

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

UNIDAD SALTILLO

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y
ENERGÍA**

**“Aplicación de un biocarbón obtenido de lodos de aguas
residuales como soporte de nanoestructuras núcleo-coraza
Ni@Pt para promover las reacciones de Evolución y de
Reducción de Oxígeno”**

T E S I S

Que presenta

RODRIGO CHÁVEZ ALCÁZAR

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

EN

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y
ENERGÍA**

Director de la Tesis:

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ VARELA

Ramos Arizpe, Coahuila

NOVIEMBRE, 2021

Dedicatoria

Esta tesis va dedicada con todo mi amor, a los dos seres más maravillosos que la vida me pudo dar... Mis padres.

A quienes, sin escatimar esfuerzo alguno, han sacrificado gran parte de su vida para formarme y educarme.

A ustedes les debo todo lo que soy, les debo mi vida entera... sin ustedes no hubiera logrado culminar mis estudios de maestría.

Los admiro por sus ganas de salir siempre adelante, porque no se dejan derrumbar por los obstáculos de la vida y por su compromiso de hacer de mí una mejor persona cada día. Siempre aprendo algo nuevo de ustedes. En pocas palabras, son mi inspiración, motor y ejemplo a seguir. ¡Los amo!

También a mi hermano y hermanas, por apoyarme en cada decisión que he tomado en la vida, aconsejarme y brindarme todo su cariño y amor. Sin ustedes este trabajo no hubiera sido posible, los quiero mucho.

Agradecimientos

A Dios por protegerme durante todo este tiempo y darme la sabiduría para superar obstáculos y dificultades presentes a lo largo de mi vida.

Con profunda gratitud a mis padres, Gonzalo Chávez Villanueva y Ma. Cristina Alcázar Villanueva, sin ustedes nada de lo que, hasta ahora he logrado, sería posible.

A mi querido hermano y hermanas, esta vida no sería igual sin ustedes. Sus ocurrencias y también diferencias contribuyeron de manera importante a alcanzar mis logros.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por la beca de maestría brindada y el apoyo financiero para la investigación otorgado a través del proyecto 241526.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav-IPN), Unidad Saltillo, que a través de su programa de maestría en SRNyE fue mi casa durante los años de maestría.

Mi más sincera gratitud a mi asesor, Dr. Francisco Javier Rodríguez Varela. Gracias por aceptar ser parte de este reto y brindarme su apoyo durante todo este tiempo que he sido su alumno, por la guía, paciencia y dedicación. Valoro cada oportunidad que me ha dado.

Al comité de evaluación, integrado por los Dres. Prócoro Gamero Melo y Arturo Isaías Martínez Enríquez, por sus comentarios y observaciones.

A la Dra. Ivonne Alonso Lemus por sus valiosas contribuciones para el desarrollo del biocarbón.

A mis compañeros de generación, compañeros de casa Agustín Torres Núñez y Roberto Torres Arreola y amigos de laboratorio Juan Carlos Carrillo y Perla Cecilia Meléndez González por su amistad, consejos técnicos y paciencia al enseñarme.

Y a todos los que aportaron su apoyo, directa o indirectamente durante el desarrollo de mi tesis.

Índice

Resumen	x
Abstract	xi
1 Introducción	1
2 Antecedentes	3
2.1 Fundamentos de celdas de combustible.....	3
2.1.1 Celdas tipo AEMFC	5
2.2 Fundamentos de electrolizadores.....	7
2.2.1 Electrolizadores tipo AEME	7
2.3 Nanocatalizadores nanoestructurados tipo núcleo-coraza.....	9
2.3.1 Método de Intercambio de Aniones de Bromuro (BAE)	10
2.4 Soportes para electrocatalizadores.....	11
3 Justificación	14
4 Objetivos	15
4.1 Objetivo general	15
4.2 Objetivos particulares	15
5 Metodología	15
5.1 Reactivos y gases	15
5.2 Síntesis de BC.....	16
5.3 Síntesis de los nanocatalizadores núcleo-coraza	16
5.4 Caracterización fisicoquímica	18
5.4.1 Difracción de rayos X	18
5.4.2 Espectroscopía Raman	18
5.4.3 Espectroscopía de infrarrojo.....	19
5.4.4 Análisis textural y superficial.....	19

5.4.5	Análisis de composición química por EDS.....	19
5.4.6	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	19
5.5	Caracterización electroquímica.....	20
5.5.1	Voltamperometría cíclica.....	20
5.5.2	Evaluación de actividad electrocatalítica para la RRO.....	21
5.5.3	Actividad electrocatalítica para la REO.....	22
5.5.4	Potencial de oxígeno.....	22
5.5.5	Prueba de degradación acelerada.....	23
6	Resultados y discusión.....	23
6.1	Caracterización fisicoquímica de biosólido y biocarbón.....	23
6.1.1	Composición química por EDS.....	23
6.1.2	Características estructurales de BC por difracción de rayos X (XRD) y Raman.....	24
6.1.3	Propiedades texturales de BC.....	25
6.1.4	Análisis por FTIR de BC.....	27
6.2	Caracterización fisicoquímica de los nanocatalizadores.....	28
6.2.1	Análisis por Difracción de Rayos X.....	28
6.2.2	Análisis por Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).....	31
6.3	Caracterización electroquímica de los nanocatalizadores.....	39
6.3.1	Voltamperometría cíclica.....	39
6.3.2	Evaluación de actividad electrocatalítica para la RRO.....	41
6.3.3	Evaluación de actividad electrocatalítica para la REO.....	51
6.3.4	Potencial de oxígeno.....	54
7	Conclusiones.....	56
	Producción académica.....	57
8	Referencias.....	58

Lista de Tablas

Tabla 2.1. Tipos de celdas de combustible con sus principales características, así como su área de aplicación [27–29].	4
Tabla 6.1. Composición química del BS y BC obtenida por EDS.	24
Tabla 6.2. Propiedades texturales de BC y C.	26
Tabla 6.3. Parámetros de los nanocatalizadores determinados mediante XRD.	29
Tabla 6.4. Composición química de los nanocatalizadores determinada mediante EDS.	30
Tabla 6.5. Parámetros XPS de 5 % Pt/C, 5 % Ni@Pt/C, BC y 5 % Ni@Pt/BC.	36
Tabla 6.6. Parámetros de la RRO en los nanocatalizadores a 1600 rpm.	48
Tabla 6.7. % HO_2^- y número de electrones transferidos en los nanocatalizadores para la RRO a 1600 rpm.	50
Tabla 6.8. Parámetros de la REO en los nanocatalizadores a 1600 rpm.	54
Tabla 6.9. Comparación de parámetros de la RRO y la REO de los nanocatalizadores reportados en este trabajo y en la literatura.	55

Lista de Figuras

Figura 2.1. Diagrama esquemático de una AEMFC. Adaptada de [31].	5
Figura 2.2. Diagrama del mecanismo de reacción de la RRO en medio alcalino. Adaptada de [37].	6
Figura 2.3. Esquema del principio de funcionamiento de un electrolizador tipo AEME. Adaptada de [39].	8
Figura 2.4. Mecanismo de reacción de la REO para medio alcalino (línea roja). La línea negra indica que el desprendimiento de oxígeno implica la formación de un intermediario de peróxido (M-OOH), mientras que también es posible otra ruta para la reacción directa de dos intermediarios (M-O) adyacentes (línea verde) para producir oxígeno [40].	9
Figura 2.5. Procesos de conversión hidrotérmica en función de la temperatura y presión del sistema. Adaptada de [67].	13
Figura 6.1. Patrón XRD de BC.	24
Figura 6.2. Espectro Raman de BC.	25
Figura 6.3. Isotherma de adsorción a) y distribución del tamaño de poro b) de BC.	26
Figura 6.4. Espectro FTIR de BC.	27
Figura 6.5. Patrones XRD de a) 20 % Pt/C, 5 % Pt/C y 5 % Ni@Pt/C; b) 5 % Pt/BC y 5 % Ni@Pt/BC.	28
Figura 6.6. Deconvolución de espectros XPS de 5 % Pt/C en las regiones de a) C 1s; b) O 1s y c) Pt 4f.	31
Figura 6.7. Deconvolución de espectros XPS de 5 % Ni@Pt/C en las regiones de a) C 1s; b) O 1s; c) Pt 4f y d) Ni 2p.	32
Figura 6.8. Deconvolución de espectros XPS de BC en las regiones de a) C 1s; b) O 1s; c) N 1s y d) S 2p.	34
Figura 6.9. Deconvolución de espectros XPS de 5 % Ni@Pt/BC en las regiones de a) C 1s; b) O 1s; c) Pt 4f; d) Ni 2p; e) N 1s y f) S 2p.	35
Figura 6.10. CV antes y después de 3000 ciclos de ADT. a) 20 % Pt/C, b) 5 % Pt/C, c) 5 % Ni@Pt/C, d) BC, e) 5 % Pt/BC, f) 5 % Ni@Pt/BC. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con N ₂ . Velocidad de barrido: 20 mV s ⁻¹ .	40

Figura 6.11. a) Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en 20 % Pt/C. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O₂. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹.....42

Figura 6.12. a) Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en 5 % Pt/C. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O₂. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹.43

Figura 6.13. a) Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en 5 % Pt/BC. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O₂. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹.....44

Figura 6.14. a) Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en 5 % Ni@Pt/C. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O₂. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹.....45

Figura 6.15. a) Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en 5 % Ni@Pt/BC. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O₂. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹.....46

Figura 6.16. a) Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en BC. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O₂. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹.47

Figura 6.17. Curvas de n y % HO₂⁻ en a) 20 % Pt/C, b) 5 % Pt/C, c) 5 % Pt/BC, d) 5 % Ni@Pt/C, e) 5 % Ni@Pt/BC, f) BC.....49

Figura 6.18. Gráficas de actividad másica de la RRO a 1600 rpm de 20 % Pt/C, 5 % Pt/C, 5 % Pt/BC, 5 % Ni@Pt/C, 5 % Ni@Pt/BC y BC. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O₂. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹.....51

Figura 6.19. Curvas de polarización de la REO antes y después de ADT a 1600 rpm. a) 20 % Pt/C, b) 5 % Pt/C, c) 5 % Pt/BC, d) 5 % Ni@Pt/C, e) 5 % Ni@Pt/BC. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O₂. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹.53

Figura 6.20. Curvas de polarización de la RRO y la REO, ciclo 1, a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O₂. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹.54

Lista de abreviaturas, acrónimos y símbolos

FC	Fuel Cells (Celdas de combustible)
GEI	Gases de efecto invernadero
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell (Celda de combustible de membrana de intercambio protónico)
AEMFC	Anion Exchange Membrane Fuel Cell (Celda de combustible de membrana de intercambio aniónico)
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (Celda de combustible de óxido sólido)
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell (Celda de combustible de carbonato fundido)
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cells (Celda de combustible de ácido fosfórico)
RRO	Reacción de Reducción del Oxígeno
REO	Reacción de Evolución de Oxígeno
ADT	Accelerated Degradation Test (Prueba de gradación acelerada)
RHE	Reversible Hydrogen Electrode (Electrodo Reversible de Hidrógeno)
PEME	Proton Exchange Membrane Electrolyzer (Electrolizador de membrana de intercambio protónico)
AEME	Anion Exchange Membrane Electrolyzer (Electrolizador de membrana polimérica de intercambio aniónico)
SOE	Solid Oxide Electrolyzer (Electrolizador de óxido sólido)
BAE	Bromide Anion Exchange (Intercambio Aniónico de Bromuro)
AEM	Anion Exchange Membrane (Membrana de intercambio aniónico)
BC	Biocarbón

AAC	Ácido Acético
XRD	X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopía de energía dispersiva)
CV	Cyclic Voltammograms (Voltamperogramas Cíclicos)
C	Vulcan XC-72
b	Pendiente de Tafel
PTAR	Planta Tratadora de Aguas Residuales

Resumen

En este trabajo, se obtuvo un biocarbón (BC) a partir de la carbonización hidrotérmica y la activación química por pirólisis de lodos de la planta tratadora de aguas residuales (PTAR) de Saltillo, Coahuila, México. El BC fue utilizado como soporte de los nanocatalizadores núcleo-coraza 5 % Ni@Pt/BC y del monometálico 5 % Pt/BC, los cuales se sintetizaron empleando el método de Intercambio de Aniones de Bromuro (BAE). El contenido nominal de metal fue de 5 % e.p., con una relación Pt:Ni de 1:1 (% at.) en el caso del núcleo-coraza. Las nanoestructuras se caracterizaron para la Reacción de Evolución de Oxígeno (REO) y la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) en medio alcalino. Su actividad catalítica se comparó con la de los nanocatalizadores 20 % Pt/C (20 % e.p. de Pt, de referencia a nivel internacional), así como 5 % Ni@Pt/C y 5 % Pt/C (misma composición nominal que Ni@Pt/BC y Pt/BC). En estos últimos, C fue el soporte comercial Vulcan XC-72, que sirvió como referencia para evaluar el desempeño de BC como soporte.

La caracterización electroquímica mostró que 5 % Ni@Pt/C y 5 % Ni@Pt/BC tienen una alta actividad catalítica para la RRO. Su desempeño fue comparable con el de 5 % Pt/C en términos de potencial de inicio de la reacción (E_{onset}), porcentaje de especies peróxido producidas (ion perhidroxilo, % HO_2^-), número de electrones transferidos (n), y actividad catalítica másica. Los parámetros fueron menores que los del 20 % Pt/C.

Por otro lado, 5 % Ni@Pt/C mostró la actividad catalítica más alta para la REO. Su potencial de oxígeno considerando la diferencia entre el sobrepotencial a 10 mA cm^{-2} de la REO y aquel a -3 mA cm^{-2} de la RRO ($\Delta E_{10,-3}$) fue menor que el de ambos monometálicos de Pt/C. Del mismo modo, cuando se consideró el potencial de oxígeno como la diferencia entre el sobrepotencial a 10 mA cm^{-2} de la REO y el potencial de media onda de la RRO ($E_{1/2}$), $\Delta E_{10,E1/2}$, el valor más bajo fue igualmente el de 5 % Ni@Pt/C. Los nanocatalizadores 5 % Ni@Pt/BC y 5 % Pt/BC mostraron un pobre comportamiento para la REO, probablemente debido a la oxidación de BC a altos potenciales positivos, que contrasta con su buen comportamiento durante la RRO (es decir, a potenciales más negativos).

Los resultados mostraron que 5 % Ni@Pt/C es el nanocatalizador con mejor comportamiento bifuncional, es decir, con alta actividad para catalizar tanto la RRO como la REO. Su desempeño supera incluso al del nanocatalizador 20 % Pt/C.

Abstract

In this work, a biochar (BC) was obtained from hydrothermal carbonization and chemical activation by pyrolysis of sewage sludge from the water treatment plant (PTAR) of Saltillo, Coahuila, Mexico. BC was used as a support for the 5 % Ni@Pt/BC core-shell and the 5 % Pt/BC monometallic nanocatalysts, which were synthesized using the Bromide Anion Exchange (BAE) method. The nominal metal content was 5 wt. %, with a Pt:Ni ratio of 1:1 (at. %) in the case of the core-shell. The nanostructures were characterized for the Oxygen Evolution Reaction (OER) and the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in alkaline media. Their catalytic activity was compared with that of the 20 % Pt/C (an international benchmark, 20 wt. % of Pt), as well as 5 % Ni@Pt/C and 5 % Pt/C (same nominal composition as Ni@Pt/BC and Pt/BC) nanocatalysts. In the latter, C was the commercial Vulcan XC-72 support, which served as a reference to evaluate the performance of BC as support.

Electrochemical characterization showed that 5 % Ni@Pt/C and 5 % Ni@Pt/BC have high catalytic activity for ORR. Their performance was comparable to that of 5 % Pt/C in terms of reaction initiation potential (E_{onset}), percentage of peroxide species produced (perhydroxyl ion, % HO_2^-), number of electrons transferred (n), and mass catalytic activity. The parameters were lower than those of 20 % Pt/C.

On the other hand, 5 % Ni@Pt/C showed the highest catalytic activity for OER. Its oxygen potential considering the difference between the overpotential at 10 mA cm^{-2} of the OER and that at -3 mA cm^{-2} of the ORR ($\Delta E_{10, -3}$) was lower than that of both monometallic Pt/C nanocatalysts. Similarly, when the oxygen potential was considered as the difference between the overpotential at 10 mA cm^{-2} of the OER and the half-wave potential of the ORR ($E_{1/2}$), $\Delta E_{10, E_{1/2}}$, the lowest value was also that of 5 % Ni@Pt/C. The 5 % Ni@Pt/BC and 5 % Pt/BC nanocatalysts showed poor behavior for REO, probably due to the oxidation of BC at highly positive potentials, which contrasts with their good behavior during ORR (that is, at more negative potentials).

The results showed that 5 % Ni@Pt/C is the nanocatalyst with the best bifunctional behavior, that is, with high activity to catalyze both the ORR and the OER. Its performance even exceeds that of the 20 % Pt/C benchmark nanocatalyst.

1 Introducción

En la actualidad la energía es un factor determinante para el desarrollo de la sociedad. Por ello, existe una gran preocupación por el aumento en la demanda mundial, la cual se estima que en el periodo de 2018 a 2050 incrementará un 50 % [1, 2]. La principal fuente de generación de energía a nivel mundial son los combustibles fósiles, los cuales están directamente relacionados con el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero, responsables del cambio climático [2].

La comunidad científica se ha centrado en buscar fuentes alternativas de generación de energía que tengan un menor impacto en el medio ambiente en relación con las convencionales. Dentro de estas se encuentran la energía solar, eólica, mareomotriz, geotérmica y las tecnologías de hidrógeno como las celdas de combustible y los electrolizadores. Estas últimas, son de las más prometedoras en cuanto a procesos de conversión y almacenamiento de energía limpia [3, 4]. Las celdas de combustible han atraído gran atención debido a sus ventajas como la generación de energía limpia, alta eficiencia de conversión de energía (> 50 %), alta densidad de energía, operación silenciosa y relativamente bajo mantenimiento. Existe una variedad de aplicaciones para las celdas de combustible, incluyendo dispositivos eléctricos/electrónicos, sistemas de generación de energía distribuida y vehículos eléctricos [5].

Por otra parte, una de las formas prácticas y limpias de producción de hidrógeno y oxígeno es a partir del rompimiento electroquímico de la molécula del agua. Esto se logra empleando dispositivos electroquímicos llamados electrolizadores (por ejemplo, un Electrolizador de membrana polimérica de intercambio aniónico o Anion Exchange Membrane Fuel Cells: AEME), donde los productos obtenidos son de alta pureza y se pueden utilizar para alimentar una celda de combustible de membrana de intercambio aniónico (Anion Exchange Membrane Fuel Cells, AEMFC) [6].

En la actualidad, nanocatalizadores formulados a base de metales nobles se consideran los más activos para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) y Reacción de Evolución de Oxígeno (REO). En específico, el Pt y sus aleaciones son los que presentan mejor desempeño para la RRO. Mientras tanto, los óxidos y las fases metálicas de Ru e Ir se han reportado como nanocatalizadores con alta actividad catalítica para la REO. Sin embargo, estos nanocatalizadores son costosos, poco

abundantes y tienen una relativa baja estabilidad electroquímica, lo que limita su aplicación práctica [7].

Un enfoque para superar esta barrera es desarrollar electrocatalizadores basados en metales no nobles que sean activos para la RRO y la REO como Fe, Co, Mg y Ni [8, 9]. Por ejemplo, el Ni y sus óxidos son compuestos de bajo impacto ambiental, poseen alta actividad catalítica y tienen una alta resistencia a la corrosión a altos potenciales positivos (valores en los cuales tiene lugar la REO) en medio alcalino. Sin embargo, Ni en fase metálica tiende a oxidarse al ser sometido a ciclos electroquímicos repetidos, lo que ocasiona que el metal pierda gradualmente su actividad electrocatalítica [10].

Una estrategia para afrontar este problema es emplear catalizadores nanoestructurados tipo núcleo-coraza, donde el núcleo esté constituido por el metal no noble de bajo costo y en la coraza se encuentre el metal noble [11]. En esta configuración, solo el material de coraza (Pt, por ejemplo) participa en la reacción electroquímica. Esto le otorga ventajas, ya que la cinética de la reacción está relacionada con las propiedades catalíticas del Pt. Además, la presencia del segundo material como núcleo modifica las propiedades electrónicas del Pt debido a una transferencia de electrones hacia este, lo que modifica su banda de valencia *d*. Esto provoca un cambio en la energía de enlace de las moléculas reactantes (oxígeno, agua, etc.) en los sitios activos de Pt aumentando su actividad catalítica y estabilidad electroquímica [12–14].

Una estrategia adicional para reducir el contenido del metal noble en los electrocatalizadores, e incluso incrementar su actividad catalítica, es emplear un soporte (típicamente de carbón) para la dispersión de las nanopartículas de metal. Uno de los más comunes es el negro de carbón conocido como Vulcan XC-72 [15–18]. Sin embargo, a los potenciales positivos en los que ocurre la REO, típicamente mayores a 1.5 V en la escala del electrodo reversible de hidrógeno (RHE, Reversible Hydrogen Electrode), el Vulcan tiende a oxidarse [19, 20]. Recientemente, se ha propuesto el uso de biocarbonos sintetizados a partir de diversas fuentes de biomasa [21]. Por ejemplo, la biomasa proveniente de plantas tratadoras de aguas residuales es una fuente prometedora para obtener biocarbonos con heteroátomos y con alta área de superficie específica para ser utilizados como soporte [22].

Este proyecto de tesis se enfoca al desarrollo de nanocatalizadores con estructura tipo núcleo-coraza Ni@Pt (donde Ni es el núcleo), así como un monometálico de Pt, soportados en un biocarbón (BC) sintetizado de lodo producido en la planta tratadora de aguas residuales (PTAR) de Saltillo, Coahuila, México. Para obtener el biocarbón se emplea el método hidrotérmico seguido de una activación química por pirólisis. Por su parte, para la síntesis de los catalizadores nanoestructurados se utiliza el método de intercambio aniónico de bromuro (Bromide Anion Exchange, BAE).

La composición química nominal de los nanocatalizadores es de un contenido de 5 % e.p. de Pt. En el caso del núcleo-coraza, la relación Ni:Pt es de 1:1 (% at.). Su nomenclatura es: 5 % Ni@Pt/BC y 5 % Pt/BC. Su actividad catalítica para la REO y la RRO se evalúa en medio alcalino, y se compara con la de los nanocatalizadores 5 % Ni@Pt/C (relación Ni:Pt de 1:1, % at.) y 5 % Pt/C. Además, se caracteriza un nanocatalizador denominado 20 % Pt/C, utilizado internacionalmente como referencia para estas reacciones electroquímicas. En los tres últimos nanocatalizadores, C es el soporte comercial Vulcan XC-72, empleado para comparar el desempeño electroquímico de BC.

2 Antecedentes

2.1 Fundamentos de celdas de combustible

Las celdas de combustible (del inglés Fuel Cells, FC) son dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía de las reacciones químicas entre un combustible y un oxidante, en energía eléctrica y calor, con alta eficiencia y cero o muy baja emisión de gases de efecto invernadero (GEI) [23]. Este principio de funcionamiento fue demostrado por Sir William Grove en 1839. Sin embargo, fue hasta el siglo XX cuando esta tecnología comenzó a ser empleada como fuente de potencia para la generación de electricidad o para la propulsión de vehículos como alternativa para la disminución de emisiones al medio ambiente [24]. De manera general, una celda de combustible consta de dos electrodos (ánodo y cátodo) que se conectan por un circuito externo y un electrolito. En el ánodo ocurre la oxidación del combustible, el más común es el hidrógeno, y en el cátodo tiene lugar la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO). El electrolito tiene la función

de ser el medio de transporte para los iones generados, así como ser separador del ánodo y cátodo para evitar un corto circuito [25].

Las celdas se clasifican según el tipo de electrolito utilizado y la temperatura de operación. Entre ellas se encuentra las de membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), las de membrana de intercambio aniónico (Anion Exchange Membrane Fuel Cell, AEMFC), las de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC), las de carbonatos fundidos (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC) y las de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC) [26]. En la Tabla 2.1 se muestran los principales tipos de FC junto con sus características básicas como tipo de combustible, electrolito, iones transportados, rango de temperatura de funcionamiento, eficiencia de conversión de energía y aplicaciones principales [27–29].

Tabla 2.1. Tipos de celdas de combustible con sus principales características, así como su área de aplicación [27–29].

Tipo de celda	Tipo de combustible	Electrolito	Iones transportados	Temperatura de funcionamiento	Eficiencia de conversión de energía	Áreas principales de aplicación
PEMFC	H ₂ , alcoholes en celdas de alcohol directo	Membrana de polímero (sólida)	H ⁺	80-120 °C	~40-60 %	Transporte, energía de respaldo, energía portátil y cogeneración
AEMFC	H ₂ , alcoholes en celdas de alcohol directo	Membrana de polímero sólido (AEM)	OH ⁻	70-120 °C	~60 %	Aeroespacial, militar, energía de respaldo y transporte
SOFC	H ₂ , biogás o metano	Óxido de metal (sólido)	O ⁼	500-1000 °C	~45-60 %	Energía residencial, transporte y plantas de energía
MCFC	H ₂ , biogás o metano	Carbonatos de Li, K o Na fundidos (líquido)	CO ₃ ⁼	600-700 °C	~47-50 %	Energía estacionaria y cogeneración
PAFC	H ₂ o H ₂ obtenido del reformado de gas natural	Ácido fosfórico H ₃ PO ₄ (líquido)	H ⁺	200 °C	~40 %	Energía estacionaria y cogeneración

2.1.1 Celdas tipo AEMFC

Las AEMFC emplean una Membrana de Intercambio Aniónico (AEM), la cual es un polímero sólido que contiene grupos iónicos positivos (típicamente grupos funcionales de amonio cuaternario) y aniones móviles cargados negativamente. Esta membrana permite transportar el portador de carga (iones OH^-) desde el cátodo al ánodo, como se muestra en la Figura 2.1. Es decir, que en el cátodo el O_2 se reduce en presencia de H_2O y electrones que llegan al cátodo a través de un circuito externo para producir especies OH^- (reacción 2.1). El ion hidroxilo se transfiere al ánodo a través del AEM. En el ánodo, el H_2 (combustible más utilizado para este tipo de celda) reacciona con los grupos OH^- , generando agua y electrones (reacción 2.2). La reacción general de una celda AEMFC es representada por la reacción (2.3) [30].

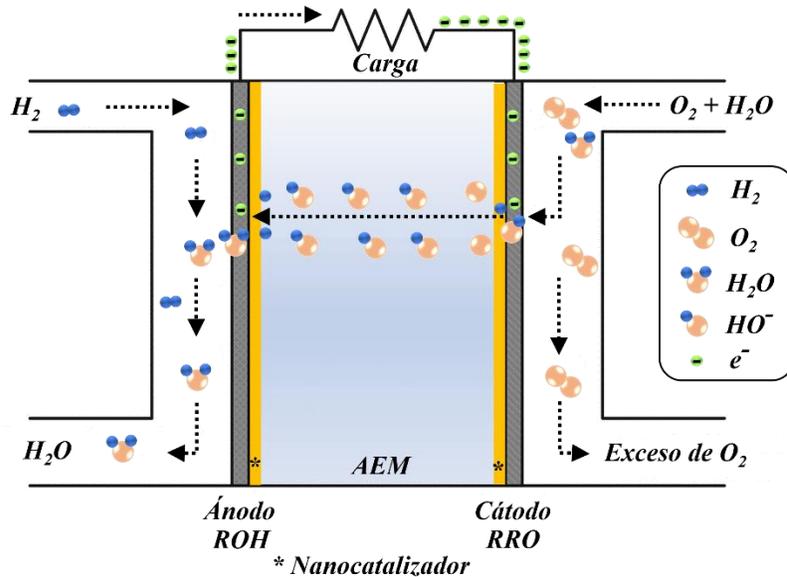


Figura 2.1. Diagrama esquemático de una AEMFC. Adaptada de [31].



Las reacciones electroquímicas de las AEMFC son promovidas por nanocatalizadores que se encuentran depositados sobre los electrodos (ánodo y cátodo) y el desempeño de la celda dependerá del tipo de catalizador que sea empleado [32].

Un catalizador se puede definir como un material que acelera una reacción sin presentar cambios significativos en sus propiedades. Es decir, puede reducir la energía de activación, aumentando así la velocidad de reacción; o formar especies intermediarias que proporcionan una vía de reacción alternativa al producto y que el catalizador puede oxidar o reducir fácilmente [33].

Generalmente, el Pt es el material más utilizado en las AEMFC debido a su alta actividad catalítica. Sin embargo, para generar una alta potencia en la celda se requiere una gran cantidad de Pt, lo que contribuye significativamente a su elevado costo, en ocasiones representando hasta un 41 % del costo total [34]. Por ello, el desarrollo de nanocatalizadores con bajo contenido de Pt, y con alta actividad catalítica, es esencial para disminuir el costo de estos dispositivos.

2.1.1.1 Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) en medio alcalino

En las celdas de combustible tipo AEMFC, la RRO se produce en el cátodo. Su cinética es varios órdenes de magnitud más lenta en comparación con la Reacción de Oxidación de Hidrógeno (ROH) en el ánodo, debido al mecanismo de reacción que involucra varios pasos y la transferencia de 4 electrones [35]. De manera más específica, como se muestra en la Figura 2.2, el oxígeno se adsorbe en la superficie catalítica para ser reducido directamente al ion hidroxilo (OH^-) por una ruta directa de $4e^-$ (constante cinética k_1). Alternativamente, puede ocurrir la formación del ion perhidroxilo (especies de peróxido de hidrógeno en medio alcalino, HO_2^-) como intermediario de reacción con una transferencia de $2e^-$ (constante cinética k_2), para formar posteriormente OH^- . La especie HO_2^- puede descomponerse químicamente en oxígeno (constante cinética k_4) o desorberse del electrodo (constante cinética k_5) [36, 37].

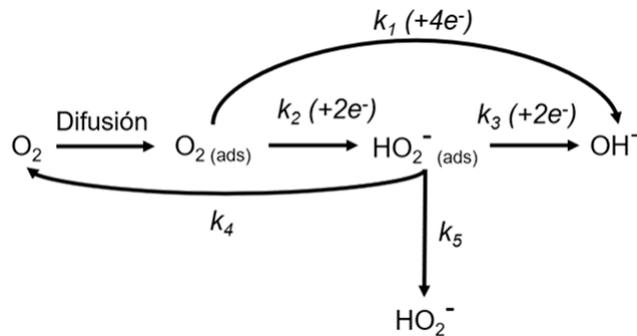


Figura 2.2. Diagrama del mecanismo de reacción de la RRO en medio alcalino. Adaptada de [37].

2.2 Fundamentos de electrolizadores

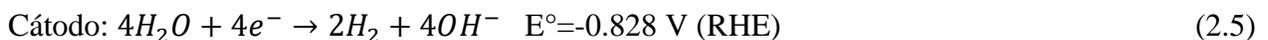
Un electrolizador es un dispositivo electroquímico que, al aplicarle energía eléctrica, produce hidrógeno y oxígeno como resultado del rompimiento de la molécula del agua.

Estos dispositivos son capaces de producir H₂ y O₂ de alta pureza evitando el empleo de hidrocarburos y las emisiones de GEI. De igual manera que en las celdas de combustible, los electrolizadores se clasifican según el tipo de electrolito. En esta clasificación se encuentran: i) de electrolito alcalino líquido (Alkaline Electrolyzers, AE), ii) de óxido sólido (Solid Oxide Electrolyzers, SOE), iii) de membrana de intercambio aniónico (Anion Exchange Membrane Electrolyzers, AEME), y iv) de membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane Electrolyzers PEME). En estos dos últimos, las investigaciones se han dirigido principalmente hacia la reducción de costos de componentes y el aumento en el desempeño de nanocatalizadores [30, 31].

2.2.1 Electrolizadores tipo AEME

Los AEME constan de dos electrodos separados por una membrana polimérica AEM, donde la fuente de alimentación externa se encuentra conectada al ánodo y al cátodo para proporcionar una fuente de corriente continua, como se muestra en la Figura 2.3.

El principio de funcionamiento de los dispositivos AEME se basa en la electrólisis del agua donde ocurren las Reacciones de Evolución de Oxígeno (REO) en el ánodo y de Evolución de Hidrógeno (REH) en el cátodo. De forma más específica, los iones OH⁻ (portadores de carga) se oxidan produciendo agua, oxígeno y electrones (reacción 2.4). En el cátodo mediante la reducción de la molécula de agua al suministrarle corriente al dispositivo, se generan los OH⁻ en conjunto con el hidrógeno (reacción 2.5). Los iones hidroxilo son transportados desde el cátodo al ánodo a través de la AEM. La reacción general de un electrolizador AEME es representada por la reacción (2.6) [38].



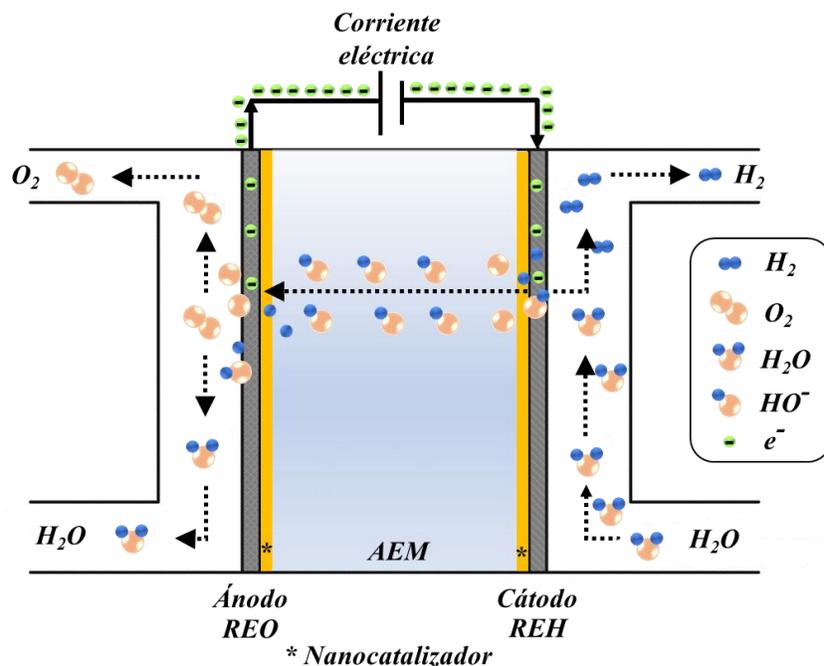
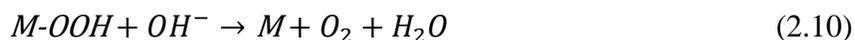


Figura 2.3. Esquema del principio de funcionamiento de un electrolizador tipo AEME. Adaptada de [39].

2.2.1.1 Reacción de Evolución de Oxígeno (REO) en medio alcalino

En un electrolizador la REO presenta una cinética más lenta que la REH, debido a que comprende distintos pasos intermedios que van a depender directamente del material del electrodo. De manera general, el mecanismo de reacción más aceptado de la REO en medio alcalino sigue cuatro pasos electroquímicos (Figura 2.4), donde la oxidación de iones hidroxilo comienza con la formación de especies OH⁻ adsorbidas (reacción 2.7), seguido de su desprotonación y oxidación adicional para generar los intermediarios M-O (reacción 2.8) y MOOH (reacción 2.9), resultando finalmente en la producción de O₂ (reacción 2.10). Es decir, que la interacción del sitio catalítico (M) con el oxígeno tiene un papel importante en la estabilización de los intermediarios de reacción en la superficie del material del electrodo [40].



A su vez, existe una ruta verde a través de la combinación directa de $2M-O$ para producir O_2 , como se muestra mediante la línea verde en la Figura 2.4 [40, 41].

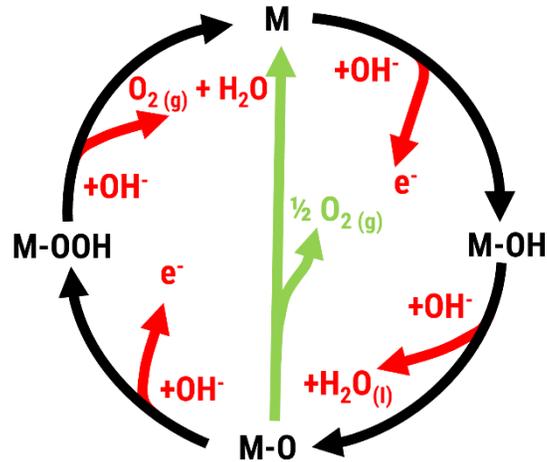


Figura 2.4. Mecanismo de reacción de la REO para medio alcalino (línea roja). La línea negra indica que el desprendimiento de oxígeno implica la formación de un intermediario de peróxido (M-OOH), mientras que también es posible otra ruta para la reacción directa de dos intermediarios (M-O) adyacentes (línea verde) para producir oxígeno [40].

En la actualidad se utilizan típicamente metales nobles como nanocatalizadores en electrolizadores. En particular, se emplean nanopartículas de Ir y Ru, así como los óxidos de estos como electrocatalizadores estándar para la REO. Al igual que en las celdas de combustible, la investigación en electrolizadores se ha orientado a disminuir el contenido de estos metales en los nanocatalizadores, sin limitar su actividad catalítica y estabilidad electroquímica [42].

2.3 Nanocatalizadores nanoestructurados tipo núcleo-coraza

En la década de 1990, se desarrollaron nanopartículas semiconductoras de multicapas concéntricas, las cuales fueron denominadas núcleo-coraza. En general, estas nanoestructuras consisten en un núcleo, que corresponde al material interno y una coraza, la cual es el material de la capa externa [11, 14]. De manera similar a las nanoestructuras de un solo material, las propiedades de las nanoestructuras núcleo-coraza no solo dependen del tamaño, sino que también están relacionadas con su forma y composición, lo que les brinda un mejor desempeño que el de los materiales convencionales. La elección de la morfología y del material de coraza de la nanopartícula depende generalmente de la aplicación y el uso final [43].

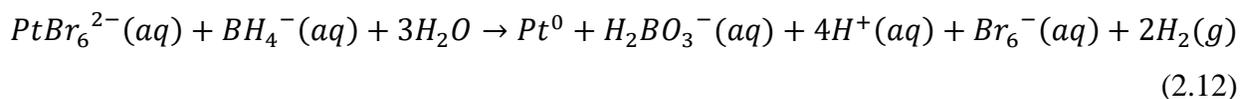
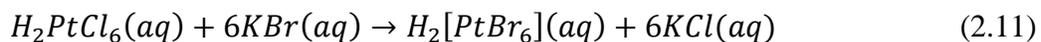
En este sentido, la ventaja de recubrir el núcleo con un material de coraza es que las propiedades electrónicas de este último se modifican, incrementando su actividad catalítica, funcionalidad y estabilidad. Además, también representa una disminución importante en el uso de metales nobles, como el Pt para las reacciones electroquímicas RRO y REO [44]. Las nanoestructuras núcleo-coraza se pueden dividir en varias clases dependiendo de la composición y disposición de los componentes de los materiales (núcleo-coraza): i) inorgánicos-inorgánicos, ii) inorgánicos-orgánicos, iii) orgánicos-inorgánicos y iv) orgánicos-orgánicos [45].

En el Laboratorio de Sistemas Alternativos de Energías (LSAE) del Cinvestav Unidad Saltillo, se ha trabajado con nanoestructuras núcleo-coraza de M@Pt (M=Pt, Fe₃O₄, Ru) para la ORR y Sn@Pt para la ROH y REH [46–48].

2.3.1 Método de Intercambio de Aniones de Bromuro (BAE)

Holade y colaboradores encontraron que el método de síntesis denominado de Intercambio de Aniones de Bromuro (Bromide Anion Exchange, BAE) ofrece una síntesis química simple y sin tensioactivos, que evita la inhibición de los sitios catalíticos de los nanocatalizadores por compuestos orgánicos de cadena larga [49]. El método BAE consiste en reducir a ion metálico la sal precursora que se encuentra en solución acuosa en presencia de iones bromuro. Estos actúan como agentes encapsulantes que limitan el crecimiento del ion metálico. Es decir, el ion bromo reemplaza el ion cloro de la sal de Pt, por ejemplo, formando un complejo [PtBr₆]²⁻, como se muestra en la reacción (2.11). Debido a que Br⁻ es más grande que Cl⁻, evita que las nanopartículas crezcan por efecto estérico [49].

Así mismo, la reducción de la sal precursora a Pt metálico se lleva a cabo mediante la adición de un agente reductor, la cual se ilustra en la reacción (2.12). Típicamente, se emplea KBr como precursor de iones bromuro y NaBH₄ como agente reductor [49].



Hernández-Vázquez y colaboradores, lograron obtener nanopartículas núcleo-coraza Sn@Pt/C mediante el método BAE con tamaño de partícula de 2-3 nm, presentando una actividad catalítica para la REH y la ROH más alta que la de Pt/C [50]. Esto significa que el método BAE es efectivo para limitar el crecimiento de tamaño de partícula, con valores adecuados (menores a 10 nm) para nanocatalizadores base Pt con aplicación en celdas de combustible y electrolizadores [51].

2.4 Soportes para electrocatalizadores

En electrodos para celdas de combustible y electrolizadores, los soportes se utilizan para dispersar las nanopartículas y disminuir la carga de metal. Los soportes de carbono son los más utilizados debido a que presentan: i) porosidad, lo que asegura la difusión de las especies a los sitios activos; ii) buena conductividad eléctrica, lo que permite una rápida transferencia de electrones desde los sitios catalíticos a los electrodos conductores; iii) área de superficie específica elevada, lo que permite una buena dispersión del catalizador; y iv) un bajo costo [52].

El Vulcan XC-72 (identificado como C en este trabajo) fabricado por descomposición térmica de hidrocarburos como el gas natural, es el soporte comercial más utilizado [53]. Tiene un área superficial específica de aproximadamente $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, conductividad eléctrica de $\sim 2.77 \text{ S cm}^{-1}$ y es de bajo costo, el cual es en promedio de 1 dólar por kilogramo [15, 54]. Sin embargo, el Vulcan tiene una baja resistencia a la corrosión a potenciales mayores a 1.5 V vs. RHE, lo que a su vez provoca la degradación del catalizador [16, 17]. Así mismo, este material presenta un tamaño promedio de poro menor a 2 nm, lo que dificulta el acceso de los iones hacia los sitios activos [55]. Además, se reporta el empleo de tratamientos adicionales de dopaje con heteroátomos (N, S y P) para mejorar la interacción con las nanopartículas de Pt y evitar la sinterización [55, 56]. Es por ello, que se buscan soportes con mejores propiedades químicas y electroquímicas.

La biomasa puede considerarse una fuente rica en carbono, oxígeno y algunos heteroátomos (por ejemplo N, S, B, P, etc.) [21], que mediante por procedimientos químicos y físicos, se puede transformar en un material carbonoso (biocarbón, BC) [56], con alta estabilidad electroquímica en medios ácidos y alcalinos [57], área de superficie específica entre 265 a $2100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [58] y conductividad eléctrica entre 1.91×10^{-5} a 62.96 S cm^{-1} [59]. Estas propiedades hacen que el biocarbón pueda ser utilizado como soporte prometedor para nanocatalizadores. Además, la presencia de heteroátomos contribuye al incremento de sitios de nucleación y cinética de

crecimiento controlado durante la dispersión de nanopartículas del catalizador metálico para generar una distribución homogénea y menor tamaño de partícula, así como una mejor interacción metal-soporte (unión química) para proporcionar una mayor durabilidad.

Para la obtención de BC se han utilizado varias fuentes de biomasa como desechos de cuero, aceite de oliva usado, sangre de cerdo, algas, arroz fermentado, huevos y soja, entre otros [21]. La biomasa proveniente de plantas tratadoras de aguas residuales es una fuente prometedora para obtener biocarbones con heteroátomos y con alta área de superficie específica para ser utilizados como soporte, presentando diferencias mínimas en sus propiedades fisicoquímicas en relación con entidad de la que se obtiene la biomasa, debido a que los estándares de calidad de tratamiento de efluentes son regidos por normas establecidas (NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997 para México) [60].

La metodología más empleada para producir biocarbón es la pirólisis y consiste en la conversión directa de biomasa a BC a alta temperatura, generalmente inferior a 1000 °C, en una atmósfera inerte [61]. Algunos procesos incluyen un tratamiento de activación empleando agentes químicos como KOH, NaOH, K₂CO₃, H₃PO₄ y ZnCl₂, debido a que los BC a menudo presentan baja porosidad y superficie específica [62–64].

Sin embargo, el alto contenido de humedad inicial (~80 %) de la biomasa demanda una elevada energía para su vaporización, lo que hace que la pirólisis sea un proceso relativamente largo [65, 66]. Recientemente, han recibido bastante atención los procesos de conversión hidrotérmicos realizados en agua a temperaturas relativamente bajas (180–250 °C) en un sistema confinado entre 2–6 MPa, donde la presión de reacción es autógena, correspondiendo a la presión de vapor de saturación del agua subcrítica (Figura 2.5) [61, 67].

En el tratamiento hidrotérmico de la biomasa ocurren cinco procesos: hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, carbonización y aromatización [68]. El empleo de agua en condiciones subcríticas como medio de reacción es fundamental en este proceso. Las propiedades del agua en estas condiciones cambian, es decir, disminuye la constante dieléctrica por el debilitamiento de los enlaces de hidrógeno, provocando un aumento en la constante de ionización. A su vez, ocasiona la formación de iones hidronio (H₃O⁺) e hidroxilo (OH⁻) que catalizan la hidrólisis de la biomasa y aumentan la solubilidad de los compuestos orgánicos [69].

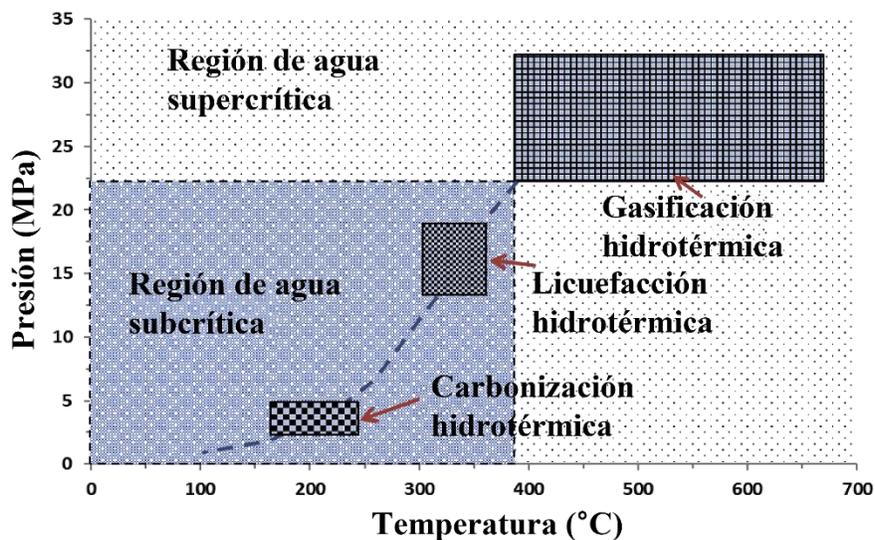


Figura 2.5. Procesos de conversión hidrotérmica en función de la temperatura y presión del sistema. Adaptada de [69].

En la hidrólisis ocurre la ruptura de los enlaces de éteres y esteres de las biomacromoléculas (dependientes de la biomasa) para formar oligómeros y monómeros. Los procesos físicos y químicos que implican la eliminación de agua y dióxido de carbono de la matriz de biomasa y que tienen lugar inmediatamente después de la hidrólisis, se denominan deshidratación y descarboxilación, respectivamente [61].

Los oligómeros se hidrolizan para formar monómeros que a su vez se descomponen para producir ácidos orgánicos, lo que conduce a una disminución drástica del pH. Esto se debe a que los ácidos liberan protones hasta que se alcanza un equilibrio en el sistema. Esta etapa es catalizada por la formación de iones hidronio a partir de los ácidos. Esto conduce a la carbonización de la biomasa al reducir las proporciones de H/C y O/C [68]. La aromatización se produce al momento de que ocurre la deshidratación y descarboxilación, donde los grupos funcionales de doble enlace, como C=O y C=C conforman la red gráfica del carbón mediante reacciones de oxidación de los grupos hidroxilo (-OH) y carboxilo (-COO-) de la matriz de biomasa [70].

Las principales ventajas que presenta la ruta hidrotérmica es la reducción del tiempo de residencia del material comparado con el proceso convencional de pirólisis, así como la formación de una estructura gráfica estable con presencia abundante de grupos funcionales superficiales (C-O, C=O, COOH y OH, etc.). Además, se puede trabajar con biomasa húmeda sin el secado previo necesario en la ruta de pirólisis [57, 71].

3 Justificación

Los efectos del calentamiento global se hacen cada día más evidentes, por lo tanto, para minimizar las emisiones de gases de efecto invernadero se requiere una transición hacia el uso de fuentes de energía limpia. La AEMFC es una tecnología prometedora debido a que generan electricidad de un combustible limpio como el hidrógeno, con alta eficiencia y cero o muy bajas emisiones de contaminantes con relación a las energías tradicionales. Por otra parte, la generación de hidrógeno y oxígeno de manera sustentable es también de gran importancia en la actualidad para aplicaciones de energía, médica, siderúrgica, entre otras. Estos gases pueden ser generados en procesos electroquímicos de alta eficiencia empleando electrolizadores AEME.

No obstante, en la actualidad el elevado costo de estos dispositivos electroquímicos representa una barrera para su comercialización. Tal costo está relacionado en parte con la carga de Pt, o Ir y Ru, en sus electrodos. En este aspecto, las investigaciones van orientadas al desarrollo de nanocatalizadores para promover la RRO y la REO con menor contenido de tales metales nobles, manteniendo una elevada actividad catalítica y estabilidad electroquímica. Esto debido a que estas reacciones son las que limitan la eficiencia de dispositivos AEMFC y AEME.

Una vía para reducir la carga de Pt, Ir y Ru en estos dispositivos electroquímicos es diseñando nanocatalizadores con tamaño de partícula, morfología, estructura y composición química controlados durante su proceso de síntesis. Dichos nanocatalizadores deben ser estables bajo las condiciones de la RRO y la REO. Los catalizadores nanoestructurados tipo núcleo-coraza Ni@Pt, presentan una serie de ventajas ya que la cinética de la reacción está relacionada con las propiedades catalíticas del Pt. Además, se espera que la presencia de Ni como núcleo modifique las propiedades electrónicas del Pt, aumentando su actividad catalítica y estabilidad electroquímica. El soporte de carbón empleado para dispersar las nanopartículas es también muy importante en su estabilidad electroquímica. En este sentido, la biomasa proveniente de plantas tratadoras de aguas residuales es una fuente prometedora para obtener, de manera económica, BC con heteroátomos y con alta área de superficie específica para ser utilizados como soporte.

Por estas razones, la finalidad de este trabajo es sintetizar el nanocatalizador núcleo-coraza 5 % Ni@Pt/BC y el monometálico 5 % Pt/BC. Es decir, se trata de nanocatalizadores con bajo contenido de Pt. Adicionalmente, se propone obtener BC de lodos de aguas residuales,

otorgándoles un valor añadido. Se espera que tales nanocatalizadores presenten sobrepotenciales más bajos que los convencionales 20 % Pt/C, 5 % Ni@Pt/C y 5 % Pt/C para promover la RRO y la REO en medio alcalino. El desarrollo de los nanocatalizadores aquí propuestos tiene la finalidad de mejorar el desempeño sistemas de conversión y almacenamiento de energía limpios, como lo son AEMFC y AEME.

4 Objetivos

4.1 Objetivo general

Estudiar la actividad catalítica y la estabilidad electroquímica de nanoestructuras Ni@Pt soportadas en BC obtenidos a partir de lodos de la PTAR de Saltillo, para su posible aplicación como nanocatalizadores para la RRO y la REO en medio alcalino.

4.2 Objetivos particulares

- Evaluar el comportamiento del biocarbón (BC) desarrollado en el laboratorio como soporte de nanocatalizadores.
- Correlacionar las características fisicoquímicas de las nanoestructuras Ni@Pt/BC con su actividad catalítica para la RRO y la REO.
- Evaluar el grado de bifuncionalidad en términos de sobrepotencial y densidad de corriente de las nanoestructuras Ni@Pt/BC para catalizar la RRO y la REO.

5 Metodología

5.1 Reactivos y gases

Los siguientes reactivos químicos de grado analítico adquiridos de Sigma-Aldrich fueron utilizados durante la experimentación: ácido hexacloroplatinico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ≥ 37.50 % Pt), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 99.99 %), bromuro de potasio (KBr; ≥ 99.0 %), borohidruro de sodio (NaBH_4 ; 99.99 %), ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; ≥ 99.7 %), cloruro de zinc (ZnCl_2 ; ≥ 98 %), Nafion® en solución (5 % en alcoholes alifáticos). Agua bidestilada adquirida de Jalmeck, Vulcan

XC-72 (Cabot), ácido clorhídrico (HCl Fermont; 37.3 %) y para controlar la atmósfera de la celda electroquímica fue empleado nitrógeno, oxígeno y monóxido de carbono de ultra alta pureza (Infra; ≥ 99.999 %).

5.2 Síntesis de BC

BC fue sintetizado empleando el método hidrotérmico, seguido de activación química por pirólisis. Como fuente de biomasa se empleó lodo (biosólido) de la PTAR, Saltillo, Coahuila, México.

Se agregó 1 g del biosólido a una solución 0.23 M de ácido acético (AAC) con la finalidad de evaluar su efecto como agente funcionalizante en las propiedades superficiales del biocarbón. Posteriormente, la solución fue colocada en una autoclave de acero inoxidable con un recubrimiento interno de teflón para ser sometida a tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 200 °C durante 12 h. El producto obtenido fue lavado con agua bidestilada y se dejó secar a 60 °C durante 12 h.

Para su activación, se preparó una mezcla de ZnCl₂: biocarbón en 50 mL de agua bidestilada, manteniendo una relación 2:1 e.p. La mezcla fue sometida a agitación constante durante 8 h a 60 °C para evaporar el agua y obtener un producto pastoso. Este material fue secado a 110 °C por 36 h para, posteriormente, ser sometido a pirólisis a 800 °C por 2 h en atmósfera de N₂ con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹. El producto obtenido fue lavado con HCl 1 M y agua bidestilada, filtrado y secado a 60 °C durante 12 h. El biocarbón obtenido en esta síntesis se etiquetó como BC.

5.3 Síntesis de los nanocatalizadores núcleo-coraza

Los nanocatalizadores núcleo-coraza y monometálicos BC fueron sintetizados por el método BAE.

En este procedimiento se empleó KBr como agente de intercambio de aniones de bromuro y NaBH₄ como agente reductor. Por ejemplo, cuando se empleó BC como soporte, el procedimiento fue como sigue: primero se obtuvo el núcleo soportado en el carbón (Ni/BC) dispersando por agitación 14.32 mg de Ni(NO₃)₂·6H₂O en 49.25 mL de agua bidestilada por 5 min. Enseguida, se añadieron 8.55 mg de KBr manteniendo agitación por 10 min a 25 °C, con una relación $n_{\text{KBr}}/n_{\text{sal metálica}}$ de 1.46. A la mezcla se le añadió una suspensión conteniendo 237.5 mg de BC, para ser sometida a sonificación por 45 min. Enseguida, se agregó una solución de 7.38 mL de

NaBH₄ 0.1 M, conservando una relación de $n_{\text{NaBH}_4}/n_{\text{sal metálica}}$ de 15 y manteniendo agitación a 40 °C durante 2 h. El material fue filtrado, lavado con agua bidestilada y secado a 60 °C durante 12 h.

Para la deposición de la coraza de Pt, se agregaron 26.16 mg de H₂PtCl₆·6H₂O a 50.51 mL de agua bidestilada, agitando por 5 min, para añadir 8.77 mg de KBr manteniendo agitación por 20 min. La relación $n_{\text{KBr}}/n_{\text{sal metálica}}$ fue de 1.46. A la mezcla se le añadieron 250 mg de Ni/BC para ser sometida a sonificación por 45 min. Enseguida, fueron agregados 7.57 mL de NaBH₄ 0.1 M, con una relación $n_{\text{NaBH}_4}/n_{\text{sal metálica}} = 15$, manteniendo agitación a 40 °C durante 2 h. El material obtenido fue filtrado, lavado con agua bidestilada y secado a 60 °C durante 12 h.

Este nanocatalizador fue identificado como 5 % Ni@Pt/BC. El núcleo-coraza soportado en Vulcan se sintetizó siguiendo el mismo procedimiento y se etiquetó como 5 % Ni@Pt/C. Es decir, su composición química nominal fue de una relación metal:soporte de 5:95 (% e.p.), así como una relación Ni:Pt de 1:1 (% at.).

Así mismo, se sintetizaron electrocatalizadores monometálicos 5 % Pt/BC y 5 % Pt/C (relación metal:soporte de 5:95, % e.p.). Se añadieron 26.54 mg de H₂PtCl₆·6H₂O a 51.26 mL de agua bidestilada con agitación por 5 min, a lo cual se agregaron 8.90 mg de KBr manteniendo agitación por 20 min, con una relación $n_{\text{KBr}}/n_{\text{sal metálica}}$ de 1.46. A la mezcla se añadió 190 mg del soporte correspondiente (BC o C), para ser sometida a sonificación por 45 min. Enseguida, se agregaron 7.68 mL de NaBH₄ 0.1 M, conservando una relación $n_{\text{NaBH}_4}/n_{\text{sal metálica}} = 15$, agitando a 40 °C durante 2 h. El material que se obtuvo fue filtrado, lavado con agua bidestilada y secado a 60 °C durante 12 h.

Para fines de comparación se sintetizó el nanocatalizador monometálico 20 % Pt/C (relación metal:soporte de 20:80, % e.p.). Para este procedimiento, se añadieron 159.28 mg de H₂PtCl₆·6H₂O a 307.56 mL de agua bidestilada con agitación por 5 min, a lo cual se agregaron 53.43 mg de KBr manteniendo agitación por 20 min, con una relación $n_{\text{KBr}}/n_{\text{sal metálica}}$ de 1.46. A la mezcla se añadieron 240 mg de Vulcan XC-72, para ser sometida a sonificación por 45 min. Enseguida, se agregaron 46.13 mL de NaBH₄ 0.1 M, conservando una relación $n_{\text{NaBH}_4}/n_{\text{sal metálica}} = 15$, agitando a 40 °C durante 2 h. El material obtenido fue filtrado, lavado con agua bidestilada y secado a 60 °C durante 12 h.

5.4 Caracterización fisicoquímica

5.4.1 Difracción de rayos X

El análisis mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) para obtener información de la estructura y tamaño de cristalita de los nanocatalizadores se realizó en un equipo Bruker modelo D2 PHASER, empleando una fuente de radiación de Cu K α ($\lambda = 0.154184$ nm). El intervalo de escaneo fue en los ángulos (2θ) de 10 a 100°.

El tamaño de cristalita se determinó empleando la ecuación de Scherrer [72] :

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad 5.1$$

donde k es una constante de factor de forma (0.9 para partículas con estructura semi-esférica), λ 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 θ es el ángulo de difracción del pico (en radianes) [73]. El cálculo se realizó con los datos del plano (311) de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras de Pt.

El cálculo del parámetro de red (α) se realizó empleando la ecuación (5.2):

$$\alpha = (b_{hkl}) \cdot (\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) \quad (5.2)$$

donde h, k, y l son los índices de Miller y b_{hkl} es la distancia interplanar, que fue determinada con la ecuación (5.3) [74]:

$$b_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (5.3)$$

donde, λ y θ tienen el mismo significado que en la ecuación (5.1).

5.4.2 Espectroscopía Raman

La caracterización de la estructura molecular del BC se realizó empleando la técnica de espectroscopía Raman, en un microscopio Thermo Scientific (DXR Raman Microscope) equipado con una fuente de He-Ne, láser de 633 nm y lente objetivo de 50x. Se realizaron 50 escaneos en un

rango del espectro de 200-4000 cm^{-1} . Para los soportes de carbono se ajustó el láser a una potencia de 0.5 mW y un tiempo de exposición de 10 s.

5.4.3 Espectroscopía de infrarrojo

La caracterización de los grupos funcionales del BC se realizó por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en modo de reflexión total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés), empleando un espectrómetro Bruker (Tensor II) con cristal de diamante. Los análisis se llevaron a cabo en la región de 500 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

5.4.4 Análisis textural y superficial

Las propiedades texturales y superficiales del BC fueron determinadas por la técnica de adsorción-desorción de N_2 a $-77\text{ }^\circ\text{C}$, usando un equipo Autosorb1 de Quantachrome Instruments. Previo a realizar las mediciones, la muestra fue desgasificada a $220\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 h. El área de superficie específica y la distribución de tamaño de poro fueron calculadas por los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Brunauer-Joyner-Hallenda (BJH), respectivamente.

5.4.5 Análisis de composición química por EDS

La composición química de los nanocatalizadores se determinó en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) JEOL JSM-7800F Prime acoplado con un detector de espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), con un voltaje de aceleración de 20 kV. 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 20 min.

5.4.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Para la determinación de la composición química superficial se realizó un análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) empleando un equipo Thermo Scientific K-Alpha+ XPS, con una fuente de rayos X monocromática $\text{Al K}\alpha$ (1486.68 eV) en condiciones de operación de 10 mbar y un radio de análisis de 400 μm . Para ajustar los picos se

utilizó el software SDP®. Las energías de enlace fueron calibradas al pico del carbono (1s) ajustando a 284.8 eV.

5.5 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó en una celda de tres electrodos. Una barra de grafito fue el contraelectrodo, mientras que el electrodo de referencia fue Ag/AgCl (sat. en KCl). Un disco de carbón vítreo sirvió para obtener el electrodo de trabajo (área geométrica= 0.196 cm²). Para fabricarlo, se prepararon tintas catalíticas conteniendo cada uno de los nanocatalizadores a evaluar. La composición de cada tinta fue de 60 µL de solución de Nafion®, 1 mL de 2-propanol y 10 mg de nanocatalizador. Las tintas se dispersaron en baño ultrasónico durante 30 min, para posteriormente depositar 10 µL sobre el carbón vítreo.

El electrolito fue KOH 0.1 M. Las pruebas electroquímicas se realizaron con un bipotenciostato Bio-Logic SAS modelo VSP-300, acoplado a un sistema de electrodo de disco-anillo rotatorio (Pine Inst.). En este trabajo, los potenciales se presentaron con respecto a la escala del Electrodo Reversible de Hidrógeno (RHE). La conversión de Ag/AgCl a RHE se llevó a cabo utilizando la ecuación de Nernst [75]:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl}^0 + (0.059 * pH) + E_{Ag/AgCl} \quad (5.4)$$

donde $E_{Ag/AgCl}^0$ es el potencial fijo del electrodo Ag/AgCl (0.197 V), pH es el valor del electrolito KOH 0.1 M (13), y $E_{Ag/AgCl}$ es el potencial medido con el bipotenciostato.

5.5.1 Voltamperometría cíclica

Los voltamperogramas cíclicos (CV, Cyclic Voltammograms) para la activación de los nanocatalizadores se realizaron en atmósfera de N₂ en un rango de potencial de 1.2 a 0.05 V vs. RHE, a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ durante 40 ciclos. Posteriormente, se obtuvieron CV en el mismo rango de potencial, con una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. La corriente de fondo (background current) se obtuvo a 5 mV s⁻¹ bajo las mismas condiciones.

5.5.2 Evaluación de actividad electrocatalítica para la RRO

Para estas mediciones, se saturó el electrolito con O_2 durante 20 min. En el intervalo de potencial indicado en la sección previa y con el anillo polarizado a 1.2 V vs. RHE, se obtuvieron CV con una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} y con velocidades de rotación del electrodo de 200, 400, 800, 1200 y 1600 rpm. Para eliminar las contribuciones capacitivas, fue sustraída la corriente de fondo descrita en la sección previa de los CV obtenidos en electrolito saturado con O_2 . En este trabajo, se presentaron únicamente las curvas de polarización de los CV en el barrido negativo.

El número de electrones transferidos (n) y el porcentaje de especies peróxido o ion perhidroxilo ($\% HO_2^-$) debidos a la RRO se calcularon de acuerdo con las ecuaciones (5.5) y (5.6), respectivamente [76],

$$n = \frac{4I_D}{I_D + (I_R/N)} \quad 5.5$$

$$\% HO_2^- = \frac{200 I_R}{I_D N + I_R} \quad 5.6$$

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 para medio alcalino, de acuerdo con la información proporcionada por el proveedor).

La corriente cinética i_k , corregida de las aportaciones de transporte de masa, se calculó a partir de las curvas de polarización RRO a 1600 rpm utilizando la relación de Koutecky-Levich (ecuación 5.7) [77]:

$$i_k = \frac{i_d i}{i_d - i} \quad 5.7$$

donde i_d es la corriente limitada por difusión de especies e i es la corriente experimental recolectada en el electrodo de trabajo. La actividad másica para los catalizadores a base de Pt se calculó normalizando i_k con respecto a la carga de Pt (mg_{Pt} , basado en los resultados de EDS) depositada en el carbón vitreo del electrodo de trabajo. En el caso de BC, se tomó en cuenta el contenido de C (mg_C , de acuerdo en los resultados de EDS) depositado en el electrodo de trabajo.

5.5.3 Actividad electrocatalítica para la REO

La actividad catalítica de la REO de cada nanocatalizador se caracterizó obteniendo CV en el electrolito saturado con O₂, 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⁻¹.

Así mismo, se realizó una compensación por caída óhmica (*iR*, donde *i* es la corriente colectada por el bipotenciostato y *R* es la resistencia del electrolito) del 80 %, para lo cual *R* se obtuvo con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) en el mismo bipotenciostato ya mencionado, empleando una frecuencia de 7 MHz y una amplitud de onda sinusoidal de 10 mV, a un potencial de -0.4 V vs RHE. El valor de *R* fue de 37.38 Ω.

5.5.4 Potencial de oxígeno

Otro parámetro de interés es el potencial de oxígeno. Este se emplea para evaluar la bifuncionalidad de un nanomaterial, es decir, su actividad catalítica para promover dos o más reacciones electroquímicas. En la literatura se han propuesto dos formas de evaluar la bifuncionalidad de la RRO y la REO. La primera consiste en determinar el potencial a 10 mA cm⁻² de la REO y aquel a -3 mA cm⁻² de la RRO. En seguida se obtiene la diferencia de potencial entre ambos valores [78]:

$$\Delta E_{10,-3} = E_{REO \text{ a } 10 \text{ mA cm}^{-2}} - E_{RRO \text{ a } -3 \text{ mA cm}^{-2}} \quad 5.8$$

La segunda considera el valor de *E*_{1/2} de la RRO, mientras se mantiene el mismo potencial de REO [79]:

$$\Delta E_{10,E_{1/2}} = E_{REO \text{ a } 10 \text{ mA cm}^{-2}} - E_{1/2} \quad 5.9$$

En ambos casos, el nanocatalizador con un valor de Δ*E* menor se considera el de mayor grado de bifuncionalidad (es decir, actividad catalítica para ambas reacciones), así como una mayor posibilidad para aplicaciones prácticas [78].

5.5.5 Prueba de degradación acelerada

La estabilidad electroquímica de los nanocatalizadores se evaluó al someterlos a una prueba de degradación acelerada (ADT, Accelerated Degradation Test), con base en el protocolo que recomienda el Departamento de Energía (DOE) de Estados Unidos [80].

Cada nanocatalizador fue sometido a polarización por 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^{-1} en KOH 0.1 M saturado con N_2 . Posteriormente, se obtuvo un CV a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} en el rango de potencial de 1.2 a 0.05 V vs. RHE. Así mismo, se obtuvo la corriente de fondo a 5 mV s^{-1} bajo estas mismas condiciones.

Con el fin de comparar el comportamiento electrocatalítico de los nanocatalizadores antes y después de ADT, el electrolito se saturó con O_2 para obtener CV de 1.2 a 0.05 V vs. RHE (para comparar el desempeño durante RRO) y de 1.2 a 1.9 V vs. RHE (para comparar aquel de la REO) a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} y a 1600 rpm. Del CV de 1.2 a 0.05 V vs. RHE, se sustrajo la corriente de fondo. La estabilidad electroquímica de los nanocatalizadores se evaluó al obtener y comparar parámetros antes y después de ADT. Algunos de estos parámetros fueron E_{onset} , densidad de corriente (j), $E_{1/2}$, $\% \text{H}_2\text{O}_2^-$, n , $\Delta E_{10,-3}$, $\Delta E_{10,E_{1/2}}$.

6 Resultados y discusión

6.1 Caracterización fisicoquímica de biosólido y biocarbón

6.1.1 Composición química por EDS

La composición química de biosólido (BS) y BC obtenida mediante análisis EDS se muestra en la Tabla 6.1. Debido a la naturaleza de la materia prima (lodo residual), el BS presenta 10 elementos incluyendo C, O y heteroátomos como Mg, Ca, Al, Fe, Si, Ti, S y P. Por su parte, el BC también muestra Zn y Cl atribuido al uso del ZnCl_2 como agente activante. La concentración de carbono se incrementa en BC después de tratamiento hidrotérmico y activación química, lo que puede ser debido a una mayor carbonización y lixiviación de elementos como el Mg, Ca, Fe y P en la solución

acuosa del primer tratamiento [81]. El Si en BC aumenta a 8.00 % en relación con BS. Ello indica la presencia de Si y de sus óxidos que emergen después de los tratamientos.

Tabla 6.1. Composición química del BS y BC obtenida por EDS.

Material	Composición química por EDS (% e.p)													
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	S	Zn	Ca	Fe	P	Cl
BS	58.96	23.65	n/d	0.79	1.24	3.54	n/d	0.40	1.42	n/d	5.83	1.94	1.60	n/d
BC	61.26	23.74	0.56	0.25	1.64	8.00	0.34	0.73	1.68	2.14	0.10	0.20	0.18	0.74

n/d: no detectado

6.1.2 Características estructurales de BC por difracción de rayos X (XRD) y Raman

En la Figura 6.1 se muestra el patrón de XRD de BC. Se observan reflexiones atribuidas a los planos (100), (101), (110), (112), (211) y (230) de cuarzo (SiO_2) en $2\theta = 20.94, 26.71, 36.61, 50.20, 60.02$ y 68.21° , respectivamente (PDF-00-046-1045). Esto concuerda con la alta concentración de Si determinada por EDS. No se aprecian picos debidos a los otros elementos reportados en la Tabla 6.1.

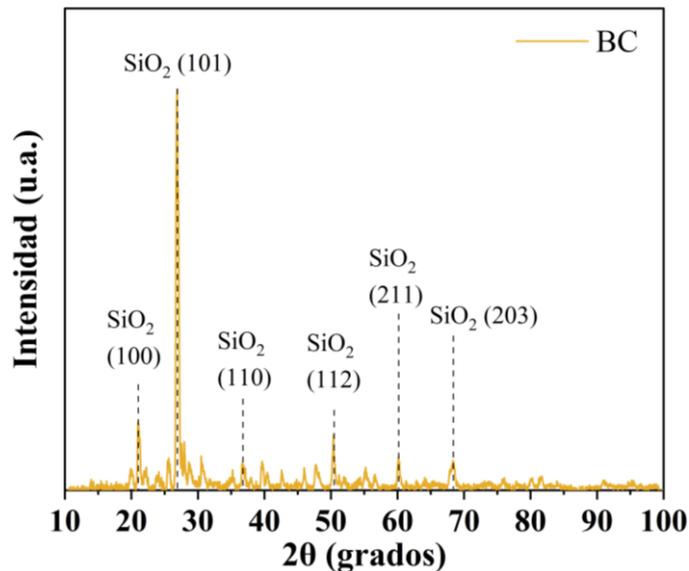


Figura 6.1. Patrón XRD de BC.

El espectro Raman de BC se muestra en la Figura 6.2. Se puede observar la banda D atribuida a nanodominios sp^3 en 1595 cm^{-1} , debida a la presencia de defectos y al desorden estructural en sistemas grafiticos, causados por la ruptura de la simetría de los enlaces de los anillos aromáticos

[82]. Igualmente, aparece la banda G en 1325 cm^{-1} , que es la respuesta del estiramiento en el plano de las vibraciones simétricas de los enlaces sp^2 ($\text{C}=\text{C}$), asociados al grado de ordenamiento de la estructura. El grado de grafitización puede ser obtenido mediante la relación de intensidades de las bandas (I_D/I_G) [18, 83]. El valor I_D/I_G de BC es de 1.33, lo que indica una estructura desordenada debido a la temperatura de pirólisis, donde ocurren reacciones como deshidratación y expansión de ZnCl_2 , además de aromatización que produce carbón volátil y gases como H_2O y H_2 [84].

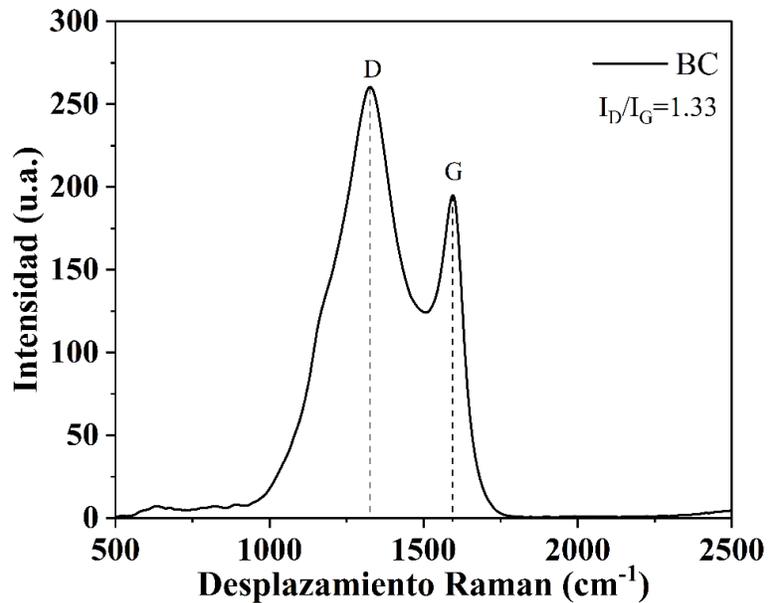


Figura 6.2. Espectro Raman de BC.

6.1.3 Propiedades texturales de BC

En la Figura 6.3 a) se presenta la isoterma de adsorción/desorción de BC, la cual es del tipo IV(a) según la clasificación de la IUPAC [85]. Isothermas de este tipo son características de materiales mesoporosos.

La isoterma presenta histéresis (cuando las curvas de adsorción y desorción no coinciden), la cual es asociado a una condensación capilar que toma lugar en mesoporos, mientras que la parte inicial (a presión relativa baja) de la misma corresponde a una adsorción monocapa-multicapa [86]. Cada tipo de histéresis está relacionado con características particulares de la estructura de poro y el mecanismo de adsorción. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, BC presenta un ciclo de histéresis H_4 , asociado a agregados de partículas similares a placas, así como poros con forma de

ranura (Figura 6.3 a) [86, 87]. El área de superficie específica (S_{BET}) obtenida por el método Brunauer-Emmett-Teller de BC es de $412 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 6.2).

En la Figura 6.3 b) se observa la distribución de tamaño de poro de BC durante la desorción de N_2 , basado en el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH). En el proceso, la distribución indica la presencia principalmente de mesoporos con un máximo de 4.38 nm de diámetro (Tabla 6.2). Sin embargo, en el rango de 5 a 40 nm el volumen de poro es mayor a cero lo que indica que también existen mesoporos de mayor tamaño. El volumen de poro (V_t) de BC es de $0.39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, mientras que su diámetro promedio de poro (D_p) es 4.38 nm (Tabla 6.2).

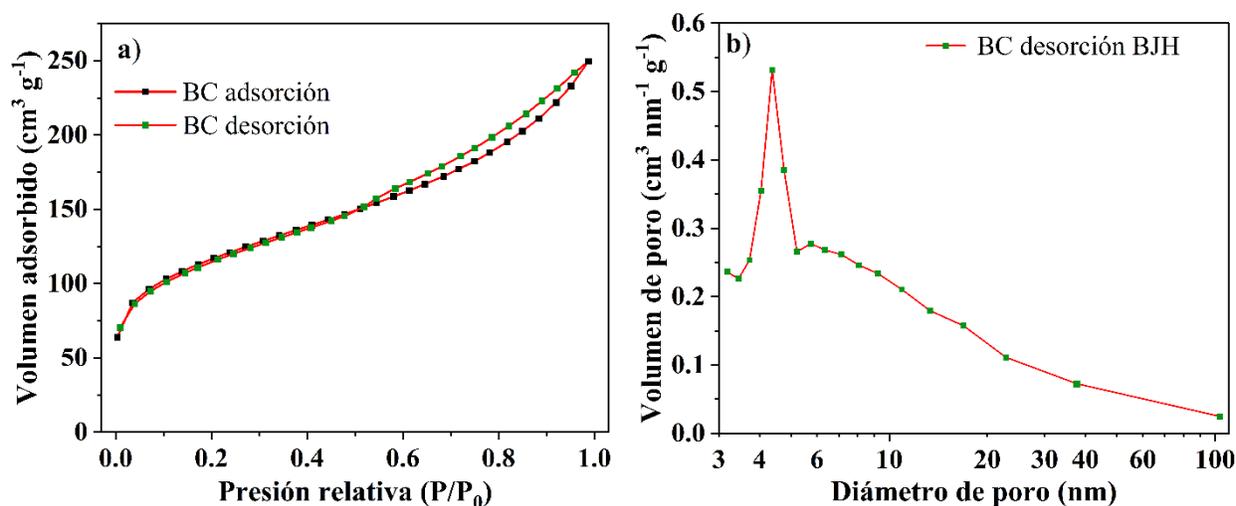


Figura 6.3. Isotherma de adsorción a) y distribución del tamaño de poro b) de BC.

Las propiedades texturales de los soportes BC y C son resumidas en la Tabla 6.2, donde se muestra que el primero tiene un área de superficie específica 1.6 veces mayor comparado con el último, de origen comercial.

Tabla 6.2. Propiedades texturales de BC y C.

Material	$^a S_{BET} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$^b V_t (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$D_p (\text{nm})$	Referencia
BC	412	0.39	4.38	Este trabajo
Vulcan XC-72	~250	0.40	30-40	[15, 54, 88]

^a Calculada por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

^b Determinado a partir del nitrógeno adsorbido a $P/P_0 = 0.99$.

6.1.4 Análisis por FTIR de BC

En la Figura 6.4 se muestra el espectro FTIR de BC, con una banda de absorción ancha en el intervalo 3400-3700 cm^{-1} , con un máximo en 3684 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de estiramiento de enlaces -OH [89]. La banda en 2560 cm^{-1} se puede atribuir a las vibraciones de enlaces S-H [90]. A su vez, el pico de absorción a 2364 cm^{-1} corresponde al estiramiento de banda asimétrica C-N, que se correlaciona con el enlace de una amida secundaria (O=C-N) mediante la banda observada en 1688 cm^{-1} . Esta última también se atribuye al estiramiento C=O del grupo acetilo [89].

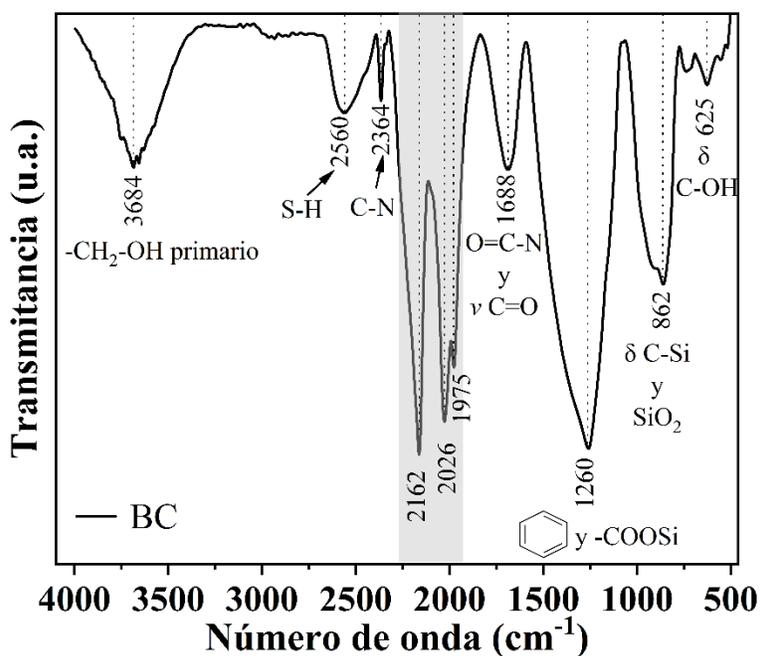


Figura 6.4. Espectro FTIR de BC.

Mientras tanto, el pico en 1260 cm^{-1} se le asigna a la presencia de un anillo aromático de seis carbonos, que al correlacionarse con el enlace -OH indica la presencia fenol en el BC. Por su parte, la presencia de una banda en 625 cm^{-1} indica que el enlace =C-OH presenta una torsión. Además, la banda en 1260 cm^{-1} , también se le atribuye al enlace del Si con el grupo acetoxi. En este sentido, el pico de absorción localizado en 862 cm^{-1} está asociado a la vibración de SiO_2 cristalino y al estiramiento de enlaces C-Si [90]. La región correspondiente entre 2300 y 1900 cm^{-1} (área sombreada) es atribuida a la interacción de los rayos infrarrojos con el accesorio ATR con punta de diamante del equipo [91].

6.2 Caracterización fisicoquímica de los nanocatalizadores

6.2.1 Análisis por Difracción de Rayos X

En la Figura 6.5 a) se muestran los patrones de difracción de rayos X (XRD) de los nanocatalizadores soportados en C. 20 % Pt/C presenta, además del plano (002) característico del fases gráficas en materiales base carbón alrededor de 25° (2θ) [92], picos en $2\theta = 39.84, 46.33, 67.42, 81.32$ y 85.65° debidos a las reflexiones (111), (200), (220), (311) y (222) de la estructura fcc de Pt, respectivamente (PDF-00-004-0802). Salvo la reflexión (222), 5 % Pt/C y 5 % Ni@Pt/C presentan características similares, aunque los picos son más anchos y los planos (111) y (200) se traslapan. Además, en 5 % Pt/C y 5 % Ni@Pt/C presentan dos reflexiones adicionales en 60.05 y 64.56° 2θ correspondientes a los planos (110) y (111) de la estructura hexagonal del PtO_2 , respectivamente (PDF-01-089-5172) [93].

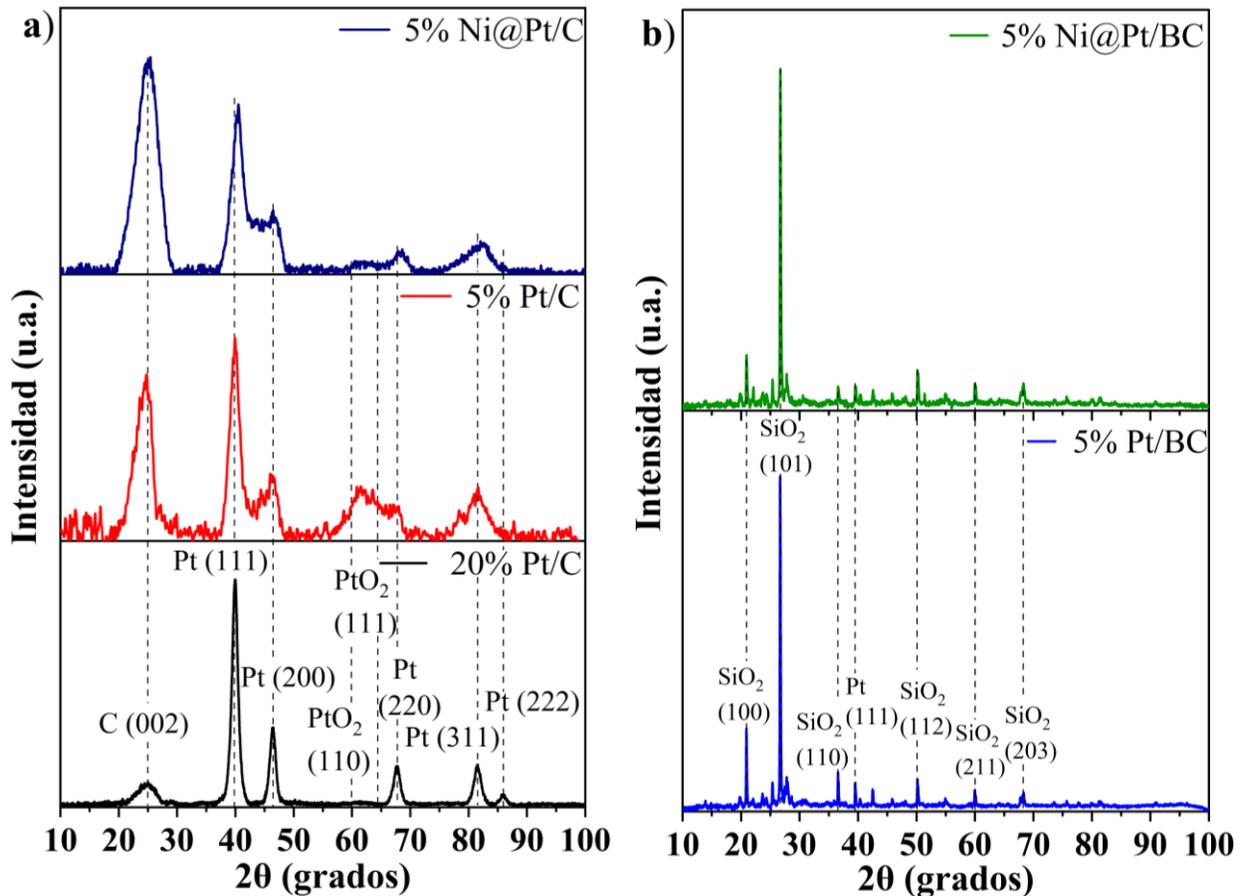


Figura 6.5. Patrones XRD de a) 20 % Pt/C, 5 % Pt/C y 5 % Ni@Pt/C; b) 5 % Pt/BC y 5 % Ni@Pt/BC.

En la Figura 6.5 b) se muestran los patrones XRD de 5 % Pt/BC y 5 % Ni@Pt/BC. Se presentan reflexiones atribuidas al cuarzo (SiO₂) en $2\theta = 20.94, 26.71, 36.61, 50.20, 60.02$ y 68.21° de los planos (100), (101), (110), (112), (211) y (230), respectivamente (PDF-00-046-1045). Además, los nanocatalizadores presentan una reflexión en 39.54° (2θ), adscrita al plano (111) del Pt. Esto sugiere la presencia del metal noble en el catalizador, sin embargo, las demás reflexiones del Pt no se observan debido al solapamiento con los planos de SiO₂ de BC. Es decir, 5 % Pt/BC y 5 % Ni@Pt/BC tienen básicamente las características de BC que se muestran en la Figura 6.1.

En los patrones de XRD de los nanocatalizadores núcleo-coraza de las Figuras 6.5 a) y b) no se aprecian reflexiones debidas al Ni, lo que sugiere la presencia de una coraza de Pt recubriendo al núcleo. Además, no se observa un corrimiento en los picos de Pt con relación a los monometálicos, algo esperado en nanoestructuras núcleo-coraza donde a diferencia de las aleaciones, no se modifica la estructura de este último [13, 94].

El tamaño de cristalita (d) de los nanocatalizadores, determinado con la ecuación (5.1), se muestra en la Tabla 6.3. El valor de d en el caso de 5 % Ni@Pt/C es de 3.0 nm, mientras que el de 5 % Pt/C es de 3.5 nm. Ambos son menores que el de 20 % Pt/C, donde la diferencia en el tamaño de cristalita es atribuida a la cantidad de metal. En general, estos resultados muestran la efectividad del método BAE para limitar el crecimiento de tamaño de partícula, con valores de d menores a 10 nm.

Tabla 6.3. Parámetros de los nanocatalizadores determinados mediante XRD.

Nanocatalizador	d, XRD (nm)	α (nm)
20 % Pt/C	8.6	0.392
5 % Pt/C	3.5	0.392
5 % Ni@Pt/C	3.0	0.390

A partir de las ecuaciones 5.2 y 5.3 se determina el valor del parámetro de red (α) de los nanocatalizadores. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 6.3, donde se observa una variación despreciable entre los catalizadores monometálicos y la estructura núcleo-coraza. Estos

resultados confirman que la estructura de Pt permanece sin modificación al sintetizar 5 % Ni@Pt/C, es decir, no se forman aleaciones empleando el procedimiento de síntesis BAE.

Debido al solapamiento de los planos del Pt con las reflexiones del SiO₂ (Figura 6.5), no ha sido posible determinar estos parámetros de los nanocatalizadores 5 % Ni@Pt/BC y 5 % Pt/BC.

En la Tabla 6.4 se presenta la composición química de los nanocatalizadores. La concentración de Pt en los nanocatalizadores monometálicos (17.66, 4.10 y 4.85 % e.p.) se aproxima a los valores calculados teóricamente (20, 5 y 5 % e.p., respectivamente). En los nanocatalizadores núcleo-coraza, la concentración de Pt (% e.p.) es de 2.97 (5 % Ni@Pt/BC) y 2.94 (5 % Ni@Pt/C), mientras que la de Ni es de 0.95 y 1 para 5 % Ni@Pt/BC y 5 % Ni@Pt/C, respectivamente. Cabe resaltar que la relación atómica Ni:Pt en ambas nanoestructuras núcleo-coraza es de 1:1, como se esperaba nominalmente. Por otro lado, el contenido de C en 20 % Pt/C y 5 % Pt/C es cercano al calculado teóricamente. Por su parte, para los nanocatalizadores soportados en BC, la concentración de C es del orden de 50 %. Sin embargo, al revisar la Tabla 6.1, se observa que el contenido de C en BC es de 61.26 (% e.p.). Es decir, un valor relativamente bajo. En todos los casos, se reporta la presencia de oxígeno en los soportes. Por ejemplo, en el caso de los nanocatalizadores soportados en BC, la concentración de O es cercana al 20 % e.p., que se aproxima al valor reportado en la Tabla 6.1.

Tabla 6.4. Composición química de los nanocatalizadores determinada mediante EDS.

Material	Composición química por EDS (% e.p)				Relación Ni:Pt (% at.)
	Pt	Ni	C	O	
20 % Pt/C	17.66	-	79.68	2.66	-
5 % Pt/C	4.10	-	92.03	3.86	-
5 % Pt/BC	4.85	-	52.05	21.52	-
5 % Ni@Pt/C	2.97	0.95	90.49	5.60	1:1
5 % Ni@Pt/BC	2.94	1.00	50.70	19.65	1:1

6.2.2 Análisis por Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

El espectro deconvolucionado de alta resolución de la región del C 1s de 5 % Pt/C se muestra en la Figura 6.6 a), en el cual emergen cuatro picos. El carbono con hibridación sp^2 (enlaces C=C) con una energía de enlace de 284.68 eV presenta la señal más intensa, seguida de señales menos intensas correspondientes a la hibridación sp^3 (C-C, con energía de enlace de 285.28 eV), especies C-O y C=O (Tabla 6.5) [95].

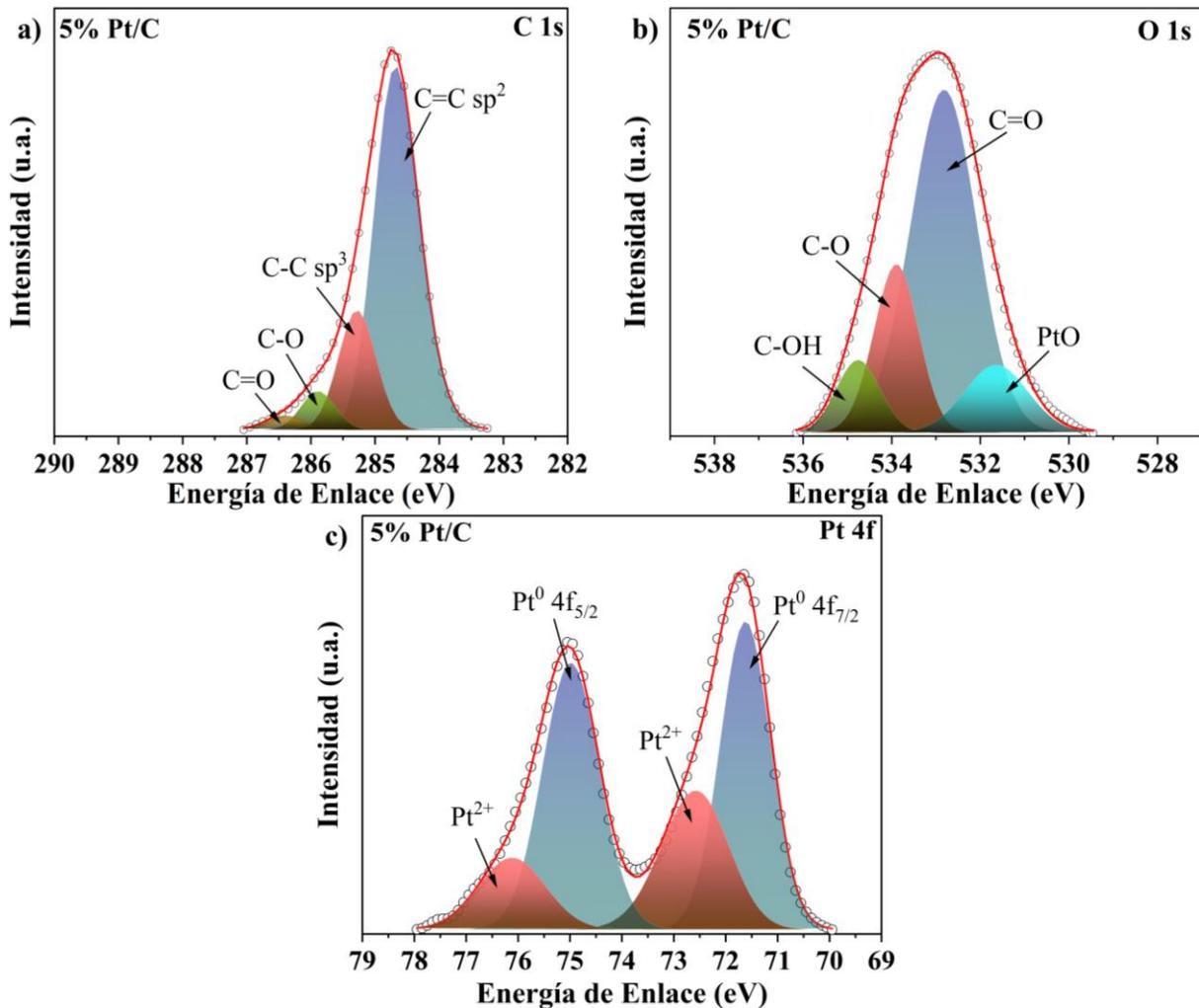


Figura 6.6. Deconvolución de espectros XPS de 5 % Pt/C en las regiones de a) C 1s; b) O 1s y c) Pt 4f.

La Figura 6.6 b) muestra la región O 1s, con una señal en 531.64 eV asignada al enlace PtO, además de los grupos C=O, C-O y C-OH del soporte de carbono [95, 96]. Las señales en la región Pt 4f (Figura 6.6 c) corresponden a los estados $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ debido a la separación de dobletes spin-órbita, es decir, el orbital f presenta una contribución del momentum del spin generando dos niveles de

energía diferenciados por su intensidad [97]. Los picos observados en 71.62 y 74.99 eV (Tabla 6.5) se atribuyen al Pt en estado metálico (Pt^0), el cual presenta una mayor concentración relativa (34.7 y 33.9 % at., respectivamente, Tabla 6.5) [98]. Por su parte, las señales en 72.58 y 76.12 eV corresponden a Pt^{2+} y se le pueden asignar a PtO , lo que confirma la interacción entre el platino y el oxígeno que se correlaciona con la región de O 1s de esta especie (Figura 6.6 b). Así mismo, la existencia de Pt^{2+} es algo observado típicamente en nanocatalizadores Pt/C y puede atribuirse a la reducción incompleta de $[PtBr_6]^{2-}$ por el borohidruro de sodio y la fácil oxidación de los átomos de Pt de la superficie a óxido de platino [99].

La Figura 6.7 a) muestra la región C 1s de 5 % Ni@Pt/C, que se deconvoluciona en cuatro picos con especies C=C sp^2 , C-C sp^3 , C-O y C=O, donde la hibridación sp^2 es la que presenta una mayor concentración relativa (69.3 % at, Tabla 6.5).

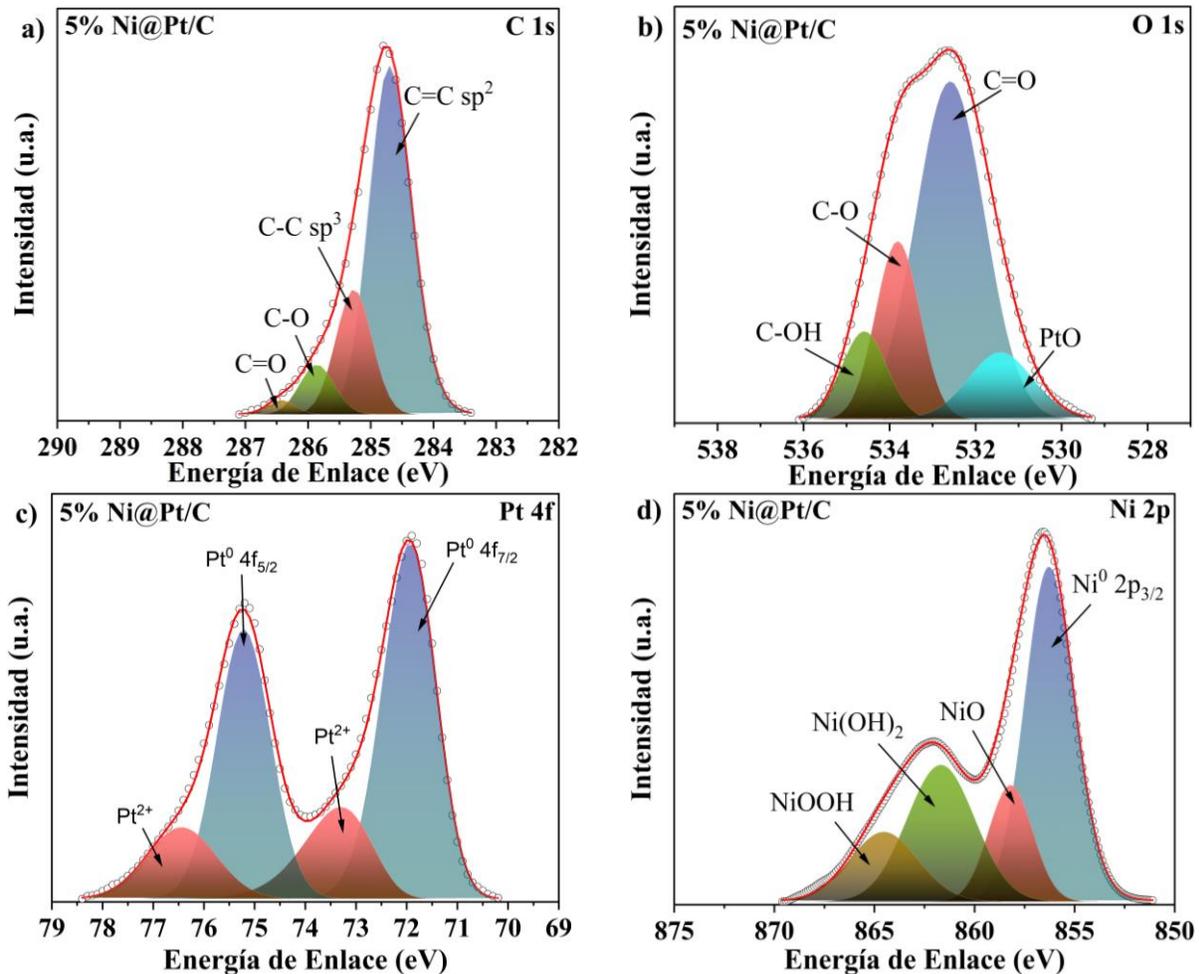


Figura 6.7. Deconvolución de espectros XPS de 5 % Ni@Pt/C en las regiones de a) C 1s; b) O 1s; c) Pt 4f y d) Ni 2p.

La región O 1s se deconvoluciona en cuatro señales (Figura 6.7 b), donde los enlaces C=O, C-O y C-OH son atribuidos grupos en la superficie del Vulcan. Por su parte, el pico en 531.42 eV es asignado a PtO, debido a la interacción del Pt con el oxígeno del soporte.

La Figura 6.7 c) muestra la región Pt 4f_{7/2} y Pt 4f_{5/2}. Las señales observadas en 71.94 y 75.21 eV corresponden a Pt⁰, respectivamente. Aquellas en 73.30 y 76.44 eV son debidas a la especie Pt²⁺. Al comparar la energía de enlace de Pt⁰ en el estado Pt 4f_{7/2} entre 5 % Pt/C y 5 % Ni@Pt/C (Tabla 6.5), se observa un desplazamiento de 0.32 eV del último con respecto al primero. Esto puede correlacionarse con una modificación de la banda de valencia *d* de Pt en la nanoestructura núcleo-coraza debido a una transferencia de electrones del núcleo de Ni a los átomos de platino [100, 101].

Por su parte, en la región Ni 2p presenta una deconvolución en cuatro picos (Figura 6.7 d) con una señal de mayor concentración relativa (46.9 % at., Tabla 6.5) en 856.28 eV, asignada a Ni en su estado metálico (Ni⁰). Los demás picos corresponden a las especies NiO, Ni(OH)₂ y NiOOH, lo que confirma que una parte del níquel se encuentra en fase oxidada, atribuida a la reducción incompleta a Ni⁰ y la fácil oxidación de los átomos de Ni. Sin embargo, la presencia de hidróxidos de níquel en el nanocatalizador podría suponer una mejora en su conductividad electrónica [102].

La deconvolución de la región C 1s de BC se muestra en la Figura 6.8 a), resultando en cuatro señales atribuidas a C=C sp², C-C sp³, C-O y C=O. La hibridación sp² presenta la mayor concentración relativa (58.9 % at., Tabla 6.5), seguida de la hibridación sp³ (28.8 % at.). Comparado con la región C 1s de Vulcan en la Figura 6.6 a), BC tiene una concentración relativa más alta de nanodominios sp³, con menos enlaces sp². Ello sugiere una estructura más desordenada, lo que se correlaciona con los resultados obtenidos del análisis Raman de BC.

La Figura 6.8 b) muestra la deconvolución de la región O 1s de BC en seis picos. La señal en 529.87 eV se atribuye a la interacción del oxígeno con los metales presentes en el biocarbón. Así mismo, el pico en 530.81 eV es asignado al SiO₂ [103]. Los demás picos corresponden a las especies C=O, C-O, C-OH y O=C-O.

La Figura 6.8 c) muestra la deconvolución de la región N 1s de BC en cinco picos a 399.08, 399.95, 400.97, 402.21 y 403.34 eV, atribuidos a especies de N-piridínico, amina, N-pirrólico, N-grafítico y N-oxidado, respectivamente [104, 105]. La especie que presenta una mayor concentración relativa (40.2 % at., Tabla 6.5) es la gráfica, que ha sido identificada como sitio activo para

promover la RRO mediante un mecanismo de transferencia de 4e- [106, 107]. El nitrógeno no fue identificado por la técnica de EDS debido a que tiene una respuesta muy débil por esta técnica, lo que dificulta su detección [108].

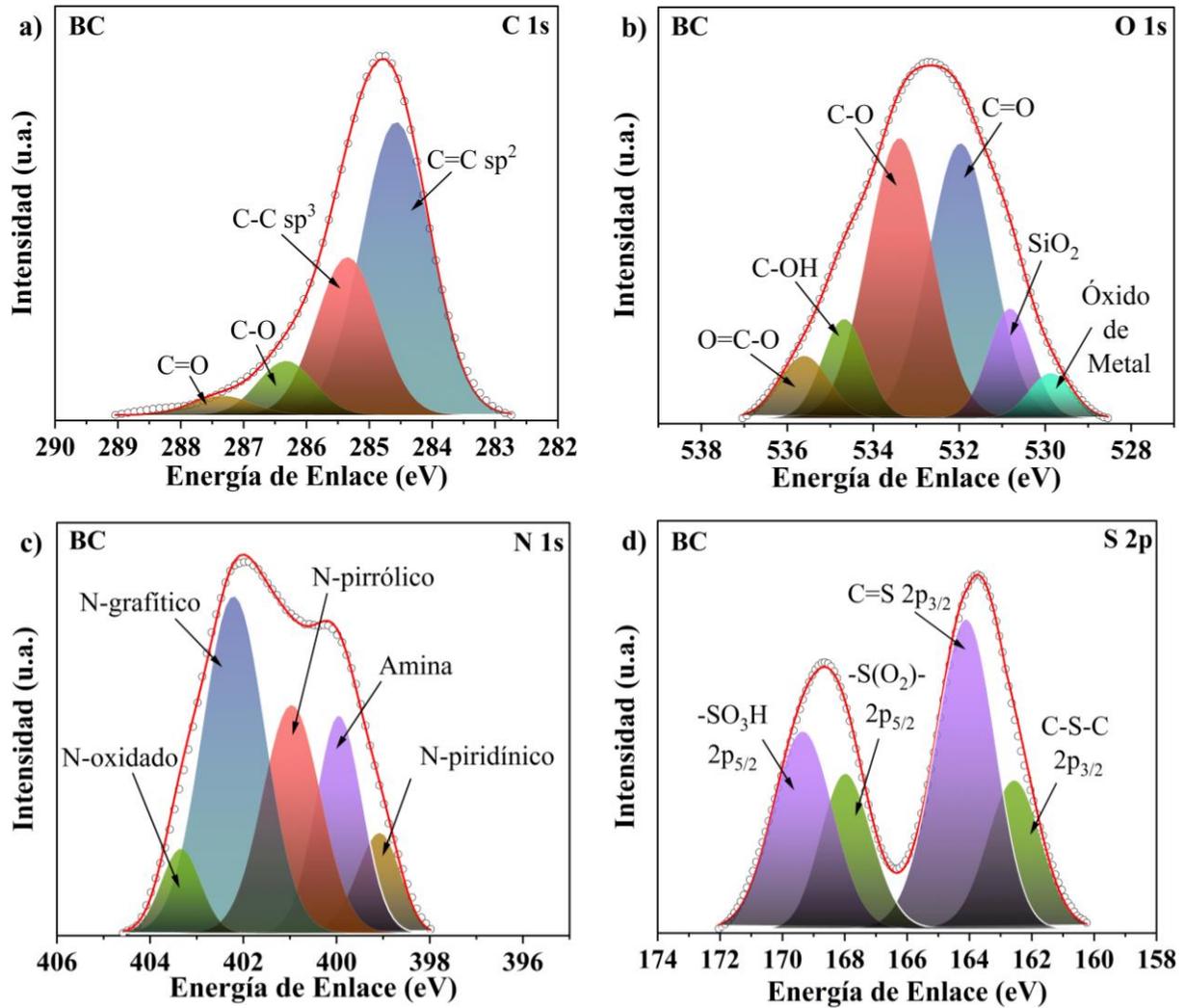


Figura 6.8. Deconvolución de espectros XPS de BC en las regiones de a) C 1s; b) O 1s; c) N 1s y d) S 2p.

La región S 2p se divide en dos dobletes correspondientes a los estados 2p_{3/2} y 2p_{5/2} (Figura 6.8 d). Los picos observados en 162.57 y 164.11 eV se atribuyen a las especies C-S-C y C=S, respectivamente. Por su parte, las señales en 167.98 y 169.28 eV corresponden a los grupos sulfona (-S(O₂-) y sulfhídrico (-SO₃H), respectivamente [109–111]. Al igual que N, el heteroátomo S ha identificado como sitio activo para promover la RRO, es decir, actúa como donante de electrones facilitando el proceso de transferencia de electrones del carbono al oxígeno e incrementando su actividad hacia la RRO [112].

El espectro de alta resolución de la región C 1s del 5 % Ni@Pt/BC se muestra en la Figura 6.9 a), la cual se deconvoluciona en cuatro picos correspondientes a las especies C=C sp², C-C sp³, C-O y C=O. La especie sp² es también la de concentración más alta (51.2 % at., Tabla 6.5).

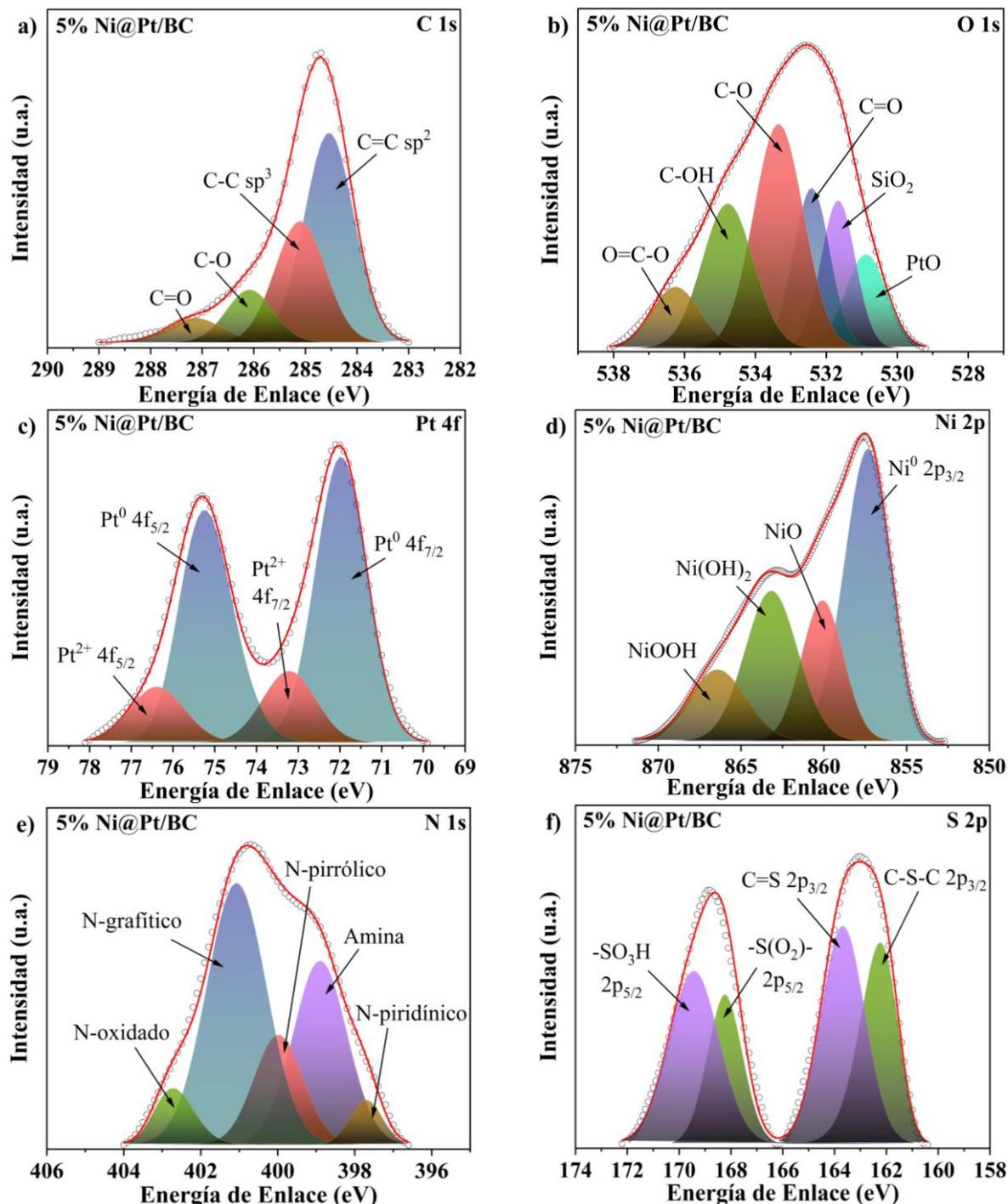


Figura 6.9. Deconvolución de espectros XPS de 5 % Ni@Pt/BC en las regiones de a) C 1s; b) O 1s; c) Pt 4f; d) Ni 2p; e) N 1s y f) S 2p.

Mientras tanto, la región O 1s (Figura 6.9 b) muestra un pico en 530.88 asignado a la interacción de oxígeno con Pt (PtO). El siguiente pico en 531.66 eV se debe a enlaces de oxígeno con Si, siendo la especie SiO₂ que ha sido identificada en el espectro de BC en la Figura 6.8 b). Los demás picos corresponden a los grupos C=O, C-O, C-OH y O=C-O. Por su parte, en la deconvolución de la región Pt 4f (Figura 6.9 c) se observan picos en 71.97 y 75.24 eV correspondientes al Pt⁰ en los estados 4f_{7/2} y 4f_{5/2}, respectivamente. Las señales en 73.22 y 76.39 eV corresponden a Pt²⁺, debidas a la formación de PtO.

La región de alta resolución de Ni 2p presenta una deconvolución en cuatro picos (Figura 6.9 d) con una señal de mayor concentración relativa (43.3 % at., Tabla 6.5) en 857.33 eV, asignada a Ni en su estado metálico (Ni⁰). Los demás picos corresponden a las especies NiO, Ni(OH)₂ y NiOOH. A su vez, en la deconvolución de la región N 1s (Figura 6.9 e) se obtienen cinco señales correspondientes a especies de N-piridínico, amina, N-pirrólico, N-grafítico y N-oxidado en 397.70, 398.90, 399.98, 401.07 y 402.72 eV, respectivamente. Así mismo, en la Figura 6.9 f) se muestra que la región S 2p del 5 % Ni@Pt/BC presenta especies C-S-C, C=S, sulfona y sulfhídrico.

Como puede observarse, algunas características de superficie de 5 % Ni@Pt/BC se deben al uso de BC como soporte, como es la presencia de los heteroátomos N y S, así como la especie SiO₂.

Tabla 6.5. Parámetros XPS de 5 % Pt/C, 5 % Ni@Pt/C, BC y 5 % Ni@Pt/BC.

Nanocatalizador	Estado	Especie	Energía de enlace (eV)	Composición (% at.)
5 % Pt/C	C 1s	C=C sp ²	284.68	72.2
	C 1s	C-C sp ³	285.28	19.7
	C 1s	C-O	285.89	5.7
	C 1s	C=O	286.40	2.4
	O 1s	PtO	531.64	11.6
	O 1s	C=O	532.82	60.3
	O 1s	C-O	533.89	19.9
	O 1s	C-OH	534.76	8.3
	Pt 4f _{7/2}	Pt ⁰	71.62	34.7

	Pt 4f _{7/2}	Pt ²⁺	72.58	20.7
	Pt 4f _{5/2}	Pt ⁰	74.99	33.9
	Pt 4f _{5/2}	Pt ²⁺	76.12	10.7
5 % Ni@Pt/C	C 1s	C=C sp ²	284.60	69.3
	C 1s	C-C sp ³	285.27	20.9
	C 1s	C-O	285.86	8.0
	C 1s	C=O	286.42	1.9
	O 1s	PtO	531.42	11.6
	O 1s	C=O	532.59	58.5
	O 1s	C-O	533.81	19.8
	O 1s	C-OH	534.59	10.1
	Pt 4f _{7/2}	Pt ⁰	71.94	42.7
	Pt 4f _{7/2}	Pt ²⁺	73.30	14.0
	Pt 4f _{5/2}	Pt ⁰	75.21	32.3
	Pt 4f _{5/2}	Pt ²⁺	76.44	11.0
	Ni 2p	Ni ⁰	856.28	46.9
	Ni 2p	NiO	858.20	14.2
	Ni 2p	Ni(OH) ₂	861.68	25.6
	Ni 2p	NiOOH	864.53	13.4
BC	C 1s	C=C sp ²	284.57	58.9
	C 1s	C-C sp ³	285.35	28.8
	C 1s	C-O	286.33	8.9
	C 1s	C=O	287.34	3.4
	O 1s	Óxido de metal	529.87	3.9
	O 1s	SiO ₂	530.81	9.7
	O 1s	C=O	531.97	35.0
	O 1s	C-O	533.38	36.4

	O 1s	C-OH	534.67	8.7
	O 1s	O=C-O	535.61	6.3
	N 1s	N-piridínico	399.08	8.3
	N 1s	Amina	399.95	19.7
	N 1s	N-pirrólico	400.97	25.4
	N 1s	N-grafítico	402.21	40.2
	N 1s	N-oxidado	403.34	6.4
	S 2p _{3/2}	C-S-C	162.57	17.8
	S 2p _{3/2}	C=S	164.11	39.3
	S 2p _{5/2}	-S(O ₂)-	167.98	17.0
	S 2p _{5/2}	-SO ₃ H	169.28	25.9
5 % Ni@Pt/BC	C 1s	C=C sp ²	284.54	51.2
	C 1s	C-C sp ³	285.10	30.1
	C 1s	C-O	286.08	12.1
	C 1s	C=O	287.14	6.6
	O 1s	PtO	530.88	10.8
	O 1s	SiO ₂	531.66	14.0
	O 1s	C=O	532.41	16.0
	O 1s	C-O	533.35	30.7
	O 1s	C-OH	534.78	20.4
	O 1s	O=C-O	536.25	8.1
	Pt 4f _{7/2}	Pt ⁰	71.97	43.2
	Pt 4f _{7/2}	Pt ²⁺	73.22	11.2
	Pt 4f _{5/2}	Pt ⁰	75.24	36.6
	Pt 4f _{5/2}	Pt ²⁺	76.39	9.1
	Ni 2p	Ni ⁰	857.33	43.3
	Ni 2p	NiO	860.08	18.7

Ni 2p	Ni(OH) ₂	863.17	25.1
Ni 2p	NiOOH	866.42	12.9
N 1s	N-piridínico	397.70	4.1
N 1s	Amina	398.90	28.5
N 1s	N-pirrólico	399.98	15.5
N 1s	N-grafítico	401.07	45.4
N 1s	N-oxidado	402.72	6.5
S 2p _{3/2}	C-S-C	162.24	24.3
S 2p _{3/2}	C=S	163.68	30.5
S 2p _{5/2}	-S(O ₂)-	168.23	17.4
S 2p _{5/2}	-SO ₃ H	169.43	27.8

6.3 Caracterización electroquímica de los nanocatalizadores

6.3.1 Voltamperometría cíclica

La Figura 6.10 muestra los CVs de a) 20 % Pt/C, b) 5 % Pt/C, c) 5 % Ni@Pt/C, d) BC, e) 5 % Pt/BC, y f) 5 % Ni@Pt/BC antes y después de ADT (ciclo 1 y 3000). Se observan: i) la región de adsorción y desorción de hidrógeno ($H_{ads/des}$), entre ~ 0.05 y 0.5 V vs. RHE; ii) la región de la doble capa eléctrica, entre ~ 0.5 y 0.75 V vs. RHE; y iii) la región de formación/reducción de óxidos de Pt, entre ~ 0.75 y 1.2 V vs. RHE.

Antes de ADT, el CV de 20 % Pt/C exhibe dos picos aproximadamente a 0.3 y 0.4 V vs. RHE en el barrido positivo, los cuales se deben a la desorción de hidrógeno en los planos (110) y (100) de Pt [113]. Así mismo, presenta dos picos de densidad de corriente (j) en el barrido negativo relacionados a la adsorción de hidrógeno aproximadamente 0.35 y 0.22 V vs. RHE. Además, se muestra un incremento en j a partir de 0.73 V vs. RHE en el barrido positivo y a partir de 0.84 V vs. RHE en el barrido negativo, correspondientes a la formación de óxidos de platino y su posterior reducción [114]. Los CV de 5 % Pt/C y 5 % Ni@Pt/C muestran algunas de las características de 20 % Pt/C, pero la intensidad de j es claramente menor. Esto puede atribuirse a su más bajo contenido de Pt, además de la presencia de Ni en el núcleo-coraza.

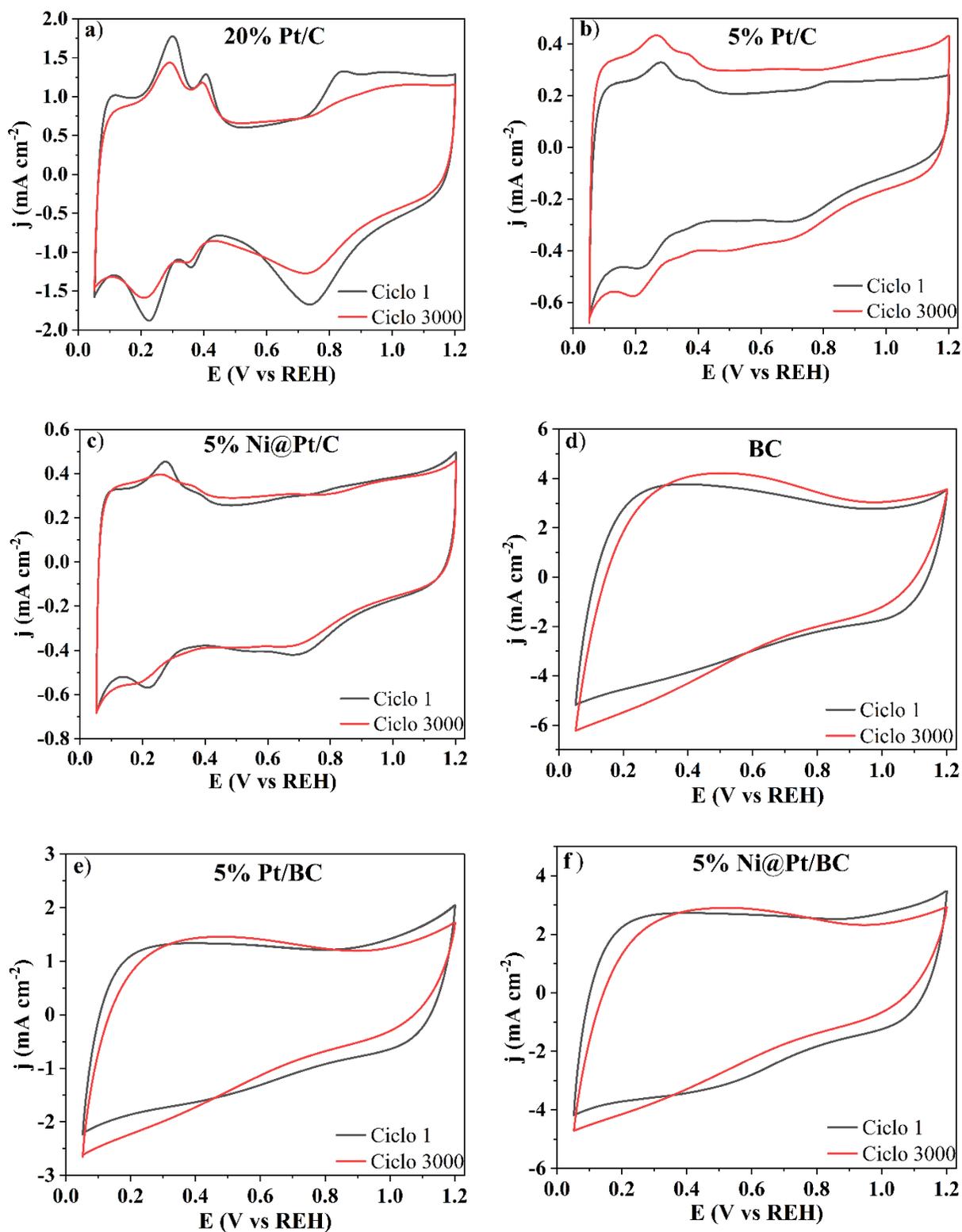


Figura 6.10. CV antes y después de 3000 ciclos de ADT. a) 20 % Pt/C, b) 5 % Pt/C, c) 5 % Ni@Pt/C, d) BC, e) 5 % Pt/BC, f) 5 % Ni@Pt/BC. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con N₂. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹.

Por su parte, el CV de BC presenta un comportamiento semi-capacitivo. Su doble capa es ancha y los valores de j son más altos que en el caso de los nanocatalizadores soportados en C. Este comportamiento es característico de biocarbones derivados de biomasa conteniendo sitios de heteroátomos [115, 116]. Evidentemente, los CVs de 5 % Pt/BC y 5 % Ni@Pt/BC muestran algunas características de BC. Por ejemplo, su doble capa ancha. Sin embargo, en estos nanocatalizadores no se definen claramente los picos de j relacionados con las regiones de $H_{ads/des}$ y de formación/reducción de óxidos de Pt. Este comportamiento es atribuido al bajo contenido de Pt y a los valores altos de j generados por BC.

Después de ADT (ciclo 3000) los valores de j de 20 % Pt/C y 5 % Pt/C en el intervalo de potencial disminuyen, un efecto que puede observarse más claramente en el último. Este comportamiento puede atribuirse a procesos de aglomeración y segregación de nanopartículas de Pt, así como su probable lixiviación debido a la polarización de los nanocatalizadores [117]. En el caso de 5 % Ni@Pt/C, algunos picos de j entre 0.2 y 0.3 V vs. RHE disminuyen, aunque el efecto negativo de la polarización es menor que el observado en 5 % Pt/C lo que indica una mayor estabilidad electroquímica del núcleo-coraza.

Mientras tanto, los CVs después de ADT de 5 % Pt/BC, 5 % Ni@Pt/BC presentan un ligero cambio con respecto al ciclo 1, con valores de j similares. La variación en estos nanocatalizadores es análoga a la mostrada por BC. Al no tener picos de j relacionados con procesos Faradaicos en sitios de Pt, el cambio observado puede atribuirse al soporte.

6.3.2 Evaluación de actividad electrocatalítica para la RRO

En la Figura 6.11 a) se muestran las curvas de polarización de la RRO en el disco o electrodo de trabajo conteniendo el nanocatalizador 20 % Pt/C. Se observa que j producida por el disco aumenta con el incremento de la velocidad de rotación, esto debido al aumento de transporte de especies activas (O_2) hacia la superficie del nanocatalizador [114].

Así mismo, se muestra la corriente generada por el anillo (I), la cual se relaciona con la formación de especies HO_2^- como intermediarias de la RRO. Esta es significativamente más pequeña que la del disco, con un máximo de 3.14 μA a 0.05 V vs. RHE a 1600 rpm.

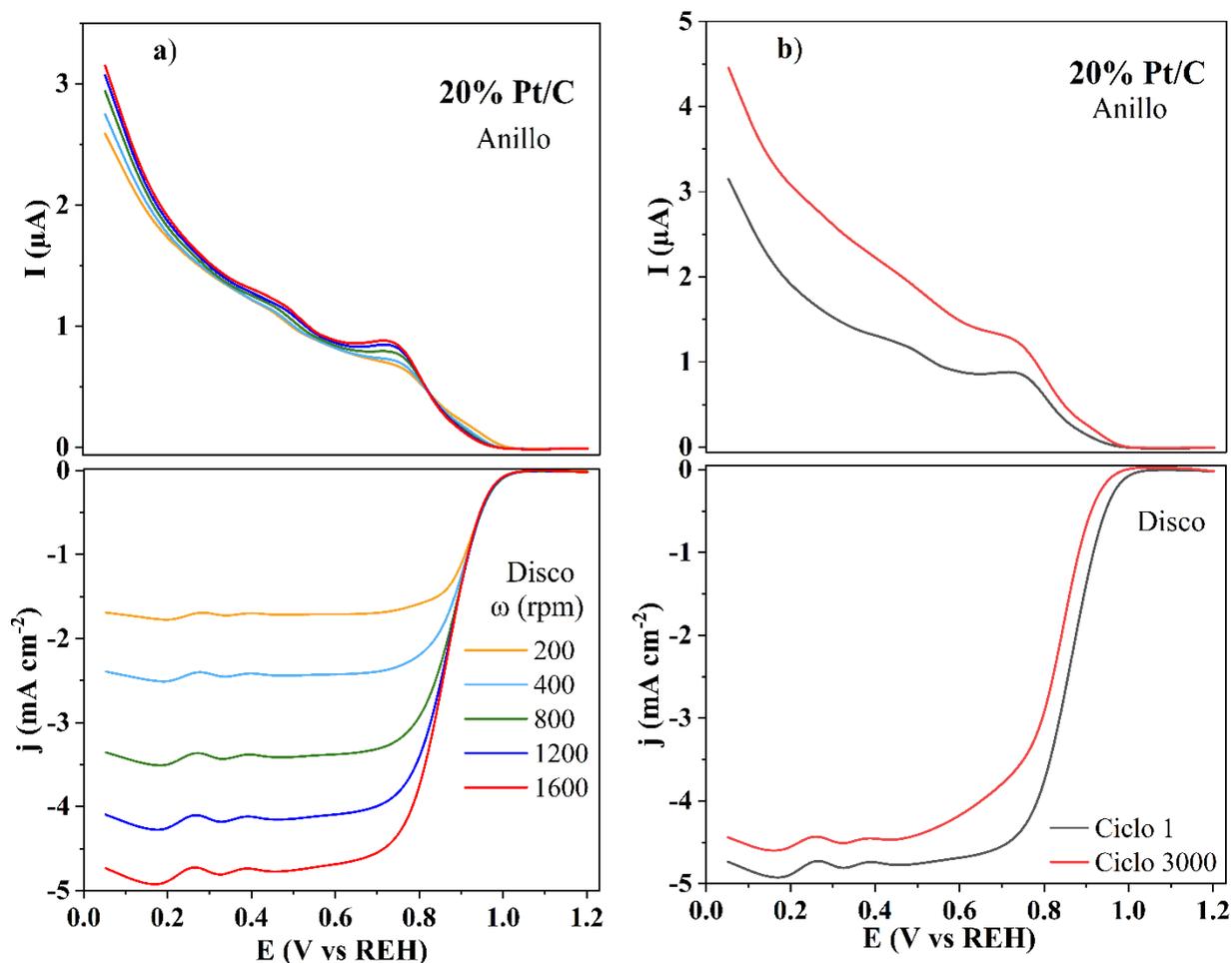


Figura 6.11. a) Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en 20 % Pt/C. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O_2 . Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} .

En la Figura 6.11 b) se muestran las curvas de polarización del disco y del anillo en 20 % Pt/C antes y después de ADT a 1600 rpm. Los valores de j debido a la RRO disminuyen en el ciclo 3000, comparados con el ciclo 1. En el caso de I , aumenta en el ciclo 3000. Estos resultados indican por un lado una reducción en actividad catalítica para la RRO, lo que se confirma por el desplazamiento de la curva de polarización hacia potenciales más negativos. Y por el otro, se sugiere un incremento en la producción de HO_2^- después de ADT en el anillo. Los valores de E_{onset} de la RRO en 20 % Pt/C son 1.025 y 0.979 V vs. RHE antes y después de ADT, respectivamente (Tabla 6.6). Además, el desplazamiento negativo en $E_{1/2}$ es de 28 mV vs. RHE después de 3000 ciclos (Tabla 6.6). Por su parte, I aumenta a $4.45 \mu\text{A}$ a 0.05 V vs. RHE (ciclo 3000). Sin embargo, un valor tan pequeño sugiere una tasa de formación de HO_2^- baja en el nanocatalizador [114].

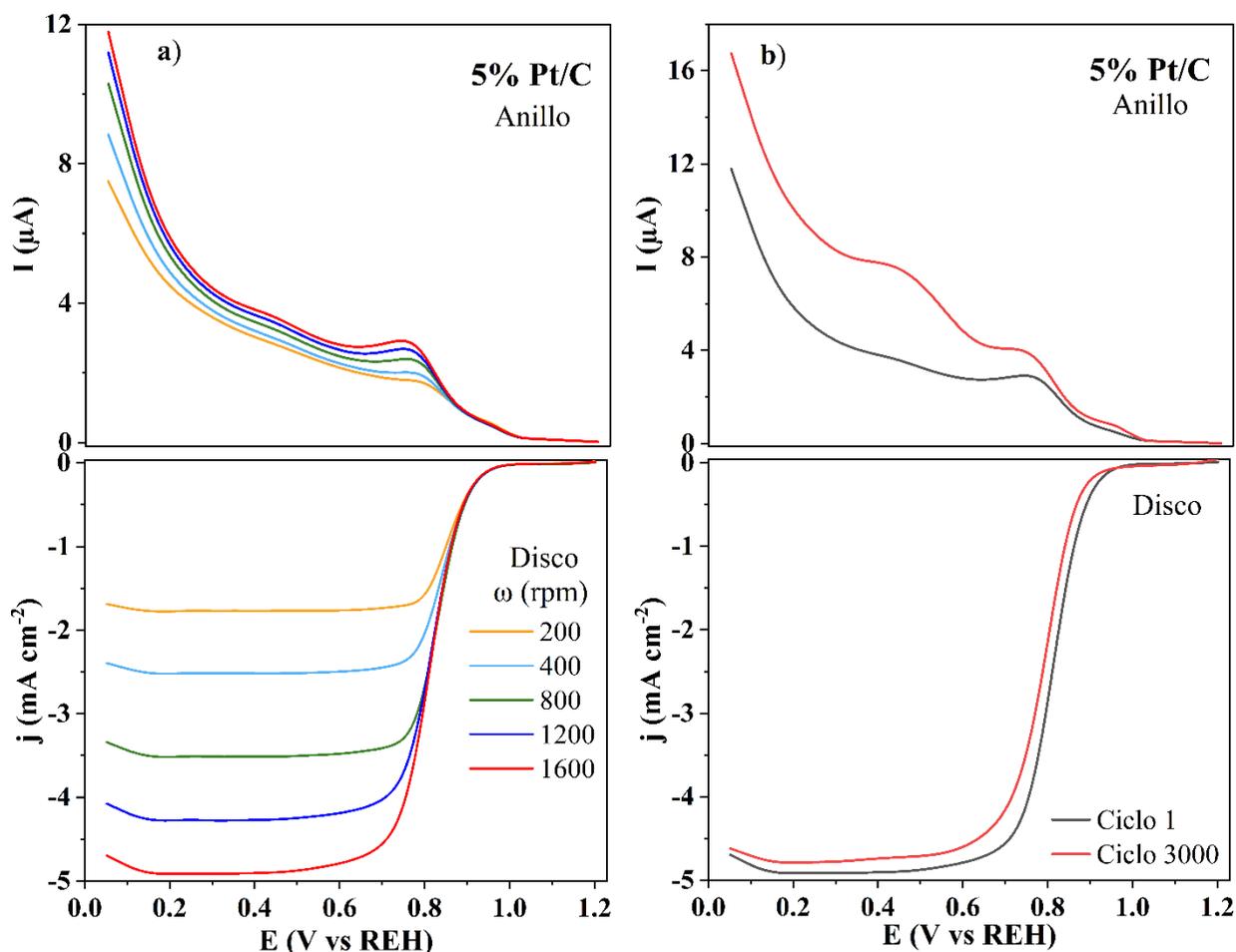


Figura 6.12. a) Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en 5 % Pt/C. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O_2 . Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} .

En la Figura 6.12 a) se muestran las curvas de polarización de la RRO en 5 % Pt/C (disco), así como las del anillo. En general, los valores de j debidos a la RRO generados por 5 % Pt/C son similares a los de 20 % Pt/C a las diferentes velocidades de rotación. Sin embargo, el valor de E_{onset} es de 0.977 V vs. RHE (ciclo 1) en este nanocatalizador (Tabla 6.6), 46 mV vs. RHE más negativo respecto a 20 % Pt/C. Así mismo, $E_{1/2}$ es 51 mV más negativo que en 20 % Pt/C (Tabla 6.6). Por otro lado, $I=11.77 \mu\text{A}$ a 0.05 V vs. RHE, más alta que en el caso de 20 % Pt/C.

En la Figura 6.12 b) se muestra la comparación de actividad catalítica antes y después de ADT de 5 % Pt/C. Los valores de E_{onset} y $E_{1/2}$ presentan una disminución hacia valores más negativos después de los 3000 ciclos (Tabla 6.6), mientras que la corriente colectada por el anillo se

incrementa después de ADT. Es decir, también hay una pérdida de actividad catalítica después de ADT.

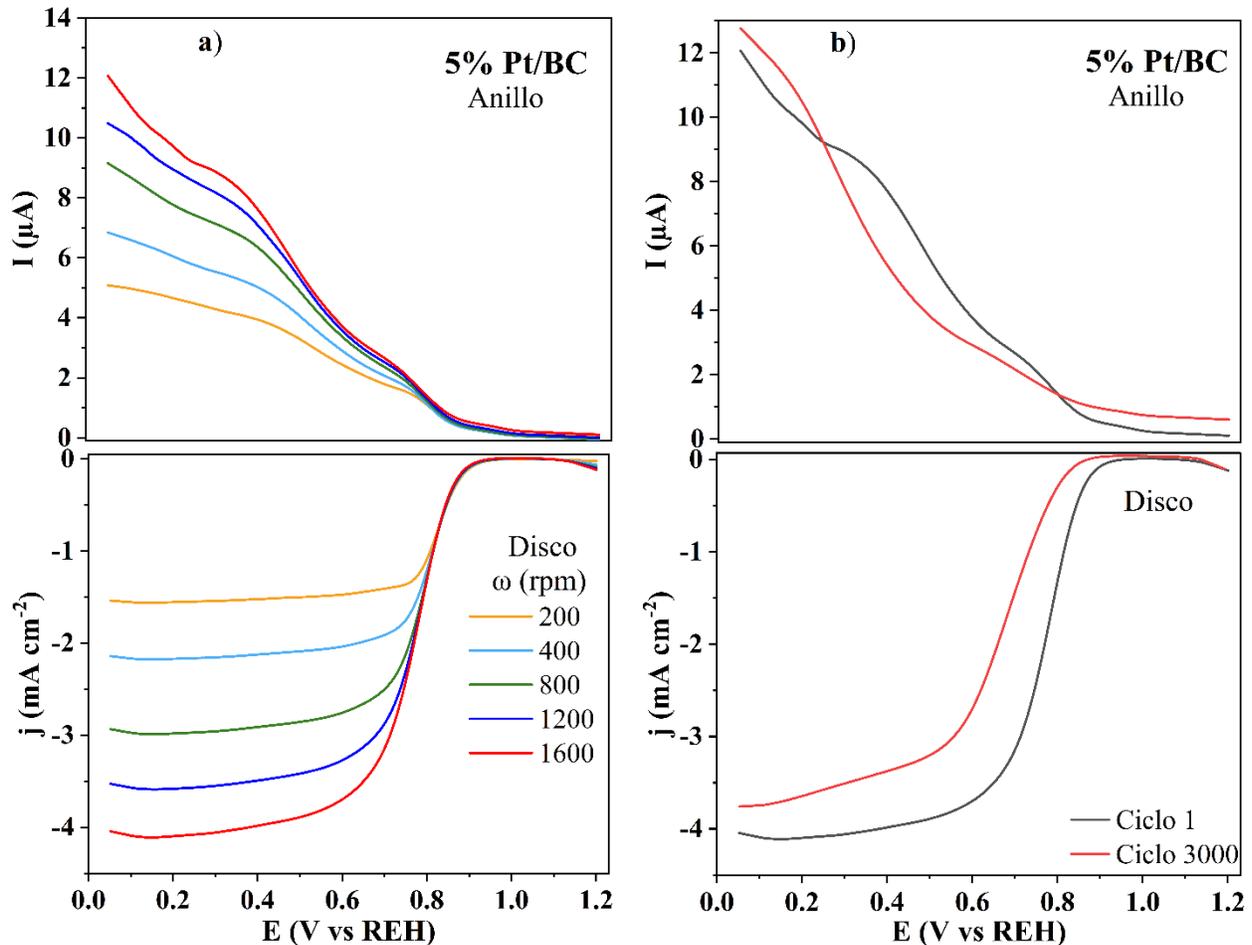


Figura 6.13. a) Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en 5 % Pt/BC. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O_2 . Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} .

La Figura 6.13 a) muestra la caracterización del nanocatalizador 5 % Pt/BC durante la RRO. En general, su desempeño es menor al 20 % Pt/C y 5 % Pt/C. En términos de E_{onset} y $E_{1/2}$, presenta valores 24 y 39 mV vs. RHE más negativos que 5 % Pt/C (Ciclo 1, Tabla 6.6), respectivamente. En la Figura 6.13 b) se muestra un notorio desplazamiento hacia potenciales negativos de $E_{1/2}$ después de ADT (84 mV vs. RHE comparado con el ciclo 1). Esto se ve reflejado en una clara disminución de j en la curva de polarización después de ADT, respecto al ciclo 1. Su producción de I es similar a la de 5 % Pt/C ($12.06 \mu\text{A}$, Tabla 6.6), con solo un ligero incremento después de ADT.

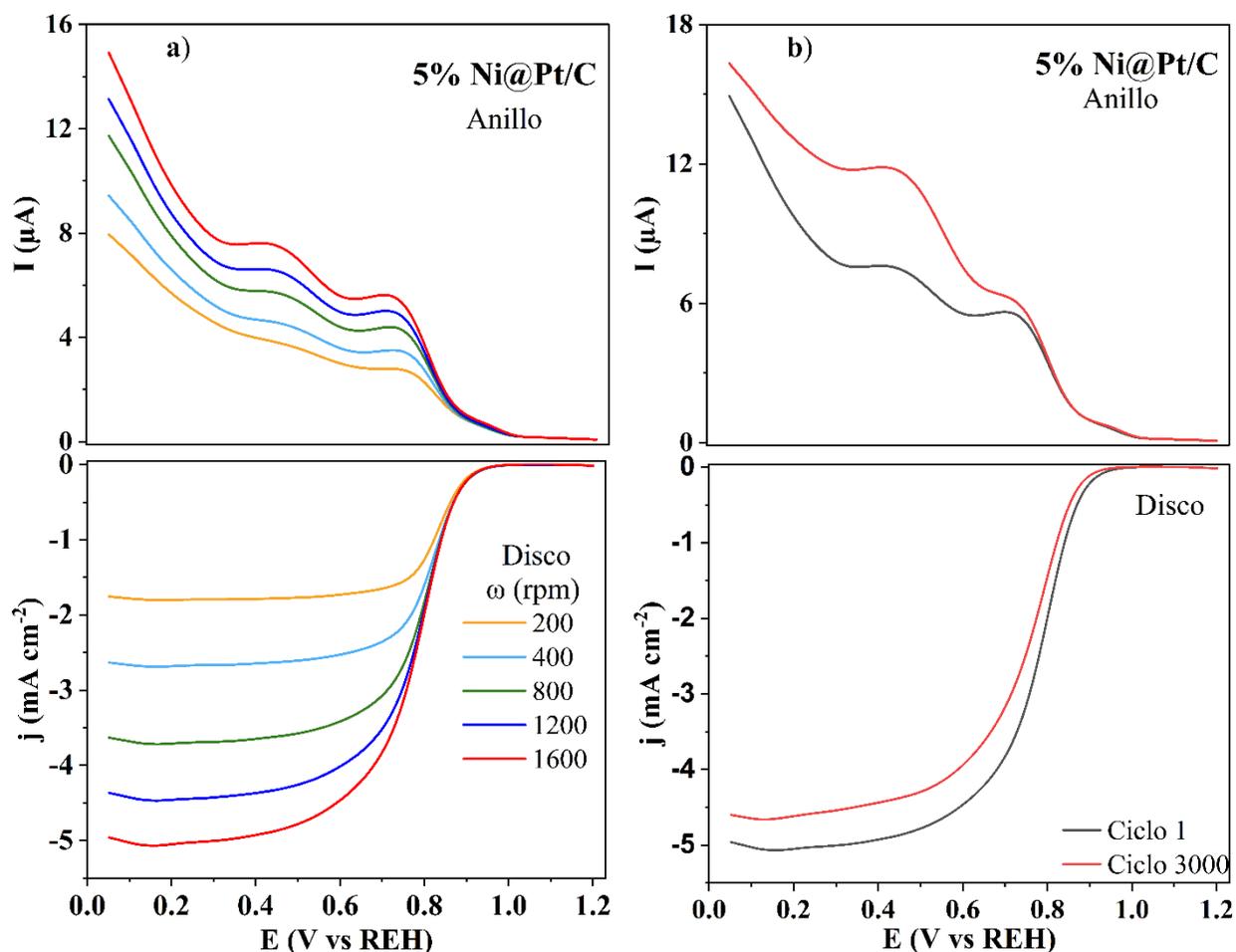


Figura 6.14. a) Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en 5 % Ni@Pt/C. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O_2 . Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} .

Por su parte, 5 % Ni@Pt/C (Figura 6.14 a) presenta valores de E_{onset} y $E_{1/2}$ de 0.966 y 0.801 V vs. RHE, es decir, solo 11 y 12 mV vs. RHE más negativos, respectivamente, que los de 5 % Pt/C (Tabla 6.6). Por lo tanto, el desempeño de 5 % Ni@Pt/C es comparable con el de 5 % Pt/C.

En la Figura 6.14 b), se muestra un desplazamiento hacia potenciales negativos después de ADT (ciclo 3000) en términos de E_{onset} y $E_{1/2}$ de 33 y 32 mV vs. RHE, respectivamente. Además, genera $I = 14.91 \mu\text{A}$ (ciclo 1, Tabla 6.6), mayor a la de 5 % Pt/C.

Para 5 % Ni@Pt/BC (Figura 6.15 a) se tiene E_{onset} y $E_{1/2}$ de 0.960 y 0.794 V vs. RHE, es decir, valores 17 y 19 mV vs. RHE más negativos, respectivamente, en relación con 5 % Pt/C (Tabla 6.6).

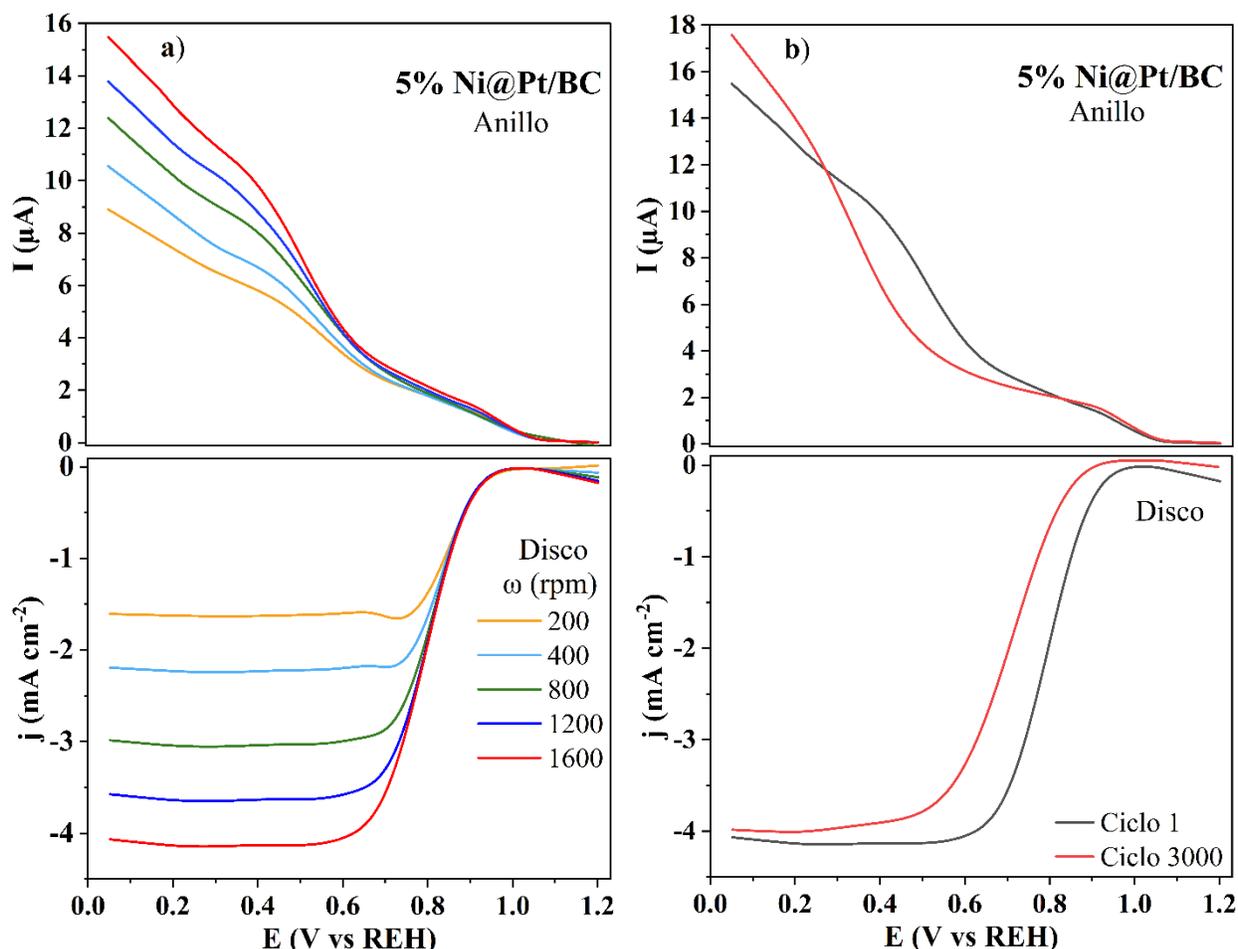


Figura 6.15. a) Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en 5 % Ni@Pt/BC. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O_2 . Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} .

Por el contrario, comparado con 5 % Pt/BC, el nanocatalizador 5 % Ni@Pt/BC muestra parámetros E_{onset} y $E_{1/2}$ más positivos (de 7 y 19 mV vs. RHE, respectivamente, Tabla 6.6). Así mismo, el desempeño de 5 % Ni@Pt/BC es comparable con el de 5 % Ni@Pt/C, teniendo solo un desplazamiento de 6 y 7 mV vs. RHE, en términos E_{onset} y $E_{1/2}$ (Tabla 6.6).

En la Figura 6.15 b) se muestra un desplazamiento a potenciales negativos después de ADT (ciclo 3000) en términos de E_{onset} y $E_{1/2}$ de 47 y 85 mV vs. RHE, respectivamente. Además, genera $17.57 \mu\text{A}$ (ciclo 3000) de corriente en el anillo a 0.05 V vs. RHE a 1600 rpm. En general, tomando en cuenta estos parámetros, la actividad catalítica de 5 % Ni@Pt/BC se compara con la de 5 % Ni@Pt/C, es superior a la de 5 % Pt/BC, aunque es más baja que la de 5 % Pt/C.

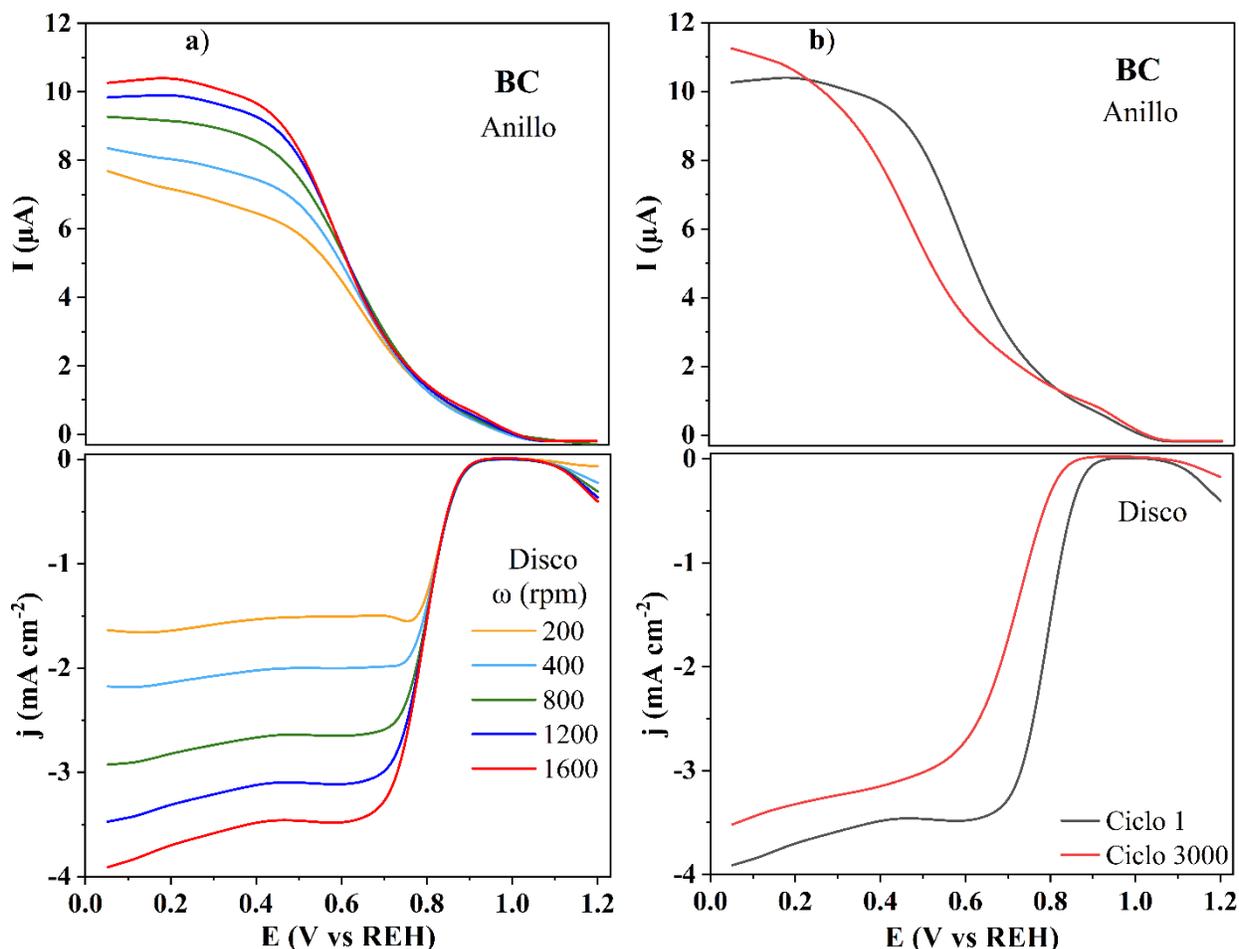


Figura 6.16. a) Curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) en BC. b) Curvas de polarización antes y después de 3000 ciclos de ADT a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O_2 . Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} .

En la Figura 6.16 a) se muestran las curvas de polarización de la RRO de BC. En general, muestra valores de j menores a los catalizadores anteriores. Presenta un E_{onset} y $E_{1/2}$ de 0.907 y 0.792 V vs. RHE, respectivamente, los más negativos en la Tabla 6.6 antes de ADT. Además, en la Figura 6.16 b) se muestra un desplazamiento a potenciales negativos después de ADT (ciclo 3000) en términos de E_{onset} y $E_{1/2}$ de 58 y 55 mV vs. RHE, respectivamente.

Sin embargo, debe mencionarse que la actividad catalítica de BC para la RRO es más alta comparada con biocarbones obtenidos de otras fuentes de biomasa en el Laboratorio [18, 21, 118, 119]. Incluso, es más alta que la de un biocarbón obtenido de lodos de la PTAR de Saltillo sin utilizar tratamiento hidrotérmico (es decir, solamente carbonización y activación por pirólisis) [120].

Tabla 6.6. Parámetros de la RRO en los nanocatalizadores a 1600 rpm.

Nanocatalizador	E_{onset} (V vs RHE)		$E_{1/2}$ (V vs RHE)		I a 0.05 V vs. RHE (μA)	
	Ciclo 1	Ciclo 3000	Ciclo 1	Ciclo 3000	Ciclo 1	Ciclo 3000
20 % Pt/C	1.025	0.979	0.864	0.836	3.14	4.45
5 % Pt/C	0.977	0.944	0.813	0.794	11.77	16.74
5 % Pt/BC	0.953	0.869	0.774	0.690	12.06	12.76
5 % Ni@Pt/C	0.966	0.933	0.801	0.769	14.91	16.32
5 % Ni@Pt/BC	0.960	0.913	0.794	0.709	15.48	17.57
BC	0.907	0.849	0.792	0.717	10.25	11.25

La Figura 6.17 muestra las curvas de n y % HO_2^- (calculados con las ecuaciones (5.5) y (5.6), respectivamente) derivadas de la RRO en los nanocatalizadores antes y después de ADT. En el caso de 20 % Pt/C, su generación de % HO_2^- es de 0.76 % a 0.4 V vs. RHE antes de ADT (Tabla 6.7), un valor muy bajo y esperado para este nanocatalizador. Por su parte, $n= 3.98$, es decir, un mecanismo de reacción que involucra prácticamente una transferencia de $4e^-$, el valor esperado teóricamente para la RRO.

Después de ADT, hay un ligero incremento de % HO_2^- , mientras que n prácticamente se mantiene igual. Por su parte, % $\text{HO}_2^- = 2.10$ % y $n= 3.95$ en el ciclo 1 en 5 % Pt/C a 0.4 V vs. RHE (Tabla 6.7). En este caso, después de ADT hay un incremento en la producción de especies peróxido y un menor valor de n . Lo mismo ocurre con 5 % Ni@Pt/C comparando los parámetros en el ciclo 1 y en el 3000. Por su parte, los nanocatalizadores soportados en BC (y el mismo BC) presentan un comportamiento más estable, ya que % HO_2^- disminuye después de ADT, mientras que el valor de n aumenta.

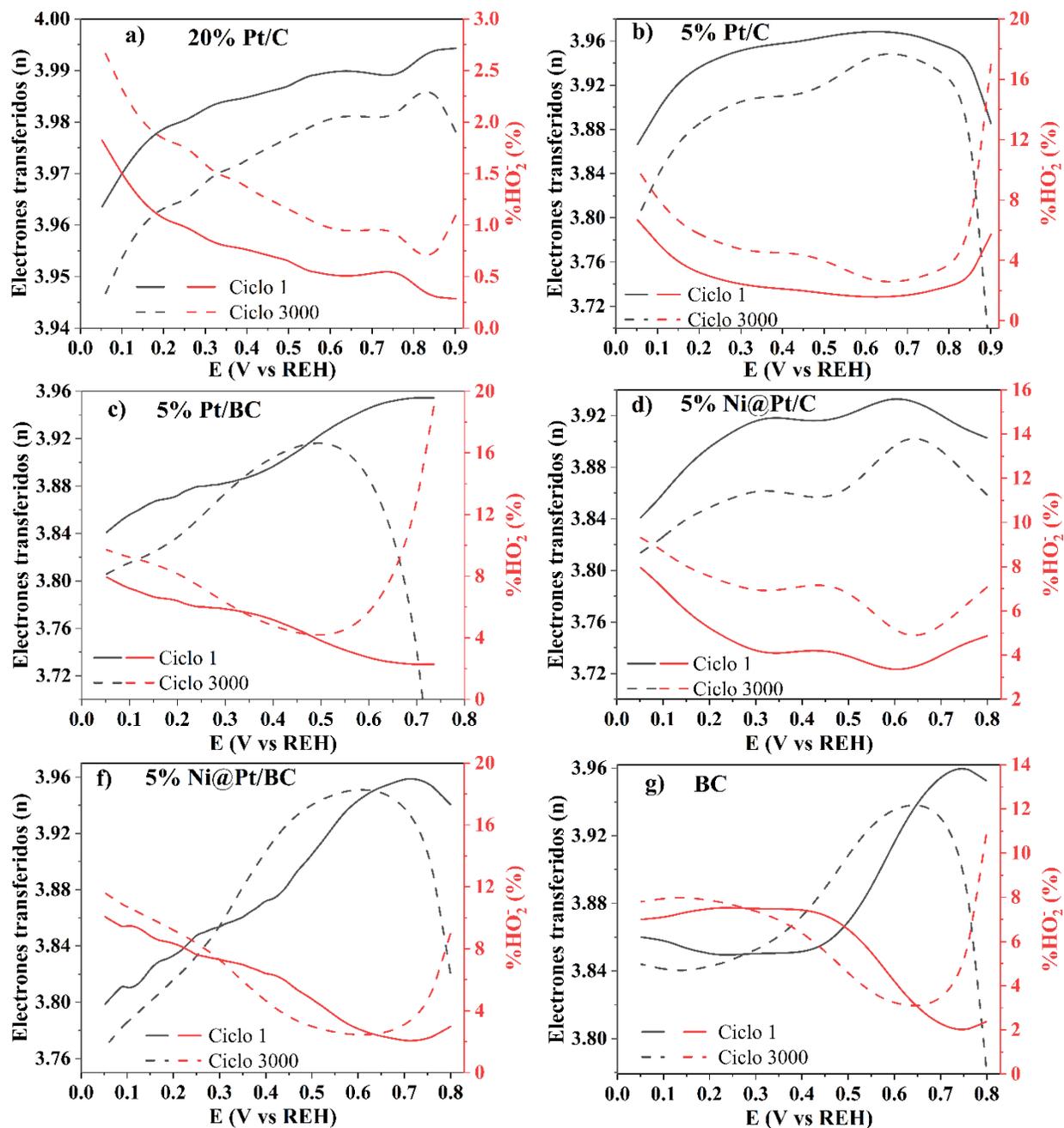


Figura 6.17. Curvas de n y $\% \text{HO}_2^-$ en a) 20 % Pt/C, b) 5 % Pt/C, c) 5 % Pt/BC, d) 5 % Ni@Pt/C, e) 5 % Ni@Pt/BC, f) BC.

En general, en términos de HO_2^- y n los nanocatalizadores muestran un alto desempeño para la RRO. Su producción de ion perhidroxilo es baja comparado con materiales núcleo-coraza reportados previamente [121, 122], mientras que el número de electrones transferidos indica un mecanismo con una transferencia de $4 e^-$ antes y después de ADT (Tabla 6.7).

Tabla 6.7. % HO₂⁻ y número de electrones transferidos en los nanocatalizadores para la RRO a 1600 rpm.

Nanocatalizador	% HO ₂ ⁻ a 0.4 V vs. RHE		n a 0.4 V vs. RHE	
	(%)			
	Ciclo 1	Ciclo 3000	Ciclo 1	Ciclo 3000
20 % Pt/C	0.76	1.36	3.98	3.97
5 % Pt/C	2.10	4.49	3.95	3.91
5 % Pt/BC	5.16	4.78	3.89	3.90
5 % Ni@Pt/C	4.17	7.10	3.91	3.85
5 % Ni@Pt/BC	6.40	4.62	3.87	3.90
BC	7.42	6.37	3.85	3.87

La gráfica de la actividad másica de los nanocatalizadores para la RRO se muestra en la Figura 6.18. Se pueden observar dos regiones con pendientes de Tafel (b) distintas, definidas en mayor o menor medida en cada nanocatalizador. La primera región está a bajos sobrepotenciales, es decir, entre 0.95 y 0.85 V vs. RHE. A altos sobrepotenciales (de 0.85 a 0.75 V vs. RHE) se encuentra la segunda región [77].

El cambio de b se atribuye a un efecto de las especies que contienen oxígeno adsorbido, como los intermedios de reacción de la RRO, o los grupos hidroxilo quimisorbidos del electrolito. Un valor de b pequeño a bajos sobrepotenciales se asocia a un mecanismo de adsorción de Temkin en un catalizador, presentando una mayor cobertura de especies de oxígeno en su superficie; mientras que b a altos sobrepotenciales se atribuye a una adsorción de Langmuir debido a la primera transferencia de electrones de la reacción [77]. Valores teóricos de b de 60 y 120 mV dec⁻¹ a sobrepotenciales bajos y altos, respectivamente, se han reportado para la RRO en medios alcalinos [123].

Los valores de b a bajos sobrepotenciales varían de -91 a -54 mV dec⁻¹ en los nanocatalizadores que contienen Pt. Son relativamente cercanos al teórico, aunque debe mencionarse que su variación puede estar relacionada con la participación del soporte de carbono que tiene un efecto importante en la cinética de la RRO en medio alcalino, como se ha reportado en la literatura [123]. En principio, valores de b menores a 60 mV dec⁻¹ se asocian a una cinética de reacción más rápida

debido a energías de adsorción de las especies más débiles a esos sobrepotenciales. En este sentido, en 5 % Pt/BC y 5 % Ni@Pt/BC $b = -54$ y -62 mV dec^{-1} , respectivamente, valores que se atribuyen a un efecto del soporte, ya que $b = -43$ mV dec^{-1} en BC.

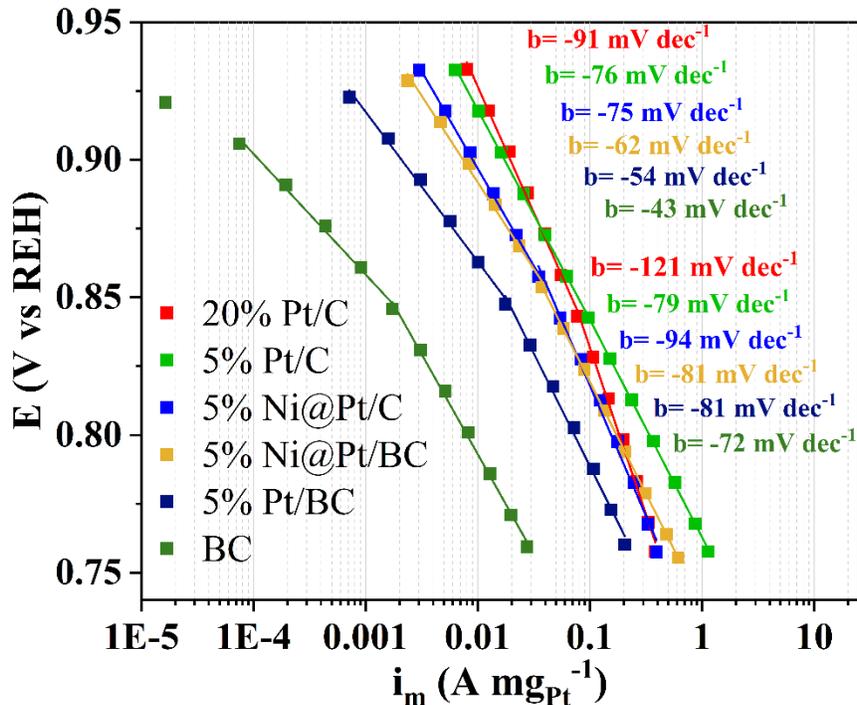


Figura 6.18. Gráficas de actividad másica de la RRO a 1600 rpm de 20 % Pt/C, 5 % Pt/C, 5 % Pt/BC, 5 % Ni@Pt/C, 5 % Ni@Pt/BC y BC. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O_2 . Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} .

Bajo el mecanismo de absorción de Langmuir, solo 20 % Pt/C tiene un valor de b cercano al teórico. En el resto de los nanocatalizadores b oscila entre 72 y 94 mV dec^{-1} , lo que indica una baja actividad catalítica a sobrepotenciales más altos. De la Figura 6.18, la actividad másica de 20 % Pt/C y 5 % Pt/C entre 0.95 y 0.85 V vs. RHE (a bajos sobrepotenciales, la región de mayor interés para cátodos de celdas AEMFC) es básicamente igual. Por su parte, 5 % Ni@Pt/C y 5 % Ni@Pt/BC tienen una actividad másica similar entre ellos, aunque ligeramente menor que los monometálicos. Como se puede observar, el desempeño másico de 5 % Pt/BC y BC es menor.

6.3.3 Evaluación de actividad electrocatalítica para la REO

La Figura 6.19 a-f) muestra las curvas de polarización de la REO antes y después de ADT en los nanocatalizadores. En 20 % Pt/C (Figura 6.19 a), E_{onset} en el ciclo 1 es de 1.603 V vs. RHE , que aumenta a 1.619 V después de los 3000 ciclos (Tabla 6.8). Así mismo, E_{onset} en el ciclo 1 de 5 %

Pt/C (Figura 6.19 b) es de 1.606 V vs. RHE, el cual aumenta 9 mV después de ADT (Tabla 6.8), Es decir, ambos nanocatalizadores monometálicos tiene un desempeño similar para la REO.

Sorprendentemente, en los nanocatalizadores 5 % Pt/BC, 5 % Ni@Pt/BC y BC (Figura 6.19 c, e y f), las curvas de polarización de la REO inician en 1.229 V vs. RHE, el cual es el potencial termodinámico del rompimiento electroquímico de la molécula del agua. La reacción experimental no puede ocurrir sin que exista un sobrepotencial. Al hacer un barrido de potencial en sentido positivo, j se incrementa hasta alcanzar un pico entre 1.7 y 1.8 V vs. RHE, para caer abruptamente.

Este comportamiento no puede atribuirse a la REO, sino que se trata de otra reacción. Se plantea aquí que se pudiera tratar de una reacción de superficie del biocarbón debido a su composición química de superficie (ver Figura 6.19 f), es decir, probablemente al someterse a potenciales altamente positivos, ocurren procesos de oxidación de los elementos que lo componen. Esto puede provocar baja estabilidad en el soporte, evitando que catalice la REO [124]. Además, se ha reportado que al tener ligantes electronegativos (S^{2-}) en las proximidades de los sitios metálicos activos, puede impedir la coordinación de la molécula reactante con el catalizador. Esto debido al aumento de la repulsión de la banda 3p de S con la banda 2p de oxígeno, provocando un aumento considerable en el sobrepotencial de la REO [125]. Desafortunadamente, el comportamiento de BC inhibe la actividad catalítica de 5 % Pt/BC y 5 % Ni@Pt/BC para la REO. Sin embargo, estudios de XPS después de la REO son necesarios para determinar las especies que se forman durante esta reacción y correlacionarlas con el comportamiento de los nanocatalizadores.

En la Figura 6.19 d), se muestra la curva de polarización de la REO en 5 % Ni@Pt/C, el cual genera los valores de j más altos en el intervalo de potencial escaneado, superando a 20 % Pt/C y 5 % Pt/C. El valor de E_{onset} en la nanoestructura núcleo-coraza es claramente más negativo antes y después de ADT (1.452 y 1.476 V vs. RHE, respectivamente) que los monometálicos, como se muestra en la Tabla 6.8. Además de E_{onset} , otro de los parámetros más relevantes para comparar la actividad catalítica de nanocatalizadores para la REO, es determinar el potencial cuando $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, lo que da una idea del sobrepotencial requerido para catalizar la reacción. Como se muestra en la Tabla 6.8, el potencial a ese valor de j en 5 % Ni@Pt/C antes y después de ADT es menor que en los monometálicos, lo que confirma su actividad catalítica más alta para la REO.

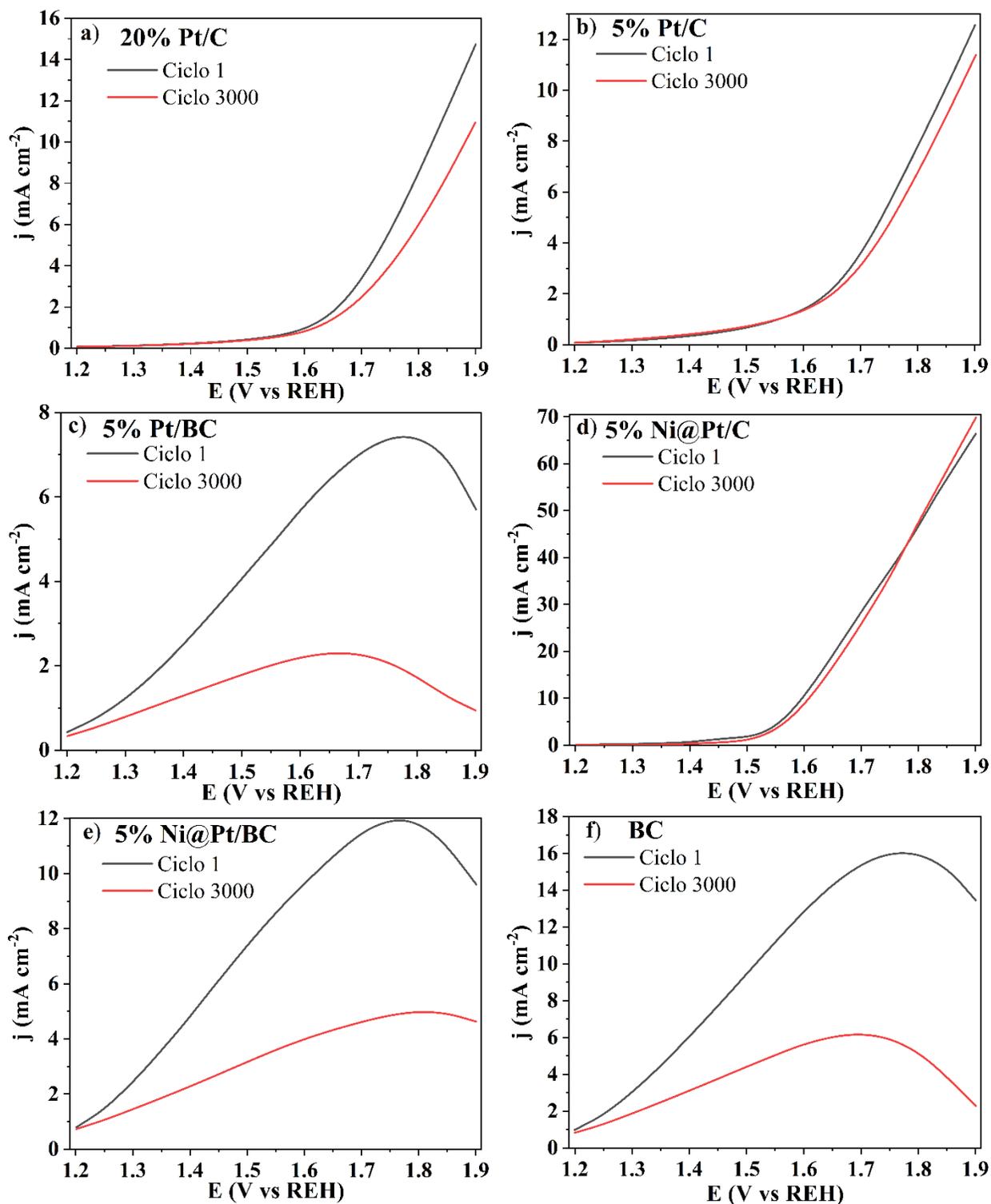


Figura 6.19. Curvas de polarización de la REO antes y después de ADT a 1600 rpm. a) 20 % Pt/C, b) 5 % Pt/C, c) 5 % Pt/BC, d) 5 % Ni@Pt/C, e) 5 % Ni@Pt/BC. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O₂. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹.

Tabla 6.8. Parámetros de la REO en los nanocatalizadores a 1600 rpm.

	E_{onset} (V vs. RHE)		E (V vs. RHE) a 10 mA cm⁻²	
	Ciclo 1	Ciclo 3000	Ciclo 1	Ciclo 3000
20 % Pt/C	1.603	1.619	1.825	1.882
5 % Pt/C	1.606	1.615	1.848	1.872
5 % Pt/BC	*	*	*	*
5 % Ni@Pt/C	1.452	1.476	1.580	1.592
5 % Ni@Pt/BC	*	*	*	*
BC	*	*	*	*

* No determinado

6.3.4 Potencial de oxígeno

La Figura 6.20 muestra el acoplamiento de las curvas correspondientes a la RRO y la REO (ciclo 1), a partir de las cuales se obtienen los datos para el cálculo de $\Delta E_{10,-3}$ (ecuación 5.8) y $\Delta E_{10,E_{1/2}}$ (ecuación 5.9).

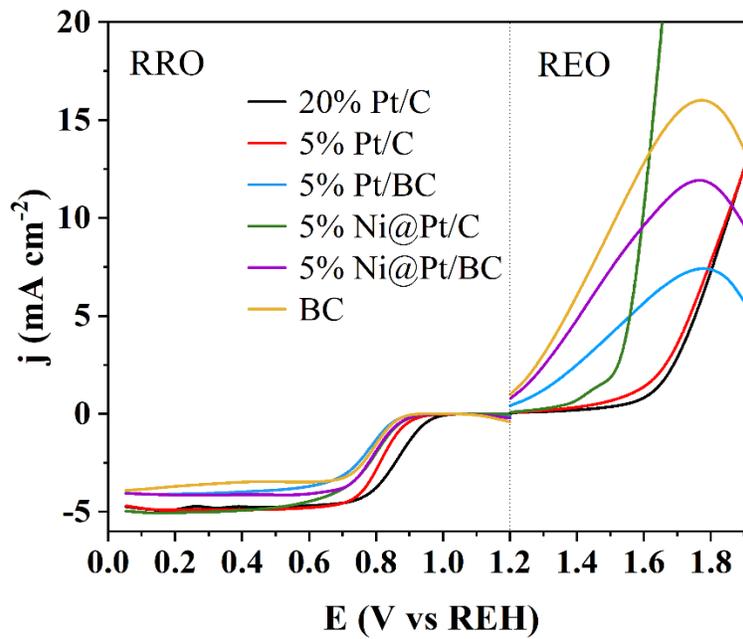


Figura 6.20. Curvas de polarización de la RRO y la REO, ciclo 1, a 1600 rpm. Electrolito: KOH 0.1 M saturado con O₂. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹.

A modo de comparación, el comportamiento bifuncional (i.e., la actividad catalítica para ambas reacciones) de los nanocatalizadores se presenta en la Tabla 6.9. Los nanocatalizadores 20 % Pt/C y 5 % Pt/C tienen una alta actividad catalítica para la RRO, pero baja para la REO, por lo que

presentan valores de $\Delta E_{10,E_{1/2}}$ y $\Delta E_{10,-3}$ más altos que los del nanocatalizador 5 % Ni@Pt/C antes de ADT. Los mismo ocurre después de los 3000 ciclos, donde 5 % Ni@Pt/C tiene un mayor grado de bifuncionalidad considerando ambas formas de evaluación. Su alta bifuncionalidad se puede atribuir principalmente a su alta actividad para la REO, debida al efecto positivo en la energía de adsorción de las especies en la superficie del nanocatalizador por medio de la modificación en la banda de valencia d de Pt por el núcleo de Ni [14].

Al comparar el desempeño de 5 % Ni@Pt/C con los materiales de la literatura (Tabla 6.9), se puede apreciar que tanto el $\Delta E_{10,E_{1/2}}$ y $\Delta E_{10,-3}$ es menor, por lo que se puede considerar como un material bifuncional prometedor para la RRO y REO. Hasta donde se pudo revisar, no se encontraron reportes en la literatura donde se evalúe el valor de $\Delta E_{10,E_{1/2}}$ y $\Delta E_{10,-3}$ después de pruebas de degradación acelerada.

Tabla 6.9. Comparación de parámetros de la RRO y la REO de los nanocatalizadores reportados en este trabajo y en la literatura.

Nanocatalizador	$\Delta E_{10,E_{1/2}}$ (V)		$\Delta E_{10,-3}$ (V)		Referencia
	Ciclo		Ciclo		
	1	3000	1	3000	
20 % Pt/C	0.96	1.04	0.98	1.08	Este trabajo
5 % Pt/C	1.03	1.07	1.05	1.10	Este trabajo
5 % Pt/BC	*	*	*	*	Este trabajo
5 % Ni@Pt/C	0.77	0.82	0.78	0.87	Este trabajo
5 % Ni@Pt/BC	*	*	*	*	Este trabajo
BC	*	*	*	*	Este trabajo
Ni@Au@Pd-rGO	0.98	NR	NR	NR	[126]
Ni@Pd-rGO	1.03	NR	NR	NR	[126]
Co₃O₄@N-csCNT-GNR	0.78	NR	0.80	NR	[78]
Co_{0.5}Fe_{0.5}S@N-MC	0.83	NR	NR	NR	[122]

* No determinado. NR: no reportado.

En resumen, el empleo de nanoestructuras núcleo-coraza permite mantener una elevada actividad catalítica para la RRO y REO en medio alcalino. Además, si catalizador se dispersa en BC es posible reducir el contenido de Pt y en consecuencia, reducir los costos de celdas y electrolizadores AEM. Sin embargo, el bajo desempeño del biocarbón como soporte para la REO hace necesario de realizar estudios adicionales para comprender su comportamiento durante esta reacción y potencializar su aplicación como soporte de nanocatalizadores.

7 Conclusiones

El BC mostró un área de superficie específica de $412 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con un diámetro promedio de poro de 4.88 nm, valores que contrastan positivamente con las del Vulcan ($250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $< 2 \text{ nm}$, respectivamente) para aplicaciones de soporte de nanocatalizadores. Estas propiedades favorecen la dispersión nanopartículas de Pt y de Ni@Pt, resultando en nanocatalizadores con alta estabilidad electroquímica.

La formación de nanoestructuras Ni@Pt permitió reducir el contenido de Pt en los nanocatalizadores en relación con el catalizador comercial, manteniendo una alta actividad para la RRO. Los nanocatalizadores 5 % Ni@Pt/C y 5 % Ni@Pt/BC mostraron una actividad catalítica comparable con la de 5 % Pt/C para la RRO, con un valor de % HO_2^- bajo, y n básicamente indicando una transferencia de $4e^-$. Por lo tanto, las características fisicoquímicas de BC resultaron adecuadas, siendo una propuesta atractiva para reemplazar Vulcan para esta reacción.

El nanocatalizador 5 % Ni@Pt/C superó en grado de bifuncionalidad al resto de los nanocatalizadores, en especial al 20 % Pt/C. La nanoestructura núcleo-coraza evidenció la más alta actividad catalítica para la REO. Su alta bifuncionalidad se atribuyó a un efecto positivo de interacción entre el núcleo de Ni con la coraza de Pt, que modificó la banda d de este último. Esto a su vez cambió favorablemente la energía de adsorción de especies en la superficie del nanocatalizador.

El BC tuvo un bajo desempeño como soporte para la REO, probablemente debido a reacciones de superficie del carbono y de varios otros elementos que lo componen, que provocaron su oxidación a potenciales positivos. Su pobre comportamiento inhibió la actividad catalítica de 5 % Ni@Pt/BC y 5 % Pt/BC para la reacción.

Producción académica

Participación en congresos:

- **R. Chavez-Alcazar**, I.L. Alonso-Lemus, F.J. Rodríguez-Varela. Evaluation of performance of Ni@Pt/BC (BC: biochar) core-shell nanocatalysts for the Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions in alkaline media. Póster en línea. XXI International Congress of the Mexican Hydrogen Society. 20-24 de septiembre del 2021.
- **R. Chavez-Alcazar**, I.L. Alonso-Lemus, B. Escobar-Morales, F.J. Rodríguez-Varela. High performance low-Pt content Ni@Pt/C (C: Vulcan XC-72) core-shell nanocatalysts for the Oxygen Reduction and Evolution Reactions in alkaline media. Póster en línea. LatinXChem Twitter Conference 2021. 20 de septiembre del 2021.

8 Referencias

- [1] L. Kumar, M. Hasanuzzaman, N.A. Rahim. Global advancement of solar thermal energy technologies for industrial process heat and its future prospects: A review. *Energy Convers. Manag.* 195 (2019) 885–908.
- [2] Y.-B. Chiu, C.-C. Lee. Effects of financial development on energy consumption: The role of country risks. *Energy Econ.* 90 (2020) 104833.
- [3] A. Hussain, S.M. Arif, M. Aslam. Emerging renewable and sustainable energy technologies: State of the art. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 71 (2017) 12–28.
- [4] M.I. Ahmad, M. Ismail, S. Riffat, *Renewable Energy and Sustainable Technologies for Building and Environmental Applications: Options for a Greener Future*, 1^a. ed., Springer International Publishing, Switzerland, 2016.
- [5] E. Leal da Silva, A. Cuña, C. Reyes Plascencia, C. Radtke, N. Tancredi, C. de Fraga Malfatti. Clean synthesis of biocarbon-supported Ni@Pd core–shell particles via hydrothermal method for direct ethanol fuel cell anode application. *Clean Technol. Environ. Policy.* 22 (2020) 259–268.
- [6] Y. Terayama, S. Furukawa, M. Nomura, T. Haji, M. Nishihara, O. Mendoza, Y. Sone, H. Matsumoto. Preparation of hydrophobic electrocatalyst layer and inorganic porous electrolyte layer for water absorbing porous electrolyte electrolysis cell. *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 11903–11912.
- [7] N.B. Muhamad, W.M. Khairul, F. Yusoff. Synthesis and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) functionalized graphene with gold nanoparticles as a potential oxygen reduction electrocatalyst. *J. Solid State Chem.* 275 (2019) 30–37.
- [8] C. Yang, O. Fontaine, J.-M. Tarascon, A. Grimaud. Chemical Recognition of Active Oxygen Species on the Surface of Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts. *Angew. Chemie.* 129 (2017) 8778–8782.
- [9] N.T. Suen, S.F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.J. Xu, H.M. Chen. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chem. Soc. Rev.*

46 (2017) 337–365.

- [10] O. Diaz-Morales, I. Ledezma-Yanez, M.T.M. Koper, F. Calle-Vallejo. Guidelines for the Rational Design of Ni-Based Double Hydroxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catal.* 5 (2015) 5380–5387.
- [11] P.K. Kalambate, Dhanjai, Z. Huang, Y. Li, Y. Shen, M. Xie, Y. Huang, A.K. Srivastava. Core@shell nanomaterials based sensing devices: A review. *TrAC Trends Anal. Chem.* 115 (2019) 147–161.
- [12] H. peng Feng, L. Tang, G. ming Zeng, Y. Zhou, Y. cheng Deng, X. Ren, B. Song, C. Liang, M. yun Wei, J. fang Yu. Core-shell nanomaterials: Applications in energy storage and conversion. *Adv. Colloid Interface Sci.* 267 (2019) 26–46.
- [13] G. Hernández-Vázquez, S. Dessources, I.L. Alonso-Lemus, B. Escobar-Morales, E. Reguera, F.J. Rodriguez-Varela. Development of Sn@Pt Core-Shell Nanostructures Supported on Vulcan and N-Doped Graphene as Nanocatalysts for the Ethylene Glycol Oxidation Reaction. *ECS Trans.* 86 (2018) 575–584.
- [14] X. Yin, L. Yang, Q. Gao. Core-shell nanostructured electrocatalysts for water splitting. *Nanoscale.* 12 (2020) 15944–15969.
- [15] S. Khodabakhshi, P.F. Fulvio, E. Andreoli. Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing. *Carbon.* 162 (2020) 604–649.
- [16] C. Takei, K. Kakinuma, K. Kawashima, K. Tashiro, M. Watanabe, M. Uchida. Load cycle durability of a graphitized carbon black-supported platinum catalyst in polymer electrolyte fuel cell cathodes. *J. Power Sources.* 324 (2016) 729–737.
- [17] A. Chalgin, C. Song, P. Tao, W. Shang, T. Deng, J. Wu. Effect of supporting materials on the electrocatalytic activity, stability and selectivity of noble metal-based catalysts for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 30 (2020) 289–297.
- [18] I.L. Alonso-Lemus, F.J. Rodriguez-Varela, M.Z. Figueroa-Torres, M.E. Sanchez-Castro, A.

- Hernandez-Ramírez, D. Lardizabal-Gutierrez, P. Quintana-Owen. Novel self-nitrogen-doped porous carbon from waste leather as highly active metal-free electrocatalyst for the ORR. *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 23409–23416.
- [19] J. Hnát, M. Paidar, K. Bouzek, in: A. Iulianelli, A. Basile (Eds.), *Hydrogen Production by Electrolysis*, Elsevier, Oxford, 2020, pp. 91–117.
- [20] G. Chisholm, L. Cronin, in: T.M. Letcher (Ed.), *Hydrogen From Water Electrolysis*, Elsevier, Oxford, 2016, pp. 315–343.
- [21] I.L. Alonso-Lemus, B. Escobar-Morales, D. Lardizabal-Gutierrez, L. de la Torre-Saenz, P. Quintana-Owen, F.J. Rodríguez-Varela. Short communication: Onion skin waste-derived biocarbon as alternative non-noble metal electrocatalyst towards ORR in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 12409–12414.
- [22] P.V. Nidheesh, A. Gopinath, N. Ranjith, A. Praveen Akre, V. Sreedharan, M. Suresh Kumar. Potential role of biochar in advanced oxidation processes: A sustainable approach. *Chem. Eng. J.* (2020) 126582.
- [23] I.L. Alonso-Lemus, M.Z. Figueroa-Torres, A.B. García-Hernández, B. Escobar-Morales, F.J. Rodríguez-Varela, A.F. Fuentes, D. Lardizabal-Gutierrez, P. Quintana-Owen. Low-cost sonochemical synthesis of nitrogen-doped graphene metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 30330–30338.
- [24] J.M. Andújar, F. Segura. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 2309–2322.
- [25] I. Dincer, O. Siddiqui, in: I. Dincer, O. Siddiqui (Eds.), *Fundamentals*, Elsevier, Cambridge, 2020, pp. 13–32.
- [26] P. Kurzweil, in: J. Garche (Ed.), *HISTORY | Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 579–595.
- [27] S. Campanari, G. Guandalini, in: A. Basile, G. Centi, M. De Falco, G. Iaquaniello (Eds.),

Fuel Cells: Opportunities and Challenges, Elsevier Inc., Amsterdam, 2019, pp. 335–358.

- [28] Y. Wang, B. Seo, B. Wang, N. Zamel, K. Jiao, X.C. Adroher. Fundamentals, materials, and machine learning of polymer electrolyte membrane fuel cell technology. *Energy AI*. 1 (2020) 100014.
- [29] J. Lindorfer, D.C. Rosenfeld, H. Böhm, in: T.M. Letcher (Ed.), *Fuel Cells: Energy Conversion Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2020, pp. 495–517.
- [30] 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.
- [31] H.S. Das, C.W. Tan, A.H.M. Yatim. Fuel cell hybrid electric vehicles: A review on power conditioning units and topologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76 (2017) 268–291.
- [32] L. Chen, Y.N. Nie, H. Yu, W.Q. Tao. Study on the mechanism of destruction triggering of membrane electrode assembly of hydrogen fuel cell. *Int. J. Heat Mass Transf.* 159 (2020) 120144.
- [33] A.K. Avci, Z.I. Önsan, in: I. Dincer (Ed.), *2.16 Catalysts*, Elsevier, Amsterdam, 2018, pp. 475–523.
- [34] B.G. Pollet, S.S. Kocha, I. Staffell. Current status of automotive fuel cells for sustainable transport. *Curr. Opin. Electrochem.* 16 (2019) 90–95.
- [35] H.T. Chung, D.A. Cullen, D. Higgins, B.T. Sneed, E.F. Holby, K.L. More, P. Zelenay. Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst. *Science*. 357 (2017) 479–484.
- [36] K. Kakaei, M.D. Esrafil, A. Ehsani, in: G.Z. Kyzas, A.C. Mitropoulos (Eds.), *Oxygen Reduction Reaction*, Elsevier, Amsterdam, 2019, pp. 203–252.
- [37] D. Geng, N. Ding, T.S.A. Hor, Z. Liu, X. Sun, Y. Zong. Potential of metal-free “graphene alloy” as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 1795–1810.

- [38] M. Jafari, M.R. Rahimpour, in: A. Basile, T.W. Napporn (Eds.), *Low Temperature Electrochemical Production of Hydrogen Using Membranes*, Elsevier, Oxford, 2020, pp. 171–202.
- [39] M. Corengia, A.I. Torres, in: M. Realf, C. Laird, S. Muñoz-Garcia (Eds.), *Two-Phase Dynamic Model for PEM Electrolyzer*, Elsevier B.V., Colorado, 2018, pp. 1435–1440.
- [40] H. Narayanan, B. Viswanathan, K.R. Krishnamurthy, H. Nair, in: F. Calise, M. Dentice d'Accadia, M.G.L. Santarelli, A. Lanzini, D. Ferrero (Eds.), *Hydrogen from Photo-Electrocatalytic Water Splitting*, Elsevier, Cambridge, 2019, pp. 419–486.
- [41] X. Yan, R. Javed, Y. Gong, D. Ye, H. Zhao, in: L. Zhang, H. Zhao, D.P. Wilkinson, X. Sun, J. Zhang (Eds.), *Fundamentals of Water Electrolysis*, CRC Press, Boca Raton, 2020, pp. 1–26.
- [42] T. Smolinka, E.T. Ojong, J. Garche, in: P.T. Moseley, J. Garche (Eds.), *Hydrogen Production from Renewable Energies-Electrolyzer Technologies*, Elsevier Inc., Oxford, 2015, pp. 103–128.
- [43] I. López, L. Garza-Tovar, E.T. Adesuji, M. Sanchez-Dominguez, in: S. Thomas, A.T. Sunny, P. Velayudhan (Eds.), *Colloidal Core-Shell Metal, Metal Oxide Nanocrystals, and Their Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2020, pp. 125–181.
- [44] D. Shi, Z. Guo, N. Bedford, in: D. Shi, Z. Guo, N. Bedford (Eds.), *Nanocomposites*, Elsevier, Waltham, 2015, pp. 293–315.
- [45] M.B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A. V. Biradar, D.L. Peng, R. Zboril, R.S. Varma. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7540–7590.
- [46] N.M. Sánchez-Padilla, S.M. Montemayor, F.J. Varela-Rodríguez. An Easy Route to Synthesize Novel Fe₃O₄@Pt Core-shell Nanostructures with High Electrocatalytic Activity. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 15 (2012) 171–179.
- [47] N.M. Sánchez-Padilla, D. Morales-Acosta, M.D. Morales-Acosta, S.M. Montemayor, F.J.

- Rodríguez-Varela. Catalytic activity and selectivity for the ORR of rapidly synthesized M@Pt (M = Pd, Fe₃O₄, Ru) core-shell nanostructures. *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 16706–16714.
- [48] G. Hernández Vázquez. Tesis de Maestría. Desarrollo de electrocatalizadores núcleo-coraza Sn@Pt/C y Sn@Pt/NG para las reacciones de oxidación de hidrógeno y de etilenglicol, y de evolución de hidrógeno. CINVESTAV, Unidad Saltillo. 2018.
- [49] Y. Holade, K. Servat, T.W. Napporn, K.B. Kokoh. Electrocatalytic properties of nanomaterials synthesized from “Bromide Anion Exchange” method - Investigations of glucose and glycerol oxidation. *Electrochim. Acta*. 162 (2015) 205–214.
- [50] G. Hernández-Vázquez, S. Dessources, I.L. Alonso-Lemus, B. Escobar-Morales, F.J. Rodríguez-Varela. High Performance Sn@Pt/C and Sn@Pt/NG (C= Vulcan, NG= N-doped graphene) Core-Shell Nanostructures for the Hydrogen Evolution and Oxidation Reactions in Acid Media. *ECS Meet. Abstr. MA2020-01* (2020) 1563–1563.
- [51] S. Sui, H. Zhang, S. Du, in: J. Liu, F. Ding (Eds.), *Nanoporous Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Applications*, Elsevier, Cambridge, 2020, pp. 441–476.
- [52] P.Y. You, S.K. Kamarudin. Recent progress of carbonaceous materials in fuel cell applications: An overview. *Chem. Eng. J.* 309 (2017) 489–502.
- [53] Y. Ma, H. Wang, S. Ji, J. Goh, H. Feng, R. Wang. Highly active Vulcan carbon composite for oxygen reduction reaction in alkaline medium. *Electrochim. Acta*. 133 (2014) 391–398.
- [54] S. Pérez-Rodríguez, E. Pastor, M.J. Lázaro. Electrochemical behavior of the carbon black Vulcan XC-72R: Influence of the surface chemistry. *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 7911–7922.
- [55] M.C. dos Santos, L.S. Parreira, F. De Moura Souza, J. Camargo Junior, T. Gentil. *Fuel Cells: Hydrogen and Ethanol Technologies*. *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* (2017) .
- [56] E. Antolini. Nitrogen-doped carbons by sustainable N- and C-containing natural resources as nonprecious catalysts and catalyst supports for low temperature fuel cells. *Renew.*

Sustain. Energy Rev. 58 (2016) 34–51.

- [57] R. Shan, J. Han, J. Gu, H. Yuan, B. Luo, Y. Chen. A review of recent developments in catalytic applications of biochar-based materials. *Resour. Conserv. Recycl.* 162 (2020) 105036.
- [58] M. Wang, S. Wang, H. Yang, W. Ku, S. Yang, Z. Liu, G. Lu. Carbon-Based Electrocatalysts Derived From Biomass for Oxygen Reduction Reaction: A Minireview. *Front. Chem.* 8 (2020) 116.
- [59] S. Kane, R. Ulrich, A. Harrington, N.P. Stadie, C. Ryan. Physical and chemical mechanisms that influence the electrical conductivity of lignin-derived biochar. *Carbon Trends.* 5 (2021) 100088.
- [60] M.Y. de la Vega Salazar, *Eficiencia En Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales: Contribución a La Gestión y Desarrollo Social*, 1^a. ed., Visión Impresa, México, 2012.
- [61] A.Y. Krylova, V.M. Zaitchenko. Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Review. *Solid Fuel Chem.* 52 (2018) 91–103.
- [62] B. Escobar, K.Y. Pérez-Salcedo, I.L. Alonso-Lemus, D. Pacheco, R. Barbosa. N-doped porous carbon from *Sargassum* spp. as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 30274–30283.
- [63] J. Deng, M. Li, Y. Wang. Biomass-derived carbon: Synthesis and applications in energy storage and conversion. *Green Chem.* 18 (2016) 4824–4854.
- [64] A. Kumar, H.M. Jena. High surface area microporous activated carbons prepared from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by zinc chloride activation. *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 753–761.
- [65] W. Liu, J. Mei, G. Liu, Q. Kou, T. Yi, S. Xiao. Nitrogen-Doped Hierarchical Porous Carbon from Wheat Straw for Supercapacitors. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 11595–11605.
- [66] M.M. Mian, G. Liu, B. Fu. Conversion of sewage sludge into environmental catalyst and microbial fuel cell electrode material: A review. *Sci. Total Environ.* 666 (2019) 525–539.

- [67] Y. Shen. A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products. *Biomass and Bioenergy*. 134 (2020) 105479.
- [68] H.B. Sharma, A.K. Sarmah, B. Dubey. Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 123 (2020) 109761.
- [69] T.A. Khan, A.S. Saud, S.S. Jamari, M.H.A. Rahim, J.W. Park, H.J. Kim. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy*. 130 (2019) 105384.
- [70] J. Fang, L. Zhan, Y.S. Ok, B. Gao. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *J. Ind. Eng. Chem.* 57 (2018) 15–21.
- [71] T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, C. Li, G. Zeng. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 90 (2018) 223–247.
- [72] V. Uvarov, I. Popov. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Mater. Charact.* 85 (2013) 111–123.
- [73] V. Uvarov, I. Popov. Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Mater. Charact.* 58 (2007) 883–891.
- [74] N. Iwashita, in: M. Inagaki (Ed.), *X-Ray Powder Diffraction*, Elsevier, Amsterdam, 2016, pp. 7–25.
- [75] G. Jerkiewicz. Standard and Reversible Hydrogen Electrodes: Theory, Design, Operation, and Applications. *ACS Catal.* 10 (2020) 8409–8417.
- [76] X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catal.* 5 (2015) 4643–4667.

- [77] A. Hernández-Ramírez, M.E. Sánchez-Castro, I. Alonso-Lemus, K.K. Aruna, P. Karthikeyan, R. Manoharan, F.J. Rodríguez-Varela. Evaluation of the Nickel Titanate-Modified Pt Nanostructured Catalyst for the ORR in Alkaline Media. *J. Electrochem. Soc.* 163 (2015) F16.
- [78] X. Lu, H.M. Chan, C.-L. Sun, C.-M. Tseng, C. Zhao. Interconnected core–shell carbon nanotube–graphene nanoribbon scaffolds for anchoring cobalt oxides as bifunctional electrocatalysts for oxygen evolution and reduction. *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 13371–13376.
- [79] M. Kuang, G. Zheng. Nanostructured Bifunctional Redox Electrocatalysts. *Small.* 12 (2016) 5656–5675.
- [80] Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. Durability Working Group. 2015. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/durability-working-group>. (Accessed: February 13, 2021).
- [81] Suhas, V.K. Gupta, L.P. Singh, M. Chaudhary, S. Kushwaha. A novel approach to develop activated carbon by an ingenious hydrothermal treatment methodology using *Phyllanthus emblica* fruit stone. *J. Clean. Prod.* 288 (2021) 125643.
- [82] M. Wu, J. Wang, Z. Wu, H.L. Xin, D. Wang. Synergistic enhancement of nitrogen and sulfur co-doped graphene with carbon nanosphere insertion for the electrocatalytic oxygen reduction reaction. *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 7727–7731.
- [83] C. Reimer, M.R. Snowdon, S. Vivekanandhan, X. You, M. Misra, S. Gregori, D.F. Mielewski, A.K. Mohanty. Synthesis and characterization of novel nitrogen doped biocarbons from distillers dried grains with solubles (DDGS) for supercapacitor applications. *Bioresour. Technol. Reports.* 9 (2020) 100375.
- [84] O.J. Duarte-Urbina, F.J. Rodríguez-Varela, F. Fernández-Luqueño, G. Vargas-Gutiérrez, M.E. Sánchez-Castro, B. Escobar-Morales, I.L. Alonso-Lemus. Bioanodes containing catalysts from onion waste and *Bacillus subtilis* for energy generation from pharmaceutical wastewater in a microbial fuel cell. *New J. Chem.* 45 (2021) 12634–12646.

- [85] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [86] K.A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, M. Thommes. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 389–414.
- [87] T. Horikawa, D.D. Do, D. Nicholson. Capillary condensation of adsorbates in porous materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* 169 (2011) 40–58.
- [88] T. Soboleva, X. Zhao, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft. On the Micro-, Meso-, and Macroporous Structures of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalyst Layers. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 375–384.
- [89] A. Bhatt, B. Singh, D. Archana, A. Verma, P. Dutta. Preparation, Physicochemical and Biological Study of Chitosan/Prednisolone Succinate Pro-drug for Pharmaceutical Applications. *J. Polym. Mater.* 30 (2013) 187–197.
- [90] P. Launer, B. Arkles, in: B. Arkles, G.L. Larson (Eds.), *Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations*, Gelest Inc., Morrisville, 2013, pp. 175–178.
- [91] P.J. Larkin. Instrumentation and Sampling Methods. *Infrared Raman Spectrosc.* (2018) 29–61.
- [92] T.C.S. Evangelista, G.T. Paganoto, M.C.C. Guimarães, J. Ribeiro. Raman spectroscopy and electrochemical investigations of Pt electrocatalyst supported on carbon prepared through plasma pyrolysis of natural gas. *J. Spectrosc.* 2015 (2015) 2314–4920.
- [93] M.R. Gao, Z.Y. Lin, J. Jiang, C.H. Cui, Y.R. Zheng, S.H. Yu. Completely Green Synthesis of Colloid Adams' Catalyst α -PtO₂ Nanocrystals and Derivative Pt Nanocrystals with High Activity and Stability for Oxygen Reduction. *Chem. – A Eur. J.* 18 (2012) 8423–8429.
- [94] F. Bortoloti, N.A. Ishiki, M.-L.F. Della-Costa, K.O. Rocha, A.C.D. Angelo. Influence of Pt–

- Sn System Nanostructure on the Electronic Conditions at a Pt Adsorption Surface Site. *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 11371–11377.
- [95] P.C. Meléndez-González, E. Sánchez-Castro, I.L. Alonso-Lemus, R. Pérez-Hernández, B. Escobar-Morales, A.M. Garay-Tapia, W.J. Pech-Rodríguez, J. Rodríguez-Varela. Bifunctional Pd-CeO₂ Nanorods/C Nanocatalyst with High Electrochemical Stability and Catalytic Activity for the ORR and EOR in Alkaline Media. *ChemistrySelect*. 5 (2020) 14032–14040.
- [96] W.J. Pech-Rodríguez, F.J. Rodríguez-Varela, E. Rocha-Rangel, D. González-Quijano, J.C. Martínez-Loyola, G. Vargas-Gutiérrez, G. Suarez-Velazquez, C. Morais, T.W. Napporn. Cost-effective functionalization of Vulcan XC-72 by using the intermittent microwave heating process as nanocatalyst support for ethanol electrooxidation in acid media. *Rev. Mex. Ing. Química*. 20 (2021) 955–973.
- [97] A.J. Urquhart, M.R. Alexander, in: A.R. Boccaccini, J.E. Gough (Eds.), *Characterisation Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2007, pp. 175–203.
- [98] H. Gao, L. He, Y. Zhang, S. Zhang, L. Wang. Facile synthesis of Pt nanoparticles supported on graphene/Vulcan XC-72 carbon and their application for methanol oxidation. *Ionics* 2016 232. 23 (2016) 435–442.
- [99] M.G. Hosseini, R. Mahmoodi, M. Abdolmaleki. High performance direct hydrazine–hydrogen peroxide fuel cell using reduced graphene oxide supported Ni@M (M = Pt, Pd, Ru) nanoparticles as novel anodic electrocatalysts. *New J. Chem*. 42 (2018) 12222–12233.
- [100] Y. Zhang, J. Qin, D. Leng, Q. Liu, X. Xu, B. Yang, F. Yin. Tunable strain drives the activity enhancement for oxygen reduction reaction on Pd@Pt core-shell electrocatalysts. *J. Power Sources*. 485 (2021) 229340.
- [101] Y.F. Xing, Y. Zhou, Y.B. Sun, C. Chi, Y. Shi, F. Bin Wang, X.H. Xia. Bifunctional mechanism of hydrogen oxidation reaction on atomic level tailored-Ru@Pt core-shell nanoparticles with tunable Pt layers. *J. Electroanal. Chem*. 872 (2020) 114348.

- [102] M.G. Hosseini, R. Mahmoodi. Improvement of energy conversion efficiency and power generation in direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell: The effect of Ni-M core-shell nanoparticles (M = Pt, Pd, Ru)/Multiwalled Carbon Nanotubes on the cell performance. *J. Power Sources*. 370 (2017) 87–97.
- [103] T. Cai, X. Liu, J. Zhang, B. Tie, M. Lei, X. Wei, O. Peng, H. Du. Silicate-modified oiltea camellia shell-derived biochar: A novel and cost-effective sorbent for cadmium removal. *J. Clean. Prod.* 281 (2021) 125390.
- [104] F. Liu, H. Peng, X. Qiao, Z. Fu, P. Huang, S. Liao. High-performance doped carbon electrocatalyst derived from soybean biomass and promoted by zinc chloride. *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 10128–10134.
- [105] J.C. Carrillo-Rodríguez, S. García-Mayagoitia, R. Pérez-Hernández, M.T. Ochoa-Lara, F. Espinosa-Magaña, F. Fernández-Luqueño, P. Bartolo-Pérez, I.L. Alonso-Lemus, F.J. Rodríguez-Varela. Evaluation of the novel PdCeO₂-NR electrocatalyst supported on N-doped graphene for the Oxygen Reduction Reaction and its use in a Microbial Fuel Cell. *J. Power Sources*. 414 (2019) 103–114.
- [106] Z. Yang, H. Nie, X. Chen, X. Chen, S. Huang. Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*. 236 (2013) 238–249.
- [107] J.C. Carrillo-Rodríguez, I.L. Alonso-Lemus, A.A. Siller-Ceniceros, E. Martínez G, P. Pizá-Ruiz, G. Vargas-Gutiérrez, F.J. Rodríguez-Varela. Easy synthesis of N-doped graphene by milling exfoliation with electrocatalytic activity towards the Oxygen Reduction Reaction (ORR). *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 30383–30388.
- [108] W.J. Wolfgong. Chemical analysis techniques for failure analysis: Part 1, common instrumental methods. *Handb. Mater. Fail. Anal. with Case Stud. from Aerosp. Automot. Ind.* (2016) 279–307.
- [109] M. Sevilla, A.B. Fuertes. Highly porous S-doped carbons. *Microporous Mesoporous Mater.* 158 (2012) 318–323.

- [110] M. Florent, T.J. Bandoz. Surfactant-modified biosolid-derived materials as efficient H₂S removal media: Synergistic effects of carbon phase properties and inorganic phase chemistry on reactive adsorption. *Chem. Eng. J.* 401 (2020) 125986.
- [111] W. Li, T.J. Bandoz. Analyzing the effect of nitrogen/sulfur groups' density ratio in porous carbons on the efficiency of CO₂ electrochemical reduction. *Appl. Surf. Sci.* 569 (2021) 151066.
- [112] K.Y. Pérez-Salcedo, I.L. Alonso-Lemus, P. Quintana, C.J. Mena-Durán, R. Barbosa, B. Escobar. Self-doped *Sargassum* spp. derived biocarbon as electrocatalysts for ORR in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 12399–12408.
- [113] N. Mahmood, Y. Yao, J.-W. Zhang, L. Pan, X. Zhang, J.-J. Zou. Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions. *Adv. Sci.* 5 (2018) 1700464.
- [114] L. Zhang, H. Li, J. Zhang. Kinetics of oxygen reduction reaction on three different Pt surfaces of Pt/C catalyst analyzed by rotating ring-disk electrode in acidic solution. *J. Power Sources.* 255 (2014) 242–250.
- [115] D. He, W. Zhao, P. Li, S. Sun, Q. Tan, K. Han, L. Liu, L. Liu, X. Qu. Bifunctional biomass-derived N, S dual-doped ladder-like porous carbon for supercapacitor and oxygen reduction reaction. *J. Alloys Compd.* 773 (2019) 11–20.
- [116] Y.Q. Zhao, M. Lu, P.Y. Tao, Y.J. Zhang, X.T. Gong, Z. Yang, G.Q. Zhang, H.L. Li. Hierarchically porous and heteroatom doped carbon derived from tobacco rods for supercapacitors. *J. Power Sources.* 307 (2016) 391–400.
- [117] Y. Dong, Y. Wang, Z. Tian, K. Jiang, Y. Li, Y. Lin, C.W. Oloman, E.L. Gyenge, J. Su, L. Chen. Enhanced ORR performance of Pt catalysts in acidic media by coupling with topological C defects. *Innov.* 2 (2021) 100161.
- [118] D. Lardizabal-Guitierrez, D. González-Quijano, P. Bartolo-Pérez, B. Escobar-Morales, F.J. Rodríguez-Varela, I.L. Alonso-Lemus. Communication—Synthesis of Self-Doped Metal-Free Electrocatalysts from Waste Leather with High ORR Activity. *J. Electrochem. Soc.*

163 (2015) H15.

- [119] 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.
- [120] J.J. Bárcenas Esqueda. Tesis de Licenciatura. Síntesis y evaluación de biocarbones a partir de lodos de la planta tratadora de aguas de saltillo para generación y almacenamiento de energía limpia: celdas de combustible. Instituto Tecnológico de Saltillo. 2021.
- [121] Z. Wang, Y. Lu, Y. Yan, T.Y.P. Larissa, X. Zhang, D. Wu, H. Zhang, Y. Yang, X. Wang. Core-shell carbon materials derived from metal-organic frameworks as an efficient oxygen bifunctional electrocatalyst. *Nano Energy*. 30 (2016) 368–378.
- [122] M. Shen, C. Ruan, Y. Chen, C. Jiang, K. Ai, L. Lu. Covalent Entrapment of Cobalt–Iron Sulfides in N-Doped Mesoporous Carbon: Extraordinary Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Evolution Reactions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 1207–1218.
- [123] F.H.B. Lima, J.R.C. Salgado, E.R. Gonzalez, E.A. Ticianelli. Electrocatalytic Properties of PtCo/C and PtNi/C alloys for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution. *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A369.
- [124] R. Jiang, D.T. Tran, J. Li, D. Chu. Ru@RuO₂ Core-Shell Nanorods: A Highly Active and Stable Bifunctional Catalyst for Oxygen Evolution and Hydrogen Evolution Reactions. *Energy Environ. Mater.* 2 (2019) 201–208.
- [125] S. Anantharaj, S.R. Ede, K. Sakthikumar, K. Karthick, S. Mishra, S. Kundu. Recent Trends and Perspectives in Electrochemical Water Splitting with an Emphasis on Sulfide, Selenide, and Phosphide Catalysts of Fe, Co, and Ni: A Review. *ACS Catal.* 6 (2016) 8069–8097.
- [126] F. Wang, J. Qiao, J. Wang, H. Wu, Z. Wang, W. Sun, K. Sun. Multimetallic Core–Shell Ni@Au@Pd nanoparticles with reduced graphene oxide as an efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction/evolution reactions. *J. Alloys Compd.* 811 (2019)

151882.