behavior: Ethanol electro-oxidation performance and in-situ ATR-FTIRS studies. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol 193, 2016. pp 170–179.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 CURVA DE DENSIDAD DE CORRIENTE (i VS t)

La Figura 2 muestra la curva de corriente en función de tiempo (i vs t), de los nanotubos sintetizados, la cual representa la dinámica de formación de la capa del óxido durante el proceso de anodización. Al comienzo del proceso, aproximadamente en el primer minuto, la corriente de anodizado aumenta abruptamente a un valor de 3.75 mA, seguido de una disminución rápida (región I). En esta etapa ocurre la formación de la capa de óxido compacta sobre la superficie de la lámina de titanio generada por la interacción entre el electrolito y el metal. Posteriormente (región II), la corriente aumenta ligeramente debido a la disolución del TiO_2 formado e inducida por el flúor presente en el electrolito, generando la formación de las primeras nanoestructuras sobre la lámina llamadas nanoporos. Luego, los iones de flúor que han alcanzado el fondo de los nanoporos migran hacia la superficie a través de las paredes de éstos, para ser posteriormente disueltos por el agua presente en el electrolito, dando lugar a una transición morfológica entre nanoporos y nanotubos. Finalmente (región III), se alcanza un equilibrio entre la disolución de los nanotubos y el crecimiento de los mismos, obteniendo condiciones de estabilidad que limitan la longitud de la película de nanotubos [10].

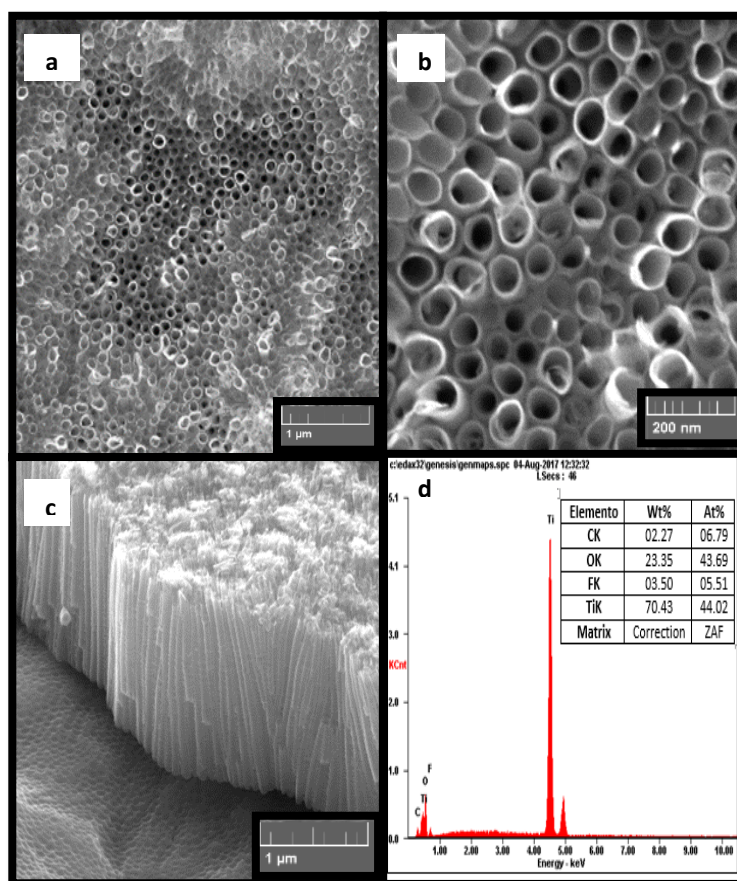
Figura. 2 curva de corriente en función de tiempo (I Vs t)



4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)

La figura 3(a, b, c) muestra la vista superior y la sección transversal de los nanotubos sintetizados por anodización potenciostática a 30V durante 2h, en un electrolito cuya concentración fue: NH_4F (0.2M), agua (10%) en etilenglicol [32]. En las micrografías SEM se observa una típica morfología auto-ordenada de los nanotubos de TiO_2 . Las características tubulares (no porosa) separadas por huecos intersticiales se distribuyen uniformemente sobre toda la muestra. Dado que se ha usado un electrolito orgánico, las paredes del tubo tienen un aspecto liso. El diámetro de los tubos es de aproximadamente 80.39 ± 4.74 nm, la longitud es de alrededor de 2.34 ± 0.36 μm y el espesor de la pared del tubo está en el rango de 9.76 ± 1.05 nm.

Figura. 3 (a, b, c) Imágenes SEM de películas de nanotubos de TiO_2 , (d) EDS nanotubos de TiO_2



El análisis elemental *EDS* de las superficies de las muestras se obtuvo de los espectros de rayos x producidos por el barrido de electrones en lugares puntuales de algunas micrografías. La Figura 3d muestra los elementos presentes en el sustrato, mostrando dos picos en 4.5 y 4.9 keV que corresponden a Ti y un pico de O en 0.5 keV. En este caso los nanotubos están compuestos principalmente por Ti con 70% v/v y O con 23.25% v/v. También, presenta 2.27%v/v y 3.50% en peso de C y F respectivamente. Estos últimos porcentajes se deben particularmente a la naturaleza de la composición del electrolito [51].

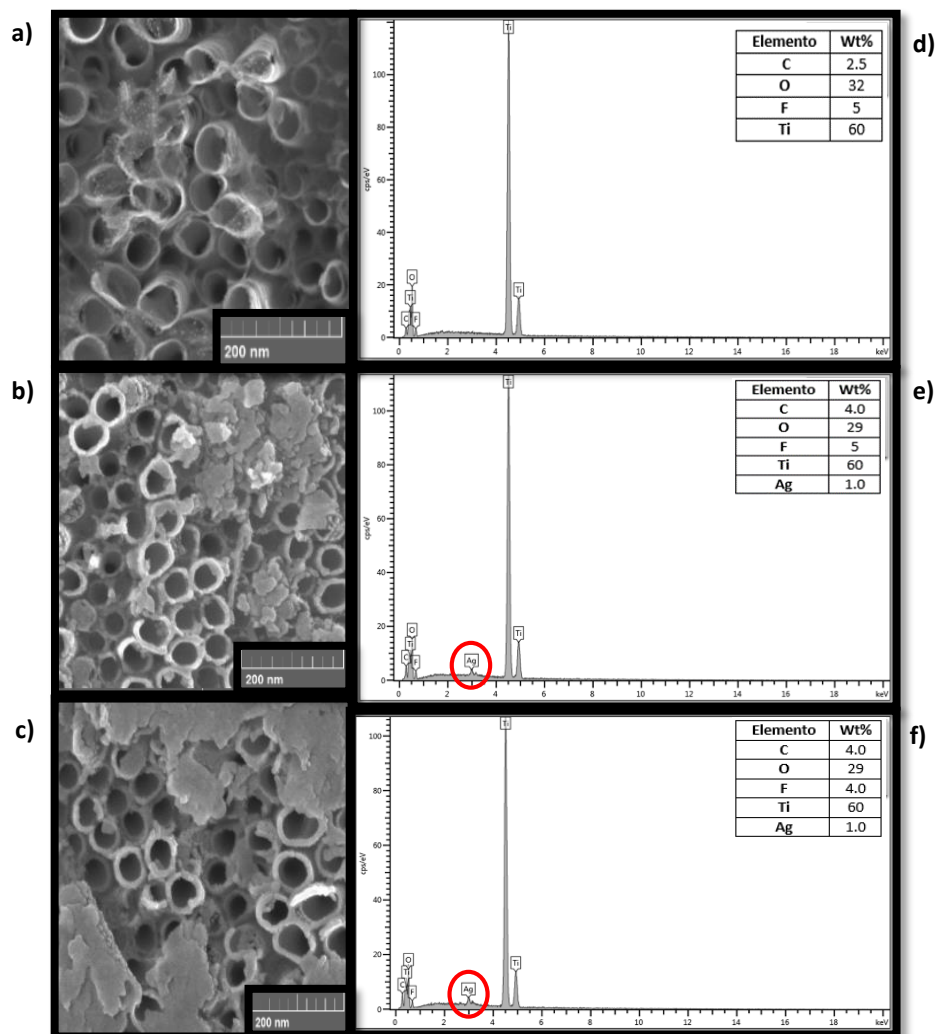
Las imágenes *SEM* de los nanotubos de TiO₂ decorados con Ag por el método de pulverización catódica de magnetrón reactivo (*sputtering*) a diferentes tiempos de deposición (5, 10 y 15 s) se muestran en la figura 4. Para un tiempo de 5s (fig. 4a) se observa una cantidad mínima de Ag sobre la boca de los nanotubos. Posteriormente, para un tiempo de 10s (fig. 4b) se observan dos regiones: (I) ocurre una deposición uniforme de Ag alrededor del espesor de la pared del tubo, (II) se da una aglomeración de Ag sobre algunos nanotubos. Después de 15s de deposición (la figura 4c), se evidencia de una capa de Ag no uniforme en la parte superior del tubo. Al comparar las imágenes *SEM* de los electrocatalizadores de Ag- TiO₂-10s y Ag- TiO₂- 15s, se observa una mejor distribución de Ag sobre sustrato en Ag-TiO₂-10s.

Conjuntamente, se busca confirmar la presencia de Ag sobre la superficie de los nanotubos de TiO₂ mediante el análisis elemental *EDS* como se observa en las figuras 4d-f. Para un tiempo de 5s el *EDS* no detecta la presencia de plata en la superficie. Esto puede ser debido a dos situaciones: la primera se relaciona con la poca cantidad de metal depositado en el soporte. Y la segunda, con que dicha cantidad está por debajo del límite de detección del equipo. Por otra parte, para tiempos de deposición de 10 y 15s, el diagrama de difracción de *EDS* confirma la

[51] CHAORUI, Xue, et al. Cladding Layer on Well-Defined Double-Wall TiO₂ Nanotubes. *Langmuir* 31, 2015. pp 1575–1580.

presencia de plata en aproximadamente 3.0 keV, con un porcentaje cercano de 1%v/v en las dos muestras. Vale la pena mencionar, que las tres mediciones se realizaron sobre el borde del nanotubo recubierto por el metal (Ag).

Figura. 4 Imágenes SEM y EDS de a,d) $\text{Ag-TiO}_{2-5\text{s}}$, b,e) $\text{Ag-TiO}_{2-10\text{s}}$, c,f) $\text{Ag-TiO}_{2-15\text{s}}$.

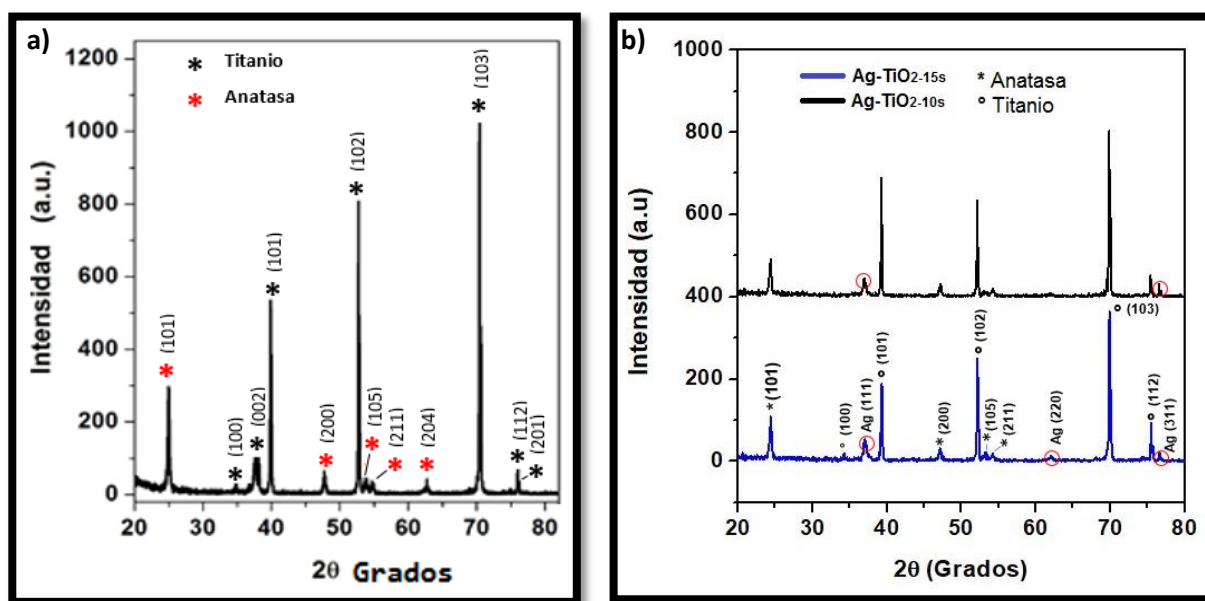


4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La Figura 5a muestra los patrones de difracción de rayos X de las películas de nanotubos de TiO_2 tratadas térmicamente a 450 °C durante 1h con una rampa de

calentamiento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Los picos característicos relacionados con la fase anatasa del TiO_2 (JCPDS 71-1167) aparecen en $2\theta = 25.4^{\circ}, 48.1^{\circ}, 53.9^{\circ}, 55.1^{\circ}, 62.8^{\circ}$ correspondientes a los planos (101), (200), (105), (211), (204) respectivamente. Los picos correspondientes al Ti (JCPDS 046-1043) se encuentran en $2\theta = 35.1^{\circ}, 37.8^{\circ}, 41.2^{\circ}, 52.5^{\circ}, 70.8^{\circ}, 75.8^{\circ}, 76.0^{\circ}$ y se atribuyen a los planos (100), (002), (101), (102), (103), (112), (201), respectivamente. Los picos de difracción de rayos X en la Fig. 5b revelan la presencia de Ag y Ti. Como se mostró en las imágenes de SEM en la Fig. 4, la distribución de Ag en los nanotubos es mayor con el tiempo de deposición. Por lo tanto, la intensidad relativa de los picos de Ag aumenta mientras que los picos de Ti se debilitan. En este difractograma, se observan tres picos de difracción situados a un ángulo $2\theta = 36.9^{\circ}, 61.9^{\circ}, 76.6^{\circ}$ que corresponden a los planos (111), (220) y (311), respectivamente, asignados al depósito de Ag. Cabe destacar que el plano (111) es el responsable de la oxidación de etanol debido a que es el plano de Ag más expuesto en la superficie [9].

Figura. 5 Difracción de Rayos X (DRX) de nanotubos de: a) TiO_2 , y b) $\text{Ag-TiO}_{2-10\text{s}}$ y $\text{Ag-TiO}_{2-15\text{s}}$



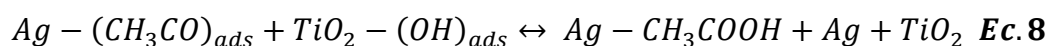
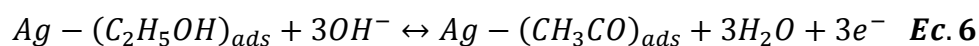
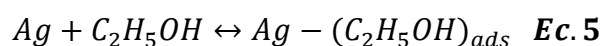
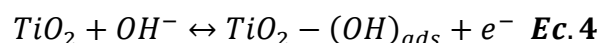
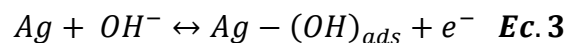
4.4 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (CV)

Se evaluó la actividad electrocatalítica de los materiales sintetizados en la reacción de oxidación de etanol mediante la técnica de voltamperometría cíclica en medio alcalino.

4.4.1 Electrocatalizador a base de Ag: Para los ensayos de voltamperometría cíclica, fue empleada una solución de NaOH (1M) + C₂H₅OH (1M) como electrolito en una celda convencional de tres electrodos con una velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹ en un rango de potencial de - 0.45 a 1.2 V vs Hg/HgO. En la Figura 6, se observa la comparación de los voltamperogramas obtenidos para cada una de las muestras que contiene Ag depositada a un tiempo de 5s, 10s y 15s sobre nanotubos de TiO₂ y la película de nanotubos (Sin Ag). La línea roja corresponde a la respuesta electroquímica de la película de nanotubos de TiO₂ sin presencia de Ag (Blanco). Como era de esperarse, este material no presenta ninguna actividad frente a la oxidación del etanol; ya que no registra ningún pico de oxidación ni de reducción relacionado con esta reacción. Así mismo, la película de nanotubos con 5 s de deposición de plata (Ag- TiO_{2-5s}), representada por la línea verde, presenta el mismo comportamiento anteriormente mencionado. Esta respuesta característica para muestras con baja carga de Ag, pequeños *clusters*, podrían ser el resultado del efecto de la fuerte interacción metal-soporte (SMSI) entre Ag y TiO₂. Como se define en la teoría de la capa límite de metal-semiconductor, en el equilibrio termodinámico, el nivel de energía de Fermi de los electrones de los dos materiales en contacto es igual. Cuando dos materiales con diferentes niveles de Fermi (función trabajo) se ponen en contacto, la carga se transporta desde el material con la función de trabajo inferior al material con la función de trabajo más alta. La función trabajo de TiO₂ en fase anatasa es 5.1 eV y Ag 5.53 eV. Al estar en contacto, se espera una migración de O²⁻ y OH⁻ desde TiO₂ a la superficie de Ag. Se dice que en el caso de poca cantidad de Ag, los átomos de Ag quedan “enterrados” en el soporte del TiO₂ y

cubiertos por los O^{2-}/OH^- . Por lo tanto, la fracción de átomos accesibles es pequeña y sus propiedades catalíticas se ven afectadas negativamente [52].

Los voltamperogramas de Ag-TiO₂-10s y Ag-TiO₂-15s, curva negra y azul, respectivamente, muestran los picos característicos de la oxidación y reducción de C_2H_5OH [53]. Donde, se observan un par de picos redox, los picos de oxidación a 0,10 V vs Hg/HgO y 0,22 V vs Hg/HgO y el pico de reducción a 0,1 V vs Hg/HgO. En medios básicos, se ha sugerido que la reacción de electrooxidación de etanol se da mediante los siguientes pasos:



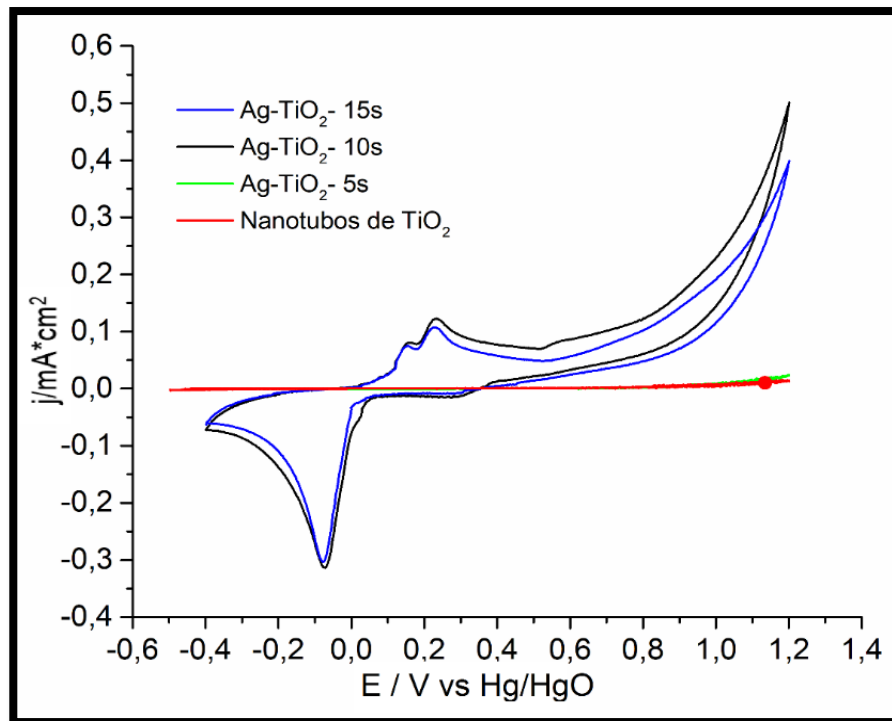
La adsorción disociativa de las moléculas de agua en Ag y los nanotubos de TiO₂ crea $Ag - (OH)_{ads}$ y los de superficie de $TiO_2 - (OH)_{ads}$ en el primer paso (ecuaciones 3 y 4). En el segundo paso (ecuaciones 5 y 6) ocurre el proceso de la deshidrogenación de C_2H_5OH en la superficie de Ag, lo que lleva a la formación de productos intermediarios que son venenosos ya que contienen CO como $(-CH_3CO)_{ads}$ depositados en los sitios activos del Ag. Para continuar con la oxidación catalítica, $Ag - (OH)_{ads}$ y los grupos $TiO_2 - (OH)_{ads}$ adyacentes al Ag pueden oxidar fácilmente los grupos que contienen CO unidos a los átomos de Ag periféricos, y los intermediarios que contienen CO adsorbido se eliminan de la superficie para regenerar los sitios activos de Ag (ecuaciones 7 y 8) [9]. Por lo

[52] ASSAUD, Loic, et al. Atomic Layer Deposition of Pd Nanoparticles on TiO₂ nanotubes for Ethanol Electrooxidation: Synthesis and Electrochemical Properties. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015

[53] AVRAMOV, Ivic, et al. The electrocatalytic properties of the oxides of noble metals in the electro-oxidation of some organic molecules. Journal of Electroanalytical Chemistry 423, 1997. pp 119-124

tanto, el pico situado a 0,10 V vs Hg/HgO y una densidad de corriente de 0,09 mA/cm² se atribuye a la oxidación directa del etanol a través de una ruta de deshidrogenación (segundo paso). Aquí el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ es el intermediario de la deshidrogenación. El segundo pico a 0,22 V vs Hg/HgO y una densidad de corriente de 0,13 mA/cm² se relaciona con la formación de $(-\text{CH}_3\text{CO})_{\text{ads}}$ que resulta de la deshidratación del etanol. También se observa un pico de reducción en aproximadamente -0,1 V vs Hg/HgO el cual se atribuye a la reducción de $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ [54⁵⁴]. Asimismo, se observa un potencial de inicio de la oxidación de etanol a -0,03 V vs Hg/HgO, el cual está relacionado con la ruptura de los enlaces $\text{C}-\text{H}$ y la posterior eliminación de intermedios por oxidación con $(\text{OH})_{\text{ads}}$. Un potencial de inicio menos positivo indica que el sobre potencial para la oxidación del etanol es menor y que la oxidación electrocatalítica del etanol ocurre más fácilmente sobre el electrodo [9].

Figura. 6 voltametrías cíclicas de Ag-TiO_2 -5s, Ag-TiO_2 -10s, Ag-TiO_2 -15s y nanotubos de TiO_2 en una solución NaOH (1M) + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1M).



[54] CAI, Nan, et al. Highly Active PdAg/C Catalysts for the Electrooxidation of Propan-1-ol. Journal of The Electrochemical Society, 2017. pp H437-H442.

Teniendo en cuenta los resultados mostrados, es posible concluir que el material Ag- TiO_{2-10s}, presentó una mayor intensidad de corriente en los picos de oxidación de etanol; esto es debido a una dispersión más homogénea del catalizador sobre el sustrato según lo observado en las micrografías de *SEM* descritas anteriormente.

5. CONCLUSIONES

La preparación por anodización potencioestática de las películas de nanotubos de TiO_2 con un voltaje de 30 V y un tiempo de anodización de 120 minutos en un electrolito orgánico de NH_4F (0,2 M), agua (10%) y etilenglicol mostró una estructura de poro abierto, es decir, tubos sintetizados verticalmente en relación con el sustrato y paredes lisas.

Se logró depositar Ag sobre los nanotubos de TiO_2 por el método de sputtering a diferentes tiempos de deposición 5, 10 y 15s. A partir de las microscopias obtenidas por *SEM* se pudo observar que para un tiempo de deposición de 10 s se consiguió una mejor dispersión de Ag sobre los nanotubos de TiO_2 .

A partir de la evaluación electroquímica se observa que el material con mayor actividad electrocatalítica hacia la reacción de oxidación de etanol es el Ag-TiO_2 -10s, debido a que presentó un pico de oxidación con mayor densidad de corriente, siendo esto ocasionado por una dispersión más homogénea de la plata sobre el sustrato comparado con los demás materiales sintetizados.

6. RECOMENDACIONES

Con el fin de obtener una mejor dispersión de plata en forma de nanopartículas sobre los nanotubos de TiO_2 , se hace necesario explorar otras variables en el método de deposición.

Por otra parte, se recomienda la evaluación de la oxidación del etanol en medio ácido, utilizando las mismas condiciones para los electrocatalizadores. Así como la implementación del uso de técnicas electroquímicas que ayuden a entender y explicar de una mejor manera las diferencias encontradas en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

ACEVEDO-PEÑA, Próspero y GONZÁLEZ, Ignacio. Relation between morphology and photoelectrochemical performance of TiO_2 nanotubes arrays grown in ethylene glycol/water. *Procedia Chemistry* 12, 2014. pp 34 – 40.

ACEVEDO-PEÑA, Próspero; LARTUNDO-ROJAS, Luis y GONZÁLEZ, Ignacio. Effect of water and fluoride content on morphology and barrier layer properties of TiO_2 nanotubes grown in ethylene glycol-based electrolytes. *J Solid State Electrochem.* Vol 17, 2013. pp 2939–2947.

ASSAUD, Loic, et al. Atomic Layer Deposition of Pd Nanoparticles on TiO_2 nanotubes for Ethanol Electrooxidation: Synthesis and Electrochemical Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015

AVRAMOV, Ivic, et al. The electrocatalytic properties of the oxides of noble metals in the electro-oxidation of some organic molecules. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 423, 1997. pp 119-124

BERGER, Steffen, et al. Self-organized TiO_2 nanotubes: Factors affecting their morphology and properties. *Phys. Status Solidi B.* Vol 247, 2010. pp 2424–2435.

CAI, Nan, et al. Highly Active PdAg/C Catalysts for the Electrooxidation of Propan-1-ol. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017. pp H437-H442

CALDERÓN S, Reinaldo. Oxidación catalítica de metano sobre el material $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_4$ tipo K_2NiF_4 preparado mediante método de pechini. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías físico-químicas. 2012.

CHANGWEI, Xu, et al. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. *Electrochemistry Communications.* Vol 9, 2007. pp 997–1001.

CHAORUI, Xue, et al. Cladding Layer on Well-Defined Double-Wall TiO₂ Nanotubes. *Langmuir* 31, 2015. pp 1575–1580.

CHUNLAN, Cao, et al. Pt Nanoparticles Supported Inside TiO₂ Nanotubes for Effective Ethanol Electrooxidation. *J. Electrochem. Soc.* 160, 2013. pp H793-H799.

D. Regonini, et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Materials Science and Engineering R*. Vol 74, 2013. pp 377–406.

DE-MING, Chen, et al. Sputter deposition and computational study of M-TiO₂ (M=Nb, Ta) transparent conducting oxide films. *Surface & Coatings Technology* 206, 2012 pp 1020–1023.

DIDA GEORGIANA, constantin, et al. Magnetron sputtering technique used for coatings deposition; technologies and applications. 7th International Conference on Materials Science and Engineering – BRAMAT 2011.

DONG, Shaojun, et al. Pt modified TiO₂ nanotubes electrode: Preparation and electrocatalytic application for methanol oxidation. *International journal of hydrogen energy*. Vol.35, 2010. pp 12169 -12173.

ERMETE, Antolini. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. Vol 170, 2007. pp 1–12.

HUANQIAO, Song, et al. TiO₂ nanotubes promoting Pt/C catalysts for ethanol electro-oxidation in acidic media. *Journal of Power Sources* vol 170, 2007. pp 50–54.

INDHUMATI, Paramasivam, et al. A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012. pp 1-31.

J.E. Thomas, et al. Carbon nanotubes as catalyst supports for ethanol oxidation. *International journal of hydrogen energy*. Vol 35, 2010. pp 11681-11686.

Kamarudin, M.Z.F, et al. Review: Direct ethanol fuel cells. International journal of hydrogen energy 38, 2013. pp 9438-9453.

KAMARUDIN, M.Z.F, et al. Review: Direct ethanol fuel cells. International journal of hydrogen energy. Vol 38, 2013. pp 9438-9453.

KUMMER, Kim et al. Aplicaciones biológicas de anodizado TiO₂ nanoestructuras: Una revisión de Ortopedia de stent Aplicaciones. Cartas de Nanociencia y Nanotecnología, Vol 4, 2012. pp 483-493.

LEAL DA SILVA, Elen, et al. Biomass Derived Carbon as Electrocatalyst Support for Ethanol Oxidation Reaction in Alkaline Medium: Electrochemical and Spectroelectrochemical Characterization. Springer Nature B.V, 2018. pp 1-12.

LEAL DA SILVA, Elen, et al. Influence of activated carbon porous texture on catalyst activity for ethanol electro-oxidation. International journal of hydrogen energy 39, 2014. pp 14760-14767.

LEAL DA SILVA, Elen, et al. Influence of the support on PtSn electrocatalysts behavior: Ethanol electro-oxidation performance and in-situ ATR-FTIRS studies. Applied Catalysis B: Environmental. Vol 193, 2016. pp 170–179.

LEENA, Bora y RAJUBHAI, Mewada. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol 76, 2017 pp 1393-1421.

LIANG, Y.Q, et al. Silver nanoparticles supported on TiO₂ nanotubes as active catalysts for ethanol oxidation. Journal of Catalysis. Vol. 278, 2011. pp 276–287.

LIXIA, Yang; WENYUE, Yang y QINGYUN, Cai. Well-Dispersed PtAu Nanoparticles Loaded into Anodic Titania Nanotubes: A High Antipoison and Stable Catalyst System for Methanol Oxidation in Alkaline Media. J. Phys. Chem. Vol. 111, 2007. pp 16613-16617.

LÓPEZ, Guil et al. Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts. Volumen 36, 2011. pp 1512-1523.

M.H.M.T. Assumpção, et al. The effect of ethanol concentration on the direct ethanol fuel cell performance and products distribution: A study using a single fuel cell/attenuated total reflectance e Fourier transform infrared spectroscopy. Journal of Power Sources. Vol.253, 2014. pp 392-396.

MARTINS, C.A, et al. Agglomeration and cleaning of carbon supported palladium nanoparticles in electrochemical environment. Electrocatalysis vol 5, 2014. pp 204–212.

MOHAMED, Mokhtar; KHAIRY M y SALAH Eid. Activity and stability studies of titanates and titanate-carbon nanotubes supported Ag anode catalysts for direct methanol fuel cell. Journal of Power Sources. Vol. 304, 2016. pp 255–265.

MORALES, Bibiana María y CADÚS. Luis E. Oxidación total de etanol y propano sobre catalizadores de óxido mixto de Mn-Cu. Volumen 67, 2006. pp 229-236.

NGUYEN, Son Truong; YANHUI Yang y XIN Wang. Ethanol electro-oxidation activity of Nb-doped-TiO₂ supported PdAg catalysts in alkaline media. Applied Catalysis B: Environmental vol 113– 114, 2012. pp 261– 270.

O'REGAN, Brian y GRÄTZEL, Michael. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. (1991). Vol 353, pp 737- 740.

PENG, Liu y EMIEL, Hensen. Highly Efficient and Robust Au/MgCuCr₂O₄ Catalyst for Gas-Phase Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde Chem. Soc. vol 135 (38), 2013. pp 14032–14035.

PIEROZYNSKI, Boguslaw; MIKOLAJCZYK, Tomas y TUREMKO, Marcin. On the Temperature Performance of Ethanol Oxidation Reaction at Palladium-Activated Nickel Foam. Electrocatalysis vol 6, 2015. pp 173–178.

ROCA-AYATS, Maria, et al. TiC, TiCN and TiN Supported Pt Electrocatalysts for CO and Methanol Oxidation in Acidic and Alkaline Media. The Journal of Physical Chemistry, 2013. pp 1-38.

ROY, Poulomi, et al. TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells. The Royal Society of Chemistry. Vol 2, 2009. pp 45-59.

ROY, Poulomi; BERGER, Steffen y SCHMUKI, Patrik. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. Angew. Chem. Int. Ed. Vol 50, 2011. pp 2904 – 2939.

SIERRA-URIBE, Harrison; CÓRDOBA-TUTA, Elcy María y ACEVEDO-PEÑA, Próspero. The Effect of the Heating Rate on Anatase Crystal Orientation and Its Impact on the Photoelectrocatalytic Performance of TiO₂ Nanotube Arrays. Journal of the Electrochemical Society. Vol 164, 2017. Pp H279-H285.

SON TRUONG, Nguyen; YANHUI, Yang y XIN Wang. Ethanol electro-oxidation activity of Nb-doped-TiO₂ supported PdAg catalysts in alkaline media. Applied Catalysis B: Environmental. Vol 113–114, 2012. pp 261– 270.

SONG, Huanqiao, et al. TiO₂ nanotubes promoting Pt/C catalysts for ethanol electro-oxidation in acidic media. Journal of Power Sources. Vol.170, 2007 pp 50–54.

SWANN, Stephen. Magnetron sputtering. Phys Technol, 1988. pp 67-75.

THIRUGNANASAMBANDAN, Theivasanthi y MARIMUTHU Alagar. Titanium dioxide (TiO₂) Nanoparticles - XRD Analyses – An Insight.

W.J. Zhoua, et al. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. Journal of Power Sources. Vol. 126, 2014. pp 16–22.

WACHS, Israel y MADIX Robert J. The oxidation of ethanol on Cu (110) and Ag (110) catalysts. Applications of Surface Science 1, 1978. pp 303-328.

WEN XIE, Si, et al. Comparison of Alcohol Electrooxidation on Pt and Pd Electrodes in Alkaline Medium. Int. J. Electrochem. Sci., vol 6, 2011. pp 882 – 888.

WOJCIECH, Maziarz; KUSIOR, Anna y TRENCZEK-ZAJAC, Anita. Nanostructured TiO₂-based gas sensors with enhanced sensitivity to reducing gases. Beilstein J. Nanotechnol. Vol 7, 2016. pp 1718–1726.

YE, Wang; SHOUZHONG, Zou y CAI, Wen-Bin. Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. Catalysts, vol. 5, 2015. pp 1507-1534.

YORK R, Smith, et al. Self-Ordered Titanium Dioxide Nanotube Arrays: Anodic Synthesis and Their Photo/Electro-Catalytic Applications. Materials, vol 6, 2013. pp 2892-2957.

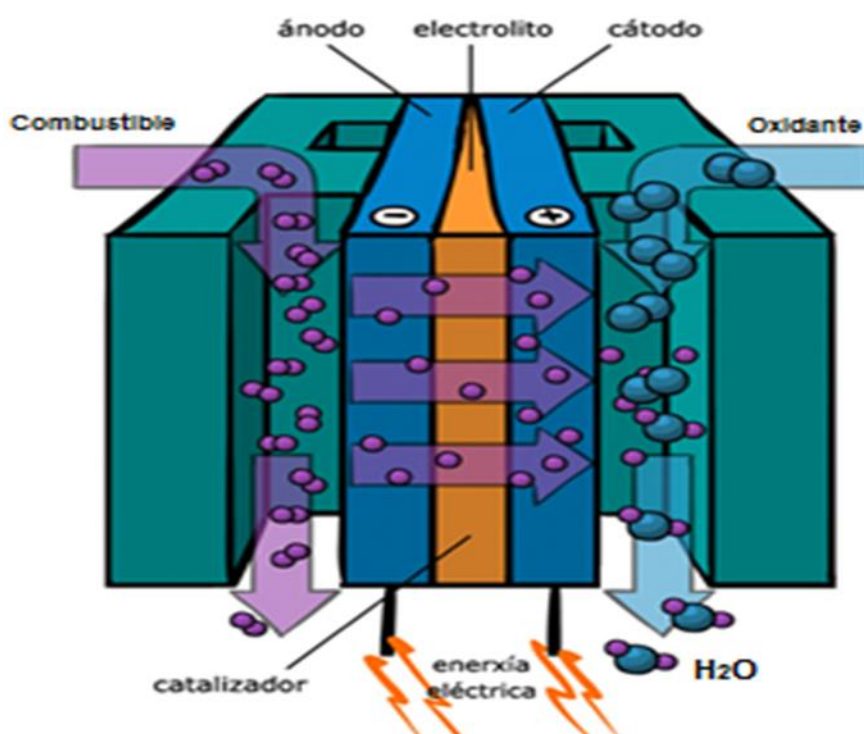
YUAN-HANG, Qin, et al. TiO₂ nanotube arrays supported Pd nanoparticles for ethanol electrooxidation in alkaline media. Electrochimica Act. Vol 106, 2013. pp 372– 377.

ZANELLA, Rodolfo. Aplicación de los nanomateriales en catálisis. Mundo Nano. Vol. 7, 2014. pp 66-82.

ANEXOS

ANEXO A: Principio esquemático de una celda de combustible

Figura 1. Celda de combustible [1]



Fuente: Review Direct ethanol fuel cells. International journal of hydrogen energy 38

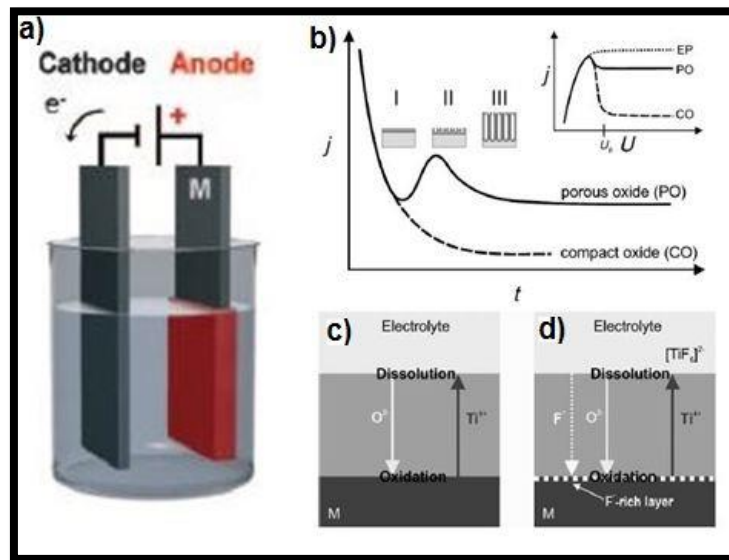
ANEXO B: Clasificación de las 5 celdas de combustible más utilizadas según el electrolito y combustible.

Tabla 1. Tipos de pilas de combustible y algunas de sus características [11].

	<i>Electrolito</i>	<i>Combustible</i>	<i>Temperatura(°C)</i>
<i>PEMFC</i>	<i>Nafion</i>	<i>H₂/CO/CH₃OH</i>	<i>80-120</i>
<i>AFC</i>	<i>KOH</i>	<i>H₂</i>	<i>80-200</i>
<i>PAFC</i>	<i>H₃PO₄</i>	<i>H₂/CO</i>	<i>180-210</i>
<i>MCFC</i>	<i>Carbonato</i>	<i>H₂/CO</i>	<i>600-700</i>
<i>SOFC</i>	<i>Óxido sólido</i>	<i>H₂/CO</i>	<i>600-1000</i>

ANEXO C: Montaje y Proceso de anodización electroquímica

Figura. 2 Proceso de anodización electroquímica (a), Curva característica de la densidad de corriente vs tiempo, c y d) Representación esquemática de los procesos de transporte durante el crecimiento de nanotubos de TiO_2 en electrolitos que contienen fluoruro [29].



Fuente: TiO_2 Nanotubes Synthesis and Applications. Angew Chem International.