



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS

"Francisco García Salinas"

Unidad Académica de Ciencias Químicas
Maestría en Ciencia y Tecnología Química

TESIS

**Nanopartículas de NiCo sintetizadas por química verde y su
desempeño como ánodo en una celda de combustible
microfluídica de urea**

Para Obtener el Grado de
Maestro en Ciencia y Tecnología Química

Presenta:

QFB Beatriz Ivone Rojas de Soto

Director Dr. Sergio Miguel Durón Torres
Co- director Dra. Marisol Galván Valencia
Asesor Dr. Alberto Rafael Cervantes Villagrana

Junio 2019



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS
"Francisco García Salinas"



UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS

INGENIERÍA QUÍMICA

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

QUÍMICO EN ALIMENTOS

MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA



**Q.F.B. BEATRIZ IVONNE ROJAS DE SOTO
PRESENTE**

La Dirección de la Unidad Académica de Ciencias Químicas, le notifica que el Comité de Revisión de su Documento de Tesis de Maestría, integrada por los Docentes-Investigadores: Dr. en E.Q. Ricardo Antonio Escalona Villalpando, Dra. en C. Maria Argelia López Luna, Dr. en C. Alberto Rafael Cervantes Villagrana, Dra. en C. Marisol Galván Valencia, Dr. en C. Sergio Miguel Durón Torres. Han concluido la revisión del mismo y han dado su aprobación para su respectiva presentación.

Por lo anterior, se le autoriza la impresión definitiva de su Tesis de Maestría, a fin de dar trámite a la sustentación de su Examen de Grado de Maestría en Ciencia y Tecnología Química.

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS

Unidad Académica
Ciencias Químicas

ATENTAMENTE

Zacatecas, Zac; 10 de junio del 2019



MAESTRÍA
EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA
QUÍMICA
2016-2020

Jorge Luis Ayala Luján
DR. EN C. JORGE LUIS AYALA LUJÁN

**DIRECTOR DE LA UNIDAD ACADÉMICA
DE CIENCIAS QUÍMICAS**





UAZ

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
ZACATECAS
"Francisco García Salinas"

USCO



UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS

INGENIERÍA QUÍMICA

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

QUÍMICO EN ALIMENTOS

MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA

CIRCULAR

Una vez revisado el DOCUMENTO DE TESIS titulado: "Nanopartículas de NiCo sintetizadas por química verde y su desempeño como ánodo en una celda de combustible microfluídica de urea", de la Q.F.B *Beatriz Ivone Rojas de Soto* con número de Matrícula 31120504. Se solicita a los Miembros del Jurado de Exámen, que se citan al calce, tengan a bien aprobar la impresión del documento que permita continuar los trámites necesarios ante la Rectoría de la Universidad Autónoma de Zacatecas para programar la realización del Examen de Grado correspondiente.

ATENTAMENTE

Zacatecas, Zacatecas., a 6 de junio de 2019.

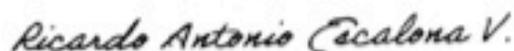

Dr. en C. Sergio Miguel Durón Torres
Responsable de la Maestría en Ciencia
y Tecnología Química

REVISÓ Y APROBÓ

Unidad Académica
Ciencias Químicas

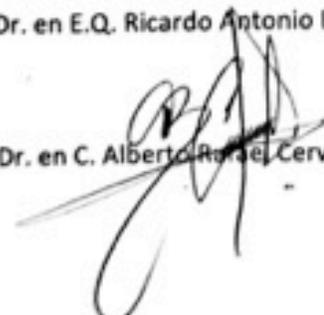


MAESTRÍA
EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA
QUÍMICA
2016-2020


Ricardo Antonio Escalona V.

Dr. en E.Q. Ricardo Antonio Escalona Villalpando


Dra. en C. María Argelia López Luna


Dr. en C. Alberto Rosal Cervantes Villagrana


Dra. en C. Marisol Galván Valencia


Dr. en C. Sergio Miguel Durón Torres



“- ¿Y qué se quemará en vez de carbón?”

- ¡Agua! – respondió Ciro Smith.

- Sí amigo mío – repuso Ciro Smith – agua descompuesta sin duda por la electricidad y que llegará a ser entonces una fuerza poderosa y manejable. [...] Creo que el agua se usará un día como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno que la constituyen, utilizados aislada y simultáneamente, producirán una fuente de calor y de luz inagotable y de una intensidad mayor que la de la hulla. [...] creo que, cuando estén agotados los yacimientos de hulla se producirá el calor con agua. El agua es el carbón del porvenir.”

Julio Verne (1875). La isla misteriosa

A quienes han ofrecido su ayuda sincera y de corazón

Agradecimientos

Agradezco al Laboratorio de Electroquímica de la Maestría en Ciencia y Tecnología Química de la Unidad Académica de Ciencias Químicas, de la Universidad Autónoma de Zacatecas por la oportunidad de cursar mis estudios de maestría y el desarrollo del proyecto.

Hago extensivo mi agradecimiento al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) campus Querétaro por las facilidades para realizar mi estancia de investigación, así como al Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado por el espacio en su laboratorio, y al Dr. Ricardo A. Escalona Villalpando por vigilar de cerca los resultados y hacer más amena mi estancia.

De igual manera agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico a través de la beca de maestría No. 852633.



*Gracias a Dios por llevarme al lugar y con las personas correctas.
Gracias a Silvia y Antonio por el gran ejemplo y motivación a lo largo de mi vida.
A ti Fernando, por ser mi soporte incondicional día a día desde hace tanto tiempo.*

*A todo el LabFam por los momentos académicos y personales.
Gracias a Aleka, por el valor que tuviste tiempo atrás.*

*A Sergio y Marisol por abrirme las puertas
de su laboratorio, por el entusiasmo,
y por hacerme sentir que estoy
en el lugar correcto.*

Gracias!

Con amor y admiración

Índice

Índice de figuras	iii
Índice de tablas	vi
Abreviaturas	vii
Resumen	1
Abstract	2
Capítulo 1	3
1.1 Introducción	3
1.1.1 Celdas de combustible	4
1.1.2 Celda de combustible de urea	11
Degradación enzimática de urea en celdas electroquímicas	11
Oxidación electroquímica de urea por catalizadores de níquel	13
1.1.3 Celdas de combustible microfluidicas de urea	19
1.1.4 Síntesis de catalizadores por Química Verde	22
1.1.5 Técnicas electroquímicas	26
Voltamperometría cíclica y lineal	27
Espectroscopía de impedancia electroquímica	31
1.2 Justificación	33
Capítulo 2	34
2.1 Hipótesis	34
2.2 Objetivo general	34
2.2.1 Objetivos específicos	34
Capítulo 3	35
3.1 Materiales y métodos	35

3.1.1 Material biológico.....	35
3.1.2 Reactivos químicos	35
3.1.3 Obtención de los extractos	35
3.1.4 Síntesis verde de nanopartículas de Ni y NiCo	36
3.1.5 Caracterización fisicoquímica	37
3.1.6 Caracterización electroquímica.....	38
Capítulo 4	41
4.1 Resultados y discusión.....	41
4.1.1 Caracterización fisicoquímica	41
Microscopía electrónica de barrido (MEB) – Energía dispersiva de rayos X (EDX).....	41
Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	48
Espectroscopía infrarroja (FTIR)	50
Dispersión dinámica de luz (DDL) y potencial ζ	51
Reducción a temperatura programada (RTP).....	54
4.1.2 Caracterización Electroquímica.....	56
Voltamperometría cíclica	56
Voltamperometría lineal.....	61
Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	64
Curvas de potencia	68
4.2 Conclusiones.....	77
4.3 Perspectivas.....	78
4.4. Bibliografía	78

Índice de figuras

Figura 1. Configuración general de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (9).....	5
Figura 2. Funcionamiento de una celda de combustible H_2/O_2 . 1) El H_2 es oxidado en el ánodo, 2) los protones atraviesan la MIP hacia el cátodo, 3) mientras que los electrones fluyen por un circuito externo. 4) En el cátodo, las especies reducidas de O_2 reaccionan con los electrones y protones, 5) liberando agua y calor (8).....	6
Figura 3. Curvas de desempeño obtenidas con una celda de combustible, representando las pérdidas por activación, por caída óhmica y por transporte de masa (10)	9
Figura 4. Molécula de urea (16).....	11
Figura 5. Enzima ureasa ejemplificando el sitio activo con los iones níquel (23).	12
Figura 6. Representación del mecanismo de descomposición enzimática de urea.	13
Figura 7. Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de urea en medio alcalino, empleando un catalizador de Ni	15
Figura 8. Representación gráfica de la deformación de una estructura Cúbica centrada en la cara después de la adición de un átomo con radio atómico mayor (41).	18
Figura 9. Celda de combustible microfluídica de tipo flow-through.....	20
Figura 10. Mecanismo de reacción propuesto para la reducción de metales empleando reductores vegetales (68,70).	24
Figura 11. Celda electroquímica como sistema de tres electrodos (76).	27
Figura 12. Señal aplicada/señal obtenida (izquierda/derecha) a) Voltamperometría cíclica b) Voltamperometría lineal. E_p = Potencial pico i_p = Corriente pico.....	29
Figura 13. Representación de una gráfica de Tafel	30
Figura 14. Gráfico de Nyquist – Espectroscopía de impedancia electroquímica (82).....	32
Figura 15. Diagrama de flujo para la síntesis de nanopartículas Ni y NiCo empleando extractos vegetales como agente reductor.	36

Figura 16. Síntesis de nanopartículas empleando extractos vegetales, donde se observan cambios al alcalinizar el medio, indicando la formación de las partículas.	37
Figura 17. Amplificación a 5x del papel Toray empleado como electrodo de trabajo.	39
Figura 18. Esquema de la celda de combustible de microflujo “air-breathing”.	40
Figura 19. Micrografías electrónicas de barrido de a) Ni(Pg) 500x, b) Ni(Pg) 1000x, c) NiCo(Pg) 1000x y d) NiCo(Pg) 5000x.	42
Figura 20. Micrografías electrónicas de barrido de a) Ni(Eg) 1000x, b) Ni(Eg) 1000x, c) NiCo(Eg) 500x y d) NiCo(Eg) 5000x.	44
Figura 21. Micrografías electrónicas de barrido de NiCo(Eg) a a) 2500x, b) 10000x c) 25000x y d) 50000x.	45
Figura 22. Espectro de energía dispersiva de rayos X del catalizador NiCo(Eg).	46
Figura 23. Mapeo general de energía dispersiva de rayos X del catalizador NiCo(Eg). Cada color corresponde a un elemento presente en la muestra, y el porcentaje a la proporción encontrada en la zona de análisis.	46
Figura 24. Mapeo de energía dispersiva de rayos X de a) níquel, b) cobalto, c) oxígeno y d) carbono.	47
Figura 25. Micrografías electrónicas de transmisión de NiCo(Eg) a) 30Kx, b) 100Kx c) 200Kx y d) 400Kx.	48
Figura 26. Histograma de distribución de tamaños de las partículas de NiCo(Eg).	49
Figura 27. Micrografías electrónicas de transmisión de NiCo(Eg) a 400Kx donde se presenta la distancia interplanar correspondiente a a) óxidos de níquel y cobalto y b) cobaltita de níquel.	49
Figura 28. Espectro infrarrojo de los materiales Ni(Eg), NiCo(Eg), Ni(Pg) y NiCo(Pg).	51
Figura 29. Representación de una partícula en suspensión, y la formación de la doble capa eléctrica.	52
Figura 30. Representación de la propuesta de reducción de nanopartículas metálicas empleando extractos vegetales, donde se simulan las posibles	

interacciones entre los grupos orgánicos que dan lugar a aglomerados de gran tamaño.	53
Figura 31. Espectro de RTP del material NiCo(Eg).	55
Figura 32. Voltamperogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} de 0.2V a 0.7V con a) Ni(Pg) y b) NiCo(Pg), sobre electrodos de carbón vítreo ($A = 0.07 \text{ cm}^2$).	57
Figura 33. Voltamperogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} de 0.2V a 0.8V con a) Ni(Eg) y b) NiCo(Eg), sobre electrodos de carbón vítreo ($A = 0.07 \text{ cm}^2$).	59
Figura 34. Voltamperograma lineal a 5 mV s^{-1} de NiCo(Eg) y NiCo(Pg) en KOH 1M y urea 0.33M.	61
Figura 35. Pendientes de Tafel de los catalizadores NiCo(Eg) y NiCo(Pg) a bajos ($< \eta$) y ($> \eta$) altos sobrepotenciales, obtenidos con VL a 5 mV s^{-1}	62
Figura 36. Diagramas de Nyquist del catalizador NiCo(Eg) en KOH 1M y urea 0.33M.	66
Figura 37. Diagramas de Nyquist del catalizador NiCo(Pg) en KOH 1M y urea 0.33M.	66
Figura 38. Diagramas de Nyquist de los catalizadores NiCo(Eg) y NiCo(Pg) a 0.55 V en KOH 1M y urea 0.33M.	67
Figura 39. Modelo de circuito eléctrico equivalente utilizado para ajustar los datos de las mediciones de impedancia.....	67
Figura 40. Curva de potencia realizada a 18°C empleando urea 0.1M/1M KOH en el ánodo, y H_2SO_4 1.5M en el cátodo.	69
Figura 41. Curva de potencia realizada a 18°C usando urea 0.33M/1M KOH como combustible, y H_2SO_4 1.5M como oxidante.....	70
Figura 42. Curva de potencia realizada a 18°C usando urea 0.5M/1M KOH como combustible, y H_2SO_4 1.5M como oxidante.....	71
Figura 43. Curva de potencia realizada a 18°C usando urea 0.33M/3M KOH en el ánodo, y H_2SO_4 1.5M en el cátodo.	72
Figura 44. Curvas de potencia obtenidas con 1M y 3M de KOH con 0.33M urea a 3 mL h^{-1}	73
Figura 45. Curva de potencia realizada a 18°C empleando urea 0.33M/1M KOH en el ánodo, y H_2SO_4 1.5M en el cátodo.	74

Índice de tablas

Tabla 1. Comparación de la densidad energética de diferentes materiales (12) ..	10
Tabla 2. Mecanismo de reacción de la oxidación de urea en medio alcalino con catalizador metálico (22).	16
Tabla 3. Condensado de resultados obtenidos con potencial \square y DLS para los materiales sintetizados	52
Tabla 4. Condensado de parámetros de los materiales sintetizados, frente a la reacción de oxidación de urea.....	60
Tabla 5. Datos cinéticos del análisis de los gráficos de Tafel en urea 0.33M/1M KOH de los catalizadores NiCo(Eg) y NiCo(Pg).....	62
Tabla 6. Parámetros de ajuste a circuitos equivalentes a 0.55 V de los materiales NiCo(Eg) y NiCo(Pg)	68
Tabla 7. Comparación del desempeño electrocatalítico de diferentes materiales para la reacción de oxidación de urea en medio alcalino.	76

Abreviaturas

SENER.....	Secretaría de Energía
Ca.....	Corriente alterna
CC.....	Celda de combustible
Cc.....	Corriente continua
CCC.....	Cúbica centrada en la cara
CCU.....	Celda de combustible de urea
CC μ	Celda de combustible de microflujo
Ce.....	Contraelectrodo
CF.....	Combustibles fósiles
DDL.....	Dispersión dinámica de luz
E.....	Potencial
EDX.....	Energía dispersiva de rayos X
EFC.....	Elemento de fase constante
Eg.....	<i>Eucalyptus globulus</i>
EIE.....	Espectroscopía de impedancia electroquímica
ENH.....	Electrodo normal de hidrógeno
Ep.....	Potencial pico
Er.....	Electrodo de referencia
Et.....	Electrodo de trabajo
FTIR.....	Infrarrojo con transformada de fourier
i.....	Corriente
ip.....	Corriente pico
j ₀	Densidad de corriente de intercambio
j _p	Densidad de corriente pico
L.....	Inductor
MEB.....	Microscopia electrónica de barrido
MET.....	Microscopia electrónica de transmisión

MIP.....	Membrana de intercambio protónico
MWCNT.....	Nanotubos de carbón multipared
NpB.....	Nanopartículas bimetálicas
PCA.....	Potencial a circuito abierto
Pg.....	<i>Púnica granatum</i>
PMMA.....	Polimetilmetacrilato
ROU.....	Reacción de oxidación de urea
RRO.....	Reacción de reducción de oxígeno
Rs.....	Resistencia a la solución
Rtc.....	Resistencia a la transferencia de carga
RTP.....	Reducción a temperatura programada
VC.....	Voltamperometría cíclica
VL.....	Voltamperometría lineal

Resumen

La síntesis de nanopartículas por medio de técnicas de química verde es una metodología emergente con varias ventajas sobre las rutas químicas convencionales. El presente estudio proporciona información sobre la síntesis en un solo paso de nanopartículas de óxidos mixtos de Ni y Co, usando como agente reductor extracto de *Eucalyptus globulus* y *Púnica granatum*, con la finalidad de obtener nanopartículas electroactivas para la reacción de oxidación de urea. El tamaño y la morfología de estas nanopartículas se caracterizaron con microscopía electrónica de barrido y transmisión (MEB, MET), mientras que la composición elemental se obtuvo mediante la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDX). La presencia de los compuestos fenólicos y su participación en la reducción de iones metálicos fue evaluada con espectroscopía infrarroja (FTIR), dispersión dinámica de luz (DDL) y potencial ζ . La caracterización fisicoquímica de los óxidos mixtos de Ni y Co fue llevada a cabo con reducción a temperatura programada, y la actividad catalítica se evaluó con técnicas electroquímicas. Los resultados de estos análisis demuestran que se sintetizaron nanopartículas con un tamaño desde 5 nm hasta >100 nm y de morfología globular, compuestas por Ni, Co, C y O. El espectro FTIR confirmó la presencia de restos orgánicos, mientras que los análisis DDL y potencial ζ sugieren que los restos orgánicos estabilizan las nanopartículas y generan aglomeración por posibles interacciones entre grupos fenólicos. El análisis electroquímico reveló que los materiales sintetizados fueron catalíticamente activos para la oxidación de urea en concentración 0.33 M y con una cinética de reacción comparable con los catalizadores obtenidos por síntesis convencionales. Adicionalmente se evaluó el desempeño de los materiales en una celda de combustible microfluídica de urea, siendo el catalizador NiCo(Eg) en un medio de KOH 1 M con 0.33 M de urea, con el que se obtuvieron los mejores resultados, es decir, 3 mW cm⁻², 16 mA cm⁻² y 0.8 V.

Abstract

Synthesis of nanoparticles by green chemical techniques are an emerging methodology with several advantages over the convention chemical routes. The present study reports one-pot synthesis of mixed oxides nanoparticles of Ni and Co, employing as a reducing agents *Eucalyptus globulus* and *Punica granatum* extracts, with the aim of obtain electroactive nanoparticles for the urea oxidation reaction. The size and shape of the nanoparticles were characterized by scanning and transmission electron microscopy (SEM, TEM), while the elemental composition was obtained by X-ray dispersive energy (EDX). The involvement of extracts phenolic compounds in metal ion reduction were supported by infrared spectroscopy (FTIR), dynamic light scattering (DLS) and ζ potential. The mixed oxides characterization was performed by temperature programmed reduction, and the catalytic activity was evaluated with electrochemical techniques. The results support were meet nanoparticles ranging from 5 to > 100 nm and globular shape consisting of Ni, Co, C and O. The FTIR spectrum confirmed the organic compounds presence, while the DLS and ζ potential it is suggested that the organic compounds stabilize the nanoparticles but generate agglomeration for possible interaction between phenolic groups. The electrochemical analysis shown that synthesized materials were catalytically active for the urea oxidation reaction to 0.33 M concentration, and kinetic reaction comparable to catalyst obtained with conventional syntheses. Additionally, the performance of the materials in a urea microfluidic fuel cell was evaluated, where the NiCo(Eg) catalyst showed the best results in urea 0.33 M and KOH 1 M, obtaining 3 mW cm⁻², 16 mA cm⁻² in 0.8 V.

Capítulo 1

1.1 Introducción

La energía está directa e indirectamente involucrada en el proceso de evolución, crecimiento y supervivencia de toda población y desempeña un papel vital en el desarrollo socioeconómico de un país, por tal motivo la energía eléctrica en México representa una estrategia para sostener la soberanía nacional (1).

En México, la demanda de energía eléctrica ha crecido de forma constante durante la última década llegando a un consumo de más de 2000 Kw h⁻¹ por lo que estadísticamente, la Secretaría de Energía (SENER) prevé que el consumo incrementará hasta un 4.8 % al año durante los 10 próximos años (2).

Para satisfacer la demanda energética, los combustibles fósiles (CF) son utilizados como fuente de energía primaria, sin embargo esta clase de combustibles emiten gases de efecto invernadero que afectan el medio ambiente y contribuyen al cambio climático (3,4). Cada vez son más evidentes las consecuencias ecológicas, económicas y políticas del uso de este tipo de combustibles, por lo que frecuentemente se realizan proyecciones a futuro planteando un panorama de potenciamiento de las vías sustentables para la producción de energía eléctrica, donde el uso de los recursos fósiles disminuya (5,6). Sin embargo, en la actualidad menos del 14 % del consumo total de energía proviene de recursos renovables como la energía solar, eólica, hidroeléctrica, geotérmica, biomasa e hidrógeno (4). Se cree que la continua investigación en el aprovechamiento de fuentes renovables de energía permitirá reemplazar los combustibles fósiles convencionales como el principal recurso energético. Asimismo, se anticipa que el hidrógeno (H₂) es uno de los transportadores de energía alternativa más prometedores en el sector energético, siendo el elemento más abundante del Universo. El contenido energético de esta molécula es de 122 KJ g⁻¹, que es 2.75 veces más alto que los combustibles a base de hidrocarburos (7).

Como combustible, el hidrógeno puede ser empleado en sistemas conocidos como celdas de combustible (CC) para la generación de electricidad con nulos o mínimos efectos adversos en el medio ambiente.

1.1.1 Celdas de combustible

Las celdas de combustible se consideran las fuentes de energía renovable para el siglo XXI, debido a su potencial para reducir el impacto ambiental y las consecuencias geopolíticas del abuso de los combustibles fósiles.

La CC es un sistema electroquímico de conversión de energía, en el que se transforma de manera directa la energía química de las reacciones en energía eléctrica de corriente continua siempre que se suministre combustible y oxidante.

Las CC están constituidas por los siguientes elementos:

- **Electrodos.** El ánodo donde ocurre la oxidación, que suministra los electrones a un circuito eléctrico externo, y el cátodo que los recibe para la reducción. Los electrodos comúnmente son de materiales porosos para incrementar el área y proporcionar mayor número de sitios activos para la reacción.
- **Membranas.** La membrana determina el tipo de iones que fluyen a través de ella, y permite la clasificación como: de tipo ácido para transportar cationes (H^+), o alcalino para el transporte de aniones (OH^-).
- **Combustible.** Los combustibles usados en estos sistemas son el gas natural, hidrocarburos ligeros, metano, metanol, urea, entre muchos otros, todos teniendo en común su alto contenido de hidrógeno. El hidrógeno tiene el más alto contenido de energía por unidad de peso, aunque el almacenamiento de esta molécula es comúnmente voluminoso.
- **Catalizadores.** La tecnología de las CC fue limitada en sus inicios debido a que eran empleados metales nobles como platino, iridio y rutenio para aumentar la velocidad de reacción. Sin embargo, ahora son usados materiales de menor costo y la elección del mismo está en función del combustible.

Una celda de combustible (Figura 1) es un sistema de flujo estable, donde el combustible y oxidante se suministra desde una fuente externa proporcionando el medio para transformar la energía química en eléctrica, sin combustión y sin contaminar el aire ni el agua, en un proceso continuo y directo mediante reacciones de oxidación y reducción en presencia de un catalizador (8).

Los procesos de óxido-reducción tienen lugar en el ánodo y cátodo respectivamente. Entre ellos se establece un flujo de electrones a través de un circuito eléctrico externo, y que puede utilizarse como fuente de energía. Separando los electrodos, se encuentra una membrana permeable selectiva de iones para completar el proceso de reducción en el cátodo. La membrana puede permitir el paso de iones H^+ y OH^- , el ejemplo más simple es el de la membrana de intercambio protónico (MIP), cuyo funcionamiento genera únicamente moléculas de agua (9).

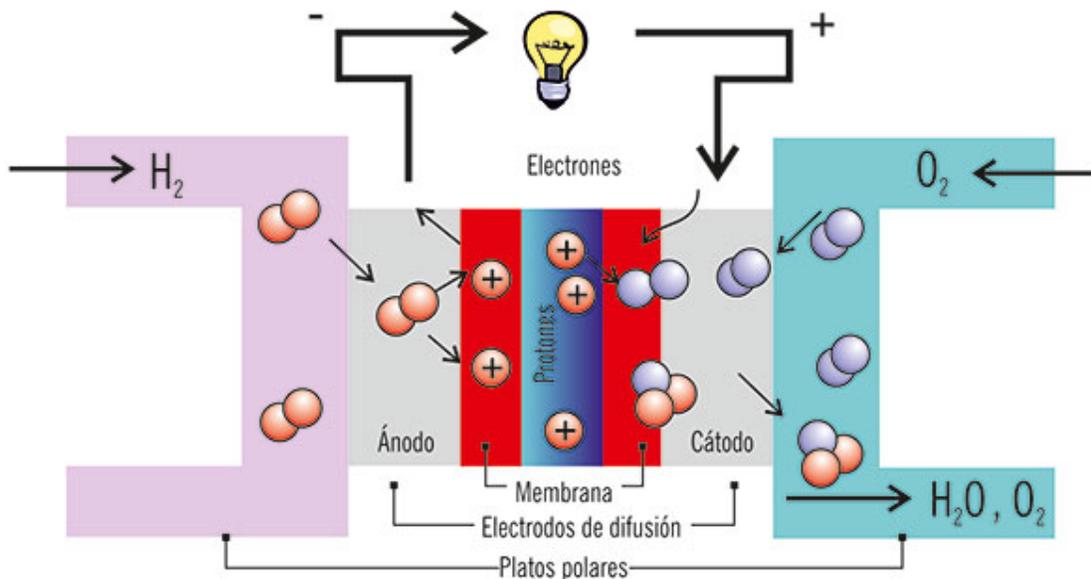


Figura 1. Configuración general de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (10)

En una CC de hidrógeno se suministra el combustible en el ánodo, y en el cátodo el oxidante. La combustión química directa se evita con la membrana que separa el combustible (H_2) y el oxidante (O_2).

El funcionamiento de una celda de combustible de hidrógeno tipo MIP (Figura 2) comprende la oxidación de H₂ (Ec 1) en el catalizador de Pt del ánodo y la reducción de oxígeno en el cátodo.

Los protones resultantes de la oxidación del H₂ migran hacia el cátodo a través de la membrana de intercambio, mientras que los electrones lo hacen por un circuito eléctrico externo. Una vez que los electrones se encuentran en el cátodo reducen el O₂ (Ec 2), donde las especies reducidas reaccionan con los protones para formar moléculas de agua (Ec 3).

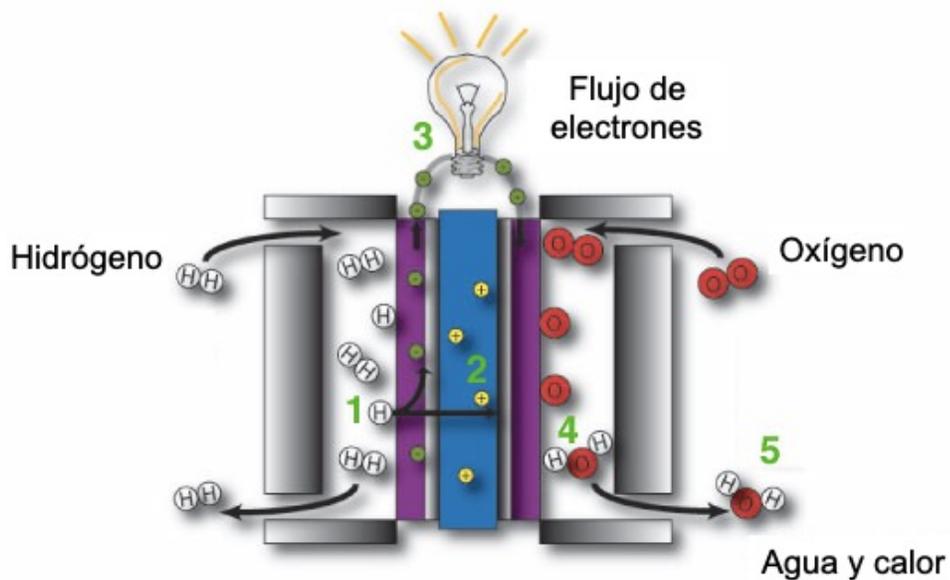
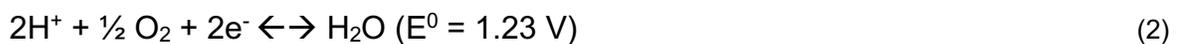


Figura 2. Funcionamiento de una celda de combustible H₂/O₂. 1) El H₂ es oxidado en el ánodo, 2) los protones atraviesan la MIP hacia el cátodo, 3) mientras que los electrones fluyen por un circuito externo. 4) En el cátodo, las especies reducidas de O₂ reaccionan con los electrones y protones, 5) liberando agua y calor (9)

Ánodo:



Cátodo:



General:



A una temperatura estándar de 25 °C el potencial termodinámico de la CC de hidrógeno es de 1.23 V. Sin embargo, es complicado que una celda en funcionamiento alcance dicho valor de potencial. Los valores teóricos distan del experimental principalmente por tres tipos de pérdidas ilustrados en la Figura 3:

- Pérdidas por activación. Este tipo de pérdidas están causadas por la lentitud de las reacciones que tienen lugar en la superficie de los electrodos. Un porcentaje del voltaje disminuye debido a la cinética de las reacciones electroquímicas. Al igual que en una reacción química, los reactivos de una reacción electroquímica deben superar una energía de activación.

Estas pérdidas suceden en ánodo y cátodo, sin embargo, la reacción de reducción de oxígeno es comúnmente la reacción más lenta.

Las pérdidas por activación pueden expresarse mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Delta V_{act, \text{ánodo}} = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \frac{i}{i_{0,a}} \quad (4)$$

$$\Delta V_{act, \text{cátodo}} = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \frac{i}{i_{0,c}} \quad (5)$$

Donde:

R: 8.314 / J K⁻¹ mol⁻¹

T: Temperatura de operación / K

F: 96485.3 / C mol⁻¹

α : Coeficiente de transferencia

i: Densidad de corriente / A cm⁻²

i_0 : Densidad de corriente de intercambio / A cm⁻²

- Pérdidas óhmicas. Son una función de las resistencias de cada uno de los componentes de la celda de combustible, es decir, las resistencias eléctricas en los elementos conductores, la resistencia de la membrana electrolítica al flujo de iones y las resistencias de contacto. Este tipo de pérdida se obtiene con la siguiente ecuación:

$$\Delta V_{ohm} = iR_{ohm} = i(R_{elec} + R_{ion} + R_{cont}) \quad (6)$$

En base al tipo de celda, la contribución de cada elemento puede tener menor o mayor importancia de acuerdo al tipo de sistema.

- Pérdidas por concentración: Son causadas por una reducción de la concentración de las especies reactantes en la superficie de los electrodos en un tiempo menor del necesario para que más especies migren hacia los electrodos. A densidades de corriente elevadas cuando los reactivos son consumidos a gran velocidad, el descenso de concentración superficial debido a limitaciones difusionales, puede causar una caída repentina e irreversible en el potencial de la celda. La densidad de corriente a la cual se llega a producir este fenómeno se denomina *densidad de corriente límite*.

Comúnmente las pérdidas por activación se minimizan al emplear una carga de catalizador suficiente, las pérdidas óhmicas y por transporte de masa pueden superarse al incrementar la concentración de electrolito soporte y reactantes respectivamente.

Para el análisis del funcionamiento de una CC, la herramienta fundamental es su caracterización eléctrica a partir de una curva de polarización. Esta curva representa los cambios en el potencial a medida que fluye una corriente, y su forma se determina por la contribución de las tres pérdidas mencionadas con anterioridad. De la misma curva puede obtenerse una segunda, que corresponde a la densidad de potencia.

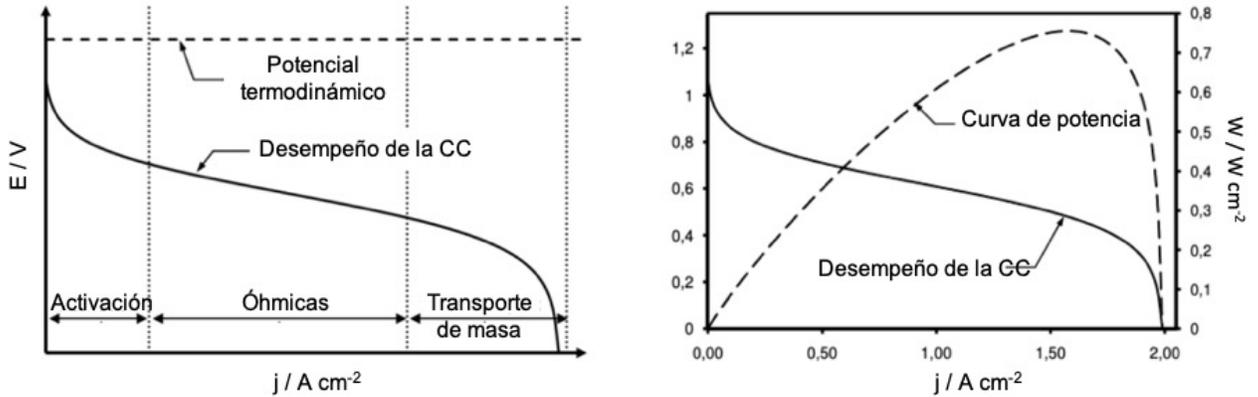


Figura 3. Curvas de desempeño obtenidas con una celda de combustible, representando las pérdidas por activación, por caída óhmica y por transporte de masa (11)

El principal problema con las CC que emplean hidrógeno, es que, a pesar de ser el elemento más abundante, éste no se encuentra libre, sino que se encuentra formando compuestos químicos siendo el agua, los hidruros y moléculas orgánicas las más abundantes. Por tal motivo el H_2 no es un combustible primario sino un vector energético.

Actualmente el 95 % de la demanda de H_2 se obtiene a partir de los recursos fósiles, mientras que la electrólisis del agua y la biomasa aportan sólo el 4 % y 1 % respectivamente (7).

Como se mencionó anteriormente, el hidrógeno es un recurso de energía limpia y novedosa, pero la producción, el almacenamiento y transporte restringen su aplicación. No obstante, en una etapa intermedia mientras se logra superar estos inconvenientes, se pueden emplear como combustible moléculas orgánicas portadoras de alto contenido de hidrógeno, ya sea para la producción de hidrógeno o para la producción directa de energía eléctrica (12). Los transportadores de energía de H_2 deben ser amigables con el medio ambiente, seguros, de bajo costo, y que no tengan los problemas mencionados para el hidrógeno puro (13). En la Tabla 1 se describe la energía que puede obtenerse de diferentes moléculas. Es de notar el hecho de que a pesar de que el H_2 es el vector más energético, la descomposición de moléculas como la urea puede liberar en teoría más energía.

Tabla 1. Comparación de la densidad energética de diferentes materiales (14)

Compuestos	Densidad / g cm ⁻³	Densidad volumétrica de H ₂ / Kg H ₂ L ⁻¹	Densidad de energía / MJ L ⁻¹
H ₂ gaseoso	8.9 x 10 ⁻⁵	8.9 x 10 ⁻⁵	0.010
H ₂ comprimido	0.039	0.039	5.6
H ₂ líquido	0.071	0.071	10.1
NH ₄ OH (28%)	0.89	0.045	6.40
NH ₃ líquido	0.747	0.13	15.6
CO(NH ₂) ₂	1.335	0.134	16.9

La urea (CO(NH₂)₂) es una de las moléculas orgánicas considerada acarreadora de hidrógeno (15) con un contenido energético de hasta 16.9 MJ L⁻¹ (16), y de amplia disponibilidad en la naturaleza debido a que es el principal producto del metabolismo proteico en mamíferos (2.5 %). El cuerpo humano produce 20-30 g de urea por día (0.33 M) que es excretada en su mayoría a través de la orina, de esta manera la urea ingresa al medio ambiente con las aguas residuales municipales y a causa de su uso extensivo en la industria (17), además se ha reportado que una pequeña cantidad de urea (10 µM) se encuentra presente en la transpiración (18).

A pesar de ser un producto natural, la urea de las aguas residuales se hidroliza a amoníaco (NH₃) y se libera a la atmósfera acelerando la formación de lluvia ácida y causando daño al medio ambiente. El amoníaco en el aire es inestable, lo que significa que se oxida para formar contaminantes como nitratos, nitritos y óxidos de nitrógeno que representan riesgos ecológicos y en la salud humana.

Siendo un recurso que representa daño ambiental, que es abundante y además con alto contenido energético, la urea se convierte en un potencial biocombustible y de gran sustentabilidad para ser usada en celdas de combustible (12,16) donde además de producir energía eléctrica por la oxidación de urea, se puede obtener H₂ (2 %) como subproducto de reacción. Por otra parte, la producción de H₂ por electrólisis de urea ocurre a un potencial teórico más bajo (0.37 V) que la electrólisis del agua (1.23 V), por lo que consume menos energía (19). Adicionalmente, el uso

de la urea con fines energéticos contribuiría a remediar el agua residual, la cuál podría ser desnitrificada o al menos disminuir su contenido de nitrógeno, el cual de acuerdo a las normas, no debe ser mayor a 10 mg L^{-1} (17,19,20).

1.1.2 Celda de combustible de urea

Las celdas de combustible de urea (CCU) se consideran dispositivos prometedores porque el combustible que requieren proviene de efluentes de urea industrial y aguas residuales, es decir, poder generar energía eléctrica a partir de material de desecho. Aunque los elementos que la constituyen son los que se han descrito anteriormente, una CC de urea es una celda alcalina y por lo tanto requiere de una membrana de intercambio aniónico así como distintos catalizadores debido a la naturaleza de la molécula.

La urea (Figura 4) es uno de los pocos compuestos orgánicos que carece de enlaces C-C o C-H, es una base débil que puede hidrolizarse en presencia de enzimas u oxidarse por catálisis empleando partículas metálicas (16).

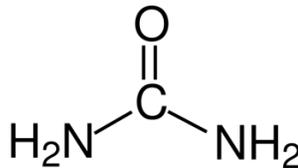
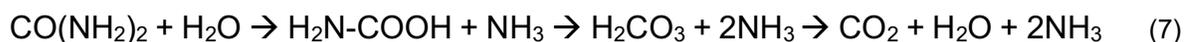


Figura 4. Molécula de urea (16)

Degradación enzimática de urea en celdas electroquímicas

La urea es una molécula estable con un tiempo de vida media de aproximadamente 40 años a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, y por lo tanto no se degrada espontáneamente en solución (21). No obstante, la urea puede degradarse en soluciones acuosas por descomposición enzimática. La ureasa es la enzima que cataliza la descomposición de la urea en amoníaco (NH_3) y ácido carbónico (H_2CO_3), este último se descompone en agua y dióxido de carbono (CO_2) (Ec 7).



La principal característica de la ureasa y de la cual depende su actividad, son los iones de níquel (Ni^{+2}) presentes en el sitio activo (Figura 5). Esta enzima es específica del sustrato, lo que significa que únicamente cataliza la hidrólisis de urea (22). El mecanismo más aceptado supone que el oxígeno del carbonilo de la urea se une al ión Ni (1) más electrófilo, después de esta unión uno de los nitrógenos se une al ión Ni (2). Se cree que esta unión facilita el ataque nucleofílico del agua en el carbono del carbonilo, dando como resultado la formación de un intermediario tetraédrico a partir del cual se libera una molécula de NH_3 . El carbamato vuelve a unirse al Ni (1) para generar la segunda molécula de NH_3 y ácido carbónico, este último es catalizado por una molécula de agua a CO_2 y H_2O (23).

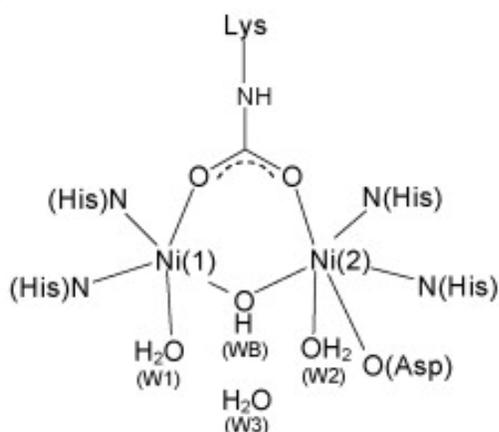


Figura 5. Enzima ureasa ejemplificando el sitio activo con los iones níquel (23).

Dentro de una celda de combustible enzimática, la ureasa se inmoviliza sobre un sustrato que funge como electrodo anódico. Las condiciones óptimas para el buen funcionamiento de la enzima es un pH de entre 6.5 y 7.6 en buffer de fosfatos.

Para esta CC se han reportado densidades de corriente y potencia de $110 \mu\text{A}$ y $22 \mu\text{W}$ respectivamente, sin embargo el tiempo requerido para alcanzar estos valores fue de 5 días para poder llevar a cabo la descomposición de 25 mL de urea 0.33 M (24).

Las celdas de combustible que emplean ureasa como catalizador no producen una hidrólisis total (Figura 6), si bien es cierto que se obtiene energía en este proceso podría incrementar si el amoniaco se hidrolizara hasta N_2 . También es bien sabido que el uso de enzimas es costoso y puede llegar a limitar el proceso por las condiciones específicas de operación como la temperatura, pH y, por lo general las enzimas deben ser inmovilizadas sobre un sustrato, proceso que añade dificultad y costo (16).

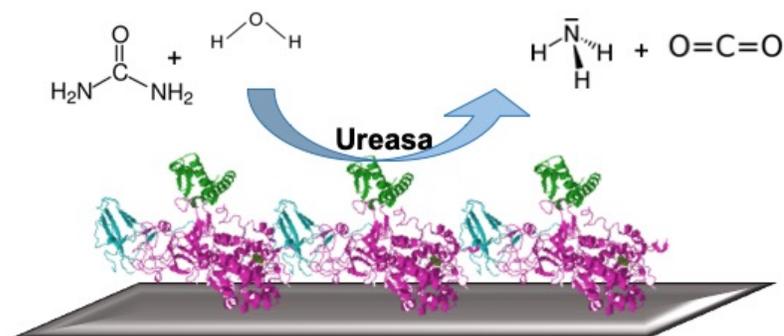


Figura 6. Representación del mecanismo de descomposición enzimática de urea.

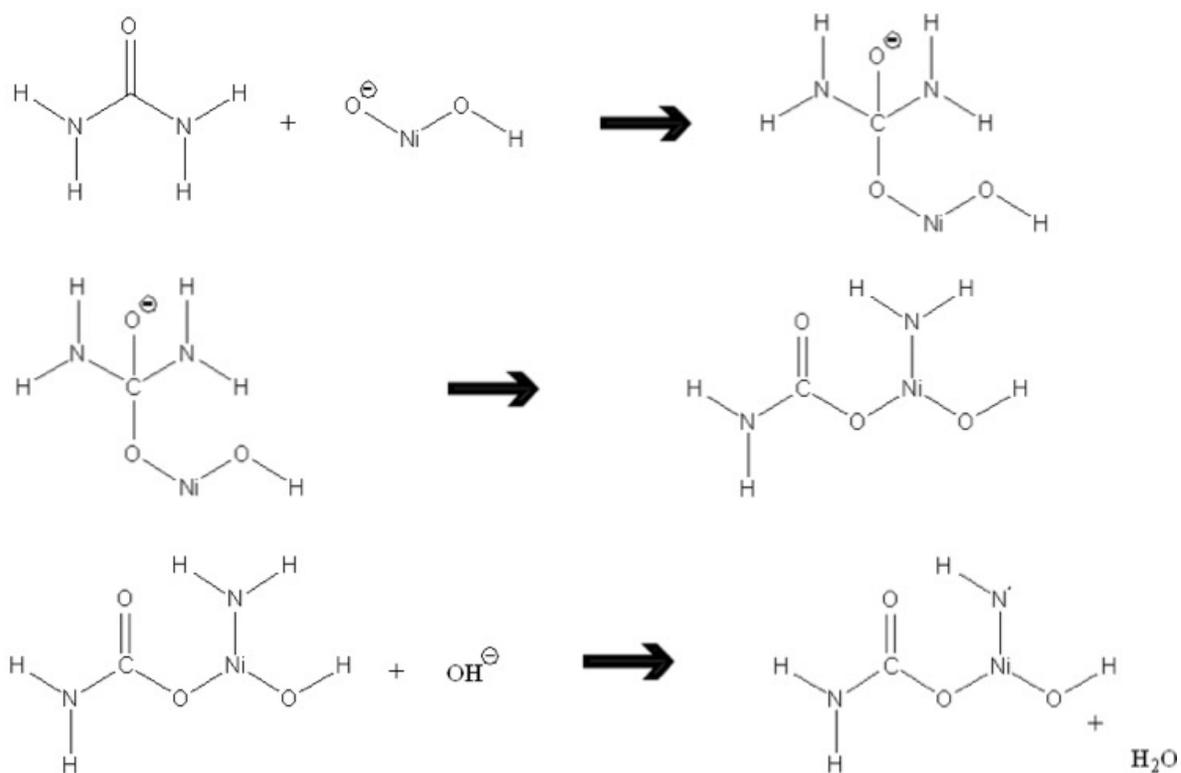
Debido a lo anterior, se ha propuesto como alternativa realizar estudios donde el catalizador enzimático pueda ser remplazado con materiales inorgánicos a base de níquel para los sistemas electroquímicos de generación de energía (25).

Oxidación electroquímica de urea por catalizadores de níquel

Basado en la actividad de los iones de níquel de la ureasa y las complicaciones que conlleva el empleo de enzimas, se han reportado electrocatalizadores de Ni nanoparticulado (23) que llevan a cabo la reacción de oxidación de urea (ROU) hasta producir N_2 , H_2O/H_2 y CO_2 (17).

El mecanismo de oxidación electroquímica de urea en electrodos a base de níquel en medio alcalino no ha sido completamente elucidado. Sin embargo, se ha propuesto una serie de pasos ejemplificados en la Figura 7 y resumidos en la Tabla 2, donde se sugiere que el hidróxido de níquel ($Ni(OH)_2$) sufre una oxidación a su

forma activa como oxihidróxido de níquel (NiOOH) (Ec 7) (17), y que el primer paso para la ROU es la adsorción de la molécula de urea sobre los sitios activos del electrodo. En el segundo paso se considera la unión del primer grupo amino al átomo de níquel, donando un protón al ion OH^- generando agua y la transferencia del primer electrón, repitiendo el mismo mecanismo para el segundo protón liberando una molécula de agua, un segundo electrón, y un átomo de nitrógeno aún unido al complejo. Este mismo paso se repite con el grupo amino restante, los iones OH^- van deshidrogenando el grupo funcional hasta formar otras dos moléculas de agua y dos electrones. En el siguiente paso para la ROU se considera la previa unión de los dos átomos de nitrógeno que son desplazados por un grupo OH^- , liberando N_2 y un electrón más. El grupo OH^- unido al complejo reacciona con otro ion OH^- del medio liberando agua y un electrón. En el último paso, considerado el paso limitante de la reacción es la desorción del CO_2 del catalizador (26).



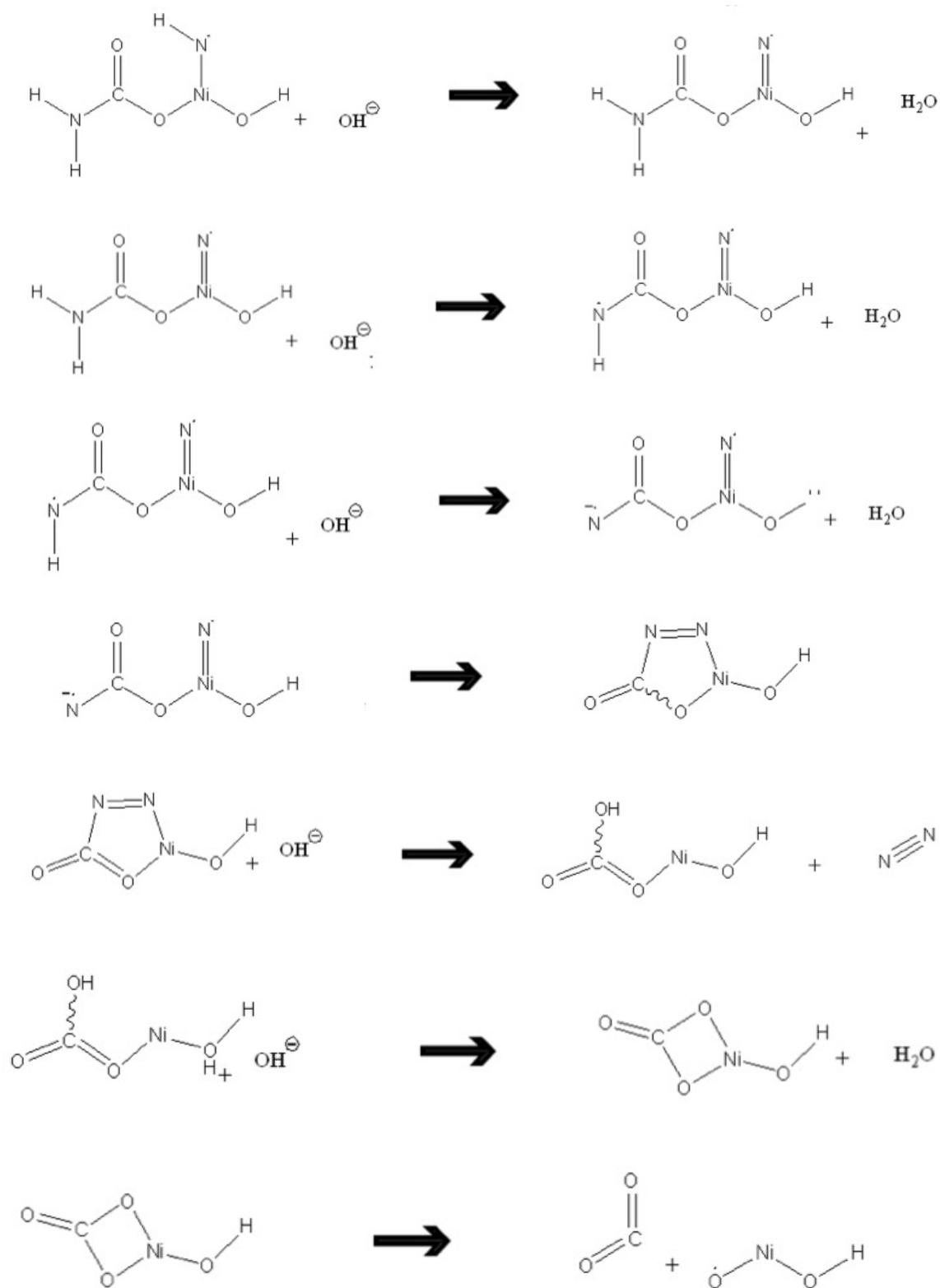


Figura 7. Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de urea en medio alcalino, empleando un catalizador de Ni (26).

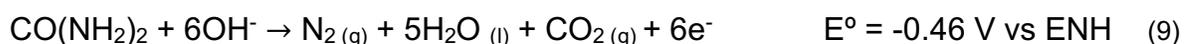
Tabla 2. Mecanismo de reacción resumido de la oxidación de urea en medio alcalino con catalizador metálico (26).

Paso	Reacción de oxidación de urea
0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{M} \rightarrow [\text{M} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2]_{\text{ads}}$
1	$[\text{M} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2]_{\text{ads}} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{M} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2\text{NH})]_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} + 1\text{e}^-$
2	$[\text{M} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2\text{NH})]_{\text{ads}} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{M} \cdot \text{CONH}_2\text{N}]_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} + 1\text{e}^-$
3	$[\text{M} \cdot \text{CONH}_2\text{N}]_{\text{ads}} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{M} \cdot \text{CONHN}]_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} + 1\text{e}^-$
4	$[\text{M} \cdot \text{CONHN}]_{\text{ads}} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{M} \cdot \text{CON}_2]_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} + 1\text{e}^-$
5	$[\text{M} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2]_{\text{ads}} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{M} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}]_{\text{ads}} + \text{N}_2 + 1\text{e}^-$
6	$[\text{M} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}]_{\text{ads}} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{M} \cdot \text{CO}_2]_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} + 1\text{e}^-$
7	$[\text{M} \cdot \text{CO}_2]_{\text{ads}} \rightarrow \text{M} + \text{CO}_2$

M* Catalizador NiOOH

En base al mecanismo propuesto se han planteado las siguientes semirreacciones y reacción global que ocurren en una celda de combustible de urea.

Ánodo:



Cátodo:



General:



Una vez que el material se encuentra activo, la urea se oxida en el ánodo (Ec 9) a un potencial teórico de -0.46 V vs ENH donde se genera el nitrógeno como gas, mientras que la reducción de oxígeno en medio alcalino ocurre a 0.83 V vs ENH (Ec

10). El nitrógeno que se genera en el ánodo demuestra que es posible la remediación de aguas residuales por la eliminación de nitratos (15,19).

Aun y cuando el níquel es un material que promueve la ROU, la reacción se realiza a potenciales por arriba (0.55 V vs ENH) del potencial teórico (23), por lo que han sido investigados otro tipo de metales para mejorar el rendimiento de la CCU. En el 2010 se reportó un catalizador de Pt/C para ánodo y cátodo, donde el potencial a circuito abierto (PCA) apenas alcanzó 0.5 V con 0.55 mW cm^{-2} como densidad de potencia (27). Al confirmar que los metales nobles no eran los mejores catalizadores para la oxidación de urea, en el 2011 se reportó un catalizador con nanopartículas de níquel con tamaños de entre 2 y 3 nm, la densidad de potencia incrementó a 1.5 mW cm^{-2} y el PCA llegó a 0.65 V (14).

A pesar de mejorar los resultados, los investigadores reportaron una lenta cinética en la reacción de oxidación de urea y nuevamente un gran sobrepotencial. Con la investigación de Basumatary en el 2018, se tiene el registro de la densidad de potencia más alta registrada a temperatura ambiente que fue de 12 mW cm^{-2} y un PCA de 0.9 V, en este trabajo el catalizador utilizado fue una aleación de nanopartículas de NiCu soportadas sobre nanotubos de carbón multipared (CNTMW) recubiertos con ZnO (28). La mezcla de metales pudiera evitar el envenenamiento del níquel durante el proceso de electrooxidación, que desactiva el catalizador (12).

Las aleaciones son materiales compuestos por dos o más metales que suelen mejorar sus propiedades de manera que, con la finalidad de disminuir el sobrepotencial del níquel en la ROU y mejorar la electroactividad del catalizador, se han implementado materiales bimetálicos como NiCu, NiMoS, NiRu, NiFe, NiMn y NiCo (12,28–33) que muestran densidades de corriente superiores, de buena estabilidad, resistencia al envenenamiento y cinética mejorada en la reacción electroquímica por la modificación de la banda *d* del níquel (28,32,34).

Las nanopartículas bimetálicas (NpB) podrían mostrar no solo la combinación de propiedades individuales, sino también propiedades nuevas debido a la sinergia entre los metales (35). De los materiales bimetálicos mencionados anteriormente, la aleación de NiCo forma uno de los nanomateriales bimetálicos más importantes

entre los metales de transición (29,36,37), principalmente porque promueven variedad de reacciones redox y proporcionan una conductividad eléctrica mejorada a diferencia del material monometálico (34).

El arreglo en el cual se disponen los átomos para formar las partículas es conocido como *estructura cristalina*. La estructura cristalina del Ni es cúbica centrada en la cara (CCC) (38), el incremento en la actividad catalítica y la conducción eléctrica puede deberse a cambios en la distancia interatómica Ni-Ni cuando se integra un átomo de Co en la partícula (39,40) (Figura 8).

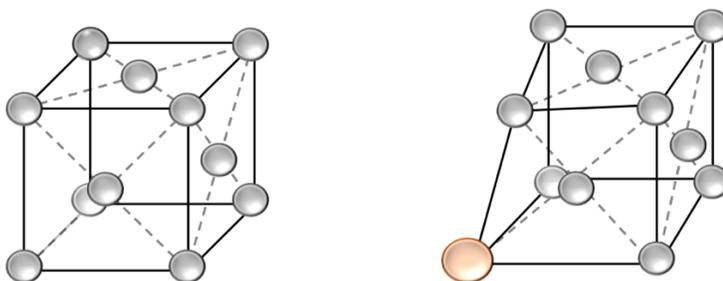


Figura 8. Representación gráfica de la deformación de una estructura *Cúbica centrada en la cara* después de la adición de un átomo con radio atómico mayor (41).

Por lo tanto, la sustitución atómica de un átomo por otro en la estructura cristalina, proporciona un medio para ajustar la estructura electrónica de la superficie (42), de manera que pueda minimizar el potencial de activación (43).

Estos cambios sugieren que la adición de Co aumenta la aceptación de carga del electrodo de Ni llevando la formación de NiOOH a un potencial más negativo, también que incrementa la conductividad, y que el cobalto añadido permite que el níquel llegue a un estado de oxidación más alto (36).

Las nanopartículas bimetálicas NiCo se han desarrollado como un potencial catalizador de ánodo en la electrooxidación de urea (15), debido a que promueven la ROU a un potencial de 0.4 V, aproximadamente 150 mV antes que las nanopartículas monometálicas de Ni. Sin embargo, se ha demostrado que la cantidad de cobalto en la aleación es perjudicial para la actividad catalítica si supera el 20 %, por lo que se sugiere que la proporción adecuada de NiCo es 40-10 si se considera el 50 % restante para la adición de carbón (17,15).

La reacción de oxidación de urea con el catalizador bimetálico NiCo no modifica el mecanismo de reacción, por lo que los productos de oxidación siguen siendo H_2 , N_2 y CO_2 . El inconveniente principal con el CO_2 que se produce dentro de la CC de urea, es que al reaccionar con dos moléculas de KOH se produce la formación de K_2CO_3 . Esta sal precipita y obstruye la membrana dificultando el transporte iónico, disminuyendo el rendimiento de la celda de combustible alcalina (14,30,45).

Aunque se ha demostrado con éxito la generación de electricidad con celdas de combustible de urea, un dispositivo microfluídico que opera sin membrana podría competir de manera promisorio en la producción de electricidad, y contribuiría a superar los desafíos técnicos relacionados con el desarrollo de tecnologías de celdas de combustible miniaturizadas (45).

1.1.3 Celdas de combustible microfluídicas de urea

También llamadas celdas de combustible de flujo laminar o celdas de combustible sin membrana. Se definen como celdas microestructuradas con suministro y eliminación continua de fluidos (45), con los electrodos confinados a un canal microfluídico en el que dos pequeñas corrientes de líquido, el combustible y el oxidante, se unen y continúan fluyendo en paralelo sin mezclarse pero formando una interfaz para el intercambio iónico (45,46) (Figura 9), el cual se facilita por el electrolito soporte que contiene una importante concentración de iones móviles (47). La mezcla de las dos corrientes se produce solo por difusión, y está restringida a un ancho interfacial en el centro del canal (45).

La separación de los electrodos también evita el *crossover* entre combustible y oxidante (47), sin embargo, la resistencia óhmica en las celdas de combustible microfluídicas es más alta que en las celdas de membrana, aunque puede reducirse aumentando la concentración de electrolito soporte. La elección del electrolito soporte se realiza para optimizar la cinética de reacción, la configuración co-laminar permite que el electrolito soporte de combustible y oxidante sea independiente, proporcionando una oportunidad para mejorar la velocidad de reacción y el voltaje de la celda (28). Por lo que al reducir el pH en el cátodo el potencial se vuelve más positivo y por lo tanto, se produce un mayor voltaje a circuito abierto (46). Además

de incrementar el PCA, las celdas microfluídicas de tipo “*air-breathing*” son celdas con una ventanilla sobre el cátodo (48). La incorporación de esta ventana permite el transporte de oxígeno gaseoso desde el aire del ambiente, que tiene una difusividad y concentración significativamente más alta que el oxígeno disuelto (2-10 mM) (45,49).

Dentro de este diseño de celda se emplean electrodos porosos para un mayor aprovechamiento de combustible respecto a los electrodos planos, una mejora atribuida al área activa aumentada así como al transporte de especies, que resultan del flujo dentro del medio poroso (49,50). La alimentación continua de estas celdas se logra empleando bombas que suministran a una velocidad controlada los electrolitos. Debido a la disposición de los electrodos dentro de la celda, los electrolitos fluyen a través de los electrodos porosos, por lo que son llamadas celdas de combustible de tipo “*flow-through*” (30,48).

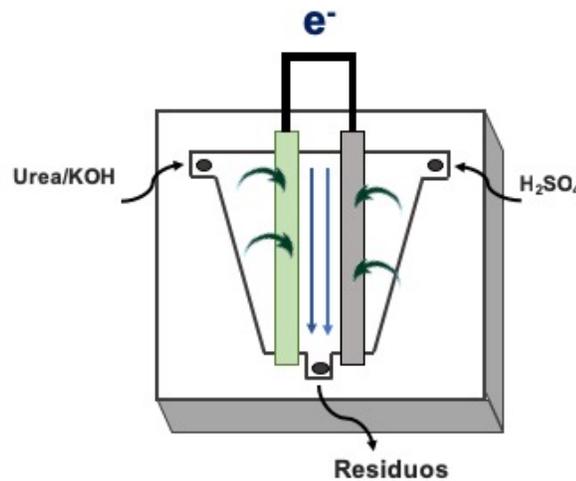
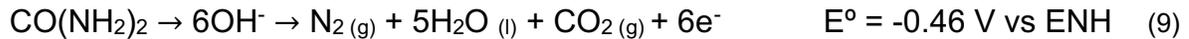


Figura 9. Celda de combustible microfluídica de tipo *flow-through*.

En específico, en una CC μ de urea (CC μ U) con electrolito dual (OH⁻/H⁺) se puede obtener un potencial teórico de 1.67 V (30). El incremento mencionado respecto a una celda de membrana convencional se debe al empleo de un electrolito ácido en el cátodo. La reacción de reducción de oxígeno en condiciones ácidas se describe

en la ecuación 12 y la reacción general en la ecuación 13, mientras que las reacciones anódicas se mantienen de acuerdo a las ecuaciones 8 y 9 (45).

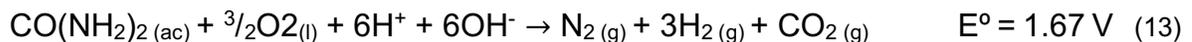
Ánodo:



Cátodo:



General:



Los electrodos con alta actividad catalítica garantizan el funcionamiento eficaz de las celdas, los catalizadores bimetálicos de tamaño nanométrico son más sensibles a la estructura, morfología, e incluso al material de soporte (41) donde es dispersado (51). Comúnmente se emplean sustratos porosos, conductores y de gran área superficial que permitan el flujo del electrolito a través de la estructura tridimensional sobre los sitios expuestos del catalizador (33–35,52), para generar un aumento en la actividad catalítica por el aprovechamiento de una cantidad mayor de moléculas de combustible, superando la limitación por transporte de masa en el electrodo (52). En el 2013 se reportó un catalizador compuesto de Ni-grafeno, donde obtuvieron hasta 2 veces mayor corriente que con el catalizador de Ni solo. Los autores afirman que fue la sinergia entre el níquel y el grafeno la que impidió el envenenamiento con moléculas de CO y CO₂. Después en el 2015, el mismo grupo de investigación fabricó un catalizador de Ni sobre nanotubos de carbón multipared, donde reportan una distribución uniforme y por lo tanto mayor catálisis por los sitios activos expuestos (53). Otra alternativa de soporte son los electrodos de fibra de carbono que son químicamente inertes y con excelentes propiedades mecánicas y eléctricas. Los electrodos de fibra de carbono pueden emplearse en sistemas muy pequeños, lo suficiente para funcionar en microentornos biológicos o celdas de

combustible de microflujo (54). Adicionalmente al tipo de soporte, el catalizador es uno de los elementos clave para la eficiencia óptima de la celda, por lo que se requiere sintetizar electrocatalizadores eficientes, estables y económicos que sean altamente activos y logren disminuir el potencial de oxidación de urea.

Se cree que el método de síntesis del catalizador también es responsable de los diferentes resultados en la actividad electrocatalítica (29). Los métodos de síntesis de primera elección son de electrodeposición, microemulsiones, por deposición de vapor y reducción con agentes químicos, que han generado materiales con diferentes características fisicoquímicas (55).

Los principales inconvenientes con estos métodos, son los residuos tóxicos generados y/o el uso de dispositivos especializados y costosos, que consumen más energía (56) de la que se genera en la aplicación del catalizador.

Una alternativa de síntesis a estos métodos es el uso de técnicas de química verde, un campo poco explorado para la síntesis de catalizadores, pero del cual se tiene evidencia de que logra reducir materiales inorgánicos produciendo partículas metálica de una escala nanométrica (57).

1.1.4 Síntesis de catalizadores por Química Verde

La química verde se define como *“el conjunto de técnicas que reducen o eliminan el uso y/o la generación de sustancias peligrosas en el diseño, fabricación y aplicación de los productos químicos”* (21,22). Es importante señalar que el alcance de estos principios no solo se centra en los peligros de toxicidad, sino que incluyen la conservación de energía, la reducción de desechos y el uso de materia prima sostenible o renovable (60) basándose en 12 principios.

El 1^{er} principio al que se hace referencia es sobre la “prevención”, es decir, es mejor prevenir el desecho tóxico y peligroso que tratar de eliminarlo después de haberlo generado. Este principio es quizá el más importante debido a que el resto explica cómo o qué hacer para lograrlo. El 2^{do} es la “economía atómica” donde básicamente se busca un alto rendimiento para maximizar la incorporación de todos los materiales en el producto final. En el 3^{er} principio se instruye sobre “síntesis químicas menos peligrosas”, los métodos sintéticos deben diseñarse para usar y

generar sustancias que tengan poca o nula toxicidad para la salud humana y el medio ambiente. El 4^{to} principio trata de dirigir la “síntesis química a productos seguros” que preserven su eficacia. El 5^{to} indica que siempre que sea posible se evite el uso de solventes o agentes de separación, que incrementa residuos y costo. El 6^{to} principio suscita la “eficiencia energética” mientras que en el 7^{mo} se promueve el uso de materias primas renovables. El 8^{vo} indica que debe minimizarse o evitarse el uso de derivados o grupos protectores en síntesis de moléculas diana. El 9^{no} principio es sobre catálisis, donde se revaloran los principios anteriores en cuanto a rendimiento y la cantidad de residuos generados.

En el 10^{mo} principio se abarca el “diseño para degradación” de modo que al final de la función, el producto se descomponga en restos inocuos.

El análisis para la prevención de la contaminación ambiental y de accidentes químicos son temas que se abordan en el 11^{vo} y 12^{vo} principio respectivamente. Ambos requieren de metodologías analíticas que permitan el monitoreo en tiempo real y proyecciones a futuro para evitar riesgos con la posible formación de sustancias peligrosas.

Con lo anterior surge el concepto de *síntesis verde* (61) donde se sustituye el uso de reactivos reductores tóxicos, de alto costo y peligrosos como la hidrazina y el borohidruro de sodio, por reductores naturales como microorganismos y extractos vegetales (57). Las nanopartículas sintetizadas con los extractos de plantas son más estables posiblemente debido al recubrimiento de materia orgánica, la velocidad de síntesis es rápida y pueden obtenerse con diferente morfología y tamaño (62). En este enfoque se emplean extractos de productos naturales con capacidades antioxidantes a las que se les atribuye la capacidad de reducir compuestos inorgánicos (63,64). Las plantas son conocidas por albergar una amplia gama de metabolitos, enzimas, y compuestos polifenólicos con actividad reductora (65).

Se cree que los polifenoles de los extractos forman complejos con los iones metálicos y posteriormente ceden electrones para reducirlos e incluso pueden formar óxidos (62,66,67).

Los polifenoles en su forma estructural elemental, se conforman por un anillo de fenilo con un radical hidroxilo (PhOH). Los fenoles poseen un carácter nucleofílico que favorece la transferencia de electrones con la formación de un radical estable (PhOH)[•] y la reducción de los iones metálicos. El grupo hidroxilo del catión PhOH⁺ es estabilizado por electrones de posición “*para*” compensando la vacante electrónica con efectos de resonancia (Figura 10) (68).

Las principales ventajas de este método son I) la nula toxicidad del agente reductor; II) la recubierta de polifenoles evita el aglomeramiento de las partículas; III) la conveniencia de usar residuos naturales; y IV) el hecho de que la preparación del extracto y la síntesis de las nanopartículas es fácil, rápido y de bajo costo (56).

Es conocido que las hojas de los árboles frutales tienen altos contenidos de polifenoles, así como capacidades antioxidantes que son aprovechadas con el fin de reducir metales u óxidos a una escala nanométrica (64,69).

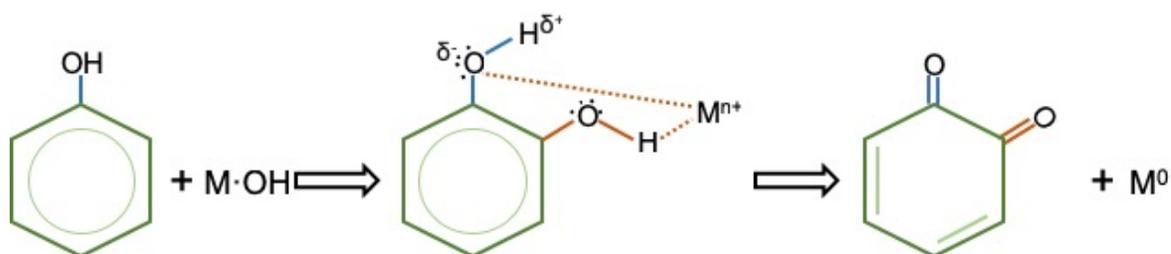


Figura 10. Mecanismo de reacción propuesto para la reducción de metales empleando reductores vegetales (68,70).

Los reportes de síntesis verde más comunes abarcan la formación de nanopartículas de Au, Ag, Pt, Pd, Fe y Cu empleando extractos de *Aloe vera*, *Azadirachta indica*, *Curcuma longa*, *Camellia sinensis*, *Eucalyptus*, *Cinnamomum camphora* entre muchos otros, logrando tamaños de no más de 60 nm y con estructuras diversas (65).

Un estudio realizado en Portugal en el 2012, demuestra la actividad antioxidante y el contenido polifenólico de hojas de diferentes plantas, siendo las de *Punica granatum* y *Eucalyptus globulus* (57) las de mayor actividad junto con las hojas de *Camellia sinensis* (56).

En el 2018 se reportó la síntesis de nanopartículas de Cu empleando extracto de *Punica granatum*. En este trabajo se demostró la actividad antimicrobiana de las nanopartículas (71). Por su parte, Sathiskumar reportó la formación de nanopartículas de Ag utilizando un extracto de *Curcuma longa*, las cuales también presentaban actividad antimicrobiana (72).

En cuanto a biosíntesis de nanopartículas de Au, Ramezani et al. investigó los extractos de *Eucalyptus camaldulensis*, *Pelargonium roseum* y *Azadirachta indica* en la reducción de una solución de cloroaurato. Los resultados indican que todos los extractos tienen la capacidad de producir nanopartículas de oro, sin embargo, se observó un aumento significativo en la reducción con extracto de *E. camaldulensis* (73).

En uno de los estudios de síntesis verde más recientes se compara la síntesis química convencional con la síntesis verde, y se reporta la actividad antimicrobiana de los ZnO de cada síntesis. Con un antibiograma se evaluaron los diferentes óxidos, encontrando actividad antibacteriana a *Staphylococcus saprophyticus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* y *Pseudomona aeruginosa* en ambos materiales. Sin embargo, el ZnO biosintetizado presentó una actividad considerablemente mayor al óxido sintetizado con métodos convencionales (74). Incluso, se especula que los restos orgánicos que pudieran estar adsorbidos sobre el material sintetizado, es el que le confiere compatibilidad biológica. Caso contrario a la síntesis química, donde especies intermediarias que no sean debidamente eliminadas pueden tener efectos adversos en aplicaciones de atención médica. (75) Todas estas nanopartículas han sido empleadas con fines antimicrobianos. Sin embargo, estos materiales pueden tener aplicación en el área de catálisis.

Para determinar la posible actividad catalítica de nuevos materiales, se evalúan con diferentes técnicas electroquímicas que permiten el estudio de los fenómenos físicos y químicos asociados con la transferencia de electrones en la interfaz de un electrodo y un electrolito. El objetivo es obtener información fundamental con respecto a las especies electroactivas en la solución.

1.1.5 Técnicas electroquímicas

La electroquímica es la relación establecida entre sistemas químicos y eléctricos cuando ambos fenómenos inciden en un proceso, es decir, la conversión de energía química en eléctrica y viceversa, todo a través de procesos redox que se dan en la interfaz de un conductor eléctrico y un conductor iónico (electrodo/electrolito). Los procesos redox de interés pueden aislarse con la aplicación adecuada de un potencial. Comúnmente, los estudios electroquímicos se realizan en una celda de tres electrodos, que consiste en un electrodo de trabajo (Et), un electrodo de referencia (Er) y un contraelectrodo (Ce) sumergidos en un electrolito soporte que contiene el analito o especie electroactiva (Figura 11).

El electrodo de trabajo se construye con materiales inertes y conductores como carbón vítreo, grafito u otras formas de carbón, sobre los cuales se deposita el material a evaluar. Los electrodos de referencia, dependiendo de su construcción, proporcionan un potencial fijo y conocido sobre el cuál se mide la diferencia de potencial que es aplicado al electrodo de trabajo, y se eligen de acuerdo al tipo de electrolito soporte para evitar que un gradiente de concentración produzca un potencial de unión que altere el potencial aplicado al electrodo de trabajo.

Por lo general el contraelectrodo es un alambre o malla de Pt o de otro material inerte, con una gran área superficial y se usa para generar un circuito con el electrodo de trabajo independiente del electrodo de referencia, lo que hace posible medir la corriente que pasa a través del electrodo de trabajo sin alterar el potencial aplicado a éste.

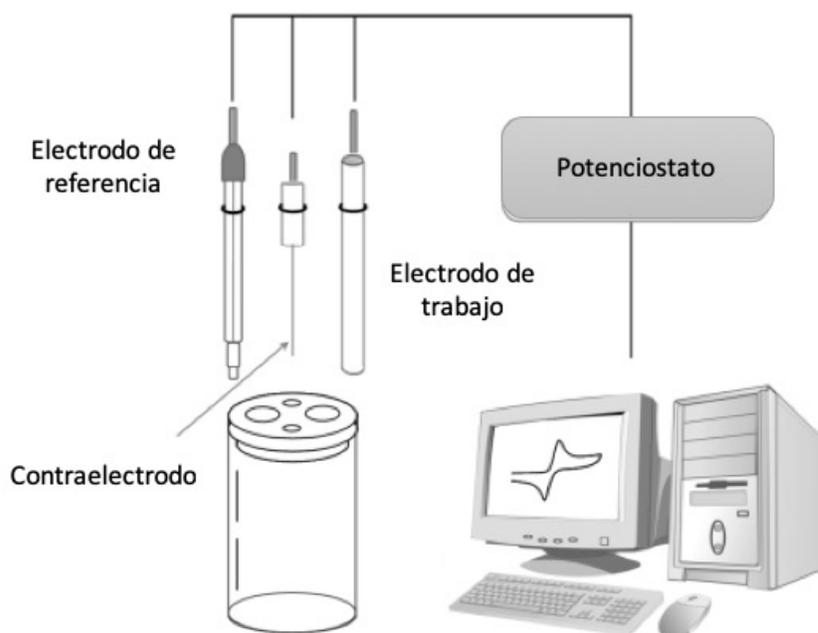


Figura 11. Celda electroquímica como sistema de tres electrodos (76).

Por lo tanto, una celda electroquímica es un sistema complejo en el que ocurren simultáneamente diversos procesos y en el que distintas variables se interrelacionan. Las variables externas son temperatura, presión y tiempo, las variables del electrolito tienen que ver con la concentración de especies electroactivas y el tipo de disolvente, mientras que las variables del electrodo involucran el tipo de material, el área de la superficie, la geometría y condiciones superficiales. El objetivo de las técnicas electroquímicas es la determinación de alguna de estas variables. Por ejemplo, en las técnicas voltamperométricas se aplica un potencial al electrodo de trabajo y se mide la corriente que circula por el mismo.

Voltamperometría cíclica y lineal

Las medidas voltamperométricas son bidimensionales, donde el potencial está relacionado con las propiedades cualitativas del material y la corriente con propiedades semicuantitativas. Los métodos voltamperométricos se basan en la

medición del cambio de corriente (i), resultante cuando es aplicado un barrido de potencial (E) sobre el Et (76).

La Voltamperometría Cíclica (VC) consiste en variar el potencial aplicado al Et en un intervalo determinado en sentido directo e inverso (Figura 12a); durante el barrido de potencial el potencióstato mide la corriente obtenida en el proceso y el gráfico resultante i vs E se denomina voltamperograma. A partir del voltamperograma obtenido es posible detectar la presencia de reacciones redox tanto del material del electrodo como de especies electroactivas en solución.

De esta manera la VC es una técnica que se usa como un primer diagnóstico para detectar la presencia de una reacción de óxido-reducción y para caracterizar de manera inicial la naturaleza electroquímica del electrodo de trabajo.

Generalmente en la VC se obtienen voltamperogramas que consisten en la aparición de picos de corriente a determinados potenciales. La formación del pico anódico se debe a la oxidación de la especie activa, mientras que el pico catódico se debe a la reducción.

La VC también puede ser empleada como un diagnóstico para la reversibilidad de una reacción electroquímica, así si la separación de los picos catódico y anódico es de 60 mV se trata de una reacción reversible, por el contrario, si la separación entre ambos picos es mayor a 100 mV se trata de una reacción irreversible o cuasi-reversible.

En el presente trabajo la VC se usó para verificar la presencia del par redox del Ni y su actividad catalítica frente a la reacción de oxidación de urea, así como la reversibilidad de los procesos.

En cuanto a la Voltamperometría Lineal (VL), el potencial se aplica sólo en el sentido en el que ocurre la reacción a evaluar, sin regresar al potencial de inicio (Figura 12b). La VL es una técnica que puede ser empleada en los estudios de desempeño, para la construcción de curvas de potencia de una celda de combustible donde se

realiza un barrido de potencial lento (5 mV s^{-1}) desde el potencial a circuito abierto hasta un potencial igual a cero.

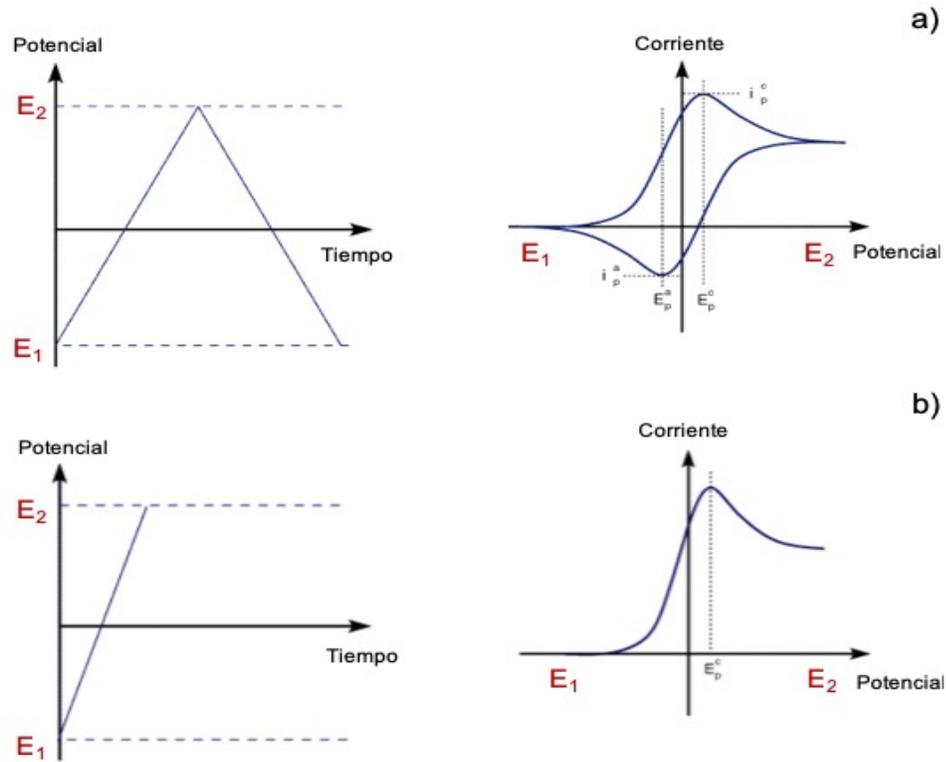


Figura 12. Señal aplicada/señal obtenida (izquierda/derecha) a) Voltamperometría cíclica b) Voltamperometría lineal. E_p = Potencial pico i_p = Corriente pico

La VL también puede ser empleada para determinar los parámetros cinéticos de las reacciones ocurridas sobre la superficie del electrodo (77), sobre todo en reacciones electroquímicas irreversibles, donde puede ser aplicada la ecuación de Tafel (Ec 11), que define la polarización de un electrodo relacionando el logaritmo de la corriente medida durante el experimento con el potencial aplicado.

$$\eta = a + b \log i \quad (14)$$

$$a = -2.303\beta \ln j_0 \quad (15)$$

$$b = 2.303\beta \quad (16)$$

Dónde η es el sobrepotencial, que es igual a la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial termodinámico ($\eta = E - E_0$), e i es la corriente obtenida y β la pendiente de Tafel. Las constantes de la ecuación de Tafel pueden obtenerse con las ecuaciones 12 y 13, o a partir del intercepto y de la pendiente, respectivamente, de una gráfica de Tafel. Con una gráfica de Tafel (Figura 13), que es una representación de η en función de $\log i$, puede obtenerse la pendiente de Tafel (b), el coeficiente de transferencia (α) y la corriente de intercambio (j_0) (78).

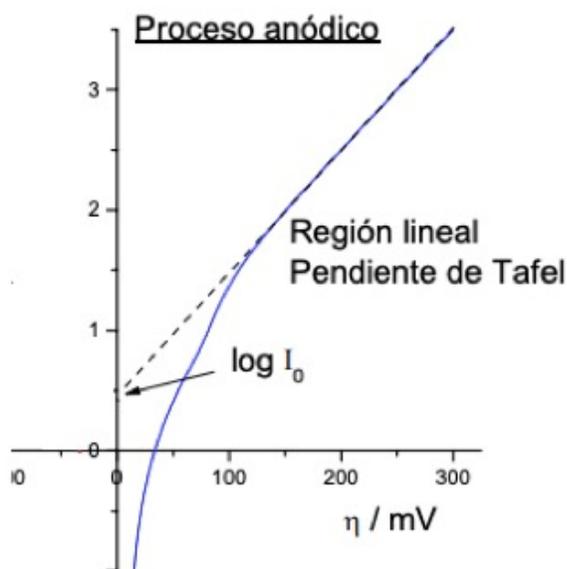


Figura 13. Representación de una gráfica de Tafel .

El análisis de Tafel se aplica a las reacciones electrónicas en las que la velocidad está controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito. El valor de los coeficientes de Tafel dependen del mecanismo de las reacciones que tienen lugar en los electrodos, donde b se asocia al rendimiento catalítico de los materiales, j_0 representa la cinética del sistema en el equilibrio pues mide la velocidad de transferencia de carga de la forma oxidada cuando no hay paso de corriente en la interfase (79), y α que representa la fracción de energía potencial que influye en la velocidad de reacción. Por lo tanto, a medida que el valor de α aumenta, disminuye el sobrepotencial de activación resultando en un mejor rendimiento del electrocatalizador (80).

Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) es una técnica no destructiva que permite el estudio de los procesos de transferencia de carga y transporte de masa que ocurren en la interfase electrodo-electrolito. Por tanto, tiene aplicaciones en la evaluación del desempeño de metales como catalizadores y la evaluación de su cinética.

La EIE se basa en la aplicación de un voltaje de corriente alterna (C_a) al sistema en estudio y en el análisis de la respuesta de corriente en función de la frecuencia. Puede superponerse a la C_a una señal de corriente continua (C_c); la amplitud de esta última debe ser menor a 8 mV para considerar el sistema en estudio como un sistema lineal. Por lo general se lleva a cabo mediante el uso de un potencióstato y se puede realizar en un sistema de 3 electrodos.

La impedancia (Z) está compuesta por una parte real (Z') y una imaginaria (Z''), producto de la función sinusoidal en un circuito de corriente alterna que se comporta de manera similar a la resistencia (R) en un circuito de corriente continua (77).

El gráfico de Nyquist (Figura 14) presenta Z'' como una función de Z' en el plano complejo, del cual se obtiene la resistencia de la solución (R_s) con valores de alta frecuencia, y la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) se define con datos de baja frecuencia (81).

Además de la linealidad mencionada anteriormente, se deben validar otras condiciones para obtener datos confiables de un análisis de EIE: causalidad, estabilidad y finitud. La causalidad se refiere a que la respuesta del sistema en estudio debe depender únicamente de la entrada de C_a , y no de ningún otro estímulo externo. La estabilidad está relacionada con que el sistema debe permanecer en estado estacionario hasta que una fuente externa lo excite y debe volver al mismo estado al finalizar la perturbación; esto implica que durante el tiempo requerido para medir el espectro de impedancia, el material no debe incurrir en ninguna otra actividad. La finitud significa que los valores de Z' y Z'' deben ser finitos en todo el rango de frecuencia.

Para cumplir con los cuatro criterios:

- La amplitud de la señal de Ca debe ser lo suficientemente pequeña para mantener el sistema en una condición lineal, pero lo suficientemente grande para medir una respuesta.
- El rango de frecuencia y las condiciones de medición deben elegirse correctamente para tener un tiempo total de medición razonablemente rápido
- La celda electroquímica debe estar protegida de las perturbaciones externas para mantener la condición de causalidad.

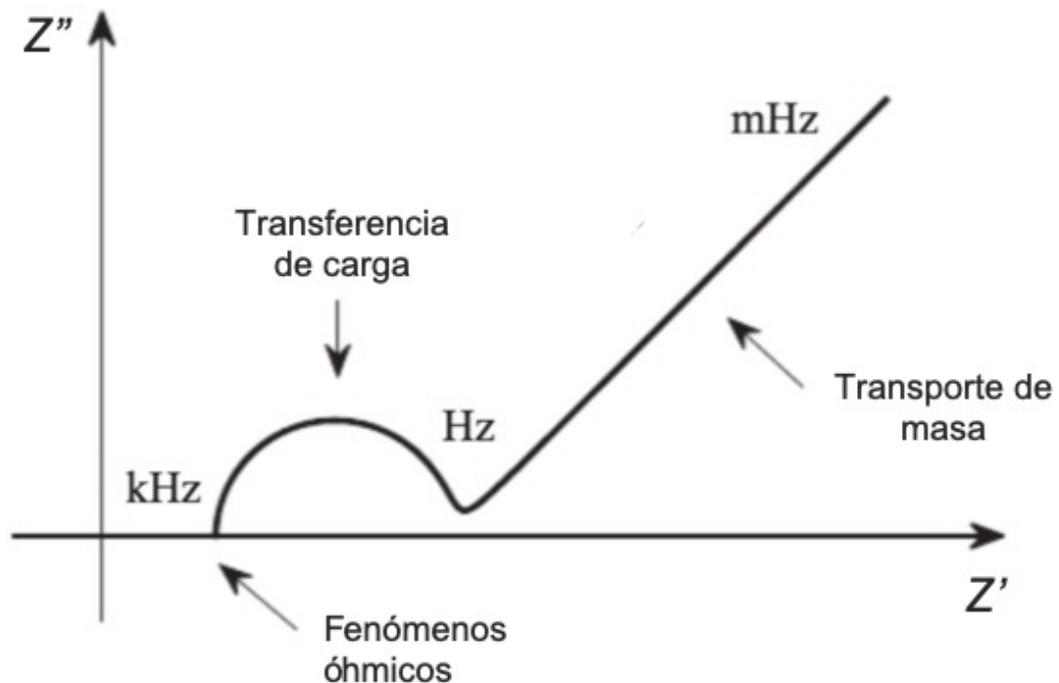


Figura 14. Gráfico de Nyquist – Espectroscopía de impedancia electroquímica (82)

Para verificar la linealidad del sistema y la elección correcta de las señales es posible repetir la medición de impedancia variando la amplitud de Ca, si el espectro no cambia el sistema es lineal. Si la medición se repite en diferentes momentos sin cambiar ningún parámetro y la respuesta es la misma, el sistema puede considerarse estable.

Las técnicas descritas anteriormente son herramientas fundamentales para el estudio general de un catalizador empleado para la generación de energía eléctrica en una celda de combustible.

1.2 Justificación

En la búsqueda de la generación de energía eléctrica renovable se ha demostrado que las celdas de combustible son sistemas prometedores siempre y cuando se tengan las condiciones óptimas de funcionamiento. Para lograrlo la investigación se ha centrado en buscar catalizadores eficientes para combustibles estratégicos, donde se obtenga más de un beneficio con su uso, es decir, la obtención de energía eléctrica, disminuir agentes contaminantes y/o aprovechamiento de los productos de reacción.

El desarrollo de la tecnología de las celdas de combustible enfrenta varios retos, entre ellos la obtención de hidrógeno, y para ello se ha propuesto el empleo de biocombustibles como la urea. La urea, como se ha mencionado anteriormente es una molécula de gran disponibilidad cuya oxidación electroquímica genera energía, desnitrifica el agua con la eliminación de nitrógeno y genera pequeñas cantidades de hidrógeno, por lo que es una molécula con gran potencial para ser usada como combustible. Sin embargo para que la reacción de oxidación electroquímica de la urea sea eficiente, es necesario el uso de catalizadores, mismos que para ser congruentes con la idea de la generación de energía limpia, debieran ser obtenidos mediante metodologías de bajo costo, bajo consumo de energía y amigables con el ambiente. En este sentido las propuestas de síntesis de catalizadores basadas en procedimientos de química verde son una opción plausible.

No obstante, en la literatura existe una gran cantidad de reportes sobre síntesis de nanopartículas metálicas en las que se han utilizado extractos de plantas. Sin embargo, estos materiales en la mayoría de los casos se han evaluado para alguna actividad biológica, principalmente como agentes antimicrobianos. El uso como catalizadores, de las nanopartículas sintetizadas de esta manera, ha sido poco explorado.

Particularmente es de interés en este trabajo obtener extractos de plantas que puedan utilizarse en la síntesis de nanopartículas de compuestos bimetálicos de NiCo, para posteriormente evaluar sus propiedades como catalizadores para la reacción de oxidación de urea.

Capítulo 2

2.1 Hipótesis

Las nanopartículas bimetálicas de NiCo sintetizadas por química verde y soportadas en electrodos de carbón poroso (papel Toray) catalizan la reacción de oxidación de urea y en una celda de combustible de microflujo tienen un mejor desempeño que las nanopartículas sintetizadas por métodos químicos, generando mayor cantidad de energía.

2.2 Objetivo general

Demostrar la viabilidad de la síntesis verde de nanopartículas de NiCo y su actividad catalítica para la reacción de oxidación de urea que pueda aprovecharse en una celda de combustible microfluídica.

2.2.1 Objetivos específicos

- Sintetizar catalizadores bimetálicos de NiCo mediante la reducción de NiCl_2 y CoCl_2 con extractos vegetales.
- Caracterizar la morfología y composición del catalizador mediante técnicas fisicoquímicas.
- Evaluar la actividad electroquímica de los catalizadores soportados sobre carbón en la reacción de oxidación de urea.
- Evaluar el desempeño de los catalizadores anódicos en una celda de combustible microfluídica de urea

Capítulo 3

3.1 Materiales y métodos

3.1.1 Materia vegetal

Las hojas de *Eucalyptus globulus* fueron recolectadas de un árbol localizado en el Campus siglo XXI de la Universidad Autónoma de Zacatecas (22°46'19.8"N 102°38'35.7"W) en Abril del 2018. Fueron elegidas las hojas nacientes de ramas bajas (exclusión). Las hojas de *Punica granatum* (22°45'19.1"N 102°34'42.8"W) se recolectaron en la misma temporada antes del brote de la flor, y se eligieron hojas completas de color uniforme.

3.1.2 Reactivos químicos

Los precursores usados para la obtención de catalizadores fueron $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), también se usó KOH, H_2SO_4 y urea grado reactivo. Para todos los experimentos se empleó agua desionizada con una resistencia de 17 M Ω .

3.1.3 Obtención de los extractos

Las hojas de ambos árboles se secaron en una estufa a 40°C por 24 h para *E. globulus* (Eg), y 12 h para *P. granatum* (Pg). Una vez secas fueron trituradas para realizar una maceración acuosa con 3.15 g de hojas en 100 mL de agua a 80 °C. El tiempo de contacto fue de 60 min para las hojas de *P. granatum*, y 40 min para *E. globulus*. El macerado se filtró y centrifugó a 10000 rpm durante 10 minutos, el sobrenadante se almacenó para la síntesis (56,57,62,69,74,83).

3.1.4 Síntesis verde de nanopartículas de Ni y NiCo

Las Nps de Ni(Eg) y Ni(Pg) se sintetizaron mediante la adición de los extractos a una solución 0.1 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con una relación en volumen de 4:1 a temperatura ambiente y agitación constante durante 60 minutos, a un pH de 12 (Figura 15).

Similarmente para la síntesis de los materiales bimetálicos NiCo(Eg) y NiCo(Pg), la solución contenía 4:1 en peso de los precursores $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivamente. A estas soluciones fueron adicionados los extractos en proporción en volumen 4:1 (Figura 16).

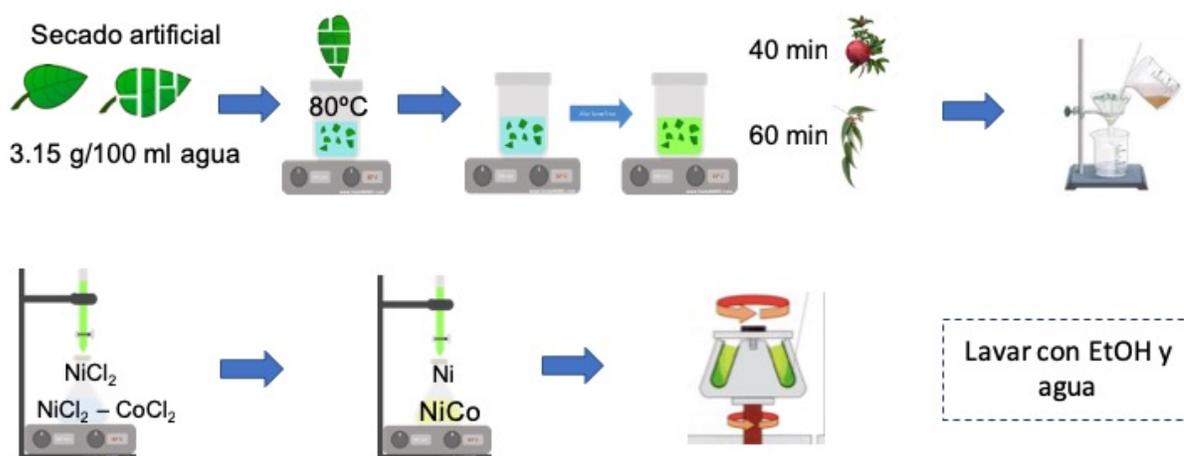


Figura 15. Diagrama de flujo para la síntesis de nanopartículas Ni y NiCo empleando extractos vegetales como agente reductor.

Los cuatro productos de síntesis se centrifugaron a 10000 rpm por 10 minutos y se lavaron con agua y alcohol etílico por duplicado. El alcohol se dejó evaporar en una estufa a 30°C por 12 horas. El material fue triturado en un molino de bolas de ágata durante 6 horas a 30 osc s^{-1} .

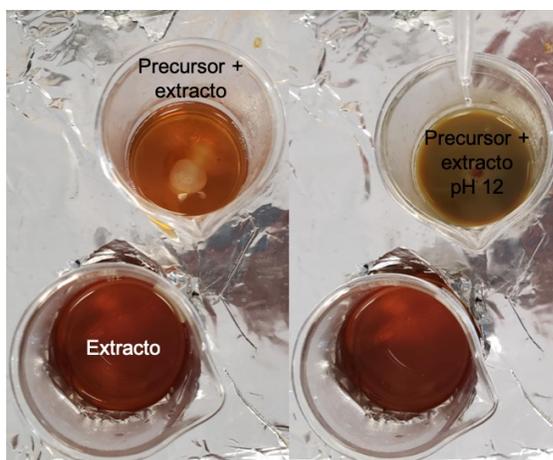


Figura 16. Síntesis de nanopartículas empleando extractos vegetales, donde se observan cambios al alcalinizar el medio, indicando la formación de las partículas.

3.1.5 Caracterización fisicoquímica

El microscopio electrónico de barrido emplea un haz de electrones de alta energía para generar señales de la superficie de las muestras sólidas. La energía se disipa en variedad de señales producidas por las interacciones de la muestra con el haz de electrones, estas señales incluyen electrones secundarios y retrodispersados. Las señales que derivan de las interacciones electrón-muestra revelan información sobre la morfología (84,85), tamaño aproximado y, acoplado a análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) puede brindar información cualitativa de la composición de la muestra. Los rayos X son emitidos por los elementos pesados cuando sus electrones realizan transiciones entre los niveles más bajos de energía atómica. Los picos característicos del espectro EDX se generan cuando se producen vacantes en la capa K del átomo y los electrones de la capa L se mueven para compensar la vacante, lo mismo ocurre cuando electrones de la capa M compensan la vacancia de la capa L.

Los cuatro materiales (Ni, NiCo)Eg y (Ni, NiCo)Pg, se analizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB). Se realizó el ensayo de energía dispersiva de rayos X (EDX) únicamente a la muestra NiCo(Eg).

Ambos estudios se realizaron con un equipo Scanning Electron Microscope JEOL GmbH, JSM-6610 usando un bombardeo de electrones con 15 keV, a temperatura

ambiente (24 °C) y presión de 1 atm. Los polvos de las muestras se adhirieron a una cinta de carbón, misma en la que fueron analizados por el equipo.

Para análisis donde pueda observarse la estructura cristalina, la forma y el tamaño de las partículas, el microscopio electrónico de transmisión es una herramienta útil. El MET funciona de manera similar al MEB aunque en esta técnica, el haz de electrones atraviesa la muestra revelando los detalles más pequeños de la estructura interna.

La presencia de grupos funcionales de posibles restos orgánicos fue determinada a partir de los espectros FTIR de los cuatro materiales. Para su obtención se empleó un espectrómetro PerkinElmer Spectrum Two FT-IR Spectrometer.

El radio hidrodinámico de las partículas y la carga superficial de las mismas se analizaron con la técnica de dispersión dinámica de luz (DDL) y potencial ζ respectivamente, empleando un Zetasizer Nano-ZS Malvern Instruments.

Para la determinación de la presencia de óxidos en el material sintetizado, la muestra NiCo(Eg) fue evaluada empleando reducción a temperatura programada (RTP) en un equipo Chemisorb 2720 Micrometrics. Se colocaron aproximadamente 20 mg de muestra en una celda de cuarzo, para darle un pretratamiento con flujo de N₂ para desgasificación a 180 °C durante 30 minutos. Después del pretratamiento, se hizo pasar por la celda un flujo de una mezcla de H₂/Ar (10 %) a una velocidad de 25 mL min⁻¹. La temperatura fue barrida de 17 a 1000 °C con rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

3.1.6 Caracterización electroquímica

Para las mediciones electroquímicas se usó un Potenciostato/Galvanostato 600 Reference Gamry Instruments. Las pruebas preliminares de los cuatro materiales se realizaron con voltamperometría cíclica en un sistema clásico de tres electrodos, usando como electrodo de trabajo un disco de carbón vítreo de 3 mm, un electrodo

de referencia de Hg/HgO (105 mV vs ENH) y un alambre de Pt como contraelectrodo. El electrodo de trabajo fue previamente pulido con alúmina de 1, 0.5 y 0.03 micrómetros, para después modificarlo con tintas catalíticas que contenían el material de síntesis + carbón vulcan + nafión + etanol. El electrolito soporte fue KOH 1 M, y se emplearon soluciones de urea a una concentración de 0.33 M. La velocidad de barrido empleada fue de 50 mV s^{-1} con intervalo de potencial de 0.2 V a 0.7 V.

Con voltamperometría lineal fueron determinados los parámetros cinéticos, y el análisis se desarrolló similarmente a la VC en una celda de tres electrodos con urea 0.33 M y KOH 1 M como electrolito soporte. Los Et se elaboraron con las nanopartículas NiCo(Eg) y NiCo(Pg) que fueron soportadas en electrodos de papel Toray (Figura 17) de $2 \times 0.2 \text{ cm}$. El papel Toray (USA, TGP-H-060) es un papel con porosidad de 78 % que tiene un espesor de 190 μm y presenta una capa de teflón al 5 %. El papel fue pretratado con flama de butano para retirar la recubierta de teflón, eliminar la hidrofobicidad y posibilitar la unión de grupos polares. Al igual que en la VC fueron empleados el mismo electrodo de referencia y contraelectrodo. La velocidad de barrido fue de 5 mV s^{-1} en un rango de potencial de 0.3 V a 0.55 V.

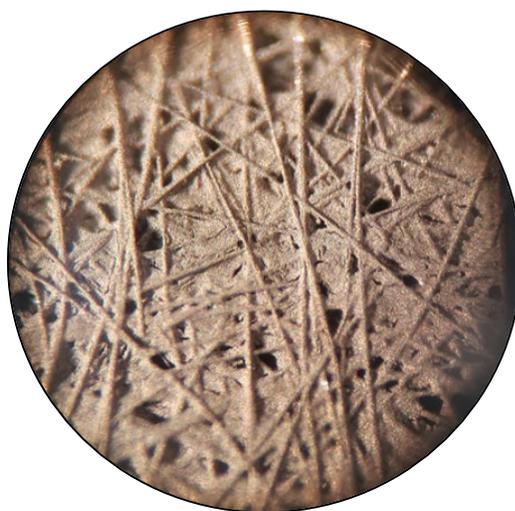
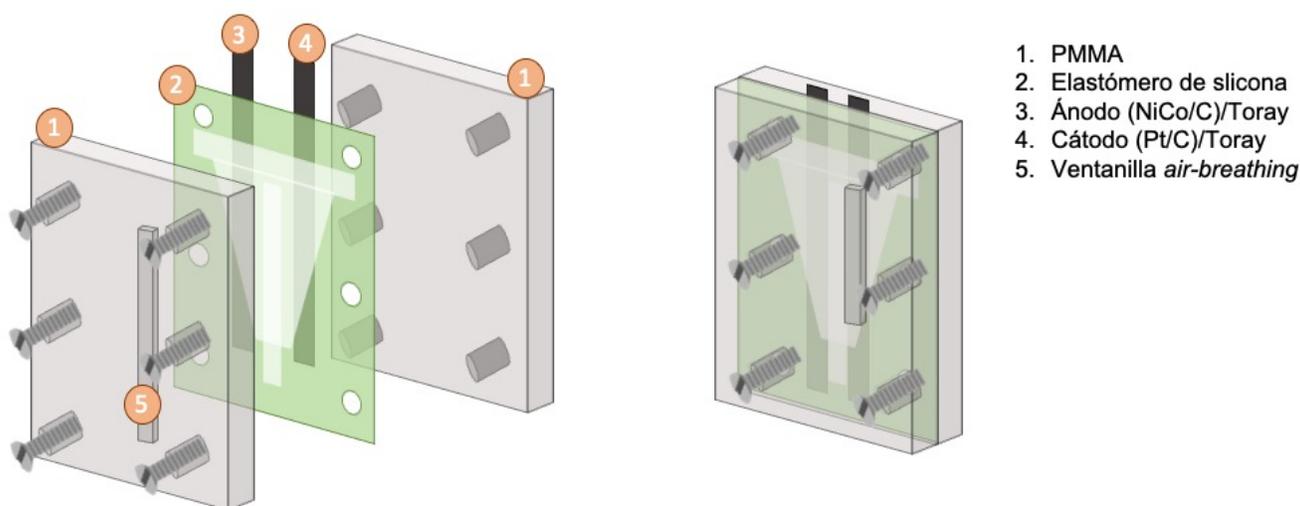


Figura 17. Amplificación a 5x del papel Toray empleado como electrodo de trabajo.

Los productos de síntesis NiCo(Eg) y NiCo(Pg) fueron evaluados también en una celda de combustible microfluídica (CC μ) “*air-breathing*” empleando electrodos de papel Toray de 3 x 0.2 cm. Sobre el ánodo fue depositada la tinta con el catalizador sintetizado con una carga de 1 mg, y como catalizador catódico se usó una tinta Pt/C 20% (Sigma-Aldrich) con la misma carga. La CC μ empleada (Figura 18) consistió en dos estructuras de polimetilmetacrilato (PMMA) de 3 x 4 cm. La placa superior tiene dos orificios de aproximadamente 3 mm para la alimentación de combustible y oxidante y una ventanilla de 2 x 0.3 cm en la parte del cátodo para la obtención de oxígeno del ambiente y llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno; la placa inferior tiene una salida para desechar los residuos de reacción. Entre ambas placas se empleó un elastómero de silicona como sello, que evita la fuga de líquidos y sobre la cual se colocan los electrodos. Entre ambas placas se empleó un elastómero de silicona como sello, que evita la fuga de líquidos y sobre la cual se colocan los electrodos.



1. PMMA
2. Elastómero de silicona
3. Ánodo (NiCo/C)/Toray
4. Cátodo (Pt/C)/Toray
5. Ventanilla *air-breathing*

Figura 18. Esquema de la celda de combustible de microflujo “*air-breathing*”.

La alimentación continua de la celda se logró con una bomba de jeringa de doble canal manteniendo la velocidad de flujo constante. Se realizaron mediciones con flujos de 3, 6 y 9 mL h⁻¹. Fueron empleadas concentraciones de combustible de 0.1, 0.33 M y 0.5 M de urea y concentraciones de electrolito soporte de KOH 1 M y 3 M. La concentración de electrolito catódico se mantuvo en 1.5 M de H₂SO₄ (86).

Las curvas de potencia para el desempeño de la celda se obtuvieron empleando voltamperometría lineal a 1 mV s^{-1} , en el rango de potencial de circuito abierto a 0 V.

Las medidas de corriente expresadas por unidad de área en este documento, se refieren al área geométrica de los electrodos siendo 0.07 cm^2 de los electrodos de carbón vítreo, y 0.032 cm^2 del área transversal de los electrodos porosos de papel Toray.

La espectroscopía de impedancia electroquímica se realizó en la celda de tres electrodos, con urea 0.33 M y $\text{KOH } 1 \text{ M}$. El electrodo de trabajo empleado fue un electrodo de papel Toray modificado con los catalizadores NiCo(Eg) y NiCo(Pg) . Los espectros de impedancia fueron obtenidos a diferente potencial entre los rangos de frecuencia de 1×10^5 a 0.01 Hz con 10 puntos por década, y 6 mV de amplitud de la señal de corriente alterna.

Capítulo 4

4.1 Resultados y discusión

4.1.1 Caracterización fisicoquímica

Microscopía electrónica de barrido (MEB) – Energía dispersiva de rayos X (EDX)

El tamaño, forma, composición y estabilidad de los materiales son propiedades que influyen inherentemente en la actividad de un catalizador (87). La morfología de los materiales $(\text{Ni,NiCo})\text{Eg}$ y $(\text{Ni,NiCo})\text{Pg}$ fue determinada con MEB. Las imágenes MEB de los materiales Ni y NiCo sintetizados con el extracto de *P. granatum* se muestran en la Figura 19a,b y 18c,d respectivamente. En la 19a con una amplificación de 500X, se observan aglomerados irregulares de hasta $50 \mu\text{m}$ que parecen estar recubiertos por moléculas aislantes. Cuando la muestra no es

conductor o es un semiconductor, la acumulación de carga por el haz de electrones produce que la zona sea más brillante. Por lo tanto, las imágenes sugieren la presencia de óxidos metálicos y restos orgánicos en la superficie de las partículas. Con la amplificación de 1000X en la Figura 19b se logra apreciar una morfología semejante a prismas rectangulares, que a su vez están formados por partículas esféricas de 0.3 a 1 μm .

En la Figura 19c con una amplificación de 1000X se aprecia el material NiCo(Pg), donde parece ser que la adición de Co favorece la morfología globular de las partículas. Lo mismo puede ser apreciado en la Figura 19d con una amplificación de 5000X, donde se observa una partícula globular de 11 μm aparentemente porosa, y con partículas en la superficie de tamaños que van desde 75 nm hasta 2 μm .

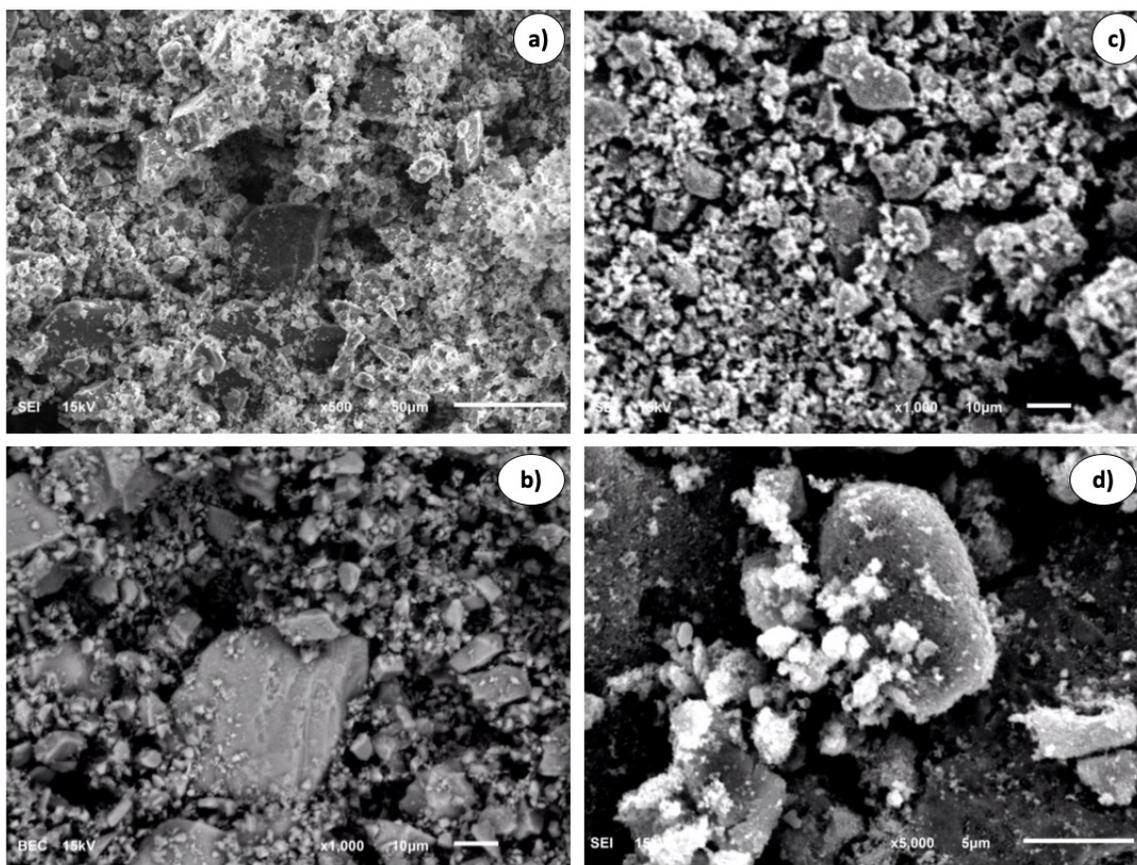


Figura 19. Micrografías electrónicas de barrido de a) Ni(Pg) 500x, b) Ni(Pg) 1000x, c) NiCo(Pg) 1000x y d) NiCo(Pg) 5000x.

En la Figura 20a,b se presentan las micrografías del catalizador Ni(Eg) a la misma amplificación, pero reconstruidas a partir de la señal de diferente tipo de electrones. La Figura 20a es la señal de electrones retrodispersados, que son electrones que penetran hasta 20 nm dentro de las partículas. Debido a que la señal no se debe a la interacción del haz de electrones con la superficie, no se observa la aparente recubierta de materia orgánica. En esta micrografía puede observarse la morfología esférica de las partículas, con tamaños dentro del rango de 200 – 500 nm. No obstante, en el campo analizado también son visibles partículas de 30 μm . En la Figura 20b se muestra el mismo campo pero la micrografía presenta la señal de electrones secundarios, estos electrones provienen de la superficie del material, por lo que dan mayor información sobre la topografía y en ocasiones de la recubierta de las partículas.

Con la adición de Co en esta síntesis también parece haber cambios en la morfología. Sin embargo, en esta ocasión se pierde la forma esférica para favorecer geometrías irregulares y aparentes partículas porosas (88). La Figura 20c de NiCo(Eg) a una amplificación de 500X muestra un sistema polidisperso con partículas de diferentes tamaños. Con el aumento a 5000X (Figura 20d) se aprecia una partícula ovoide de 10 μm integrada por cuantiosas partículas de aproximadamente 200 nm (89).

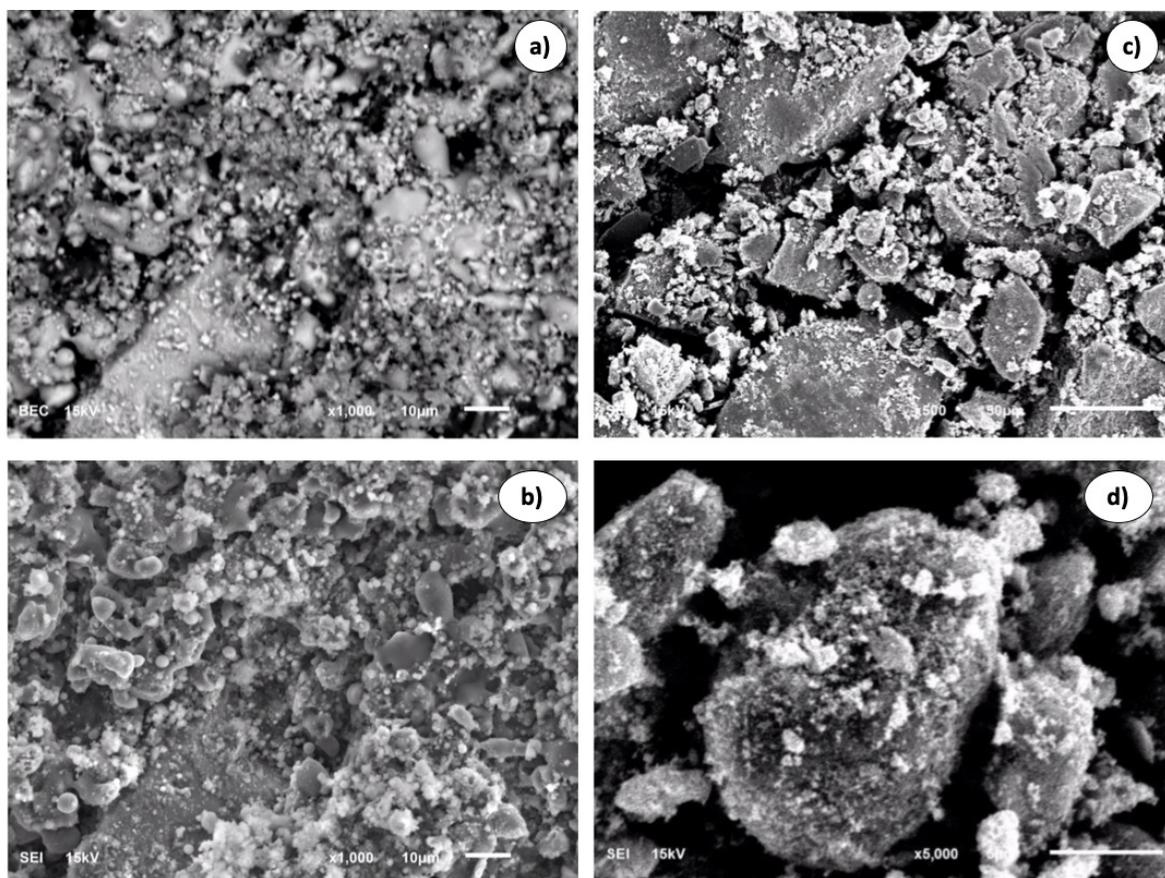


Figura 20. Micrografías electrónicas de barrido de a) Ni(Eg) 1000x, b) Ni(Eg) 1000x, c) NiCo(Eg) 500x y d) NiCo(Eg) 5000x.

Cabe destacar que en la síntesis con ambos extractos, las partículas de Ni son de superficie lisa independientemente de la morfología y el tamaño. No obstante, con la adición de Co favorece una superficie rugosa, por lo que se sugiere que se trata de un material poroso debido a la inserción de átomos de Co en el crecimiento de partículas de níquel.

El mismo material NiCo(Eg) fue analizado en un equipo *FEI · ESEM-QUANTA 200* con amplificaciones hasta 50000X y análisis EDX. En la Figura 21a se observa que la morfología es similar a la presentada en la Figura 20c incluso con una ampliación 5 veces mayor. Conforme aumenta la ampliación de las micrografías es posible observar partículas brillantes de entre 70 y 150 nm, que pudieran corresponder a los óxidos metálicos NiO, CoO y NiCo₂O₄, mientras que el resto de la señal puede corresponder a los restos orgánicos.

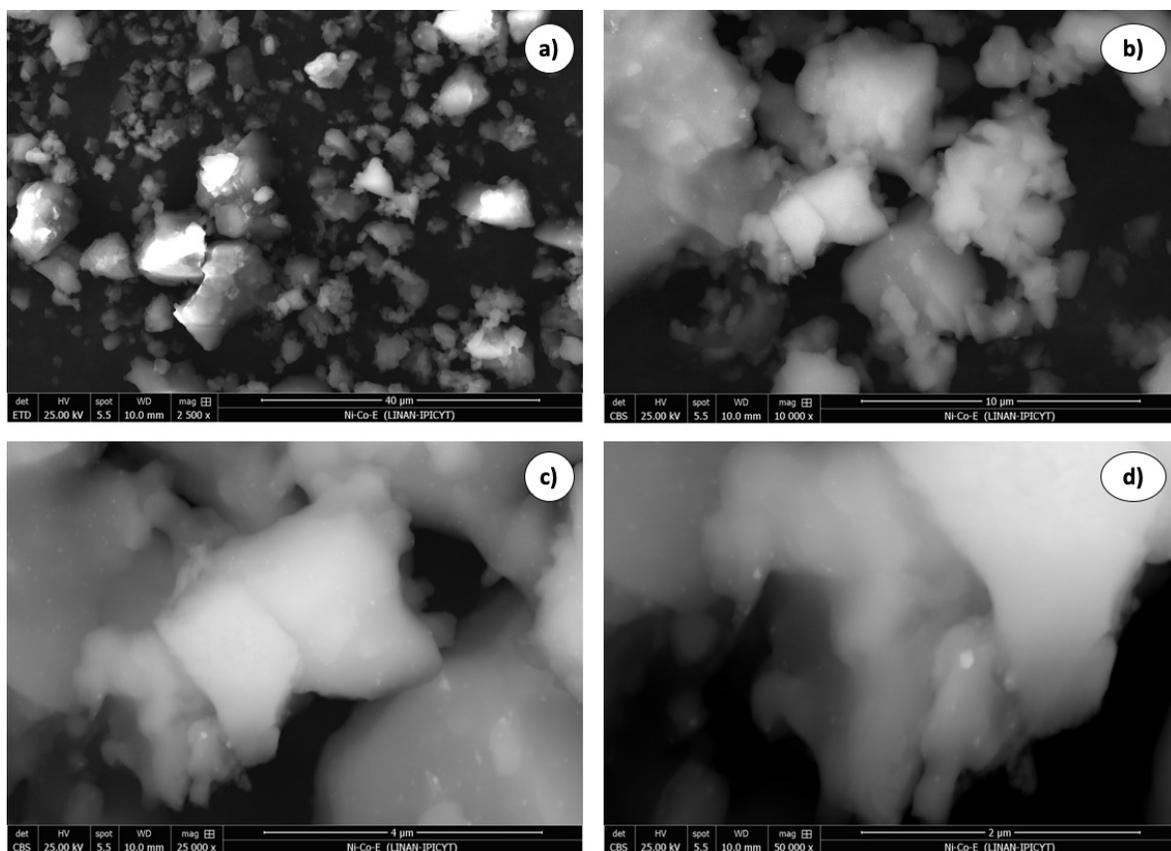


Figura 21. Micrografías electrónicas de barrido de NiCo(Eg) a a) 2500x, b) 10000x c) 25000x y d) 50000x.

La composición elemental de la muestra NiCo(Eg) se obtuvo con el análisis de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. En la Figura 22 se presenta el espectro obtenido en el que se observan picos correspondientes a carbón, oxígeno, sodio, potasio, cobalto y níquel. El porcentaje en peso de níquel y cobalto que se indica en la tabla de la Figura 22, corresponde a la proporción inicial 4:1 de los precursores en solución, y la cantidad de C indica que la señal no proviene solo del carbón de la cinta donde fue colocada la muestra, sino que es propio de residuos orgánicos al igual que el oxígeno, que son los elementos predominantes en los extractos vegetales. Adicionalmente la presencia de oxígeno pudiera indicar la formación de óxidos en los materiales catalíticos sintetizados (83). La señal del sodio revela que los materiales obtenidos no fueron lavados exhaustivamente después del proceso de síntesis, y el potasio corresponde a pequeñas impurezas en los reactivos (57).

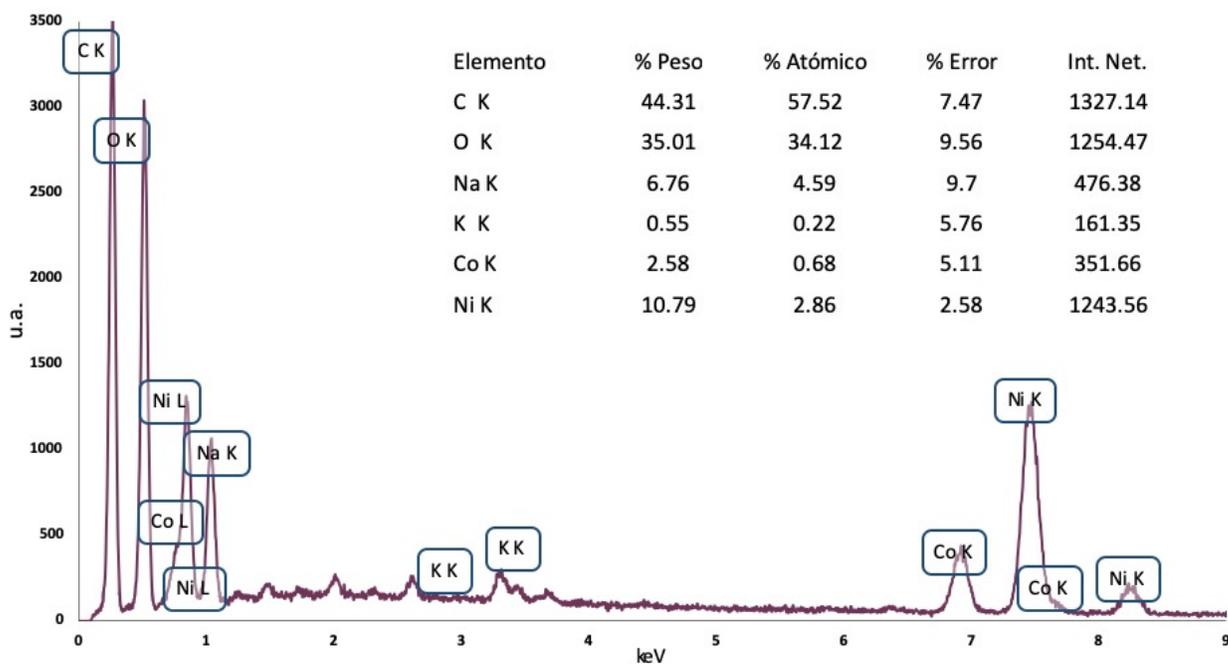


Figura 22. Espectro de energía dispersiva de rayos X del catalizador NiCo(Eg).

A partir de la misma técnica de EDX fue realizado un mapeo general (Figura 23) donde puede verse la distribución homogénea y proporción de cada elemento en la zona analizada.

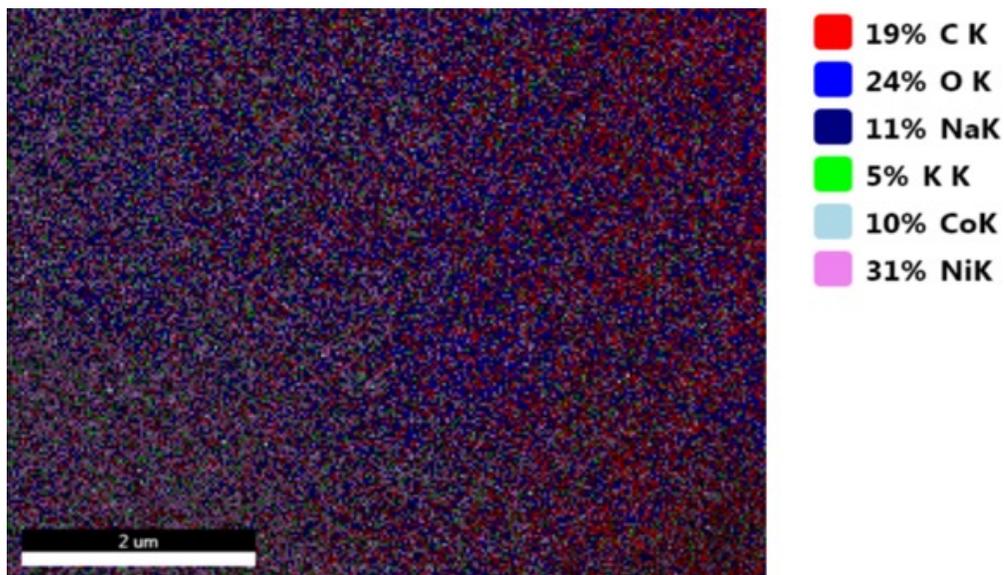


Figura 23. Mapeo general de energía dispersiva de rayos X del catalizador NiCo(Eg). Cada color corresponde a un elemento presente en la muestra, y el porcentaje a la proporción encontrada en la zona de análisis.

En la siguiente serie de imágenes se presenta el mapeo individual por cada elemento. En la Figura 24a se aprecia la señal del níquel, que parece coincidir con la ubicación de las regiones donde hay cobalto (Figura 24b). No así con las señales de oxígeno (Figura 24c) y carbón (Figura 24d), donde sólo hay coincidencia en algunas regiones.

De estos mapas de composición se podría destacar la coincidencia de las señales de níquel, cobalto y oxígeno sugiriendo la formación de diferentes óxidos metálicos.

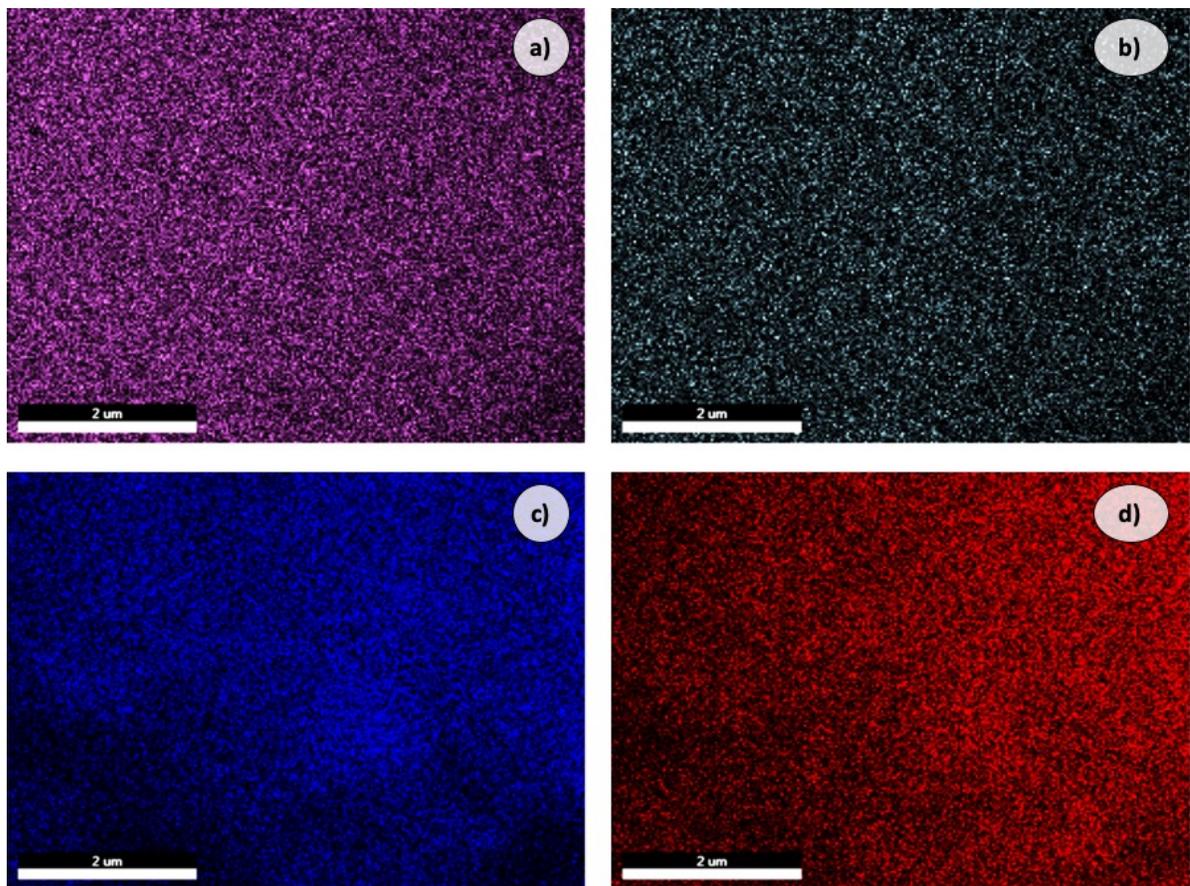


Figura 24. Mapeo de energía dispersiva de rayos X de a) níquel, b) cobalto, c) oxígeno y d) carbono.

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

El material NiCo(Eg) fue analizado con MET, y se obtuvieron las micrografías que se presentan en la Figura 25. En las micrografías se aprecian agregados irregulares de aproximadamente 400 nm (Figura 25a-d), formados por nanopartículas de apariencia globular y tamaños dispersos, donde la mayor abundancia corresponde a tamaños cercanos a 20 nm. Un histograma de la distribución de tamaños de las partículas se muestra en la Figura 26, tal dispersión encontrada en el tamaño de las nanopartículas, podría deberse a que método de síntesis propicia el inicio de la nucleación en tiempos diferentes.

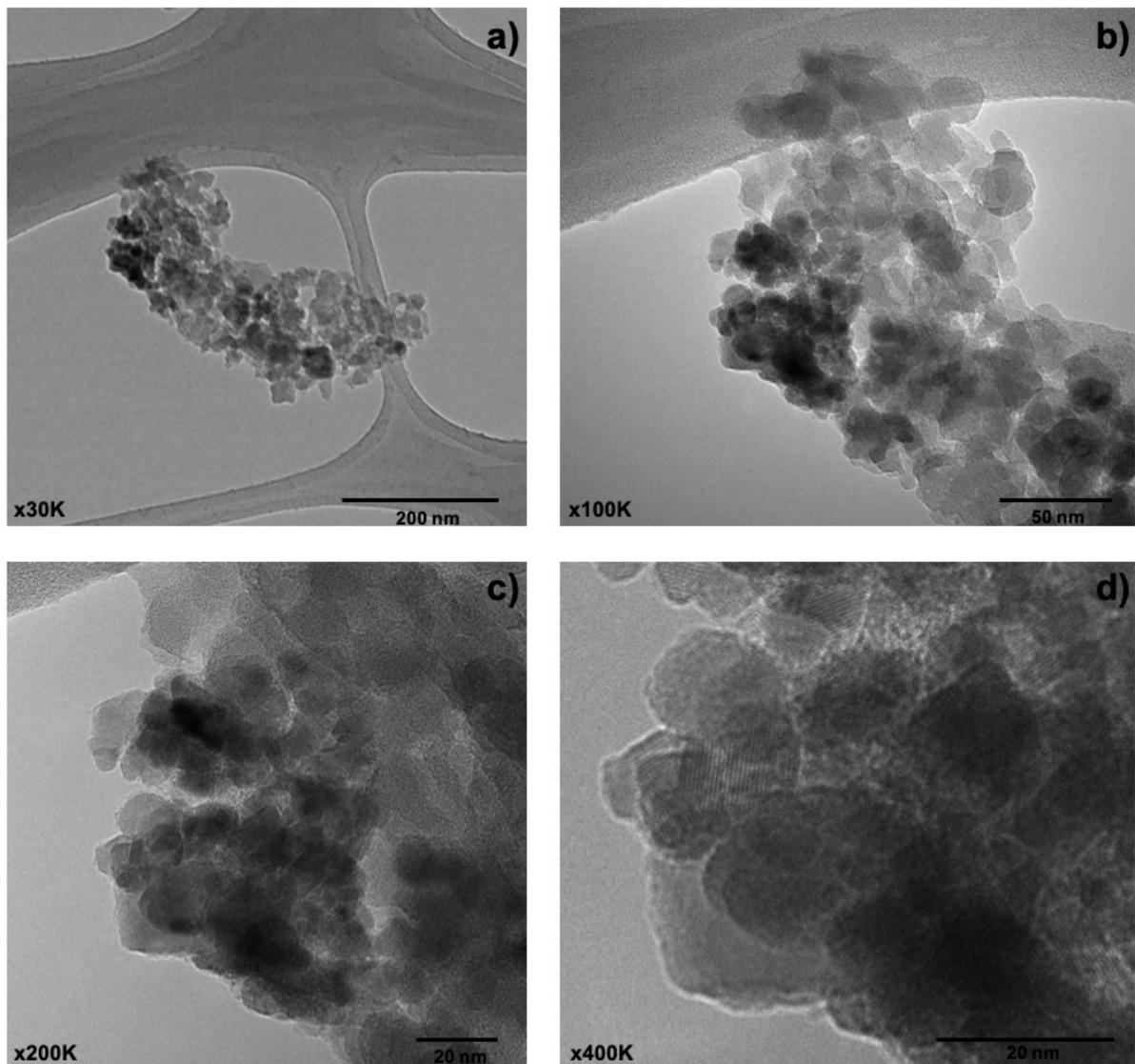


Figura 25. Micrografías electrónicas de transmisión de NiCo(Eg) a) 30Kx, b) 100Kx c) 200Kx y d) 400Kx.

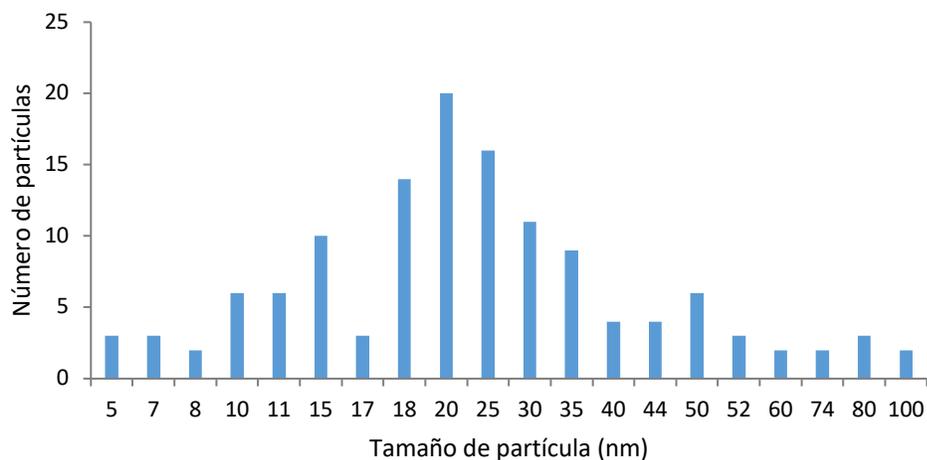


Figura 26. Histograma de distribución de tamaños de las partículas de NiCo(Eg).

Es posible observar a mayores ampliificaciones (Figura 27a,b) los patrones de arreglos atómicos correspondientes a la distancia interplanar de algunos cristales presentes en la muestra. La distancia interplanar de los átomos del cristal en la Figura 27a son 3.4 Å, que corresponde a la distancia reportada para la estructura (111) de óxidos de níquel y cobalto (90–92). En la Figura 27b se revela una red cristalina con distancia entre planos de 2.5 Å. Esta distancia es consistente con la reportada por Guangran en el 2016 para la cobaltita de níquel (NiCo_2O_4) (90,93) correspondiente a una estructura (311).

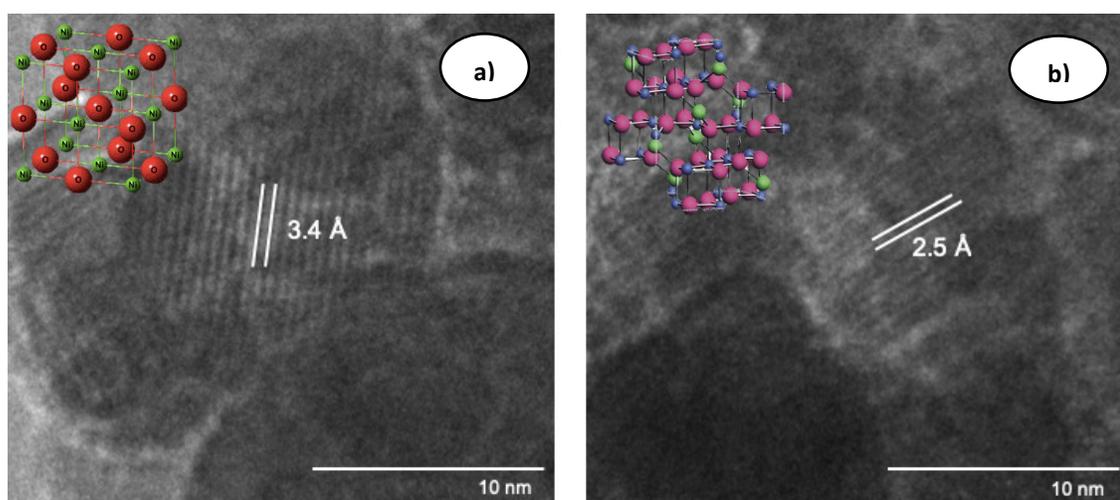


Figura 27. Micrografías electrónicas de transmisión de NiCo(Eg) a 400Kx donde se presenta la distancia interplanar correspondiente a a) óxidos de níquel y cobalto y b) cobaltita de níquel.

De acuerdo a las micrografías presentadas, se puede concluir que el método empleado para la síntesis no es un método adecuado para la producción de nanopartículas metálicas, y que genera partículas polidispersas. Sin embargo, cuando la finalidad de la síntesis sea la obtención de óxidos metálicos y no exista restricción por el tamaño de las partículas, el uso de extractos vegetales para la reducción de nanopartículas es una opción viable y de menor costo.

Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Debido a que el método empleado para la síntesis hace uso de materia orgánica, los materiales sintetizados fueron analizados por FTIR para analizar la presencia de residuos de moléculas orgánicas en la superficie de las partículas.

En los espectros FTIR (Figura 28) se observa una banda a 3280 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de estiramiento O-H. La señal en 1570 cm^{-1} corresponde a la vibración del anillo aromático en los enlaces C=C, al igual que la señal a 1340 cm^{-1} . A 1198 y 1062 cm^{-1} la banda se atribuye al enlace O-H de fenol y al enlace C-O-C (56,69), mientras que las señales debajo de 758 cm^{-1} corresponden a la formación de enlaces entre metal-O, por lo que podría tratarse de la formación de Ni-O, Co-O y NiCo_2O_4 (94–96).

Cabe mencionar que las bandas en los espectros que se obtuvieron de los cuatro materiales analizados coinciden completamente, y la única diferencia entre ellos es una ligera variación en el porcentaje de transmitancia. Esto se debe a que ambos extractos fueron obtenidos con el mismo método, por lo que los componentes extraídos pueden ser similares, aunque en cantidades distintas.

Con base en lo anterior se sugiere que los grupos fenólicos oxidados provenientes de los extractos de *E. globulus* y *P. granatum* se encuentran presentes como residuos en los materiales catalíticos sintetizados y se mantienen en la superficie de las partículas, lo cual es consistente con lo observado en las micrografías electrónicas (57).

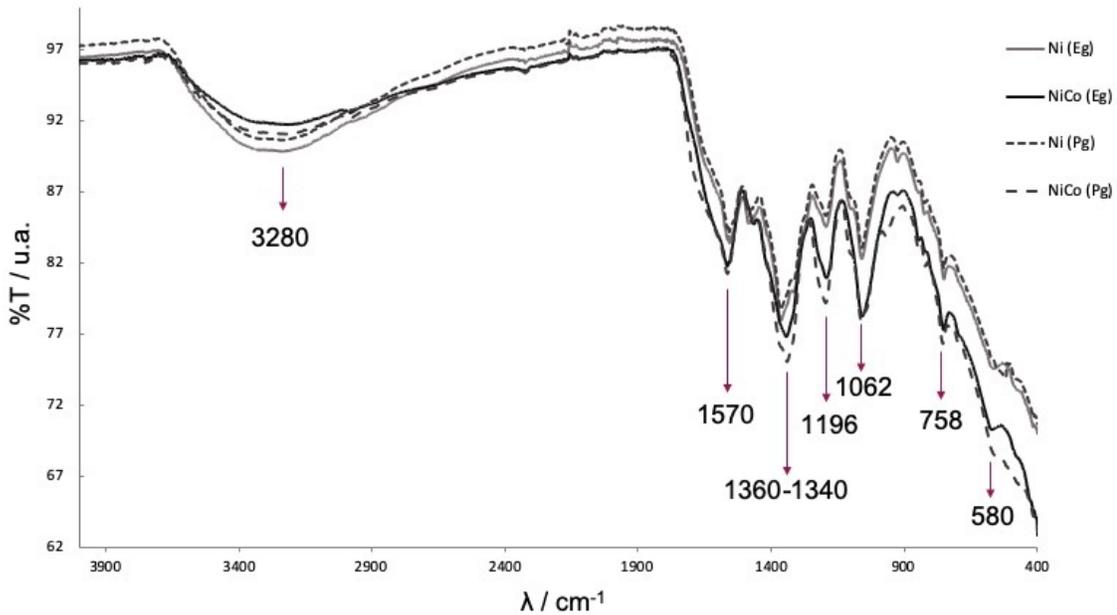


Figura 28. Espectro infrarrojo de los materiales Ni(Eg), NiCo(Eg), Ni(Pg) y NiCo(Pg).

Dispersión dinámica de luz (DDL) y potencial ζ

La carga superficial y el tamaño de las partículas son factores importantes en la caracterización de nuevos materiales. La técnica DDL es empleada para aproximar el tamaño y la distribución de las partículas en suspensión empleando el movimiento Browniano, donde las partículas provocan que la luz del láser se disperse en diferente dirección e intensidad (97). Cuando las partículas entran en contacto con una solución acuosa desarrollan una carga eléctrica, cada una de estas partículas es rodeada por una capa de iones de carga opuesta pero equivalente a la de la partícula. El potencial zeta (ζ) es el valor del potencial eléctrico en el plano de corte de la doble capa eléctrica formada entre las partículas y el medio electrolítico, que describe el campo eléctrico de la doble capa y está relacionado con la densidad de carga superficial (Figura 29). Si la carga es lo suficientemente elevada, las partículas coloidales permanecen en suspensión, no se aglomeran ni sedimentan (98). Se ha reportado que las suspensiones con valores de potencial ζ de -11 a -20 mV están cerca del umbral de aglomeración, mientras que las que tienen un potencial superior a 30 mV se consideran de buena estabilidad (97,99).

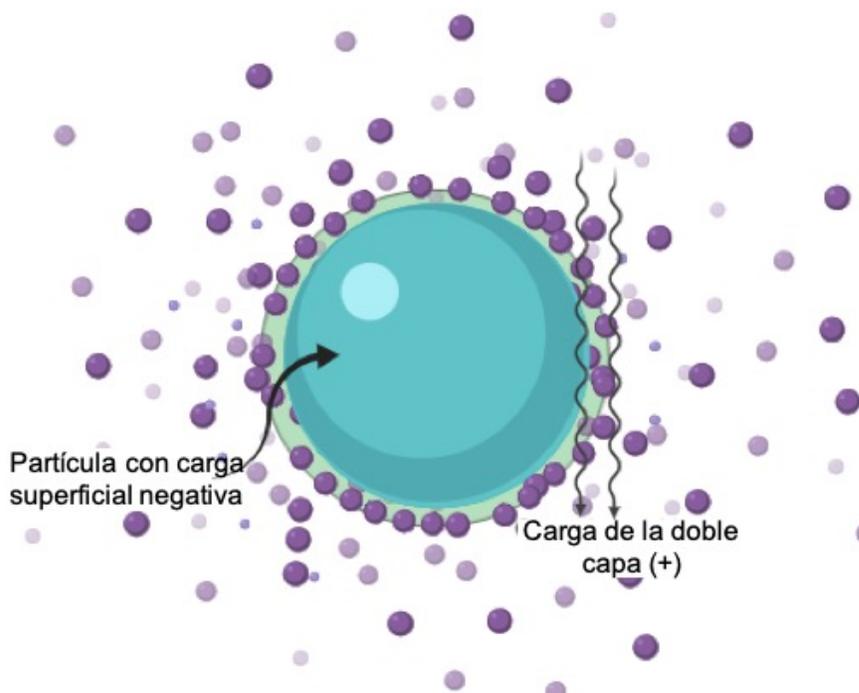


Figura 29. Representación de una partícula en suspensión, y la formación de la doble capa eléctrica.

Con este análisis se determinó la distribución de tamaño hidrodinámico y el potencial ζ de los materiales, resumiendo los resultados en la Tabla 3 que muestra que la carga de la doble capa eléctrica es negativa, por lo que las partículas tienen carga positiva. Esto es consistente con lo supuesto en los análisis anteriores donde se sugiere la formación de los óxidos metálicos NiO, CoO, NiCo₂O₄ cuyos metales poseen las cargas positivas.

Tabla 3. Condensado de resultados obtenidos con potencial ζ y DLS para los materiales sintetizados

Material	Potencial ζ / mV	Radio hidrodinámico / nm
Ni(Eg)	- 40.9	230
NiCo(Eg)	- 36.9	448
Ni(Pg)	- 37.8	250
NiCo(Pg)	- 37.9	398

Aun y cuando los valores son $> |30|$ mV, no es suficiente para evitar por completo la aglomeración que se observa en las micrografías MEB, donde también se tiene la influencia de los restos orgánicos que, a pesar de que actúan como agentes estabilizadores en la síntesis de nanopartículas, podrían generar una red con interacciones entre grupos orgánicos, tal y como se muestra en la Figura 30 (70). Como resultado, el diámetro hidrodinámico de los aglomerados o de las *redes* va de 200 – 500 nm.

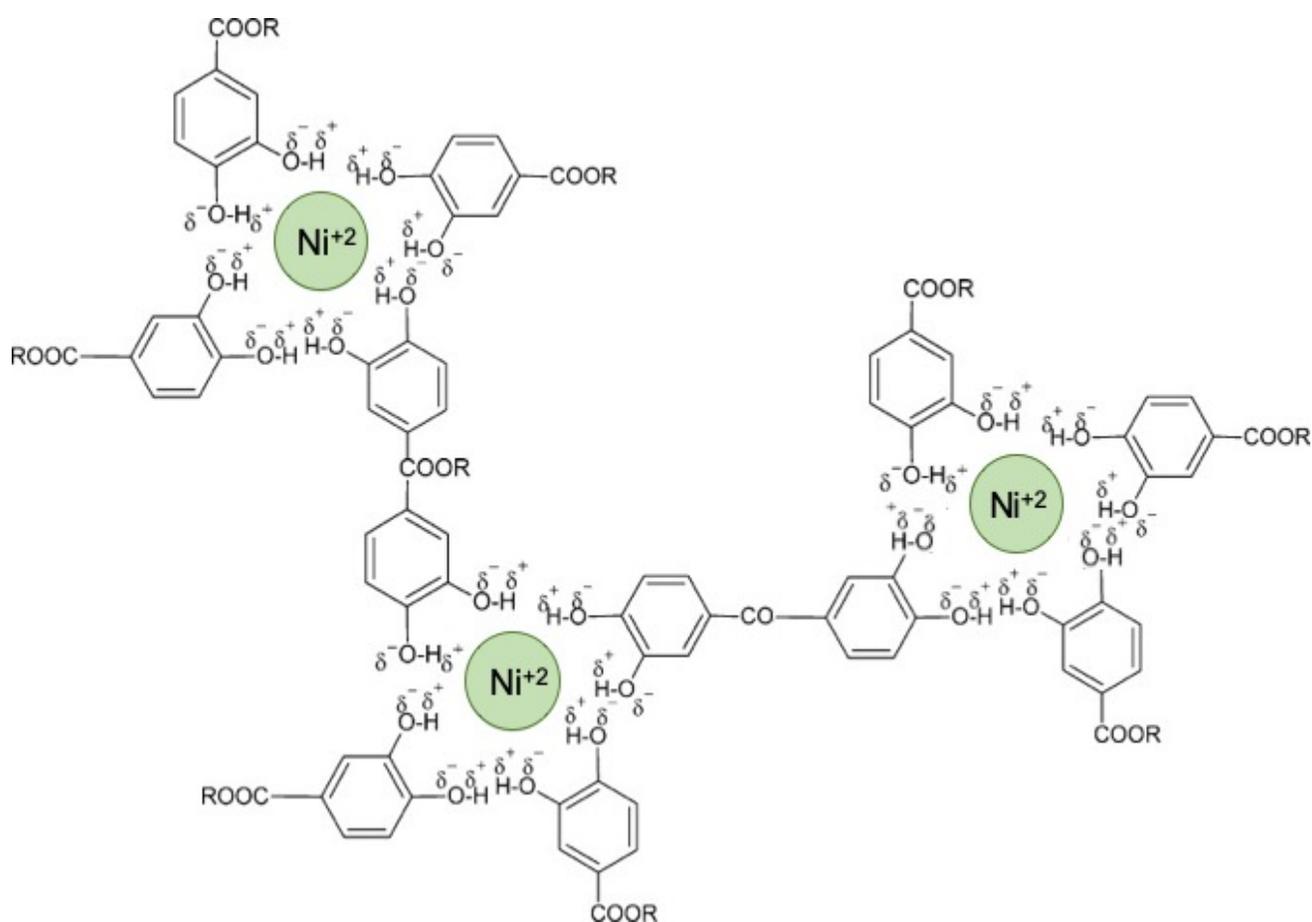


Figura 30. Representación de la propuesta de reducción de nanopartículas metálicas empleando extractos vegetales, donde se simulan las posibles interacciones entre los grupos orgánicos que dan lugar a aglomerados de gran tamaño.

Reducción a temperatura programada (RTP)

Como fue mencionado en los resultados de análisis atómico por EDX, es posible la presencia de óxidos metálicos en los materiales sintetizados. Con el fin de comprobar la existencia de óxidos, el material NiCo(Eg) fue analizado con la técnica de reducción a temperatura programada, la cual proporciona información sobre las características de los óxidos metálicos por medio de la reacción del O_2 de las muestras con H_2 en función de la temperatura.

En la Figura 31 se presenta el espectro RTP obtenido del material NiCo(Eg), encontrando tres picos bien definidos y un par de regiones de desorción de H_2 . El primer proceso distinguible es el desprendimiento de hidrógeno adsorbido sobre el material (100), proceso predominante en la etapa inicial entre los picos negativos a 50 y 250 °C. El pico a 350 °C corresponde a la reacción entre el H_2 y el NiO, donde el NiO es reducido a Ni^0 (100). El siguiente par de picos a 440 y 490 °C se ha reportado que corresponden a la reducción de Co_3O_4 a CoO, y de CoO a Co^0 respectivamente (101).

El pico negativo que se observa a partir de los 500 °C, se sugiere que pudiera corresponder a la gasificación de CO_2 por la presencia de material orgánico residual en las muestras, catalizado por los sitios metálicos de Ni y Co (102).

Los resultados de RTP indican que el catalizador obtenido no corresponde a un material metálico, sino que es en realidad una mezcla de óxidos de NiO y CoO. Por otra parte, los picos de reducción se encuentran desplazados al menos 100 °C de la temperatura esperada. Para el NiO se reportan temperaturas que oscilan entre 450 y 550 °C, mientras que para el Co_3O_4 son de 400 a 600 °C. Si bien esos son los datos más reportados, en el 2018 se informó del perfil RTP de la espinela $NiCo_2O_4$ donde los picos para la reducción de $Ni^{+2} - Ni^0$ aparecen a 250 y para $Co^{+3} - Co^{+2} - Co^0$ a 295 y 330 °C respectivamente (103,104), que son alrededor de 100 °C menos de lo obtenido en este estudio.

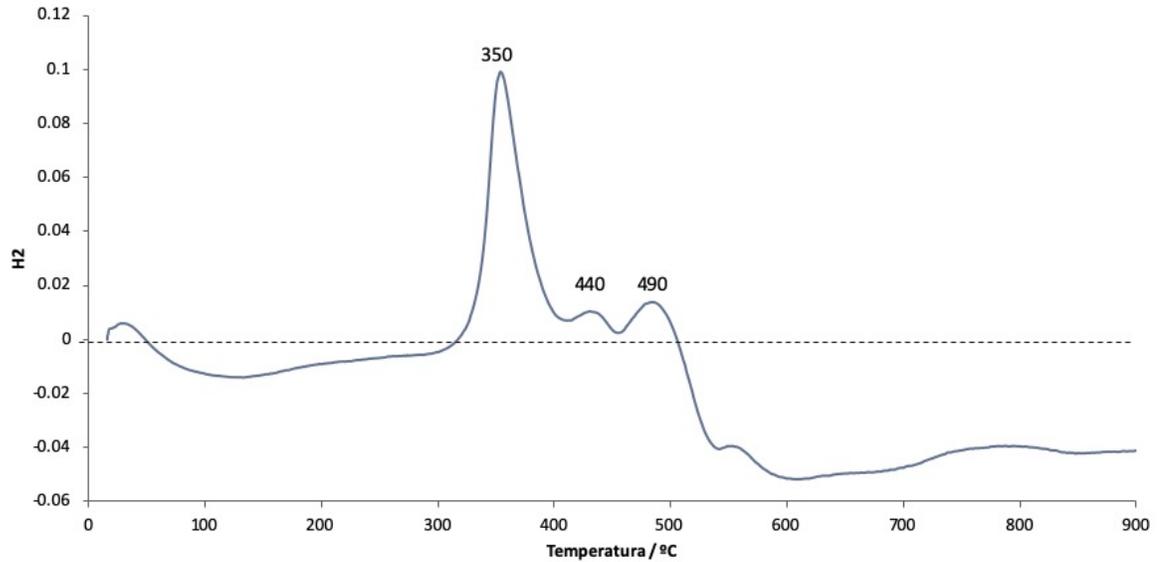


Figura 31. Espectro de RTP del material NiCo(Eg).

Se cree que la interacción entre los metales modifica la temperatura requerida para la oxidación, y que también puede ser efecto de cristalinidad, es decir, cuando un material tiene una estructura cristalina organizada también tiene mayor resistencia a la reducción desplazando los picos hacia temperaturas más altas (101).

En este caso, en el proceso de síntesis no se dio tratamiento térmico por lo que puede tratarse de estructuras amorfas con mayor área superficial, y que sean fácilmente reducibles. No obstante, la posición de los picos en los espectros RTP cambia por la composición de la muestra, impurezas, soporte, método de síntesis y las condiciones experimentales de la técnica, por lo que únicamente es una aproximación a la composición del material (100–102).

De acuerdo a los análisis fisicoquímicos presentados se puede confirmar que los materiales catalíticos están compuestos por una mezcla de óxidos, siendo los más representativos el NiO, CoO y NiCo₂O₄. Por lo que el método de reducción no es una alternativa viable para la producción de nanopartículas metálicas.

4.1.2 Caracterización Electroquímica

Voltamperometría cíclica

El perfil voltamperométrico de los materiales se obtuvo en KOH 1 M para verificar la presencia del par redox de Ni, y con urea 0.33 M fue evaluada la actividad catalítica. En relación al material sintetizado con el extracto de *P. granatum*, el de Ni(Pg) (Figura 32a) en KOH 1 M presenta el par redox del Ni a 0.48 V y 0.42 V vs Hg/HgO correspondiente a Ni⁺³ y Ni⁺² tratándose de una reacción reversible. No así con la adición de urea al electrolito soporte, donde los picos presentan una separación de 100 mV correspondiente a una reacción cuasi-irreversible. Con la adición de urea se genera un aumento en la densidad de corriente de apenas 0.6 mA cm⁻² a 0.5 V, indicando la oxidación de la misma por la formación del NiOOH.

El voltamperograma cíclico del material NiCo(Pg) (Figura 32b) en KOH 1M muestra el pico de oxidación del níquel a 0.5 V y el de reducción a 0.4 V siendo una reacción cuasi-irreversible. La adición de urea 0.33M incrementa la densidad de corriente de a 13 mA cm⁻², es decir 9 veces más que el Ni(Pg), indicando una mayor actividad del catalizador para la reacción de oxidación de urea posiblemente por la adición de cobalto.

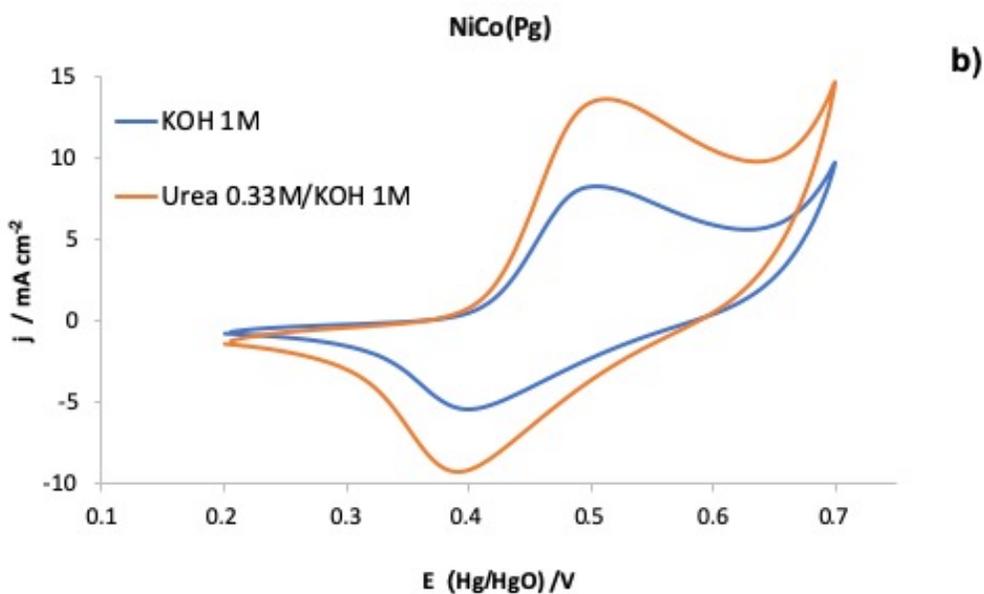
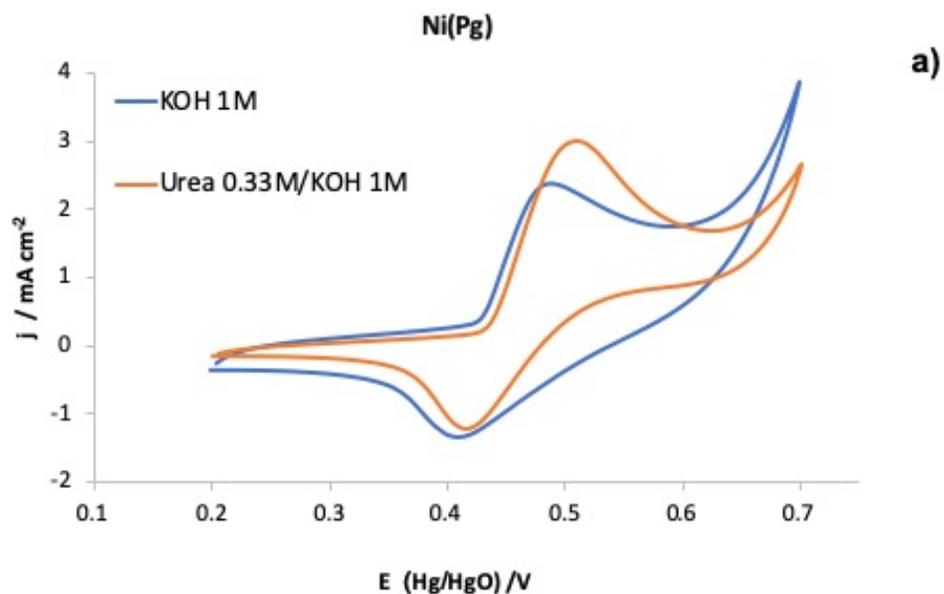


Figura 32. Voltamperogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} de 0.2V a 0.7V con a) Ni(Pg) y b) NiCo(Pg), sobre electrodos de carbón vítreo

El perfil voltamperométrico del material Ni(Eg) en KOH 1M se presenta en la Figura 33a, donde se observa la presencia del par redox de níquel a 0.51 V y 0.41 V vs Hg/HgO correspondientes a Ni^{+3} y Ni^{+2} presentando un proceso cuasi-irreversible.

Al adicionar urea 0.33M se tiene un incremento de 3 mA cm⁻² de densidad de corriente con un proceso totalmente irreversible, donde el pico catódico no se presenta por posibles productos de reacción adsorbidos sobre el electrodo.

El resultado más significativo se obtuvo con el material NiCo(Eg) (Figura 33b) donde el incremento en la densidad de corriente es de 11 mA cm⁻². Este efecto se atribuye a que es el material más electroactivo y, por ende, es capaz de catalizar una mayor cantidad de moléculas de urea generando un mayor flujo de electrones. Asimismo, en los voltamperogramas de Ni(Eg) y NiCo(Eg) es notable la forma diferente del proceso de oxidación y la ausencia del pico de reducción originado por el ión Ni⁺². Se cree que se trata de oxidaciones secundarias, donde la superficie del catalizador se desactiva por la adsorción de grupos CO en los sitios activos y se desorben cuando se oxidan a CO₂ (17). Esto es consistente con el reporte donde se afirma que la desorción de CO₂ es el paso limitante de la reacción (19,36,105).

En cambio, los materiales Ni(Pg) y NiCo(Pg) a pesar de que presentan el par redox del Ni, no son igualmente electroactivos, por lo que generan una menor densidad de corriente. Además, parece ser que siguen un mecanismo de oxidación de urea distinto al anterior debido a que no hay indicio de oxidaciones secundarias, ni obstrucción en el proceso de reducción. Esto indica que en los productos de reacción no hay moléculas que puedan ser oxidadas por el mismo material catalítico. Sin embargo, también debe tenerse en cuenta que el tamaño, la composición de los materiales y la morfología intervienen en la actividad catalítica (105). El tamaño de las nanopartículas, así como la cantidad real de níquel y cobalto en el electrodo, impacta en el área de contacto entre el catalizador y el analito; debido a que el cobalto no tiene actividad catalítica sobre la urea, una proporción mayor de Co puede generar una disminución en la tasa de oxidación de urea. Aunque la morfología de las nanopartículas pareciera no ser un factor importante, los materiales porosos poseen mayor área superficial, y permiten que el electrolito difunda fácilmente. Un ejemplo de ello es el material NiCo(Eg), visto con MEB en la Figura 20d.

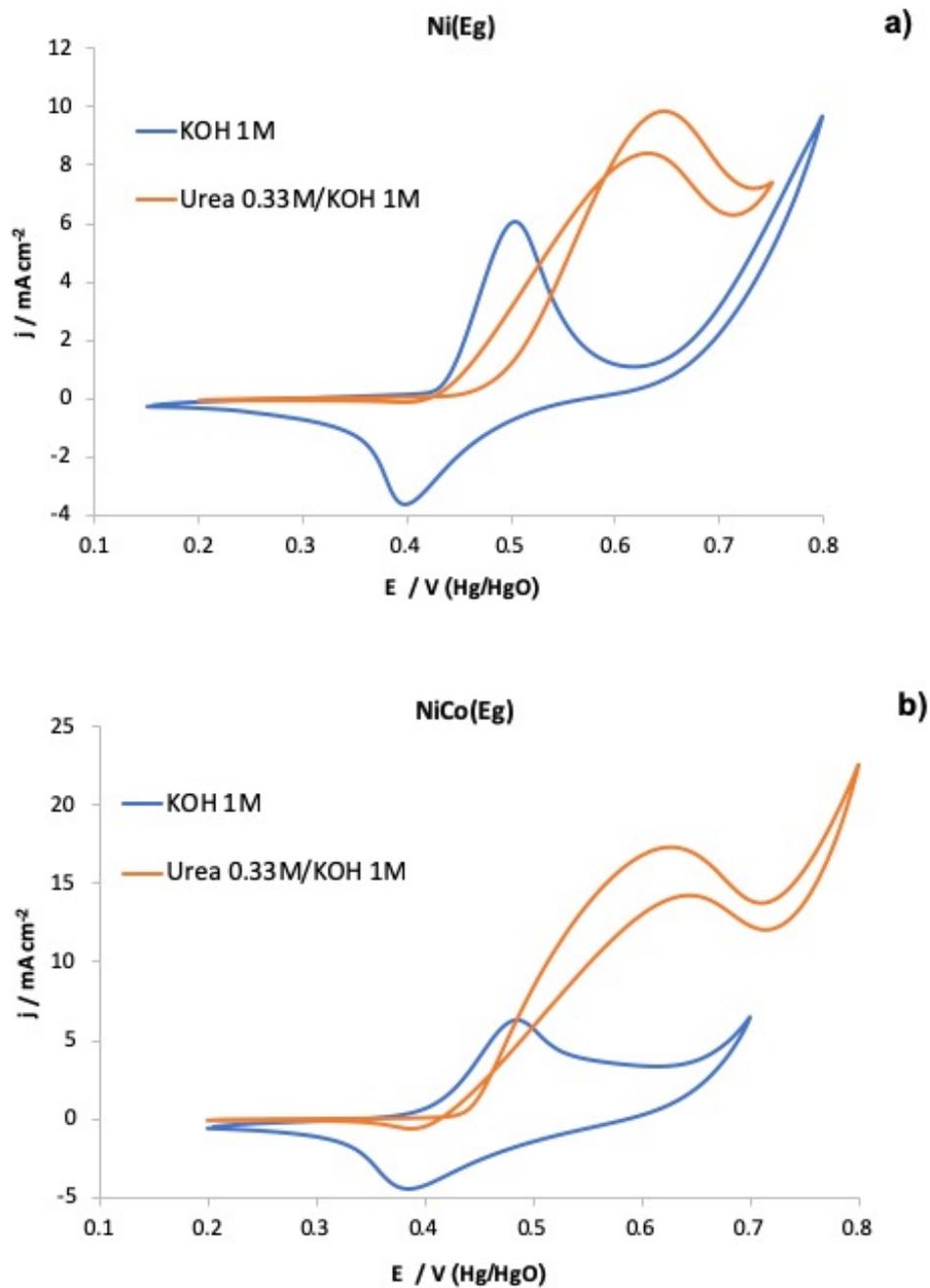


Figura 33. Voltamperogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} de 0.2V a 0.8V con a) Ni(Eg) y b) NiCo(Eg), sobre electrodos de carbón vítreo

Aunado a las diferencias mencionadas, en los cuatro voltamperogramas se observa que la corriente anódica aumenta como resultado de la oxidación de las moléculas

de urea en el potencial donde aparece el pico correspondiente al Ni^{+3} , indicando que la reacción es activada por la especie NiOOH .

El descenso de la corriente después de alcanzar la corriente pico (i_p) es prueba de que la reacción está limitada por la regeneración de los sitios al desorber las moléculas de CO_2 , como se mencionó anteriormente, y también por procesos de difusión de las moléculas de urea.

En la Tabla 4 se resumen los parámetros obtenidos de los voltamperogramas cíclicos con el fin de compararlos y seleccionar el material más adecuado para utilizarlo como catalizador anódico en una CCμ.

Tabla 4. Condensado de parámetros de los materiales sintetizados, frente a la reacción de oxidación de urea.

Síntesis	E_0 / V Hg/HgO	$j_p / \text{mA cm}^{-2}$ s/urea	$j_p / \text{mA cm}^{-2}$ c/urea	$\Delta i / \text{mA}$ cm^{-2}	$\Delta E_p / \text{mV}$ Hg/HgO (s/urea)	$\Delta E_p / \text{mV}$ Hg/HgO (c/urea)
Ni(Pg)	0.43	2.1	2.9	0.8	60	100
NiCo(Pg)	0.4	8.2	13.6	5.4	80	120
Ni(Eg)	0.43	5.1	9.8	4.7	100	240
NiCo(Eg)	0.41	5.4	17.1	11.7	100	240

En estos resultados se destacan los materiales con Ni y Co, con menor sobrepotencial y densidades de corriente significativamente mayores. Esto podría deberse a que la modificación de la estructura del níquel con cobalto puede disminuir la energía de aceptación de carga (36,106) generando un menor sobrepotencial, y además, la reversibilidad del par redox. La reversibilidad electroquímica describe la tasa de transferencia de electrones, por lo que el aumento en la diferencia de potenciales redox se debe a que la transferencia de electrones en la reacción de oxidación de urea es más lenta que la transformación de Ni(OH)_2 a NiOOH .

Voltamperometría lineal

En la Figura 34 se representan las voltamperometrías lineales de los materiales NiCo(Eg) y NiCo(Pg) empleando papel de fibras de carbono como soporte, a una ventana de potencial de 0.3 a 0.65 V. En ambas VL se observa que la corriente aumenta conforme el potencial de polarización alcanza el potencial de formación de NiOOH poco antes de 0.4 V para oxidar las moléculas de urea. Sin embargo, a diferencia de los resultados de VC obtenidos en electrodos de carbón vítreo, el uso de papel de fibras de carbono como soporte favoreció que el material NiCo(Eg) comenzara la oxidación de urea 50 mV antes que el NiCo(Pg), además de alcanzar mayor densidad de corriente por la disponibilidad de los sitios activos expuestos y dispersados homogéneamente sobre el electrodo poroso.

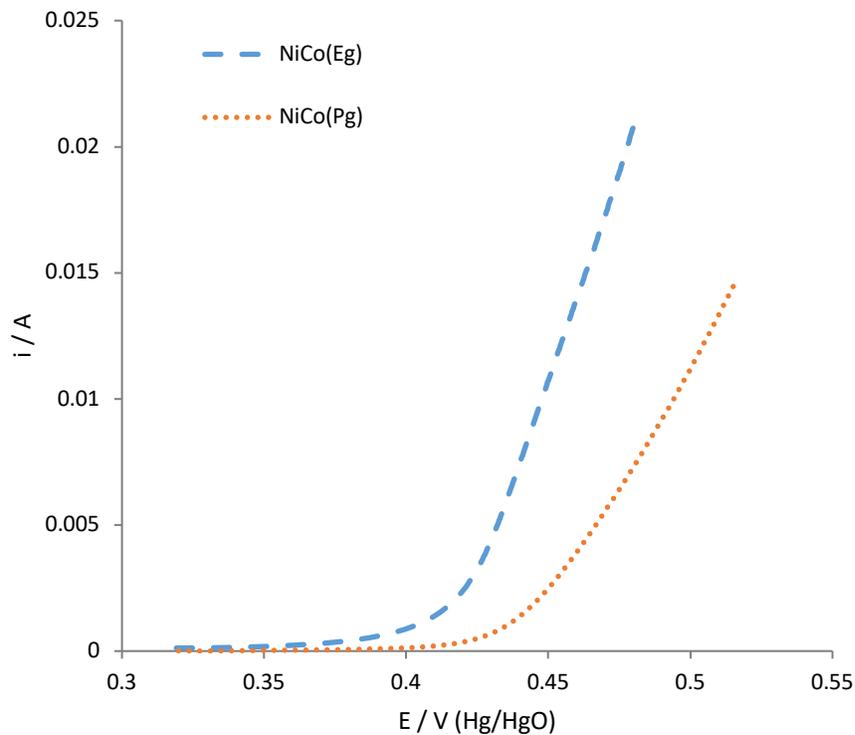


Figura 34. Voltamperograma lineal a 5 mV s^{-1} de NiCo(Eg) y NiCo(Pg) en KOH 1M y urea 0.33M.

La cinética de la reacción de oxidación electroquímica de urea con los materiales sintetizados, se estimó mediante los correspondientes gráficos de Tafel ($\log i - \eta$) (Figura 35) obtenidos con el gráfico de la VL.

Con este análisis es posible calcular la pendiente de Tafel (b), el coeficiente de transferencia (α) y la densidad de corriente de intercambio (j_0) (Tabla 5).

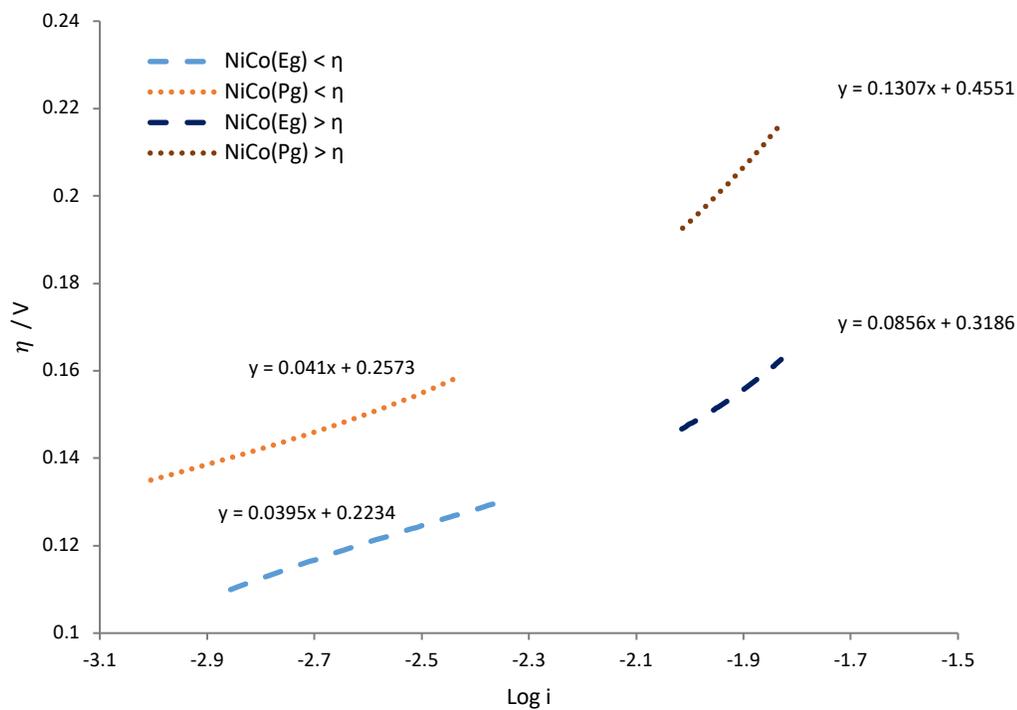


Figura 35. Pendientes de Tafel de los catalizadores NiCo(Eg) y NiCo(Pg) a bajos ($< \eta$) y ($> \eta$) altos sobrepotenciales, obtenidos con VL a 5 mV s^{-1} .

A pesar de que a bajos sobrepotenciales ambos materiales presentan una pendiente de Tafel aproximada de 40 mV dec^{-1} , las nanopartículas NiCo(Eg) tienen un $\alpha = 0.64$ y una $j_0 = 58 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$, mientras que las de NiCo(Pg) tienen 0.61 y $16 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ respectivamente.

Con base en estos parámetros se infiere que las nanopartículas NiCo(Eg) presentan una cinética más rápida para la ROU, debido a que cuanto mayor sea la corriente de intercambio de un electrocatalizador, menor será el sobrepotencial requerido para llevar a cabo la reacción dada (78), mientras que α es la fracción del potencial interfacial (electrodo-electrolito) que disminuye la energía de activación para la reacción electroquímica.

También fue obtenida la pendiente de Tafel de los mismos materiales a altos sobrepotenciales, para tratar de explicar los posibles mecanismos de acción y

confirmar si siguen mecanismos de acción distintos, tal y como se mencionó en el análisis de voltamperometría cíclica.

La pendiente de Tafel calculada para las nanopartículas NiCo(Pg) cambió de 41 a 130 mV dec⁻¹ con bajo y alto sobrepotencial, lo mismo ocurrió con las nanopartículas NiCo(Eg) de 39 a 85 mV dec⁻¹. Tal y como se indica en la literatura, las pendientes de Tafel de 40 mV dec⁻¹ están relacionadas con la desorción de especies de los electrodos, después de la reacción. Esto es consistente con el mecanismo de oxidación propuesto en la Tabla 2, donde se indica que la etapa limitante corresponde a la desorción de CO₂.

Sin embargo, el drástico cambio en las pendientes a alto sobrepotencial se considera un indicio del cambio de mecanismo de reacción debido a la transformación de las condiciones de reacción, incluidos los residuos que vayan generándose y posibles cambios en la superficie inducidos por el potencial eléctrico (80). Las pendientes de 120 mV dec⁻¹ están relacionadas con mecanismos donde el paso limitante es la transferencia del primer electrón.

Como la desorción de CO₂ se considera el paso limitante, se sugiere que las nanopartículas NiCo(Pg) presentan una pendiente de Tafel más grande a causa de que el material no es suficientemente catalítico y requiere de mayor energía para poder desorber las moléculas que son producto de reacción. No así con el material NiCo(Eg) que es capaz de llevar a cabo oxidaciones secundarias, favoreciendo la rápida desorción de las moléculas sobre el material (17).

Los datos cinéticos son comparables con otros resultados de oxidación de urea con catalizadores a base de níquel, donde destacan los materiales evaluados en este estudio. Estos parámetros se presentan en la Tabla 5, donde el catalizador Ni@MWCNT (107) es el que presenta una pendiente de Tafel cercana a 40 mV dec⁻¹, similar a la obtenida con los catalizadores NiCo(Pg) y NiCo(Eg). En ese trabajo de investigación se argumenta que son los nanotubos de carbón multipared los que propician la cinética de reacción más rápida al mejorar la conducción electrónica. Sin embargo, aunque la pendiente de Tafel sea similar a las reportadas en este documento, la j_0 es sumamente superior, lo que podría indicar que el cobalto en

efecto, no sólo disminuye el sobrepotencial (29), sino que además favorece la velocidad de reacción.

Tabla 5. Comparación de los datos cinéticos del análisis de los gráficos de Tafel en urea 0.33M/1M KOH de los catalizadores NiCo(Eg) y NiCo(Pg), con catalizadores reportados en la literatura.

Catalizadores	Pendiente de Tafel b / mV déc^{-1}	Densidad de corriente intercambio j_0 / $\mu\text{A cm}^{-2}$	Ref.
Ni(OH) ₂	55	0.0025	(107)
Ni(OH) ₂ @MWCNT	43	0.012	(107)
β Ni(OH) ₂	-	1.8	(31)
Ni/Ni(OH) ₂	-	0.95	(31)
NiO/C	57	-	(108)
NiO	84	-	(108)
NiCo(Pg)	41	16	-
NiCo(Eg)	39	58	-

Cabe mencionar que los resultados de trabajos publicados y que se muestran en la Tabla 5 fueron obtenidos en un electrodo plano de carbón vítreo, lo que señala la importancia de emplear sustratos porosos que permitan una mayor dispersión del material catalítico y que puedan atribuir a mejorar la conductividad de los materiales en la reacción de oxidación.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

De forma complementaria a los análisis voltamperométricos, se realizó el estudio del circuito equivalente. Se trata de un circuito eléctrico sencillo que simula las caídas de potencial a través de elementos como resistencias y capacitancias. Estos elementos representan pérdidas y limitaciones en los procesos físicos y químicos propios del catalizador. Para la obtención del circuito equivalente se realiza una espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), que consiste en la aplicación de un potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado, y se mide la respuesta en corriente a diferentes frecuencias.

Los espectros de impedancia de NiCo(Eg) y NiCo(Pg) fueron obtenidos con un sistema de tres electrodos, a diferente potencial para la evaluación de la cinética en urea 0.33 M y KOH 1 M.

Con base en lo observado en las VL, los potenciales para los espectros de impedancia son 0.32, 0.36, 0.4, 0.45, 0.5 y 0.55 V, que corresponden a potenciales antes y durante la reacción de oxidación.

En las Figuras 36, 37 y 38 se muestran los gráficos de Nyquist correspondientes a NiCo(Eg), NiCo(Pg) y una comparación entre ambos. En los tres espectros de impedancia se muestra la resistencia de los materiales en función de los potenciales. El diámetro del semicírculo es proporcional a la resistencia de transferencia de carga (R_{TC}) proveniente de la reacción de oxidación de urea, y disminuye exponencialmente conforme el potencial se acerca al inicio de la reacción. La resistencia de la solución (R_s) se encuentra en la región de alta frecuencia desde cero hasta donde inicia el bucle, en tanto que el punto máximo del mismo, corresponde a la capacitancia de la doble capa eléctrica del electrodo (31). En los espectros obtenidos de los dos materiales se presenta una señal en el cuarto cuadrante, estos comportamientos han sido asociados a fenómenos de adsorción o desorción de especies. En el caso de la reacción de oxidación electroquímica de urea ha sido propuesto que el primer paso para el mecanismo de oxidación, es la adsorción de las moléculas de urea sobre el electrodo, proceso que pudiera ser el responsable del comportamiento inductivo que se observa en los espectros de impedancia.

En la Tabla 6 se resumen los datos obtenidos de cada gráfico, donde se observa que la R_{CT} de NiCo(Eg) es menor que la de NiCo(Pg) en cada potencial evaluado, siendo más evidente a 0.55 V. Esto indica un proceso de transferencia de electrones más rápido a través de la interfaz electrodo/electrolito durante la reacción de oxidación de urea (109). Lo mismo con la R_s , donde podría favorecer la aparente morfología porosa (110) de las partículas NiCo(Eg) vista en las micrografías electrónicas de barrido. Estos datos confirman los resultados cinéticos de Tafel, donde reflejan que la cinética de reacción más rápida se da en el material NiCo(Eg).

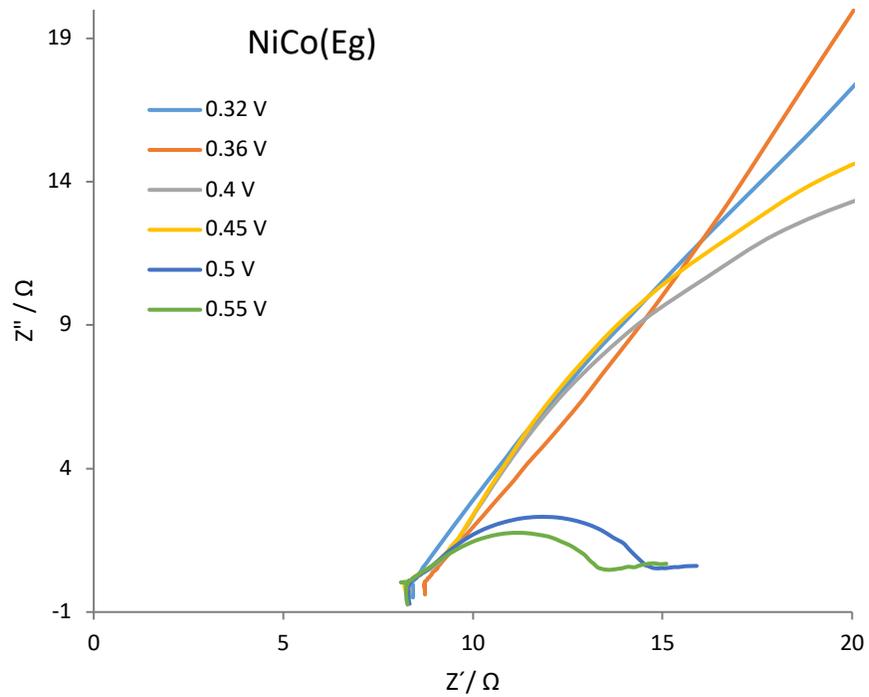


Figura 36. Diagramas de Nyquist del catalizador NiCo(Eg) en KOH 1M y urea 0.33M.

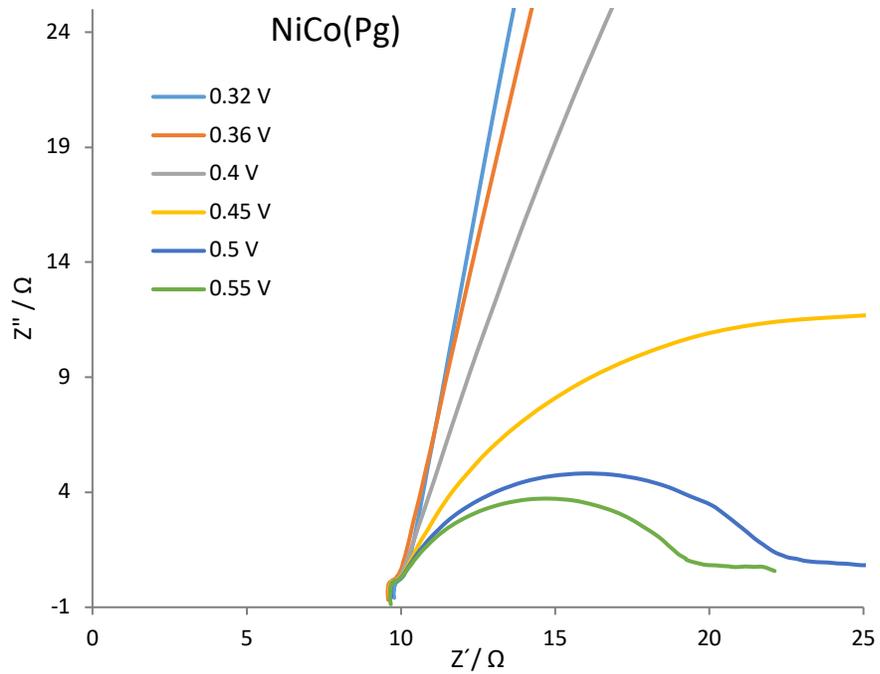


Figura 37. Diagramas de Nyquist del catalizador NiCo(Pg) en KOH 1M y urea 0.33M.

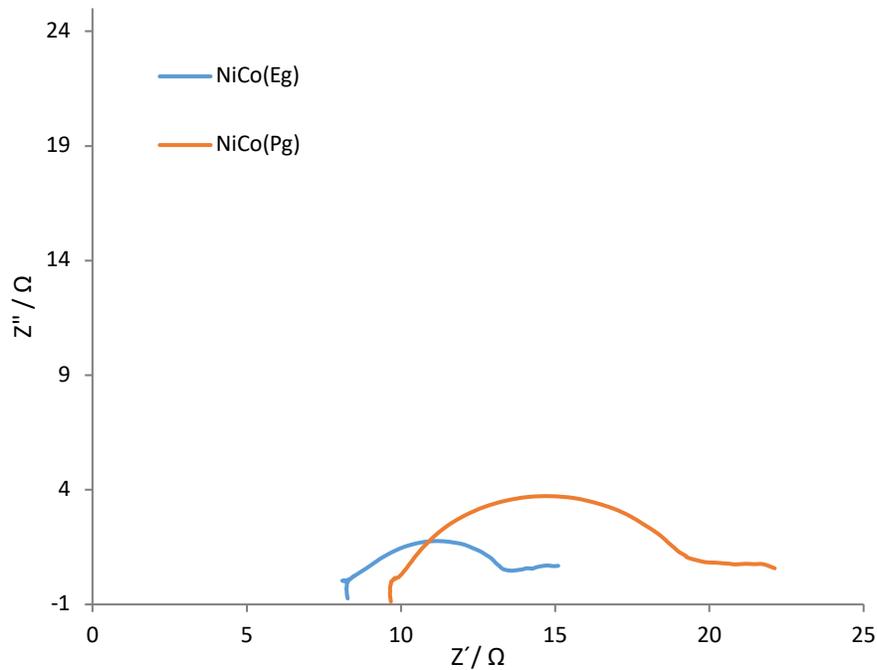


Figura 38. Diagramas de Nyquist de los catalizadores NiCo(Eg) y NiCo(Pg) a 0.55 V en KOH 1M y urea 0.33M.

Los datos se ajustaron a un circuito equivalente (Figura 39) en el que fue requerido un componente inductivo (L) para un ajuste correcto. La inductancia en el cuarto cuadrante, como se mencionó anteriormente, no implica un proceso electroquímico puesto que se trata de fenómenos de adsorción o desorción de especies. La R_s y una resistencia (R_0) corresponden a la resistencia de contacto entre el material del catalizador y el electrodo de papel Toray, así como un elemento de fase constante (EFC) para la capacitancia de la doble capa (108).

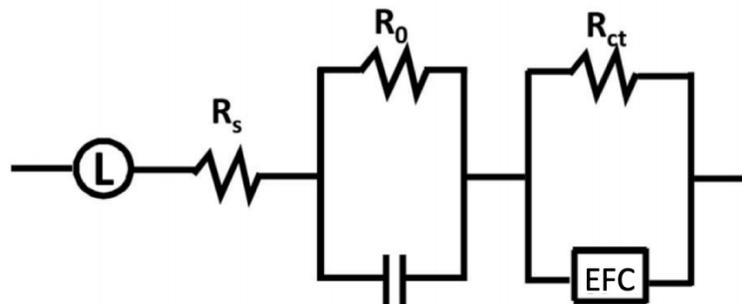


Figura 39. Modelo de circuito eléctrico equivalente utilizado para ajustar los datos de las mediciones de impedancia.

Tabla 6. Parámetros de ajuste a circuitos equivalentes a 0.55 V de los materiales NiCo(Eg) y NiCo(Pg)

Catalizador	L / H	R _s / Ω	C / F	R _{TC} / Ω	EFC / S s ⁻ⁿ
NiCo(Eg)	1.4 x 10 ⁻⁶	8.2	6.4 x 10 ⁻⁴	5.9	1.1 x 10 ⁻²
NiCo(Pg)	1.1 x 10 ⁻⁶	9.7	7.1 x 10 ⁻³	7.1	2.1 x 10 ⁻²

Con los espectros de impedancia electroquímica es posible observar que el material catalítico más eficiente en la reacción de oxidación de urea, son las nanopartículas NiCo(Eg) por presentar menor R_{TC} y un comportamiento capacitivo menor.

La resistencia a la TC es un parámetro que está determinado por la j0

Curvas de potencia

La curva de potencia (CP) es uno de los métodos más comunes para evaluar una celda de combustible. Estas curvas muestran la salida de voltaje de una CC a una densidad de corriente dada, y se obtienen con un potencióstato/galvanostato que extrae corriente de la celda mientras mide el voltaje de salida.

Los resultados de VC se tomaron como referencia para el estudio en la celda microfluídica, acordando que fuesen evaluados únicamente los catalizadores con Ni y Co. En la CCμ se evaluaron velocidades de flujo de 3, 6 y 9 mL h⁻¹, variando la concentración de combustible y electrolito soporte mientras que el H₂SO₄ 1.5 M en el cátodo se mantuvo constante.

Las NP NiCo(Eg) fueron las primeras en ser evaluadas en la CCμ con urea 0.1 M / KOH 1 M (Figura 40). A 3 mL h⁻¹ se tiene un máximo de densidad de potencia de 0.56 mW cm⁻² a 0.2 V y densidad de corriente de 3 mA cm⁻², al duplicar la velocidad de flujo se esperaría un incremento en los parámetros anteriores. Sin embargo, a 6 mL h⁻¹ se obtuvieron 0.28 mW cm⁻² a 0.07 V y 3.8 mA cm⁻². A 9 mL h⁻¹ apenas se consiguen 0.23 mW cm⁻² a 0.06 V y 3.19 mA cm⁻².

El primer aspecto a resaltar es la notable disminución en la densidad de potencia cuando se aumenta la velocidad de flujo, al contrario de lo que sucede con el potencial a circuito abierto que aumenta conforme aumenta la velocidad de flujo.

El proceso referente a la disminución de la densidad de potencia ocurre por la oxidación de una cantidad menor de moléculas de urea, posiblemente debido a la obstrucción de los sitios activos, lo que también explicaría la drástica caída óhmica que se presenta a partir de 6 mL h⁻¹. En tanto que el incremento en el PCA se genera por un aumento en la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo, mientras más rápido sea el flujo mayor es la cantidad de especies iónicas dentro del canal de la celda.

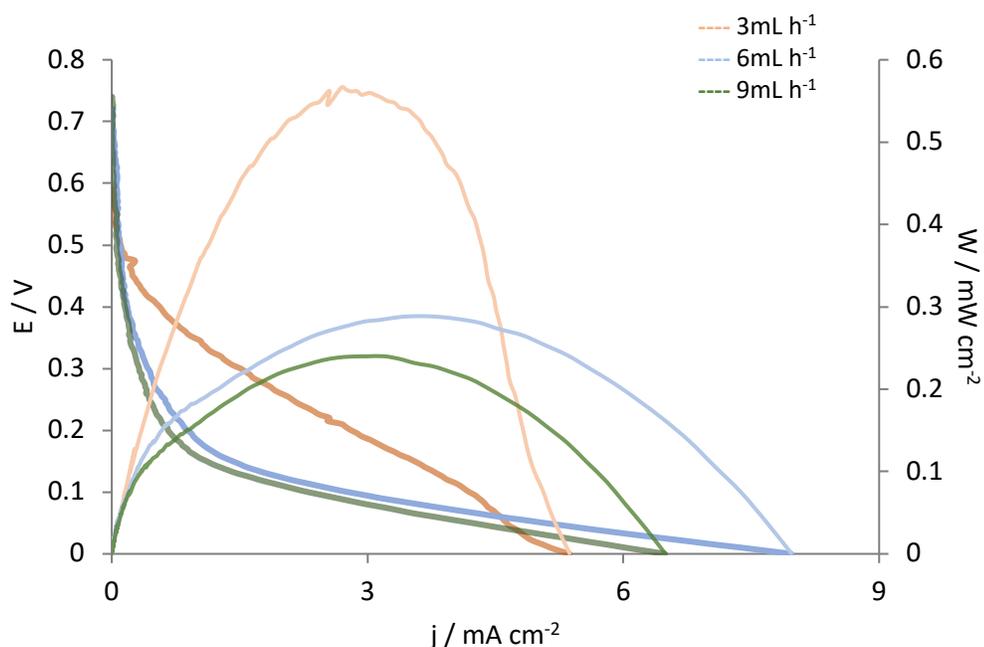


Figura 40. Curva de potencia realizada a 18°C empleando urea 0.1M/1M KOH en el ánodo, y H₂SO₄ 1.5M en el cátodo.

Con el fin de obtener mayor energía se incrementó la concentración de urea a 0.33 M /1 M KOH (Figura 41), de igual manera la velocidad de flujo fue variada de 3, 6 y 9 mL h⁻¹, logrando obtener densidades de potencia de 3, 2.2 y 1.7 mW cm⁻² respectivamente, mientras que el PCA se mantuvo en 0.83 V. En este gráfico nuevamente se presenta la tendencia a disminuir conforme aumenta la velocidad de flujo. Sin embargo, fue posible incrementar la corriente y la potencia en el sistema debido a una mayor concentración de urea, por lo que en la Figura 42 se muestran las CP correspondientes a urea 0.5 M / 1 M KOH.

Contrario a lo esperado, la densidad de potencia máxima fue de solo 1.3 mW cm^{-2} con 15 mA cm^{-2} y 0.08 V a 6 mL h^{-1} , seguido por 1.3 y 0.8 mW cm^{-2} correspondientes a 3 y 9 mL h^{-1} .

La disminución en la densidad de corriente cuando aumenta la concentración de urea puede deberse a la saturación del material catalítico, o a que la relación entre urea y los iones $[\text{OH}]^-$ no se encuentra en equilibrio (81,106), causando además, drásticas pérdidas por activación.

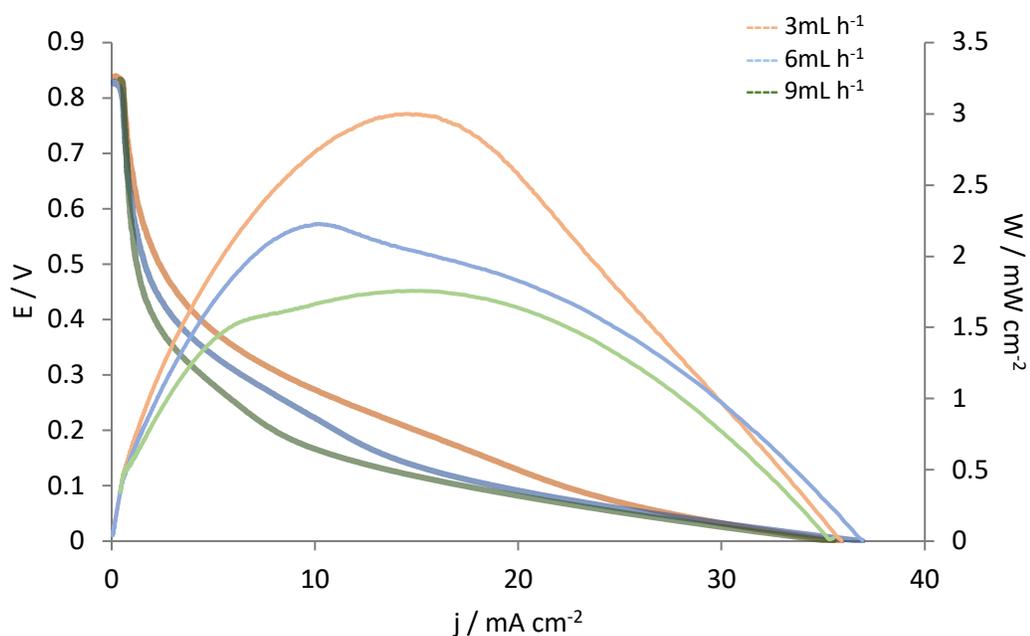


Figura 41. Curva de potencia realizada a 18°C usando urea $0.33\text{M}/1\text{M KOH}$ como combustible, y H_2SO_4 1.5M como oxidante.

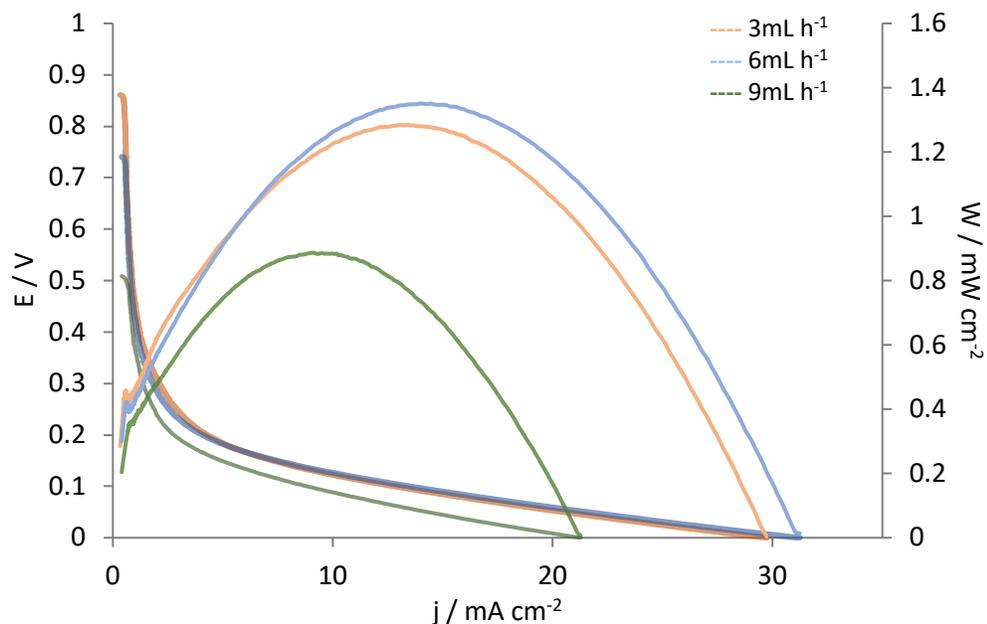


Figura 42. Curva de potencia realizada a 18°C usando urea 0.5M/1M KOH como combustible, y H_2SO_4 1.5M como oxidante.

Debido a que los mejores resultados se obtuvieron con urea 0.33M/KOH 1M, se incrementó la concentración de KOH a 3M con el fin de mejorar la conducción iónica aumentando el contacto eléctrico (Figura 43). En el gráfico se percibe que el rendimiento más alto se obtiene a 3 mL h^{-1} con 1.92 mW cm^{-2} y 7.65 mA cm^{-2} a 0.26 V, parámetros que disminuyen conforme incrementa la velocidad de flujo, aun y cuando se presenta una mejora en la caída óhmica (30). Sin embargo, se tiene un rendimiento global menor, que el obtenido con KOH 1M.

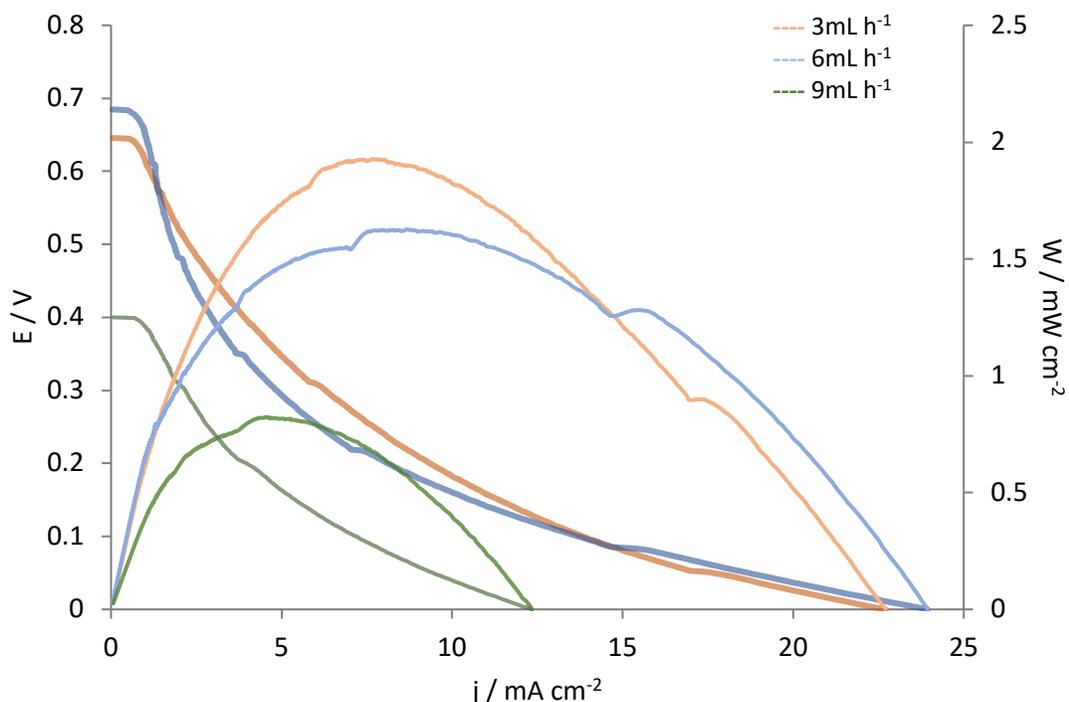


Figura 43. Curva de potencia realizada a 18°C usando urea 0.33M/3M KOH en el ánodo, y H₂SO₄ 1.5M en el cátodo.

Con fines de comparación, en la Figura 44 se presentan las curvas de potencia obtenidas con urea 0.33 M/1M KOH y urea 0.33 M/3M KOH evaluándose el efecto de la concentración del electrolito soporte. A pesar de que se esperaba un mayor PCA con el incremento de concentración, se obtuvo una drástica disminución de los parámetros evaluados.

Este fenómeno podría deberse a la formación de pequeños cristales en el canal de la CCμU cuando la concentración de electrolito soporte fue KOH 3M.

Se sugiere que los cristales eran producto de la formación de K₂CO₃ (19), favorecido por el exceso de iones K⁺ y la formación de CO₂. Sin embargo, estos cristales también podrían ser de K₂SO₄ debido a un posible *crossover* entre electrolitos soporte (30).

En ambos casos la alta concentración de KOH resulta en la precipitación de sales afectando el equilibrio en el flujo.

El uso de KOH a concentraciones elevadas como electrolito es una limitante en las CC μ duales, por lo que la concentración no debe ser elevada. La operación de la celda a temperaturas elevadas podría superar este obstáculo.

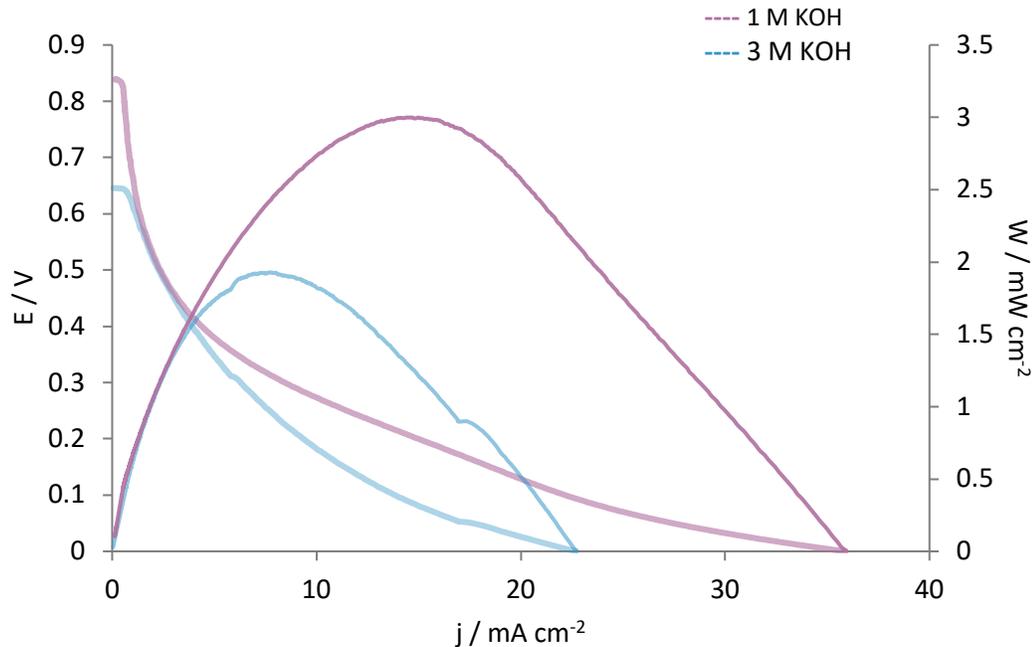


Figura 44. Curvas de potencia obtenidas con 1M y 3M de KOH con 0.33M urea a 3 mL h⁻¹.

Las figuras anteriores demuestran el efecto de la concentración de combustible, de electrolito soporte y la velocidad de flujo. Cuando la concentración de urea aumenta de 0.1 M a 0.33 M con KOH 1 M, se presenta un incremento en los parámetros de la CC debido a la reducción de la resistencia a la transferencia de masa. Sin embargo, el rendimiento de la celda disminuye con el aumento a 0.5M de urea por posible saturación de los sitios activos, y no se descarta la probabilidad de que el aumento en la concentración intensifica el cruce de combustible al cátodo, resultando en una interferencia con la cinética catódica (30).

En las CC μ se minimiza el efecto de transporte de masa aplicando un flujo constante que impide que el combustible se agote en la superficie del catalizador. Sin embargo, en las curvas presentes se observa que el flujo óptimo es de 3 mL h⁻¹, y

a pesar de que al aumentar el flujo aumenta la disponibilidad de combustible, la densidad de corriente disminuyó en cada caso.

El catalizador NiCo(Pg) fue evaluado en la celda de combustible microfluídica únicamente a concentración 0.33M de urea y KOH 1M debido a que fueron las condiciones óptimas para el catalizador NiCo(Eg), manteniendo las velocidades de flujo a 3, 6 y 9 mL h⁻¹. La CP a 0.33M de urea (Figura 45) mantuvo el mismo comportamiento que los resultados anteriores, donde el flujo óptimo fue de 3 mL h⁻¹ seguido de 6 y 9 mL h⁻¹. A pesar de que la densidad de potencia y corriente en los tres casos oscila entre los 0.5 mW cm⁻² y 7.14 mA cm⁻², el PCA es de 0.66 V, 0.49 V y 0.39 V para 9, 6 y 3 mL h⁻¹ respectivamente.

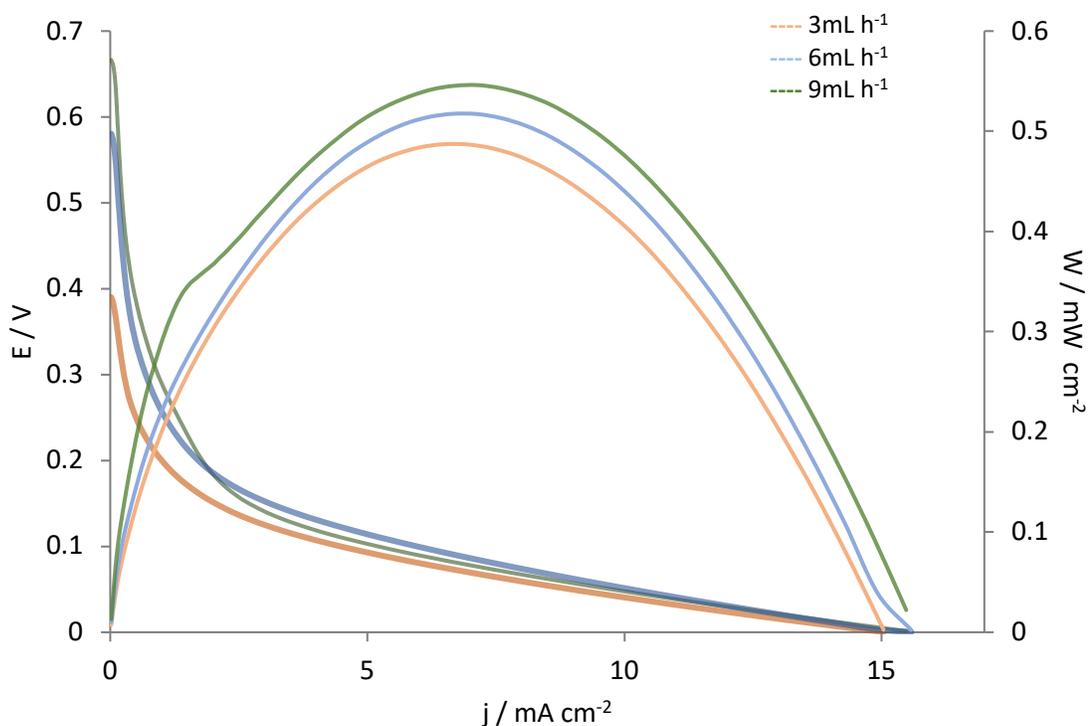


Figura 45. Curva de potencia realizada a 18°C empleando urea 0.33M/1M KOH en el ánodo, y H₂SO₄ 1.5M en el cátodo.

En la CP del catalizador NiCo(Pg) se observan grandes pérdidas óhmicas y se alcanzan densidades de potencia inferiores a las obtenidas con el catalizador NiCo(Eg). Estos resultados son consistentes con los obtenidos en las técnicas voltamperométricas, donde se obtuvieron densidades de corriente menores respecto al catalizador NiCo(Eg). Así mismo, en la evaluación de los parámetros cinéticos el material NiCo(Eg) también presentó los mejores resultados con pendiente de Tafel menor, lo cual está relacionado con el potencial requerido para el inicio de la oxidación. En cuanto a la densidad de corriente de intercambio que está asociada a la velocidad intrínseca de la reacción sin aplicar potencial, también resultó ser 3 veces más rápida respecto al catalizador NiCo(Pg).

Se sugiere que con una carga mayor del catalizador NiCo(Pg) se podrían minimizar las pérdidas por activación y la caída óhmica observadas en la Figura 45, para mejorar el rendimiento de la celda.

En la Tabla 7, los resultados obtenidos en este estudio con la celda de combustible microfluídica son comparables favorablemente con otros trabajos ya reportados. Incluso, en la tabla sólo se encuentra un resultado de densidad de potencia superior al obtenido. Sin embargo, para lograr 3.9 mW cm^{-2} emplearon Ni y nanotubos de carbón que son materiales costosos, mientras que la concentración de KOH y urea empleada fue de 3 M. El uso de reactivos a alta concentración, así como la velocidad de flujo (30 mL h^{-1}) también fueron parámetros importantes para incrementar el PCA hasta 0.92 V en el estudio mencionado (30).

La elevada concentración de reactivos puede considerarse injustificada, debido a que a una concentración de 0.33 M de urea, KOH 1 M y 3 mL h^{-1} como velocidad de flujo, fueron alcanzados valores de 3 mW cm^{-2} como densidad de potencia, 15 mA cm^{-2} de densidad de corriente y un PCA de 0.81 V con el catalizador NiCo(Eg). Además, los reductores empleados para la síntesis de los catalizadores presentados en este estudio, provienen de fuentes naturales.

Tabla 7. Comparación del desempeño electrocatalítico de diferentes materiales para la reacción de oxidación de urea en medio alcalino.

Urea	Electrolito KOH	Ánodo	Cátodo	PCA / V	W / mW cm ⁻²	j / mA cm ⁻²	Ref.
0.33M	3M	NiMWCNT	Pt/C (60%)	0.7	1	3	(111)
0.33M	1M	Ni	C	0.58	0.9	2.8	(112)
1M	1M	Ni	C	0.6	0.6	2.3	(112)
3M	1M	Ni	C	0.6	0.53	1.9	(112)
1M	8M	Ni/C	Pd/C	0.75	1.1	5	(30)
1M	-	Pt/C	Pt/C	0.5	0.54	8	(27)
1M	-	Ni/C	MnO ₂ /C	0.65	0.8	6	(14)
1M	3M	Ni/CNT	Pt/C	0.90	1.6	12	(30)
3M	3M	Ni/CNT	Pt/C	0.92	3.9	23	(30)
1M	1M	NiCo/C	Pt/C	0.6	1.4	7.4	(30)
0.33M	1M	NiCo/C	Pt/C	0.65	2.1	7	(29)
0.33M	1M	Ni/C	Pt/C	0.5	1.3	5.2	(29)
0.33M	1M	NiCo(Eg)	Pt/C (20%)	0.81	3	15	Este trabajo
0.33M	3M	NiCo(Eg)	Pt/C (20%)	0.68	1.9	7.8	Este trabajo
0.33M	1M	NiCo(Pg)	Pt/C (20%)	0.65	0.5	7	Este trabajo

A pesar de que aún existe una gran diferencia entre el potencial teórico y el potencial experimental de la CC μ U, la pérdida de energía proviene de limitaciones electroquímicas en los electrodos, causadas por sobrepotenciales de activación y velocidades de reacción lentas. Desarrollar electrocatalizadores más efectivos y aumentar el área de la superficie activa, son enfoques clave para reducir estas limitaciones.

4.2 Conclusiones

Con base en los resultados presentados se confirma la eficacia del uso de extractos de *E. globulus* y *P. granatum* como agentes reductores para la síntesis de nanopartículas de Ni y Co, siendo un método económico, rápido, sin emisión de contaminantes y que además evaden el uso de reactivos tóxicos y peligrosos.

Las micrografías electrónicas y el análisis EDX son un indicador de que se logró la incorporación de Co, y con ello la disminución del sobrepotencial para la reacción descrita.

A pesar de que con el método de síntesis aplicado no fue factible obtener nanopartículas metálicas, la mezcla de óxidos de los cuatro materiales sintetizados presentaron propiedades electrocatalíticas para la ROU, siendo los materiales con Ni y Co los de mayor actividad. Entre estos materiales destaca el catalizador NiCo(Eg) con una cinética más rápida, incluso para los materiales sintetizados con técnicas convencionales.

Además de las propiedades electroactivas del catalizador, el desempeño obtenido también se atribuye a la arquitectura de la celda, la fabricación del electrodo poroso y al uso de electrolitos duales.

Con la optimización de las condiciones de operación de la celda, pueden obtenerse mayores cantidades de energía que sean la base para el desarrollo de una celda de combustible de urea con una aplicación específica.

Con lo ya mencionado, la hipótesis y los objetivos planteados para la realización de este proyecto se aceptan parcialmente, al haber obtenido óxidos mixtos de Ni y Co y no nanopartículas metálicas de los metales mencionados. Aún así, los materiales sintetizados sí fueron electroactivos para la reacción de oxidación electroquímica de urea, en una celda de combustible microfluídica.

4.3 Perspectivas

Una vez confirmada la actividad catalítica de las nanopartículas sintetizadas con química verde, se espera que las metodologías químicas caigan en desuso siempre y cuando no se busque la formación de partículas metálicas.

Con los estudios pertinentes, los catalizadores sintetizados podrían emplearse dentro de un sensor electroquímico que pueda cuantificar concentraciones de urea en una muestra sanguínea, siendo un método rápido y económico.

En cuanto a la CC μ se sabe que no puede escalarse debido a que se basa en un fenómeno que solo ocurre en la microescala, aunque pudieran unirse entre sí en arreglos en serie o en paralelo para aumentar la potencia o la corriente, respectivamente.

Sin embargo, el catalizador NiCo(Eg) puede emplearse en un estudio a gran escala para generar un dispositivo que pueda alimentarse con aguas residuales industriales/municipales donde se produzca energía eléctrica, y al mismo tiempo se genere un tratamiento económico de aguas residuales. Teniendo en cuenta que la densidad de potencia podría no ser suficiente para aplicaciones de transporte, puede generarse un arreglo de varias CC μ .

4.4. Bibliografía

1. Gulagi A, Choudhary P, Bogdanov D, Breyer C. Electricity system based on 100% renewable energy for India and SAARC. Merk B, editor. PLoS One [Internet]. 2017 Jul 19 [cited 2018 Nov 14];12(7):e0180611. Available from: <https://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0180611>
2. Banco Mundial. Electric power consumption (kWh per capita) | Data [Internet]. 2014 [cited 2018 Nov 14]. Available from: <https://datos.bancomundial.org/indicador/EG.USE.ELEC.KH.PC>
3. Islam MA, Hasanuzzaman M, Rahim NA, Nahar A, Hosenuzzaman M. Global renewable

- energy-based electricity generation and smart grid system for energy security. *ScientificWorldJournal* [Internet]. 2014 Aug 27 [cited 2018 Nov 14];2014:197136. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25243201>
4. Blaschke T, Biberacher M, Gadocha S, Schardinger I. 'Energy landscapes': Meeting energy demands and human aspirations. *Biomass and Bioenergy* [Internet]. 2013 Aug [cited 2018 Nov 14];55:3–16. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26109751>
 5. Perry Mark J. Department of Energy projections to 2050 suggest that fossil fuels, not renewables, are the energy sources of America's future - AEI [Internet]. February 6, 2018. [cited 2018 Nov 14]. Available from: <http://www.aei.org/publication/chart-of-the-day-despite-all-of-the-hype-and-hope-americas-energy-future-will-be-based-on-fossil-fuels-not-renewables/>
 6. Barreto RA. Fossil fuels, alternative energy and economic growth. *Econ Model* [Internet]. 2018 Nov [cited 2018 Nov 14];75:196–220. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0264999318301780>
 7. Hosseini SE, Abdul Wahid M, Jamil MM, Azli AAM, Misbah MF. A review on biomass-based hydrogen production for renewable energy supply. *Int J Energy Res* [Internet]. 2015 Oct 10 [cited 2018 Nov 14];39(12):1597–615. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/er.3381>
 8. Haseli Y. Maximum conversion efficiency of hydrogen fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2018 May 3 [cited 2018 Dec 3];43(18):9015–21. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918308371>
 9. Soloveichik GL. Liquid fuel cells. *Beilstein J Nanotechnol* [Internet]. 2014 Aug 29 [cited 2018 Dec 3];5(1):1399–418. Available from: <http://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/5/1/153>
 10. Celdas de combustible - Saberes y Ciencias | Saberes y Ciencias [Internet]. Available from: <http://saberesciencias.com.mx/2012/09/16/celdas-de-combustible/>
 11. Polarization Curves [Internet]. Available from: <https://www.fuelcellstore.com/blog->

section/polarization-curves

12. Ye K, Wang G, Cao D, Wang G. Recent Advances in the Electro-Oxidation of Urea for Direct Urea Fuel Cell and Urea Electrolysis. *Top Curr Chem* [Internet]. 2018 Dec 26 [cited 2019 Jan 21];376(6):42. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s41061-018-0219-y>
13. Shi W, Ding R, Li X, Xu Q, Liu E. Enhanced performance and electrocatalytic kinetics of Ni-Mo/graphene nanocatalysts towards alkaline urea oxidation reaction. *Electrochim Acta* [Internet]. 2017 Jul 10 [cited 2018 Nov 14];242:247–59. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468617309738>
14. Lan R, Tao S. Preparation of nano-sized nickel as anode catalyst for direct urea and urine fuel cells. *J Power Sources* [Internet]. 2011 Jun 1 [cited 2019 Feb 18];196(11):5021–6. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775311003697?via%3DiHub>
15. Abraham F, Dincer I. Thermodynamic analysis of Direct Urea Solid Oxide Fuel Cell in combined heat and power applications. *J Power Sources* [Internet]. 2015 Dec 20 [cited 2019 Jan 21];299:544–56. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315302020>
16. Urbańczyk E, Sowa M, Simka W. Urea removal from aqueous solutions—a review. *J Appl Electrochem* [Internet]. 2016 Oct 2 [cited 2018 Nov 14];46(10):1011–29. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s10800-016-0993-6>
17. Vedharathinam V, Botte GG. Understanding the electro-catalytic oxidation mechanism of urea on nickel electrodes in alkaline medium. *Electrochim Acta* [Internet]. 2012 Oct 30 [cited 2018 Nov 14];81:292–300. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612011048>
18. Bouatra S, Aziat F, Mandal R, Guo AC, Wilson MR, Knox C, et al. The Human Urine Metabolome. Dzeja P, editor. *PLoS One* [Internet]. 2013 Sep 4 [cited 2019 May 21];8(9):e73076. Available from: <https://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0073076>

19. Boggs BK, King RL, Botte GG. Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine. *Chem Commun* [Internet]. 2009 [cited 2018 Nov 14];(32):4859. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b905974a>
20. King RL, Botte GG. Hydrogen production via urea electrolysis using a gel electrolyte. *J Power Sources* [Internet]. 2011 Mar 1 [cited 2018 Nov 14];196(5):2773–8. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775310019105>
21. Sigurdarson JJ, Svane S, Karring H. The molecular processes of urea hydrolysis in relation to ammonia emissions from agriculture. *Rev Environ Sci Bio/Technology* [Internet]. 2018 Jun 17 [cited 2019 May 21];17(2):241–58. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s11157-018-9466-1>
22. Hubalek J, Hradecky J, Adam V, Krystofova O, Huska D, Masarik M, et al. Spectrometric and Voltammetric Analysis of Urease – Nickel Nanoelectrode as an Electrochemical Sensor. *Sensors (Basel)* [Internet]. 2007 [cited 2019 Feb 14];7(7):1238. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3923183/>
23. Krajewska B. Ureasases I. Functional, catalytic and kinetic properties: A review. *J Mol Catal B Enzym* [Internet]. 2009 Jul 1 [cited 2018 Nov 14];59(1–3):9–21. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381117709000150>
24. Ieropoulos IA, Greenman J, Melhuish C. Miniature microbial fuel cells and stacks for urine utilisation. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2013 Jan 11 [cited 2019 Feb 15];38(1):492–6. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912021003>
25. Vayenas CG, Jaksic MM, Bebelis SI, Neophytides SG. The Electrochemical Activation of Catalytic Reactions. In Springer, Boston, MA; 1996 [cited 2018 Dec 3]. p. 57–202. Available from: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4613-0327-5_2
26. Singh D. Analysis of Urea Electrolysis for Generation of Hydrogen [Internet]. [cited 2019 Apr 17]. Available from: https://etd.ohiolink.edu/!etd.send_file?accession=ohiou1258349080&disposition=in_line

27. Lan R, Tao S, Irvine JTS. A direct urea fuel cell – power from fertiliser and waste. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2010 Mar 30 [cited 2019 Feb 18];3(4):438. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b924786f>
28. Basumatary P, Konwar D, Yoon YS. A novel NiCu/ZnO@MWCNT anode employed in urea fuel cell to attain superior performances. *Electrochim Acta* [Internet]. 2018 Jan 20 [cited 2019 Feb 18];261:78–85. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468617326889?via%3DiHub>
29. Xu W, Zhang H, Li G, Wu Z. Nickel-cobalt bimetallic anode catalysts for direct urea fuel cell. *Sci Rep* [Internet]. 2015 May 29 [cited 2018 Nov 14];4(1):5863. Available from: <http://www.nature.com/articles/srep05863>
30. Zhang H, Wang Y, Wu Z, Leung DYC. A direct urea microfluidic fuel cell with flow-through Ni-supported-carbon- nanotube-coated sponge as porous electrode. *J Power Sources* [Internet]. 2017 Sep 30 [cited 2018 Nov 14];363:61–9. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775317309394>
31. Singh RK, Schechter A. Electrochemical investigation of urea oxidation reaction on β Ni(OH)₂ and Ni/Ni(OH)₂. *Electrochim Acta* [Internet]. 2018 Jul 10 [cited 2018 Dec 3];278:405–11. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468618310739#bib5>
32. Zhang J, Lan CQ. Nickel and cobalt nanoparticles produced by laser ablation of solids in organic solution. *Mater Lett* [Internet]. 2008 Apr 15 [cited 2018 Dec 3];62(10–11):1521–4. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X07009263>
33. Zhu C, Wen D, Leubner S, Oschatz M, Liu W, Holzschuh M, et al. Nickel cobalt oxide hollow nanosponges as advanced electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Chem Commun* [Internet]. 2015 Apr 23 [cited 2018 Nov 14];51(37):7851–4. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CC01558H>
34. Sharma G, Kumar A, Sharma S, Naushad M, Prakash Dwivedi R, AlOthman ZA, et al.

- Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. *J King Saud Univ - Sci* [Internet]. 2017 Jun 30 [cited 2018 Dec 3]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364717303518>
35. Zaleska-Medynska A, Marchelek M, Diak M, Grabowska E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Adv Colloid Interface Sci* [Internet]. 2016 Mar 1 [cited 2018 Nov 14];229:80–107. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868615002389>
36. Guo F, Cao D, Du M, Ye K, Wang G, Zhang W, et al. Enhancement of direct urea-hydrogen peroxide fuel cell performance by three-dimensional porous nickel-cobalt anode. *J Power Sources* [Internet]. 2016 Mar 1 [cited 2018 Nov 30];307:697–704. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775316300428>
37. Li M, Cheng JP, Liu F, Zhang XB. In situ growth of nickel-cobalt oxyhydroxide/oxide on carbon nanotubes for high performance supercapacitors. *Electrochim Acta* [Internet]. 2015 Oct 1 [cited 2019 Feb 18];178:439–46. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468615302917>
38. Syukri, Ban T, Ohya Y, Takahashi Y. A simple synthesis of metallic Ni and Ni–Co alloy fine powders from a mixed-metal acetate precursor. *Mater Chem Phys* [Internet]. 2003 Feb [cited 2019 Feb 7];78(3):645–9. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058402001852>
39. Gummalla M, Ball S, Condit D, Rasouli S, Yu K, Ferreira P, et al. Effect of Particle Size and Operating Conditions on Pt₃Co PEMFC Cathode Catalyst Durability. *Catalysts* [Internet]. 2015 May 29 [cited 2019 Jan 22];5(2):926–48. Available from: <http://www.mdpi.com/2073-4344/5/2/926>
40. Salgado JRC, Antolini E, Gonzalez ER. Carbon supported Pt–Co alloys as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2005 May 26 [cited 2019 Jan 22];57(4):283–90. Available from:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633730400637X#bib19>

41. Guzzi L, Boskovic G, Kiss E. Bimetallic Cobalt Based Catalysts. *Catal Rev* [Internet]. 2010 Apr 30 [cited 2019 Jan 22];52(2):133–203. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01614941003720134>
42. Bai J, Raulot J-M, Zhang Y, Esling C, Zhao X, Zuo L. The effects of alloying element Co on Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloys from first-principles calculations. *Appl Phys Lett* [Internet]. 2011 Apr 18 [cited 2019 Feb 6];98(16):164103. Available from: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3582239>
43. Witte J. ORR Catalysis with Pt-based CSNPs [Internet]. [cited 2019 Jan 23]. Available from: <https://sites.google.com/site/orrcatalysiswithptbasedcsnps/home>
44. Yan W, Wang D, Botte GG. Template-assisted synthesis of Ni–Co bimetallic nanowires for urea electrocatalytic oxidation. *J Appl Electrochem* [Internet]. 2015 Nov 21 [cited 2018 Nov 14];45(11):1217–22. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s10800-015-0846-8>
45. Kjeang E, Djilali N, Sinton D. Microfluidic fuel cells: A review. *J Power Sources* [Internet]. 2009 Jan 15 [cited 2018 Nov 14];186(2):353–69. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775308019186>
46. Safdar M, Jänis J, Sánchez S. Microfluidic fuel cells for energy generation. *Lab Chip* [Internet]. 2016 Jul 19 [cited 2018 Dec 3];16(15):2754–8. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6LC90070D>
47. Zhang B, Ye D-D, Li J, Zhu X, Liao Q. Air-breathing microfluidic fuel cells with a cylinder anode operating in acidic and alkaline media. *Electrochim Acta* [Internet]. 2015 Sep 20 [cited 2019 Feb 18];177:264–9. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468615006775>
48. Erik Kjeang †, Raphaelle Michel †, David A. Harrington ‡, Ned Djilali † and, David Sinton* †. A Microfluidic Fuel Cell with Flow-Through Porous Electrodes. 2008 [cited 2019 Jan 29]; Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja078248c>

49. Kjeang E, McKechnie J, Sinton D, Djilali N. Planar and three-dimensional microfluidic fuel cell architectures based on graphite rod electrodes. *J Power Sources* [Internet]. 2007 Jun 1 [cited 2019 Feb 18];168(2):379–90. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307005629>
50. Zhu X, Zhang B, Ye D-D, Li J, Liao Q. Air-breathing direct formic acid microfluidic fuel cell with an array of cylinder anodes. *J Power Sources* [Internet]. 2014 Feb 1 [cited 2019 Feb 18];247:346–53. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313014699>
51. Nabgan W, Tuan Abdullah TA, Mat R, Nabgan B, Triwahyono S, Ripin A. Hydrogen production from catalytic steam reforming of phenol with bimetallic nickel-cobalt catalyst on various supports. *Appl Catal A Gen* [Internet]. 2016 Oct 25 [cited 2019 Jan 22];527:161–70. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X16304513>
52. Mohammadzadeh Kakhki R. A review to recent developments in modification of carbon fiber electrodes. *Arab J Chem* [Internet]. 2014 Dec 7 [cited 2018 Dec 3]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214003360>
53. Wang L, Du T, Cheng J, Xie X, Yang B, Li M. Enhanced activity of urea electrooxidation on nickel catalysts supported on tungsten carbides/carbon nanotubes. *J Power Sources* [Internet]. 2015 Apr 15 [cited 2019 Feb 20];280:550–4. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315001573?via%3Dihub>
54. Mohammadzadeh Kakhki R. A review to recent developments in modification of carbon fiber electrodes. *Arab J Chem* [Internet]. 2014 Dec 7 [cited 2019 Feb 20]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214003360>
55. Chandra S, Kumar A, Tomar PK. Synthesis of Ni nanoparticles and their characterizations. *J Saudi Chem Soc* [Internet]. 2014 Nov 1 [cited 2019 Jan

- 21];18(5):437–42. Available from:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319610311001694>
56. Machado S, Pinto SL, Grosso JP, Nouws HPA, Albergaria JT, Delerue-Matos C. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Sci Total Environ* [Internet]. 2013 Feb 15 [cited 2018 Nov 14];445–446:1–8. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969712015835>
57. Wang T, Lin J, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. *J Clean Prod* [Internet]. 2014 Nov 15 [cited 2019 Jan 21];83:413–9. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652614006969>
58. BASIUK VA. GREEN PROCESSES FOR NANOTECHNOLOGY. SPRINGER INTERNATIONAL PU; 2016.
59. Basiuk VA, Basiuk E V. Green processes for nanotechnology : from inorganic to bioinspired nanomaterials. 446 p.
60. Kirchhoff* MM. Promoting Green Engineering through Green Chemistry. 2003 [cited 2018 Nov 14]; Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0346072>
61. Iravani S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chem* [Internet]. 2011 [cited 2018 Dec 3];13(10):2638. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1gc15386b>
62. Nadeem M, Abbasi BH, Younas M, Ahmad W, Khan T. A review of the green syntheses and anti-microbial applications of gold nanoparticles. *Green Chem Lett Rev* [Internet]. 2017 Oct 2 [cited 2019 Jan 21];10(4):216–27. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17518253.2017.1349192>
63. Zhang H, Tsao R. Dietary polyphenols, oxidative stress and antioxidant and anti-inflammatory effects. *Curr Opin Food Sci* [Internet]. 2016 Apr 1 [cited 2019 Jan 21];8:33–42. Available from:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214799316300133>

64. Shen Y DS, Mathew J, Philip D. Phytosynthesis of Au, Ag and Au–Ag bimetallic nanoparticles using aqueous extract and dried leaf of *Anacardium occidentale*. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* [Internet]. 2011 Jun 1 [cited 2019 Feb 21];79(1):254–62. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142511001442?via%3Dihub>
65. Akhtar MS, Panwar J, Yun Y-S. Biogenic Synthesis of Metallic Nanoparticles by Plant Extracts. *ACS Sustain Chem Eng* [Internet]. 2013 Jun 3 [cited 2019 Jan 21];1(6):591–602. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/sc300118u>
66. Nadagouda MN, Castle AB, Murdock RC, Hussain SM, Varma RS. In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols. *Green Chem* [Internet]. 2010 Jan 1 [cited 2018 Nov 14];12(1):114–22. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B921203P>
67. Sharma G, Pandey S, Ghatak S, Watal G, Rai PK. Potential of Spectroscopic Techniques in the Characterization of “Green Nanomaterials.” In: *Nanomaterials in Plants, Algae, and Microorganisms* [Internet]. Elsevier; 2018 [cited 2019 May 22]. p. 59–77. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128114872000037>
68. Quideau S, Deffieux D, Douat-Casassus C, Pouységu L. Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis. *Angew Chemie Int Ed* [Internet]. 2011 Jan 17 [cited 2018 Nov 16];50(3):586–621. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201000044>
69. Wang T, Jin X, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. *Sci Total Environ* [Internet]. 2014 Jan 1 [cited 2018 Nov 14];466–467:210–3. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713007900>
70. Jagajjanani Rao K, Paria S. Green synthesis of silver nanoparticles from aqueous *Aegle marmelos* leaf extract. *Mater Res Bull* [Internet]. 2013 Feb 1 [cited 2019 Apr 30];48(2):628–34. Available from:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540812008707>

71. Padma P, Banu S, Kumari S. Studies on Green Synthesis of Copper Nanoparticles Using *Punica granatum*. *Annu Res Rev Biol* [Internet]. 2018 Jan 30 [cited 2019 Feb 21];23(1):1–10. Available from: <http://www.sciencedomain.org/abstract/22925>
72. Sathishkumar M, Sneha K, Yun Y-S. Immobilization of silver nanoparticles synthesized using *Curcuma longa* tuber powder and extract on cotton cloth for bactericidal activity. *Bioresour Technol* [Internet]. 2010 Oct [cited 2019 Feb 21];101(20):7958–65. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20541399>
73. Ramezani N, Ehsanfar Z, Shamsa F, Amin G, Shahverdi HR, Monsef Esfahani HR, et al. Screening of Medicinal Plant Methanol Extracts for the Synthesis of Gold Nanoparticles by Their Reducing Potential [Internet]. Vol. 63. 2008 [cited 2019 Feb 21]. Available from: <http://znaturforsch.com>
74. Nithya K, Kalyanasundharam S. Effect of chemically synthesis compared to biosynthesized ZnO nanoparticles using aqueous extract of *C. halicacabum* and their antibacterial activity. *OpenNano* [Internet]. 2019 Jan 1 [cited 2019 Feb 21];4:100024. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S235295201830015X>
75. Adavallan K, Krishnakumar N. Mulberry leaf extract mediated synthesis of gold nanoparticles and its anti-bacterial activity against human pathogens. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol* [Internet]. 2014 May 13 [cited 2019 Feb 21];5(2):025018. Available from: <http://stacks.iop.org/2043-6262/5/i=2/a=025018?key=crossref.1d4fd6f7a89a7ab60379f6fd4289d252>
76. lvarez-Lueje A, Prez M, Zapat C. Electrochemical Methods for the In Vitro Assessment of Drug Metabolism. In: *Topics on Drug Metabolism* [Internet]. InTech; 2012 [cited 2019 Feb 22]. Available from: <http://www.intechopen.com/books/topics-on-drug-metabolism/electrochemical-methods-for-the-in-vitro-assessment-of-drug-metabolism>
77. Bard AJ, Faulkner LR, Wiley J. *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and*

- Applications [Internet]. 2001 [cited 2018 Dec 3]. Available from: http://chembaby.com/wp-content/uploads/2016/07/Bard_A_J_Faulkner_L_R_Electrochemical_method.pdf
78. Barbir F, Barbir F. Fuel Cell Electrochemistry. PEM Fuel Cells [Internet]. 2013 Jan 1 [cited 2019 Mar 25];33–72. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123877109000035>
79. FENÓMENOS ELECTROCINÉTICOS [Internet]. [cited 2019 Mar 22]. Available from: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Ecuacion_de_Butler_Volmer_16699.pdf
80. Fang Y-H, Liu Z-P. Tafel Kinetics of Electrocatalytic Reactions: From Experiment to First-Principles. ACS Catal [Internet]. 2014 Dec 5 [cited 2019 Apr 17];4(12):4364–76. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cs501312v>
81. Sacco A. Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. Renew Sustain Energy Rev [Internet]. 2017 Nov 1 [cited 2019 Feb 22];79:814–29. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211730789X>
82. Ferrero R, Wu C, Carboni A, Toscani S, De Angelis M, George-Williams H, et al. Low-Cost Battery Monitoring by Converter-Based Electrochemical Impedance Spectroscopy. In: 2017 IEEE International Workshop on Applied Measurements for Power Systems (AMPS) [Internet]. IEEE; 2017 [cited 2019 May 22]. p. 1–6. Available from: <http://ieeexplore.ieee.org/document/8078334/>
83. Wang T, Lin J, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. J Clean Prod [Internet]. 2014 Nov 15 [cited 2019 Feb 27];83:413–9. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652614006969>
84. Reimer L. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. Springer-Verlag; 1985. 457 p.
85. An Introduction to Electron Microscopy - SEM. 2018 Apr 6 [cited 2019 Feb 25];

- Available from: <https://www.fei.com/introduction-to-electron-microscopy/sem/>
86. Escalona-Villalpando RA, Reid RC, Milton RD, Arriaga LG, Minter SD, Ledesma-García J. Improving the performance of lactate/oxygen biofuel cells using a microfluidic design. *J Power Sources* [Internet]. 2017 Feb [cited 2018 Dec 3];342:546–52. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775316317852>
 87. Lin P-C, Lin S, Wang PC, Sridhar R. Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. *Biotechnol Adv* [Internet]. 2014 [cited 2018 Nov 28];32(4):711–26. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24252561>
 88. Rokosz K, Hryniewicz T, Matýsek D, Raaen S, Valíček J, Dudek Ł, et al. SEM, EDS and XPS Analysis of the Coatings Obtained on Titanium after Plasma Electrolytic Oxidation in Electrolytes Containing Copper Nitrate. *Materials (Basel)* [Internet]. 2016 Apr 27 [cited 2019 Feb 26];9(5):318. Available from: <http://www.mdpi.com/1996-1944/9/5/318>
 89. Catherine LDK, Ma'arof RAR, Arshad AM, Suresh S. Impact of Machining Parameters on the Surface Roughness of Machined PU Block [Internet]. 2015 [cited 2019 Feb 26]. Available from: <https://www.semanticscholar.org/paper/Impact-of-Machining-Parameters-on-the-Surface-of-PU-Catherine-Ma'arof/eecf9826144aaf9610e1a35d0c241c5585f00445>
 90. Wang G, Leng X, Han S, Shao Y, Wei S, Liu Y, et al. How to improve the stability and rate performance of lithium-ion batteries with transition metal oxide anodes. *J Mater Res* [Internet]. 2017 Jan 3 [cited 2019 Apr 2];32(01):16–36. Available from: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0884291416003307/type/journal_article
 91. Liu B, Liu LR, Liu XJ, Liu MJ, Xiao YS. Variation of crystal structure in nickel nanoparticles filled in carbon nanotubes. *Mater Sci Technol* [Internet]. 2012 Nov 11 [cited 2019 Apr 2];28(11):1345–8. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743284712Y.0000000085>
 92. Abdullaeva Z, Omurzak E, Iwamoto C, Ganapathy HS, Sulaimankulova S, Liliang C, et al.

- Onion-like carbon-encapsulated Co, Ni, and Fe magnetic nanoparticles with low cytotoxicity synthesized by a pulsed plasma in a liquid. Carbon N Y [Internet]. 2012 Apr 1 [cited 2019 Apr 3];50(5):1776–85. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622311009705>
93. Ma G, Yang M, Li C, Tan H, Deng L, Xie S, et al. Preparation of spinel nickel-cobalt oxide nanowrinkles/reduced graphene oxide hybrid for nonenzymatic glucose detection at physiological level. Electrochim Acta [Internet]. 2016 Dec 1 [cited 2019 Apr 3];220:545–53. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468616322666>
 94. M.GUEYE ,, Guene M. Structural Characterisation of Nickel - Cobalt Spinelrelated Oxides of $Ni_xCo_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1.2$) Prepared by Four Different Routes using XRD , FTIR , UV-vis-NIR and XPS. Ghana J Sci. 2015;27–36.
 95. Manteghi F, Kazemi SH, Peyvandipour M, Asghari A. Preparation and application of cobalt oxide nanostructures as electrode materials for electrochemical supercapacitors. RSC Adv [Internet]. 2015 [cited 2019 Feb 27];5(93):76458–63. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA09060A>
 96. Rahdar A, Aliahmad M, Azizi Y. NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization [Internet]. Vol. 5, JNS. 2015 [cited 2019 Feb 27]. Available from: http://jns.kashanu.ac.ir/article_10316_c394a31c4ed476dc2ab712cb5aee2e5a.pdf
 97. Bhattacharjee S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? J Control Release [Internet]. 2016 Aug 10 [cited 2018 Dec 3];235:337–51. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168365916303832>
 98. Mikolajczyk A, Gajewicz A, Rasulev B, Schaeublin N, Maurer-Gardner E, Hussain S, et al. Zeta Potential for Metal Oxide Nanoparticles: A Predictive Model Developed by a Nano-Quantitative Structure–Property Relationship Approach. Chem Mater [Internet]. 2015 Apr 14 [cited 2019 Feb 27];27(7):2400–7. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm504406a>
 99. Lu GW, Gao P. Emulsions and Microemulsions for Topical and Transdermal Drug

- Delivery. *Handb Non-Invasive Drug Deliv Syst* [Internet]. 2010 Jan 1 [cited 2019 Feb 28];59–94. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815520252100034>
100. Janković B, Adnađević B, Mentus S. The kinetic study of temperature-programmed reduction of nickel oxide in hydrogen atmosphere. *Chem Eng Sci* [Internet]. 2008 Feb 1 [cited 2019 Feb 28];63(3):567–75. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250907007579>
101. Li C, Wong L, Tang L, Scarlett NVY, Chiang K, Patel J, et al. Kinetic modelling of temperature-programmed reduction of cobalt oxide by hydrogen. *Appl Catal A Gen* [Internet]. 2017 May 5 [cited 2019 Feb 28];537:1–11. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X17300881#bib0105>
102. Cheng F, Dupont V, Twigg M V. Temperature-programmed reduction of nickel steam reforming catalyst with glucose. *Appl Catal A Gen* [Internet]. 2016 Oct 25 [cited 2019 Feb 28];527:1–8. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X16304203>
103. Trivedi S, Prasad R. Synthesis of K–Pd doped NiCo₂O_{4-δ} by reactive calcination route for oxidation of CO–CH₄ emissions from CNG vehicles. *New J Chem* [Internet]. 2018 Mar 12 [cited 2019 Mar 1];42(6):4142–54. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7NJ04902A>
104. Tang C-W, Wang C-B, Chien S-H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochim Acta* [Internet]. 2008 Jul 10 [cited 2019 Mar 14];473(1–2):68–73. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603108001263>
105. Daramola DA, Singh D, Botte GG. Dissociation Rates of Urea in the Presence of NiOOH Catalyst: A DFT Analysis. *J Phys Chem A* [Internet]. 2010 Nov 4 [cited 2019 Mar 7];114(43):11513–21. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp105159t>
106. Guo F, Ye K, Cheng K, Wang G, Cao D. Preparation of nickel nanowire arrays electrode for urea electro-oxidation in alkaline medium. *J Power Sources* [Internet]. 2015 Mar

- 15 [cited 2019 Mar 7];278:562–8. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314021648?via%3Dihub>
107. Bian L, Du T, Du Q, Luo M, Li M. Multiwalled carbon nanotubes twined α -nickel hydroxide microspheres as high-efficient urea electrooxidation catalysts. *J Appl Electrochem* [Internet]. 2017 Aug 29 [cited 2019 Apr 14];47(8):905–15. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s10800-017-1087-9>
108. Yang D, Gu Y, Yu X, Lin Z, Xue H, Feng L. Nanostructured Ni₂P-C as an Efficient Catalyst for Urea Electrooxidation. [cited 2019 May 2]; Available from: www.chemelectrochem.org
109. Sacco A. Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. *Renew Sustain Energy Rev* [Internet]. 2017 Nov 1 [cited 2019 Apr 22];79:814–29. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211730789X>
110. Mondal A, Maiti S, Mahanty S, Baran Panda A. Large-scale synthesis of porous NiCo₂O₄ and rGO–NiCo₂O₄ hollow-spheres with superior electrochemical performance as a faradaic electrode. *J Mater Chem A* [Internet]. 2017 Aug 15 [cited 2019 Apr 17];5(32):16854–64. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7TA03491A>
111. Guo F, Cheng K, Ye K, Wang G, Cao D. Preparation of nickel-cobalt nanowire arrays anode electro-catalyst and its application in direct urea/hydrogen peroxide fuel cell. *Electrochim Acta* [Internet]. 2016 May 1 [cited 2019 Apr 22];199:290–6. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468616302432>
112. Chino I, Muneeb O, Do E, Ho V, Haan JL. A paper microfluidic fuel cell powered by urea. *J Power Sources* [Internet]. 2018 Aug 31 [cited 2019 Apr 22];396:710–4. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775318306864>