

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD SALTILLO

**“Síntesis y evaluación de diferentes estructuras de
carbono dopadas con nitrógeno como
electrocatalizadores libres de metal para cátodos de
celdas de combustible”**

T E S I S

Que presenta

MARICRUZ SALAZAR OROPEZA

Para obtener el grado de

**MAESTRA EN CIENCIAS
SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y
ENERGÍA**

Directores de la Tesis:

**Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus,
Dr. Francisco Javier Rodríguez Varela.**

Ramos Arizpe, Coahuila

NOVIEMBRE, 2018

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Energía en la actualidad.	3
2.2 Celdas de combustible	4
2.3 Mecanismos de reacción de la RRO	6
2.4 Electrocatalizadores utilizados en cátodos de PEMFC y AEMFC.	8
2.4.1 <i>Electrocatalizadores libres de metal</i>	9
2.4.1.1 <i>Esferas de Carbón Mesoporoso Ordenado (ECMO)</i>	10
2.4.1.2 <i>Nanofibras de Carbón (NFC)</i>	11
2.4.1.3 <i>Biocarbones (BC)</i>	11
3. OBJETIVOS	13
3.1 Objetivo general	13
3.2 Objetivos específico	13
4. JUSTIFICACIÓN	14
5. METODOLOGÍA CIENTÍFICA	15
5.1 Reactivos	15
5.2 Síntesis de los electrocatalizadores libres de metal	15
5.2.1 <i>Síntesis de esferas de carbón mesoporoso ordenado dopadas con nitrógeno (N-ECMO).</i> .	15
5.2.2 <i>Síntesis de nanofibras de carbón dopadas con nitrógeno (N-NFC).</i>	16
5.2.3 <i>Síntesis de biocarbón dopado con nitrógeno (N-BC).</i>	16
5.3 Funcionalización por microondas de los materiales carbonosos	17
5.4 Caracterización fisicoquímica	17
5.4.1 <i>Microscopia Electrónica de Barrido con EDS acoplado.</i>	17
5.4.2 <i>Análisis de adsorción de N₂.</i>	17
5.4.3 <i>Espectroscopía Infrarrojo por transformada de Fourier con ATR</i>	18
5.4.4 <i>Espectroscopía Raman</i>	18
5.4.5 <i>Difracción de Rayos X</i>	18
5.4.6 <i>Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</i>	18
5.5 Evaluación electroquímica en medio alcalino	19
5.5.1 <i>Voltamperometría cíclica</i>	19
5.5.2 <i>Actividad electrocatalítica para la RRO</i>	19
5.6 Evaluación electroquímica en medio ácido	20
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
6.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales carbonosos	21

6.1.1	Morfología y composición química	21
6.1.2	Propiedades texturales de los electrocatalizadores.	25
6.1.3	Propiedades estructurales de los electrocatalizadores.	27
6.2	Evaluación electroquímica de los electrocatalizadores en medio alcalino	34
6.2.1	Voltamperometría cíclica	34
6.2.2	Actividad electrocatalítica para la RRO.	36
6.3	Evaluación electroquímica de los electrocatalizadores en medio ácido.....	42
6.3.1	Voltamperometría cíclica	42
6.3.2	Actividad electrocatalítica para la RRO.	44
7.	CONCLUSIONES.....	48
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	49

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema de los diferentes tipos de FC, clasificadas de acuerdo al electrolito y combustible que emplean [24].	5
Figura 2.2 Esquema del principio de funcionamiento de a) celdas tipo PEMFC y b) celdas AEMFC.	6
Figura 2.3 Mecanismos de la RRO en medios ácido y alcalino [4].	7
Figura 2.4 Modelos de Griffiths, Pauling y de Puente [28].	8
Figura 5.1 Electrodo disco-anillo rotatorio (EDAR).	20
Figura 6.1 Imágenes MEB N-BC a) y b), y de N-BC-f c y d).	21
Figura 6.2 Imágenes de MEB de a) y b) nanofibras de PVP obtenidas por la técnica de electrohilado, c) nanofibras de PVP después del tratamiento de pre-carbonización y d) curva del análisis termogravimétrico realizado a las nanofibras de PVP.	22
Figura 6.3 Micrografías de a) y b) plantilla de esferas de sílice; c) y d) N-ECMO, e) y f) N-ECMO-f.	23
Figura 6.4 Isotermas de adsorción y desorción de N ₂	26
Figura 6.5 Espectros Raman de los electrocatalizadores a) N-BC y N-BC-f y b) N-ECMO y N-ECMO-f. La relación de la banda D y la banda G (I _D /I _G) está indicada en cada muestra.	28
Figura 6.6 Espectros de FTIR de gallinaza, y los electrocatalizadores N-BC y N-BC-f.	29
Figura 6.7 Espectros de FTIR de los electrocatalizadores N-ECMO y N-ECMO-f.	30
Figura 6.8 Difractogramas de los electrocatalizadores N-BC y N-BC-f.	31
Figura 6.9 Difractogramas de los electrocatalizadores N-ECMO y N-ECMO-f.	32
Figura 6.10 Espectros XPS de la deconvolución del N1s para los electrocatalizadores a) N-BC, b) N-BC-f, c) N-ECMO y d) N-ECMO-f.	34
Figura 6.11 VCs de los electrocatalizadores a) Pt/C, b) N-BC y N-BC-f y c) N-ECMO y N-ECMO-f a una velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹ . Electrolito: 0.5 mol L ⁻¹ de KOH saturado con N ₂	35
Figura 6.12 Curvas de polarización de la RRO del Pt/C (disco) y corriente detectada en el anillo, a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ y diferentes velocidades de rotación. Electrolito 0.5 mol L ⁻¹ de KOH saturado con O ₂	37
Figura 6.13 Curvas de polarización de la RRO y corrientes del anillo debido a la producción de H ₂ O ₂ a) N-BC y b) N-BC-f, a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ y diferentes velocidades de rotación. Electrolito: 0.5 mol L ⁻¹ de KOH saturado con O ₂	38

Figura 6.14 Curvas de polarización de la RRO y de la corriente en el anillo debido a la producción de H ₂ O ₂ en a) N-ECMO y b) N-ECMO-f, a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ y diferentes velocidades de rotación. Electrolito: 0.5 mol L ⁻¹ de KOH saturado con O ₂	40
Figura 6.15 a) Porcentaje de H ₂ O ₂ generado y b) número de electrones transferidos (n) durante la RRO en los diferentes electrocatalizadores evaluados. Datos tomados de las Figuras 6.10, 6.11 y 6.12, con $\omega=2000$ rpm.....	41
Figura 6.16 VC de los electrocatalizadores a) Pt/C, b) N-BC y N-BC-f y c) N-ECMO y N-ECMO-f a una velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹ . Electrolito: 0.5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturado con N ₂	43
Figura 6.17 Curvas de polarización de la RRO y de la producción de H ₂ O ₂ en Pt/C, a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ y diferentes velocidades de rotación. Electrolito 0.5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturado con O ₂	44
Figura 6.18 Curvas de polarización de la RRO y de la producción de H ₂ O ₂ en a) N-BC y b) N-BC-f, a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ y diferentes velocidades de rotación. Electrolito: 0.5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturado con O ₂	45
Figura 6.19 Curvas de polarización de la RRO y de la producción de H ₂ O ₂ en a) N-ECMO y b) N-ECMO-f, a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ y diferentes velocidades de rotación. Electrolito: 0.5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturado con O ₂	46
Figura 6.20 a) Porcentaje de H ₂ O ₂ generado y b) número de electrones transferidos (n) durante la RRO en los diferentes electrocatalizadores evaluados. Datos tomados de las Figuras 6.15, 6.16 y 6.17, con $\omega=2000$ rpm.....	47

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Reacciones involucradas en las celdas tipo PEMFC y AEMFC.....	6
Tabla 6.1 Composición química de los electrocatalizadores, gallinaza y plantilla de sílice determinada mediante la técnica de energía dispersiva de electrones.	24
Tabla 6.2 Análisis de adsorción de N ₂ de los electrocatalizadores.	27
Tabla 6.3 Análisis elemental por XPS.	33
Tabla 6.4 Parámetros electroquímicos de la RRO en medio alcalino.....	42
Tabla 6.5 Parámetros electroquímicos de la RRO en medio ácido.....	47

RESUMEN

La Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) tiene un papel fundamental en varios procesos electroquímicos para la generación de energía. Dispositivos como celdas de combustible y baterías metal-aire se ven limitadas en su desempeño por la cinética de la RRO que se lleva a cabo en el cátodo. En este trabajo se desarrollaron novedosos electrocatalizadores libres de metal a base de carbono dopados con nitrógeno, los cuales fueron evaluados como electrocatalizadores para la RRO. Estos electrocatalizadores son una prometedora alternativa para reemplazar los costosos electrocatalizadores convencionales basados en Pt, lo que en buena medida a limitado la producción a gran escala de estos dispositivos.

En la primera parte de este trabajo se presenta una reseña del estado del arte sobre electrocatalizadores evaluados en cátodos de celdas de combustible, explicando los mecanismos de reacción propuestos para esta reacción y el desarrollo de varios tipos de electrocatalizadores libres de metal.

En este trabajo se obtuvieron electrocatalizadores libres de metal usando gallinaza como materia prima. Mediante un tratamiento de pirólisis y activación se obtuvo un biocarbón (N-BC) con propiedades fisicoquímicas que promueven la RRO en medio alcalino. Adicionalmente se sintetizaron esferas huecas de carbón con pared mesoporosa ordenada empleando una plantilla de sílice (método Stöber). Estos electrocatalizadores fueron etiquetados como N-ECMO (diámetro 280 nm, espesor de pared de 50 nm). Con la finalidad de modificar las propiedades de estos materiales se llevó a cabo un tratamiento térmico de funcionalización con metanol utilizando la técnica de microondas, dicho tratamiento produce defectos en la estructura de los materiales, obteniendo así N-BC-f y N-ECMO-f.

La evaluación de la actividad catalítica para la RRO se incrementó para los electrocatalizadores funcionalizados N-BC-f y N-ECMO-f, de los cuales se modificó su estructura generando más especies N1, N3 y N4 tal como se comprobó por XPS. El electrocatalizador más activo en medio alcalino fue N-ECMO-f con un potencial de inicio de 0.80 V/RHE, el cuál fue 140 mV más negativo en comparación con Pt/C y una corriente límite (j) de -3.60 mA cm^{-2} . El potencial de media onda ($E_{1/2}$) para este electrocatalizador fue de 0.75 V/RHE. Estos valores indican alta actividad catalítica para la RRO; aunque es necesario mejorar sus propiedades para igualar a un electrocatalizador comercial de Pt/C.

ABSTRACT

The Oxygen Reduction Reaction (ORR) has a fundamental role in several electrochemical processes for the energy generation. Devices such as fuel cells and metal-air batteries are limited in their performance by the kinetics of the ORR, which takes place at the cathode. In this work, metal-free electrocatalysts based nitrogen-doped carbon were developed. The electrocatalysts were evaluated for the ORR. These electrocatalysts are a promising alternative to replace Pt-based electrocatalysts.

In the first part of this work, a review of the state-of-the-art on electrocatalysts evaluated for fuel cell cathodes is presented, explaining the reaction mechanisms and the development of several types of metal-free electrocatalysts.

In this work, metal-free electrocatalysts were obtained from chicken manure. Through a pyrolysis and activation treatment, a biocarbon (N-BC) with physicochemical properties that promote the ORR in an alkaline electrolyte was obtained. In addition, hollow mesoporous carbon spheres were synthesized by Stöber method. This electrocatalyst was labeled as N-ECMO and had approximately 280 nm in diameter and 50 nm in thickness. In order to modify the properties of these materials, a thermal functionalization treatment with methanol by intermittent heating with microwaves has modified the structure of the electrocatalyst, thus obtaining N-BC-f and N-ECMO-f.

The evaluation of the catalytic activity for the RRO was increased for the functionalized electrocatalysts N-BC-f and N-ECMO-f, which modified their structure generating more species N1, N3 and N4 as verified by XPS. The most active electrocatalyst in the alkaline media was N-ECMO-f with a on-set potential of 0.80 V / RHE and a limit current density of -3.60 mA cm^{-2} . The half-wave potential was 0.75 V / RHE. These values indicate high electrolytic activity for the RRO, however, it does not yet exceed the performance of the commercial Pt electrocatalyst. In an acid medium electrocatalysts do not show good activity.

1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de energía ha llevado a investigadores en todo el mundo a explorar nuevas fuentes de energía y desarrollar tecnologías eficientes en conversión de estas mismas. Las celdas de combustible (CCs) son una tecnología muy prometedora debido a sus altas eficiencias en la conversión de energía ($> 60\%$), altas densidades de potencia de hasta 440 kW y cero o muy bajas emisiones de contaminantes; las cuales además tienen la ventaja de emplear hidrógeno como combustible, por lo que no requieren de combustibles fósiles para su funcionamiento [1].

Sin embargo, un obstáculo importante para la comercialización a gran escala de las CC, específicamente las de baja temperatura, es la alta carga de metales nobles que utilizan como electrocatalizador. Por una parte, en el cátodo de las CCs, se lleva a cabo la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO), que tiene una cinética más lenta comparada con la Reacción de Oxidación del Hidrógeno (ROH) que se lleva a cabo en el ánodo [2]. Ambas reacciones requieren de un electrocatalizador para poder llevarse a cabo. El Pt ha sido ampliamente estudiado debido principalmente a sus altos desempeños para la RRO como la ROH. Sin embargo, su alto costo y escasez han obstaculizado la comercialización de las CCs a gran escala [3].

En lo que se refiere a electrocatalizadores para la RRO, en los últimos años se han estudiado alternativas que permitan disminuir la carga de Pt, o bien sustituirlo completamente. En este sentido, se han evaluado otros metales nobles denominados metales del grupo del Pt (PGM, por sus siglas en inglés) [4]. Por ejemplo, se han evaluado aleaciones de Pt con diferentes metales de transición, estructuras de tipo núcleo coraza, electrocatalizadores basados en Pd y aleaciones de Pd, entre otros [5]. Por otra parte, se ha estudiado una amplia gama de electrocatalizadores que no contienen metales nobles, tales como óxidos metálicos [6-8], nitruros [9], oxinitruros [10] y calcogenuros de metales de transición [11]. Aunque algunos de estos electrocatalizadores han mostrado altos desempeños aún los PGM siguen siendo los que muestran los desempeños más altos.

Recientemente, una serie de novedosos electrocatalizadores basados en carbono dopado con heteroátomos (ej. N, S, B, P, etc.) llamados electrocatalizadores libres de metal (ELM) han cobrado relevancia. Los heteroátomos incorporados a la red de átomos de carbono modifican la densidad electrónica de los carbonos adyacentes induciendo a una distribución de carga no

uniforme, lo que aumenta la interacción carbono-oxígeno debido al incremento de sitios deficientes en electrones. Mediante estas interacciones, se promueve su actividad catalítica para la RRO [12].

Los ELM son una atractiva alternativa comparados con los electrocatalizadores del PGM, ya que son electroquímicamente activos para la RRO, tienen menor costo y son abundantes, lo que promovería la comercialización a gran escala de las CCs.

En este trabajo se sintetizaron tres tipos de ELM basados en materiales de carbono dopados con nitrógeno: i) esferas huecas de carbón mesoporoso ordenado (N-ECMO), ii) nanofibras de carbón (N-NFC), y iii) biocarbón obtenido a partir de gallinaza (N-BC). Adicionalmente estos ELM se funcionalizaron mediante un tratamiento térmico por microondas con metanol obteniendo así los electrocatalizadores N-ECMO-f y N-BC-f. La actividad catalítica de los ELM ha sido evaluada para la RRO en medio alcalino y comparada con la de un electrocatalizador comercial de Pt. Adicionalmente, las propiedades fisicoquímicas de los ELM han sido determinadas por diversas técnicas de caracterización y relacionadas con su desempeño para la RRO.

2. ANTECEDENTES

2.1 Energía en la actualidad.

El consumo energético mundial actual se estima en 471.8 EJ, del cual el 86 % de la energía se abastece con combustibles fósiles producida mediante la combustión de carbón, gasolina o gas natural. Algunos países asiáticos como China, Japón y Corea del Sur consumen cerca del 35% de la producción de energía a nivel global [13]. Actualmente las reservas de combustibles fósiles son limitadas, y los precios del combustible van en aumento, además de generar problemas ambientales como la lluvia ácida, el agotamiento del ozono y el cambio climático [14]. Debido a lo anterior se ha desarrollado un concepto holístico de seguridad energética que integre factores como seguridad humana, ambiental, económica, y social, que permita a los países tener una política energética fincada en la sustentabilidad, lo que implica utilizar fuentes de energía renovables o energías alternativas [15].

En el 2008, las energías renovables o energías alternativas representaron aproximadamente un 19 % del suministro de electricidad mundial, a consecuencia de una crisis energética en este año con una caída de 8.3 % en la producción de barriles de petróleo con respecto al 2007, por lo que se adquirió gran interés en las investigaciones sobre energías alternativas a partir del 2008 y hasta la fecha se realizan investigaciones sobre el desarrollo de tecnologías para la conversión de energía, el reemplazo de combustible de origen fósil, así como la reducción de gases de efecto invernadero [16, 17].

La implementación de energías alternativas ha aumentado rápidamente en los últimos años, ya que la energía y su conversión tienen un impacto en el bienestar económico, social y en general en todas las actividades humanas. Como se señaló antes, se busca que estas fuentes de energía, además de garantizar la estabilidad de costos, ofrezcan beneficios sociales, que promuevan el desarrollo regional al generar empleo, mejoren la calidad de vida en áreas aisladas, reduzcan los impactos ambientales, así como explotar las oportunidades de financiamiento para energías limpias de proyectos de organismos internacionales [17].

Recientemente se han estudiado fuentes de energías alternativas a los combustibles fósiles como energía nuclear, geotérmica, hidroeléctrica, celdas de combustible (CCs), etc. Cada tecnología tiene ventajas y desventajas, por ejemplo, la energía solar y eólica requieren grandes áreas de instalación, además de ser intermitentes, las plantas nucleares generan como

subproductos materiales radiactivos, las fuentes geotérmicas están limitadas geográficamente, así como las plantas hidroeléctricas que requieren de presas y lagos grandes [18].

2.2 Celdas de combustible

Las CCs podrían formar parte de la solución para abastecer la creciente demanda energética de la población en el siglo XXI. Ello aunado a que la tecnología de las CCs contribuye significativamente a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, lo que minimiza su impacto medioambiental [19, 20].

Las CCs son una tecnología que tienen el potencial de cubrir con la demanda global de energía en una amplia gama de aplicaciones, tales como generación de energía estacionaria o de uso residencial, dispositivos portátiles y en automóviles a través de sistemas híbridos [21, 22]. Una de sus principales ventajas es su eficiencia termodinámica (40-60 %); aunque presenta algunos desafíos, tales como la vida útil del catalizador y sus altos costos, además del almacenamiento y producción de hidrógeno que algunas usan como combustible.

Las CCs son dispositivos electroquímicos que producen energía eléctrica a partir de energía química mediante reacciones de oxidación de diversos combustibles. Existen diferentes tipos de CCs, las cuales se clasifican de acuerdo con el electrolito que emplean (Figura 2.1), tales como celdas de óxidos sólidos (SOFC), de carbonatos fundidos (MCFC), de ácido fosfórico (PAFC), membrana intercambiadora de protones (PEMFC) y alcalinas (AFC) [23]. Más recientemente se han desarrollado las celdas de membrana intercambiadoras de aniones (AEMFC), que técnicamente son similares a las PEMFC, con la diferencia principal que la membrana sólida es alcalina y transporta al anión OH^- , mientras que en la PEMFC la membrana conduce iones H^+ , y que al igual que las celdas tipo AFC, DMFC y PEMFC se consideran de baja temperatura ya que tienen temperaturas de operación por debajo de los 150 °C.

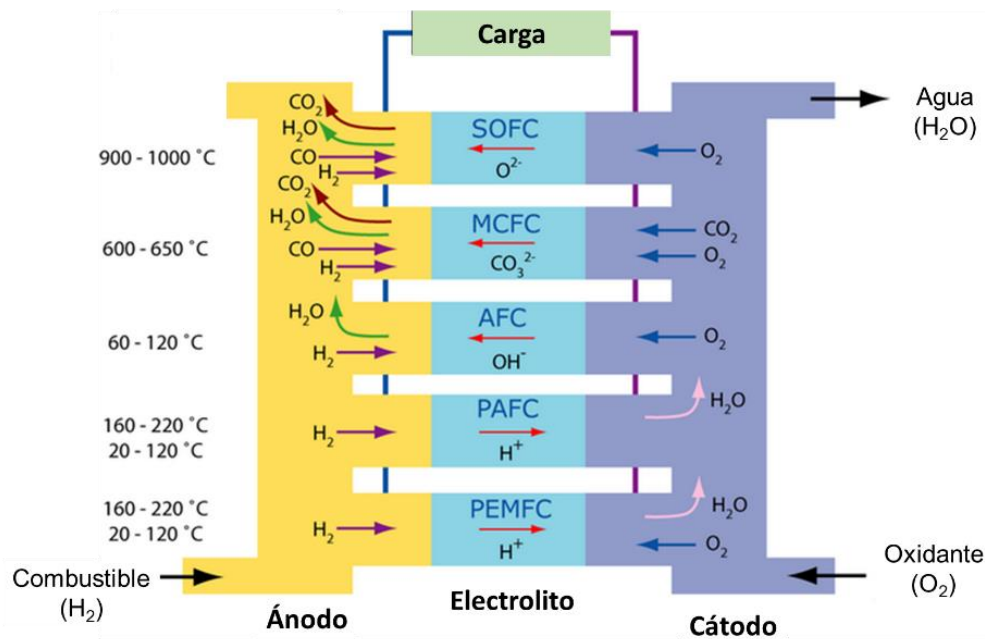


Figura 2.1 Esquema de los diferentes tipos de CC, clasificadas de acuerdo al electrolito y combustible que emplean [24].

En la Figura 2.2a se observa que en el ánodo se lleva a cabo la oxidación del combustible (hidrógeno o alguna molécula orgánica) generando electrones y especies iónicas, como se muestra en la semirreacción en la Tabla 2.1. Este proceso es promovido por un electrocatalizador, el cual en medio ácido genera protones H^+ que se difunden a través de un electrolito conductor, mientras que los electrones son conducidos a través de un circuito externo hacia el cátodo, alimentando así a un dispositivo conectado a la CC. En el cátodo, se alimenta el oxígeno que reacciona con los electrones y los protones generados en el ánodo, para dar lugar a la RRO [23]. Por otra parte, la Figura 2.2b muestra el funcionamiento en medio alcalino, donde el hidrógeno es alimentado en el ánodo y reacciona con iones OH^- generados en el cátodo, produciendo agua y electrones. Los electrones son conducidos a través de un circuito externo al cátodo, donde reaccionan con el oxígeno y con el agua para generar iones OH^- [25].

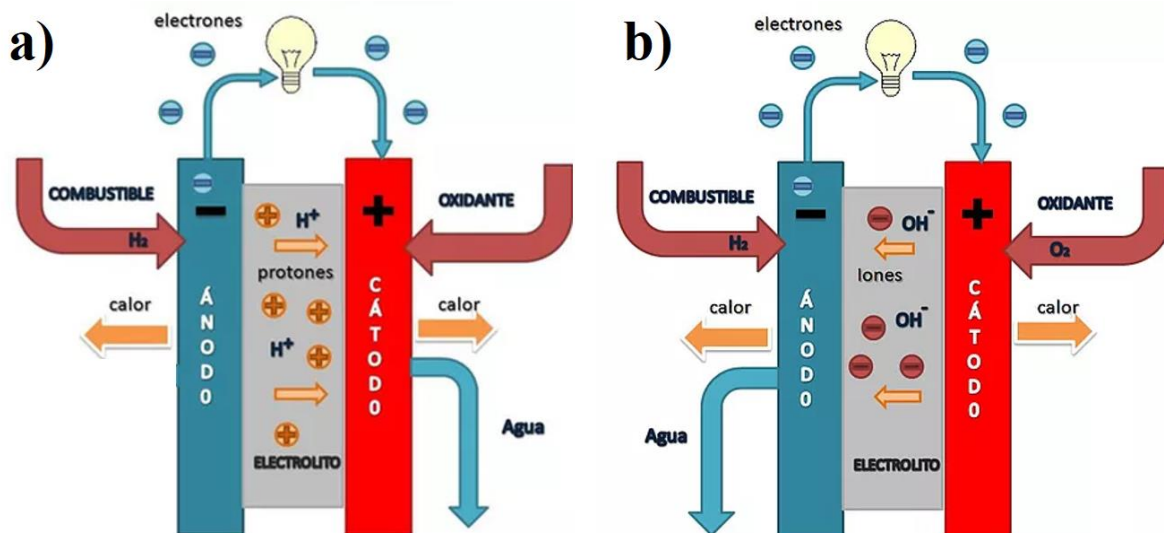


Figura 2.2 Esquema del principio de funcionamiento de a) celdas tipo PEMFC y b) celdas AEMFC.

Tabla 2.1 Reacciones involucradas en las celdas tipo PEMFC y AEMFC.

PEMFC	AEMFC
<p>Ánodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$</p> <p>Cátodo: $\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$</p> <p>Global: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$</p>	<p>Ánodo: $H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$</p> <p>Cátodo: $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$</p> <p>Global: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$</p>

2.3 Mecanismos de reacción de la RRO

En la Figura 2.3 se muestran los mecanismos de la RRO en electrolitos ácidos y alcalinos [4]. La RRO se pueden llevar a cabo por dos vías, la que involucra un mecanismo con transferencia de $4e^-$, que lleva a la producción de H_2O solamente. Por otra parte, el mecanismo de $2e^-$ genera H_2O_2 como intermediario de reacción. La formación de peróxido de hidrógeno no es deseable, ya que puede dañar la membrana que hace la función de electrolito en la celda, promoviendo el “crossover” del combustible del ánodo hacia el cátodo afectando el desempeño de la celda. Por lo tanto, la vía de reacción deseada para que se lleve a cabo la RRO es la que involucra una transferencia de $4e^-$ [26].

Reacción de Reducción de Oxígeno

Medio ácido



Medio alcalino



Figura 2.3 Mecanismos de la RRO en medios ácido y alcalino [4].

Ahora bien, en la práctica la RRO es compleja de estudiar, ya que involucra la adsorción de oxígeno molecular y el rompimiento de enlaces O-O. En electrocatalizadores del PGM, se han propuesto varios mecanismos mediante los cuales se lleva a cabo la RRO, tales como el de Griffiths, Pauling y el de puente (Figura 2.4) [26, 27]. En el modelo de Griffiths, ambos átomos de una molécula de oxígeno interactúan mediante sus orbitales π con los orbitales d_z^2 vacíos del sitio activo metálico. Por otra parte, en el modelo de Pauling se plantea que un átomo de oxígeno interactúa con un átomo de metal, haciendo su estado de valencia progresivamente hasta formar agua o peróxido. Finalmente en el modelo de puente se propone que una molécula de oxígeno interactúa simultáneamente con dos sitios metálicos promoviendo la disociación del enlace O-O y generando la formación de especies $^-\text{OH}_{\text{ads}}$, lo que a su vez resulta en la producción de H_2O (medio ácido) [28].

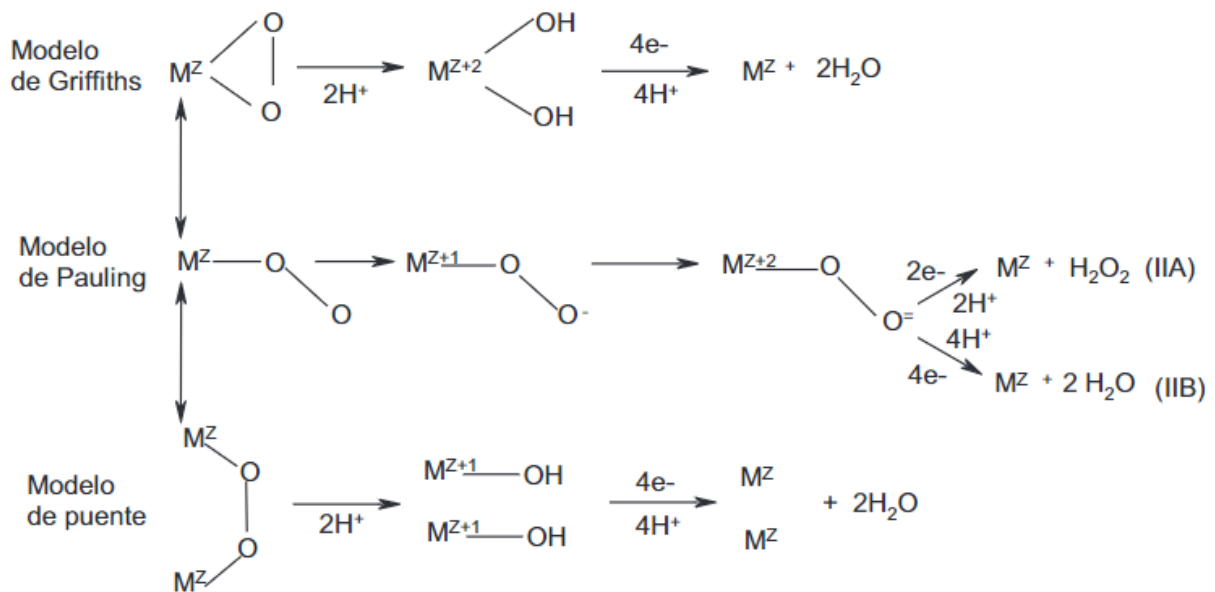


Figura 2.4. Modelos de Griffiths, Pauling y Puente [28].

2.4 Electrocatalizadores utilizados en cátodos de PEMFC y AEMFC.

Las investigaciones sobre electrocatalizadores para la RRO se han orientado con el objetivo de reducir las cargas de platino o sustituirlo totalmente, manteniendo una alta actividad catalítica [29].

Stacy *et al.* [26] proponen la siguiente clasificación de electrocatalizadores para la RRO: i) platino y sus diferentes aleaciones (Pt-metal noble y Pt-metales de transición); ii) electrocatalizadores libres de Pt; y iii) electrocatalizadores libres de metal. Sin embargo, dentro de esta clasificación se encuentran otros electrocatalizadores como los core-shell, metal-óxido de metal, nitruros, oxinitruros, carbonitruros, calcogenuros [30]. Los electrocatalizadores basados en metales nobles y de transición hasta ahora son los que presentan mayor actividad catalítica para la RRO, siendo también los de mayor costo.

Los ELM muestran por lo general menor actividad que la del Pt/C, aunque son de menor costo debido a su mayor disponibilidad. Aunado a lo anterior, se han reportado ELM con atractivas propiedades catalíticas. Qu. *et al.* [31] reportaron la síntesis de grafeno dopado con nitrógeno y su evaluación como catalizador para la RRO en medio alcalino, con una actividad comparable a la del Pt/C. Es decir, el desarrollo de este tipo de electrocatalizadores es de interés como alternativa para sustituir al Pt, generar CC a gran escala y tener una alternativa para el abastecimiento de energía.

2.4.1 Electrocatalizadores libres de metal

Este tipo de catalizadores fueron reportados por primera vez en 2009 y a partir de ahí el interés de la comunidad científica ha ido en aumento. Dai *et al.* reportaron que nanotubos de carbono dopados con nitrógeno tienen alta actividad catalítica para la RRO en medio alcalino [32]. Los ELM son materiales base carbono que tienen por lo general alta superficie específica, gran volumen de poro, tamaño de poro en el orden de micro-mesoporos y acidez que influyen en la actividad catalítica. Estos materiales además pueden ser modificados con tratamientos de activación para generar mayor porosidad, o modificando la superficie (ej. funcionalización o dopaje). El carbono puede doparse con uno o varios heteroátomos (ej. N, S, P, B, etc) a fin de integrar en su estructura sitios activos capaces de adsorber al oxígeno sobre su superficie y así mejorar su desempeño electroquímico para la RRO [33].

El carbono en estado híbrido sp^2 se comporta como un semi-metal con electrones disponibles en la superficie. Estas propiedades electrónicas únicas inducen en el carbono un comportamiento similar al metal en reacciones heterogéneas y electroquímicas. Por otra parte, los heteroátomos provocan una redistribución de electrones en la superficie del material de carbono causada por la diferencia de electronegatividad. Por ejemplo, la electronegatividad del carbono es de 2.55 y del nitrógeno es 3.04, por lo que se produce una separación de carga. Los sitios con polo positivo son favorables para la adsorción de oxígeno, lo que mejora la RRO, ya sea en los sitios de dopaje o los átomos de carbono vecinos [34-36].

En particular una de las ventajas significativas que tiene los ELM es su alta estabilidad electroquímica. Los ELM con estructuras tipo grafeno y nanotubos de carbono, ambos dopados con diferentes heteroátomos han presentado buena actividad catalítica para la RRO, presentando potenciales de inicio de reacción de 0.80 y 0.75 V/RHE y densidades de corriente de -4.2 y -4.4 mA cm^{-2} respectivamente a 1600 rpm, en medio alcalino [37]. Con respecto a la transferencia de electrones se ha reportado que tienen una cinética de reacción por la vía de $2e^-$, produciendo entre 23 y 43% de H_2O_2 [38].

Sin embargo, cabe mencionar que la síntesis de estas nanoestructuras de carbono implica un alto costo, aunado a que sus procesos de obtención difícilmente se pueden escalar. Además, los reactivos que se usan son de alta pureza y su toxicidad podrían dañar el medio ambiente si no se tiene un manejo adecuado. Por lo tanto, el desarrollo de electrocatalizadores libres de metal base carbono que presenten buena actividad electrocatalítica para la RRO, y que además se

obtengan a través de procesos de síntesis sencillos, de bajo costo y menor impacto en el medio ambiente es importante.

Debido a lo anterior, estructuras de carbono tales como Esferas de Carbón Mesoporoso Ordenado dopados con Nitrógeno (N-ECMO), Nanofibras de Carbono dopadas con Nitrógeno (N-NFC) y Biocarbón derivado de gallinaza (N-BC) son alternativas muy atractivas para el desarrollo de electrocatalizadores, debido a que sus procesos de obtención no presentan las desventajas de materiales como grafenos y nanotubos de carbono dopados con heteroátomos.

2.4.1.1 Esferas de Carbón Mesoporoso Ordenado (ECMO)

Las ECMO se han evaluado principalmente como soportes de electrocatalizadores en celdas tipo PEMFC mejorando la actividad catalítica en la RRO [39]. Sin embargo, se han desarrollado algunos estudios donde han sido evaluados como ELM. Jioa, *et al.*, por ejemplo, reportaron la generación de densidades de corriente de -4.0 y -5.7 mA cm⁻² al emplear ECMO sin dopar y dopadas con fósforo, respectivamente. Además, las ECMO dopadas con fósforo tienen un potencial de inicio para la RRO de 130 mV más positivo que el potencial de las ECMO sin dopar y fue evaluado bajo las mismas condiciones [40]. Por su parte, Yongqi, *et al.* [41] prepararon ECMO dopado con N y S (SN-ECMO), el cual presenta una actividad catalítica comparable a la del Pt/C comercial en medio alcalino. El mecanismo de estos materiales es por la vía de $4e^-$. La actividad catalítica de SN-ECMO se atribuye a su gran superficie específica y porosidad, lo que proporciona una región de triple fase (líquido-gas-sólido), para la transferencia más fácil del O₂ [42].

Una ventaja importante de estos materiales es que sus propiedades texturales pueden ser controladas desde su síntesis, lo que permite un diseño de la estructura macro, meso y microporosa. En particular, el método de Stöber es adecuado para sintetizar este tipo de estructuras [43, 44]. Se han reportado diferentes síntesis de ECMO aplicando esta ruta de síntesis [45, 46].

Adicionalmente, las ECMO se han evaluado en diferentes aplicaciones para la generación y/o almacenamiento de energía, tales como supercondensadores, baterías de ion litio, soportes de catalizadores en cátodos, y para el almacenamiento de hidrógeno [47-50].

2.4.1.2 Nanofibras de Carbón (NFC)

Las NFC han sido evaluadas en sistemas electroquímicos, principalmente en las baterías ion-Li [51]. Esto abre la posibilidad de evaluarlas como ELM para cátodos de celdas de combustible.

Park *et al.* prepararon NF con mayor superficie específica y conductividad eléctrica que el Vulcan XC-72R comercial el cual tiene una conductividad eléctrica de 4.0 S/cm y una superficie específica de 237 m²/g, las NF tienen conductividades más altas de 10³ - 10⁴ S/cm y áreas de 200-900 m²/g [52]. Los pocos reportes relacionados con NFC se han centrado en su uso como soportes de electrocatalizadores como lo reporta Padmavathi *et al.* [53], quienes sintetizaron nanofibras a partir de poliacrilonitrilo y en ellas soportaron Pt (Pt/5Fe-CNF) mostrando una actividad catalítica para la RRO comparable con la de Pt/C en una celda PEMFC. Por otra parte, se han estudiado nanofibras de óxido de perovskita, aunque para celdas de temperatura intermedia [54].

Hasta donde se ha revisado en la literatura, existen muy pocos reportes del uso de NF como electrocatalizadores para la RRO. Ronning *et al.* desarrollaron NFC por la técnica *chemical vapor deposition*, las cuales tuvieron un potencial de inicio de 0.96 V/RHE y densidad de corriente de -5 mA cm⁻². Además producen un porcentaje de H₂O₂ entre 12 y 18% [55]. Es decir, se tienen buenas expectativas para el uso de NF como electrocatalizadores para la RRO.

2.4.1.3 Biocarbones (BC)

Los biocarbones son el producto de la descomposición térmica de materiales orgánicos (biomasa) mediante un proceso de pirólisis a temperaturas relativamente elevadas [56]. Las principales fuentes de biomasa empleadas para obtener electrocatalizadores son las de origen vegetal, las derivadas de animales, forestales e industriales [57, 58].

Los procesos de conversión de la biomasa se pueden dividir en tres categorías: i) mediante energía térmica (combustión, pirólisis, gasificación), ii) mediante actividad microbiana o enzimas (digestión aeróbica y anaeróbica, fermentación) y iii) mediante energía mecánica (extracción de aceite). La selección del proceso y de la biomasa se hace tomando en cuenta las propiedades de la biomasa y los productos finales requeridos. Los procesos mencionados tienen buena eficiencia y son económicamente rentables [59].

El uso de biocarbones ha sido reportado en la literatura con aplicación en algunos sistemas de energía. Por ejemplo, Wu *et al.* usaron quitina para obtener un electrocatalizador dopado con heteroátomos de nitrógeno que presenta buena actividad catalítica para la RRO [60]. Por otra parte, Fangfang L. *et al.* evaluaron un electrocatalizador de carbono a partir de biomasa de soja para la RRO, donde el potencial de inicio es de 0.98 V/RHE en medio alcalino siendo este muy semejante al Pt/C, la máxima densidad de corriente obtenida fue de -5 mA cm^{-2} y el mecanismo de reacción se da por la vía de 4 electrones. Se han reportado la obtención de electrocatalizadores para la RRO a partir de otras fuentes de biomasa como, la planta *thypha orientalis* [61], *Sargassum spp* [62], arroz fermentado [63], la mayoría de estos electrocatalizadores presentan alta superficie específica, y buenos desempeños electroquímicos comparados con los de Pt/C.

El estiércol de la gallina (gallinaza) es un buen candidato para la síntesis de biocarbones, ya que puede presentar una relación carbón nitrógeno (C:N) elevada (del orden de 27.8:4.3) [64]. Baniyadi *et al.* reportaron el análisis de composición elemental de un biocarbón obtenido a partir de gallinaza, obtenido por un proceso de pirólisis a 700 °C, con valores de C, N y otros elementos 60, 10 y 30% en peso de la muestra, respectivamente [65]. Es decir, la gallinaza contiene nitrógeno, por lo que al ser procesado a biocarbón, podría considerarse un material “autodopado”.

El uso de la gallinaza se ha reportado para diferentes aplicaciones como la producción de biogás y fertilizantes [66]. Sin embargo, no se ha evaluado como precursor de biocarbones con aplicación en cátodos de CCs.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Generar electrocatalizadores libres de metal con alta actividad catalítica para la RRO en medio ácido y alcalino; los cuales se obtendrán a partir de tres tipos de materiales de carbono dopados nitrógeno (ej. N-ECMO, N-NFC y N-BC).

3.2 Objetivos específico

- Obtener tres tipos de materiales de carbono dopados con nitrógeno de diferente estructura (N-ECMO, N-NFC y N-BC) con las propiedades fisicoquímicas apropiadas para tener un buen desempeño electrocatalítico para la RRO.
- Evaluar el efecto sobre la RRO al funcionalizar con metanol mediante microondas los tres tipos de electrocatalizadores.
- Evaluar la actividad electrocatalítica para la RRO, el porcentaje de peróxido y el número de electrones transferidos de cada electrocatalizador sintetizado a fin de tener una caracterización electroquímica completa de estos materiales y determinar su factibilidad para ser empleados como electrocatalizadores libres de metal en cátodos de CCs alcalinas y tipo PEMFC.

4. JUSTIFICACIÓN

La energía es crucial y un factor determinante para el desarrollo de la sociedad, la tecnología y el aspecto socioeconómico. Por lo que en la actualidad las líneas de investigación sobre energías alternativas son temas de interés. En este sentido, un sistema de conversión de energía muy prometedor son las celdas de combustible, debido a su alta eficiencia de conversión (< 50 %) y su bajas o cero emisiones cuando se usa hidrógeno como combustible. Sin embargo, uno de los mayores retos que se tiene esta tecnología implica la reducción o sustitución del uso de metales nobles como electrocatalizadores.

En los últimos años, se han desarrollado ELM como una alternativa a los PGM, lo que permitirá bajar costos, y sobre todo emplear materiales que son ambientalmente más sustentables.

Por lo anterior, es importante el desarrollo de materiales carbonosos para su posible fabricación de electrodos. Los materiales base carbono son atractivos debido que poseen estructura porosa con alta superficie específica, distribución de tamaño de poro del orden de los mesoporos, buena conductividad eléctrica y una alta estabilidad química. Por este motivo, en este trabajo se desarrollaron tres materiales de carbono dopados con nitrógeno con diferentes estructuras (N-ECMO, N-N-NFC y N-BC).

5. METODOLOGÍA CIENTÍFICA

5.1 Reactivos

En este trabajo se utilizaron los siguientes reactivos y gases: etanol grado absoluto e hidróxido de amonio (28-30%), adquiridos de J.T Baker, agua desionizada de Jalmek, tetraetoxisilano (TEOS, 98%), cetil trimetil cloruro de amonio (CTAC, 25%), piridina (99.8%), resorcinol (99%), formaldehído (37%), polivinilpirrolidona (PVP, peso molecular 1,300,000), ácido acético (99.7%), cloruro de zinc (98%), comprados a Sigma-Aldrich; ácido sulfúrico (grado reactivo) de Macro Fine Chemicals, ácido fluorhídrico (48-52%) de ASLO; ácido fólico de Ciclocid; nitrógeno y oxígeno de ultra alta pureza (99.999%) adquiridos en Infra y AOC.

5.2 Síntesis de los electrocatalizadores libres de metal

5.2.1 Síntesis de esferas de carbón mesoporoso ordenado dopadas con nitrógeno (N-ECMO).

La síntesis se llevó a cabo modificando el método reportado por Mezzavilla *et al.* [46] Inicialmente se preparó una solución coloidal de esferas de sílice que hicieron la función de plantilla. Se mezclaron 60 mL etanol, 11.30 mL de agua desionizada y 1.3 mL de hidróxido de amonio, bajo agitación magnética por 10 min, añadiendo en seguida 2.38 mL de TEOS. La mezcla se dejó en agitación por 7 h continuas a temperatura ambiente.

Una vez obtenida la solución coloidal con las esferas de sílice, se tomaron 69 mL y se adicionaron 174.26 mL de agua desionizada y 35.40 mL de etanol, agitándose durante 15 min. Enseguida se añadieron por goteo 6.2 mL de CTAC y 3.56 mL de piridina, bajo agitación vigorosa por 30 min. Una vez transcurrido este tiempo se añadieron 0.62 g de resorcinol, continuando la agitación por 30 min. A continuación, se añadieron simultáneamente 0.84 mL de formaldehído y 2.51 mL de TEOS, seguido de agitación magnética durante la noche.

La mezcla obtenida se transfirió a autoclaves de acero inoxidable con recubrimiento de Teflón y se sometió a un tratamiento hidrotérmico a 100 °C durante 24 h. El material sólido se recuperó por medio de centrifugación a 4000 rpm por 30 min, se lavó con una mezcla de etanol-agua 1:2 y se secó a 50 °C. El material seco se carbonizó a 1000 °C en atmósfera inerte con rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹ por 4 h.

Al término de la carbonización se obtuvieron las esferas de sílice recubiertas de carbono, con una estructura tipo núcleo-coraza (sílice@carbono). Como último paso se removió la plantilla de sílice, dejando en reposo el material en una solución de ácido fluorhídrico al 10% durante 2 días. Una vez transcurrido este tiempo, el sobrenadante se retiró y el sólido compuesto de esferas de carbón mesoporoso ordenado (N-ECMO) se lavó con agua desionizada por duplicado. Por último, el N-ECMO se secó a 75 °C.

5.2.2 Síntesis de nanofibras de carbón dopadas con nitrógeno (N-NFC).

Las N-NFC se sintetizaron adaptando el método reportados previamente por Mayalagan *et al.* [67]. Se disolvió 1 g de PVP en 10 mL de etanol y se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. A continuación, se añadieron 0.4 g de ácido fólico y 1 mL de ácido acético manteniendo la agitación por 6 h. Posteriormente se cargaron 5 mL de esta solución en una jeringa de vidrio. La aguja de esta se conectó a una fuente de alta tensión para proceder al electrohilado. Las condiciones de operación del electrohilado fueron las siguientes: voltaje de operación 18.0 kV; flujo 1 mL h⁻¹; 10 cm de distancia entre la aguja y la placa colectora.

Se realizó una pre-carbonización para estabilizar a la nanofibras a 300 °C.

5.2.3 Síntesis de biocarbón dopado con nitrógeno (N-BC).

Se utilizó gallinaza como fuente de biomasa la cual fue separada de restos de raíces, césped y tierra. Se sometió a un tratamiento de secado a 100 °C para eliminar humedad y se molió en un mortero de alúmina. Posteriormente, la gallinaza se pre-carbonizó a una temperatura de 500 °C, durante 90 min con una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹ en atmósfera inerte de N₂. Enseguida, se activó químicamente al impregnarla en una solución acuosa de ZnCl₂ al 30 %, con una relación gallinaza: ZnCl₂ de 1:3, bajo agitación por 4 h a 60 °C. El producto obtenido se secó en una estufa a 110 °C por 24 h, y se carbonizó en un horno tubular a 900 °C por 90 min con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en atmósfera de N₂. El polvo resultante se lavó y filtro con una solución 0.5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, hasta neutralizar el filtrado y con la finalidad de remover el ZnCl₂. Posteriormente, el sólido se secó por 24 h a 80 °C.

5.3 Funcionalización por microondas de los materiales carbonosos

Los materiales a base de carbono se funcionalizaron de la siguiente manera: en 30 mL de una solución de metanol 0.15 mol L^{-1} se dispersaron en ultrasonido 0.3 g de cada material de carbón (N-ECMO, N-BC), por 30 min. Después se colocaron en agitación magnética por 1 h. A continuación, se trataron térmicamente por 8 min en un horno de microondas doméstico modificado con un sistema de reflujo, manteniendo la agitación, y aplicando pulsos de calentamiento de 25 s “on” y 15 s “off”. Los polvos se filtraron, se lavaron con agua desionizada y se secaron a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Finalmente las muestras se calcinaron a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min en aire, para obtener así los materiales funcionalizados denominados N-ECMO-f y N-BC-f.

5.4 Caracterización fisicoquímica

5.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido con EDS acoplado.

El análisis morfológico de los electrocatalizadores fue realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), realizando también análisis químico elemental con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), empleando un Microscopio Electrónico de Barrido Philips XL30, con detector EDS acoplado. La composición química reportada es el resultado del promedio del análisis de 5 zonas diferentes a 500x. Las muestras en polvo (electrocatalizadores) se prepararon en cintas de doble contacto sobre los porta muestras que previamente se limpiaron en etanol en ultrasonido por 10 min. Para la muestra líquidas (plantilla de sílice) se utilizó un porta muestras sobre una parrilla de calentamiento, se colocó unas gotas de muestra y se esperó a que se evapore el solvente.

5.4.2 Análisis de adsorción de N_2

Las propiedades texturales se determinaron mediante el análisis de adsorción de nitrógeno a 77 K ($-196.1 \text{ }^\circ\text{C}$). A partir de las isotermas de adsorción-desorción se calculó la superficie específica (A_{BET}) mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), así como el volumen y tamaño de poro. Los equipos empleados fueron un Micromertics modelo ASAP-2050 y un Quantachrome Instruments modelo Autosorb1.

5.4.3 Espectroscopía Infrarrojo por transformada de Fourier con ATR

Para el análisis por FTIR-ATR se utilizó un equipo Bruker Tensor II, operado por un software llamado OPUS, a las muestras se les realizó un análisis y su réplica obteniendo así dos espectros infrarrojos por muestra.

5.4.4 Espectroscopía Raman

Los materiales carbonizados fueron sometidos a análisis Raman en un microscopio Raman Thermo Scientific DXR2, con un láser estándar HeNe de 0.3 mW, con longitud de onda de 633 nm, con un tiempo de exposición de 5 s. Se tomaron dos espectros de forma aleatoria sobre las partículas de la muestra. A los espectros se les sustrajo la línea base, se normalizaron y se promediaron.

5.4.5 Difracción de Rayos X

Se realizó difracción de rayos X para obtener los patrones de los materiales, se utilizó un difractómetro BRUKER D2 Phaser 2nd Gen. Operado con el software Difrac.start JOBS, las muestras se midieron en un rango de 2θ de 0 a 100° , usando el método de barrido por pasos (step scan) con pasos de 0.02° y un tiempo de medición por paso de 0.3 seg.

5.4.6 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los espectros de XPS de los electrocatalizadores se obtuvieron con un equipo espectrómetro fotoeléctrico de rayos X modelo K-Alpha de Thermo Scientific, empleando una fuente de aluminio monocromatizada.

5.5 Evaluación electroquímica en medio alcalino

La caracterización electroquímica se realizó en una celda de tres electrodos empleando un bipotenciostato marca Bio-Logic Modelo VSP-300, acoplado a un montaje de electrodo disco-anillo rotatorio (Pine Inst.). Como electrodo de referencia se utilizó uno del tipo Ag/AgCl (Sat. KCl). Todos los potenciales se reportaron respecto del electrodo reversible de hidrógeno (RHE por sus siglas en inglés), y como contraelectrodo un alambre de Pt. El electrodo de trabajo fue de carbón vítreo de 5 mm de diámetro, sobre el cual se depositaron los electrocatalizadores. Previo al depósito, se prepararon tintas catalíticas con 20 mg de electrocatalizador, 1 mL de etanol y 60 μL de Nafión, y se dispersaron en un baño ultrasónico por 30 min. Sobre la superficie del carbón vítreo pulido en acabado espejo se depositó una alícuota de 10 μL de cada tinta y se dejó secar al ambiente.

5.5.1 Voltamperometría cíclica

Previo a la evaluación de la actividad electrocatalítica para la RRO, se realizó la activación del electrocatalizador mediante voltamperometría cíclica (VC) en un electrolito 0.5 mol⁻¹ de KOH saturado en N₂, a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ durante 40 ciclos, en una ventana de potencial de 0 a 1.2 V/RHE. Posteriormente se realizó una voltamperometría cíclica a menor velocidad de barrido a 20 mV s⁻¹ durante 3 ciclos, en el mismo intervalo de potencial y atmósfera de N₂. A continuación, manteniendo la atmósfera de N₂ se obtuvo un VC, a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹ durante 1 ciclo, a una velocidad de rotación del electrodo de $\omega = 2000$ rpm, que se emplea para sustraer el efecto de las corrientes no faradaicas a la curva de polarización de la RRO.

5.5.2 Actividad electrocatalítica para la RRO

La evaluación de actividad catalítica de los electrocatalizadores para la RRO se realizó con la técnica de electrodo disco-anillo rotatorio (EDAR). Esta técnica consiste en registrar la corriente generada en el disco (electrodo de trabajo) donde se lleva a cabo la RRO, y a la vez en un anillo (Figura 5.1) el cual se polariza al potencial necesario para que se oxide el H₂O₂ que pudiera generarse durante la RRO (1.2 V/RHE). El H₂O₂ al oxidarse produce una corriente que es directamente proporcional a la cantidad de H₂O₂ generado y al número de electrones

transferidos (n). El electrolito empleado fue 0.5 mol L^{-1} de KOH el cual se saturó con O_2 durante 20 min, para obtener las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación ($\omega = 200, 400, 800, 1600$ y 2000 rpm), en el mismo intervalo de potencial indicado previamente a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} . En este documento, se presentaron únicamente las curvas de polarización de la RRO en el sentido catódico.

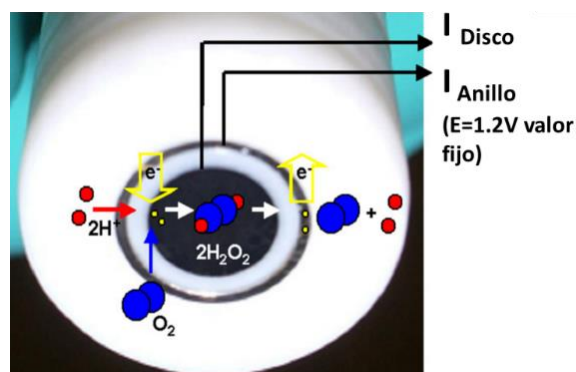


Figura 5.1 Electrodo disco-anillo rotatorio (EDAR).

Las ecuaciones empleadas para calcular n y el porcentaje de H_2O_2 , son las siguientes:

$$\% \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{200 * I_R / N}{I_D + (I_R / N)} \quad (1)$$

$$n = \frac{4 * I_D}{I_D + I_R / N} \quad (2)$$

Donde, I_D es la corriente detectada en el disco, I_R es la corriente en el anillo y N es la eficiencia de recolección que se define como la fracción de una especie completamente estable formada en el disco que se detecta en el anillo el valor es 0.37 para medio alcalino y 0.25 en medio ácido.

Como referencia se caracterizó también un electrocatalizador comercial 20 % Pt/C (relación Pt:C de 20:80 % p/p) bajo las mismas condiciones.

5.6 Evaluación electroquímica en medio ácido

La evaluación de la actividad catalítica de los electrocatalizadores para la RRO en medio ácido se realizó con las mismas técnicas y condiciones de trabajo que las pruebas en medio alcalino, variando únicamente el electrolito de KOH por una solución ácida de 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 .

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales carbonosos

6.1.1 Morfología y composición química

En la Figura 6.1a y 6.1b se presentan las micrografías del electrocatalizador N-BC, en las cuales se observa que este electrocatalizador tiene una morfología muy heterogénea, es decir, con partículas de formas muy variadas. Se realizaron análisis de varias zonas de la muestra encontrando que la mayoría son partículas de carbono, y que éstas tienen una textura rugosa en la superficie. Por otra parte, las Figura 6.1c y 6.1d, muestran la morfología del electrocatalizador N-BC-f, donde se observan partículas de menor tamaño respecto a N-BC, lo que indica que el tratamiento de funcionalización modifica el tamaño de partícula reduciendo su tamaño. Lo anterior se debe posiblemente a que el electrocatalizador es colocado en baño ultrasónico durante 30 min y el choque de las ondas de ultrasonido puede disminuir el tamaño de partícula.

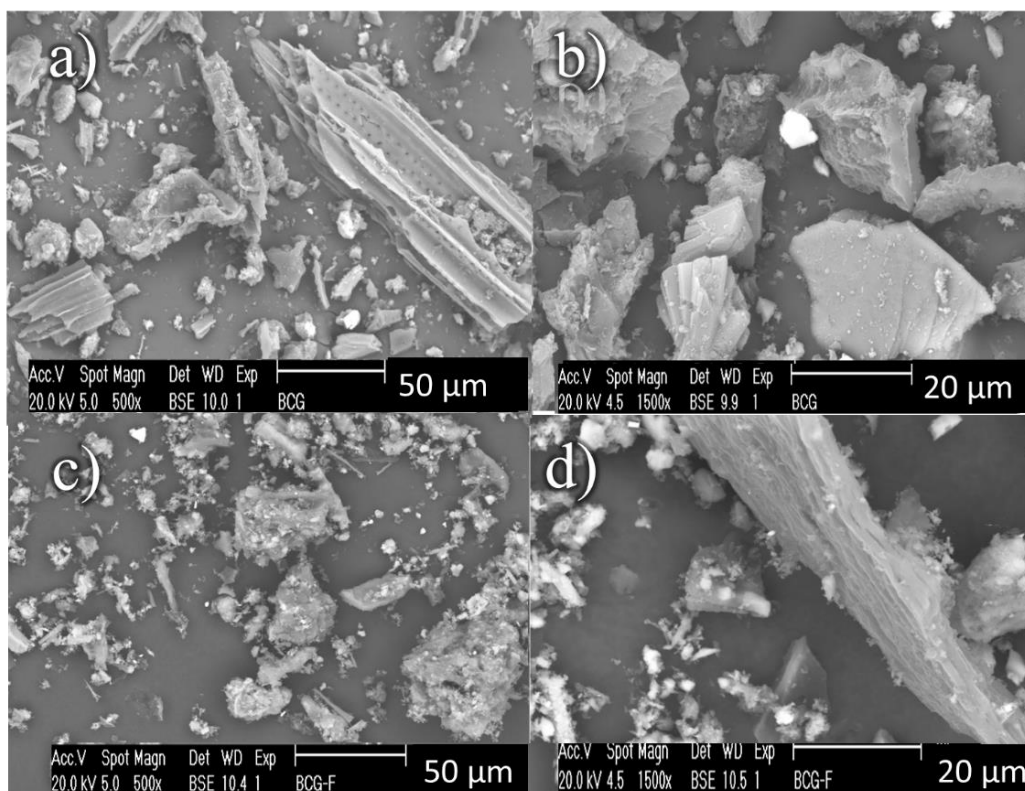


Figura 6.1 Imágenes MEB N-BC a) y b), y de N-BC-f c) y d).

La Figura 6.2 muestra imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las nanofibras sintetizadas por la técnica de electrohilado. En la Figura 6.2a y 6.2b se observan fibras de PVP con diámetros que varían entre 150 a 400 nm. En una etapa posterior la fibra se sometió a un proceso de pre-carbonización a 300°C en atmósfera de nitrógeno. La Figura 6.2c muestra que tras este tratamiento no fue posible conservar la morfología de las nanofibras. Adicionalmente se realizó un análisis termogravimétrico para determinar la estabilidad térmica del PVP (Figura 6.2d). La nanofibra es estable térmicamente hasta los 400 °C aproximadamente; sin embargo, las condiciones a las que se llevó a cabo la pre-carbonización de este material no favorecen la conservación de la morfología obtenida durante el electrohilado.

Debido a estos resultados en este trabajo no se presentan resultados de electrocatalizadores de nanofibras de carbono. Sin embargo, cabe resaltar que los experimentos realizados durante este proyecto sirvieron de base para encontrar las condiciones con las que actualmente se obtienen nanofibras de carbono en el grupo de trabajo.

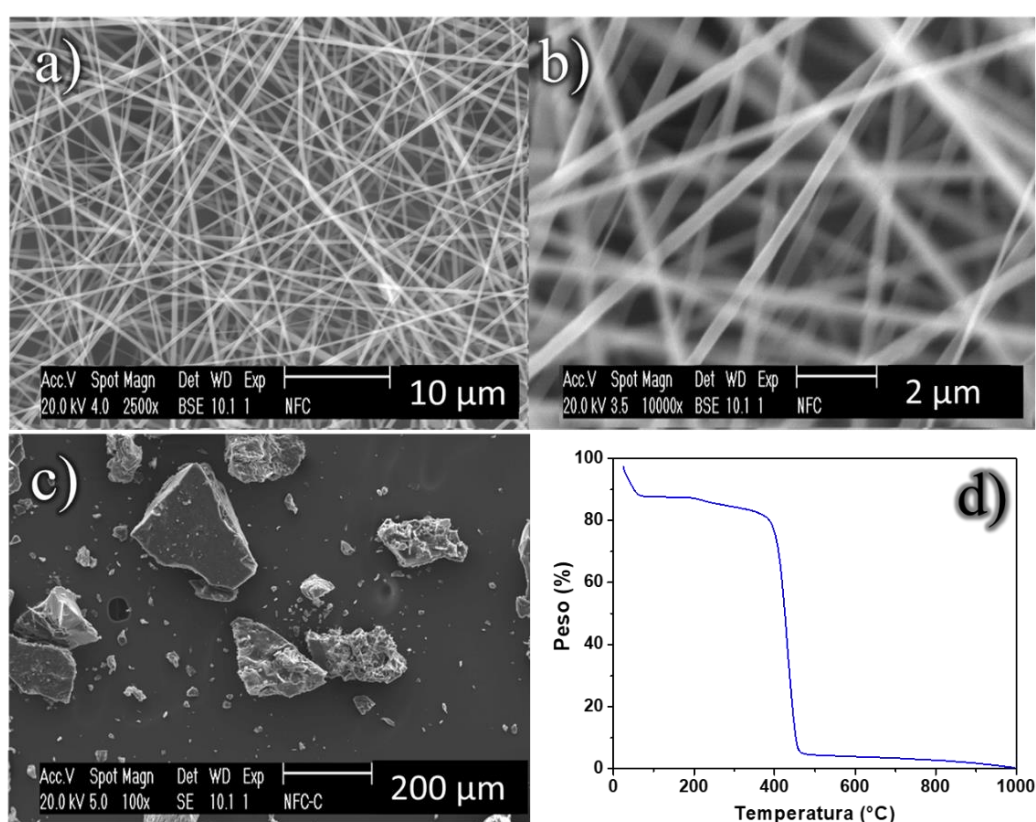


Figura 6.2 Imágenes de MEB de a) y b) nanofibras de PVP obtenidas por la técnica de electrohilado, c) nanofibras de PVP después del tratamiento de pre-carbonización y d) curva del análisis termogravimétrico realizado a las nanofibras de PVP.

En las Figuras 6.3a y 6.3b se presentan micrografías de la plantilla de sílice a partir de la cual se obtuvieron los electrocatalizadores N-ECMO y N-ECMO-f. El diámetro de las esferas de sílice es muy homogéneo y del orden de 118 nm. Adicionalmente, en las Figuras 6.3c y 6.3d se muestra la morfología del electrocatalizador N-ECMO, el cual tiene una morfología esférica de superficie rugosa o aparentemente porosa. Las partículas esféricas son de tamaño muy regular de aproximadamente 280 nm de diámetro. Las Figuras 6.3e y 6.3f muestran imágenes del electrocatalizador N-ECMO-f, donde se observa una morfología muy similar a la del electrocatalizador N-ECMO. En la Figura 6.3f se observa una esfera hueca (círculo rojo), esta morfología es precisamente la que se esperaba tuvieran estos electrocatalizadores una vez removida la plantilla de sílice. Adicionalmente se midió el espesor de las paredes en algunas esferas fragmentadas, siendo este de aproximadamente de 50 nm. Ahora bien, la similitud en la morfología de N-ECMO y N-ECMO-f indica que se trata de materiales de carbono muy estables mecánicamente, ya que el tratamiento de funcionalización por microondas no modificó el tamaño de las esferas.

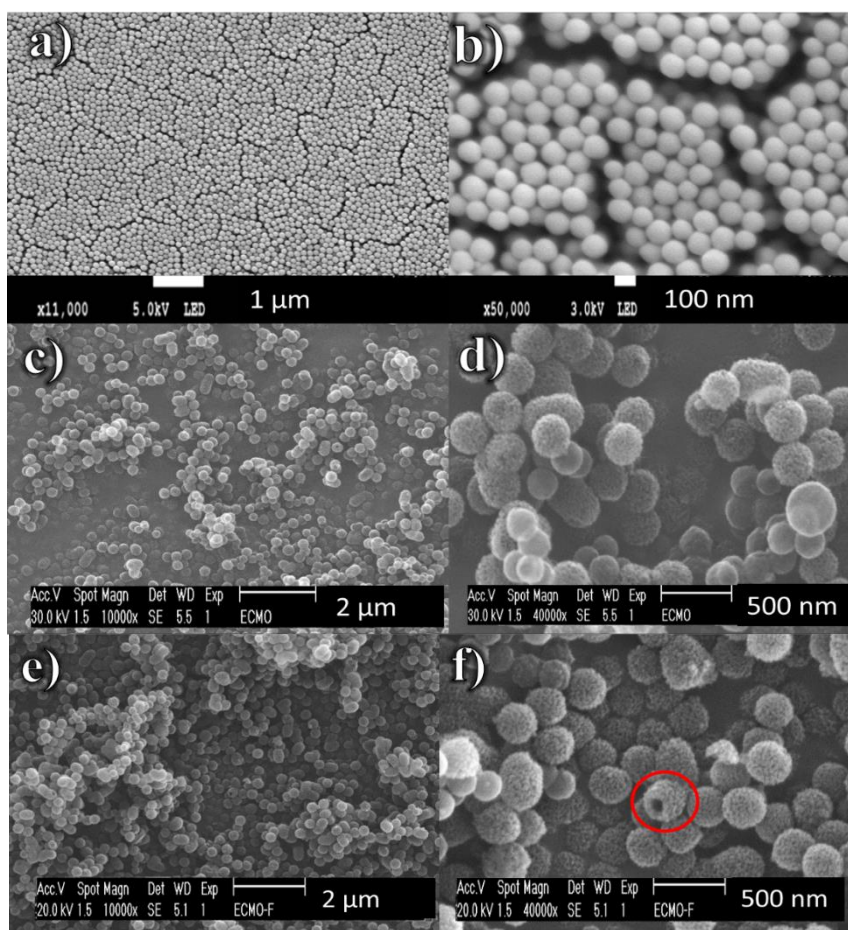


Figura 6.3 Micrografías de a) y b) plantilla de esferas de sílice; c) y d) N-ECMO, e) y f) N-ECMO-f.

En la Tabla 6.1 se resume la composición química elemental de todos los electrocatalizadores sintetizados, de la gallinaza, materia prima en la obtención de N-BC y N-BC-f y de la plantilla de sílice (P-Si).

Tabla 6.1 Composición química de los electrocatalizadores, gallinaza y plantilla de sílice determinada mediante la técnica de energía dispersiva de electrones.

Elemento	C	O	N	P	S	Cl	Zn	Si	Al	Otros
Material	(% p/p)									
Gallinaza	51.16	27.28	3.33	0.86	0.22	1.07	ND	8.41	1.77	5.9
N-BC	58.11	19.82	ND	1.00	0.51	0.75	1.73	11.94	2.95	3.19
N-BC-f	63.91	19.71	ND	0.50	0.24	0.17	0.25	10.24	2.48	2.50
N-NF	87.16	12.84	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P-Si	ND	12.84	ND	ND	ND	ND	ND	87.16	ND	ND
N-ECMO	92.67	6.87	ND	ND	ND	ND	ND	0.46	ND	ND
N-ECMO-f	92.85	6.86	ND	ND	ND	ND	ND	0.21	ND	ND

(P-Si) Plantilla de sílice; (ND) No detectado.

En primer lugar, la gallinaza está compuesta de al menos ocho elementos diferentes. El principal elemento que la compone es el C (51.16 % p/p) y su relación C/N es de aproximadamente 15, lo que confirma que es una fuente importante de carbono y nitrógeno, además de contener otros heteroátomos como S y P. Una vez que la gallinaza es modificada hasta obtener el electrocatalizador N-BC presenta un contenido de C, P y S de 58.11, 1.0 y 0.51 (% p/p) respectivamente. El P y S son heteroátomos que se ha reportado promueve la actividad catalítica para la RRO [34]. Este resultado sugiere que N-BC es un material carbonoso autodopado con heteroátomos. Por otra parte, N-BC-f tiene un contenido de C de 63.91 % p/p, ligeramente mayor que N-BC, lo anterior puede deberse a la eliminación de impurezas durante el tratamiento de funcionalización, ya que el porcentaje de otros elementos es menor. Cabe mencionar que en ambos electrocatalizadores N-BC y N-BC-f el nitrógeno no es detectado por esta técnica, esto puede deberse a que la señal del nitrógeno se esté traslapando con la del carbono, debido a que ambos son elementos ligeros.

En cuanto a la composición de N-NF se detectó únicamente la presencia de C y O, lo cual es de esperarse debido a que son los compuestos principales del precursor PVP. En esta muestra tampoco se detectó nitrógeno por esta técnica.

Los electrocatalizadores N-ECMO y N-ECMO-f tienen una composición química muy similar, ambos tienen cerca del 93 % p/p de C y aproximadamente el 7 % p/p de O. Además, contienen un bajo porcentaje de Si residual proveniente de la plantilla. Adicionalmente se determinó la composición química de la plantilla de sílice, en la cual se comprobó que está compuesta de Si y O únicamente como era de esperarse.

6.1.2 Propiedades texturales de los electrocatalizadores.

En la Figura 6.4 se observan las isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K de los cuatro electrocatalizadores, las cuales de acuerdo con un reporte técnico de la IUPAC publicado en 2015 (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés) presentan una isoterma del tipo IV(a) en la cual la condensación capilar en los poros da origen a la formación de una histéresis de tipo H4. La histéresis suele formarse debido a que el ancho del poro excede cierto valor crítico, este valor depende directamente del adsorbato, en este caso N₂ a 77 K donde la histéresis comienza a ocurrir para los poros mayores a 40 Å [68, 69]. La histéresis tipo H4 tiene una captación más pronunciada a bajas presiones parciales (P/P₀), lo que implica el llenado de microporos. Es común encontrar reportadas este tipo de histéresis en materiales de carbono micro-mesoporosos [70].

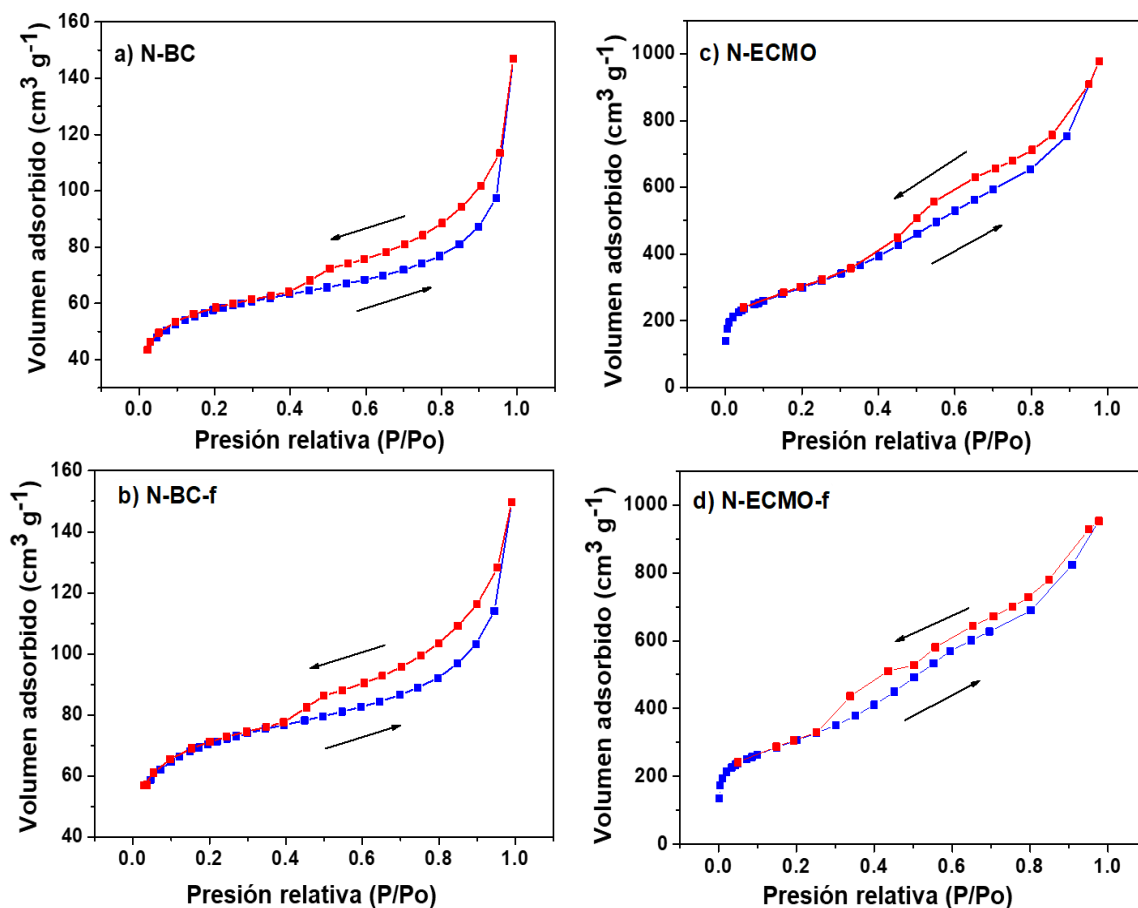


Figura 6.4 Isothermas de adsorción y desorción de N_2 .

En la Tabla 6.2 se presentan los resultados de algunas propiedades texturales como el área calculada por el método BET (A_{BET}), volumen de poro y tamaño de poro de los electrocatalizadores. N-ECMO y N-ECMO-f tienen un A_{BET} aproximadamente 5 veces mayor que la de los electrocatalizadores N-BC y N-BC-f. Lo anterior indica que los electrocatalizadores N-ECMO y N-ECMO-f tiene mayor área disponible para formar una interfase electrodo-electrolito en la aplicación como cátodo de celdas de combustible. Por otra parte, N-ECMO y N-ECMO-f presentan un valor de volumen de poro de 1.51 y 1.47 $cm^3 g^{-1}$ respectivamente, los cuales son mayores que para N-BC y N-BC-f con volumen de poro de 0.45 y 0.46 $cm^3 g^{-1}$ respectivamente.

El tamaño de poro de los cuatro electrocatalizadores está en el rango de los mesoporos. Donde los electrocatalizadores obtenidos a partir de gallinaza tienen un tamaño de poro entre 40-48 Å, los cuales son aproximadamente 10 Å más pequeños comparados con N-ECMO y N-ECMO-f (54-57 Å).

Tabla 6.2 Análisis de adsorción de N₂ de los electrocatalizadores.

Electrocatalizadores	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño de poro (Å)
N-BC	187.01	0.45	48.60
N-BC-f	227.24	0.46	40.74
N-ECMO	1050.38	1.51	57.59
N-ECMO-f	1083.39	1.47	54.40

6.1.3 Propiedades estructurales de los electrocatalizadores.

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

Inicialmente, en la figura 6.5a se muestran los espectros Raman de los electrocatalizadores N-BC y N-BC-f, donde se observan dos señales, una en 1360 cm⁻¹ conocida como la banda *D* y otra de 1580 cm⁻¹ conocida como la banda *G*, ambas señales son características de materiales carbonosos. La banda *D* se atribuye a estructuras desordenadas de carbono y la banda *G* está relacionada con el carbono grafitico ordenado (enlaces sp²) [71]. La relación de intensidad de las bandas *D* y *G* (*I_D*/*I_G*) se emplea para determinar el grado de desorden que presenta la estructura del carbono bajo estudio. Si el valor de *I_D*/*I_G* es mayor a 1 indica que es una estructura de carbono con impurezas o defectos [72]. La relación *I_D*/*I_G* de N-BC-f tiene un valor de *I_D*/*I_G* = 1.39, ligeramente mayor que N-BC (*I_D*/*I_G* = 1.36). Este resultado indica dos cosas: i) la estructura de la materia prima (gallinaza) fue modificada tras los tratamientos de pirólisis y activación hasta obtener una estructura carbonosa altamente desordenada para ambos electrocatalizadores N-BC y N-BC-f y, ii) el tratamiento de funcionalización por microondas empleando metanol modifica ligeramente la estructura del electrocatalizador N-BC-f respecto de N-BC, generado más defectos en la estructura de carbono después del tratamiento de funcionalización.

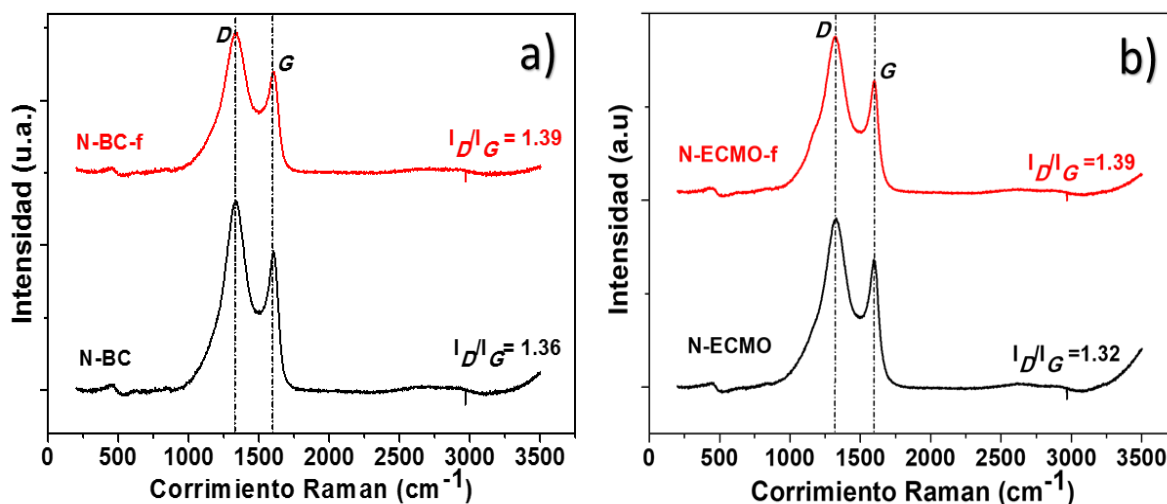


Figura 6.5 Espectros Raman de los electrocatalizadores a) N-BC y N-BC-f y b) N-ECMO y N-ECMO-f. La relación de la banda D y la banda G (I_D/I_G) está indicada en cada muestra.

Con respecto a la Figura 6.5b se presentan los espectros Raman de los electrocatalizadores N-ECMO y N-ECMO-f, donde se observan las bandas D y G características de los materiales base carbono, donde la I_D/I_G de N-ECMO-f tiene un valor de 1.39, mientras que la I_D/I_G de N-ECMO tiene un valor de 1.32. Lo anterior comprueba que la funcionalización incrementa ligeramente la intensidad de la banda D, lo cual indica que la funcionalización modifica la estructura del biocarbón promoviendo la formación de una estructura más desordenada.

La Figura 6.6 muestra los espectros obtenidos por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para la gallinaza y los electrocatalizadores N-BC y N-BC-f. Se observa que la gallinaza presenta una banda en 3340 cm^{-1} , la cual se atribuye al grupo funcional (O-H), de igual forma presenta una banda en 2920 y 2850 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de enlace C-H de los hidrocarburos alifáticos presentes, también presenta una banda en 1645 cm^{-1} y se atribuye al estiramiento del enlace C=O, la banda fuerte a 1020 cm^{-1} se debe al estiramiento de CO, asociado con grupos funcionales oxigenados presentes en la celulosa, hemicelulosa y grupos metoxilo de lignina. Por otra parte, en los espectros infrarrojo de los electrocatalizadores N-BC y N-BC-f se observan cambios en su estructura con respecto a la gallinaza; por ejemplo, no presentan las bandas de los grupos O-H, la cual se atribuye comúnmente al agua presente en la biomasa, así también las señales correspondientes a los compuestos alifáticos no se encuentran presente por la deshidratación y la degradación de estos, que ocurre durante el tratamiento de pirólisis. Por otra parte, ambos electrocatalizadores presentan la banda a 1085

cm^{-1} debidas posiblemente a (Si-O-C) o al (P-N-C) ya que también presentan la banda adicional en 779 cm^{-1} .

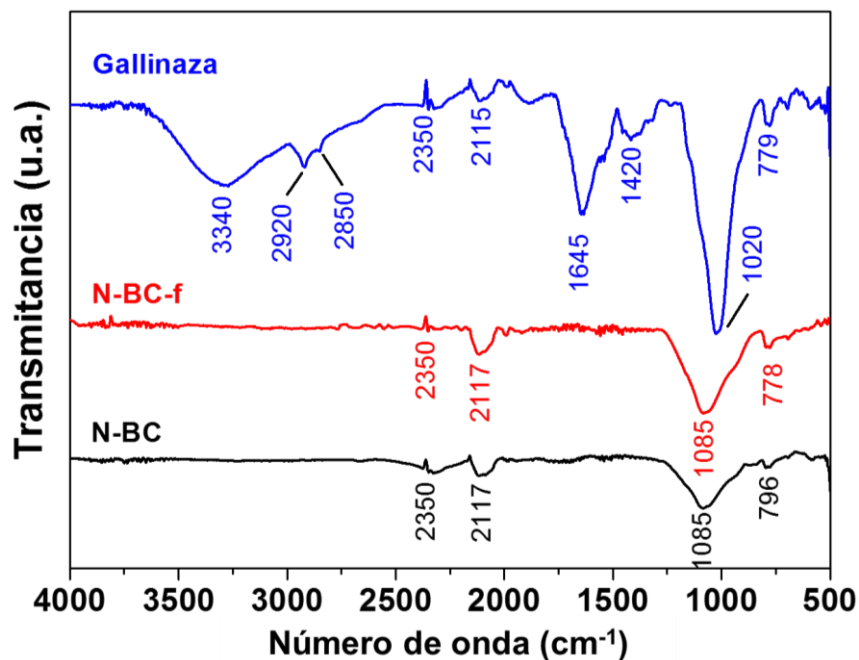


Figura 6.6 Espectros de FTIR de gallinaza, y los electrocatalizadores N-BC y N-BC-f.

En la Figura 6.7, se muestran los espectros de FTIR, para N-ECMO y N-ECMO-f, los dos espectros presentan similitud en las bandas de 1997 , 1747 y 1560 cm^{-1} , correspondientes a $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$ y estiramiento $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático. Adicionalmente los espectros de ambos electrocatalizadores presentan dos bandas una en 2350 cm^{-1} y otra en 2117 cm^{-1} estas señales se atribuyen a la absorción intrínseca del diamante del accesorio de reflexión total atenuada (ATR, por sus siglas en ingles).

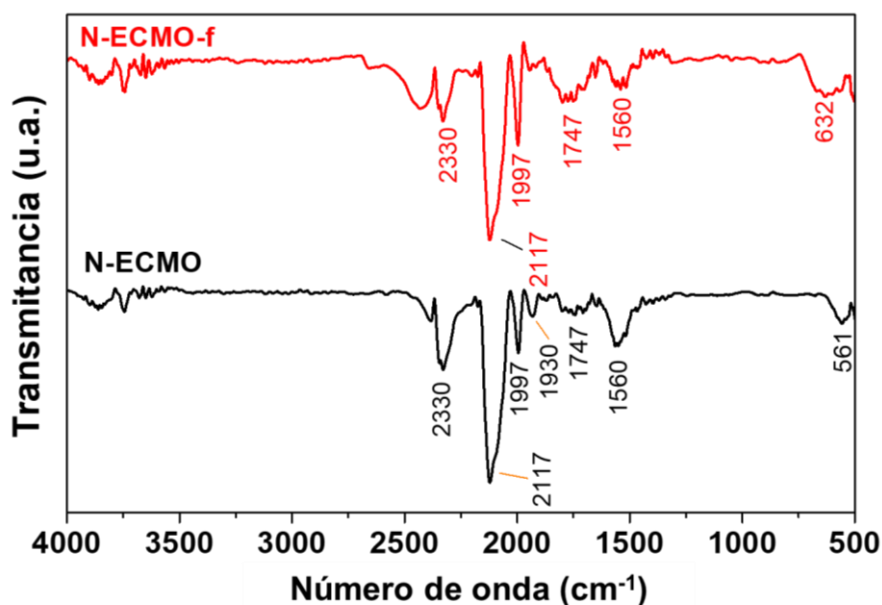


Figura 6.7 Espectros de FTIR de los electrocatalizadores N-ECMO y N-ECMO-f.

En la Figura 6.8 se muestran los difractogramas correspondientes a los electrocatalizadores N-BC y N-BC-f. El espectro tiene varias señales las cuales corresponden a diferentes fases cristalinas, entre las cuales se pudieron identificar picos a $2\theta = 20.7^\circ$, 26.5° , 50° y 68° , los cuales corresponden a óxidos de silicio en forma de cuarzo SiO_2 con estructura hexagonal (PDF 00-046-1045), se identificaron dos señales a 23.5° y 44° con respecto 2θ la cual corresponde al carbono de estructura grafítica (PDF 00-041-1487), también se presentan señales a $2\theta = 21^\circ$, 27.6° y 30° que se identificaron como silicatos de aluminio y calcio ($\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$) asociados con el patrón PDF 00-041-1486, el cual posiblemente puede deberse a la ingesta de arena cuando las gallinas se alimentan directamente del suelo.

Como se puede observar, los electrocatalizadores obtenidos a partir de gallinaza tiene varias fases cristalinas, lo cual es de esperarse, debido a que la composición de la materia prima es muy heterogénea y va en relación directa con la dieta de las gallinas de la granja donde se obtuvo la gallinaza.

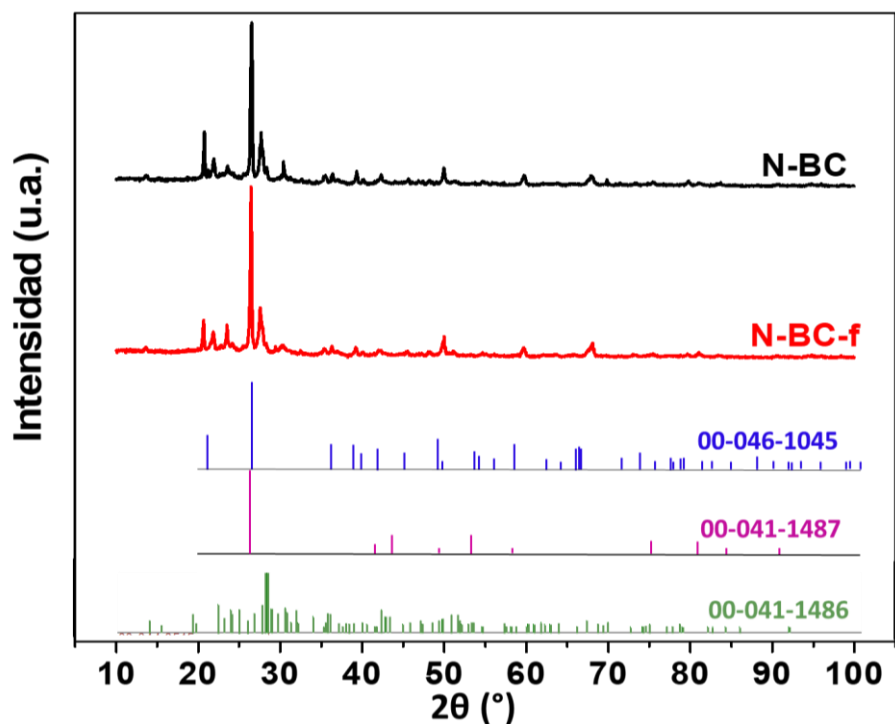


Figura 6.8 Difractogramas de los electrocatalizadores N-BC y N-BC-f.

Los difractogramas de rayos-X de los electrocatalizadores N-ECMO y N-ECMO-f se muestran en la Figura 6.9. Se puede observar que ambos electrocatalizadores presentan dos bandas anchas y de baja intensidad a $2\theta = 23^\circ$ y 43° , que corresponden a los planos (002) y (101) del grafito respectivamente. Las bandas anchas son características de materiales de estructura amorfa [40]. No se detectó la presencia de otras fases cristalinas, lo cual es congruente con los resultados de composición química.

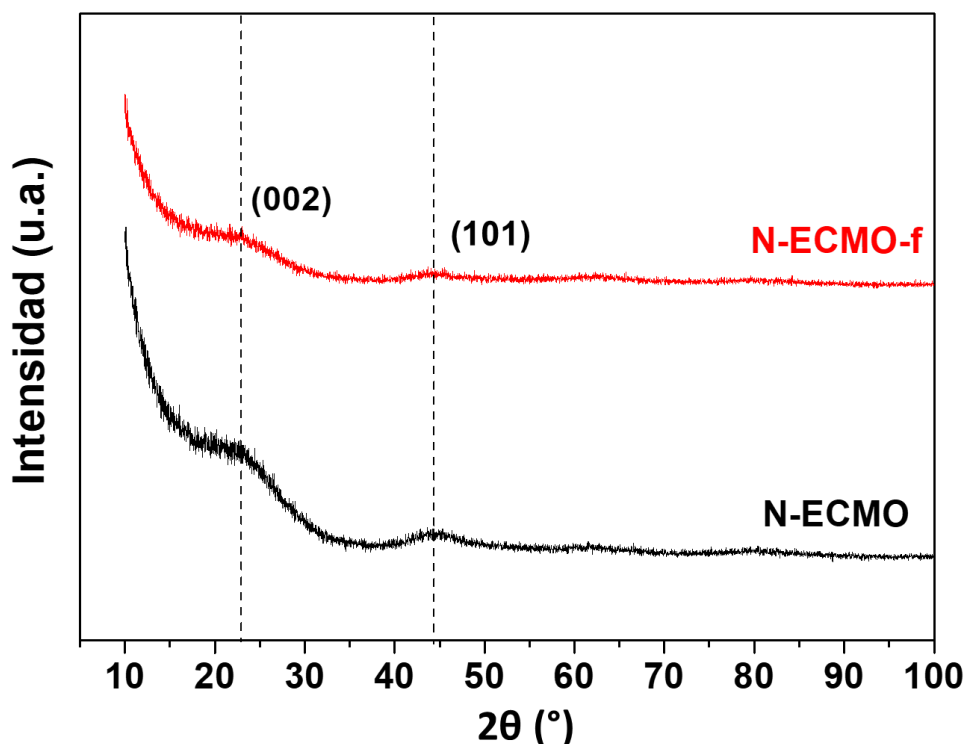


Figura 6.9 Difractogramas de los electrocatalizadores N-ECMO y N-ECMO-f.

La composición química de la superficie de los electrocatalizadores se determinó mediante espectroscopía de fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). La tabla 6.3 muestra que todos los electrocatalizadores están compuestos principalmente por C 1s, O 1s, Si 2p y N 1s. El electrocatalizador N-BC es el único que contiene S 2p (0.43 % atómico), el cual se remueve después del tratamiento de funcionalización, ya que en N-BC-f no se detectó S 2p.

Por esta técnica fue posible detectar N 1s en la superficie de todos los electrocatalizadores. Es de notar que después del tratamiento de funcionalización por microondas empleando metanol, se incrementa el porcentaje de O 1s disponible en la superficie de los electrocatalizadores funcionalizados. También se incrementa el contenido de N 1s para los electrocatalizadores obtenidos a partir de gallinaza de 0.75 a 2.2 % atómico, y de 0.81 a 1.02 % atómico para los electrocatalizadores “ECMO”. Lo anterior indica que el tratamiento de funcionalización promueve la exposición de especies de nitrógeno en la superficie de los electrocatalizadores.

Tabla 6.3 Análisis elemental por XPS.

Elemento Material	Composición química por XPS (% atóm.)					Porcentaje relativo de N1s (% atóm.)					
	C1s	O 1s	S2p	Si2p	N1s	N1	N2	N3	N4	N5	N ₂ O/Al
N-BC	66.36	23.57	0.43	8.89	0.75	13.7	16.4	44.8	21.8	3.3	ND
N-BC-f	63.44	24.79	ND	9.56	2.2	16.1	22.1	39.5	9.5	ND	12.8
N-ECMO	92.82	5.75	ND	0.61	0.81	12.9	42.4	32.3	12.4	ND	ND
N-ECMO-f	91.48	6.83	ND	0.67	1.02	15.0	26.2	43.7	15.1	ND	ND

(ND) No detectado.

Se realizó un análisis de alta resolución en la zona N1s para determinar qué especies de nitrógeno se componen a los electrocatalizadores (Figura 6.10). Los porcentajes relativos de cada especie también fueron determinados y están resumidos en la tabla 6.3.

En la Figura 6.10a y 6.10b se muestran los espectros de alta resolución de N 1s de los electrocatalizadores N-BC, N-BC-f respectivamente, donde, se pueden observar 5 picos presentes, el primero a ~398 eV correspondiente al N-Piridínico (N1) y ~399 eV que corresponde a N-Amino (N2), se presenta un pico de mayor intensidad para ambos electrocatalizadores en 400.98 y 401.38 eV para N-BC y N-BC-f respectivamente, el cual corresponde a la especie N-Pirrólico (N3). Además, se observan dos picos de menor intensidad a 402.48 eV y ~404 eV correspondientes a la especie N-Grafítica (N4) y la especie N-Óxidos de piridina (N5) respectivamente. Se observa que para estos electrocatalizadores, la formación de especies N1 y N2 se ven favorecidas con el tratamiento de funcionalización, y que las especies N4 decrecen de un 21.8 hasta 9.5 % at. relativo. Además, después del tratamiento de funcionalización se detectó la formación de la especie N₂O/Al.

En la Figura 6.10c y 6.10d, se presentan los espectros para los electrocatalizadores N-ECMO y N-ECMO-f, en los cuales se identificaron 4 picos: dos en ~398 eV y ~399 eV correspondientes al N1 y N2, se observan picos: dos en ~401 y ~402 eV correspondientes a las especies N3 y N4. En estos electrocatalizadores se observa que el tratamiento de funcionalización modifica

las especies de nitrógeno presentes en su superficie, favoreciendo la formación de especies N1, N3 y N4.

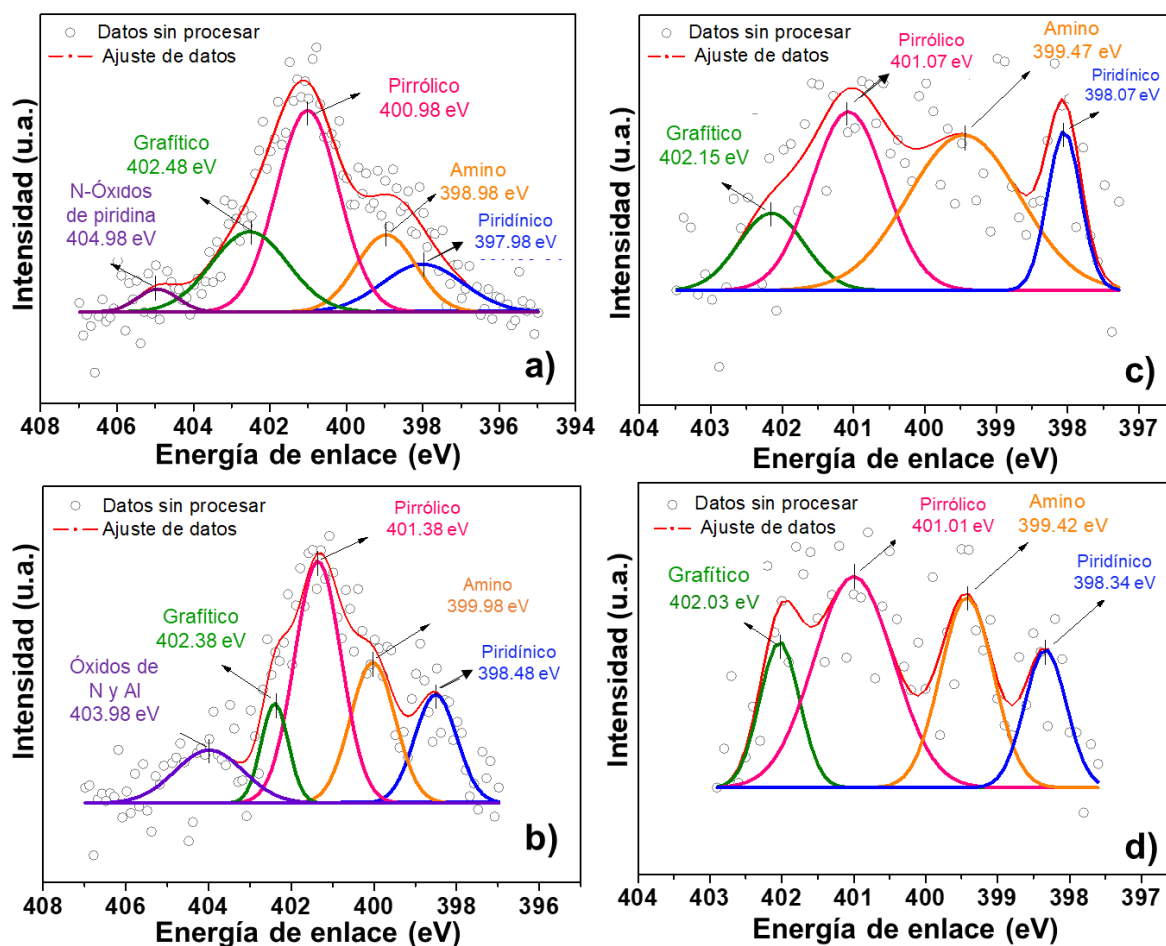


Figura 6.10 Espectros XPS de la deconvolución del N1s para los electrocatalizadores a) N-BC, b) N-BC-f, c) N-ECMO y d) N-ECMO-f.

6.2 Evaluación electroquímica de los electrocatalizadores en medio alcalino

6.2.1 Voltamperometría cíclica

En la Figura 6.11 a se muestra el voltamperograma ciclico (VC) del electrocatalizador comercial 20 % Pt/C. Se aprecian las tres regiones características de electrocatalizadores basados en Pt: i) oxidación de hidrógeno, donde se pueden observar picos entre 0.0 y 0.4 V/RHE originados por la adsorción/desorción de hidrógeno a esos potenciales; ii) la región de la doble capa, entre 0.4 y 0.7 V/RHE, en la cual se aprecia el efecto de la doble capa electroquímica en la interfase

electro-electrolito; y iii) region de formación de óxidos de Pt (barrido sentido anodico y reducción de oxigeno (barrido sentido catódico).

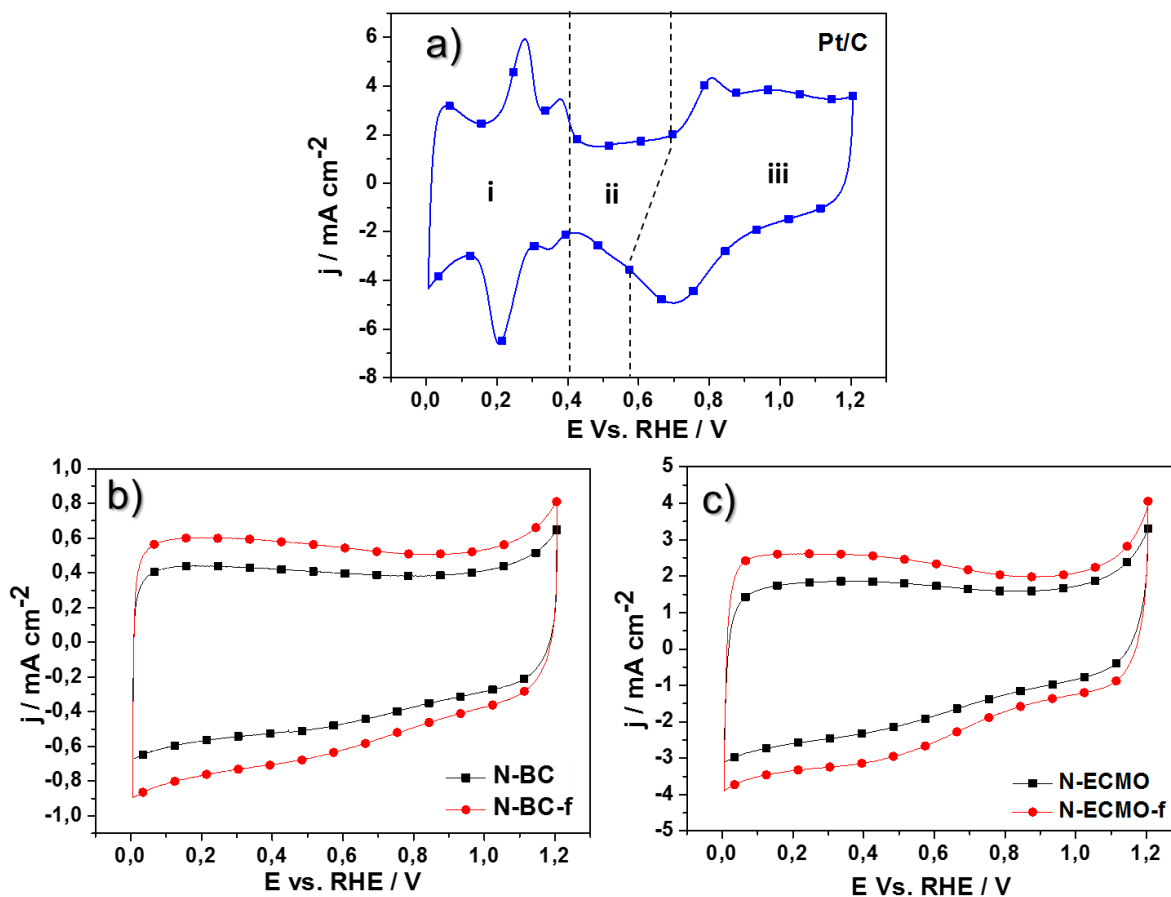


Figura 6.11 VCs de los electrocatalizadores a) Pt/C, b) N-BC y N-BC-f y c) N-ECMO y N-ECMO-f a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . Electrolito: 0.5 mol L^{-1} de KOH saturado con N_2 .

En la Figura 6.11b se muestran los VCs de los electrocatalizadores N-BC y N-BC-f. Ambos presentan comportamiento capacitivo y no se observan picos que denotan reacciones redox en una ventana de potencial de 0.0 a 1.2 V/RHE. La forma de las curvas es semi-rectangular lo que indica que el efecto de doble capa electroquímica es predominante en la interfase electro-electrolito de estos electrocatalizadores.

Por otra parte, la Figura 6.11c, muestra las curvas de VC de los electrocatalizadores N-ECMO y N-ECMO-f, los cuales presentan una forma semi-rectangular debido a la doble capa

electroquímica, aunque la densidad de corriente de estos electrocatalizadores es al menos 4 veces mayor que la de los electrocatalizadores obtenidos a partir de gallinaza en esa misma ventana de potencial. Lo anterior se puede atribuir a que N-ECMO y N-ECMO-f tiene un A_{BET} de entre 1050 y 1083 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, la cual es al menos 5 veces mayor que la de los electrocatalizadores N-BC y N-BC-f (A_{BET} entre 187 y 227 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

Adicionalmente, en las curvas de VC se observa una tendencia que es consistente en ambos grupos de electrocatalizadores, en la cual el área de la curva VC aumenta para los electrocatalizadores funcionalizados respecto de los no funcionalizados. Este resultado indica que la modificación en la superficie N-ECMO-f y N-BC-f, la cual consiste en tener más especies de nitrógeno y oxígeno disponibles (tal como se comprobó por XPS), tiene un efecto favorable en la interacción electrodo-electrolito.

6.2.2 Actividad electrocatalítica para la RRO.

En la Figura 6.12a se muestran las curvas de polarización de la RRO del electrocatalizador comercial 20 % Pt/C, con las tres regiones típicas del Pt bien definidas: i) región cinética de 1.2 a 0.94 V/RHE, que es el potencial en donde inicia la RRO; ii) región de control mixto entre 0.94 y 0.75 V/RHE; en donde se lleva a cabo la transferencia de electrones y transporte de masa y, iii) región controlada por transporte de masa entre 0.7 a 0 V/RHE. Se observa que la densidad de corriente aumenta con el incremento de la velocidad de rotación, lo cual es de esperarse debido a la disminución de la resistencia de la capa límite en el disco [73, 74].

El potencial de inicio (E_{RRO}) para el electrocatalizador comercial 20 % Pt/C es de 0.94 V/RHE, con una densidad de corriente (j) de -4.61 mA cm^{-2} a 0.1 V/RHE para la curva a 2000 rpm. En la Figura 6.12 se presenta la corriente colectada por el anillo ($I_{\text{R}}/\mu\text{A}$) debida a la formación de H_2O_2 , la cual es significativamente menor que la generada por la RRO.

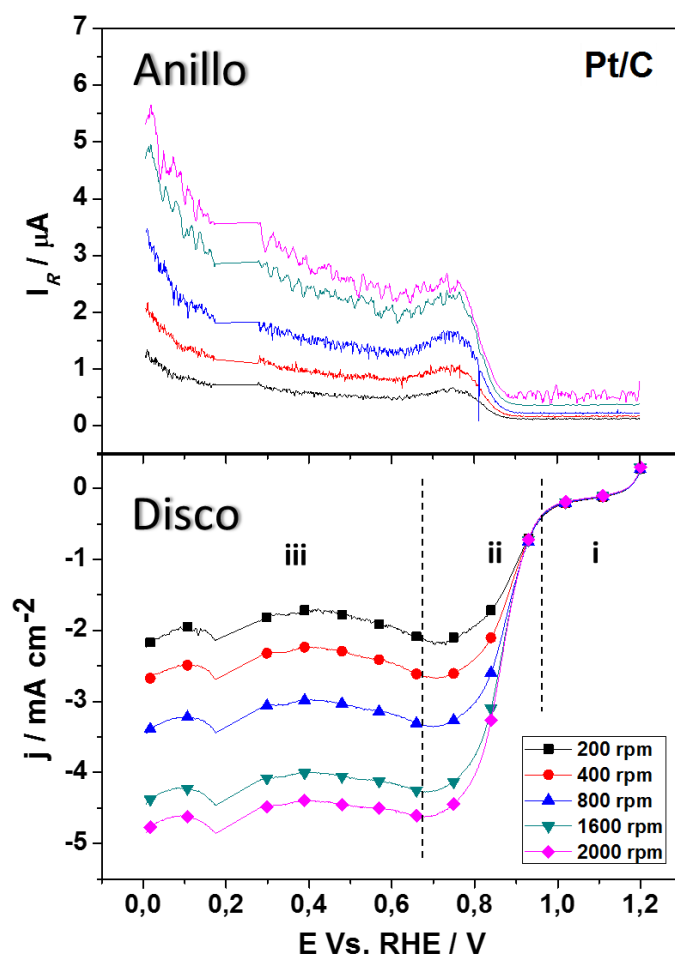


Figura 6.12 Curvas de polarización de la RRO del Pt/C (disco) y corriente detectada en el anillo, a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} y diferentes velocidades de rotación. Electrolito 0.5 mol L^{-1} de KOH saturado con O_2 .

Por otra parte, en la Figura 6.13 se muestran las curvas de polarización de la RRO en los electrocatalizadores obtenidos a partir de gallinaza N-BC (Figura 6.13b) y N-BC-f (Figura 6.13b) a diferentes velocidades de rotación, donde la densidad de corriente aumenta en relación directa con la velocidad de rotación. En esta figura también se observan bien definidas las zonas de control mixto, transferencia de masa y región cinética, lo que indica que ambos electrocatalizadores tienen actividad catalítica para la RRO. Los potenciales de inicio son de $E_{\text{RRO}}=0.81$ para ambos electrocatalizadores, lo que implica un corrimiento hacia potenciales más negativos de 130 mV respecto del Pt/C.

Por otra parte, la densidad de corriente j es de -2.62 y -2.68 mA cm^{-2} a 0.1 V/RHE para N-BC y N-BC-f respectivamente. Aunque la actividad catalítica para la RRO de N-BC y N-BC-f es

menor que la del electrocatalizador de Pt/C, los valores de E_{RRO} y j son comparables a los reportados para electrocatalizadores libres de metal [75]. En esta misma figura (parte superior) se muestra la corriente del anillo de ambos electrocatalizadores, la cual es mayor al compararse con la corriente generada por electrocatalizador de Pt/C, lo que indica que los electrocatalizadores obtenidos a partir de gallinaza producen una mayor cantidad de H_2O_2 . Por otra parte, se puede observar que los parámetros electroquímicos de estos electrocatalizadores son muy semejantes, lo que indica que el tratamiento de funcionalización por microondas no tiene un efecto apreciable sobre la actividad catalítica para la RRO. Sin embargo, cabe destacar que la corriente generada en el anillo para el electrocatalizador N-BC-f es ligeramente menor que para N-BC, lo que indica una menor producción de H_2O_2 .

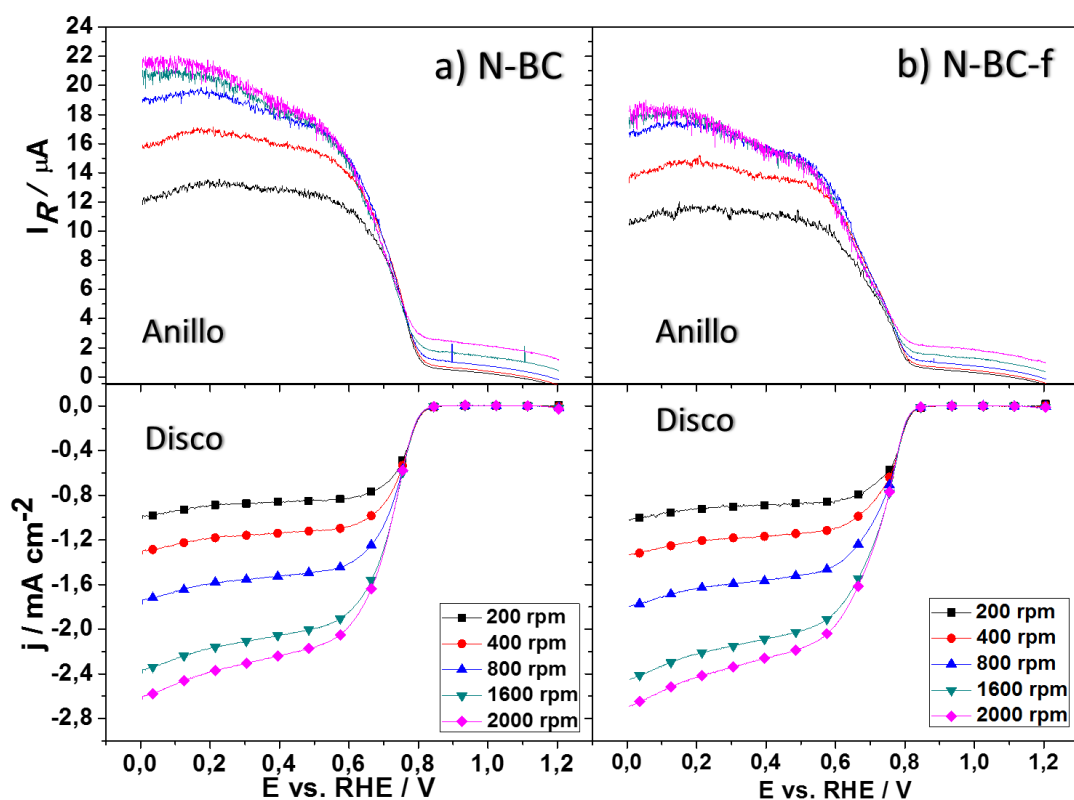


Figura 6.13 Curvas de polarización de la RRO y corrientes del anillo debido a la producción de H_2O_2 a) N-BC y b) N-BC-f, a una velocidad de barrido de $5\ mV\ s^{-1}$ y diferentes velocidades de rotación. Electrolito: $0.5\ mol\ L^{-1}$ de KOH saturado con O_2 .

La figura 6.14a y 6.14b muestran las curvas de polarización de los electrocatalizadores N-ECMO y N-ECMO-f, así como la corriente generada en el anillo a diferentes velocidades de rotación. Para el electrocatalizador N-ECMO se observa una $j = -2.3\ mAcm^{-2}$ a $0.1\ V/RHE$ y

un E_{RRO} de 0.78 V/RHE. Además, se observa un pico dentro de la región de control mixto aproximadamente 0.72 V/RHE para todas las velocidades de rotación. Este pico también se ha observado cuando se realizó el barrido en el electrolito saturado con N_2 (no mostrado), lo cual se determina para sustraer la contribución de corriente capacitivas [76]. Lo anterior indica que el efecto de la doble capa electroquímica es mayor que los sitios activos disponibles para que se lleve a cabo la RRO. Por lo tanto, este pico se puede asumir que es característico de este material de carbono.

Así mismo, la Figura 6.14b muestra las curvas de polarización de N-ECMO-f, donde se observa un mejor desempeño para la RRO, con un E_{RRO} de 0,80 V/RHE y una j de -3.6 mA cm^{-2} a 0.1 V/RHE. En las curvas del electrocatalizador N-ECMO-f no se observa el pico a 0.72 V/RHE que se observa para N-ECMO, lo que indica que la corriente generada durante la RRO es mayor que las corrientes no-farádicas. Este resultado muestra que el tratamiento de funcionalización asistido por microondas promueve la formación de sitios activos para la RRO. Generalmente, la actividad catalítica suele atribuirse a las especies N1, la cual tiene también un efecto sobre el potencial de inicio. Mientras que las especies N4 mejoran el valor de densidad de corriente límite [77, 78]. En el caso del electrocatalizador N-ECMO-f se pudo comprobar por XPS un incremento en las especies de nitrógeno presentes en su superficie, aumentando la formación de especies N1, N3 y N4 respecto de N-ECMO, lo que explica el incremento en la actividad catalítica para la RRO de N-ECMO-f.

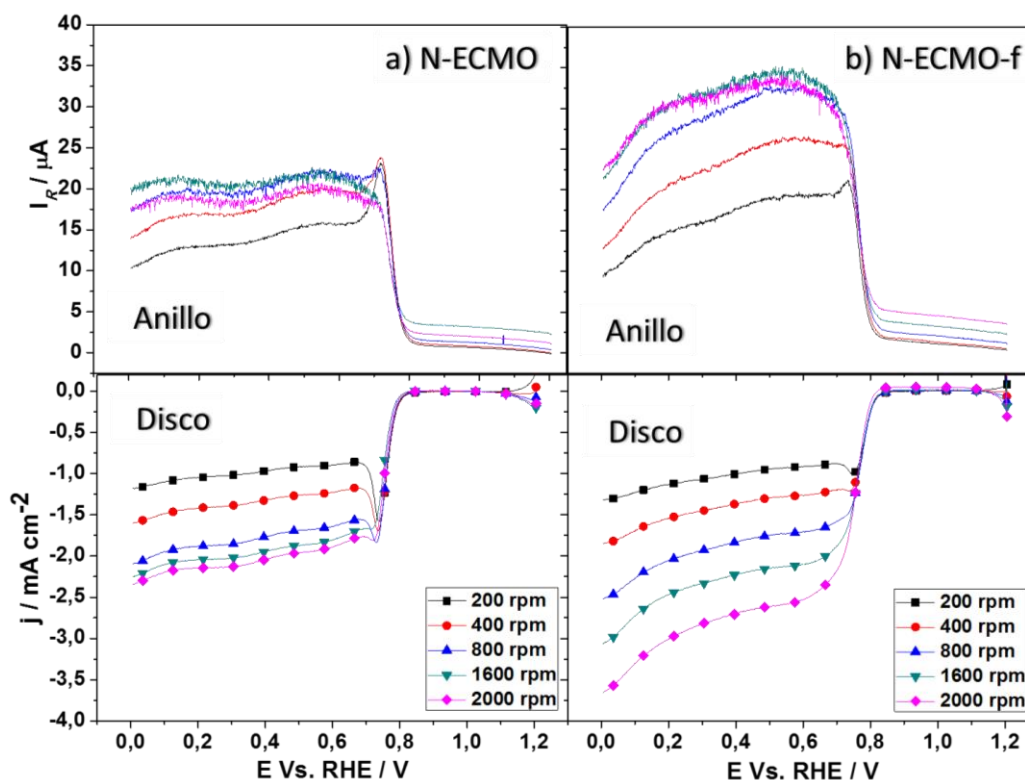


Figura 6.14 Curvas de polarización de la RRO y de la corriente en el anillo debido a la producción de H_2O_2 en a) N-ECMO y b) N-ECMO-f, a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} y diferentes velocidades de rotación. Electrolito: 0.5 mol L^{-1} de KOH saturado con O_2 .

En la Figura 6.15a se muestra el porcentaje de H_2O_2 producido por cada electrocatalizador libre de metal evaluado en medio alcalino, así como el número de electrones transferidos (n) durante la RRO a diferentes potenciales (Figura 6.15b). Las curvas se elaboraron con los datos colectados de la corriente del anillo y del disco a $\omega = 2000 \text{ rpm}$, empleando las ecuaciones (1 y 2) [79], para fines de comparación se realizaron los cálculos para el electrocatalizador comercial 20 % Pt/C evaluado bajo las mismas condiciones.

El electrocatalizador N-BC tiene una producción de H_2O_2 de entre 19 y 23%, con $n \sim 3.6$, mientras que N-BC-f produce aproximadamente 16-20 % de peróxido de hidrógeno, con $n \sim 3.2$. Por otra parte, el porcentaje de H_2O_2 del electrocatalizador N-ECMO-f se encuentra entre (14-26 %), el electrocatalizador N-ECMO produce H_2O_2 entre (13-20 %). Esta producción de H_2O_2 es más baja que la reportada para algunos electrocatalizadores base carbono reportados en la literatura [80].

Ahora bien, estos resultados indican que los electrocatalizadores libres de metal sintetizados en este trabajo generan aproximadamente 5 veces más H_2O_2 que el electrocatalizador 20%Pt/C.

Sin embargo, el mecanismo mediante el cual catalizan la RRO se aproxima a una transferencia de $4e^-$. 20% Pt/C produce entre 2 y 4 % de H_2O_2 , con un valor n cercano a 3.9 promoviendo la reacción mediante un mecanismo de transferencia de $4e^-$.

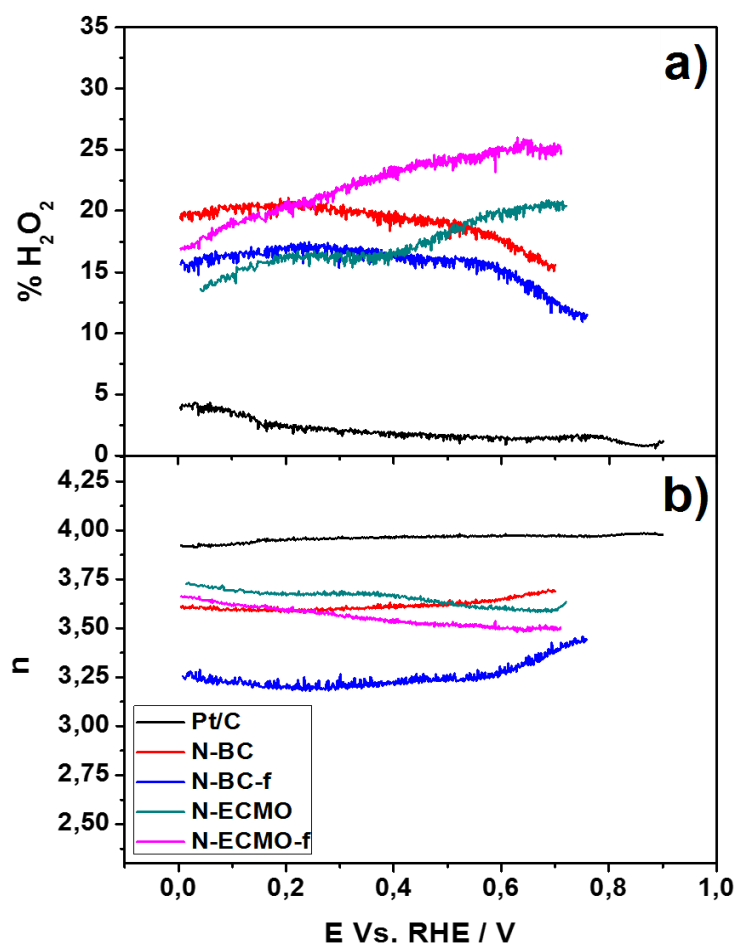


Figura 6.15 a) Porcentaje de H_2O_2 generado y b) número de electrones transferidos (n) durante la RRO en los diferentes electrocatalizadores evaluados. Datos tomados de las Figuras 6.10, 6.11 y 6.12, con $\omega = 2000\text{rpm}$.

Otro parámetro electroquímico que comúnmente es utilizado para comparar el desempeño de electrocatalizadores es el potencial de media onda ($E_{1/2}$). Este potencial se calcula en la zona de control mixto y fue calculado para cada electrocatalizador sintetizado en este trabajo [81]. Los electrocatalizadores libres de metal tiene un $E_{1/2}$ entre 0.72 y 0.75 V/RHE, estos valores son semejantes a los reportados para varios ELM en los cuales se han evaluado nanoestructuras base carbono dopadas con nitrógeno. Cabe señalar que hay reportes con potenciales de media onda más negativos a los obtenidos en este trabajo ($E_{1/2}$ de entre 0.65 a 0.70 V/RHE) [77, 78,

82, 83]. Todos los parámetros electroquímicos determinados en medio alcalino están resumidos en la tabla 6.4.

Tabla 6.4 Parámetros electroquímicos de la RRO en medio alcalino.

Electrocatalizador	E_{RRO} (V/RHE)	$E_{1/2}$ (V/RHE)	j_L a 0.1 V (mA cm⁻²)	n	H₂O₂ (%)
	Electrolito: 0.5 mol L⁻¹ KOH				
N-BC	0.81	0.72	-2.62	3.6	19-23
N-BC-f	0.81	0.73	-2.68	3.2	16-20
N-ECMO	0.78	0.75	-2.30	3.7	13-20
N-ECMO-f	0.80	0.75	-3.60	3.7	14-26
Pt/C	0.94	0.86	-4.61	3.9	2-4

6.3 Evaluación electroquímica de los electrocatalizadores en medio ácido

6.3.1 Voltamperometría cíclica

En la Figura 6.16 a se muestra la curva de VC del electrocatalizador 20 % Pt/C, que de manera similar que en el medio alcalino se presentan las tres regiones características de electrocatalizadores base Pt.

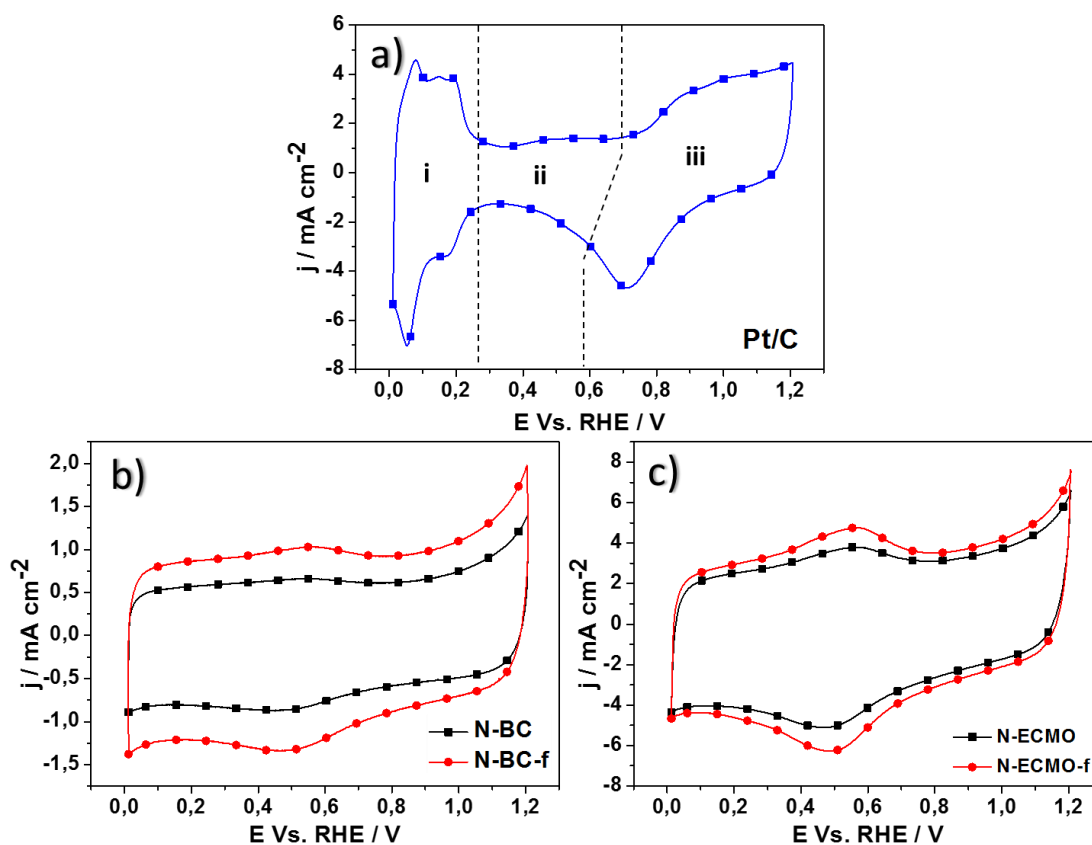


Figura 6.16 VC de los electrocatalizadores a) Pt/C, b) N-BC y N-BC-f y c) N-ECMO y N-ECMO-f a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . Electrolito: 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 saturado con N_2 .

En la Figura 6.16b se muestran las VCs de los electrocatalizadores N-BC y N-BC-f. Ambos presentan un comportamiento capacitivo. La VC presenta dos picos a un potencial de 0.55 V/RHE en sentido positivo (anódico) y 0.5 V/RHE en el sentido negativo (catódico). La presencia de estos picos se pueden atribuir a la formación de un par redox presente en la superficie del material carbonoso, que debido al potencial al que se lleva a cabo podría ser alguna especie semejante a la hidroquinona y la quinona [84]. Con respecto a la densidad de corriente el electrocatalizador N-BC-f presenta un aumento en comparación con el N-BC.

La Figura 6.16c, muestra los VCs de los electrocatalizadores N-ECMO y N-ECMO-f, donde ambos también presentan un par redox en las VC, lo que indica que estos materiales tienen un comportamiento pseudo-capacitivo. Además, N-ECMO-f tiene una densidad de corriente más alta que N-ECMO, que es debida a la modificación de la superficie con el tratamiento de funcionalización.

6.3.2 Actividad electrocatalítica para la RRO.

En la Figura 6.17 se muestran las curvas de polarización de la RRO del electrocatalizador Pt/C, con las tres regiones típicas bien definidas al igual que en el medio alcalino, aunque el E_{RRO} de la RRO en medio ácido se recorre a potenciales más negativos a 0.85 V/RHE, generando una densidad de corriente límite (j) de -4.53 mA cm^{-2} a 0.1 V/RHE a 2000 rpm.

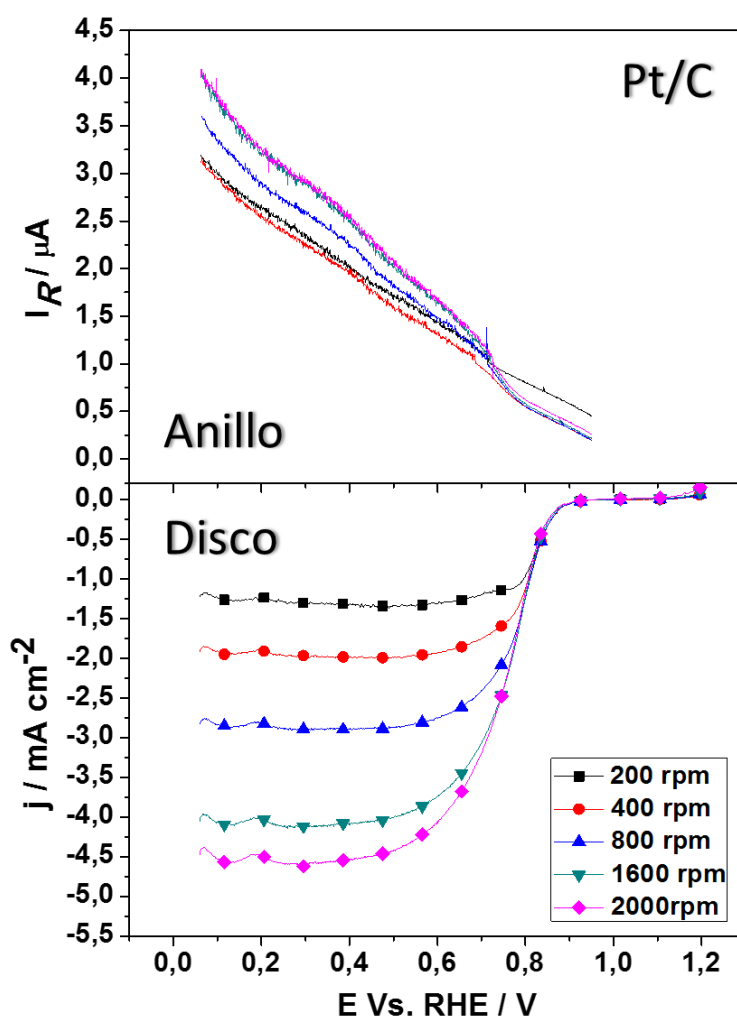


Figura 6.17 Curvas de polarización de la RRO y de la producción de H_2O_2 en Pt/C, a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} y diferentes velocidades de rotación. Electrolito 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 saturado con O_2 .

La actividad catalítica para la RRO de los electrocatalizadores libres de metal evaluados en un electrolito de $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, se muestran en la Figura 6.18a. El electrocatalizador N-BC tiene un E_{RRO} de 0.39 V /RHE ; por otra parte, se observa que no se alcanza una densidad de corriente límite (j), por lo tanto, estos resultados indican que el electrocatalizador no es activo

en medio ácido. La baja actividad catalítica puede atribuirse a que en medio ácido los sitios activos se protonan; además, debido a los grupos funcionales presentes en la superficie del electrocatalizador se forman pares redox. Estos fenómenos no favorecen la RRO [84]. Por otra parte, el electrocatalizador N-BC-f (Figura 6.18b) tiene un E_{RRO} de 0.79 V/RHE y un valor de $j_L = -1.62 \text{ mA cm}^{-2}$ a 0.1 V / RHE. Lo que indica que el tratamiento de funcionalización promueve la formación de sitios activos para que se lleve a cabo la RRO también en medio ácido.

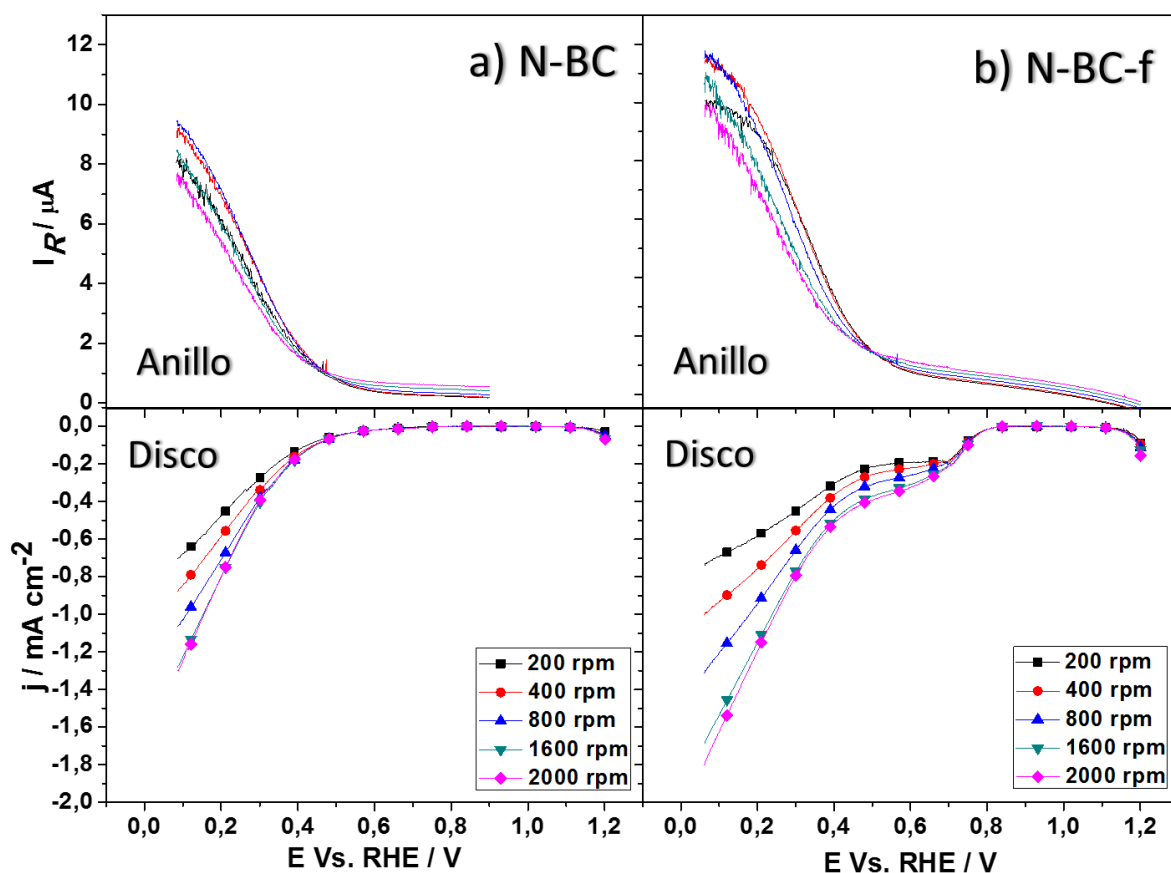


Figura 6.18 Curvas de polarización de la RRO y de la producción de H_2O_2 en a) N-BC y b) N-BC-f, a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} y diferentes velocidades de rotación. Electrolito: 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 saturado con O_2 .

En la Figura 6.19a y 6.19b se pueden observar las curvas de polarización de los electrocatalizadores N-ECMO y N-ECMO-f respectivamente. El potencial de inicio del electrocatalizador N-ECMO-f se recorre hacia potenciales más negativos respecto de N-ECMO

de 0.71 a 0.68 V/RHE, y se incrementa la densidad de corriente de -3.55 a -4.07 mA cm^{-2} a 0.1 V / RHE.

La producción de H_2O_2 (Figura 6.20a) oscila entre 10-21 % para N-BC-f, que es mayor que la producción para N-ECMO (2-11 %). Además, el número de electrones transferidos (Figura 6.20b) se ha determinado entre 3.5 y 3.9 para ambos electrocatalizadores libres de metal funcionalizados, lo que indica que en ambos predomina el mecanismo de transferencia $4e^-$. Por lo tanto, la funcionalización con metanol usando la técnica de microondas tiene un efecto positivo en la actividad catalítica para la RRO. En general, N-ECMO vs. N-ECMO-f tienen actividad catalítica para la ORR superior en comparación con N-BC y N-BC-f.

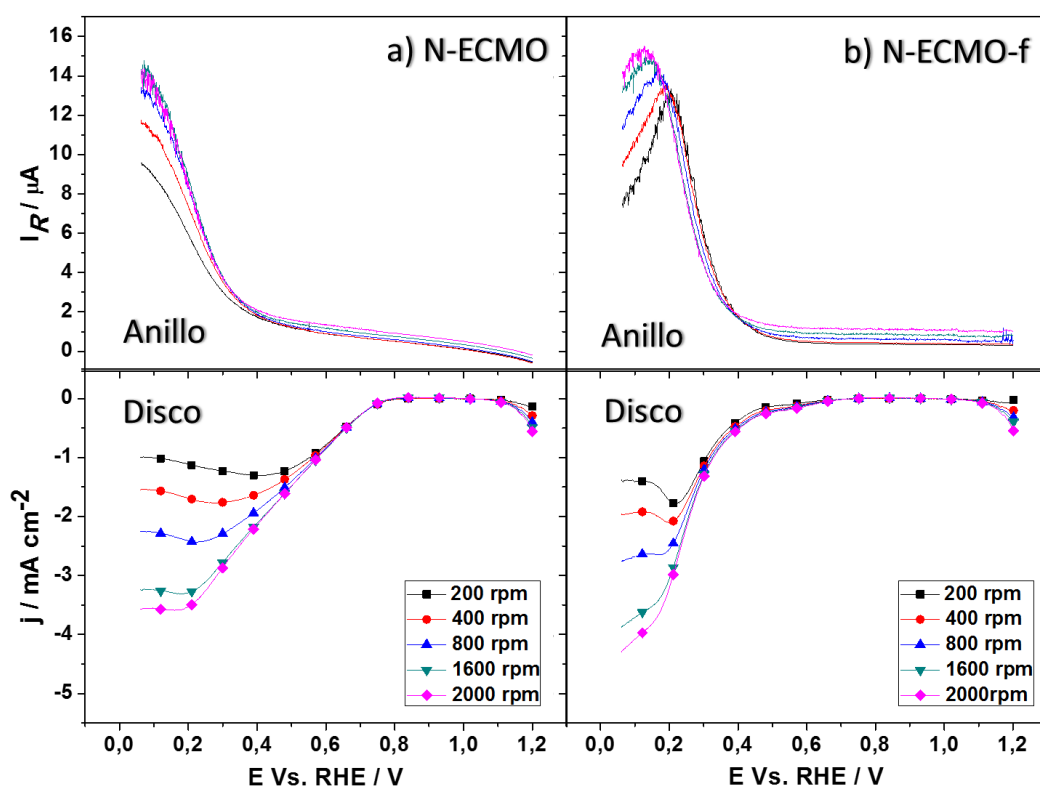


Figura 6.19 Curvas de polarización de la RRO y de la producción de H_2O_2 en a) N-ECMO y b) N-ECMO-f, a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} y diferentes velocidades de rotación. Electrolito: 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 saturado con O_2 .

En la Tabla 6.5 se resumen los parámetros electroquímicos de los electrocatalizadores evaluados en medio ácido. La funcionalización para ambos grupos de electrocatalizadores favorecen la RRO, aunque disminuye ligeramente el valor de n. En cuanto a la producción de H_2O_2 , los resultados son similares para N-BC y N-BC-f. Sin embargo, el desempeño del

electrocatalizador comercial 20% Pt/C es aún mejor para la RRO que la de los electrocatalizadores libres de metal. La actividad de los electrocatalizadores sintetizados en este trabajo es comparable con otros carbones dopados con heteroátomos reportados en la literatura [80, 85].

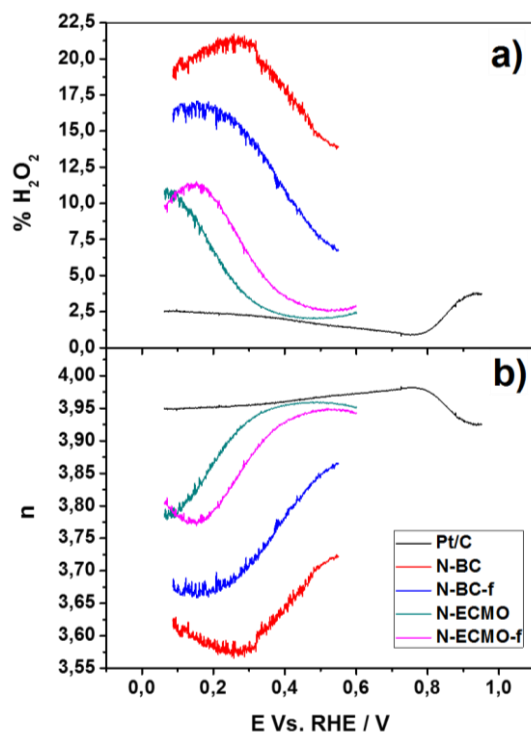


Figura 6.20 a) Porcentaje de H_2O_2 generado y b) número de electrones transferidos (n) durante la RRO de los diferentes ELM a $\omega = 2000$ rpm.

Tabla 6.5 Parámetros electroquímicos de la RRO en medio ácido.

Electrocatalizador	E_{RRO} (V/RHE)	$E_{1/2}$ (V/RHE)	j_L a 0.1 V (mA cm ⁻²)	n	H_2O_2 (%)
Electrolito: 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄					
N-BC	0.39	ND	-1.24	3.5	18-21
N-BC-f	0.79	0.73	-1.62	3.6	10-16
N-ECMO	0.71	0.46	-3.55	3.9	2-11
N-ECMO-f	0.68	0.61	-4.07	3.8	2-11
Pt/C	0.85	0.76	-4.53	3.9	2-4

(ND) No Determinado.

7. CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrollaron novedosos electrocatalizadores libres de metal. Este estudio permitió comparar la actividad catalítica para la RRO de electrocatalizadores obtenidos a partir de una abundante fuente de biomasa (biocarbón de gallinaza: N-BC y N-BC-f) y electrocatalizadores basados en carbono nanoestructurado (esferas huecas de carbono de pared mesoporosa dopados con nitrógeno: N-ECMO y N-ECMO-f). Adicionalmente se evaluó el efecto de un tratamiento de funcionalización de la superficie con metanol por el método de microondas.

Las propiedades fisicoquímicas de ambos grupos de electrocatalizadores son notablemente diferentes. Por una parte, la morfología de N-BC y N-BC-f es muy heterogénea, su composición química incluye al menos 10 elementos de la tabla periódica y, estos biocarbones están compuestos de varias fases cristalinas que no se removieron después de los tratamientos de pirólisis, activación y funcionalización. Ahora bien, la morfología de N-ECMO y N-ECMO-f es esférica y homogénea, con porosidad del orden de los mesoporos, estructura hueca y superficie específica cercana a los $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estos electrocatalizadores están compuestos básicamente de C, O y N. Estas diferencias en las propiedades fisicoquímicas tienen un efecto sobre la actividad catalítica para la RRO.

Todos los ELM sintetizados en este trabajo tienen buena actividad catalítica para la RRO. Sin embargo, en los electrocatalizadores funcionalizados N-BC-f, y N-ECMO-f tienen mayor actividad catalítica, dado que la funcionalización asistida por microondas con metanol promueve la formación de sitios catalíticos activos para la RRO. Además, estos ELM producen entre 13 y 26 % de H_2O_2 , y catalizan la reacción mediante un mecanismo que se aproxima a la transferencia de $4e^-$.

La actividad catalítica para la RRO se ve afectada por el pH del electrolito, en medio ácido los ELM no tuvieron buena actividad catalítica, debido a que la actividad catalítica depende entre otras cosas del pH de electrolito.

Aunque el desempeño de estos ELM no supera aún a un electrocatalizador comercial 20% Pt/C, su estudio continúa siendo de interés, debido al bajo costo de la materia prima comparado con el costo de emplear metales nobles.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] H.M. Barkholtz, D.-J. Liu. Advancements in rationally designed PGM-free fuel cell catalysts derived from metal–organic frameworks. *Mater. Horiz.* 4 (2017) 20-37.
- [2] D. Banham, S. Ye, K. Pei, J.-I. Ozaki, T. Kishimoto, Y. Imashiro. A review of the stability and durability of non-precious metal catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources.* 285 (2015) 334-348.
- [3] M.A. Abbas, J.H. Bang. Rising Again: Opportunities and Challenges for Platinum-Free Electrocatalysts. *Chemistry of Materials.* 27 (2015) 7218-7235.
- [4] M.V. Martínez-Huerta, M.J. Lázaro. Electrocatalysts for low temperature fuel cells. *Catalysis Today.* 285 (2017) 3-12.
- [5] E. Antolini. Palladium in fuel cell catalysis. *Energy & Environmental Science.* 2 (2009) 915-931.
- [6] A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K.-I. Ota. Progress in non-precious metal oxide-based cathode for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta.* 55 (2010) 8005-8012.
- [7] K.-I. Ota, Y. Ohgi, K.-D. Nam, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, A. Ishihara. Development of group 4 and 5 metal oxide-based cathodes for polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources.* 196 (2011) 5256-5263.
- [8] C. Goswami, K.K. Hazarika, P. Bharali. Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction. *Materials Science for Energy Technologies.* 1 (2018) 117-128.
- [9] B. Cao, J.C. Neuefeind, R.R. Adzic, P.G. Khalifah. Molybdenum Nitrides as Oxygen Reduction Reaction Catalysts: Structural and Electrochemical Studies. *Inorganic Chemistry.* 54 (2015) 2128-2136.
- [10] A. Seifitokaldani, O. Savadogo, M. Perrier. Stability and catalytic activity of titanium oxynitride catalyst prepared by in-situ urea-based sol–gel method for the oxygen reduction reaction (ORR) in acid medium. *International Journal of Hydrogen Energy.* 40 (2015) 10427-10438.
- [11] N. Alonso-Vante, 5 Structure and Reactivity of Transition Metal Chalcogenides toward the Molecular Oxygen Reduction Reaction, in *Interfacial Phenomena in Electrocatalysis*, C.G. Vayenas, Editor. 2011, Springer New York: New York, NY. p. 255-300.
- [12] W.Y. Wong, W.R.W. Daud, A.B. Mohamad, A.a.H. Kadhum, K.S. Loh, E.H. Majlan. Recent progress in nitrogen-doped carbon and its composites as electrocatalysts for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy.* 38 (2013) 9370-9386.

- [13] S.D. Musa, T. Zhonghua, A.O. Ibrahim, M. Habib. China's energy status: A critical look at fossils and renewable options. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 81 (2018) 2281-2290.
- [14] G.S. Alemán-Nava, V.H. Casiano-Flores, D.L. Cárdenas-Chávez, R. Díaz-Chavez, N. Scarlat, J. Mahlkecht, J.-F. Dallemand, R. Parra. Renewable energy research progress in Mexico: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 32 (2014) 140-153.
- [15] Ú. Oswald. Seguridad, disponibilidad y sustentabilidad energética en México. *Revista Mexicana de Ciencias Políticas y Sociales*; Vol 62, No 230 (2017): Dossier: Homenaje a Zygmunt Bauman (1925-2017). (2017).
- [16] G. Mao, X. Liu, H. Du, J. Zuo, L. Wang. Way forward for alternative energy research: A bibliometric analysis during 1994–2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 48 (2015) 276-286.
- [17] Y. Cancino-Solórzano, E. Villicaña-Ortiz, A.J. Gutiérrez-Trashorras, J. Xiberta-Bernat. Electricity sector in Mexico: Current status. Contribution of renewable energy sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14 (2010) 454-461.
- [18] M. S Dresselhaus, I. L Thomas, *Alternative energy technologies*. Vol. 414. 2001. 332-7.
- [19] P.P. Edwards, V.L. Kuznetsov, W.I.F. David, N.P. Brandon. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. *Energy Policy*. 36 (2008) 4356-4362.
- [20] A.S. Abdulkareem, A.S. Afolabi, N. Fungura, T. Mokrani, C. Mateescu. The Realities and Economic Benefit of the Utilization of Fuel Cells as an Alternative Source of Energy: A Review. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*. 10 (2015) 404-411.
- [21] D.K. Niakolas, M. Daletou, S.G. Neophytides, C.G. Vayenas. Fuel cells are a commercially viable alternative for the production of “clean” energy. *Ambio*. 45 (2016) 32-37.
- [22] J. Ramírez-Salgado, J. Marín-Cruz, A. Estrada-Martínez. The future of fuel cell in Mexico in the third millennium. *Journal of Power Sources*. 117 (2003) 102-109.
- [23] S. Basu, *Future Directions of Fuel Cell Science and Technology*. 2007. 356-365.
- [24] I.Z. J.I. San Martín, V. Aperribay, P. Eguia, Análisis del Comportamiento Dinámico de una Pila de Combustible PEMFC, in XIII ERIAC. 2009: Argentina. p. 1-12.
- [25] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science*. 377 (2011) 1-35.
- [26] J. Stacy, Y.N. Regmi, B. Leonard, M. Fan. The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 69 (2017) 401-414.

- [27] E. Yeager. Electrocatalysts for O₂ reduction. *Electrochimica Acta*. 29 (1984) 1527-1537.
- [28] K.S. Alcántara., O.S. Feria, Reacción de Reducción de Oxígeno, in *Celdas de combustible*, F.J.R. Varela., O.S. Feria., and E.H. Pacheco, Editors. 2010: Canadá. p. 47-52.
- [29] D. Banham, S. Ye. Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: An Industrial Perspective. *ACS Energy Letters*. 2 (2017) 629-638.
- [30] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Reviews*. 116 (2016) 3594-3657.
- [31] L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS Nano*. 4 (2010) 1321-1326.
- [32] L. Yang, Y. Zhao, S. Chen, Q. Wu, X. Wang, Z. Hu. A mini review on carbon-based metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chinese Journal of Catalysis*. 34 (2013) 1986-1991.
- [33] D.-W. Wang, D. Su. Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science*. 7 (2014) 576.
- [34] Y. Lu, N. Zhu, F. Yin, T. Yang, P. Wu, Z. Dang, M. Liu, X. Wei. Biomass-derived heteroatoms-doped mesoporous carbon for efficient oxygen reduction in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*. 98 (2017) 350-356.
- [35] Y. Zheng, Y. Jiao, M. Jaroniec, Y. Jin, S.Z. Qiao. Nanostructured Metal-Free Electrochemical Catalysts for Highly Efficient Oxygen Reduction. *Small*. 8 (2012) 3550-3566.
- [36] A. Brouzgou, S. Song, Z.-X. Liang, P. Tsiakaras. Non-precious electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media: Latest achievements on novel carbon materials. *Catalysts*. 6 (2016) 159.
- [37] D.C. Higgins, M.A. Hoque, F. Hassan, J.-Y. Choi, B. Kim, Z. Chen. Oxygen Reduction on Graphene–Carbon Nanotube Composites Doped Sequentially with Nitrogen and Sulfur. *ACS Catalysis*. 4 (2014) 2734-2740.
- [38] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S.Z. Qiao. Origin of the Electrocatalytic Oxygen Reduction Activity of Graphene-Based Catalysts: A Roadmap to Achieve the Best Performance. *Journal of the American Chemical Society*. 136 (2014) 4394-4403.
- [39] B. Fıçıcılar, A. Bayrakçeken, İ. Eroğlu. Effect of Pd loading in Pd-Pt bimetallic catalysts doped into hollow core mesoporous shell carbon on performance of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*. 193 (2009) 17-23.

- [40] J. Wu, C. Jin, Z. Yang, J. Tian, R. Yang. Synthesis of phosphorus-doped carbon hollow spheres as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction. *Carbon*. 82 (2015) 562-571.
- [41] Y. Hua, T. Jiang, K. Wang, M. Wu, S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras. Efficient Pt-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction: Highly ordered mesoporous N and S co-doped carbon with saccharin as single-source molecular precursor. *Applied Catalysis B: Environmental*. 194 (2016) 202-208.
- [42] G.S. Chai, I.S. Shin, J.S. Yu. Synthesis of Ordered, Uniform, Macroporous Carbons with Mesoporous Walls Templated by Aggregates of Polystyrene Spheres and Silica Particles for Use as Catalyst Supports in Direct Methanol Fuel Cells. *Advanced Materials*. 16 (2004) 2057-2061.
- [43] P. Trogadas, V. Ramani, P. Strasser, T.F. Fuller, M.O. Coppens. Hierarchically structured nanomaterials for electrochemical energy conversion. *Angewandte Chemie International Edition*. 55 (2016) 122-148.
- [44] N. Hedayat, Y. Du, H. Ilkhani. Review on fabrication techniques for porous electrodes of solid oxide fuel cells by sacrificial template methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 77 (2017) 1221-1239.
- [45] C.-M. Yang, C. Weidenthaler, B. Spliethoff, M. Mayanna, F. Schüth. Facile Template Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon with Polypyrrole as Carbon Precursor. *Chemistry of Materials*. 17 (2005) 355-358.
- [46] S. Mezzavilla, C. Baldizzone, K.J.J. Mayrhofer, F. Schüth. General Method for the Synthesis of Hollow Mesoporous Carbon Spheres with Tunable Textural Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 7 (2015) 12914-12922.
- [47] A. Chen, Y. Yu, Y. Li, Y. Wang, Y. Li, S. Li, K. Xia. Synthesis of macro-mesoporous carbon materials and hollow core/mesoporous shell carbon spheres as supercapacitors. *Journal of Materials Science*. 51 (2016) 4601-4608.
- [48] K. Huo, W. An, J. Fu, B. Gao, L. Wang, X. Peng, G.J. Cheng, P.K. Chu. Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon Hollow Spheres As High-Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*. 324 (2016) 233-238.
- [49] T. Tesfu-Zeru, M. Sakthivel, J.F. Drillet. Investigation of mesoporous carbon hollow spheres as catalyst support in DMFC cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*. 204 (2017) 173-184.

- [50] B. Zielinska, B. Michalkiewicz, X. Chen, E. Mijowska, R.J. Kalenczuk. Pd supported ordered mesoporous hollow carbon spheres (OMHCS) for hydrogen storage. *Chemical Physics Letters*. 647 (2016) 14-19.
- [51] Z. Dong, S.J. Kennedy, Y. Wu. Electrospinning materials for energy-related applications and devices. *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 4886-4904.
- [52] M. Yaldagard, M. Jahanshahi, N. Seghatoleslami. Carbonaceous nanostructured support materials for low temperature fuel cell electrocatalysts—A review. *World Journal of Nano Science and Engineering*. 3 (2013) 121.
- [53] R. Padmavathi, D. Sangeetha. Synthesis and characterization of electrospun carbon nanofiber supported Pt catalyst for fuel cells. *Electrochimica Acta*. 112 (2013) 1-13.
- [54] Y. Chen, Y. Bu, B. Zhao, Y. Zhang, D. Ding, R. Hu, T. Wei, B. Rainwater, Y. Ding, F. Chen, C. Yang, J. Liu, M. Liu. A durable, high-performance hollow-nanofiber cathode for intermediate-temperature fuel cells. *Nano Energy*. 26 (2016) 90-99.
- [55] M.E. Buan, N. Muthuswamy, J.C. Walmsley, D. Chen, M. Rønning. Nitrogen-doped Carbon Nanofibers for the Oxygen Reduction Reaction: Importance of the Iron Growth Catalyst Phase. *ChemCatChem*. 9 (2017) 1663-1674.
- [56] K.B. Cantrell, P.G. Hunt, M. Uchimiya, J.M. Novak, K.S. Ro. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*. 107 (2012) 419-428.
- [57] A. Escalante Rebolledo, G. Pérez López, C. Hidalgo Moreno, J. López Collado, J. Campo Alves, E. Valtierra Pacheco, J.D. Etchevers Barra. Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. *Terra Latinoamericana*. 34 (2016).
- [58] E. Antolini. Nitrogen-doped carbons by sustainable N- and C-containing natural resources as nonprecious catalysts and catalyst supports for low temperature fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 58 (2016) 34-51.
- [59] E. Bocci, A. Di Carlo, S.J. Mcphail, K. Gallucci, P.U. Foscolo, M. Moneti, M. Villarini, M. Carlini. Biomass to fuel cells state of the art: A review of the most innovative technology solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39 (2014) 21876-21895.
- [60] X. Wu, S. Li, B. Wang, J. Liu, M. Yu. From biomass chitin to mesoporous nanosheets assembled loofa sponge-like N-doped carbon/gC₃N₄ 3D network architectures as ultralow-cost bifunctional oxygen catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*. 240 (2017) 216-226.

- [61] P. Chen, L.-K. Wang, G. Wang, M.-R. Gao, J. Ge, W.-J. Yuan, Y.-H. Shen, A.-J. Xie, S.-H. Yu. Nitrogen-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: an efficient catalyst for oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science*. 7 (2014) 4095-4103.
- [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. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (2017) 30274-30283.
- [63] S. Gao, Y. Chen, H. Fan, X. Wei, C. Hu, H. Luo, L. Qu. Large scale production of biomass-derived N-doped porous carbon spheres for oxygen reduction and supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2 (2014) 3317-3324.
- [64] F. Santos Dalólio, J.N. Da Silva, A.C. Carneiro De Oliveira, I.D.F. Ferreira Tinôco, R. Christiam Barbosa, M.D.O. Resende, L.F. Teixeira Albino, S. Teixeira Coelho. Poultry litter as biomass energy: A review and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 76 (2017) 941-949.
- [65] M. Baniasadi, A. Tugnoli, R. Conti, C. Torri, D. Fabbri, V. Cozzani. Waste to energy valorization of poultry litter by slow pyrolysis. *Renewable Energy*. 90 (2016) 458-468.
- [66] Y. El-Hadidi, A. Al-Turki. Organic fertilizer and biogas production from poultry wastes. *Journal Of Food Agriculture And Environment*. 5 (2007) 228.
- [67] T. Maiyalagan, J. Sundaramurthy, P.S. Kumar, P. Kannan, M. Opallo, S. Ramakrishna. Nanostructured [small alpha]-Fe₂O₃ platform for the electrochemical sensing of folic acid. *Analyst*. 138 (2013) 1779-1786.
- [68] M. Thommes, K.A. Cychosz. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption*. 20 (2014) 233-250.
- [69] J. Landers, G.Y. Gor, A.V. Neimark. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 437 (2013) 3-32.
- [70] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Sing Kenneth, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), in *Pure and Applied Chemistry*. 2015. p. 1051.
- [71] F. Jiménez, F. Mondragón, D. López. Caracterización RAMAN de carbonizados de carbón obtenidos en un reactor de lecho fijo presurizado. *Ingeniería y competitividad*. 14 (2012) 111-118.

- [72] D. Kong, L. Liu, W. Yuan, A. Xie, Y. Shen. Facile synthesis and excellent catalytic performance of nitrogen-doped porous carbons derived from banana peel towards oxygen reduction reaction. *Materials Research Bulletin*. 103 (2018) 63-69.
- [73] Z. Jia, G. Yin, J. Zhang, 6 - Rotating Ring-Disk Electrode Method, in *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, W. Xing, G. Yin, and J. Zhang, Editors. 2014, Elsevier: Amsterdam. p. 199-229.
- [74] S.-J. Lee, S.-I. Pyun, S.-K. Lee, S.-J.L. Kang. Fundamentals of Rotating Disc and Ring-Disc Electrode Techniques and their Applications to Study of the Oxygen Reduction Mechanism at Pt/C Electrode for Fuel Cells. *Israel Journal of Chemistry*. 48 (2010) 215-228.
- [75] R. Sharma, K.K. Kar. Effects of Surface Roughness and N-content on Oxygen Reduction Reaction Activity for the Carbon-based Catalyst Derived from Poultry Featherfiber. *Electrochimica Acta*. 191 (2016) 876-886.
- [76] Y. Zhang, X. Zhang, X. Ma, W. Guo, C. Wang, T. Asefa, X. He. A Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Highly Porous Carbon Nanoplatelets: Efficient Catalysts for Oxygen Electroreduction. *Scientific Reports*. 7 (2017) 43366.
- [77] T. Sharifi, G. Hu, X. Jia, T. Wågberg. Formation of Active Sites for Oxygen Reduction Reactions by Transformation of Nitrogen Functionalities in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. *ACS Nano*. 6 (2012) 8904-8912.
- [78] L. Lai, J.R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C.K. Poh, C. Tang, H. Gong, Z. Shen, J. Lin, R.S. Ruoff. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science*. 5 (2012) 7936-7942.
- [79] G. Zhang, Q. Wei, X. Yang, A.C. Tavares, S. Sun. RRDE experiments on noble-metal and noble-metal-free catalysts: Impact of loading on the activity and selectivity of oxygen reduction reaction in alkaline solution. *Applied Catalysis B: Environmental*. 206 (2017) 115-126.
- [80] 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. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (2017) 30330-30338.
- [81] E.Y. Choi, C.K. Kim. Fabrication of nitrogen-doped nano-onions and their electrocatalytic activity toward the oxygen reduction reaction. *Scientific Reports*. 7 (2017) 4178.
- [82] G. Tuci, C. Zafferoni, A. Rossin, A. Milella, L. Luconi, M. Innocenti, L. Truong Phuoc, C. Duong-Viet, C. Pham-Huu, G. Giambastiani. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes

with Pyridine Groups as Easily Tunable N-Decorated Nanomaterials for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium. *Chemistry of Materials*. 26 (2014) 3460-3470.

[83] P. Zhang, F. Sun, Z. Xiang, Z. Shen, J. Yun, D. Cao. ZIF-derived in situ nitrogen-doped porous carbons as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science*. 7 (2014) 442-450.

[84] K. Wan, Z.-P. Yu, X.-H. Li, M.-Y. Liu, G. Yang, J.-H. Piao, Z.-X. Liang. pH Effect on Electrochemistry of Nitrogen-Doped Carbon Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catalysis*. 5 (2015) 4325-4332.

[85] W. He, P. Xue, H. Du, L. Xu, M. Pang, X. Gao, J. Yu, Z. Zhang, T. Huang. A facile method prepared nitrogen and boron doped carbon nano-tube based catalysts for oxygen reduction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (2017) 4123-4132.