

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD SALTILLO**

**“Síntesis y evaluación de nanofibras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  como nanocatalizadores bifuncionales  
para las Reacciones de Evolución y de Reducción de Oxígeno”**

**T E S I S**

**Que presenta**

**ING. PAULA DEL CARMEN CINTRÓN NÚÑEZ**

**Para obtener el grado de**

**MAESTRA EN CIENCIAS**

**EN**

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y ENERGÍA**

**Directores de la Tesis:**

**Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus**

**Dr. Francisco Javier Rodríguez Varela**

*A mi madre*

...

*Guillermina del Rosario Núñez Gutiérrez, por ser la amiga y compañera que me ha conducido por la vida con amor y paciencia.*

*Guerrera incansable, ejemplo de tenacidad y fortaleza*

...

*Gracias por apoyarme en todas mis decisiones y estar conmigo en todo momento.*

*Te amo, no habrá manera de compensarte todo lo que me has ofrecido. Esta tesis es un logro que, sin lugar a duda ha sido en gran parte gracias a ti.*

...

*Que NPC te bendiga y guarde siempre.*

*El que persevere con fe vencerá al mundo.*

*DyC 63:20, 47*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a NPC por bendecirme con la vida, salud, y una gran familia.

A mi madre y hermano Guillermo Cintrón que siempre me apoyaron y se interesaron por cada logro obtenido durante este trayecto de superación profesional.

A Hazael Vázquez, que desde el primer día que iniciamos juntos esta aventura nunca nos dejamos solos. Gracias por tu compañía, amor, paciencia y apoyo incondicional en los días alegres y no tan amenos. Gracias por escucharme siempre y ser ese motor que a veces requiero.

Al CONACYT por los proyectos 251426 y 250632. En especial gracias a la Dra. Beatriz Escobar y al CICY por la caracterización realizada.

Al CINVESTAV Unidad Saltillo, que a través de su programa de maestría en SRNyE fue mi casa durante los años de maestría y a todo su personal.

A mis directores de tesis, la Dra. Ivonne Alonso Lemus y al Dr. Javier Rodríguez Varela, por aceptar ser parte de este reto y brindarme su apoyo en todo este tiempo, por sus enseñanzas, paciencia, y dedicación, pero sobre todo por el respeto con que realizan su trabajo. Gracias por forjar juntos cada logro y éxito obtenido.

A mis compañeros de la sexta generación y amigos de laboratorio Juan Carlos Carrillo y Perla Meléndez por su amistad, consejos técnicos y paciencia al enseñarme.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	X
<b>ABSTRACT</b> .....	XI
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1. ANTECEDENTES</b> .....	3
1.1 Celdas de combustible .....	3
1.1.1 Celda de combustible de membrana de intercambio aniónico .....	3
1.1.2 Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR).....	4
1.2 Electrolizadores .....	5
1.2.1 Electrolizadores de membrana de intercambio aniónico (AEME).....	6
1.2.2 Reacción de Evolución de Oxígeno (OER).....	7
1.3 Nanocatalizadores bifuncionales para la ORR y la OER .....	8
1.3.1 Óxidos tipo espinela .....	8
1.3.1.1 Ferrita de cobalto .....	9
1.3.1.2 Métodos de síntesis de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	10
<b>2. JUSTIFICACIÓN</b> .....	14
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	15
3.1 General.....	15
3.1.1 Específicos .....	15
<b>4. METODOLOGÍA CIENTÍFICA</b> .....	16
4.1 Reactivos y gases.....	16
4.2 Síntesis de ferritas de cobalto .....	16
4.3 Caracterización fisicoquímica de los nanocatalizadores .....	17
4.3.1 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido .....	17
4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido y Emisión de Campo .....	17

4.3.3	Microscopía Electrónica de Transmisión .....	17
4.3.4	Espectroscopía Raman .....	18
4.3.5	Difracción de rayos X .....	18
4.3.6	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X .....	18
4.4	Caracterización electroquímica de los nanocatalizadores .....	19
4.4.1	Preparación de la tinta catalítica.....	19
4.4.2	Voltamperometría cíclica .....	20
4.4.3	Actividad electrocatalítica para la ORR.....	20
4.4.4	Actividad electrocatalítica para la OER .....	21
4.4.5	Prueba de degradación acelerada .....	21
4.4.6	Parámetros electroquímicos .....	21
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>22</b>
5.1	Caracterización fisicoquímica de los nanocatalizadores .....	22
5.1.1	Análisis térmico de las ferritas de cobalto .....	22
5.1.2	Morfología y composición química .....	23
5.1.3	Propiedades estructurales de los nanocatalizadores .....	28
5.2	Caracterización electrocatalítica de los nanocatalizadores.....	38
5.2.1	Voltamperometría cíclica de las ferritas $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ y Pt/C.....	38
5.2.2	Actividad electrocatalítica para la ORR.....	39
5.2.3	Actividad electrocatalítica para la OER .....	45
5.2.4	Potencial de oxígeno .....	47
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>49</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>50</b>

## INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1. Esquema de una AEMFC. ....	4
Fig. 1.2. Esquema de un AEME alcalino.....	6
Fig. 1.3. Ciclo catalítico propuesto para la OER sobre óxidos metálicos. ....	8
Fig. 1.4. Estructura cristalina de la ferrita de cobalto simulada empleando el software Vesta..	10
Fig. 5.1. Termogramas (TGA-DSC) de las nanofibras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ . ....	22
Fig. 5.2. Micrografías FE-SEM de a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ , c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$ , e) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600}$ y f) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900}$ . Histogramas de distribución de diámetro de b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ y d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$ .....	23
Fig. 5.3. Mapeo elemental EDS de a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ , b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$ , c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600}$ y d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900}$ .....	24
Fig. 5.4. Micrografías de HR-TEM de a-b) Pt/C y c-d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300/C}$ . Insertos en b y d) patrones SAED de las regiones en los cuadrados rojos e imágenes i-FFT reconstruidas a partir de éstos. ....	26
Fig. 5.5. Micrografía STEM y mapeo químico por HAADF de Pt/C.....	27
Fig. 5.6. Micrografía STEM y mapeo químico por HAADF de la $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300/C}$ .....	27
Fig. 5.7. Patrones de difracción de rayos X de las ferritas de cobalto .....	29
Fig. 5.8. Espectros Raman de las ferritas de cobalto con sus diferentes tratamientos térmicos.....	30
Fig. 5.9. Deconvolución de espectros XPS en la región O 1s de a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ , b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$ , c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600}$ y d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900}$ .....	32
Fig. 5.10. Deconvolución de espectros XPS en la región Fe 2p de a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ , b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$ , c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600}$ y d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900}$ .....	34
Fig. 5.11. Deconvolución de espectros XPS en la región Co 2p de a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ , b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$ , c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600}$ y d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900}$ .....	36
Fig. 5.12. CV antes y después de 3000 ciclos de ADT. a) Pt/C, b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300/C}$ , c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600/C}$ y d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900/C}$ . Electrolito: KOH 0.1 M saturado con Ar. Velocidad de barrido: $20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	39

Fig. 5.13. a) Curvas de polarización de la ORR a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en Pt/C. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O<sub>2</sub>. Velocidad de barrido: 5 mV s<sup>-1</sup> ..... 40

Fig. 5.14. a) Curvas de polarización de la ORR a diferentes velocidades de rotación en la CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O<sub>2</sub>. Velocidad de barrido: 5 mV s<sup>-1</sup>..... 42

Fig. 5.15. a) Curvas de polarización de la ORR a diferentes velocidades de rotación en la CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub>/C. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O<sub>2</sub>. Velocidad de barrido: 5 mV s<sup>-1</sup> ..... 43

Fig. 5.16. a) Curvas de polarización de la ORR a diferentes velocidades de rotación en la CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-900</sub>/C. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O<sub>2</sub>. Velocidad de barrido: 5 mV s<sup>-1</sup> ..... 44

Fig. 5.17. Porcentaje de especies de peróxido generadas y número de electrones transferidos en a) Pt/C, b) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C, c) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub>/C y d) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-900</sub>/C..... 45

Fig. 5.18. Curvas de polarización de la OER antes y después de ADT a 1600 rpm. a) Pt/C, b) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C, c) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub>/C y d) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-900</sub>/C. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O<sub>2</sub>. Velocidad de barrido: 5 mV s<sup>-1</sup>. ..... 46

Fig. 5.19. Curvas de polarización de la ORR y la OER antes y después de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O<sub>2</sub>. Velocidad de barrido: 5 mV s<sup>-1</sup>..... 48

Fig. A1. Diagrama de fase del sistema Co – Fe – O en aire, basado en el trabajo de Wei-Wei Zhang y Ming Chen..... 50

## INDICE DE TABLAS

Tabla 5.1 Composición química de los nanocatalizadores determinada mediante la técnica de energía dispersiva de electrones (EDS).....	25
Tabla 5.2 Tamaño de cristalita y relaciones de pico $I_{220}/I_{222}$ y $I_{422}/I_{222}$ de las ferritas, obtenidos del análisis de XRD.....	29
Tabla 5.3 Composición química de los nanocatalizadores determinada mediante la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	31
Tabla 5.4. Especies y su concentración atómica relativa de especies en la región O 1s de los nanocatalizadores.....	33
Tabla 5.5. Especies y su concentración atómica relativa de especies en la región Fe 2p de los nanocatalizadores.....	35
Tabla 5.6. Especies y su concentración atómica relativa de especies en la región Co 2p de los nanocatalizadores.....	37
Tabla 5.7. Parámetros de la ORR en los nanocatalizadores a 1600 rpm.....	41
Tabla 5.8. Parámetros de la OER de los nanocatalizadores a 1600 rpm.....	47
Tabla 5.9. Comparación de parámetros de la ORR y la OER de los nanocatalizadores reportados en este trabajo y en la literatura.....	48

## LISTA DE ABREVIATURAS

ADT	<i>Accelerated Degradation Tests</i> (Pruebas de Degradación Acelerada).
AEM	<i>Anion Exchange Membrane</i> (Membrana de Intercambio Aniónico).
AEME	<i>Anion Exchange Membrane Electrolyzers</i> (Electrolizador de Membrana de Intercambio Aniónico).
AEMFC	<i>Anion Exchange Membrane Fuel Cell</i> (Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Aniónico).
CV	<i>Cyclic Voltammetry</i> (Voltamperometría Cíclica).
DMF	<i>Dimethylformamide</i> (N, N- dimetilformamida).
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetría de Barrido Diferencial).
EDS	<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (Espectroscopía de Dispersión de Energía).
$E_{\text{onset}}$	<i>Onset potential</i> (Potencial de inicio de reacción).
$E_{1/2}$	<i>Half-wave potential</i> (Potencial de media onda).
FC	<i>Fuel Cell</i> (Celda de Combustible).
FE-SEM	<i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo).
FFT	<i>Fast Fourier Transform</i> (Transformada rápida de Fourier).
GHG	<i>Green House Gases</i> (Gases de efecto Invernadero).
HAADF	<i>High Angle Annular Dark Field</i> (Detector de Campo Oscuro Anular de Alto Ángulo).
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i> (Reacción de Evolución de Hidrógeno).
HOR	<i>Hydrogen Oxidation Reaction</i> (Reacción de Oxidación de Hidrógeno).
HR-TEM	<i>High Resolution- Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución).
$n$	<i>Electron transfer</i> (electrones transferidos).
NF	<i>Nanofibers</i> (nanofibras).
OER	<i>Oxygen Evolution Reaction</i> (Reacción de Evolución de Oxígeno).
ORR	<i>Oxygen Reduction Reaction</i> (Reacción de Reducción de Oxígeno).
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i> (Membrana de Intercambio Protónico).

PVA	<i>Polyvinyl acetate</i> (Acetato de polovinilo).
PVP	<i>Polyvinylpyrrolidone</i> (Polivinilpirrolidona).
RHE	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i> (Electrodo Reversible de Hidrógeno).
RRDE	<i>Rotating Ring-Disk Electrode</i> (Electrodo de Disco-Anillo Rotatorio).
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i> (Difracción de Electrones en Área Seleccionada).
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopía Electrónica de Barrido).
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> (Análisis Termogravimétrico).
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X).
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> (Difracción de Rayos X).
$\Delta E$	<i>Potential drop</i> (Potencial de oxígeno).
%HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<i>Peroxide species production percentage</i> (porcentaje de formación de especies peróxido).

## RESUMEN

Las celdas de combustible (FC) y los electrolizadores alcalinos (AEME) son dispositivos electroquímicos limpios, sustentables y de alta eficiencia para la conversión de energía. Sin embargo, la lenta cinética de la reacción de reducción de oxígeno (ORR), que tiene lugar en el cátodo de celda de la FC, y la reacción de evolución de oxígeno (OER), que se produce en el ánodo del AEME limitan el rendimiento general de ambos dispositivos. Los nanocatalizadores bifuncionales basados en metales nobles (por ejemplo, Pt, IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub>) muestran la mejor actividad catalítica para la ORR y la OER. Sin embargo, su elevado costo, escasez y baja estabilidad limitan la producción a gran escala. En este sentido, el desarrollo de nanocatalizadores bifuncionales libres de metales nobles con alta actividad catalítica hacia la ORR y la OER son de especial interés.

Por ello, en este trabajo se desarrollaron nanocatalizadores bifuncionales libres de metales nobles basados en nanofibras de ferrita de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), los cuales fueron sintetizados por el método de electrohilado. Las nanofibras obtenidas fueron tratadas térmicamente a 300, 600 y 900 °C, y soportadas sobre Vulcan XC-72 (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C) para emplearse como nanocatalizadores. La relación nominal metal:soporte en todos los casos fue de 20:80 (% e.p.). Para fines de comparación, se evaluó un nanocatalizador comercial 20 % e.p. Pt/C, bajo las mismas condiciones.

El análisis por EDS reveló la presencia de Co, Fe, y O en todos los catalizadores, donde la relación experimental de los metales se acercó a la teórica. Mediante XRD se calcularon tamaños de cristalita de 8.0, 16.8 y 35.1 nm para CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-900</sub>, respectivamente. Mediante Espectroscopía Raman, se comprobó que todas las muestras tratadas térmicamente se encuentran en fases individuales de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Además, a través de FE-SEM y HR-TEM se confirmó la formación de nanofibras de ferrita de cobalto a 300 °C, con un diámetro promedio de entre 35 y 42 nm. Sin embargo, a 900 °C las nanofibras se sinterizaron.

Los nanocatalizadores fueron evaluados para la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR) y la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER) en medio alcalino (KOH 0.1 M). El nanocatalizador CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C mostró la mayor actividad catalítica para la OER superando al Pt/C comercial. Además, exhibió un potencial de oxígeno ( $\Delta E$ ) de 1.05 V, el cual es menor comparado con las otras ferritas. Mientras tanto, todos los nanocatalizadores de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C mostraron una actividad catalítica aceptable para la ORR ( $E_{\text{onset}} \approx 0.801$  V vs RHE,  $n \approx 3.56$ , %HO<sub>2</sub><sup>-</sup>  $\approx 21-39$ ). Las nanofibras

de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  también mostraron mayor estabilidad electroquímica que el nanocatalizador comercial de  $\text{Pt}/\text{C}$  para ambas reacciones. Estos resultados indicaron que pueden tener aplicación en cátodos de Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio Aniónico (AEMFC), así como en ánodos de Electrolizadores de Membrana de Intercambio Aniónico (AEME).

## ABSTRACT

Fuel cells (FCs) and alkaline electrolyzers (AEMEs) are clean, sustainable and high-efficient electrochemical devices for energy conversion. However, the sluggish kinetics the Oxygen Reduction Reaction (ORR), which takes place at the FCs cathode, and the Oxygen Evolution Reaction (OER) which occurs at the AEMEs anode, limiting the overall performance of both devices. Noble metal-based bifunctional catalysts (ex. Pt,  $\text{IrO}_2$  and  $\text{RuO}_2$ ) show the best catalytic activity for the ORR and the OER. However, their high-cost, scarcity and poor stability limits the large-scale production. In this regard, the development of non-noble bifunctional nanocatalysts with high catalytic activity towards the ORR and the OER plays a key role.

Therefore, in this thesis, non-noble metal bifunctional nanocatalysts based on cobalt ferrites nanofibers ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) were synthesized by the electrospinning method. The nanofibers obtained were heat treated at 300, 600 and 900°C, and supported on Vulcan XC-72 ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ ) to be used as nanocatalysts. The nominal metal:support ratio was 20:80 (wt. %). For comparison purposes, a commercial 20 wt. %  $\text{Pt}/\text{C}$  electrocatalyst was characterized under the same conditions.

The EDS analysis showed the presence of Co, Fe, O and C for all nanocatalysts, in a relationship close to the theoretically expected. Crystallite sizes of 8.0, 16.8 and 35.1 nm were calculated by XRD for  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-900}$ , respectively. Raman spectroscopy analysis indicated that simple the nanofibers are composed by individual  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  phases. In addition, the formation of cobalt ferrite nanofibers was confirmed by FE-SEM and HR-TEM at 300°C, with an average particle size between 35 and 42 nm. However, at 900 °C the nanofibers are sintered.

The nanocatalysts were evaluated for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) and Oxygen Evolution Reaction (OER) in alkaline media. The  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  nanocatalyst demonstrated the highest catalytic activity towards the OER, outperforming commercial  $\text{Pt}/\text{C}$ . Moreover, it exhibited

an oxygen potential of  $\Delta E \approx 1.05$  V, smaller compared to the other ferrites. Meanwhile, all  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  nanocatalysts showed an acceptable catalytic activity for the ORR ( $E_{\text{onset}} \approx 0.801$  V vs RHE,  $n \approx 3.56$ ,  $\% \text{HO}_2^- \approx 21\text{-}39$ ). The  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  nanofibers also showed a higher electrochemical stability than Pt/C for both the ORR and the OER. These results indicated that the nanofibers can be used in cathodes of Anion Exchange Membrane Fuel Cell (AEMFC) as well as in anodes of Anion Exchange Membrane Electrolyzers (AEME).

## INTRODUCCIÓN

La energía y el medio ambiente se encuentran entre las preocupaciones más importantes de la era actual. La demanda mundial de energía ha aumentado rápidamente, y se estima que dentro de los próximos 15 años será el doble [1]. Hasta ahora, la mayor parte de la energía se genera empleando combustibles fósiles, lo cual no es sustentable debido a que existen reservas finitas, por ello el desarrollo de fuentes de energía sustentable es uno de los principales objetivos de la comunidad científica [2].

A diferencia de fuentes de energía renovables como la solar y eólica, que son de naturaleza intermitente debido a que dependen de las condiciones climáticas, los sistemas electroquímicos para generación y almacenamiento de energía limpia no tienen esa limitación [3, 4]. Entre los diversos sistemas electroquímicos, las celdas de combustible y los electrolizadores son atractivos porque tienen bajas/cero emisiones y alta eficiencia de conversión de energía [5].

Por una parte, las celdas de combustible transforman la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica, produciendo agua y calor como subproductos de reacción [6]. Mientras que los electrolizadores emplean una corriente eléctrica para romper molécula de agua y dissociarla en hidrógeno ( $H_2$ ) y oxígeno ( $O_2$ ) [7]. La Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR) y la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER) son fundamentales durante la operación de celdas de combustible y electrolizadores, respectivamente. Sin embargo, la cinética lenta de la ORR (en el cátodo de una celda) y la OER (en el ánodo de un electrolizador) y la baja estabilidad de los nanocatalizadores empleados en ambos dispositivos limita su eficiencia [2, 5].

Recientemente, el desarrollo de nanocatalizadores bifuncionales con actividad catalítica para ambas reacciones en medio alcalino ha cobrado interés [8]. Por un lado, los nanocatalizadores basados en Pt y sus aleaciones son los que reportan mejores desempeños para la ORR [9, 10]. Mientras tanto, los óxidos y las fases metálicas de Ru e Ir se han reportado como nanocatalizadores eficientes con bajo sobrepotencial para la OER [2, 7]. Sin embargo, estos nanocatalizadores tienen un alto costo, son escasos y tienen relativamente baja estabilidad electroquímica [11]. Además, ninguno presenta un carácter bifuncional, es decir buen desempeño para la ORR y la OER [12].

Por lo anterior, los nanocatalizadores bifuncionales a base de metales no nobles resultan muy atractivos y se han estudiado en los últimos años [11]. Por ejemplo, los óxidos tipo espinela con valencia mixta han atraído atención debido a su abundancia, bajo costo, baja toxicidad y su carácter bifuncional [13]. En este sentido, diversos grupos de investigación en el mundo han desarrollado estudios sobre óxidos tipo espinela de cobaltita  $M_xCo_{2-x}O_4$  [14] y ferrita  $M_xFe_{2-x}O_4$  [15, 16] (donde  $M = Co, Ni, Mn, Cu, Li$ ), que exhiben valores de potencial de oxígeno ( $\Delta E$ ) de 0.89, 1.06 y 0.90 V en los casos de  $CoFe_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ , y  $NiFe_2O_4$  [15], respectivamente, mostrando una alta actividad electrocatalítica para ambas reacciones. Por su parte, el valor reportado de Pt/C es de 1.03 V [15].

Dentro del grupo de las ferritas de metales de transición, las de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) presentan buena actividad catalítica para la ORR y una excelente actividad para la OER. Sin embargo, su desempeño electrocatalítico se encuentra limitado por su baja conductividad eléctrica [17]. Por ello, generalmente se soportan sobre algún material con buena conductividad eléctrica (i.e., Vulcan (C), óxido de grafeno reducido (rGO), nanotubos de carbono (CNT), etc.) exhibiendo valores de potencial de inicio ( $E_{onset}$ ) y de media onda ( $E_{1/2}$ ) de 0.92 y 0.8 V vs RHE para la ORR, respectivamente, los cuales son comparables a los de Pt/C ( $E_{onset} = 0.95$  y  $E_{1/2} = 0.81$  V vs RHE) [17]. También se ha reportado que estas ferritas tienen un  $E_{onset}$  de 1.63 V vs RHE para la OER, siendo ligeramente más positivo que el del  $RuO_2$  ( $E_{onset} = 1.61$  V vs RHE) [18]. Además, la alta estabilidad electroquímica se ha demostrado mediante pérdidas que oscilan los  $0.24 \text{ mA cm}^{-2}$  para un material  $CoFe_2O_4/3DG_{-400}$ , un valor menor a  $0.40 \text{ mA cm}^{-2}$  de Pt/C. El  $\Delta E$  de  $CoFe_2O_4/3DG_{-400}$  se reporta con un valor de 0.83 V vs RHE [17, 19].

En este trabajo se reporta la síntesis de nanofibras de  $CoFe_2O_4$  mediante el método de electrohilado. Las fibras obtenidas fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas (300, 600 y 900 °C), caracterizadas fisicoquímicamente mediante TGA-DSC, FESEM, HRTEM, XRD, XPS, Raman; así como evaluadas electrocatalíticamente a fin de determinar el grado de bifuncionalidad en términos de actividad catalítica para la ORR y la OER, en comparación con un nanocatalizador tipo Pt/C.

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1 Celdas de combustible

Las celdas de combustible (FC) son celdas galvánicas donde se lleva a cabo una reacción espontánea entre un combustible y un oxidante, generando como productos de reacción energía, calor y agua [20]. La invención de las celdas de combustible se atribuye a William Grove en 1839, empleando Pt como catalizador tanto en el ánodo como en el cátodo, pero fue hasta mediados del siglo XX cuando se construyó una FC para aplicaciones prácticas [21].

Dentro de los factores más importantes que han impulsado el desarrollo de las FC en el siglo XX se encuentran su alta eficiencia de operación (40-60%), su baja o nula emisión de gases de efecto invernadero (GHG), y su empleo como fuente de potencia para la generación de electricidad o para la propulsión de vehículos [22]. Esto ha llevado a considerar su comercialización. Sin embargo, desafíos tales como la vida útil del catalizador y los altos costos del mismo, han motivado la investigación para disminuir el uso de Pt sin sacrificar el desempeño de las FC.

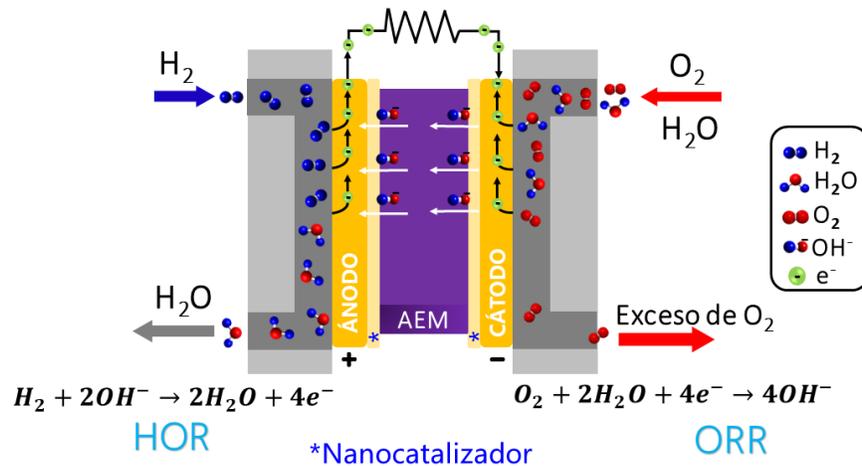
Las FC consisten en dos electrodos separados por un electrólito, donde el combustible se alimenta en el ánodo y el oxidante en el cátodo, ambos en forma continua. Por su parte, el electrolito permite que los iones de hidrógeno -cargados positivamente- difundan del ánodo al cátodo en una celda ácida. O bien, hidroxilos -cargados negativamente- difundan del cátodo hacia el ánodo en la celda de combustible alcalina [23].

Las FC se clasifican de acuerdo al tipo de electrólito que emplean y el tipo de combustible que usan [20]. Hay siete tipos de celdas de combustible que están disponibles comercialmente: de membrana de intercambio protónico (PEMFC), de membrana de intercambio aniónico (AEMFC), de óxido sólido (SOFC), de electrolito alcalino (AFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC) y de metanol directo (DMFC). Recientemente, se han desarrollado también las celdas de combustible microbianas (MFC) [24].

#### 1.1.1 Celda de combustible de membrana de intercambio aniónico

Las AEMFC constan de cuatro componentes principales: i) ánodo, ii) cátodo, iii) nanocatalizador y iv) membrana de intercambio aniónico (AEM).

En el cátodo se lleva a cabo la ORR, donde el oxígeno reacciona con las moléculas de agua y electrones para producir iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), que se desplazan del cátodo al ánodo a través de la membrana tipo AEM. Por otro lado, en el ánodo tiene lugar la Reacción de Oxidación de Hidrógeno (HOR), produciendo agua y electrones como se muestra en el esquema de la Fig. 1.1 [25].



**Fig. 1.1.** Esquema de una AEMFC. Adaptada de [23].

La AEMFC ha recibido especial interés, debido a que puede emplear nanocatalizadores libres de metales preciosos -como el platino- y electrolitos menos costosos. Además que es más favorable la ORR en entornos alcalinos, lo que a su vez reduce el sobrepotencial y permite emplear cargas menores de nanocatalizador lo que contribuye a reducir la contaminación ambiental [26].

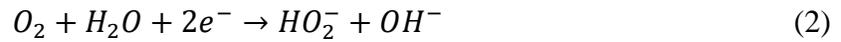
### 1.1.2 Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR)

La ORR es de gran importancia en una celda de combustible debido a su cinética lenta, lo que genera un alto sobrepotencial que a su vez reduce el desempeño global de la AEMFC. La cinética lenta está asociada entre otros aspectos al mecanismo de la reacción, que involucra el rompimiento de enlaces O–O, lo que demanda alta energía [27].

La ORR en medio alcalino consiste de una serie de reacciones electroquímicas, que puede dividirse en dos mecanismos diferentes: la de cuatro electrones y de dos electrones [28]. La reacción se da de forma directa por la transferencia de cuatro electrones (reacción 1):



mientras que, por la vía de dos electrones, suele producirse un intermediario ( $HO_2^-$ ) en función de la siguiente reacción:



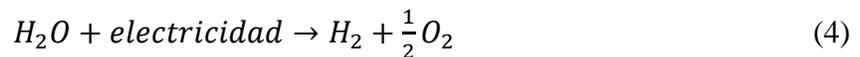
seguida de,



En general, la vía directa de cuatro electrones es altamente preferida, debido a que conlleva a la producción de iones  $OH^-$  en un solo paso, evitando la formación de especies intermediarias, siendo además más eficiente desde un punto de vista energético [29].

## 1.2 Electrolizadores

La electrólisis es el proceso electroquímico en el que se aplica energía eléctrica para romper los enlaces químicos de moléculas de agua para producir hidrógeno y oxígeno. La descomposición directa del agua requiere alta energía de acuerdo con los datos termodinámicos asociados con la reacción general [30]:



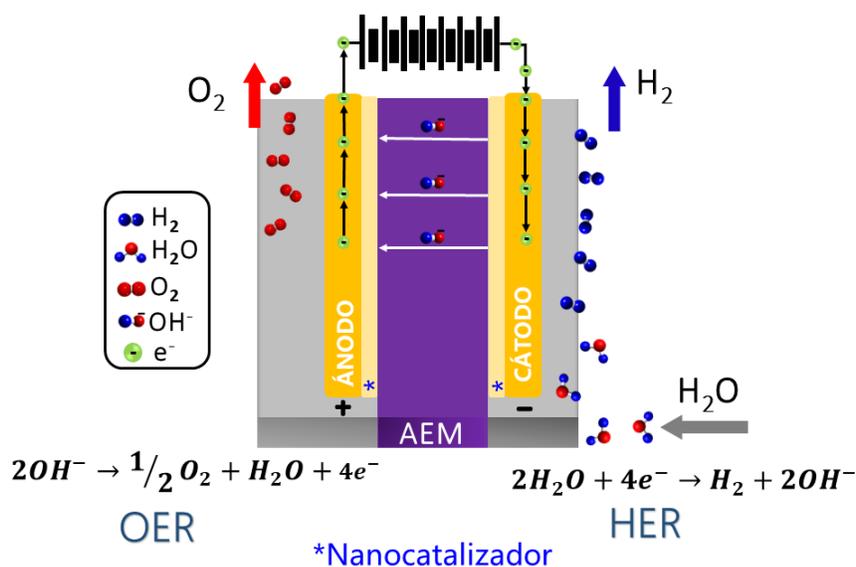
donde la entalpía de la disociación del agua es  $+ 252 \text{ kJ/mol}$  a 298 K. Esta disociación no es espontánea y requiere una aportación de energía externa [30]. Esta reacción tiene lugar en dispositivos llamados electrolizadores [23].

La electrólisis del agua es un proceso más antiguo que la invención de la celda de combustible. El primer experimento fue realizado por los químicos británicos William Nicholson y Sir Anthony Carlisle en mayo de 1800. Sin embargo, los electrolizadores se desarrollaron hasta principios del siglo XIX [30].

Al igual que las FC, los electrolizadores son dispositivos electroquímicos que consisten en un ánodo y un cátodo separados por un electrolito [23]. En la actualidad, cuatro tipos de tecnologías de electrolizadores son los que han alcanzado mayor avance y comercialización: i) alcalinos convencionales, ii) electrolizadores de membrana de intercambio de protones (PEME), iii) de óxido sólido de alta temperatura, y iv) de membrana de intercambio aniónico (AEME) [30].

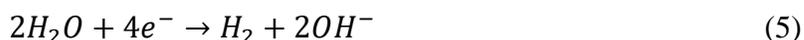
### 1.2.1 Electrolizadores de membrana de intercambio aniónico (AEME)

La electrólisis de AEM es la división electroquímica del agua en hidrógeno y oxígeno empleando una AEM. Un esquema de funcionamiento se ilustra en la Fig. 1.2. El AEME consta de dos electrodos separados por una membrana polimérica [23], donde la fuente de alimentación externa se encuentra conectada al ánodo y al cátodo para proporcionar una fuente de corriente continua (CC) [31].



**Fig. 1.2.** Esquema de un AEME alcalino. Adaptada de [23].

El proceso general se compone de dos reacciones de media celda, la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER) en el cátodo, donde el agua se reduce de acuerdo con la reacción 5 produciendo hidrógeno e iones hidroxilo que circulan a través de la membrana hacia el ánodo dentro del circuito establecido por la fuente de energía externa. Por otro lado, en el ánodo ocurre la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER), donde los iones hidroxilo se recombinan en la superficie del ánodo para producir oxígeno y liberar electrones que cierran el circuito eléctrico [32].



El proceso de división de agua en hidrógeno y oxígeno (ecuación 4) requiere un voltaje de celda termodinámico teórico de 1.23 V a 25 °C [31]. Sin embargo, en la práctica, el voltaje es mayor a 1.23 V; este voltaje adicional se requiere para superar la cinética y la resistencia

óhmica del electrolito y los componentes del electrolizador. Actualmente los AEME son una tecnología en estudio y desarrollo debido a su bajo costo y alto rendimiento [31].

### 1.2.2 Reacción de Evolución de Oxígeno (OER)

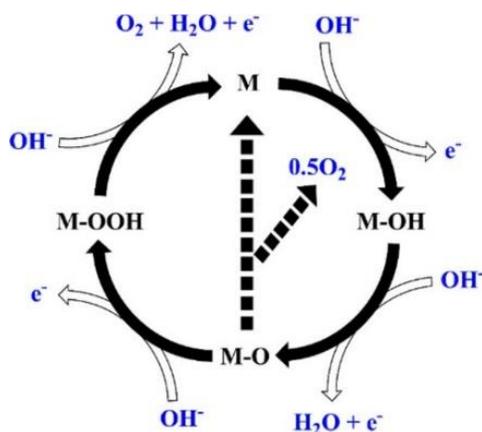
La OER es una reacción de importancia industrial debido a la electrólisis. Sin embargo, es cinéticamente más lenta que la HER (similar al caso de la ORR en una celda de combustible) [23], por lo que la investigación se ha centrado en el desarrollo de nuevos nanocatalizadores con alta actividad catalítica, electroquímicamente estables, abundantes, y de bajo costo, para hacer que la electrólisis del agua sea una tecnología viable y escalable.

La OER implica la transferencia de cuatro electrones, donde los enlaces O–H deben romperse para formar enlaces O–O [33], lo que requiere un alto sobrepotencial para que la reacción tenga lugar con una cinética apreciable.

Las moléculas de agua se descomponen en hidrógeno y oxígeno bajo un potencial aplicado externamente. Dependiendo del pH del electrolito empleado, la OER puede ocurrir por dos diferentes rutas: ácida y alcalina. La ruta alcalina implica la oxidación de dos iones hidroxilo ( $OH^-$ ) en agua y oxígeno, generando dos o cuatro electrones como se muestra a continuación [34, 35]:



El mecanismo de reacción de la OER es complejo. La Fig. 1.3 describe un ciclo catalítico con dos diferentes rutas de reacción, a saber, la de dos y cuatro electrones propuesto para la reacción sobre óxidos metálicos en medio alcalino, donde M representa un sitio activo [36].



**Fig. 1.3.** Ciclo catalítico propuesto para la OER sobre óxidos metálicos [36].

### 1.3 Nanocatalizadores bifuncionales para la ORR y la OER

Un nanocatalizador es un material que aumenta la velocidad de las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie de los electrodos en la interface electrodo-electrolito [37]. Para un uso práctico, la actividad, el costo, la durabilidad y la estabilidad de los nanocatalizadores empleados como ánodos y cátodos en electrolizadores y FC son de vital importancia [23].

La ORR es termodinámicamente la reacción inversa a la OER, aunque hay diferencias notables debido a las fases líquidas y gaseosas involucradas [33]. Sin embargo, algunos nanocatalizadores exhiben una alta actividad catalítica para ambas reacciones. Estos materiales se denominan nanocatalizadores bifuncionales y se plantea su uso en ambos dispositivos [38–40].

Pan y col. [25] y Gonçalves y col. [38] proponen la siguiente clasificación para los nanocatalizadores bifuncionales en medio alcalino: metales nobles, metales no nobles, óxidos tipo perovskitas, óxidos tipo espinela y libres de metal.

#### 1.3.1 Óxidos tipo espinela

Los óxidos tipo espinela se han identificado como candidatos prometedores y alternativos a los metales nobles, debido a que son nanocatalizadores bifuncionales para la ORR y la OER en medio alcalino [13]. En general, estos compuestos exhiben una actividad electrocatalítica comparable a la de nanocatalizadores basados en metales nobles, además de alta resistencia a la corrosión y fácil disponibilidad. Sin embargo, su baja conductividad eléctrica y gran tamaño de partícula han

limitado su desempeño electrocatalítico y su estabilidad a largo plazo [41]. No obstante, se ha reportado que de entre los óxidos de tipo espinela nanoestructurados, los del tipo  $MFe_2O_4$  ( $M = Co, Mn, Ni$ ) soportados en Vulcan XC-72 (carbono comercial) son los más activos. Por ejemplo, la ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) exhibe alta actividad catalítica para la ORR y la OER [15, 42].

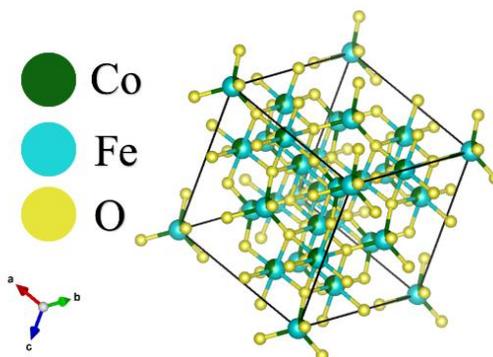
Del mismo modo, nanocatalizadores  $MFe_2O_4$  con morfología del tipo nanofibras (NF), sintetizados por electrohilado, han sido reportados para estas reacciones. Su actividad catalítica se ha reportado en el orden  $CoFe_2O_4 > CuFe_2O_4 > NiFe_2O_4 > MnFe_2O_4$ . Ello indica que las NF de  $CoFe_2O_4$  son una nueva clase de nanocatalizadores de metales no nobles altamente activos para estas reacciones en medio alcalino [16].

#### 1.3.1.1 Ferrita de cobalto

Las ferritas de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) son óxidos de metal mixto que recientemente han atraído un gran interés en investigación fundamental y aplicada debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas [43]. Estas características fomentan su uso en una amplia gama de aplicaciones como la medicina [44], la electrónica [45] y la catálisis, mostrando un buen desempeño catalítico originado por el efecto sinérgico entre los iones metálicos [46]. Sin embargo, su actividad electrocatalítica está limitada en parte por su baja conductividad eléctrica [17].

Las  $CoFe_2O_4$  son materiales ferromagnéticos blandos donde se sugiere existe un efecto sinérgico entre los metales de transición involucrados. Poseen una estructura tipo espinela inversa, con 56 iones en cada celda unitaria. Los aniones de oxígeno se encuentran estrechamente empaquetados en una disposición cúbica centrada en las caras (fcc) y los cationes ocupan el espacio entre ellos (Fig. 1.4). Estos espacios son de dos tipos: tetraédrico (A) y octaédrico (B) [47], donde la mitad de los iones  $Fe^{3+}$  ocupan sitios tetraédricos y el resto ( $Fe^{3+}$  y  $Co^{2+}$ ) sitios octaédricos [48]. La cantidad de cationes metálicos divalentes en cada sitio depende de las condiciones de preparación y los métodos de síntesis [49]. Por su parte, la redistribución catiónica en las ferritas depende de la temperatura de síntesis y tratamiento térmico, lo cual ocasiona una migración de los cationes y cambios en los estados de oxidación, lo que a su vez origina cambios en las propiedades catalíticas [50, 51].

Por otro lado, la distribución de cationes en los sitios tetraédricos A (8a) y octaédricos B (16d) se encuentran vinculadas a las propiedades físicas de la espinela. En la espinela los cationes suelen tener preferencia por un sitio en particular.



**Fig. 1.4.** Estructura cristalina de la ferrita de cobalto simulada empleando el software Vesta.

Por ello, una forma de obtener información sobre la distribución de los cationes es examinar la intensidad relativa de los picos de difracción (220), (222) y (422) de los diagramas de rayos X. Los índices de Miller pares  $h + k + l = 4n$  como (2 2 0) y (4 2 2) contribuyen a sitios tetraédricos (8a); mientras que los índices  $h + k + l = 4n$  o  $h + k + l = 4n + 2$  como (222) contribuyen a sitios octaédricos (16d). Por tanto, la relación  $I_{220} / I_{222}$  y  $I_{422} / I_{222}$  es una indicación de la ocupación de los sitios A y B [50, 52] dentro de la espinela.

#### 1.3.1.2 Métodos de síntesis de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

La síntesis de ferritas se lleva a cabo mediante diversas técnicas habituales sensibles al pH. De entre ellas se pueden mencionar las siguientes [53]:

- A. Métodos en fase sólida: crecimiento de flujo, combustión, descomposición de nitrato, derivados de MOF y métodos de láser pulsado.
- B. Métodos en fase solución: sol-gel, hidrotermal/solvotermal, precipitación, microemulsión, microondas, electroquímico -electrohilado- y métodos de alta temperatura.

- C. Métodos en fase vapor: pirólisis por aspersión, deposición química de vapor (CVD), deposición de capa atómica (ALD), pulverización catódica y métodos de plasma.

El electrohilado o *electrospinning* es un método simple, de bajo costo y versátil para fabricar fibras con diámetros que van desde nanómetros hasta varios micrómetros [54, 55]. Asociado a un posterior tratamiento térmico, es una ruta de fabricación sencilla para preparar fibras de óxido de metal [56].

El principio del electrohilado consiste en una solución precursora contenida en una jeringa, la cual es colocada en una bomba de eyección automática que permite la inyección de la solución a una velocidad constante [57]. El electrohilado se inicia cuando se aplica un voltaje en la punta de la aguja donde se forma una gota de solución como consecuencia de su polarización electrostática. Cuando la fuerza del campo eléctrico es mayor que la tensión superficial, la solución polimérica es proyectada hacia el colector en forma de hilo. En el trayecto hacia el colector, el solvente se evapora para dar lugar a la formación de una nanofibra que se deposita en el mismo [58].

En general, hay dos tipos de nanofibras electrohiladas: nanofibras aleatorias y alineadas. El electrohilado con colector de placas produce esteras de nanofibras no tejidas y aleatorias. Cuando se utiliza un disco o cilindro que gira a alta velocidad como colector, se pueden producir esteras de nanofibras alineadas o haces de fibras uniaxiales, respectivamente, a lo largo de la dirección de rotación [54].

Además, con el método de electrohilado es posible diseñar materiales robustos, ligeros, porosos y con alta superficie específica a partir de nanofibras poliméricas cuya naturaleza, diámetro y morfología puede modularse de forma sencilla y eficiente mediante el control de los siguientes parámetros [54]:

- I. *Características de la solución precursora.* Peso molecular de los polímeros y las propiedades del solvente empleado, viscosidad, conductividad, constante dieléctrica y tensión superficial de la solución precursora.

- II. *Parámetros del proceso de electrohilado.* Potencial eléctrico, flujo de alimentación, distancia entre punta y colector, así como el uso de agujas coaxiales o triaxiales para estructuras huecas, núcleo-coraza o de varias capas.
- III. *Parámetros post-procesamiento.* Relacionados principalmente con el tratamiento térmico (ej. velocidades y temperaturas de calentamiento). Influyen directamente en la fase y/o estructura de los óxidos tipo espinela obtenidos, además de tener efecto sobre la morfología.

Estas características permiten posicionarlo entre los principales métodos para la obtención de fibras con propiedades específicas dependiendo de la aplicación requerida. De entre los parámetros del método de electrohilado, son de gran relevancia:

- *Voltaje:* el uso de un alto voltaje en la inyección de la solución precursor genera una reducción del diámetro de las fibras lo cual promueve un mayor estiramiento de estas, debido a un mayor campo eléctrico [59].
- *Flujo de salida:* un flujo de salida menor puede ayudar al disolvente a tener suficiente tiempo de evaporarse evitando la formación de defectos en las fibras. Cuando el flujo de salida se incrementa ocurre un ensanchamiento de las fibras y aumenta la cantidad de disolvente acumulado generando defectos en las fibras [16].
- *Distancia de trabajo (aguja/colector):* al trabajar con distancias muy grandes las fibras electrohiladas podrían romperse debido a su propio peso. Una distancia mínima es requerida para dar a las fibras el tiempo suficiente para que el disolvente se evapore antes de alcanzar el colector; con distancias muy grandes o demasiado pequeñas se genera la aparición de defectos provocando que este parámetro afecte de manera directa la morfología de las fibras [60].
- *Concentración de la solución:* la viscosidad y tensión superficial de la solución precursora se verá influenciada por la cantidad de materia prima disuelta en el solvente; de manera que si la solución está muy diluida las fibras se romperán, en cambio si la solución se encuentra muy concentrada las fibras no se formarán [57].

- *Conductividad eléctrica:* una mayor conductividad eléctrica de la solución propiciará una disminución en el diámetro de las fibras, en caso contrario, habrá un alargamiento insuficiente del hilo, lo que impedirá el hilado de las fibras [60].
- *Tensión superficial:* la elección adecuada del solvente a utilizar permite disminuir la tensión superficial repercutiendo en la obtención de fibras más uniformes [57].
- *Humedad del medio ambiente:* el efecto de la humedad del ambiente en la obtención de las fibras dependerá del material de partida, pero aun así algunos investigadores han señalado la presencia de defectos superficiales en las fibras debido a la humedad en el ambiente, esto genera un cambio en la morfología de las fibras. La humedad afectará la velocidad de evaporación del solvente de la solución, teniendo una gran cantidad de humedad se retrasará la evaporación del solvente [59].

En resumen, la literatura muestra que las nanofibras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas por electrohilado son prometedoras como nanocatalizadores bifuncionales para la ORR y la OER. Estas han sido poco estudiadas, por lo que, en el presente estudio se aborda su síntesis, caracterización y evaluación de actividad catalítica.

## 2. JUSTIFICACIÓN

La creciente crisis energética originada por el agotamiento de los combustibles fósiles, así como el aumento de la población, ha estimulado la búsqueda de nuevos recursos energéticos, así como el desarrollo de sistemas de almacenamiento y conversión de energía alternativos. Esto incluye los electrolizadores y las celdas de combustible [61], los cuales se emplean para una amplia variedad de aplicaciones debido a su baja emisión de GHG y su alta eficiencia energética [23, 62].

Las AEMFC y los electrolizadores AEME emergen como sistemas prometedores debido al desarrollo de membranas e ionómeros estables y altamente conductivos de intercambio aniónico [63], a su alta densidad de energía y respeto al medio ambiente [15], así como a la posibilidad de utilizar nanocatalizadores menos costosos, libres de Pt y metales no nobles [18]. Actualmente, las AEMFC y los AEME de última generación utilizan nanocatalizadores basados en metales nobles que elevan significativamente el costo de ambos dispositivos. La sustitución de nanocatalizadores basados en metales nobles, por metales no nobles en los cátodos de las celdas y en los ánodos de los electrolizadores es una iniciativa a nivel mundial para alcanzar su comercialización a gran escala [11].

El desarrollo de nanocatalizadores alternativos como las ferritas de cobalto, que exhiben actividad electrocatalítica comparable a aquellos basados en metales nobles para la ORR y la OER en medio alcalino es una opción viable de estudio. Además, las ferritas tienen mayor abundancia, menor costo, alta estabilidad, múltiples estados de valencia y respeto al medio ambiente [13, 15]. Además, la morfología de nanofibra es un factor clave para mejorar la actividad catalítica, la difusión de especies y aumentar la disponibilidad de sitios activos [64].

Además, como precedente, en el grupo de trabajo se han sintetizado ferritas de cobre como catalizadores para la ORR [60]. Por esta razón, la síntesis de nanofibras de ferrita de cobalto forma parte de la iniciativa del Laboratorio de Sistemas Alternativos de Energía del Cinvestav Unidad Saltillo para el desarrollo de nanocatalizadores bifuncionales libres de metales nobles para dispositivos AEMFC y AEME alcalinos, convirtiéndose en una alternativa de menor costo para el desarrollo y escalabilidad de estas tecnologías.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 General

Estudiar la bifuncionalidad de nanocatalizadores libres de metales nobles basados en nanofibras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ , evaluando el efecto de su tratamiento térmico en sus propiedades fisicoquímicas, para su aplicación en celdas AEMFC y electrolizadores AEME.

##### 3.1.1 Específicos

- Analizar el efecto de las condiciones de síntesis por electrohilado en las propiedades fisicoquímicas de nanofibras de ferrita de cobalto.
- Correlacionar las características fisicoquímicas con la actividad catalítica de las nanofibras para la ORR y la OER, evaluando su grado de bifuncionalidad.
- Evaluar el grado de bifuncionalidad de las nanofibras en términos de actividad catalítica para la ORR y la OER, tomando como referencia para comparación el nanocatalizador Benchmark Pt/C.

## 4. METODOLOGÍA CIENTÍFICA

### 4.1 Reactivos y gases

Se emplearon reactivos químicos de grado tal como se recibieron. Nitrato férrico nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; 99.95 %), nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 99.99 %), polivinil pirrolidona (PVP,  $M_w=1300000$ ), N,N-dimetilformamida (DMF, 99.8%, anhidro), 2-Propanol (99.5 %, anhidro), hidróxido de potasio (KOH, 90%) y solución de Nafion® (5% en alcoholes alifáticos) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich.

Además, se emplearon Vulcan XC-72 (Cabot), nanocatalizador comercial 20 % Pt/C (E-Tek), nitrógeno de ultra alta pureza (99.999 %, Infra), oxígeno (grado investigación, 99.999 %, AOC) y agua desionizada de Jalmek.

### 4.2 Síntesis de ferritas de cobalto

Las ferritas de cobalto fueron obtenidas empleando la técnica de electrohilado. Se obtuvieron dos soluciones: i) solución PVP con 0.6 g de PVP en 4 mL de DMF y ii) solución de sales con 0.294 g ( $7.279 \times 10^{-4}$  mol) de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 0.1058 g ( $3.639 \times 10^{-4}$  mol) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (relación 1:2) en 1 mL de DMF. Ambas fueron preparadas a temperatura ambiente con agitación constante durante 3 h. La solución de sales se añadió a la de PVP y se agitó durante 12 h para producir una mezcla precursora homogénea 60:40 (% p/p) polímero:sales metálicas y relación 20 % peso/volumen (p/v).

La solución precursora obtenida se transfirió a una jeringa de vidrio para electrohilado. El proceso se realizó en un equipo de electrohilado armado en el laboratorio con una fuente de alto voltaje (T150663, Spellman) de 10 kV, con una distancia de 10 cm entre la punta de la jeringa y la placa colectora de aluminio. El flujo de alimentación fue de  $0.3 \text{ mL h}^{-1}$ . Las nanofibras colectadas ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ ; ST = sin tratamiento térmico) fueron tratadas térmicamente a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$ ),  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600}$ ) y  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900}$ ) en atmósfera con oxígeno con una velocidad de calentamiento de  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

## 4.3 Caracterización fisicoquímica de los nanocatalizadores

### 4.3.1 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

Las ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_{4\text{-ST}}$ ) se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un dispositivo T.A. Instrument thermogravimetric module U600 a una velocidad de calentamiento de  $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  en atmósfera de aire.

### 4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido y Emisión de Campo

La morfología y composición química de las nanofibras se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM), en un microscopio JEOL JSM-7800F Prime.

El análisis químico elemental fue realizado mediante Microscopía Electrónica de Barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS), empleando un microscopio Philips XL30-ESEM con un detector EDAX acoplado. La composición química reportada fue el resultado del promedio del análisis de 5 zonas diferentes a una magnificación de 500x. Las muestras en polvo (nanocatalizadores) se colocaron en cinta de carbono sobre los porta muestras que previamente se limpiaron con etanol en ultrasonido por 10 min.

### 4.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

La morfología y estructura cristalina de los nanocatalizadores se determinó mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM), en un aparato FEI Talos F200X. Se realizó un análisis de Difracción de Electrones en Área Seleccionada (SAED, por sus siglas en inglés) utilizando el software Gatan Microscopy Suite Software para analizar las imágenes de HR-TEM y determinar las fases. El mapeo químico se realizó con la técnica STEM- HAADF (High Angle Annular Dark Field).

#### 4.3.4 Espectroscopía Raman

Los nanocatalizadores fueron sometidos a análisis Raman en un microscopio Raman Thermo Scientific DXR2, con un láser estándar HeNe de 0.3 mW, con longitud de onda de 633 nm, con un tiempo de exposición de 5 s.

#### 4.3.5 Difracción de rayos X

Las mediciones mediante difracción de rayos X (XRD) se realizaron con el fin de obtener información sobre la estructura cristalina y tamaño de cristalita de los nanocatalizadores. El análisis se realizó en un difractómetro Bruker modelo D2 PHASER utilizando una fuente de radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.154184$  nm), operado con el software Difrac.start JOBS. El escaneo se realizó en ángulos  $2\theta$  de 10 a  $80^\circ$ , usando el método de barrido step scan con pasos de  $0.02^\circ$  y un tiempo de medición por paso de 0.3 s. El cálculo de tamaño de cristalita se realizó empleando la ecuación de Scherrer [50] que se presente en la ecuación 7:

$$d = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (7)$$

donde  $k$  es una constante de factor de forma (0.9 para partículas con estructura cilíndrica),  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de rayos X usada,  $B$  es el ancho del pico de difracción a media altura (FWHM, en radianes) y  $\theta$  es el ángulo de difracción del pico (radianes) [50].

Además, usando el software Origin, se realizó un ajuste de pico completo con pseudo funciones de Voigt y se obtuvo la intensidad de cada pico.

#### 4.3.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Este análisis se realizó con un equipo Thermo Scientific K-Alpha+ XPS, empleando una fuente de rayos X monocromática de  $\text{Al K}\alpha$  (1486.68 eV) y un radio de análisis de 400  $\mu\text{m}$ . El análisis de las regiones de alta resolución se realizó con una energía de paso de 20 eV. Los espectros fueron calibrados ajustando la señal de carbono adventicio a 284.8 eV.

#### 4.4 Caracterización electroquímica de los nanocatalizadores

Las mediciones electroquímicas se realizaron empleando la técnica de electrodo de disco-anillo rotatorio (RRDE) en una celda electroquímica Pyrex de 150 mL de tres electrodos, utilizando un potenciostato Pine WaveDriver 20 y el software Aftermath Data Organizer de Pine Research Instrumentation. El electrodo de trabajo (WE) estuvo compuesto de un disco de carbón vítreo ( $0.196 \text{ cm}^2$  de área geométrica) incrustado en un soporte de PEEK conteniendo una película delgada de cada nanocatalizador. Por su parte, el electrodo de referencia (RE) fue de Ag/AgCl (3M NaCl) suspendido en un capilar de Luggin, mientras que el contraelectrodo (CE) fue un alambre en espiral de Pt. Las mediciones se llevaron a cabo en electrolito 0.1 M de KOH.

Los potenciales se reportaron respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE). La conversión de Ag/AgCl a RHE se llevó a cabo utilizando la ecuación de Nernst [65]:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl}^0 + (0.059 * pH) + E_{Ag/AgCl} \quad (8)$$

donde,  $E_{Ag/AgCl}^0$  es el potencial fijo del electrodo Ag/AgCl (0.197 V), pH es aquel del electrolito KOH 0.1 M (13.699) y  $E_{Ag/AgCl}$  es el potencial medido en el potenciostato.

##### 4.4.1 Preparación de la tinta catalítica

Para la fabricación de los WE, se prepararon tintas catalíticas utilizando dispersiones de 10 mg de una mezcla 80:20 (% p/p) de Vulcan XC-72: nanocatalizador (nanofibras), 1 mL de isopropanol y 5  $\mu\text{L}$  de Nafion. La mezcla se sometió a sonicación durante 30 min. Para formar la película catalítica, se depositó por separado una alícuota de 10  $\mu\text{L}$  de cada tinta en el carbón vítreo, dejando evaporar el solvente.

Con fines de comparación, se caracterizó un nanocatalizador comercial 20 % Pt/C, es decir, una relación Pt:C de 20:80 % p/p.

#### 4.4.2 Voltamperometría cíclica

Los voltamperogramas cíclicos (CV) para la activación de los nanocatalizadores se obtuvieron en un rango de potencial de 1.2 a 0.05 V vs. RHE, a una velocidad de barrido de 50 mV s<sup>-1</sup> durante 40 ciclos, en un electrolito 0.1 M de KOH saturado con N<sub>2</sub>. Posteriormente, se obtuvieron los CV en el mismo electrolito y rango de potencial, con una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>. Posteriormente, se obtuvo la corriente de fondo (background current) a 5 mV s<sup>-1</sup> bajo estas mismas condiciones, rotando el electrodo a 1600 rpm.

A continuación, se saturó el electrolito con O<sub>2</sub> durante 20 min para proceder a las mediciones de actividad catalítica.

#### 4.4.3 Actividad electrocatalítica para la ORR

Se obtuvieron CV en un barrido negativo en el mismo intervalo de potencial indicado anteriormente con una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup> y con velocidades de rotación del electrodo de trabajo de 200, 400, 800, 1200 y 1600 rpm. La corriente background fue sustraída de los CV obtenidos en electrolito saturado con O<sub>2</sub> para eliminar las contribuciones capacitivas. En este trabajo, se mostraron únicamente las curvas de polarización de los CV en el barrido negativo.

El número de electrones transferidos ( $n$ ) y el porcentaje de especies peróxido (% HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) producidas se calculó de acuerdo con las siguientes ecuaciones [42, 65, 66]:

$$n = \frac{4 * I_D}{I_D + (I_R / N)} \quad (9)$$

$$\% HO_2^- = \frac{200 * I_R / N}{I_D + (I_R / N)} \quad (10)$$

donde,  $I_D$  es la corriente colectada por el disco,  $I_R$  es la corriente generada por el anillo y  $N$  es la eficiencia de colección, (0.37 en medio alcalino, de acuerdo con la información proporcionada por el proveedor).

#### 4.4.4 Actividad electrocatalítica para la OER

La actividad catalítica para la OER se determinó en el electrolito 0.1 M de KOH saturado con O<sub>2</sub>, al obtener el CV de cada nanocatalizador en un barrido positivo en un rango de potencial de 1.2 a 1.9 V *vs.* RHE, con una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup>.

#### 4.4.5 Prueba de degradación acelerada

La estabilidad de los nanocatalizadores se evaluó al someterlos a pruebas de degradación acelerada de acuerdo con el protocolo que recomienda el Departamento de Energía (DOE) de Estados Unidos [67]. Cada nanocatalizador fue sometido a un ciclado constante (3000 ciclos) en un rango de potencial de 0.6 a 1.0 V *vs.* RHE, a una velocidad de barrido de 50 mV s<sup>-1</sup> en un electrolito 0.1 M de KOH saturado con N<sub>2</sub>. Enseguida, se obtuvo un CV a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup> en el rango de potencial de 1.2 a 0.05 V *vs.* RHE. Posteriormente, se obtuvo la corriente de fondo (background current) a 5 mV s<sup>-1</sup> bajo estas mismas condiciones.

Nuevamente, se obtuvieron CV de 1.2 a 0.05 V *vs.* RHE (ORR) y 1.2 a 1.9 V *vs.* RHE (OER) a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup> y a 1600 rpm. La corriente background fue sustraída de ambos CV obtenidos a fin de ser comparados con los resultados obtenidos antes de ADT.

#### 4.4.6 Parámetros electroquímicos

La actividad catalítica de los nanocatalizadores se evaluó y comparó al obtener parámetros electroquímicos de interés como potencial de inicio de la reacción ( $E_{\text{onset}}$ ), densidad de corriente ( $j$ ), potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ), % HO<sub>2</sub><sup>-</sup> y  $n$ , así como el potencial de oxígeno ( $\Delta E$ ).

$\Delta E$  es un parámetro importante para evaluar la actividad electrocatalítica bifuncional de un material.  $\Delta E$  representa la diferencia de potencial entre la OER a 10.0 mA cm<sup>-2</sup> y la ORR a -3.0 mA cm<sup>-2</sup>, tal como se muestra en la ecuación 12 [65]:

$$\Delta E = E_{OER@10\text{ mA cm}^{-2}} - E_{ORR@-3\text{ mA cm}^{-2}} \quad (11)$$

Un valor bajo de  $\Delta E$  representa un mayor grado de bifuncionalidad de los nanocatalizadores para la ORR y la OER, así como una mayor posibilidad para aplicaciones prácticas [68].

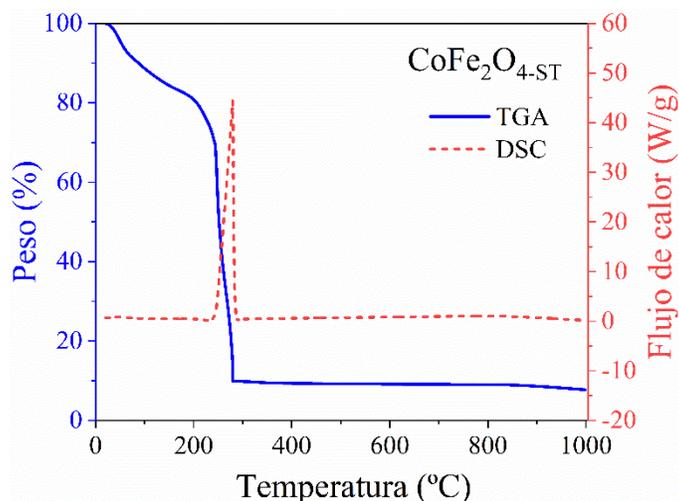
## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Caracterización fisicoquímica de los nanocatalizadores

#### 5.1.1 Análisis térmico de las ferritas de cobalto

En la Fig. 5.1 se muestran los termogramas TGA-DSC de las nanofibras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ . Se observa que pierden aproximadamente 19 % de peso en el rango de 20-190 °C, debido a la evaporación de moléculas de agua, especies orgánicas volátiles y solvente residual [69, 70]. Entre 190 y 280 °C se produce una pérdida de aproximadamente 70 % de su peso atribuida a la descomposición de sales inorgánicas y de especies poliméricas [71, 72], asociada además con la cantidad de polímero añadido durante la síntesis (60 % en peso). Por otro lado, la curva DSC muestra una exoterma en el rango de 240-280 °C la cual corresponde a la oxidación y la cristalización de los iones metálicos para la formación de la espinela inversa de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$  [72, 73]. Además, entre 280 y 1000 °C, se observa una pérdida de peso adicional de 2.21 % debida a la descomposición de la cadena principal de PVP [74].

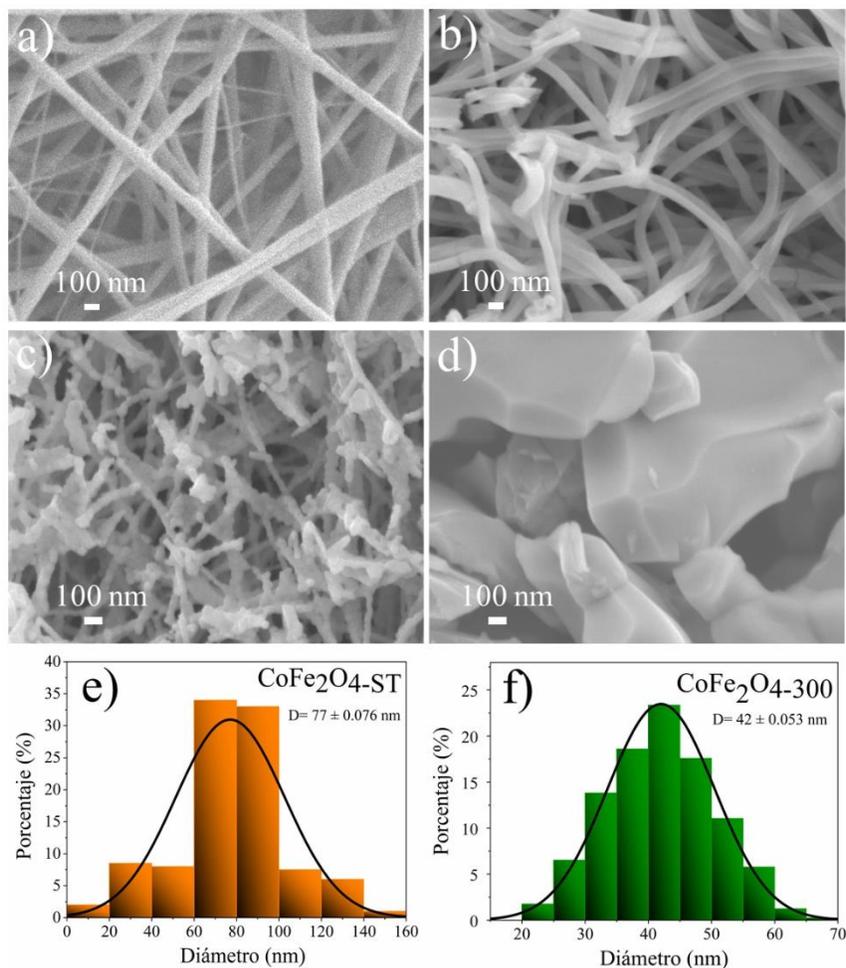
Por lo tanto, después del tratamiento térmico a 300, 600 y 900 °C las  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tienen un rendimiento de 9.8, 9.1 y 8.6 % en peso (e.p.), respectivamente.



**Fig. 5.1.** Termogramas (TGA-DSC) de las nanofibras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ .

### 5.1.2 Morfología y composición química

En la Fig. 5.2 a) se muestra una micrografía FE-SEM donde se observa la morfología de las nanofibras antes de ser sometidas a tratamiento térmico ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ ). Después de tratamiento térmico a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  la morfología de las nanofibras  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$  se conserva, como se puede apreciar en la Fig. 5.2 b).



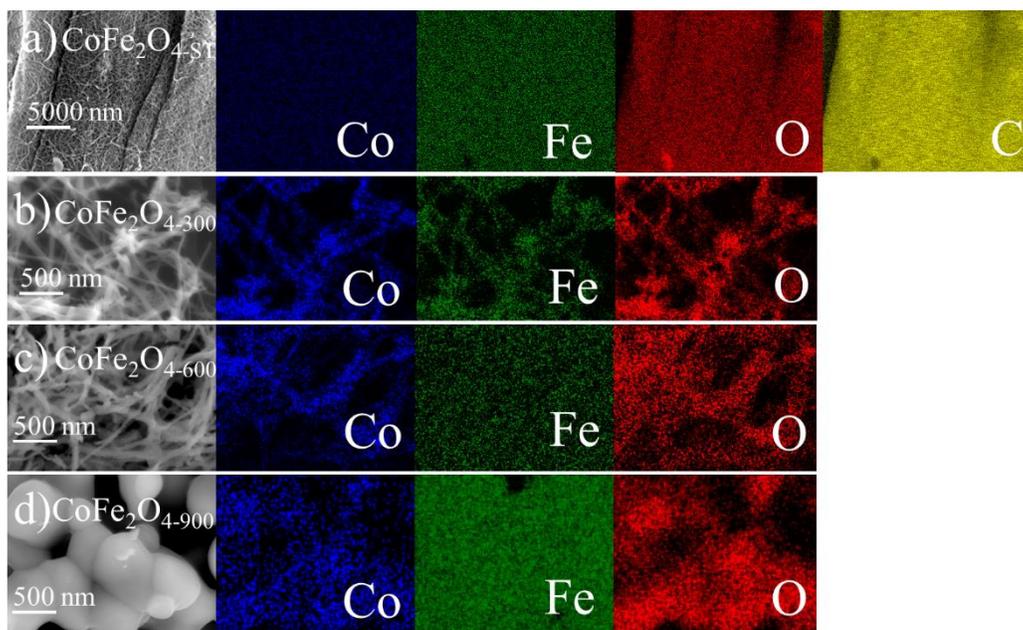
**Fig. 5.2.** Micrografías FE-SEM de a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ , b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$ , c)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600}$  y d)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900}$ . Histogramas de distribución de diámetro de e)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$  y f)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$ .

Al aumentar la temperatura de tratamiento la morfología deja de ser del tipo nanofibras, como se muestra en las Figs. 5.2 c-d) en el caso de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600}$  (tratado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ), se tiene una mezcla entre fibras y aglomerados. Por otro lado, a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900}$ ) se forman cristales de forma irregular y gran tamaño. Esta aglomeración se encuentra asociada a la sinterización de las fibras. Por lo

tanto, se infiere que la energía térmica del tratamiento térmico es utilizada por las nanofibras para aglomerarse y formar partículas más grandes. Además, a medida que se descompone el polímero se deforman la nanofibras y los elementos se concentran hasta perder la morfología de fibra. Estos resultados coinciden con lo reportado por Liu y col. [75].

El histograma de distribución de diámetro de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$  indica un diámetro promedio de fibra de 77 nm, como se puede ver en la Fig. 5.2 e). Después del tratamiento térmico, en el caso de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$  el diámetro promedio se reduce a 42 nm (Fig. 5.2 f), un comportamiento que puede atribuirse a la descomposición del polímero y a la cristalización de las nanofibras.

La Fig. 5.3 muestra las imágenes FE-SEM y de mapeo químico de a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ , b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$ , c)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600}$  y d)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900}$ . En  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$  se confirma la presencia de Co, Fe y O, además de una alta concentración de C debido a que las NF se encuentran embebidas en el polímero. Después del tratamiento térmico, el resto de las nanofibras contienen Co, Fe y O. En el caso de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$  se aprecia que los elementos están dispersos homogéneamente a lo largo de las nanofibras. Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico en  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900}$  se aprecia el cambio en su morfología, tal como lo indican las micrografías de FE-SEM.



**Fig. 5.3.** Mapeo elemental EDS de a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ , b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$ , c)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600}$  y d)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900}$ .

La Tabla 5.1 muestra la composición química elemental de las nanofibras sintetizadas, donde se corrobora la presencia de Co, Fe, O y C. Cada muestra tiene una relación Co:Fe cercana a 1:2 % at.. Después del tratamiento térmico, se puede ver que la composición de Co, Fe y O son mayores, lo que demuestra que la mayoría de los elementos de carbono se han descompuesto asociado a la descomposición del polímero. Por otro lado, el elemento más abundante (después del tratamiento térmico) es el O, lo cual es de esperarse por la atmósfera oxidante empleada durante el tratamiento térmico y debido a las relaciones teóricas esperadas  $\text{Co:Fe:O} = 1:2:4$  % at.. Par a cada caso, las relaciones son 1:1.92:6.8, 1:2:5.1 y 1:1.9:3.7 para  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-900}$ , respectivamente. Por su parte, el mayor contenido de O lo exhibe la muestra  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}$ , el cual podría estar asociado a una mayor área superficial y sitios activos catalíticos expuestos. Sin embargo, al aumentar la temperatura del tratamiento térmico a 600 y 900 °C se observa un incremento en el porcentaje de Co y Fe debido a la disminución del porcentaje de oxígeno en las muestras.

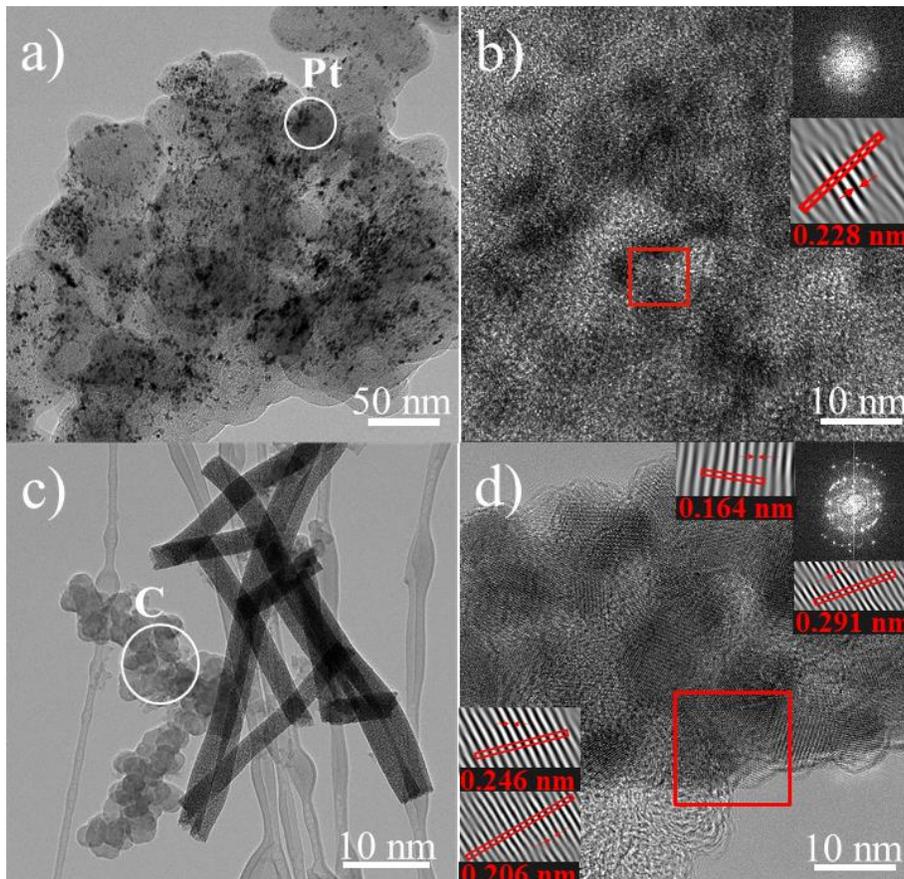
**Tabla 5.1** Composición química de las nanofibras determinada mediante la técnica de energía dispersiva de electrones (EDS).

Nanofibras	Composición química por EDS (% at.)			
	Co	Fe	O	C
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-ST</sub></b>	0.664	1.314	22.878	75.142
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub></b>	10.297	19.600	70.106	ND
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub></b>	12.221	25.778	62.001	ND
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-900</sub></b>	15.272	28.055	56.672	ND

ND= no determinado.

Las Figs. 5.4 a-b) muestran las micrográficas HR-TEM de Pt/C. Su morfología es de nanopartículas metálicas (puntos oscuros) dispersas homogéneamente sobre Vulcan (semi-esferas claras). Del análisis de la Fig. 5.4 a) se obtiene un tamaño promedio de partícula  $d = 1.45$  nm. El inserto en la Fig. 5.4 b) es un patrón SAED que corresponde al recuadro rojo, del cual se reconstruye la imagen i-FFT mostrada como segundo inserto, a través de la cual se determinó una distancia interplanar de 0.228 nm, atribuida al plano (111) de Pt fcc [76].

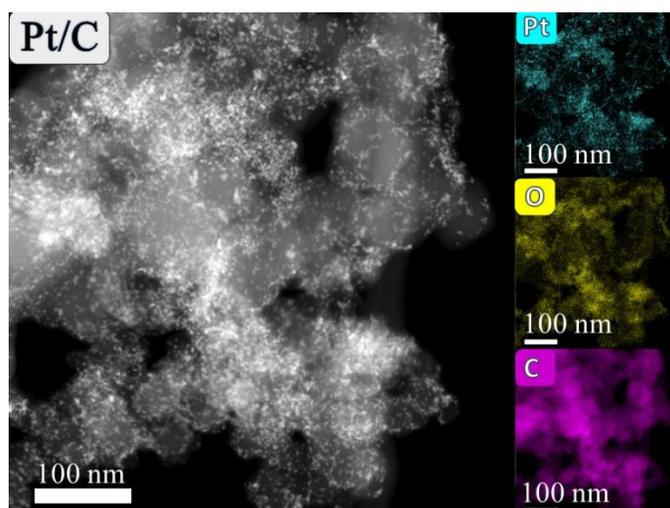
Por otra parte, las Figs. 5.4 c-d) muestran la morfología del nanocatalizador de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$ , donde se aprecian las nanofibras de la ferrita y las nanopartículas semi-esféricas de Vulcan (soporte del catalizador). Las primeras presentan una superficie rugosa y no están depositadas en el soporte, lo cual es de esperarse debido a que la preparación de la muestra consiste de una mezcla física entre nanofibras y Vulcan. El diámetro promedio de las nanofibras es de 35 nm, que concuerda con el mostrado en la Fig. 5.2 f). El inserto en la Fig. 5.4 d) es un patrón SAED obtenido del recuadro rojo, donde se pueden apreciar diversos anillos concéntricos de difracciones que corresponden a diversas distancias interplanares, es decir, a diferentes planos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}$ . Esto confirma la estructura policristalina de la ferrita. El segundo inserto es la imagen i-FFT del patrón, donde los planos reticulares permiten determinar las distancias interplanares 0.291, 0.246, 0.206 y 0.164 nm, asociadas a los planos (220), (311), (400) y (422), respectivamente.



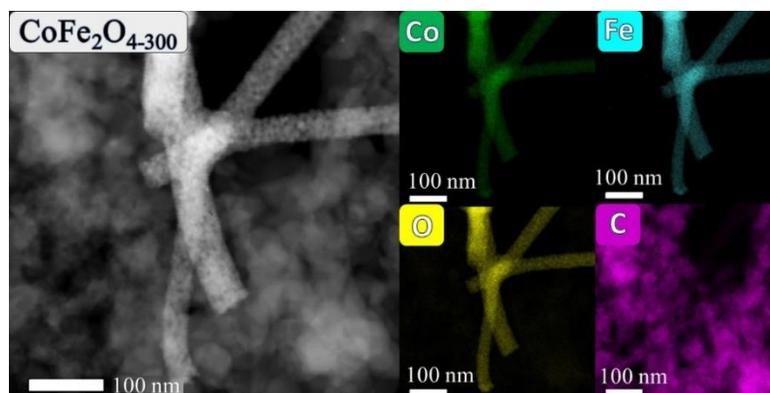
**Fig. 5.4.** Micrografías de HR-TEM de a-b) Pt/C y c-d)  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$ . Insertos en b y d) patrones SAED de las regiones en los cuadrados rojos e imágenes i-FFT reconstruidas a partir de éstos.

En los datos de la carta cristalográfica de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (PDF #22-1086), las distancias interplanares de los planos (220), (311), (400) y (422) corresponden a 0.29, 0.253, 0.209 y 0.174 nm corroborando que los resultados de la imagen i-FFT corresponden a ferrita de cobalto [77–79].

La Fig. 5.5 muestra una imagen STEM de Pt/C, que confirma dispersión homogénea de nanopartículas de Pt (puntos más brillantes) sobre el soporte. Se observa también el resultado del mapeo químico mediante STEM-HAADF, donde el mapeo químico resalta la dispersión de los sitios de Pt en el Vulcan, además de C y O. La Fig. 5.6 muestra el mismo análisis para la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300/C}$ . El mapeo químico STEM-HAADF confirma la alta dispersión de los sitios de Co, Fe y O a lo largo de las NF. Se aprecia también las nanopartículas correspondientes al Vulcan.



**Fig. 5.5.** Micrografía STEM y mapeo químico por HAADF de Pt/C.



**Fig. 5.6.** Micrografía STEM y mapeo químico por HAADF de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300/C}$ .

### 5.1.3 Propiedades estructurales de los nanocatalizadores

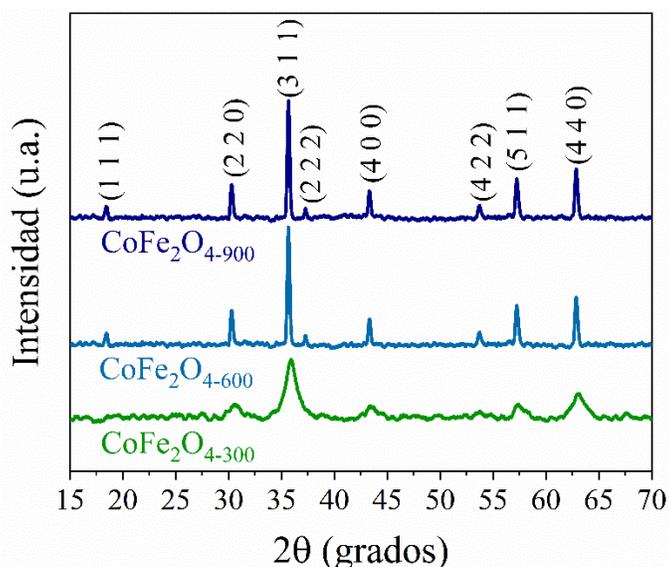
En esta sección se presentan los resultados obtenidos por las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman y fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las cuales permitieron determinar la estructura de los nanocatalizadores sintetizados.

Los patrones de difracción de rayos X se muestran en la Fig. 5.7. Conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico, la cristalinidad de las nanofibras aumenta.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300/C}$  presenta picos anchos, lo que sugiere un menor tamaño de cristalita. Se pueden identificar las reflexiones a  $2\theta = 30.2, 35.4, 43.2, 57.2$  y  $62.8^\circ$ , indexadas a los planos (220), (311), (400), (511) y (440), respectivamente.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600/C}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900/C}$  tienen picos más angostos e intensos, con las reflexiones adicionales en  $2\theta = 18.4, 37.2$  y  $54.1$ , debidas a los planos (111), (222) y (422) respectivamente (JCPDS #22-1086).

La intensidad de los picos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600/C}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900/C}$  aumenta comparada con la de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300/C}$ , mientras que el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) disminuye con el aumento de la temperatura, lo que indica que el tratamiento térmico tiene poca influencia en la estructura cristalina, pero incrementa el tamaño de cristalita [80]. Tal efecto corrobora que a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta se presenta una redistribución en los cationes, lo que a su vez provoca el incremento de tamaño y la distorsión de la fase, sin embargo, la estructura cristalina continúa siendo la misma. Estos resultados coinciden con lo reportado por Liu y col. [51] y Cheng y col. [81]. Por su parte, la menor cristalinidad de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$  se debe a que el 95.25 % de PVP se descompone cuando la temperatura aumenta hasta los  $500^\circ\text{C}$  [74], lo que puede corroborarse con el análisis de TGA en la sección 4.1.1. Estos resultados son consistentes con los planos obtenidos mediante el análisis SAED (Fig. 5.4 d), lo que indica que las muestras presentan buena cristalinidad y coinciden con la estructura cúbica de la espinela de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [75].

La intensidad presentada por el pico indexado al plano (311) sugiere materiales policristalinos [82]. Además, al no presentarse cambios en las posiciones de los picos para las tres muestras, indica que todas las muestras cristalizan en una estructura cúbica monofásica con un grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  [83]. Empleando datos del pico (311) en la ecuación de Scherrer (ecuación 8) se calculan tamaños

de cristalita de 8.0, 16.8 nm y 35.1 nm para  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-900}$ , respectivamente (Tabla 5.2).



**Fig. 5.7.** Patrones de difracción de rayos X de las ferritas de cobalto.

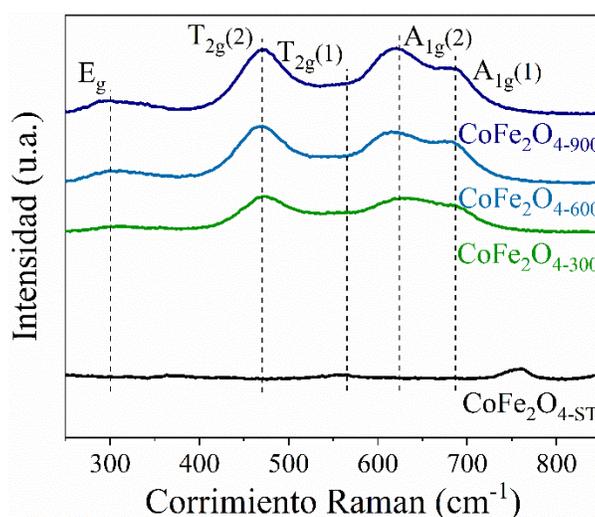
Las intensidades relativas  $I_{220}/I_{222}$  (para todas las muestras) y  $I_{422}/I_{222}$  (exceptuando  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}$ ) se indican en la Tabla 5.2. A medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, las relaciones  $I_{220}/I_{222}$  y  $I_{422}/I_{222}$  se acercan a 4.1 y 1.3 (valores teóricos reportados por Li y col. [75] y Purnama y col. [50]), lo que sugiere que el  $\text{Co}^{2+}$  tiende a desplazarse desde el sitio octaédrico hacia el sitio tetraédrico, mientras que el  $\text{Fe}^{3+}$  se desplaza hacia la dirección opuesta después de llevarse a cabo el tratamiento térmico [75]. La modificación de las relaciones de intensidad indican que el tratamiento térmico afectó la distribución de cationes para los sitios tetraédricos y octaédricos [50].

**Tabla 5.2** Tamaño de cristalita y relación de intensidad de los picos  $I_{220}/I_{222}$  y  $I_{422}/I_{222}$  de las ferritas, obtenidos del análisis de XRD.

Nanocatalizador	Parámetro		
	Tamaño de cristalita (nm)	$I_{220}/I_{222}$	$I_{422}/I_{222}$
<b><math>\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}</math></b>	8.0	3.16	-
<b><math>\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}</math></b>	16.8	3.41	1.30
<b><math>\text{CoFe}_2\text{O}_{4-900}</math></b>	35.1	3.56	1.32

Resulta complejo concluir que todas las muestras son monofásicas debido a que la estructura tipo espinela de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  es similar a la de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [84]. Se sabe que los espectros Raman de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  exhiben picos intensos a  $1378$  y  $1576\text{ cm}^{-1}$ , por lo que los espectros Raman se incluyen para corroborar los resultados de XRD. En la Fig. 5.8, la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4\text{-ST}}$  muestra un pico a  $762.9\text{ cm}^{-1}$  atribuida al carbono [85]. Por otro lado, en los espectros de las muestras tratadas térmicamente no se observaron picos a corrimientos mayores de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere que la formación de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es improbable y que, por lo tanto, las muestras se encuentran en fases individuales de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , lo cual es congruente con el diagrama de fases de Co-O-Fe mostrado en la Fig. A1 [86].

La ferrita de cobalto tiene una estructura tipo espinela cúbica inversa que pertenece al grupo espacial  $O_h^7 (Fd3m)$ . Esta estructura da lugar a 39 modos normales entre los cuales cinco son activos en Raman ( $A_{1g} + 1E_g + 3T_{2g}$ ) [83]. En la Fig. 5.8, se puede confirmar la estructura de la espinela debido a la presencia de bandas de baja frecuencia a  $302, 470, 571\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a los modos  $E_g, T_{2g}(2)$  y  $T_{2g}(1)$ , respectivamente. Generalmente,  $E_g$  está relacionado con la flexión simétrica del anión oxígeno, mientras que el modo  $T_{2g}$  corresponde al estiramiento asimétrico del anión oxígeno con respecto a los cationes octaédricos y tetraédricos [87].



**Fig. 5.8.** Espectros Raman de las ferritas de cobalto con sus diferentes tratamientos térmicos.

El modo  $A_{1g}$  se detecta en un número de onda más alto, es decir,  $619$  y  $690\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas  $A_{1g}(1)$  y  $A_{1g}(2)$  se deben a los enlaces de estiramiento Fe-O y Co-O [88]. Al aumentar la temperatura del

tratamiento térmico, se presenta un ligero cambio en los modos Raman debido a la redistribución de cationes en la estructura de la espinela y al aumento del tamaño de cristalita [89]. Los resultados de la espectroscopía Raman confirman lo obtenido por XRD y sugirieren una distorsión de la red cristalina debido a la redistribución de cationes.

Por otro lado, la composición química de la superficie de los nanocatalizadores  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900}$  determinada mediante XPS se muestra en la Tabla 5.3. En el caso de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$  no se logra detectar Co debido a que el contenido es muy bajo, sin embargo, exhibe un 4.75% de N 1s atribuido a la presencia del polímero. Después del tratamiento térmico a 300 °C el contenido de C disminuye ~51.4% y el N no se logra detectar debido a la descomposición de sales inorgánicas y de especies poliméricas; por el contrario, el contenido de Co y Fe aumenta a causa de la formación de la espinela. Estos resultados son congruentes con lo presentado en el TGA-DSC.

Llama la atención que, después del tratamiento a 600 °C, el contenido de C aumenta ~5%, lo que puede estar asociado a la formación de especies C-C/C=C y a la presencia de una cantidad detectable de contaminación por carbono adventicio. De manera general,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-600}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900}$  presentan una menor cantidad de metales y una mayor cantidad de C que  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$ .

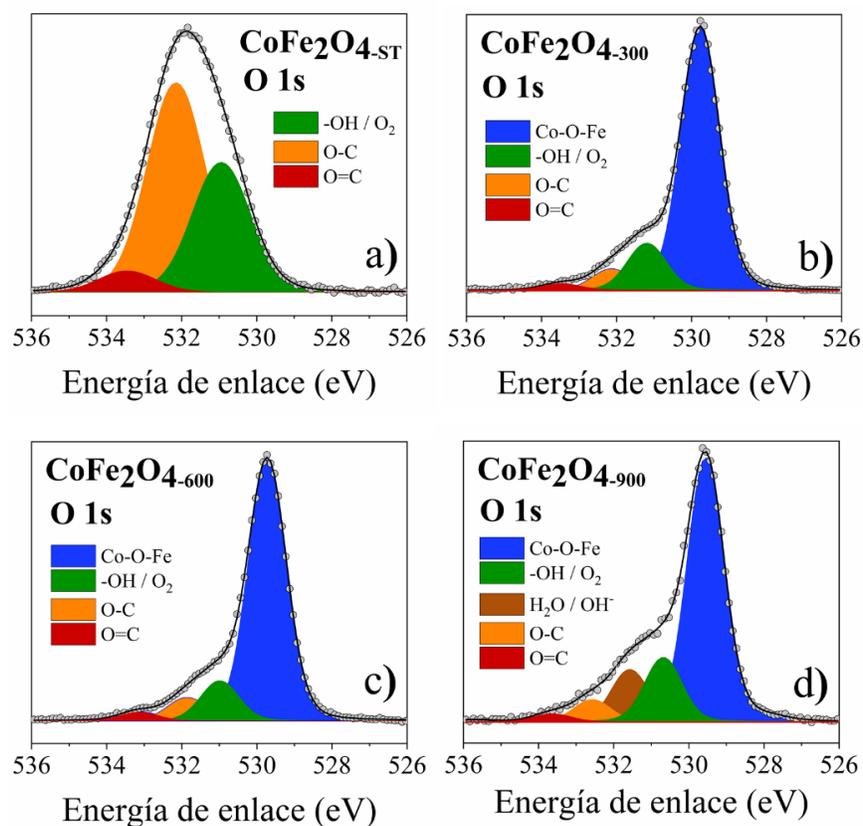
**Tabla 5.3** *Composición química de los nanocatalizadores determinada mediante espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X.*

Nanocatalizador	Concentración (% atómico)				
	Co 2p	Fe 2p	O 1s	C 1s	N 1s
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ST</b>	ND	1.51	22.61	71.11	4.75
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-300</b>	4.21	15.76	60.28	19.73	ND
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-600</b>	3.62	8.68	62.36	25.32	ND
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-900</b>	3.64	13.12	59.31	23.92	ND

*ND = no detectado*

Los espectros de alta resolución de la región O 1s se muestran en la figura 5.9, a través de los cuales es posible apreciar tres picos a ~530.92, ~532.13 y ~533.44 eV, correspondientes a especies -OH /

O<sub>2</sub>, O-C y O=C [75, 90]. Además, el pico ~532.13 eV se atribuye a un gran número de sitios de defectos con baja coordinación de oxígeno o vacancias de oxígeno; mientras que el pico ~533.44 eV se asocia al oxígeno adsorbido en la superficie [75, 91]. Posterior al tratamiento térmico (Figs. 5.9 b-d), las muestras exhiben un pico adicional a ~529.70 eV correspondiente al enlace metal-oxígeno (Co-O-Fe) [91]. Adicionalmente, en la Fig. 5.9 d) se observa un pico ~531.55 eV atribuido a moléculas de agua adsorbidas o especies de hidroxilo (H<sub>2</sub>O / OH<sup>-</sup>) debido al agotamiento de oxígeno (Tabla 5.4) [92].



**Fig. 5.9.** Deconvolución de espectros XPS en la región O 1s de a) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-ST</sub>, b) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>, c) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub> y d) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-900</sub>.

A partir del análisis de concentración atómica relativa (Tabla 5.4), es posible observar que con el aumento de temperatura de tratamiento disminuyen los defectos de vacancias de oxígeno. Después del tratamiento térmico las concentraciones atómicas relativas de las especies con baja coordinación de oxígeno disminuyen 88, 8.1 y 14.8 % para CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-</sub>

900, respectivamente. De las tres muestras tratadas térmicamente,  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}$  es la que exhibe una mayor concentración de vacancias de oxígeno (6.96 %), lo que sugiere un mejor desempeño electrocatalítico.

A menudo, las vacantes de oxígeno también pueden recibir un intercambio de oxígeno, promoviendo la formación de especies activas, como el  $^1\text{O}_2$  (single-line oxygen) y  $\text{O}_2^-$  (iones superóxido) mejorando la adsorción de reactivos, la velocidad de reacción y el número de sitios activos expuestos; logrando así un rendimiento electrocatalítico superior [93, 94].

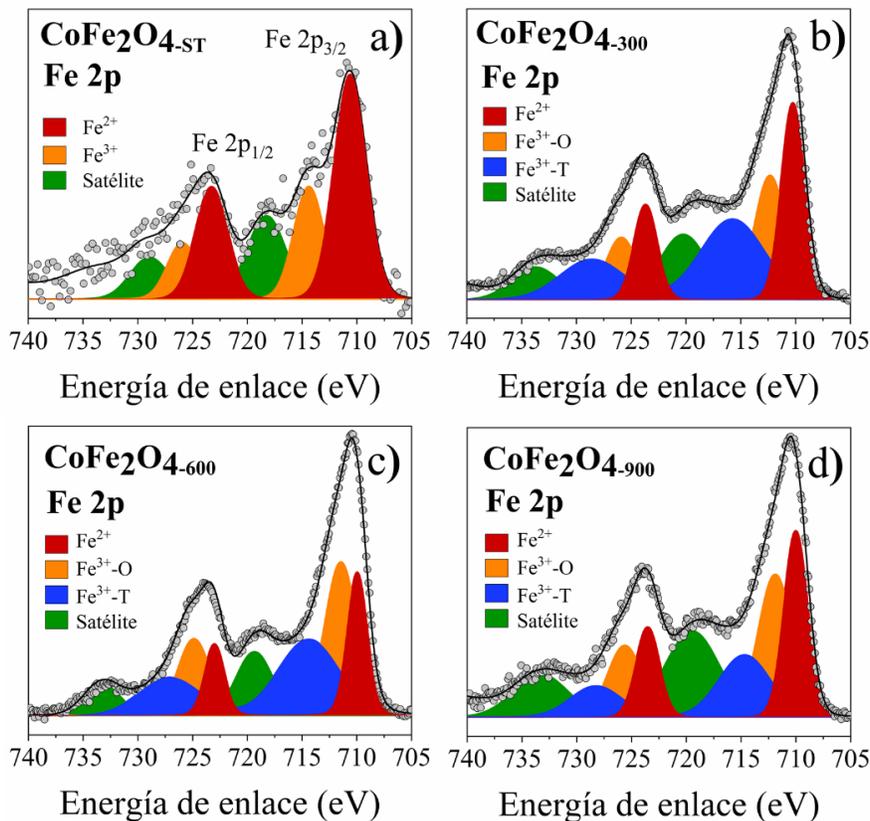
**Tabla 5.4.** Especies y su concentración atómica relativa de especies en la región O 1s de los nanocatalizadores.

Nanocatalizador	O 1s		
	Posición del pico (eV)	Especie	Concentración atómica relativa (% at.)
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-ST</sub></b>	530.92	-OH/O <sub>2</sub>	35.96
	532.13	O-C	58.05
	533.44	O=C	5.98
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub></b>	529.74	Co-O-Fe	77.63
	531.17	-OH/O <sub>2</sub>	13.43
	532.11	O-C	6.96
	533.45	O=C	1.97
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub></b>	529.70	Co-O-Fe	78.73
	530.97	-OH/O <sub>2</sub>	12.15
	531.84	O-C	6.39
	533.2	O=C	2.66
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-900</sub></b>	529.53	Co-O-Fe	64.89
	530.66	-OH/O <sub>2</sub>	12.85
	531.55	H <sub>2</sub> O/ OH <sup>-</sup>	15.83
	532.55	O-C	5.44
	533.61	O=C	0.97

La Fig. 5.10 a) muestra la deconvolución del espectro de alta resolución de la región Fe 2p del nanocatalizador  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-ST}$ , el cual muestra dos dobletes debido a las especies  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , en los estados  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  y  $\text{Fe } 2p_{1/2}$ . Los picos de los dobletes  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  se ubican en  $\sim 710.57$  y  $\sim 723.27$  y

~714.33 y ~725.993 eV, respectivamente (Tabla 5.5). Adicionalmente, se aprecian dos picos satélite a ~718.22 y ~733.29 eV en los estados  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  y  $\text{Fe } 2p_{1/2}$ , respectivamente [90].

Debido al tratamiento térmico,  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-900}$  revelan la presencia de dos enlaces no equivalentes de iones Fe, lo que es consistente debido a que hay dos sitios de red para la ocupación de iones Fe en compuestos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [48]. Por ello los dobletes se pueden deconvolucionar en  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , y este último catión se presenta en sitios octaédricos (O) y tetraédricos (T).



**Fig. 5.10.** Deconvolución de espectros XPS en la región  $\text{Fe } 2p$  de a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4\text{-ST}}$ , b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}$ , c)  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}$  y d)  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-900}$ .

La Tabla 5.5 muestra que el catión  $\text{Fe}^{2+}$  es el más abundante previo al tratamiento térmico (45.02%). Después del tratamiento térmico a 300, 600 y 900 °C el catión más abundante para los tres casos es el  $\text{Fe}^{3+}$  (O). Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico (Fig. 5.10 c-d), el

área de todos los picos comienza a disminuir, esta disminución es asociada al enlace Fe-O presentada en la Fig. 5.18 [19].

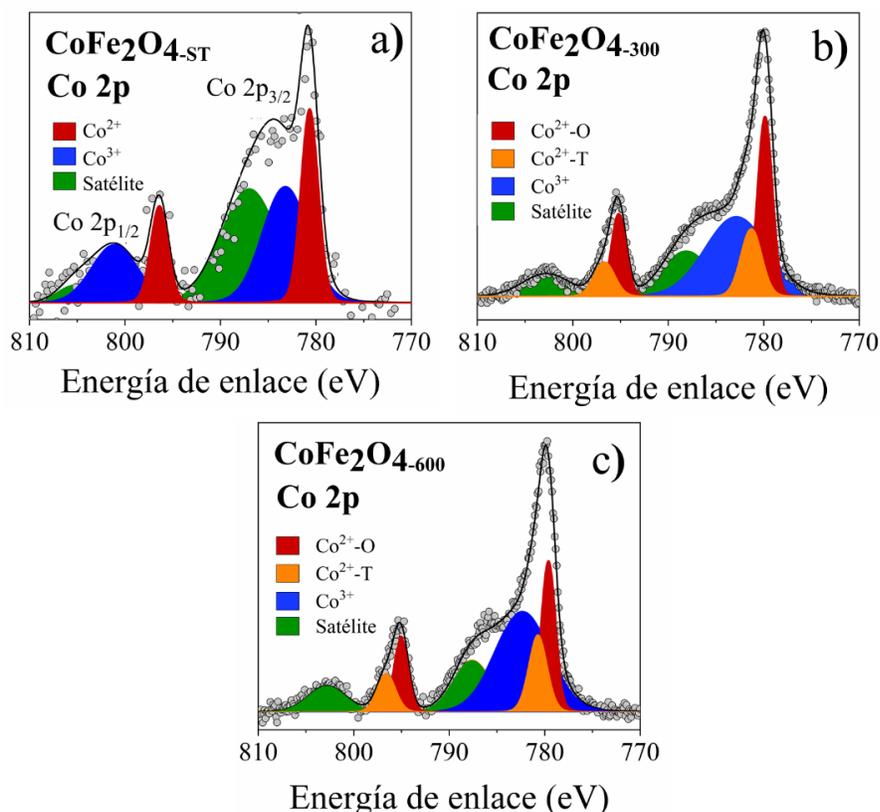
**Tabla 5.5.** Especies y su concentración atómica relativa de especies en la región Fe 2p de los nanocatalizadores.

Nanocatalizador	Fe 2p <sub>3/2</sub>		Fe 2p <sub>1/2</sub>		Concentración atómica relativa 2p <sub>3/2</sub> + 2p <sub>1/2</sub> (% at.)
	Posición del pico (eV)	Estado de oxidación / especie	Posición del pico (eV)	Estado de oxidación / especie	
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-ST</sub></b>	710.57	Fe <sup>2+</sup>	723.27	Fe <sup>2+</sup>	45.02
	714.33	Fe <sup>3+</sup>	725.93	Fe <sup>3+</sup>	20.81
	718.22	Satélite	733.29	Satélite	34.15
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub></b>	710.20	Fe <sup>2+</sup>	723.67	Fe <sup>2+</sup>	26.94
	712.29	Fe <sup>3+</sup> (O)	725.89	Fe <sup>3+</sup> (O)	29.25
	715.71	Fe <sup>3+</sup> (T)	728.63	Fe <sup>3+</sup> (T)	22.22
	720.21	Satélite	733.7	Satélite	21.57
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub></b>	709.92	Fe <sup>2+</sup>	723.43	Fe <sup>2+</sup>	20.16
	711.41	Fe <sup>3+</sup> (O)	724.90	Fe <sup>3+</sup> (O)	33.27
	714.34	Fe <sup>3+</sup> (T)	727.11	Fe <sup>3+</sup> (T)	30.90
	719.31	Satélite	733.30	Satélite	15.65
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-900</sub></b>	709.91	Fe <sup>2+</sup>	723.52	Fe <sup>2+</sup>	26.06
	711.85	Fe <sup>3+</sup> (O)	725.64	Fe <sup>3+</sup> (O)	28.45
	714.64	Fe <sup>3+</sup> (T)	728.25	Fe <sup>3+</sup> (T)	18.43
	719.43	Satélite	733.36	Satélite	27.05

La Fig. 5.11 a) muestra los espectros de alta resolución de la región Co 2p de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-ST</sub>. Los estados Co 2p<sub>3/2</sub> y Co 2p<sub>1/2</sub> presentan dos dobletes. La deconvolución de los mismos indica que el primero, atribuido a las especies Co<sup>2+</sup> se ubica a ~780.62 y ~796.38 eV; mientras tanto el segundo correspondiente a especies Co<sup>3+</sup> se encuentra a ~783.16 y ~801.09 eV (estados Co 2p<sub>3/2</sub> y Co 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente), como se indica en la Tabla 5.6. La misma muestra una mayor abundancia del catión Co<sup>3+</sup> en CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-ST</sub> [95]. Además, la deconvolución muestra la presencia de dos picos satélite, a 787.00 y 805.25 eV en Co 2p<sub>3/2</sub> y Co 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente [19].

Después de tratamiento térmico, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub> exhiben asimetría debido a efectos físicos como las interacciones de núcleo y banda de valencia [95]. La deconvolución de Co 2p<sub>3/2</sub> en las Figs. 5.11 b-c) da como resultado la presencia de tres picos posicionados a ~779.82, ~781.26

y  $\sim 782.83$  eV, atribuidos los dos primeros a  $\text{Co}^{2+}$  (O) y  $\text{Co}^{2+}$  (T), mientras que el tercero se debe a  $\text{Co}^{3+}$ , respectivamente. Por otro lado, la deconvolución del pico  $\text{Co } 2p_{1/2}$  muestra el desarrollo de solo dos picos a 795.20 y 796.70 eV, atribuidos a  $\text{Co}^{2+}$  (O) y  $\text{Co}^{2+}$  (T), respectivamente [16, 90], es decir, el doblete de  $\text{Co}^{3+}$  ya no es apreciable.



**Fig. 5.11.** Deconvolución de espectros XPS en la región  $\text{Co } 2p$  de a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4\text{-ST}}$ , b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4\text{-300}}$ , c)  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4\text{-600}}$  y d)  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4\text{-900}}$ .

Lo anterior significa que las muestras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4\text{-300}}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4\text{-600}}$  presentan un estado preferentemente de  $\text{Co}^{2+}$  [95]. La reducción de  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  ocurre a estas temperaturas de tratamiento y se compensa con la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  o debido a la migración de  $\text{Co}^{3+}$  a sitios octaédricos (Tabla 5.6) [95]. De este modo, se puede anticipar que la transición de los pares redox  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  puede ser el responsable del desempeño electrocatalítico de la espinela de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Un comportamiento similar lo señalan Li y col. [16].

Al igual que  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ST}$ , los nanocatalizadores tratados a alta temperatura tienen un doblete debido a una especie satélite (Tabla 5.6). El espectro de Co 2p de la muestra  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-900}$  no fue determinado.

**Tabla 5.6.** Especies y su concentración atómica relativa de especies en la región Co 2p de los nanocatalizadores.

Nanocatalizador	Co 2p <sub>3/2</sub>		Co 2p <sub>1/2</sub>		Concentración atómica relativa (% at.) 2p <sub>3/2</sub> + 2p <sub>1/2</sub>
	Posición del pico (eV)	Estado de oxidación / especie	Posición del pico (eV)	Estado de oxidación / especie	
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ST</b>	780.62	Co <sup>2+</sup>	796.38	Co <sup>2+</sup>	25.86
	783.16	Co <sup>3+</sup>	801.09	Co <sup>3+</sup>	39.03
	787.00	Satélite	805.25	Satélite	35.10
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-300</b>	779.82	Co <sup>2+</sup> (O)	795.20	Co <sup>2+</sup> (O)	14.968
	781.26	Co <sup>2+</sup> (T)	796.70	Co <sup>2+</sup> (T)	27.99
	782.83	Co <sup>3+</sup>	ND	Co <sup>3+</sup>	34.59
	788.08	Satélite	802.80	Satélite	22.44
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-600</b>	779.60	Co <sup>2+</sup> (O)	795.03	Co <sup>2+</sup> (O)	15.70
	780.84	Co <sup>2+</sup> (T)	796.58	Co <sup>2+</sup> (T)	17.98
	783.53	Co <sup>3+</sup>	ND	Co <sup>3+</sup>	44.05
	787.37	Satélite	802.9	Satélite	22.25
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-900</b>	ND	ND	ND	ND	ND

ND = no determinado

Finalmente, la redistribución catiónica de Fe y Co se estimó calculando la relación de intensidad de área de pico deconvolucionado para sitios octaédricos (O) y tetraédricos (T), como se resume en las Tablas 5.5 y 5.6. La posición de estos picos cambia ligeramente debido a que esta redistribución da como resultados cambios en la distancia interatómica, interacciones de Coulomb intraatómicas y polarizabilidad de los sitios O y T [51]. Este análisis corrobora los resultados del análisis de relación e intensidad de los picos XRD (Tabla 5.2), lo que indica que el Co<sup>2+</sup> tiende a ocupar los sitios tetraédricos mientras que el Fe<sup>3+</sup> tiende a ocupar el octaédrico [51, 75].

## 5.2 Caracterización electrocatalítica de los nanocatalizadores

### 5.2.1 Voltamperometría cíclica de las ferritas $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ y Pt/C

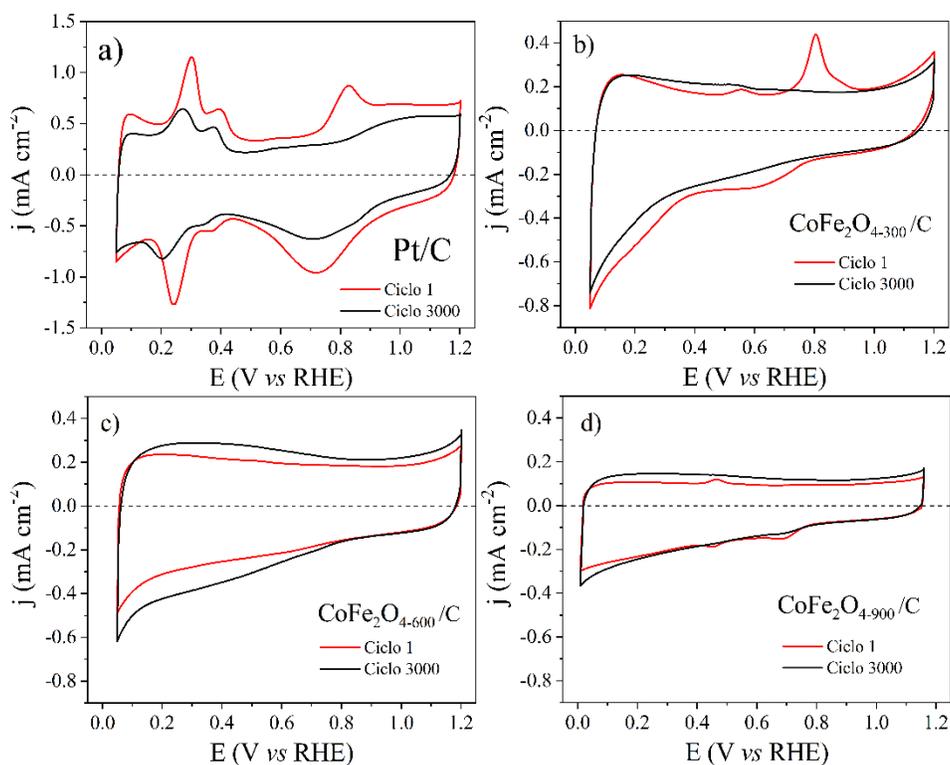
El CV correspondiente a Pt/C en la Fig. 5.12 a) (ciclo 1) muestra regiones características de los materiales de platino: i) de adsorción y desorción de hidrógeno ( $H_{\text{ads/des}}$ ); ii) de la doble capa eléctrica; y iii) de formación/reducción de óxidos de Pt.

La Fig. 5.12 b) muestra el CV de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  (ciclo 1) con un incremento en la densidad de corriente ( $j$ ) en el barrido negativo iniciando en casi 0.25 V vs. RHE, que puede atribuirse a la adsorción de hidrógeno en la superficie del nanocatalizador, y por consiguiente al inicio de la reacción de evolución de hidrógeno. Este nanocatalizador presenta un par de picos a 0.55 y 0.80 V en el barrido positivo, así como otro a 0.63 V en el negativo, que pueden atribuirse a los pares redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  y  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}$ , respectivamente [96].

Por otro lado, en el CV de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}/\text{C}$  en la Fig. 5.12 c) (ciclo 1), los pares redox son menos intensos. La Fig. 5.12 d) muestra el CV de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-900}/\text{C}$ , con un par redox a 0.45 V más definidos, así como un pico a 0.68 V en el barrido negativo en su ciclo 1. En general, los valores de  $j$  de los CV de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}/\text{C}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-900}/\text{C}$  son menores que los de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  en todo el intervalo de potencial. Las diferencias pueden atribuirse al tratamiento térmico al cual fueron sometidas las ferritas. Como puede apreciarse en la Fig. 5.2, la morfología se modifica a 600 y 900 °C, temperaturas a las cuales se presentan aglomeramientos de los materiales. Esto tiene un efecto en su comportamiento electroquímico, ya que se correlaciona con una disminución en el área electroquímicamente activa.

En las Fig. 5.12 a-d) se presentan los CV después de ADT (ciclo 3000) de los nanocatalizadores. En general, los valores de  $j$  disminuyen, es decir, los picos se vuelven menos intensos o desaparecen. Esto puede deberse a la aglomeración de nanopartículas en el caso de Pt/C, ya que es apreciable que  $j$  disminuye después de ADT.

En el caso de las ferritas, la disminución de los valores de  $j$  puede deberse a la desactivación de sitios catalíticos. En general, el comportamiento de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  después de ADT es mejor que el de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}/\text{C}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-900}/\text{C}$ . El primero como ya se mencionó, tiene una morfología de nanofibras, que muestran ser más estables electroquímicamente aun incluso que  $\text{Pt}/\text{C}$ . En este sistema, la presencia de sitios adyacentes de Co y Fe podría disminuir su desactivación durante la ADT [97].



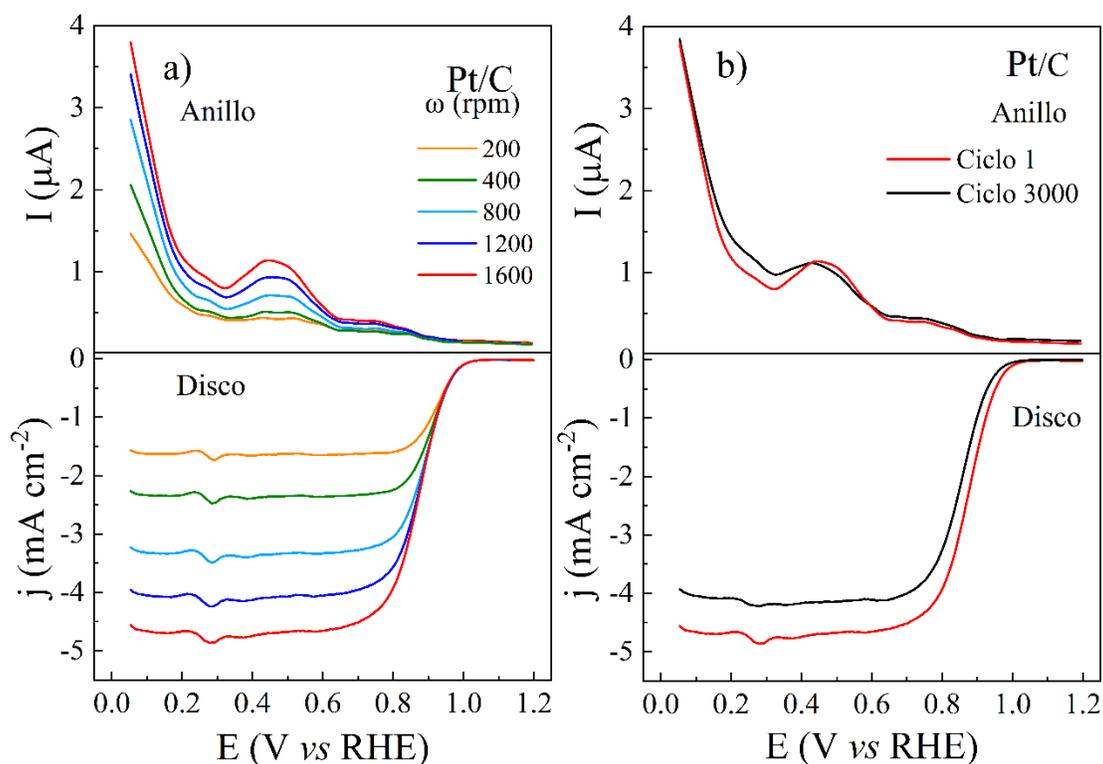
**Fig. 5.12.** CV antes y después de 3000 ciclos de ADT. a)  $\text{Pt}/\text{C}$ , b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$ , c)  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}/\text{C}$  y d)  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-900}/\text{C}$ . Electrolito:  $\text{KOH}$  0.1 M saturado con Ar. Velocidad de barrido:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 5.2.2 Actividad electrocatalítica para la ORR

En la Fig. 5.13 a) se muestran las curvas de polarización de la ORR (disco) del nanocatalizador comercial  $\text{Pt}/\text{C}$ . Se observa que  $j$  aumenta con el incremento de la velocidad de rotación, lo cual es de esperarse debido al aumento de especies activas ( $\text{O}_2$ ) hacia la superficie del nanocatalizador [73, 74]. La figura también muestra la corriente colectada por el anillo, la cual se relaciona con la formación de especies de peróxido de hidrógeno como especie intermediaria a partir de la ORR.

Esta es significativamente más pequeña que la obtenida en el disco, con un máximo de  $3.7 \mu\text{A}$  (ciclo 1) a  $0.05 \text{ V vs. RHE}$  a  $1600 \text{ rpm}$ .

En la Fig. 5.13 b) se muestran las curvas de polarización del disco y del anillo antes y después de ADT de Pt/C, a  $1600 \text{ rpm}$ . Los valores de potencial de inicio ( $E_{\text{onset}}$ ) son  $0.98$  y  $0.97 \text{ V}$  antes y después de ADT, respectivamente (Tabla 5.7). Además, se aprecia un desplazamiento negativo de aproximadamente  $17 \text{ mV}$  en el potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ) después de ADT (Tabla 5.7) [19]. Por otro lado, la corriente colectada por el anillo aumenta a  $3.83 \mu\text{A}$  (ciclo 3000); corrientes tan pequeñas sugieren una tasa de formación de peróxido de hidrógeno muy baja en Pt/C.



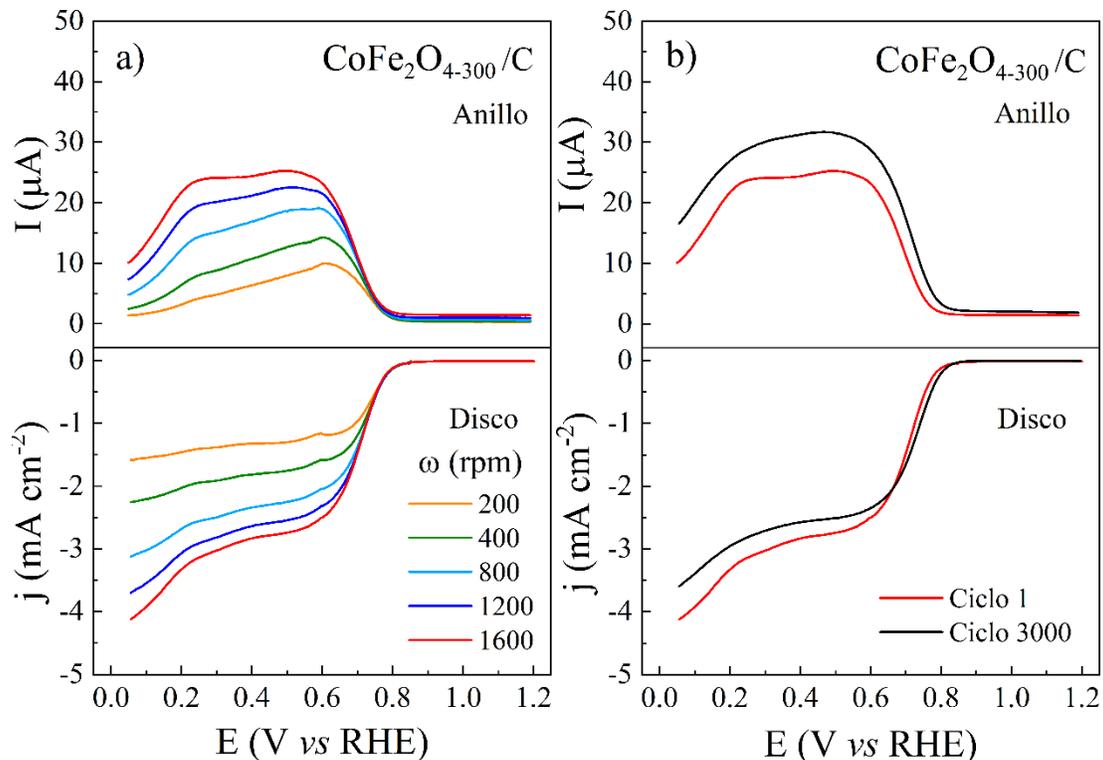
**Fig. 5.13.** a) Curvas de polarización de la ORR a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en Pt/C. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a  $1600 \text{ rpm}$ .  
 Electrolito:  $\text{KOH } 0.1 \text{ M}$  saturado con  $\text{O}_2$ . Velocidad de barrido:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

**Tabla 5.7** Parámetros de la ORR en los nanocatalizadores a 1600 rpm.

Nano-catalizador	$E_{onset}$ (V vs RHE)		$E_{1/2}$ (V vs RHE)		$j$ (mA cm <sup>-2</sup> ) a 0.8 V vs RHE		%HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> a 0.4 V vs RHE		$n$ a 0.4 V vs RHE	
	Ciclo		Ciclo		Ciclo		Ciclo		Ciclo	
	1	3000	1	3000	1	3000	1	3000	1	3000
Pt/C	0.983	0.975	0.878	0.861	-3.921	-3.261	≈1.07	≈0.927	≈3.98	≈3.97
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4-300</sub> /C	0.801	0.819	0.716	0.739	-0.114	-0.209	≈21.14	≈27.77	≈3.56	≈3.43
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4-600</sub> /C	0.806	0.821	0.719	0.740	-0.114	-0.208	≈29.37	≈36.88	≈3.39	≈3.21
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4-900</sub> /C	0.791	0.806	0.685	0.700	-0.061	-0.100	≈39.78	≈47.02	≈3.17	≈2.98

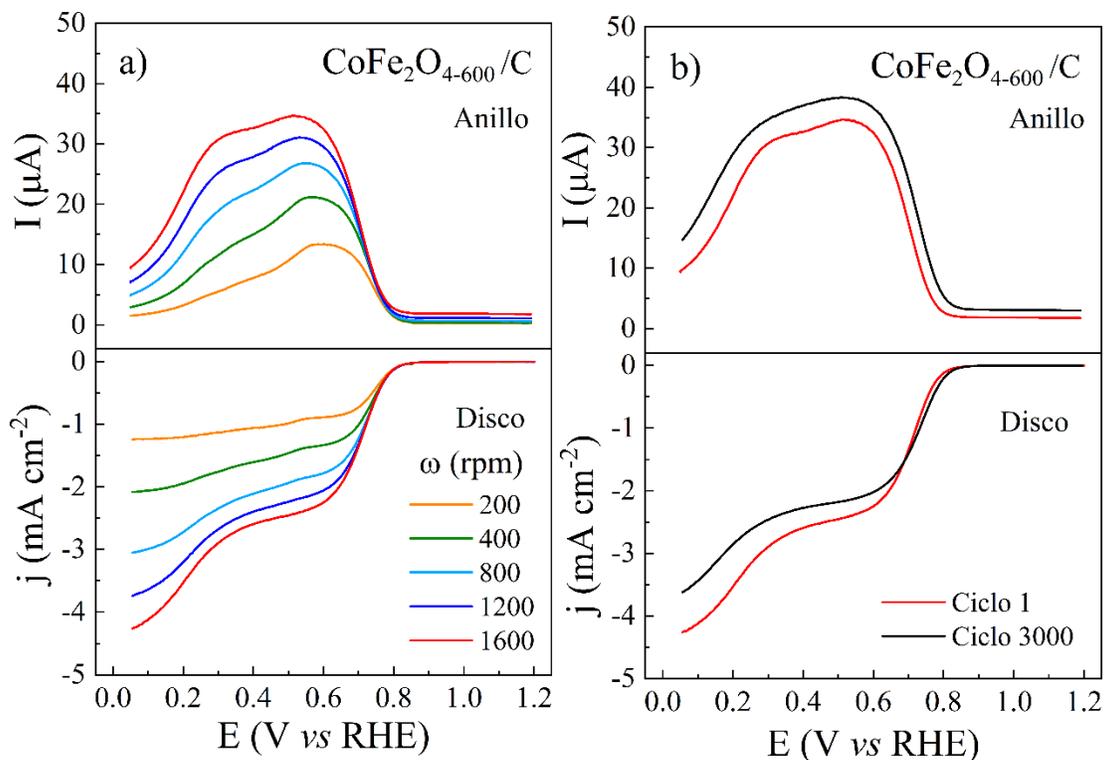
En la Fig. 5.14 a) se muestran las curvas de polarización de la ORR en CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C (disco) y la corriente colectada por el anillo. En general, los valores de  $j$  debidas a la ORR generados por CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C son menores que los de Pt/C. El valor de  $E_{onset}$  es de 0.801 V (ciclo 1) en este el nanocatalizador (Tabla 5.7), es decir, un potencial 0.182 V más negativo respecto a Pt/C. Por otro lado, el anillo genera mayores valores de corriente que Pt/C. Por su parte,  $E_{1/2} = 0.162$  V, más negativo que Pt/C (Tabla 5.7).

En la Fig. 5.14 b) se muestra la comparación antes y después de ADT de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C. Los valores de  $E_{onset}$  y  $E_{1/2}$  aumentan después de los 3000 ciclos (Tabla 5.7), lo que indica estabilidad electroquímica del nanocatalizador. Sin embargo, la corriente colectada por el anillo también se incrementa después de ADT.



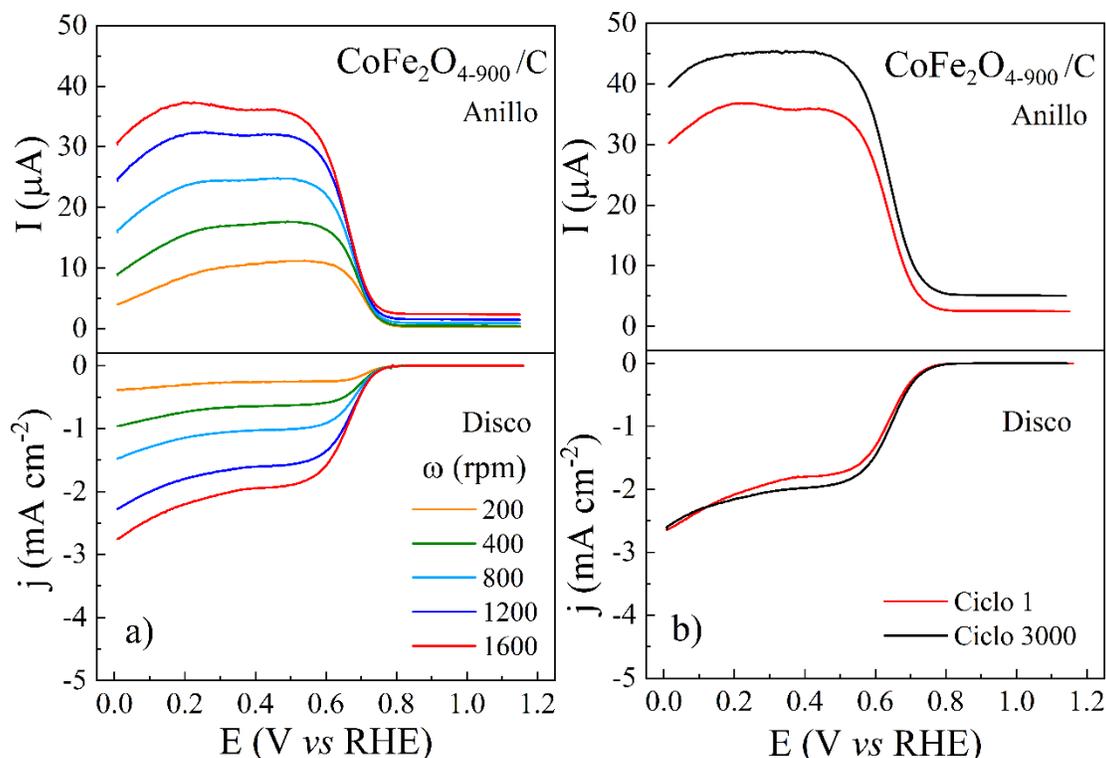
**Fig. 5.14.** a) Curvas de polarización de la ORR a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en la  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$ . b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito:  $\text{KOH}$  0.1 M saturado con  $\text{O}_2$ . Velocidad de barrido:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

La Fig. 5.15 muestra la caracterización del nanocatalizador  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}/\text{C}$  durante la ORR. En general, su desempeño es menor al de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  (Tabla 5.7). Si bien, el primero tiene un comportamiento similar al del último en términos de  $E_{\text{onset}}$  y  $E_{1/2}$ , genera una corriente mayor en el anillo, lo que se relaciona con una mayor producción de especies intermediarias. Los valores de  $j$  a 0.8 V vs. RHE enumerados en la Tabla 5.7 confirman que el nanocatalizador de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}/\text{C}$  es activo para la ORR.



**Fig. 5.15.** a) Curvas de polarización de la ORR a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en la  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}/\text{C}$ . b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito:  $\text{KOH}$  0.1 M saturado con  $\text{O}_2$ . Velocidad de barrido:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

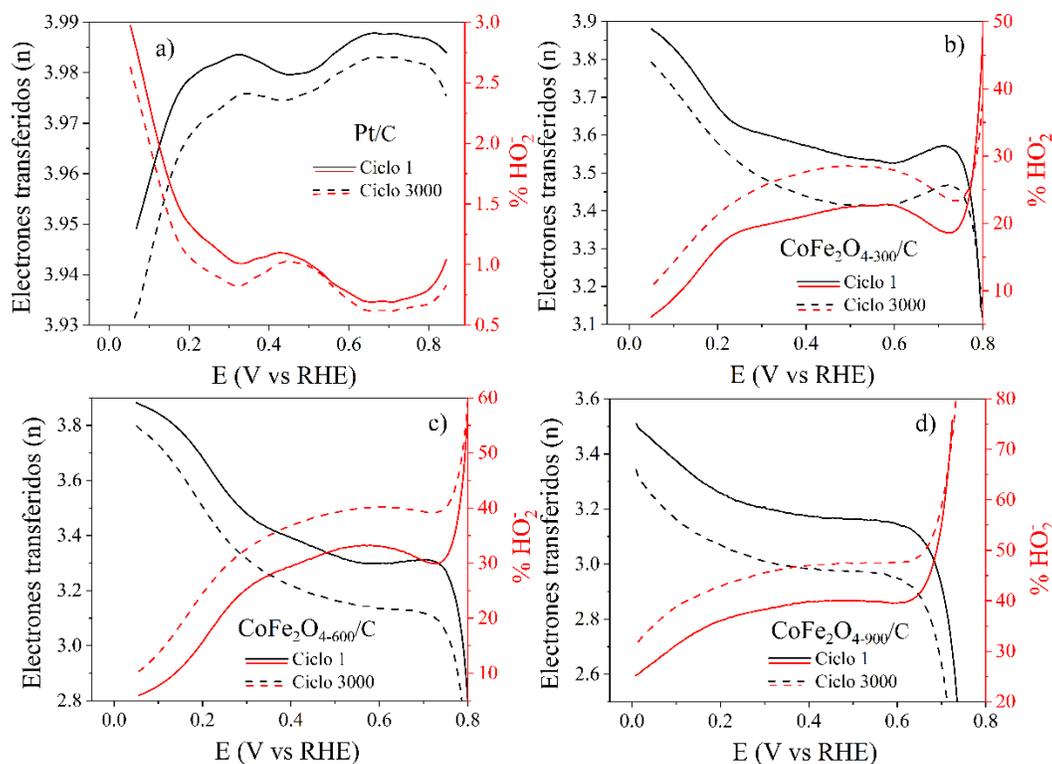
Por su parte,  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-900}/\text{C}$  tiene un menor desempeño para la ORR frente a  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}/\text{C}$  (Fig. 5.16 y Tabla 5.7). Los valores de  $j$  a 0.8 V disminuyen en comparación con los presentados por la  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}/\text{C}$ ; además, en todos los casos los valores de  $j$  disminuyen después de los 3000 ciclos.



**Fig. 5.16.** a) Curvas de polarización de la ORR a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en la  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-900}/\text{C}$ . b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito:  $\text{KOH}$  0.1 M saturado con  $\text{O}_2$ . Velocidad de barrido:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

La Fig. 5.17 muestra las curvas de  $n$  y %  $\text{HO}_2^-$  (calculados con las ecuaciones 10 y 11, respectivamente) derivadas de la ORR en los nanocatalizadores antes y después de ADT. En el caso de  $\text{Pt}/\text{C}$ , produce un %  $\text{HO}_2^-$  de  $\sim 1\%$  a 0.4 V vs. RHE antes de ADT (Tabla 5.7), un valor bajo esperado para este nanocatalizador. Por su parte,  $n$  tiene un valor aproximado a 4, el esperado teóricamente para la ORR. Después de ADT, ambos parámetros prácticamente se mantienen.

De entre las ferritas, el nanocatalizador  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  presenta el valor más bajo de %  $\text{HO}_2^-$  y el más alto de  $n$  antes de ADT (Tabla 5.7). Cabe resaltar que el valor de  $n$  indica que la ORR procede en este nanocatalizador siguiendo un mecanismo de transferencia de  $4 e^-$ . Por otro lado, el valor de %  $\text{HO}_2^-$  si bien es mayor que el de  $\text{Pt}/\text{C}$ , es menor que el generado por materiales base carbón nanoestructurados de mayor costo [98, 99]. Después de ADT, en todos los casos, %  $\text{HO}_2^-$  aumenta y  $n$  disminuye, lo que puede atribuirse a la desactivación de sitios activos.

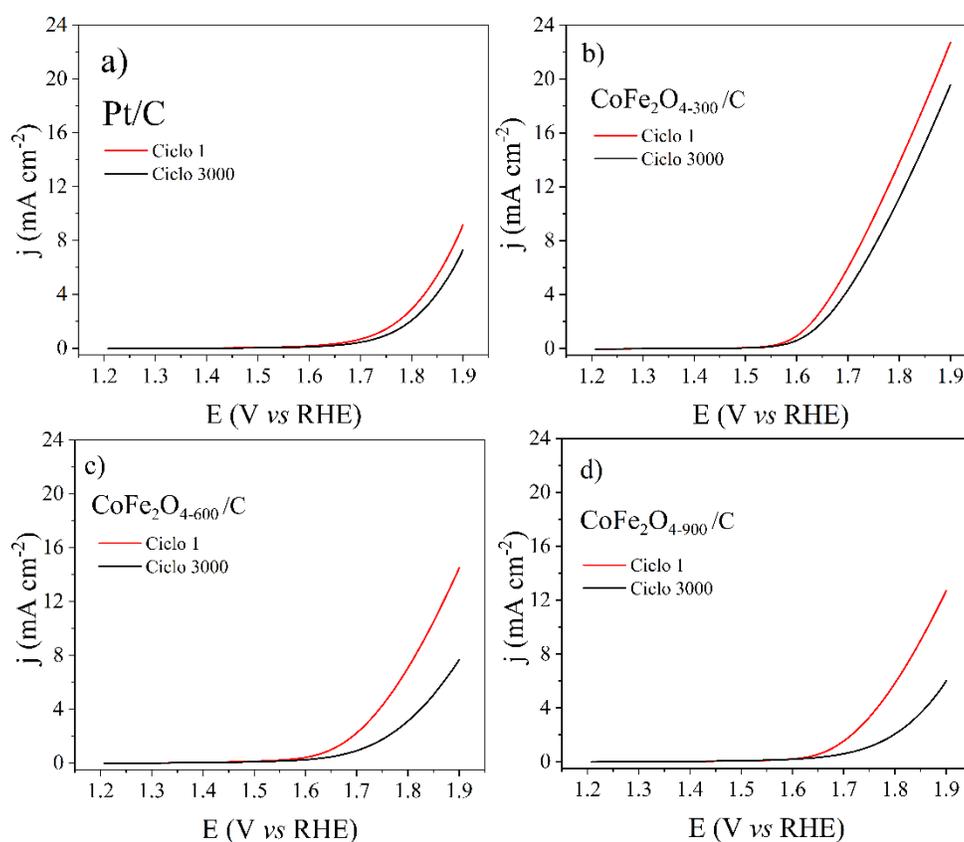


**Fig. 5.17.** Porcentaje de especies de peróxido generadas y número de electrones transferidos en a) Pt/C, b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$ , c)  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-600}/\text{C}$  y d)  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-900}/\text{C}$ .

### 5.2.3 Actividad electrocatalítica para la OER

La Fig. 5.18 a) muestra las curvas de polarización de la OER antes y después de ADT en Pt/C. El potencial de inicio en el ciclo 1 es de 1.67 V vs. RHE, que aumenta a 1.69 V después de los 3000 ciclos (Tabla 5.8). Como se muestra en la Fig. 5.18 b), el nanocatalizador de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  exhibe un mejor desempeño para la OER, con un potencial de inicio más negativo antes y después de ADT (1.54 y 1.55 V vs. RHE, respectivamente), como se presenta en la Tabla 5.8. Además, los valores de  $j$  generados por  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  son más altos que aquellos de Pt/C en el intervalo de potencial evaluado. Por ejemplo, a 1.75 V vs. RHE,  $j = 9.74$  y  $1.43 \text{ mA cm}^{-2}$  en  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  y Pt/C, respectivamente antes de ADT. Los valores de  $j$  generados por  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  permanecen más altos que los de Pt/C aún después de 3000 ciclos.

CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C tiene también un mejor desempeño que CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub>/C y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-900</sub>/C (Fig. 5.18). El desempeño de los nanocatalizadores para la OER a 1.75 V vs. RHE es de la siguiente manera: CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C > CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub>/C > CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-900</sub>/C > Pt/C (Tabla 5.8). La actividad catalítica más alta de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C comparada con la de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub>/C y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-900</sub>/C para la OER se atribuye a la morfología unidimensional de NF soportada en Vulcan, al efecto sinérgico Fe-Co, a la redistribución catiónica, al mayor contenido de vacancias de oxígeno y sitios activos. En este sentido, la alta actividad de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C y en buena medida de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub>/C concuerda con lo reportado por Liang y col. [75] en el sentido de que las nanofibras tienen alta actividad para esta reacción.



**Fig. 5.18.** Curvas de polarización de la OER antes y después de ADT a 1600 rpm. a) Pt/C, b) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C, c) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub>/C y d) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-900</sub>/C. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O<sub>2</sub>. Velocidad de barrido: 5 mV s<sup>-1</sup>.

**Tabla 5.8.** *Parámetros de la OER de los nanocatalizadores a 1600 rpm.*

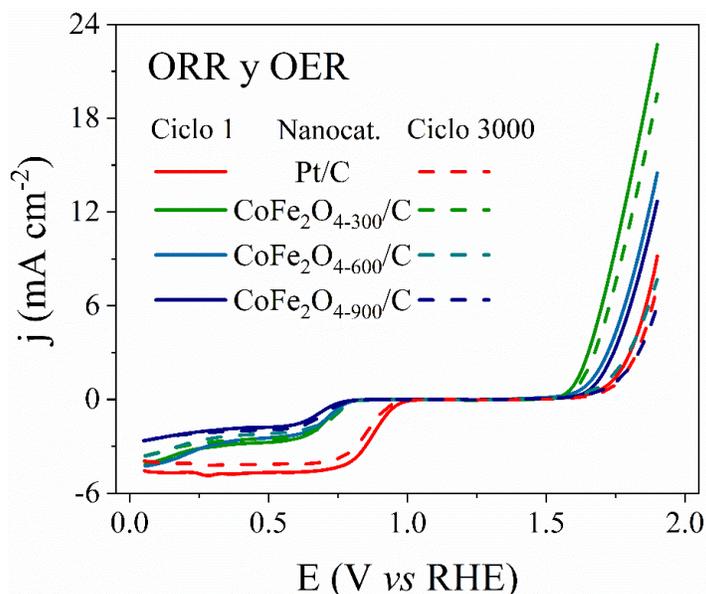
Nanocatalizador	$E_{onset}$ (V vs RHE)		$E$ (V vs RHE) a $10 \text{ mA cm}^{-2}$	
	Ciclo		Ciclo	
	1	3000	1	3000
<b>Pt/C</b>	1.673	1.69	1.904*	1.932*
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C</b>	1.547	1.558	1.754	1.785
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub>/C</b>	1.612	1.656	1.843	1.936*
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-900</sub>/C</b>	1.644	1.683	1.864	1.965*

\**Datos extrapolados*

#### 5.2.4 Potencial de oxígeno

La Fig. 5.19 muestra el acoplamiento de las curvas correspondientes a la ORR y la OER antes y después de ADT, a partir de las cuales se obtienen los datos para el cálculo de  $\Delta E$ , de acuerdo con la ecuación 11. A modo de comparación, el comportamiento bifuncional (i.e., actividad catalítica para ambas reacciones) de los nanocatalizadores se presenta en la Tabla 5.9. Pt/C tiene una alta actividad para la ORR pero baja para la OER, tan es así que el valor a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  tuvo que ser extrapolado. Este nanocatalizador tiene un  $\Delta E$  de 1.055 V antes de ADT.

Por su parte, las ferritas tienen una mayor actividad catalítica para la OER, comparada con la ORR. En particular, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C exhibe un mejor desempeño y un mayor grado de bifuncionalidad que CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub>/C y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-900</sub>/C, lo cual se atribuye a su morfología, a la distribución de cationes y a la cantidad de vacancias de oxígeno [17]. Su valor de  $\Delta E$  antes de ADT es de 1.440 V, mayor que el de Pt/C, aunque sin la necesidad de extrapolar datos. Es decir, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C es capaz de generar la  $j$  para su evaluación de ambas reacciones. Después de ADT, el valor correspondiente al  $\Delta E$  aumenta en Pt/C, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-600</sub>/C y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-900</sub>/C. Al comparar el desempeño de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-300</sub>/C con los materiales de la literatura (Tabla 5.9), se puede apreciar que su desempeño para la OER es alto, aunque debido a su baja actividad catalítica para la ORR su  $\Delta E$  es mayor (ciclo 1). Hasta donde se pudo revisar, no se encontraron reportes en la literatura donde se evalúe el valor de  $\Delta E$  después de pruebas de degradación acelerada.



**Fig. 5.19.** Curvas de polarización de la ORR y la OER antes y después de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O<sub>2</sub>. Velocidad de barrido: 5 mV s<sup>-1</sup>.

**Tabla 5.9.** Comparación de parámetros de la ORR y la OER de los nanocatalizadores reportados en este trabajo y en la literatura.

Nanocatalizador	<i>E</i> (V vs RHE) <i>a</i> -0.3 mA cm <sup>-2</sup>		<i>E</i> (V vs RHE) <i>a</i> 10 mA cm <sup>-2</sup>		$\Delta E$ (V)		Referencia
	Ciclo						
	1	3000	1	3000	1	3000	
20% Pt/C	0.849	0.813	1.904*	1.932*	1.055	1.119	Este trabajo
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -300/C	0.314	0.185	1.754	1.785	1.440	1.600	Este trabajo
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -600/C	0.278	0.175	1.843	1.936*	1.565	1.761	Este trabajo
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -900/C	**	**	1.864	**	**	**	Este trabajo
20% Pt/C	0.81	NR	2.07	NR	1.26	NR	[65]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NF	NR	NR	~1.72	NR	NR	NR	[16]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Biocarbón	0.69	NR	1.67	NR	0.98	NR	[100]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /3DG-400	0.80	NR	1.63	NR	0.83	NR	[17]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.58	NR	1.68	NR	1.10	NR	[101]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CNTs	0.72	NR	1.67	NR	0.95	NR	[42]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /N-HNMK-3	0.73	NR	1.59	NR	0.86	NR	[65]

\*Datos extrapolados. NR: no reportado. \*\*Valor negativo.

## 6. CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanocatalizadores de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizados por el método de electrohilado. El tratamiento térmico a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  permitió la formación de NF con diámetro uniforme. A temperaturas mayores, la morfología se modifica.

La evidente pérdida de morfología está directamente asociada a la temperatura del tratamiento térmico, la cual provoca una disminución de vacancias de oxígeno lo que a su vez disminuye el área superficial y sitios activos catalíticos expuestos.

Se comprobó la bifuncionalidad (en términos de  $\Delta E$ ) de los nanocatalizadores, mostrando una alta actividad para la OER, la cual es más baja para la ORR. Entre ellos, el nanocatalizador  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  mostró el mejor desempeño para ambas reacciones comparado con las otras nanofibras en medio alcalino.

$\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  exhibió el mejor desempeño después de ADT, presentó una transferencia cercana a cuatro electrones, y el menor porcentaje de especies de peróxido de hidrógeno durante la ORR. Además,  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  mostró un  $E_{\text{onset}}$  más negativo y una  $j$  más alta a  $1.9\text{ V vs RHE}$  durante la OER, en comparación con el nanocatalizador comercial  $20\% \text{ Pt/C}$ . Por lo tanto, las NF de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$  son nanocatalizadores eficientes para la OER y prometedores para la ORR.

La actividad catalítica de la espinela de  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-300}/\text{C}$ , puede atribuirse a la morfología de NF, al efecto sinérgico Fe-Co, a la redistribución catiónica, al mayor contenido de vacancias de oxígeno y sitios activos, a la transición de los pares redox  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  y a la mayor estabilidad en el electrolito  $\text{KOH } 0.1\text{ M}$  después de 3000 ciclos. Aunque su desempeño como nanocatalizador bifuncional no supera aún el de  $\text{Pt/C}$ , su estudio continúa siendo de especial interés, debido a que las NF son punto clave debido a que es posible diseñar materiales porosos y con alta superficie específica, donde su naturaleza, diámetro y morfología puede modularse de forma sencilla y eficiente. Además, que su alta superficie proporciona una mayor cantidad de sitios catalíticos activos, su porosidad facilita la difusión de  $\text{O}_2$ , presentan respeto por el medio ambiente y un bajo costo de la materia prima comparado con el de emplear metales nobles.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Wu, A. Santandreu, W. Kellogg, S. Gupta, O. Ogoke, H. Zhang, H.-L. Wang, L. Dai. Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition. *Nano Energy* 29 (2016) 83–110.
- [2] S.M. Galani, A. Mondal, D.N. Srivastava, A.B. Panda. Development of RuO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> heterostructure as an efficient OER electrocatalyst for alkaline water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2019) 18635-18644.
- [3] G. Zhang, X. Xiao, B. Li, P. Gu, H. Xue, H. Pang. Transition metal oxides with one-dimensional/one-dimensional-analogue nanostructures for advanced supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 8155–8186.
- [4] Y. Ding, G. Yin, X. Liao, Z. Huang, X. Chen, Y. Yao. Key role of sodium silicate modulus in synthesis of mesoporous silica SBA-15 rods with controllable lengths and diameters. *Mater. Lett.* 75 (2012) 45–47.
- [5] M. Borghei, N. Laocharoen, E. Kibena-Pöldsepp, L.-S. Johansson, J. Campbell, E. Kauppinen, K. Tammeveski, O.J. Rojas. Porous N,P-doped carbon from coconut shells with high electrocatalytic activity for oxygen reduction: Alternative to Pt-C for alkaline fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.* 204 (2017) 394–402.
- [6] T. Thiruppathiraja, A.L. Arokiyanathan, B. Azaad, R. Silviya, S. Lakshmipathi. H, OH and COOH functionalized magnesium phthalocyanine as a catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) – A DFT study. *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 8540–8548.
- [7] M.-I. Jamesh, X. Sun. Recent progress on earth abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting – A review. *J. Power Sources* 400 (2018) 31–68.
- [8] Q. Deng, J. Zhao, T. Wu, G. Chen, H.A. Hansen, T. Vegge. 2D transition metal–TCNQ sheets as bifunctional single-atom catalysts for oxygen reduction and evolution reaction (ORR/OER). *J. Catal.* 370 (2019) 378–384.
- [9] F. Zhang, J. Miao, W. Liu, D. Xu, X. Li. Heteroatom embedded graphene-like structure

- anchored on porous biochar as efficient metal-free catalyst for ORR. *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 30986–30998.
- [10] S. Bukka, R. Badam, R. Vedarajan, N. Matsumi. Photo-generation of ultra-small Pt nanoparticles on carbon-titanium dioxide nanotube composites: A novel strategy for efficient ORR activity with low Pt content. *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 4745–4753.
- [11] D. Chen, J. Zhu, X. Mu, R. Cheng, W. Li, S. Liu, Z. Pu, C. Lin, S. Mu. Nitrogen-Doped carbon coupled FeNi<sub>3</sub> intermetallic compound as advanced bifunctional electrocatalyst for OER, ORR and zn-air batteries. *Appl. Catal. B Environ.* 268 (2020) 118729.
- [12] N. Xu, Y. Zhang, T. Zhang, Y. Liu, J. Qiao. Efficient quantum dots anchored nanocomposite for highly active ORR/OER electrocatalyst of advanced metal-air batteries. *Nano Energy* 57 (2019) 176–185.
- [13] C. Wei, Z. Feng, G.G. Scherer, J. Barber, Y. Shao-Horn, Z.J. Xu. Cations in Octahedral Sites: A Descriptor for Oxygen Electrocatalysis on Transition-Metal Spinel. *Adv. Mater.* 29 (2017) 1606800.
- [14] X.Z. Yuan, W. Qu, X. Zhang, P. Yao, J. Fahlman. Spinel Ni<sub>x</sub>Co<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> as a Bifunctional Air Electrode for Zinc Air Batteries. *Ecs Trans.* 45 (2013) 105–112.
- [15] C. Si, Y. Zhang, C. Zhang, H. Gao, W. Ma, L. Lv, Z. Zhang. Mesoporous nanostructured spinel-type MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Co, Mn, Ni) oxides as efficient bi-functional electrocatalysts towards oxygen reduction and oxygen evolution. *Electrochim. Acta* 245 (2017) 829–838.
- [16] M. Li, Y. Xiong, X. Liu, X. Bo, Y. Zhang, C. Han, L. Guo. Facile synthesis of electrospun MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Ni, Cu, Mn) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction. *Nanoscale* 7 (2015) 8920–8930.
- [17] T. Zhang, Z. Li, L. Wang, Z. Zhang, S. Wang. Spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> supported by three dimensional graphene as high-performance bi-functional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 1610–1619.
- [18] S. Liu, W. Bian, Z. Yang, J. Tian, C. Jin, M. Shen, Z. Zhou, R. Yang. A facile synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/biocarbon nanocomposites as efficient bi-functional electrocatalysts for the oxygen reduction and oxygen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 18012–18017.

- [19] W. Bian, Z. Yang, P. Strasser, R. Yang. A  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /graphene nanohybrid as an efficient bi-functional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution. *J. Power Sources* 250 (2014) 196–203.
- [20] F.J. Rodríguez-Varela, O. Solorza Feria, E. Hernandez Pacheco, *Celdas de combustible*, 1a. ed., Montreal, Canadá, 2010.
- [21] N.H. Behling. *History of proton exchange membrane fuel cells*, Chapter 1 - Introduction, Ed. Elsevier, 2013.
- [22] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells – Fundamentals and Applications*. Fuel Cells 1, Ed. Elsevier, 2001.
- [23] K. Artyushkova, A. Serov, H. Doan, N. Danilovic, C.B. Capuano, T. Sakamoto, H. Kishi, S. Yamaguchi, S. Mukerjee, P. Atanassov. Application of X-ray photoelectron spectroscopy to studies of electrodes in fuel cells and electrolyzers. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 231 (2019) 127–139.
- [24] M.M. Mench, *Fuel cell engines*, 1a. ed., John Wiley and Sons, 2008.
- [25] Z.F. Pan, L. An, T.S. Zhao, Z.K. Tang. Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells. *Prog. Energy Combust. Sci.* 66 (2018) 141–175.
- [26] R. Gutru, Z. Turtayeva, F. Xu, G. Maranzana, B. Vigolo, A. Desforges. A comprehensive review on water management strategies and developments in anion exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 19642–19663.
- [27] K. Mamtani, D. Jain, D. Dogu, V. Gustin, S. Gunduz, A.C. Co, U.S. Ozkan. Insights into oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) active sites for nitrogen-doped carbon nanostructures ( $\text{CN}_x$ ) in acidic media. *Appl. Catal. B Environ.* 220 (2018) 88–97.
- [28] H. Wang, M. Zhou, P. Choudhury, H. Luo. Perovskite oxides as bifunctional oxygen electrocatalysts for oxygen evolution/reduction reactions – A mini review. *Appl. Mater. Today* 16 (2019) 56–71.
- [29] Y. Feng, N. Alonso-Vante. Nonprecious metal catalysts for the molecular oxygen-reduction

- reaction. *Phys. status solidi* 245 (2008) 1792–1806.
- [30] M. Cassir, D. Jones, A. Ringuedé, V. Lair, *Electrochemical devices for energy: fuel cells and electrolytic cells*, Ed. Woodhead Publishing, 2013.
- [31] I. Vincent, D. Bessarabov. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 1690–1704.
- [32] A. Ursua, L.M. Gandia, P. Sanchis. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proc. IEEE* 100 (2012) 410–426.
- [33] A. Eftekhari. Tuning the electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Mater. Today Energy* 5 (2017) 37–57.
- [34] H. Bandal, K.K. Reddy, A. Chaugule, H. Kim. Iron-based heterogeneous catalysts for oxygen evolution reaction; change in perspective from activity promoter to active catalyst. *J. Power Sources* 395 (2018) 106–127.
- [35] M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, Z.L. Wang. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. *Nano Energy* 37 (2017) 136–157.
- [36] F. Song, L. Bai, A. Moysiadou, S. Lee, C. Hu, L. Liardet, X. Hu. Transition Metal Oxides as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solutions: An Application-Inspired Renaissance. *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 7748–7759.
- [37] U.P.M. Ashik, A. Viswan, S. Kudo, J. Hayashi, *Nanomaterials as Catalysts*, Eds. Woodhead, 2018.
- [38] J.M. Gonçalves, T.A. Matias, K.C.F. Toledo, K. Araki, *Electrocatalytic materials design for oxygen evolution reaction*, Eds. Academic Press, 2019.
- [39] H.-F. Wang, C. Tang, Q. Zhang. Template growth of nitrogen-doped mesoporous graphene on metal oxides and its use as a metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions. *Catal. Today* 301 (2018) 25–31.
- [40] H. Jiang, C. Li, H. Shen, Y. Liu, W. Li, J. Li. Supramolecular gel-assisted synthesis Co 2P particles anchored in multielement co-doped graphene as efficient bifunctional

- electrocatalysts for oxygen reduction and evolution. *Electrochim. Acta* 231 (2017) 344–353.
- [41] F. J. Rodríguez-Varela, T.W. Napporn. *Advanced Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cell*, Springer, 2018.
- [42] W. Yan, W. Bian, C. Jin, J.-H. Tian, R. Yang. An Efficient Bi-functional Electrocatalyst Based on Strongly Coupled  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /Carbon Nanotubes Hybrid for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution. *Electrochim. Acta* 177 (2015) 65–72.
- [43] G. Bulai, L. Diamandescu, I. Dumitru, S. Gurlui, M. Feder, O.F. Caltun. Effect of rare earth substitution in cobalt ferrite bulk materials. *J. Magn. Mater.* 390 (2015) 123–131.
- [44] S. Amiri, H. Shokrollahi. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. *Mater. Sci. Eng. C* 33 (2013) 1–8.
- [45] D. Mukherjee, M. Hordagoda, R. Hyde, N. Bingham, H. Srikanth, S. Witanachchi, P. Mukherjee. Nanocolumnar Interfaces and Enhanced Magnetic Coercivity in Preferentially oriented Cobalt Ferrite Thin Films Grown Using Oblique-Angle Pulsed Laser Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 7450–7457.
- [46] S. V. Devaguptapu, S. Hwang, S. Karakalos, S. Zhao, S. Gupta, D. Su, H. Xu, G. Wu. Morphology Control of Carbon-Free Spinel  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  Catalysts for Enhanced Bifunctional Oxygen Reduction and Evolution in Alkaline Media. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 44567–44578.
- [47] S. I. Ahmad, S.A. Ansari, D. Ravi Kumar. Structural, morphological, magnetic properties and cation distribution of Ce and Sm co-substituted nano crystalline cobalt ferrite. *Mater. Chem. Phys.* 208 (2018) 248–257.
- [48] Y. H. Hou, Y.L. Huang, S. J. Hou, S.C. Ma, Z.W. Liu, Y.F. Ouyang. Structural, electronic and magnetic properties of  $\text{RE}^{3+}$ -doping in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : A first-principles study. *J. Magn. Mater.* 421 (2017) 300–305.
- [49] M. Tsvetkov, M. Milanova, I. Ivanova, D. Neov, Z. Cherkezova-Zheleva, J. Zaharieva, M. Abrashev. Phase composition and crystal structure determination of cobalt ferrite, modified with Ce, Nd and Dy ions by X-ray and neutron diffraction. *J. Mol. Struct.* 1179 (2019) 233–241.

- [50] B. Purnama, A.T. Wijayanta, Suharyana. Effect of calcination temperature on structural and magnetic properties in cobalt ferrite nano particles. *J. King Saud Univ. - Sci.* 31 (2019) 956–960.
- [51] N. Liu, P. Du, P. Zhou, R.G. Tanguturi, Y. Qi, T. Zhang, C. Zhuang. Annealing temperature effects on the cation distribution in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanofibers. *Appl. Surf. Sci.* 532 (2020) 147440.
- [52] L. Ajroudi, N. Mliki, L. Bessais, V. Madigou, S. Villain, C. Leroux. Magnetic, electric and thermal properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Mater. Res. Bull.* 59 (2014) 49–58.
- [53] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen. Spinel: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond. *Chem. Rev.* 117 (2017) 10121–10211.
- [54] S. Peng, G. Jin, L. Li, K. Li, M. Srinivasan, S. Ramakrishna, J. Chen. Multi-functional electrospun nanofibres for advances in tissue regeneration, energy conversion and storage, and water treatment. *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 1225–1241.
- [55] M.-J. Chang, W.-N. Cui, H. Wang, J. Liu, H.-L. Li, H.-L. Du, L.-G. Peng. Recoverable magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}$  nanofibers for efficient visible light photocatalysis. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 562 (2019) 127–135.
- [56] J. Liu, J. Shen, M. Li, L.-P. Guo. A high-efficient amperometric hydrazine sensor based on novel electrospun  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinel nanofibers. *Chinese Chem. Lett.* 26 (2015) 1478–1484.
- [57] C. Mingjun, Z. Youchen, L. Haoyi, L. Xiangnan, D. Yumei, M.M. Bubakir, Y. Weimin. An example of industrialization of melt electrospinning: Polymer melt differential electrospinning. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2 (2019) 110–115.
- [58] Y.-Z. Long, X. Yan, X.-X. Wang, J. Zhang, M. Yu, *Electrospinning: The Setup and Procedure*, Eds. William Andrew Publishing, 2019.
- [59] Y.-W. Ju, J.-H. Park, H.-R. Jung, S.-J. Cho, W.-J. Lee. Fabrication and characterization of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanofibers by electrospinning. *Mater. Sci. Eng. B* 147 (2008) 7–12.
- [60] E.G. Ramirez-Bocanegra, S. Martinez-Montemayor, F.J. Rodriguez-Varela, J.A. Diaz-Guillen. Estudio de la obtención de ferritas de Cu-Gd mediante electro hilado y evaluación

- de su actividad electrocatalítica, TeNM-ITS, 2017.
- [61] M. Ramezanizadeh, M. Alhuyi Nazari, M. Hossein Ahmadi, L. Chen. A review on the approaches applied for cooling fuel cells. *Int. J. Heat Mass Transf.* 139 (2019) 517–525.
- [62] A. Mayyas, M. Mann. *Emerging Manufacturing Technologies for Fuel Cells and Electrolyzers*. *Procedia Manuf.* 33 (2019) 508–515.
- [63] S. Zhao, L. Yan, H. Luo, W. Mustain, H. Xu. Recent progress and perspectives of bifunctional oxygen reduction/evolution catalyst development for regenerative anion exchange membrane fuel cells. *Nano Energy* 47 (2018) 172–198.
- [64] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, G. Zheng, Y. Li, Y. Cui, H. Dai. Rechargeable Li–O<sub>2</sub> batteries with a covalently coupled MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–graphene hybrid as an oxygen cathode catalyst. *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7931–7935.
- [65] J. Wang, S. Zhang, H. Zhong, N. Alonso-Vante, D. Li, P. Tang, Y. Feng. Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Carbons Supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite as a Bifunctional Oxygen Electrode Catalyst. *Surfaces* 2 (2019) 229–240.
- [66] I.L. Alonso-Lemus, M.Z. Figueroa-Torres, D. Lardizabal-Gutiérrez, P. Bartolo-Pérez, J.C. Carrillo-Rodríguez, F.J. Rodríguez-Varela. Converting chicken manure into highly active N–P co-doped metal-free biocarbon electrocatalysts: effect of chemical treatment on their catalytic activity for the ORR. *Sustain. Energy Fuels* 3 (2019) 1307–1316.
- [67] Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. Durability Working Group Meeting, 2015. [Online] Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/durability-working-group>. [Accessed: 05-Oct-2020].
- [68] J. Ding, P. Wang, S. Ji, H. Wang, V. Linkov, R. Wang. N-doped mesoporous FeNx/carbon as ORR and OER bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc-air batteries. *Electrochim. Acta* 296 (2019) 653–661.
- [69] N.A. Betti. Thermogravimetric analysis on PVA/PVP blend under air atmosphere. *Eng. Technol. J.* 34 (2016) 2433–2442.
- [70] R.B. Kamble, V. Varade, K.P. Ramesh, V. Prasad. Domain size correlated magnetic

- properties and electrical impedance of size dependent nickel ferrite nanoparticles. *AIP Adv.* 5 (2015) 17119.
- [71] K. Sivaiah, B.H. Rudramadevi, S. Buddhudu. Structural, thermal and optical properties of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$ : PVP polymer films. *IJPAP* 48 (2010) 658-662.
- [72] U. Kurtan, R. Topkaya, A. Baykal. Sol-gel auto-combustion synthesis of PVP/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocomposite and its magnetic characterization. *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 4889-4895.
- [73] M. Kamranifar, A. Allahresani, A. Naghizadeh. Synthesis and characterizations of a novel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{CuS}$  magnetic nanocomposite and investigation of its efficiency for photocatalytic degradation of penicillin G antibiotic in simulated wastewater. *J. Hazard. Mater.* 366 (2019) 545-555.
- [74] Y.K. Du, P. Yang, Z.G. Mou, N.P. Hua, L. Jiang. Thermal decomposition behaviors of PVP coated on platinum nanoparticles. *J. Appl. Polym. Sci.* 99 (2006) 23-26.
- [75] N. Liu, P. Zhou, P. Du, R.G. Tanguturi, Y. Qi, M. Zhang, T. Zhang. Controllable synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  electrospun nanofibers. *CrystEngComm* 22 (2020) 1839-1847.
- [76] A.A. Siller-Ceniceros, M.E. Sánchez-Castro, D. Morales-Acosta, J.R. Torres-Lubian, E. Martínez G., F.J. Rodríguez-Varela. Innovative functionalization of Vulcan XC-72 with Ru organometallic complex: Significant enhancement in catalytic activity of Pt/C electrocatalyst for the methanol oxidation reaction (MOR). *Appl. Catal. B Environ.* 209 (2017) 455-467.
- [77] S. Wang, Y. Zhao, H. Xue, J. Xie, C. Feng, H. Li, D. Shi, S. Muhammad, Q. Jiao. Preparation of flower-like  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{graphene}$  composites and their microwave absorbing properties. *Mater. Lett.* 223 (2018) 186-189.
- [78] K. Song, X. Wang, J. Li, B. Zhang, R. Yang, P. Liu, J. Wang. 3D hierarchical  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoOOH}$  nanowire arrays on Ni-Sponge for high-performance flexible supercapacitors. *Electrochim. Acta* (2020) 135892.
- [79] C. Mahala, M.D. Sharma, M. Basu. 2D Nanostructures of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ : Efficient Oxygen Evolution Catalyst. *Electrochim. Acta* 273 (2018) 462-473.

- [80] Y. Liu, Y. Zhang, J.D. Feng, C.F. Li, J. Shi, R. Xiong. Dependence of magnetic properties on crystallite size of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesised by auto-combustion method. *J. Exp. Nanosci.* 4 (2009) 159–168.
- [81] Y. Cheng, B. Zou, J. Yang, C. Wang, Y. Liu, X. Fan, L. Zhu, Y. Wang, H. Ma, X. Cao. Fabrication of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  hollow fibers by direct annealing of the electrospun composite fibers and their magnetic properties. *CrystEngComm* 13 (2011) 2268–2272.
- [82] G. Dascalu, G. Pompilian, B. Chazallon, O.F. Caltun, S. Gurlui, C. Focsa. Femtosecond pulsed laser deposition of cobalt ferrite thin films. *Appl. Surf. Sci.* 278 (2013) 38–42.
- [83] N. Sanpo, J. Tharajak, Y. Li, C.C. Berndt, C. Wen, J. Wang. Biocompatibility of transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014) 2510.
- [84] D. Tang, R. Yuan, Y. Chai, H. An. Magnetic-Core/Porous-Shell  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  Composite Nanoparticles as Immobilized Affinity Supports for Clinical Immunoassays. *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 976–982.
- [85] I.N. Leontyev, D. V Leontyeva, A.B. Kuriganova, Y. V Popov, O.A. Maslova, N. V Glebova, A.A. Nechitailov, N.K. Zelenina, A.A. Tomasov, L. Henet, N. V Smirnova. Characterization of the electrocatalytic activity of carbon-supported platinum-based catalysts by thermal gravimetric analysis. *Mendeleev Commun.* 25 (2015) 468–469.
- [86] W.-W. Zhang, M. Chen. Thermodynamic modeling of the Co–Fe–O system. *Calphad* 41 (2013) 76–88.
- [87] T. Yu, Z.X. Shen, Y. Shi, J. Ding. Cation migration and magnetic ordering in spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powder: micro-Raman scattering study. *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) L613–L618.
- [88] K.B. Ibrahim, M. Tsai, S.A. Chala, M.K. Berihun, A.W. Kahsay, T.A. Berhe, W. Su, B. Hwang. A review of transition metal-based bifunctional oxygen electrocatalysts. *J. Chinese Chem. Soc.* 66 (2019) 829–865.
- [89] J.D. Baraliya, H.H. Joshi. Spectroscopy investigation of nanometric cobalt ferrite synthesized by different techniques. *Vib. Spectrosc.* 74 (2014) 75–80.
- [90] M.S. Matseke, H. Zheng, Y. Wang. The ultrasonication boosts the surface properties of

- CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C nanoparticles towards ORR in alkaline media. *Appl. Surf. Sci.* 516 (2020) 146105.
- [91] Z. Zhang, J. Zhang, T. Wang, Z. Li, G. Yang, H. Bian, J. Li, D. Gao. Durable oxygen evolution reaction of one dimensional spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers fabricated by electrospinning. *RSC Adv.* 8 (2018) 5338–5343.
- [92] R. Liu, F. Liang, W. Zhou, Y. Yang, Z. Zhu. Calcium-doped lanthanum nickelate layered perovskite and nickel oxide nano-hybrid for highly efficient water oxidation. *Nano Energy* 12 (2015) 115–122.
- [93] Y. Ma, H. Zhang, J. Xia, Z. Pan, X. Wang, G. Zhu, B. Zheng, G. Liu, L. Lang. Reduced CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphene composite with rich oxygen vacancies as a high efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 11052–11061.
- [94] L. Wu, Q. Zhang, J. Hong, Z. Dong, J. Wang. Degradation of bisphenol A by persulfate activation via oxygen vacancy-rich CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-x</sub>. *Chemosphere* 221 (2019) 412–422.
- [95] Z. Zhou, Y. Zhang, Z. Wang, W. Wei, W. Tang, J. Shi, R. Xiong. Electronic structure studies of the spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6972–6975.
- [96] Y.-Q. Chu, Z.-W. Fu, Q.-Z. Qin. Cobalt ferrite thin films as anode material for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4915–4921.
- [97] X. Jin, Y. Jiang, Q. Hu, S. Zhang, Q. Jiang, L. Chen, L. Xu, Y. Xie, J. Huang. Highly efficient electrocatalysts with CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites embedded within N-doped porous carbon materials prepared by hard-template method for oxygen reduction reaction. *RSC Adv.* 7 (2017) 56375–56381.
- [98] Y.L.F. Musico, N. Kakati, M.F.M. Labata, J.D. Ocon, P.-Y.A. Chuang. One-pot hydrothermal synthesis of heteroatom co-doped with fluorine on reduced graphene oxide for enhanced ORR activity and stability in alkaline media. *Mater. Chem. Phys.* 236 (2019) 121804.
- [99] Y. Sun, R. Zhong, H. Zhang, T. Huang, J. Yu, H. Fang, D. Liang, Z. Guo. Soybean milk derived carbon intercalated with reduced graphene oxide as high efficient electrocatalysts

for oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 21790–21802.

- [100] Y. Wang, W. Ding, S. Chen, Y. Nie, K. Xiong, Z. Wei. Cobalt carbonate hydroxide/C: an efficient dual electrocatalyst for oxygen reduction/evolution reactions. *Chem. Commun.* 50 (2014) 15529–15532.
- [101] Y. Xu, W. Bian, J. Wu, J.-H. Tian, R. Yang. Preparation and electrocatalytic activity of 3D hierarchical porous spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  hollow nanospheres as efficient catalyst for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction. *Electrochim. Acta* 151 (2015) 276–283.