



**Cinvestav**

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

UNIDAD SALTILLO

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y ENERGÍA**

Desarrollo de electrocatalizadores basados en grafeno y Pd: Evaluación para su uso como cátodos en celdas de combustible microbianas

**Tesis que presenta:**

**Juan Carlos Carrillo Rodríguez**

**Para Obtener el Grado de:**

**Maestro en Ciencias**

En la Especialidad de

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y ENERGÍA**

**Directores de tesis:**

Dr. Francisco Javier Rodríguez Varela

Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus



## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por permitirme concluir este ciclo, por haberme acompañado y guiado a lo largo de esta etapa, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

A mis padres: por apoyarme y enseñarme que con perseverancia todo lo que uno quiere se puede alcanzar. Gracias por su apoyo moral, su cariño y comprensión, por guiar mi camino y estar junto a mí. A mis hermanos: por su apoyo, ánimo y comprensión, durante todo este tiempo.

Agradezco especialmente a mis directores de tesis, Dr. Javier Rodríguez Varela por su tiempo y paciencia al momento de compartir sus conocimientos. Muchas gracias por la confianza de ser parte de este proyecto y a la Dra. Ivonne Alonso por su apoyo, paciencia, tiempo, asesorías y optimismo.

A mis amigos: Selvia, Cesar, Dulze, Noé y Fernanda por el tiempo compartido durante esta etapa, hicieron que la carga fuera más liviana y el tiempo más corto. ¡Muchas gracias!

A mis compañeros de laboratorio: Nora, Perla, Adriana y Anna por todo el apoyo, los ánimos y las asesorías, pero sobre todo, por su amistad.

Agradezco a CINVESTAV Saltillo y personal por brindarme las facilidades para realizar este trabajo.

Agradezco al CONACYT por el financiamiento a través del proyecto 241526 y por la beca otorgada para los estudios de maestría.

Finalmente, a todas las personas que compartieron de sus conocimientos para llevar a buen término esta tesis.

**¡Muchas Gracias!**

# ÍNDICE GENERAL

---

RESUMEN.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
INTRODUCCIÓN.....	1
<b>CAPÍTULO 1</b>	
Motivos de estudio .....	4
<b>CAPÍTULO 2</b>	
Antecedentes .....	6
<b>CAPÍTULO 3</b>	
Metodología .....	17
<b>CAPÍTULO 4</b>	
Evaluación de los materiales de Grafeno como electrocatalizadores para la RRO .....	28
<b>CAPÍTULO 5</b>	
Evaluación de la actividad catalítica de electrocatalizadores de Pd para la RRO .....	41
<b>CAPÍTULO 6</b>	
Evaluación de la actividad catalítica de electrocatalizadores de Pd-CeO <sub>2-NR</sub> para la RRO .....	53
<b>CAPÍTULO 7</b>	
Evaluación del desempeño de electrocatalizadores como cátodos en una MFC .....	65
<b>CONCLUSIONES GENERALES.....</b>	<b>74</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>76</b>

# ÍNDICE

---

RESUMEN .....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO 1	
Motivos de estudio	
1.1. Justificación.....	4
1.2. Objetivos .....	5
CAPÍTULO 2	
Antecedentes	
2.1. Las celdas de combustible .....	6
2.2. Sistemas Bioelectroquímicos (BES).....	6
2.3. Antecedentes de las MFC .....	7
2.4. Principio de funcionamiento de las MFC .....	7
2.5. Configuración del cátodo.....	9
2.5.1. Mecanismo de la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO).....	9
2.6. Electrocatalizadores a base de Pd .....	11
2.6.1. Métodos de síntesis de Pd.....	11
2.6.2. Método de impregnación-reducción .....	12
2.7. Electrocatalizadores a base de grafeno (G).....	12
2.7.1. Métodos de obtención de G .....	14
2.7.2. Molienda mecánica del grafito.....	14
2.7.3. Métodos de síntesis de grafeno dopado con nitrógeno.....	15
CAPÍTULO 3	
Metodología	
3.1. Reactivos y materiales .....	17
3.2. Síntesis de materiales de grafeno.....	17
3.2.1. Grafeno (G) por molienda mecánica.....	17
3.2.2. Dopaje por el método solvotérmico ( $G_{D1}$ ) .....	17
3.2.3. Dopaje por el método de molienda mecánica ( $G_{D2}$ ).....	18
3.3. Síntesis y tratamiento térmico de las nanobarras de $CeO_2$ ( $CeO_{2-NR}$ ).....	18

3.4.	Síntesis de electrocatalizadores basados en Pd .....	18
3.4.1.	Electrocatalizadores de Pd/G, Pd/G <sub>D1</sub> , Pd/G <sub>D2</sub> y Pd/C .....	18
3.4.2.	Electrocatalizadores de Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G, Pd <sub>z</sub> -CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D1</sub> , Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D2</sub> y Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /C .....	19
3.5.	Caracterización fisicoquímica	
3.5.1.	Análisis de área superficial por el método de BET .....	20
3.5.2.	Difracción de rayos X (DXR) .....	20
3.5.3.	Análisis por espectroscopía Raman .....	20
3.5.4.	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) .....	20
3.5.5.	Análisis de composición química por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) ..	21
3.5.6.	Análisis morfológico mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) ....	21
3.6.	Caracterización electroquímica en media celda	
3.6.1.	Evaluación de la actividad catalítica para la RRO .....	23
3.6.2.	Análisis de Koutecký-Levich.....	23
3.6.3.	Actividad másica y específica.....	24
3.7.	Evaluación del desempeño de electrocatalizadores en celda MFC	
3.7.1.	Preparación de la tela de carbón .....	25
3.7.2.	Fabricación de ánodos y cátodos .....	25
3.7.3.	Activación de la membrana de Nafion® 117 .....	25
3.7.4.	Formación de la biopelícula en los ánodos .....	26
3.7.5.	Montaje de la MFC.....	26
3.7.6.	Evaluación de cátodos y ánodo en la celda MFC.....	27
3.7.7.	Curvas de polarización de la MFC.....	27

## CAPÍTULO 4

### Evaluación de los materiales de Grafeno como electrocatalizadores para la RRO

4.1.	Caracterización fisicoquímica	
4.1.1.	Análisis del área superficial por el método de BET .....	28
4.1.2.	Difracción de rayos X (DRX) .....	29
4.1.3.	Análisis por espectroscopía Raman .....	30
4.1.4.	Análisis por Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	31
4.2.	Caracterización electroquímica	
4.2.1.	Voltamperometría cíclica (VC).....	35

4.2.2.	Evaluación de la actividad catalítica para la RRO .....	36
4.3.	Conclusiones particulares .....	40

## CAPÍTULO 5

### Evaluación de la actividad catalítica de electrocatalizadores de Pd para la RRO

5.1.	Caracterización fisicoquímica	
5.1.1.	Difracción de rayos X (DRX) .....	41
5.1.2.	Composición química de los electrocatalizadores .....	42
5.1.3.	Análisis por espectroscopía Raman .....	43
5.2.	Caracterización electroquímica	
5.2.1.	Voltamperometría cíclica .....	45
5.2.2.	Evaluación de la actividad catalítica para la RRO .....	48
5.2.3.	Comparación de actividades másica y específica de los catalizadores .....	51
5.3.	Conclusiones particulares .....	52

## CAPÍTULO 6

### Evaluación de la actividad catalítica de electrocatalizadores de Pd-CeO<sub>2-NR</sub> para la RRO

6.1.	Caracterización fisicoquímica	
6.1.1.	Difracción de rayos X (DRX) .....	53
6.1.2.	Composición química de los electrocatalizadores .....	55
6.1.3.	Análisis por espectroscopía Raman de Pd-CeO <sub>2-NR</sub> .....	55
6.1.4.	Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) .....	57
6.2.	Caracterización electroquímica	
6.2.1.	Voltamperometría cíclica .....	59
6.2.2.	Actividad catalítica para la RRO de los electrocatalizadores Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /C, Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G, Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D1</sub> y Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D2</sub> .....	60
6.2.3.	Comparación de actividades másica y específica de los electrocatalizadores .....	63
6.3.	Conclusiones particulares .....	64

## CAPÍTULO 7

### Evaluación del desempeño de electrocatalizadores como cátodos en una MFC

7.1.	Análisis superficial del ánodo por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	65
7.2.	Curvas de polarización de ánodo y cátodos .....	68
7.3.	Evaluación en celda MFC .....	69
7.4.	Conclusiones parciales .....	73

CONCLUSIONES GENERALES .....	74
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	76



## ÍNDICE DE TABLAS

---

<b>Tabla 4.1.</b> ASE <sub>BET</sub> de G, G <sub>D1</sub> y G <sub>D2</sub> .....	28
<b>Tabla 4.2.</b> Composición elemental de G, G <sub>D1</sub> y G <sub>D2</sub> por XPS.....	31
<b>Tabla 4.3.</b> Porcentaje atómico de cada una de las especies de nitrógeno en G <sub>D1</sub> y G <sub>D2</sub> .....	33
<b>Tabla 4.4.</b> Parámetros electroquímicos de la RRO de G, G <sub>D1</sub> y G <sub>D2</sub> .....	37
<b>Tabla 5.1.</b> Tamaño de cristalita y composición química de los electrocatalizadores de Pd.....	43
<b>Tabla 5.2.</b> ECSA, S y parámetros electroquímicos de la RRO de los electrocatalizadores.....	48
<b>Tabla 6.1.</b> Tamaño de cristalita y composición química de los electrocatalizadores de Pd-CeO <sub>2-NR</sub> .....	55
<b>Tabla 6.2.</b> Parámetros electroquímicos de la RRO en los electrocatalizadores de Pd-CeO <sub>2-NR</sub> .....	60
<b>Tabla 7.1.</b> Eelectrocatalizadores del ánodo y cátodo, así como las condiciones en las cámaras.....	68
<b>Tabla 7.2.</b> Parámetros electroquímicos de los cátodos Pt/C, Pd/C, Pd/G <sub>D1</sub> y Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D1</sub> en mediciones de media celda en el montaje MFC.....	69
<b>Tabla 7.3.</b> Parámetros de operación de la MFC equipada con diferentes cátodos. Ánodo: Pt/C con una biopelícula de <i>B. subtilis</i> .....	70

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 2.1.</b> Esquema del funcionamiento de una MFC [17].	8
<b>Figura 2.2.</b> Esquema de la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido propuesto por Damjanovic [27].	10
<b>Figura 2.3.</b> Mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino [29].	10
<b>Figura 2.4.</b> Esquema de exfoliación mediante molienda con esferas [68].	15
<b>Figura 3.1.</b> Diagrama de flujo de la síntesis de los electrocatalizadores de Pd por el método de impregnación-reducción.	19
<b>Figura 3.2.</b> Diagrama de flujo de la síntesis de electrocatalizadores de Pd-CeO <sub>2-NR</sub> por el método de impregnación-reducción.	19
<b>Figura 3.3.</b> Esquema de la MFC utilizada para la evaluación de los catalizadores.	26
<b>Figura 4.1.</b> Patrones de difracción de Grafito, G, G <sub>D1</sub> y G <sub>D2</sub> .	29
<b>Figura 4.2.</b> Espectros Raman para G, G <sub>D1</sub> y G <sub>D2</sub> .	30
<b>Figura 4.3.</b> Espectros XPS de N 1s de a) G, b) G <sub>D1</sub> y c) G <sub>D2</sub> .	32
<b>Figura 4.4.</b> Especies de nitrógeno presentes en G <sub>D1</sub> .	34
<b>Figura 4.5.</b> VCs de Grafito, G, G <sub>D1</sub> y G <sub>D2</sub> .	35
<b>Figura 4.6.</b> Curvas de polarización de la RRO de a) G, b) G <sub>D1</sub> y c) G <sub>D2</sub> a diferentes $\omega$ . Electrolito: KOH 0.5 M saturado con O <sub>2</sub> . $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .	37
<b>Figura 4.7.</b> Gráficos de K-L de a) G, b) G <sub>D1</sub> c) G <sub>D2</sub> .	38
<b>Figura 5.1.</b> Patrones de difracción de Pd/C, Pd/G, Pd/G <sub>D1</sub> y Pd/G <sub>D2</sub> .	42
<b>Figura 5.2.</b> Espectros Raman de Pd/G, Pd/G <sub>D1</sub> y Pd/G <sub>D2</sub> .	44
<b>Figura 5.3.</b> VC de Pd. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . Electrolito: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M saturado con N <sub>2</sub> . Se indican las tres regiones características.	46
<b>Figura 5.4.</b> VCs de Pd/C, Pd/G, Pd/G <sub>D1</sub> y Pd/G <sub>D2</sub> . Electrolito: KOH 0.5 M saturado con N <sub>2</sub> .	47
<b>Figura 5.5.</b> Curvas de polarización de la RRO a diferentes $\omega$ de: a) Pd/C, b) Pd/G, c) Pd/G <sub>D1</sub> y d) Pd/G <sub>D2</sub> . Electrolito: KOH 0.5 M saturado con O <sub>2</sub> . $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .	49
<b>Figura 5.6.</b> Gráficos de K-L de a) Pd/C, b) Pd/G, c) Pd/G <sub>D1</sub> y d) Pd/G <sub>D2</sub> .	50
<b>Figura 5.7.</b> Curvas de a) actividad másica y b) actividad específica de los electrocatalizadores.	51

<b>Figura 6.1.</b> Patrones de DRX de Pd/C, Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /C, Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G, Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D1</sub> y Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D2</sub> .....	54
<b>Figura 6.2.</b> Espectros Raman de Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G, Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D1</sub> y Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D2</sub> . ....	56
<b>Figura 6.3.</b> Imágenes de MET de: a) Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /C, b-c) Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G, d-e) Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D1</sub> . ....	58
<b>Figura 6.4.</b> VCS de Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /C, Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G, Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D1</sub> y Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D2</sub> . Electrolito: KOH 0.5 M saturado con N <sub>2</sub> . v= 20 mV s <sup>-1</sup> .....	59
<b>Figura 6.5.</b> Curvas de polarización de la RRO a diferentes ω de: a) Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /C, b) Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G, c) Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D1</sub> y d) Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D2</sub> . Electrolito: 0.5 M KOH saturado con O <sub>2</sub> . v= 5 mV s <sup>-1</sup> .....	61
<b>Figura 6.6.</b> Gráficos de K-L de a) Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /C, b) Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G, c) Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D1</sub> y d) Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D2</sub> .....	62
<b>Figura 6.7.</b> Gráficos de a) actividad másica y b) actividad específica de los electrocatalizadores. ...	63
<b>Figura 7.1.</b> Imágenes de MEB correspondientes a: a) y b) Tela de carbón con capa de difusión; c) y d) Tela de carbón a la cual se añadió una capa catalítica de Pt/C; e) y f) Tela de carbón conteniendo capa catalítica de Pt/C + biopelícula de <i>B. subtilis</i> . ....	66
<b>Figura 7.2.</b> Esquema del ciclo de vida de una biopelícula [124]. ....	67
<b>Figura 7.3.</b> a) Curva de polarización del ánodo Pt/C + <i>B. subtilis</i> y b) Curva de polarización de la RRO en los cátodos Pt/C, Pd/C, Pd/G <sub>D1</sub> y Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D1</sub> , obtenidas bajo las condiciones de operación indicadas en la Tabla 7.1.....	69
<b>Figura 7.4.</b> Curvas de a) polarización y b) densidad de potencia de la MFC equipada con los cátodos Pt/C, Pd/C, Pd/G <sub>D1</sub> y Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D1</sub> . Ánodo: Pt/C + <i>B. subtilis</i> .....	70

## ABREVIATURAS

---

<b>BES</b>	Sistemas bioelectroquímicos ( <i>Bioelectrochemical systems</i> ).
<b>CeO<sub>2</sub>-NR</b>	Nanobarras de óxido de cerio (Cerium Oxide Nanorods).
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X.
<b>% e.p.</b>	Por ciento en peso.
<b>E<sub>inicio</sub></b>	Potencial de inicio de la Reacción de Reducción de Oxígeno, V.
<b>ECSA</b>	Área superficial electroquímicamente activa.
<b>EDS</b>	Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X.
<b>EDR</b>	Electrodo de disco rotatorio.
<b>G</b>	Grafeno.
<b>G<sub>D1</sub></b>	Grafeno dopado por método solvotérmico.
<b>G<sub>D2</sub></b>	Grafeno dopado por molienda mecánica.
<b><i>i</i></b>	Corriente, en A.
<b><i>i<sub>k</sub></i></b>	Corriente cinética, en A.
<b><i>i<sub>m</sub></i></b>	Corriente másica, en A mg <sup>-1</sup> <sub>Pd</sub>
<b><i>i<sub>s</sub></i></b>	Corriente específica, en μA cm <sup>-2</sup> <sub>Pd</sub> .
<b><i>j</i></b>	Densidad de corriente, en mA cm <sup>-2</sup> .
<b><i>j<sub>a</sub></i></b>	Densidad de corriente límite, mA cm <sup>-2</sup>
<b><i>j<sub>k</sub></i></b>	Densidad de corriente cinética, A
<b>L<sub>Pd</sub></b>	Carga de Pd ajustada al área geométrica.
<b>VLB</b>	Voltamperometría lineal de barrido.
<b>MEB</b>	Microscopía Electrónica de Barrido.
<b>MET</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión
<b>MFC</b>	Celdas de Combustible Microbianas ( <i>Microbial Fuel Cells</i> ).
<b>Q<sub>H</sub></b>	Carga eléctrica teórica requerida para reducir una monocapa de PdO <sub>x</sub> , μC cm <sup>-2</sup> .
<b>RHE</b>	Electrodo reversible de hidrógeno (Reversible Hydrogen Electrode)
<b>RRO</b>	Reacción de Reducción de Oxígeno.
<b>S<sub>Pd</sub></b>	Área real del catalizador, en cm <sup>2</sup> .
<b>US</b>	Ultrasonido.
<b>VC</b>	Voltamperometría cíclica.
<b>v</b>	Velocidad de barrido, mV s <sup>-1</sup> .
<b>ω</b>	Velocidad de rotación (rpm)
<b><i>j<sub>límite</sub></i></b>	Densidad de corriente límite, mA cm <sup>-2</sup> .
<b>XPS</b>	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

## RESUMEN

---

En este trabajo se estudió la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) en KOH 0.5 M, utilizando dos aproximaciones como cátodos: a) electrocatalizadores de grafeno, b) electrocatalizadores basados en Pd y Pd-CeO<sub>2-NR</sub> soportados en grafeno.

El grafeno (G) fue sintetizado por molienda mecánica y se dopó con nitrógeno por dos métodos: i) método solvotérmico utilizando hidracina como precursor de nitrógeno (G<sub>D1</sub>), e ii) *in situ*, usando ácido úrico como precursor de nitrógeno (G<sub>D2</sub>). Estos tres materiales carbonosos fueron utilizados como electrocatalizadores. Además, sirvieron de soporte para sintetizar por el método de impregnación-reducción los siguientes materiales: Pd/G, Pd/G<sub>D1</sub>, Pd/G<sub>D2</sub>, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub>. Para efectos de comparación se sintetizaron los catalizadores Pd/C y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C, soportados en el material comercial Vulcan XC-72.

Los resultados electroquímicos mostraron una mayor actividad catalítica de G<sub>D1</sub> para la RRO con respecto al G<sub>D2</sub> y G. El mejor rendimiento de G<sub>D1</sub> se atribuyó a la formación de los varios tipos de enlaces de nitrógeno de tipo N-cuaternario y N-piridínico. En el caso de los electrocatalizadores a base de Pd, la evaluación de la actividad catalítica para la RRO en KOH 0.5 M mostró un desempeño similar entre Pd/G<sub>D1</sub>, Pd/G<sub>D2</sub> y Pd/C, seguido de Pd/G. Sin embargo, la actividad másica disminuyó en el orden Pd/G<sub>D1</sub> > Pd/G<sub>D2</sub> > Pd/C ~ Pd/G. Por su parte la actividad específica se presentó en el orden Pd/G ~ Pd/G<sub>D1</sub> > Pd/G<sub>D2</sub> > Pd/C.

En el caso de los electrocatalizadores conteniendo Pd-CeO<sub>2-NR</sub>, su actividad catalítica para la RRO fue similar a aquella de Pd/C. Por otra parte, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> presentó actividades másicas y específicas mayores a las del resto de los catalizadores. Esto indica que el uso de CeO<sub>2-NR</sub> y grafeno dopado como soporte puede reducir la cantidad de Pd en los electrocatalizadores sin afectar su desempeño.

Los electrocatalizadores con mejor desempeño para la RRO fueron evaluados en una celda de combustible microbiana (MFC). El electrocatalizador Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> mostró el mejor desempeño, seguido de Pd/G<sub>D1</sub>. Su actividad como cátodo en la MFC fue incluso superior al de un catalizador de Pt/C comercial.

## ABSTRACT

---

In this thesis the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in 0.5 M KOH was studied using two formulations as cathodes: a) graphene-based electrocatalysts, b) electrocatalysts based on Pd and Pd-CeO<sub>2-NR</sub> supported on graphene.

Graphene (G) was synthesized by attrition milling and doped with nitrogen by two methods: i) solvothermal, using hydrazine as nitrogen precursor (G<sub>D1</sub>) and ii) *in situ*, using uric acid as nitrogen precursor (G<sub>D2</sub>). These three carbonaceous materials were used as metal-free electrocatalysts. They also served as a support during the synthesized of the following materials by the impregnation-reduction method: Pd/G, Pd/G<sub>D1</sub>, Pd/G<sub>D2</sub>, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> and Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub>. For comparison, Pd/C and Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C electrocatalysts, supported on commercial Vulcan XC-72, were also synthesized.

Electrochemical results showed higher catalytic activity of G<sub>D1</sub> for the ORR with respect to G and G<sub>D2</sub>. The best performance was attributed to the formation of various types of nitrogen bonds of nitrogen like quaternary and pyridinic type. In the case of Pd-based electrocatalysts, the evaluation of the catalytic activity for the RRO in 0.5 M KOH showed similar performance between Pd/G<sub>D1</sub>, Pd/G<sub>D2</sub> and Pd/C, followed by Pd/G. However, the mass catalytic activity decreased in the order Pd/G<sub>D1</sub> > Pd/G<sub>D2</sub> > Pd/C ~ Pd/G. Meanwhile, the specific activity was in the order Pd/G ~ Pd/G<sub>D1</sub> > Pd/G<sub>D2</sub> > Pd/C.

In the case of electrocatalysts containing Pd-CeO<sub>2-NR</sub>, their catalytic activity for the ORR was similar to that of Pd/C. Moreover, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> showed higher mass and specific activities than the rest of the electrocatalysts. These results indicate that the use of CeO<sub>2-NR</sub> and doped graphene as support may reduce the amount of Pd in the electrocatalysts without negatively affecting its performance.

The electrocatalysts with best performance for the ORR were evaluated in a Microbial Fuel Cell (MFC). The Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> electrocatalysts showed the highest performance, followed by Pd/G<sub>D1</sub>. Its activity as cathode in the MFC was even higher than that of a commercial Pt/C catalyst.

## INTRODUCCIÓN

---

Actualmente, los combustibles fósiles son la fuente principal de energía a nivel mundial. Estos recursos son limitados (no renovables) y su uso ha generado una gran cantidad de contaminantes debido a su combustión, entre ellos el  $\text{CO}_2$ . Los efectos que estos contaminantes han generado en el medio ambiente han tenido impacto sobre los ecosistemas que en muchos casos son catastróficos e irreversibles. Por esta razón se ha buscado el uso de fuentes alternativas de energía, que minimicen el impacto ambiental y sean renovables [1].

Una alternativa sustentable para la generación de energía son las celdas de combustible, debido a sus altas eficiencias y muy baja emisiones de contaminantes. Las celdas de combustible de baja temperatura utilizan platino como catalizador. El Pt es necesario para que se lleven a cabo las reacciones de oxidación y reducción que tienen lugar en la celda. Sin embargo, es escaso, por tanto, costoso lo que ha limitado la producción a gran escala de estos dispositivos. Además, se requiere el uso de combustibles de alta pureza para evitar su envenenamiento, lo que incrementa su costo y limita su desempeño. Lo anterior ha llevado al desarrollo de materiales alternativos para estos dispositivos [2].

Las celdas de combustible tipo MFC son una tecnología que se ha desarrollado recientemente, con la cual se puede obtener energía eléctrica a partir del tratamiento de aguas residuales. Estos dispositivos operan con microorganismos en el ánodo, actuando como catalizadores que convierten continuamente materia biodegradable en electricidad. Mientras que la RRO tiene lugar en el cátodo generando  $\text{H}_2\text{O}$  como producto de reacción [3].

El desarrollo de las MFC presenta varios retos tecnológicos a resolver para su implementación práctica:

- i) Elevar los niveles de potencia para que sean fuente de energía de dispositivos eléctricos, ya que hasta ahora, las MFC generan densidades de corriente relativamente bajas.
- ii) Reducir el costo total de la celda, disminuyendo o sustituyendo el uso de Pt como catalizador y desarrollando membranas alternativas al Nafion que se emplea como electrolito. Siendo estos los componentes más costosos de la celda [4, 5].

iii) Mejorar la cinética del catalizador del cátodo de MFC, que es donde se lleva a cabo la RRO, la cual es la reacción con la cinética más lenta, lo que limita el desempeño de toda la celda.

Para reducir el costo del cátodo y mejorar la cinética de la RRO se han propuesto varias alternativas. Una de ellas es el desarrollo de electrocatalizadores libres de Pt, empelando otros metales nobles como catalizador (ej. Pd.). Otra alternativa es la reducción del uso de Pt desarrollando catalizadores bimetalicos del tipo metal-óxido de metal. Una alternativa más reciente es la del uso de materiales libres de metal, entre los cuales el grafeno dopado con heteroátomos (ej. N, S, B, P, etc.) se han estudiado por varios grupos como una alternativa prometedora para mejorar la cinética de la RRO que sustituye el uso de metales nobles [6–9].

Este trabajo está orientado al desarrollo de novedosos electrocatalizadores para su uso como cátodos de MFC. Los electrocatalizadores fueron clasificados por grupos:

- a) Primer grupo, **electrocatalizadores libres de metal, basados en grafeno dopado con nitrógeno**. El grafeno (G) fue sintetizado por molienda mecánica, el cual fue sometido a dos procedimientos de dopado diferentes: post tratamiento, con un método solvotérmico usando hidracina como precursor de nitrógeno ( $G_{D1}$ ) e *in situ* incorporando el precursor de nitrógeno (ácido úrico) en la molienda en la cual se obtiene el grafeno ( $G_{D2}$ ).
- b) Segundo grupo, **electrocatalizadores de nanopartículas de Pd soportadas en grafeno**, donde se emplearon G,  $G_{D1}$  y  $G_{D2}$  como soportes de nanopartículas de Pd (identificados como Pd/G, Pd/ $G_{D1}$  y Pd/ $G_{D2}$ ).
- c) Tercer grupo, **electrocatalizadores de nanopartículas de Pd-CeO<sub>2</sub> en forma de nanobarras soportados en grafeno**, donde se sintetizaron electrocatalizadores de tipo metal-óxido de metal soportados en G,  $G_{D1}$  y  $G_{D2}$ . Estos electrocatalizadores fueron identificados como Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/ $G_{D1}$  y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/ $G_{D2}$ .
- d) Para fines de comparación se sintetizaron catalizadores del segundo y tercer grupo con la misma composición química soportados en Vulcan XC-72 comercial.

Para los electrocatalizadores del segundo grupo, la relación catalizador:soporte fue de 20:80 % en peso (% e.p.). Mientras que los electrocatalizadores del tercer grupo guardan una



relación Pd:CeO<sub>2</sub> de 1:1 (% at.), conservando la misma relación en peso catalizador:soporte 20:80 (% e.p.) que los electrocatalizadores del segundo grupo.

Las propiedades fisicoquímicas de los electrocatalizadores fueron determinadas mediante espectroscopía Raman, análisis de adsorción de nitrógeno, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), microscopía electrónica de transmisión (MET) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Además, se realizó la caracterización electroquímica, evaluando el desempeño de los electrocatalizadores para la RRO en medio alcalino (KOH 0.5 M). Las técnicas empleadas fueron voltamperometría cíclica (VC), Voltamperometría lineal de barrido (VLB), y la obtención de las curvas de polarización y densidad de potencia en celda completa.

# CAPÍTULO 1

## Motivos de estudio

---

### 1.1. Justificación

La electricidad facilita nuestras vidas y nuestros trabajos, pero todo este confort ha generado un gran impacto al medio ambiente, poniendo en peligro la biósfera y con ello la existencia humana. Debido a esto, la búsqueda de sistemas que generen el mismo grado de confort sin comprometer al medio ambiente es una actividad importante de investigación en nuestros días.

Dentro de las diferentes tecnologías existentes para la generación de energía se encuentran las MFC. Estos dispositivos presentan importantes beneficios al medio ambiente al disminuir considerablemente la generación de contaminantes. Sin dudas, el desarrollo tecnológico alrededor de la MFC, crecerá en próximos años debido a las áreas de oportunidad que presentan.

Dentro de las oportunidades de mejora de estos dispositivos se encuentra la de mejorar la actividad catalítica para la RRO con la finalidad de llevar a cabo esta reacción a potenciales más positivos generando altas densidades de corriente. Es por ello que se buscan materiales con mejores propiedades que los actuales, lo cual repercutiría en un bajo costo de producción aumentando la implementación de estos dispositivos.

Una de las alternativas para solucionar esta problemática es utilizar un catalizador de Pd, que tiene buena actividad catalítica para la RRO, con un óxido de metal ( $\text{CeO}_2$ ), que proporcionen las características antes mencionadas. Otra de las opciones es utilizar electrocatalizadores libres de metal como grafeno dopado, que presenta buena actividad catalítica para la RRO en medio alcalino y que puede ser de menor costo.

Por estas razones, en este trabajo se sintetizarán catalizadores combinando G, Pd, y Pd- $\text{CeO}_2$ -NR como catalizadores que mejoren la actividad catalítica para la RRO.

## 1.2. Objetivos

### General

Desarrollar electrocatalizadores novedosos basados en grafeno (G) y grafeno dopado ( $G_{D1}$  y  $G_{D2}$ ), lo mismo que conteniendo Pd y Pd-CeO<sub>2-NR</sub> soportados en G,  $G_{D1}$  y  $G_{D2}$ , con alta actividad catalítica para RRO que puedan ser empleados como cátodos en celdas MFC.

### Específicos

- Sintetizar G mediante exfoliación de grafito por el método de molienda mecánica.
- Dopar el G con nitrógeno por dos métodos:
  - i) Solvotérmico empleado hidracina como precursor de nitrógeno ( $G_{D1}$ ).
  - ii) Molienda mecánica usando ácido úrico como precursor de nitrógeno ( $G_{D2}$ ).
- Sintetizar electrocatalizadores monometálicos (Pd) y metal-óxido de metal (Pd-CeO<sub>2-NR</sub>) por el método de impregnación-reducción, soportados en los grafenos previamente sintetizados.
- Caracterizar fisicoquímicamente los grafenos sintetizados (G,  $G_{D1}$  y  $G_{D2}$ ), así como los electrocatalizadores monometálicos y metal-óxido de metal con técnicas tales como DXR, MEB-EDS, XPS, MET, análisis de adsorción de nitrógeno y espectroscopía Raman.
- Evaluar la actividad catalítica de los electrocatalizadores sintetizados para la RRO en medio alcalino mediante técnicas electroquímicas.
- Evaluar el desempeño de los electrocatalizadores como cátodos en una celda MFC.

## **CAPÍTULO 2**

### **Antecedentes**

---

La energía eléctrica es un insumo fundamental para las economías modernas. La generación adecuada y la seguridad de suministro en los sistemas de energía son actualmente temas de gran preocupación para los consumidores, reguladores y gobiernos [10].

Es por este motivo que la planificación energética es de gran importancia porque es la ruta para satisfacer las necesidades de una nación, en aspectos como la tecnología, la economía, medio ambiente y las actividades ordinarias de la sociedad [11].

El creciente interés en la demanda de energía se ha visto acompañado de un cambio en las actitudes, los comportamientos y las decisiones de los individuos, lo que ha derivado en una concientización de la energía como un componente importante en la actualidad [12].

Por lo tanto, una sociedad moderna y sustentable en una economía global debe ser capaz de producir y almacenar limpiamente enormes cantidades de energía eléctrica, ya que el consumo mundial ha aumentado en un promedio de 5.6% anual a partir de 1973. Por lo mismo, cada día existe mayor conciencia de que se requerirán sistemas más eficientes para la producción y distribución de energía eléctrica. Una de las tecnologías más prometedoras para la producción de energía de manera limpia son las celdas de combustible [13, 14].

#### **2.1. Las celdas de combustible**

Son dispositivos de conversión de energía que transforman de manera directa un combustible en energía eléctrica a través de reacciones químicas generando agua como subproducto. Están formada por tres elementos fundamentalmente: i) el ánodo, donde ocurre la reacción de oxidación del combustible, ii) el cátodo, donde se lleva a cabo RRO y iii) el electrolito, donde se transporta la carga debido al movimiento de los iones. Existen diferentes tipos de celdas de combustible que se clasifican de acuerdo al electrolito empleado. Las celdas de combustible más comunes son: oxido solido (SOFC), ácido fosfórico (PAFC), alcalinas (AFC), carbonato fundido (MCFC), de membrana de intercambio de protones (PEMFC) y sistemas bioelectroquímicos [15].

#### **2.2. Sistemas Bioelectroquímicos (BES)**

El fundamento de los sistemas bioelectroquímicos es la electrocatálisis microbiana. Esta se refiere a la catálisis directa o indirecta de reacciones en la superficie del electrodo por microorganismos, que son capaces de generar y transferir electrones a partir de un sustrato a un electrodo de trabajo sin la ayuda de mediadores externos [16, 17].

El interés en el desarrollo de los BES comenzó cuando se demostró que los microorganismos presentes en aguas residuales podrían oxidar compuestos orgánicos y generar una corriente sin la transferencia de electrones externos [16–18]. Por lo tanto, los BES se han convertido en una tecnología prometedora para la bioremediación, la generación de energía, la producción de hidrógeno o acetatos, además de otras aplicaciones potenciales (ej. Biosensores) [1, 3, 19]. Algunos de los BES más representativos son: celda de combustible microbiana (MFC, de sus siglas en inglés Microbial Fuel Cell), celda de electrolisis microbiana (MEC, de sus siglas en inglés Microbial Electrolysis Cell) y celda de desalinización microbiana (MDC, de sus siglas en inglés Microbial Desalination Cell) [18, 20].

### **2.3. Antecedentes de las MFC**

La primera MFC se remonta a 1911 cuando Potter *et al.*, observaron que la degradación microbiana de materia orgánica daba lugar a una fuerza electromotriz en una celda electroquímica. Sin embargo, el descubrimiento recibió poca atención [17].

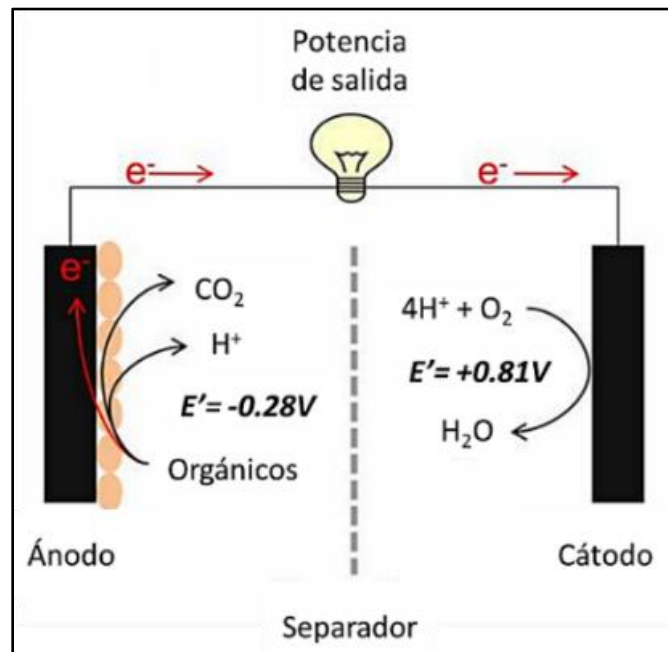
Arends *et al.*, menciona que los primeros reportes de MFC se dieron en 1931 y en 1962, siendo en la década de los 60's cuando se estudió el uso de mediadores para el transporte de electrones con la finalidad de mejorar la potencia de salida. No fue sino hasta la década de los 90's que este tipo de dispositivos volvió a recibir atención [16]. Esto debido al potencial de las MFC para la producción de energía limpia y sustentable a partir del tratamiento de aguas residuales.

### **2.4. Principio de funcionamiento de las MFC**

Una MFC es un sistema electroquímico que emplea bacterias capaces de producir anaeróbicamente una corriente eléctrica, con un potencial de circuito abierto teórico de alrededor de 1.09 V [3, 18].

En la Figura 2.1 se muestra un esquema de las reacciones que se llevan a cabo en una MFC. En el ánodo, las bacterias interactúan a través de una variedad de mecanismos, lo que les permite

degradar material orgánica a  $\text{CO}_2$ , protones y electrones [2]. Estos últimos son generados por medio de un proceso de respiración celular, los cuales se conducen a través del catalizador anódico y fluyen al cátodo por un circuito externo. En el cátodo, tiene lugar la RRO. El oxígeno, aceptor final de electrones, puede ser reducido mediante un mecanismo de carácter biológico o una reacción catalizada químicamente, generando así una corriente eléctrica [1, 3].



**Figura 2.1.** Esquema del funcionamiento de una MFC [17].

Los electrodos son componentes clave para el rendimiento de la MFC. Se pueden clasificar en dos grandes grupos: i) bioelectrodos (bioánodo y biocátodo), y ii) electrodos químicos, basados en catalizadores por ejemplo Pt u  $\text{MnO}_2$ , entre otros [17, 21, 22].

Las propiedades que debe tener el material que sea empleado como electrodo para incrementar la actividad catalítica en MFC son: i) tamaño de partícula en escala nanométrica (materiales nanoestructurados); ii) gran área superficial; iii) alta conductividad eléctrica; iv) alta estabilidad química y electroquímica; v) alta resistencia a los microorganismos. Además, es conveniente que sean de bajo costo. En algunos casos, es necesario desarrollar materiales con diversos componentes para mejorar una o varias de estas propiedades [16].

El rendimiento de las MFC también depende de factores como: i) la configuración de la celda; ii) la naturaleza del microambiente del ánodo; iii) las resistencias internas; iv) el tipo de bacteria utilizada; v) el mecanismo de transferencia de electrones utilizado por la bacteria [23].

Los principales retos para la comercialización a gran escala de las MFC incluyen el desarrollo de materiales y diseños novedosos que se puedan utilizar en aplicaciones de mayor potencia.

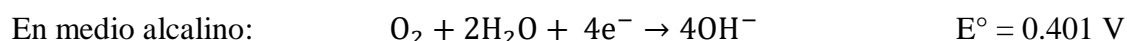
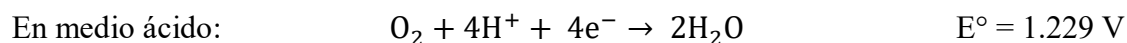
## 2.5. Configuración del cátodo

El rendimiento de una MFC está limitado por el desempeño del cátodo, ya que la RRO es cinéticamente lenta, lo que limita al dispositivo completo. Por esta razón, la selección de materiales catódicos y su diseño son de los aspectos más desafiantes de estos sistemas. Cabe mencionar que la mayoría de los materiales utilizados como ánodos también se han utilizado como cátodos, aunque no sean los más activos para la RRO [21].

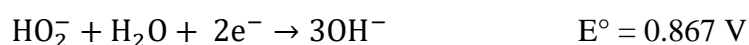
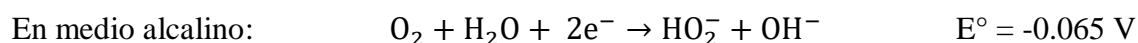
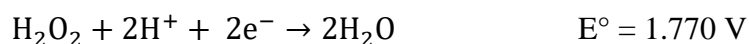
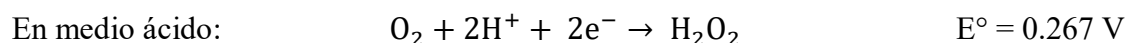
### 2.5.1. Mecanismo de la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)

La RRO puede producirse por dos mecanismos [24, 25]:

i) La transferencia de 4 e<sup>-</sup>, que es la deseada:

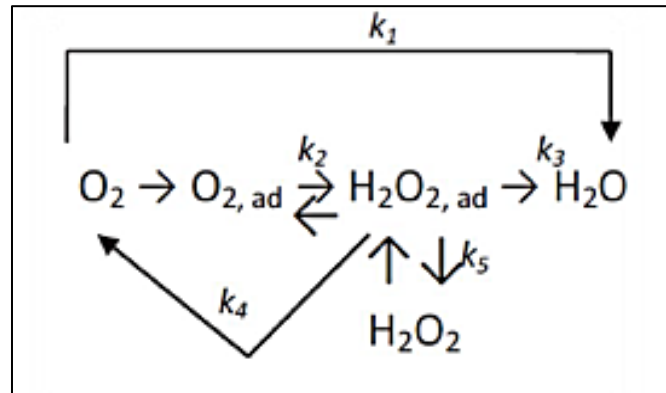


ii) La transferencia de 2 e<sup>-</sup>, dando como resultado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en una primera etapa:



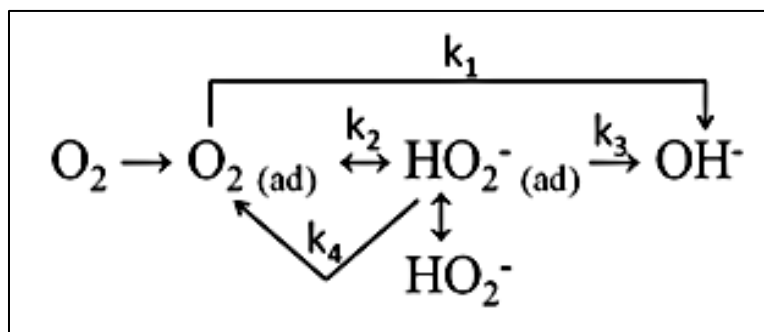
Cabe mencionar que el mecanismo de reacción completo, que explique la formación de especies intermediarias y reactivas implicadas en la RRO, aún es materia de debate. Damjanovic *et al.*,

propusieron el primer mecanismo de la RRO que involucra una transferencia de  $4 e^-$ , que lleva a la producción directa de agua con una constante cinética  $k_1$  en medio ácido (ver Figura 2.2). El segundo mecanismo es el de transferencia de  $2 e^-$  (con constantes  $k_2$  y  $k_3$ ), que lleva a producción de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como etapa previa a la formación de agua [26].



**Figura 2.2.** Esquema de la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido propuesto por Damjanovic [27].

En medio alcalino, M. Awad y T. Ohsaka propusieron un mecanismo de la RRO en el que la transferencia de  $4 e^-$  se lleva de manera directa reduciendo  $O_2$  a  $OH^-$ . Mientras tanto, la transferencia de  $2 e^-$  ocurre vía la formación de  $HO_2^-$  como intermediario de reacción, el cual se reduce a  $OH^-$  (ver Figura 2.3) [28].



**Figura 2.3.** Mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino [29].

El que la RRO se lleve a cabo por alguna de estas dos vías depende del catalizador, de la orientación cristalográfica del metal y el pH del electrolito. Es por tal motivo que se ha probado una variedad



de metales nobles, materiales bimetálicos, aleaciones, óxidos metálicos, así como nanoestructuras núcleo-coraza con la finalidad de encontrar los mejores materiales para RRO [25, 28].

El Pt soportado en carbono (Pt/C), ha sido considerado como el electrocatalizador con mejor desempeño para la RRO en las MFC, debido a su alta actividad electrocatalítica y estabilidad química. Sin embargo, su alto costo, abundancia limitada y alta sensibilidad al envenenamiento han limitado su uso en este tipo de celdas [29–32].

La sustitución parcial de Pt se ha realizado por medio de dos propuestas que se encuentran entre las principales estrategias para la reducción de costos: i) el desarrollo de aleaciones binarias tipo Pt-M (donde M= V, Cr, Ru, Ti, entre otros) y ii) la disminución de la cantidad de catalizador en el electrodo [7, 33]. Por otro lado, el uso de Pd como catalizador alternativo al Pt. Así como soportes de carbono nanoestructurados como grafeno o nanotubos de carbono son alternativas que se han propuesto para suplir al Pt [23].

## **2.6. Electrocatalizadores a base de Pd**

El uso de Pd como cátodo en una MFC es una alternativa adecuada en términos de mantener una alta eficiencia. El Pd tiene energías de enlace  $O^{2-}/OH^{-}$  similares a las del Pt, además de una actividad catalítica comparable para la RRO bajo condiciones alcalinas. Al mismo tiempo es termodinámicamente más estable que otros metales como Ni, Co, Fe y Cu [33, 34]. Adicionalmente, se ha reportado que, el Pd es cinco veces menos costoso que el Pt [7, 35, 36].

Una medida que se ha adoptado para mejorar el rendimiento electrocatalítico del Pd, es incorporando óxidos de metales de transición como  $Co_3O_4$ , NiO,  $SnO_2$  y  $CeO_2$  [37–39].

En este sentido el  $CeO_2$  ha presentado una alta capacidad para promover la RRO en presencia de Pt. Además, aumenta la dispersión del catalizador en la superficie del soporte favoreciendo un incremento en su actividad específica [40].

### **2.6.1. Métodos de síntesis de Pd**

Para el uso de Pd como catalizador en celdas de combustible, es necesario que se empleen metodologías que permitan obtener materiales nanoestructurados. Pues como se ha reportado la

actividad catalítica depende del tamaño de partícula y su morfología, por lo que ha generado un gran interés en el control del crecimiento y en lograr una alta dispersión de las nanopartículas metálicas en el soporte de carbono [41].

Existen diferentes métodos de síntesis como el: coloidal, microemulsión, poliol tradicional, poliol asistido con microondas, sol-gel e impregnación-reducción. Por lo tanto hay una necesidad de aplicar un método que sea fácil, rápido y conveniente para la síntesis de nanoestructuras de Pd/C [42–46].

### **2.6.2. Método de impregnación-reducción**

El método de impregnación-reducción es uno de los métodos más utilizados en la síntesis de electrocatalizadores, ya que es sencillo y rápido. Los materiales preparados por este método exhiben una excelente dispersión y estabilidad debido a que las nanopartículas metálicas están enlazadas químicamente en la superficie del soporte [47, 48].

El método consiste en impregnar el material carbonoso con precursores metálicos en solución acuosa. Posteriormente, se utiliza un agente reductor para obtener las nanopartículas del precursor en estado metálico. Los agentes reductores más comunes en fase líquida son: borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) y tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) [49–51].

Durante el proceso de impregnación factores como la naturaleza de los precursores metálicos, el método de reducción y la temperatura pueden afectar a la composición, morfología y dispersión del electrocatalizador, dando como resultado variación de la actividad catalítica [50].

## **2.7. Electrocatalizadores a base de grafeno (G)**

Las alotropías del carbono han generado un gran interés en años recientes debido a su vital rol en la mejora de la actividad y estabilidad del catalizador. Son materiales muy atractivos debido a que presentan una alta conductividad eléctrica, estabilidad química y una gran área superficial, de entre los cuales destaca el grafeno [52, 53].

Recientemente, el grafeno se ha convertido en un material alternativo, como catalizador y soporte, en el desarrollo de electrodos, debido a su alta área superficial, estabilidad química y excelente

conductividad eléctrica. Por tanto, resulta ser un interesante soporte para catalizar la RRO. Además, se ha reportado que al doparse con heteroátomos tiene actividad electrocatalítica para la RRO sin necesidad de usar metales [54, 55].

Las propiedades que tiene el grafeno se debe a la estructura hexagonal de los átomos de carbono en dos dimensiones, distribuida en hojas planas; lo cual otorga al G propiedades electrónicas, ópticas, térmicas, químicas y mecánicas únicas, haciéndolo factible para una amplia gama de aplicaciones [29, 56]. Su alta área superficial teórica ( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y alta conductividad eléctrica ( $10^6 \text{ S cm}^{-1}$ ), hacen del grafeno un material particularmente atractivo para aplicaciones electroquímicas [57].

Se puede incrementar el número de sitios activos para la RRO modificando el G a través de tratamientos de dopaje, lo que permite su uso como cátodos en MFC. Siendo el G un candidato prometedor para el desarrollo de catalizadores libres de Pt para la RRO [8, 21]. También se ha reportado su uso como soporte para catalizadores como Pt, Ag, Au y óxidos metálicos como  $\text{MnO}_2$ , con la finalidad de obtener una alta actividad catalítica para RRO [58–61].

Los metales nobles como Pt y Au interactúan débilmente con el grafeno. Por lo que en estos casos, la presencia de elementos dopantes es conveniente, ya que estos metales nobles interactúan fuertemente con el dopante [62]. Por el contrario, metales como Cr y Fe pueden superponer sus orbitales *d* con el grafeno por lo que interactúan más fuertemente. Estos metales tienen mayor afinidad con el carbono formando carburos metálicos. En el caso de Pd, este exhibe una situación intermedia cuando se utilicen grafeno como soporte [62].

En años recientes se han realizado esfuerzos para emplear los materiales de carbono como electrocatalizadores libres de metal para la RRO, ya que presentan actividad catalítica en soluciones alcalinas. Sin embargo, dependiendo del tipo de alotropía del carbono, varía considerablemente el desempeño y el mecanismo de la reacción [63, 64].

Las modificaciones de las que puede ser objeto el G representan un aspecto importante, ya que modifican sus propiedades de una manera significativa. Ejemplo de esto es la funcionalización, por la adición de grupos funcionales a la molécula, que mejora la dispersión en el solvente, la adsorción de oxígeno y su posterior reducción. Por otra parte el dopado, mediante la adición de elementos como B, N, S, P, I, Se y F, mejora la actividad catalítica del grafeno para la RRO [29, 65].

### **2.7.1. Métodos de obtención de G**

En general, el grafeno puede ser sintetizado por dos estrategias: Método de abajo hacia arriba (bottom-up) y de arriba hacia abajo (top-down). Un ejemplo de bottom-up, es el método CVD (Chemical Vapor Deposition, por sus siglas en inglés). El inconveniente de utilizar este método es la manipulación complicada y el alto costo de producción [66]. Pan F. *et al.*, reportaron que el grafeno por obtenido por CVD entrega densidades de corriente límite tres veces mayor a las conseguidas por Pt/C comercial para la RRO [66].

La exfoliación mecánica es uno de los métodos top-down, donde fuerzas mecánicas son utilizadas para separar las láminas de grafito convirtiéndolas en G. La facilidad de producción, el bajo costo y su escalabilidad lo hace un método prometedor para preparar grafeno. Por lo anterior, han surgido diferentes rutas como la exfoliación micromecánica, el tratamiento de ultrasonido en solución y la molienda mecánica [57, 67].

### **2.7.2. Molienda mecánica del grafito**

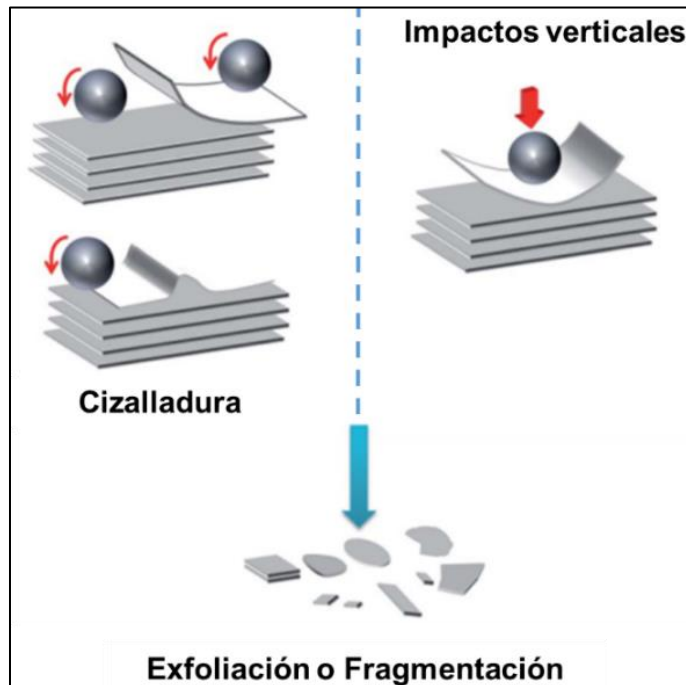
Inicialmente, se utilizaban los molinos de bolas para obtener láminas de grafito de alrededor de 10 nm de largo. En 2010, la producción de grafeno mediante molienda empezó a hacer un método de síntesis atractivo. Con el desarrollo de este método surgieron dos tipos de técnicas: molinos de bolas planetarias y los molinos de medios agitados [68–70].

Recientemente, se ha investigado la producción de grafeno por molienda mecánica en estado húmedo, al dispersar el grafito en disolventes como DMF o tetrametilurea, con la finalidad de que estos solventes penetren en las capas del grafito y rompan las fuerzas de Van der Waals logrando exfoliar el grafito para obtener grafeno [68, 71, 72].

Además de la molienda en estado húmedo, la molienda en seco también se puede utilizar para la producción de grafeno. El grafito se mezcla con sales inorgánicas químicamente inertes con las cuales se puede conseguir un desplazamiento de las capas en el grafito, para posteriormente ser lavado y/o sonificado para dar lugar a los polvos de grafeno [73, 74].

La forma en que el molino de bolas genera la exfoliación o fragmentación del grafito se debe a dos posibles vías, como se muestra en la Figura 2.4. La primera es por la vía de cizalladura, donde se

logran láminas de grafeno de gran tamaño por lo que se considera la más deseada. La segunda es por la vía de impactos verticales, donde las láminas de grafeno pueden fragmentarse en láminas más pequeñas o incluso destruir la naturaleza cristalina de la estructura del grafeno dando paso a fases amorfas [68].



**Figura 2.4.** Esquema de exfoliación mediante molienda con esferas [68].

### 2.7.3. Métodos de síntesis de grafeno dopado con nitrógeno

Durante los últimos 6 años, han surgido dos principales vías para dopar el grafeno con nitrógeno, los cuales se pueden clasificar en “post-tratamiento” y síntesis directa “*in situ*”.

En los métodos post-tratamiento se trata de incorporar el nitrógeno dentro de la red gráfica una vez que ya se ha sintetizado el grafeno. Se han desarrollado varias formas de llevar este dopaje a cabo tales como el tratamiento térmico, el tratamiento con hidracina, los enfoques de arco de descarga en presencia de vapor de piridina y el tratamiento del grafeno con plasma de nitrógeno [75, 76]. Los precursores de N empleados son: amoníaco, urea, hidracina melanina, cianamida, diciandiamida, polianilina y poli pirrol [77].

El dopaje *in situ* consiste en incorporar el dopante desde la síntesis del grafeno. Por este método generalmente se reportan mayores porcentajes de incorporación del dopante, ya que con los tratamientos térmicos pierden nitrógeno al someterse a altas temperaturas [78].

Por CVD, usando precursores en fase vapor de carbono y nitrógeno es uno de los métodos *in situ* más ampliamente estudiados. Otra forma de incorporar el dopante es durante el proceso de reducción del óxido de grafeno (OG). La reducción del OG a grafeno puede dar lugar a la incorporación de algunos heteroátomos. La pirolisis de compuestos que contienen nitrógeno, seguido por una activación química es una ruta directa y eficiente para preparar grafenos dopados con nitrógeno. Otros métodos de síntesis utilizados para la dopar grafeno son: crecimiento por segregación, métodos solvotérmico, y enfoques arco-descarga [62, 75, 77].

## CAPÍTULO 3

### Metodología

---

#### 3.1. Reactivos y materiales

Se utilizaron los siguientes reactivos de Sigma-Aldrich:  $\text{PdCl}_6(\text{NH}_4)$  (99.99 %), KOH (90 %),  $\text{NaBH}_4$  (solución 20 % p/V en NaOH 14 M), grafito en hojuelas, hidracina (solución al 26 % p/V en  $\text{H}_2\text{O}$ ), ácido úrico (99 %), HCl (38 %) y Nafion (solución 5 % e.p.). Además: Aluminio en polvo (Alfa Aesar, 99.97%), Vulcan XC-72 (Cabot Inc.),  $\text{N}_2$  (Infra, 99.997 %),  $\text{O}_2$  (AOC, grado de investigación), Caldo Nutritivo (BDBioxon,) y agua desionizada. Polvos de nanobarras de óxido de cerio ( $\text{CeO}_{2\text{-NR}}$ ) fueron suministrados por el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). Los electrodos de tela de carbón fueron adquiridos de BASF. El electrocatalizador Pt/C comercial (relación catalizador:soporte de 20:80 % e.p.), se adquirió de la compañía E-TEK. Para pruebas en celdas microbiana se emplearon membranas de Nafion® 117 (Ion Power) y *B. subtilis* fue proporcionada por la Colección Nacional de Cepas Microbianas y Cultivos Celulares de CINVESTAV-IPN.

#### 3.2. Síntesis de materiales de grafeno

##### 3.2.1. Grafeno (G) por molienda mecánica

Se utilizaron hojuelas de grafito (1.2 g) y aluminio en polvo (2.6 g). La mezcla fue colocada en un vial de ágata con una relación en peso bolas:material de 20:1. La molienda se llevó a cabo a 300 rpm en un molino Retsch PM 200. El tiempo de molienda fue de 8 h. Posteriormente el polvo obtenido se lavó con una solución 1 M de HCl y con agua desionizada a 80 °C. Finalmente se filtró y secó al vacío.

##### 3.2.2. Dopaje por el método solvotérmico ( $\text{G}_{\text{D1}}$ )

El grafeno sintetizado mediante molienda mecánica se dopo “post-tratamiento”, empleando hidracina como precursor de nitrógeno en una relación grafeno:hidracina 1:15 (% at.). El G se dispersó en la hidracina por 15 min en ultrasonido (US). A continuación, la dispersión fue sometida a un tratamiento solvotérmico usando una autoclave de acero sellada con recubrimiento de teflón,

que se mantuvo a una temperatura de 180 °C durante 24 h. Una vez concluido este procedimiento el producto resultante se filtró, lavó y secó.

### **3.2.3. Dopaje por el método de molienda mecánica (G<sub>D2</sub>)**

El dopaje se realizó “*in situ*” (en una sola etapa), colocando en un vial de ágata: ácido úrico (precursor de nitrógeno), hojuelas de grafito y polvo de aluminio en una relación 10:1:1 (% at.). Las condiciones de molienda, lavado y filtración fueron las mismas que las descritas en la sección 2.2.1.

### **3.3. Síntesis y tratamiento térmico de las nanobarras de CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2-NR</sub>)**

Las nanobarras de óxido de cerio (CeO<sub>2-NR</sub>) fueron sintetizadas en el ININ tal y como se describe en la referencia [79]. Los polvos de CeO<sub>2-NR</sub> fueron sometidos a un tratamiento térmico a 200 °C por 2 h.

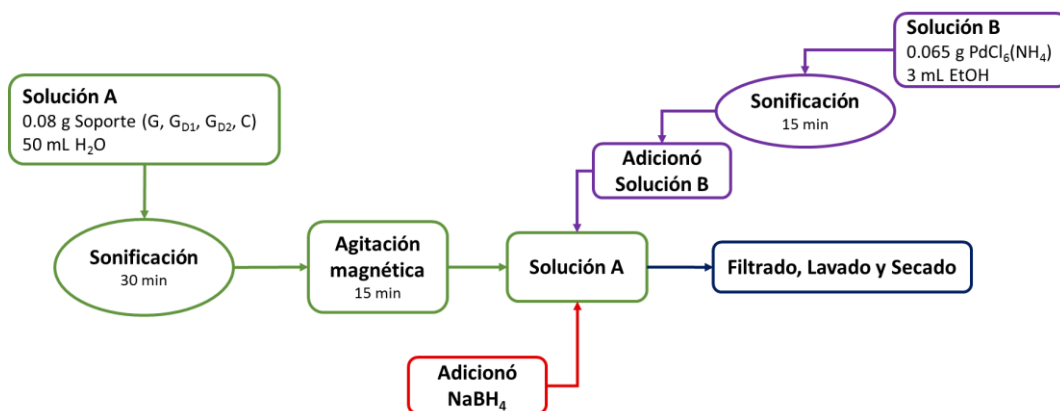
### **3.4. Síntesis de electrocatalizadores basados en Pd**

Los catalizadores basados en Pd se sintetizaron empelando el método de impregnación-reducción, utilizando NaBH<sub>4</sub> como agente reductor. La relación catalizador soporte fue de 20:80 (%e.p.). Mientras tanto, los materiales conteniendo Pd:CeO<sub>2</sub> de 1:1 (% at.). Como soportes se utilizaron los grafenos descritos en la sección 2.2, así como Vulcan XC-72 (denominado C).

#### **3.4.1. Electrocatalizadores de Pd/G, Pd/G<sub>D1</sub>, Pd/G<sub>D2</sub> y Pd/C**

La síntesis consistió en la preparación de dos soluciones. La primera (solución A), se tomaron 0.08 g de cada uno de los soportes (G, G<sub>D1</sub>, G<sub>D2</sub> y C) y se dispersaron en 50 mL de agua desionizada durante 30 min en ultrasonido (US), seguido de 15 min en agitación magnética. Para la solución B se preparó tomando 0.065 g de la sal precursora de Pd en 3 mL de etanol y se dispersaron en US durante 15 min. Enseguida, a la solución A primero se adicionó 0.016 mL de NaBH<sub>4</sub> y después lentamente la solución B, manteniendo la agitación por 30 min. Finalmente, los productos se recuperaron por filtración para ser lavados con agua desionizada y secados. Este procedimiento se esquematiza en la Figura 3.1.

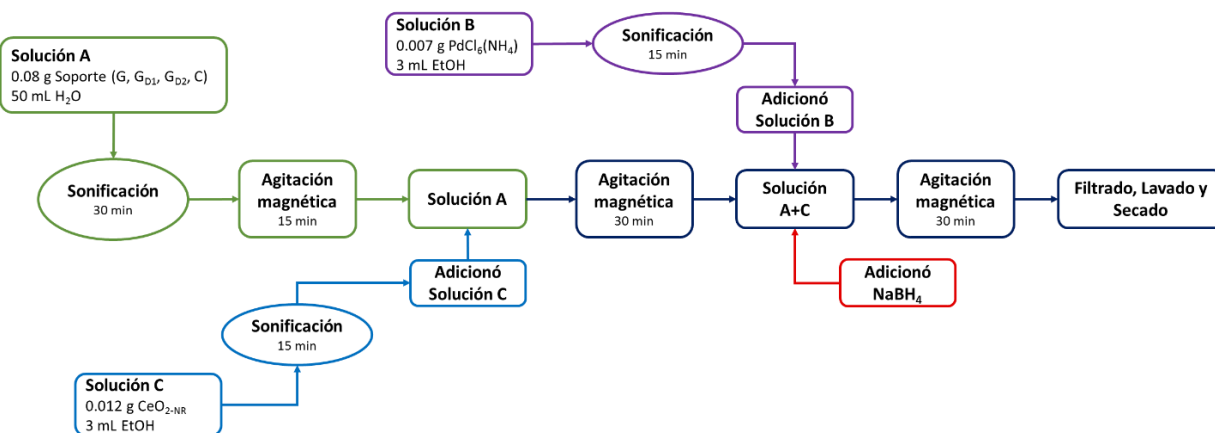




**Figura 3.1.** Diagrama de flujo de la síntesis de los electrocatalizadores de Pd por el método de impregnación-reducción.

### 3.4.2. Electrocatalizadores de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub>, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C

El procedimiento de dispersión de materiales soporte y la preparación de la sal precursora de Pd fue similar al indicado en la sección previa. Se preparó una solución (solución C) de 0.012 g de CeO<sub>2-NR</sub> en 3 mL de etanol, las cuales se dispersaron en US durante 15 min. A la solución A se adiciona la solución C, manteniendo condiciones de agitación por 30 min. Enseguida, se adicionó 0.016 mL de NaBH<sub>4</sub> y después la solución B (0.007 g del precursor de Pd en 3 mL de etanol) lentamente a la solución A, la cual se dejó en agitación por 30 min. Finalmente, los productos se recuperaron por filtración para ser lavados con agua desionizada y secados. Este procedimiento se esquematiza en la Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Diagrama de flujo de la síntesis de electrocatalizadores de Pd-CeO<sub>2-NR</sub> por el método de impregnación-reducción.

### **3.5. Caracterización fisicoquímica**

#### **3.5.1. Análisis de área superficial por el método de BET**

El área superficial específica de G, G<sub>D1</sub> y G<sub>D2</sub> se determinó mediante un análisis de adsorción de nitrógeno, empleando un analizador Autosorb1 marca Quantachrome Instruments. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas a 80 °C por 1 h. El análisis se realizó usando como adsorbato N<sub>2</sub>.

#### **3.5.2. Difracción de rayos X (DXR)**

Para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales se utilizó la técnica de DRX, empleando un difractor Philips Xpert Pw3040. Las reflexiones se identificaron con la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). El tamaño de cristalita fue estimado a partir de los patrones de difracción utilizando la Ecuación 2.1 (Debye-Scherrer) [36].

$$\text{Ecuación 2.1.} \quad D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde **D** es el tamaño de cristalita, **K** es una constante con un valor de 0.9;  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación emitida por la lámpara de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ );  $\beta$  es el ancho del pico a media altura del plano de reflexión (220) en radianes y  $\theta$  es el ángulo del pico máximo de difracción.

#### **3.5.3. Análisis por espectroscopía Raman**

Los espectros de Raman fueron obtenidos a temperatura ambiente en un dispositivo MicroRaman marca Horiba, modelo LabRam HR. Se utilizó un láser de He-Ne con una radiación de 632.8 nm con un objetivo de 10x.

#### **3.5.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)**

Se llevó a cabo utilizando un espectrómetro marca Thermo Scientific modelo ESCALAB 205Xi, equipado con un monocromador XR15, con una radiación de Al-K $\alpha$  y energía de 20 eV.

### **3.5.5. Análisis de composición química por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

La composición elemental de los materiales se determinó con la técnica de Espectroscopía por Dispersión de Energía de rayos X acoplada a un microscopio electrónico de barrido Philips XL. Las muestras fueron previamente colocadas sobre un portamuestra de aluminio y sujetas con cinta de cobre. El voltaje de aceleración fue de 20 kV a 1000 aumentos. Se realizaron cinco análisis puntuales para obtener un promedio de la composición química.

### **3.5.6. Análisis morfológico mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)**

Las imágenes de MET de los catalizadores Pd-CeO<sub>2-NR</sub> fueron tomadas en un equipo TEM Hitachi HT7700 y en un TEM Jeol JEM 2010 con resolución de 0.19 nm acoplado a un espectrómetro de rayos-X Noran, modelo Voyager 4.2.3.

### 3.6. Caracterización electroquímica en media celda

La evaluación de los materiales se realizó en un bipotenciostato marca Pine WaveDriver 20 acoplado a un sistema de electrodo de disco rotatorio (EDR). La caracterización se realizó en media celda electroquímica, con un montaje de tres electrodos. Como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de Pt; el electrodo de referencia fue del tipo Ag/AgCl en una solución saturada de KCl. Todos los potenciales fueron reportados con respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE por sus siglas en inglés). El electrodo de trabajo utilizado fue carbón vítreo (área geométrica= 0.196 cm<sup>2</sup>) pulido en acabado espejo e incrustado en un soporte de teflón montado en EDR. Como electrolito se utilizó 0.5 M KOH.

Previo a la preparación del electrodo de trabajo se prepararon tintas catalíticas de cada uno de los electrocatalizadores a evaluar con la siguiente composición: 10 mg del electrocatalizador, 1 mL de propanol y 5 µL de Nafion. La tinta se dispersó por 30 min en US. Enseguida, se tomó una alícuota de 10 µL y se depositó sobre la superficie pulida de carbón vítreo. Finalmente, una vez evaporado el solvente se obtuvo una película delgada cubriendo la superficie del electrodo.

Las voltamperometrías cíclicas (VC) se realizaron con una ventana de potencial de 1.2 a 0.05 V vs RHE, y a una velocidad de barrido ( $v$ ) de 20 mV s<sup>-1</sup> por 3 ciclos. Para su obtención se burbujeó N<sub>2</sub> en la solución electrolítica (KOH 0.5 M).

El área electroquímicamente activa (ECSA) de los electrocatalizadores que contienen Pd, se estimó a partir de los VCs obtenidos a una  $v= 20$  mV s<sup>-1</sup>, al calcular el área bajo la curva del pico correspondiente a la reducción de óxidos de Pd (indicado en la Figura 4.3.), empleando la Ecuación 2.2 [35, 80]:

$$\text{Ecuación 2.2.} \quad \text{ECSA (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)} = \frac{Q_0}{Q_H * L_{Pd} * A} 10^2$$

donde  $Q_0$  es el área bajo la curva calculada del pico correspondiente a la reducción de óxidos de Pd ( $\mu\text{C}$ ),  $Q_H$  es la carga eléctrica teórica requerida para reducir una monocapa de PdO<sub>x</sub> que tiene un valor de 405  $\mu\text{C cm}^{-2}$  para medio alcalino,  $L_{Pd}$  es la carga de Pd ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ ) presente en el catalizador ajustada al área y  $A$  es el área geométrica del carbón vítreo. El área real de las partículas de Pd ( $S_{Pd}$ ) puede ser obtenida a partir de la Ecuación 2.3 [81, 82]:

**Ecuación 2.3.** 
$$S_{Pd} \text{ (cm}^2\text{)} = \frac{Q_0}{Q_H}$$

### 3.6.1. Evaluación de la actividad catalítica para la RRO

La actividad catalítica de los electrocatalizadores para la RRO se evaluó utilizando el sistema EDR. La ventana de potencial fue de 1.2 a 0.05 V vs RHE. Primero se obtuvo la corriente de fondo (*background current*) realizando un VC a 2000 rpm y  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$  en atmósfera de  $N_2$ .

Enseguida se obtuvieron VC en el mismo intervalo de potencial en un electrolito saturado de  $O_2$  (previo burbujeo durante 25 min) a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  empleando cinco velocidades de rotación ( $\omega = 400, 800, 1200, 1600$  y  $2000 \text{ rpm}$ ) La corriente de fondo fue sustraída de cada VC obtenido en atmósferas de oxígeno a las diferentes velocidades de rotación, con el objetivo de eliminar las contribuciones capacitivas. En este trabajo se reportan únicamente las curvas de polarización de la RRO en el sentido catódico.

### 3.6.2. Análisis de Koutecký-Levich

La ecuación de Koutecký-Levich relaciona la densidad de corriente con la velocidad de rotación del electrodo y es la base para determinar parámetros cinéticos (Ecuación 2.4 y 2.4.1) [83]. En la RRO, el recíproco de la densidad de corriente experimental ( $j$ ) medida en el potencióstato corresponde a la suma de los recíprocos de las densidades de corrientes cinética ( $j_k$ ) y la de difusión ( $j_d$ ).

**Ecuación 2.4.** 
$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d}$$

**Ecuación 2.5.** 
$$j_d = 0.2nFD^{2/3}C_{Ox}v^{-1/6}\omega^{1/2}$$

$j_d$  se define con la Ecuación 2.5, en el cual **0.2** es una constante utilizada cuando la velocidad de rotación ( $\omega$ ) está dada en rpm, **n** es el número de electrones transferidos, **F** la constante de Faraday (96,500 C), **D** es el coeficiente de difusión del oxígeno ( $1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  en KOH), **v** es la viscosidad cinemática ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) y **C<sub>Ox</sub>** es la concentración del oxígeno en bulto ( $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ).

Los gráficos de Koutecký-Levich sirven para determinar si el material cataliza la RRO en un proceso de transferencia de 4 o 2 electrones al determinar las pendientes de gráficos  $1/j$  vs.  $1/\omega^{1/2}$ .

### 3.6.3. Actividad másica y específica

Una manera de comparar la actividad catalítica de los catalizadores es calculando su actividad específica ( $i_s$ ) y la actividad másica ( $i_m$ ) a bajos sobrepotenciales (alrededor de 0.9 V vs. RHE). El cálculo de estos parámetros se hace a partir de los datos experimentales haciendo la corrección del transporte de masa en el EDR según la Ecuación 2.6 [83], donde  $i$  corresponde a los datos experimentales obtenidos,  $i_d$  es la corriente límite medida e  $i_k$  es la corriente cinética libre del transporte de masa.

$$\text{Ecuación 2.6.} \quad i_k = \frac{i_d * i}{i_d - i}$$

Para obtener los valores de  $i_s$ , se normalizan los datos de  $i_k$  con respecto al área real del catalizador (S). Por su parte, para obtener  $i_m$ , se normalizan los valores de  $i_k$  con la carga de Pd ( $L_{Pd}$ ) en  $\mu\text{g}$  en cada material.

### **3.7. Evaluación del desempeño de electrocatalizadores en celda MFC**

Los catalizadores seleccionados para ser evaluados en una MFC fueron Pt/C comercial, Pd/C, Pd/G<sub>DI</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>DI</sub>.

#### **3.7.1. Preparación de la tela de carbón**

Se cortaron piezas de tela de carbón de 1.00 mm espesor sin recubrimiento de teflón de 3 cm<sup>2</sup> (piezas de 1x3 cm), a las cuales se les depositó una capa de resina epóxica con la finalidad de limitar su área geométrica a 1 cm<sup>2</sup>. En la parte superior se colocó un caimán sujeto a un cable de cobre para la medición del equipo.

#### **3.7.2. Fabricación de ánodos y cátodos**

Los cátodos se obtuvieron al depositar por separado cada electrocatalizador sobre los electrodos de tela de carbón. Se prepararon tintas catalíticas que contenían cada uno de los electrocatalizadores, Nafion y 2-propanol en una relación 3.5:1:1 (% e.p.), las cuales se dispersaron en US por 30 min. Enseguida, se depositaron con un pincel sobre la tela de carbón capa por capa, permitiendo evaporar el solvente. Finalmente, el electrodo se colocó en un desecador para eliminar rastros de humedad y solvente. Para la fabricación de ánodos se siguió el mismo procedimiento, aunque solo se empleó como electrocatalizador el Pt/C comercial.

#### **3.7.3. Activación de la membrana de Nafion® 117**

Se cortaron piezas del polímero de 25 cm<sup>2</sup> (piezas de 5x5 cm), colocándolas en peróxido de hidrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 10 % v/v durante 1 h a 60 °C, con el fin de remover impurezas orgánicas. Enseguida, se sumergieron en agua hirviendo por 30 s para eliminar trazas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Posteriormente, se trataron en una solución de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.5 M a 85 °C por 1 h, para activar los sitios ácidos en su estructura e incrementar su conductividad protónica. Finalmente, se colocaron en agua hirviendo por 5 min para eliminar cualquier exceso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las membranas activadas se guardaron en agua desionizada para su posterior uso.

### 3.7.4. Formación de la biopelícula en los ánodos

En un matraces Erlenmeyer se añadió 0.64 g de Caldo Nutritivo y 80 mL de agua desionizada, se calentaron y agitaron hasta disolver. Posteriormente se esterilizaron en autoclave a 121 °C por 15 min. Los Caldos Nutritivos fueron inoculados en condiciones estériles con 0.5 mL de la bacteria *B. subtilis*. Enseguida, se colocaron los ánodos en los Caldos Nutritivos y se dejaron en incubación a 27 °C por 72 h. Finalmente, los ánodos con la biopelícula se colocaron en 80 mL de agua residual farmacéutica por 18 h. Finalmente, se realizaron las pruebas en celda completa. Únicamente se caracterizó por MEB, el ánodo con la biopelícula, el platino depositado sobre la tela de carbón y la tela de carbón, con la finalidad de observar el cambio en la morfología en las diferentes etapas de construcción del ánodo y así corroborar la presencia de la biopelícula.

### 3.7.5. Montaje de la MFC

El diseño de la MFC que se utilizó fue del tipo H de dos cámaras: anódica y catódica. Las cámaras fueron separadas por una membrana de Nafion® 117. El diseño de la MFC se muestra en la Figura 2.3.

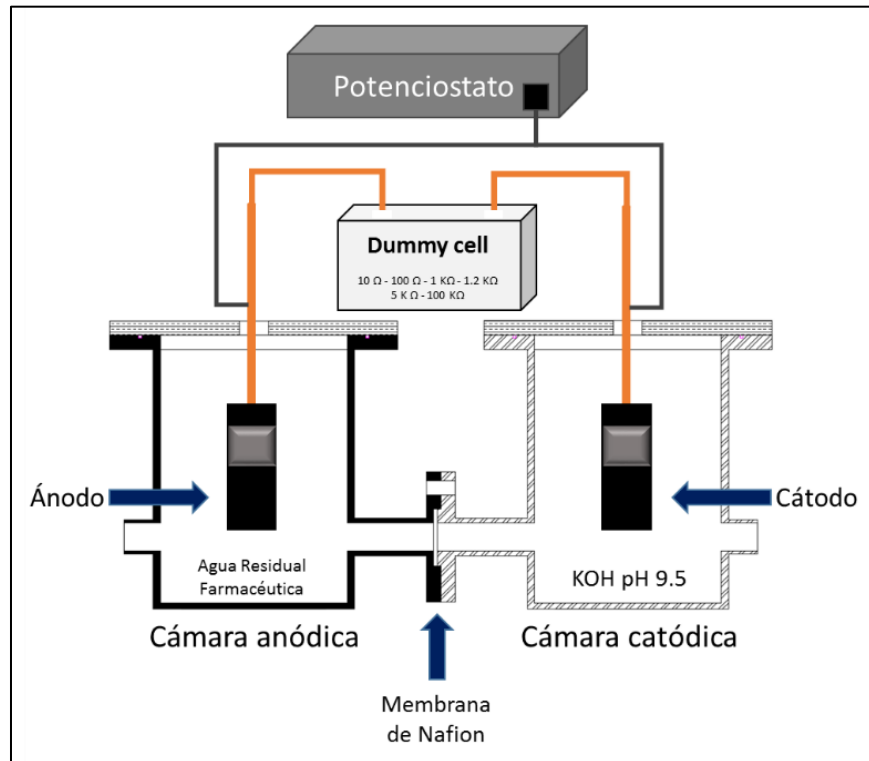


Figura 3.3. Esquema de la MFC utilizada para la evaluación de los catalizadores.



En la cámara anódica se adicionaron 200 mL de agua residual proveniente de la industria farmacéutica, además de que durante las pruebas se burbujeó nitrógeno para mantener condiciones anaerobias. Por su parte, la cámara catódica contuvo 200 mL de KOH  $1 \times 10^{-5}$  M (pH= 9.6), en los cuales se burbujeo oxígeno para llevar a cabo la RRO. En las cámaras correspondientes se colocaron los electrodos preparados de acuerdo a lo descrito en la sección 2.7.2.

### 3.7.6. Evaluación de cátodos y ánodo en la celda MFC

La evaluación de los electrocatalizadores en la MFC se realizó mediante un montaje de tres electrodos. En el caso de la cámara anódica, el ánodo fue el electrodo de trabajo y se colocó en esta cámara un electrodo de referencia del tipo Ag/AgCl en una solución saturada de KCl. El contraelectrodo fue el cátodo de cámara catódica. Para evaluar el cátodo se utilizó el mismo montaje que para el ánodo. El electrodo de trabajo fue el cátodo y se colocó en la cámara catódica el electrodo de referencia. Como contraelectrodo fue el ánodo de la cámara anódica. Las condiciones de atmosfera son las mismas que se utilizan en la sección 2.7.4. Se realizaron voltamperometrías lineales de barrido (VLB) en una ventana de 0.5 a 1.2 V vs. RHE a una  $v= 5$  mV s<sup>-1</sup>.

### 3.7.7. Curvas de polarización de la MFC

El desempeño de celda MFC equipada con cada uno de los electrocatalizadores se evaluó al obtener las curvas de polarización con la ayuda del potencióstato. Primero, se determinó el voltaje de circuito abierto la celda ( $E_{celda}$ ). Enseguida, se aplicaron diversas resistencias externas ( $R_{ext}$ ) contenidas en la Dummy cell (0.01, 0.1, 1, 1.2, 5 y 100 K $\Omega$ ) y se midió el voltaje de la celda correspondiente. Conociendo  $R_{ext}$  y  $E_{celda}$  se calcularon los valores de corriente entregada por la MFC ( $I_{celda}$ ), mediante la Ley de Ohm según la Ecuación 2.7

$$\text{Ecuación 2.7} \quad I_{celda} = \frac{E_{celda}}{R_{ext}} \quad \text{Ecuación 2.8} \quad P_{celda} = \frac{E_{celda}^2}{A_{cat} R_{ext}}$$

Al normalizar la corriente con respecto al área geométrica del cátodo ( $A_{cat}$ ), se obtuvieron las curvas de polarización voltaje de la celda vs. densidad de corriente, o  $E_{celda}$  vs.  $j_{celda}$ . Las cuervas densidad de potencia ( $P_{celda}$ ) vs.  $j_{celda}$  fueron construidas al obtener los valores de potencia de acuerdo a la Ecuación 2.8, normalizada con respecto a  $A_{cat}$ .

## CAPÍTULO 4

### Evaluación de los materiales de Grafeno como electrocatalizadores para la RRO

---

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los electrocatalizadores G, G<sub>D1</sub> y G<sub>D2</sub> para la RRO en medio alcalino.

#### 4.1. Caracterización fisicoquímica

##### 4.1.1. Análisis del área superficial por el método de BET

El área superficial específica fue calculada por el método BET ( $ASE_{BET}$ ), la cual resultó ser de 426, 421, 80 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para G, G<sub>D1</sub> y G<sub>D2</sub>, respectivamente (Tabla 4.1). Se observa una ligera disminución del área superficial entre G y G<sub>D1</sub>, la cual puede deberse a la presencia de especies de nitrógeno incorporadas en el proceso de dopaje, lo cual se corrobora más adelante con los resultados obtenidos por XPS.

**Tabla 4.1.**  $ASE_{BET}$  de G, G<sub>D1</sub> y G<sub>D2</sub>.

Electrocatalizador	$ASE_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
G	426
G <sub>D1</sub>	421
G <sub>D2</sub>	80

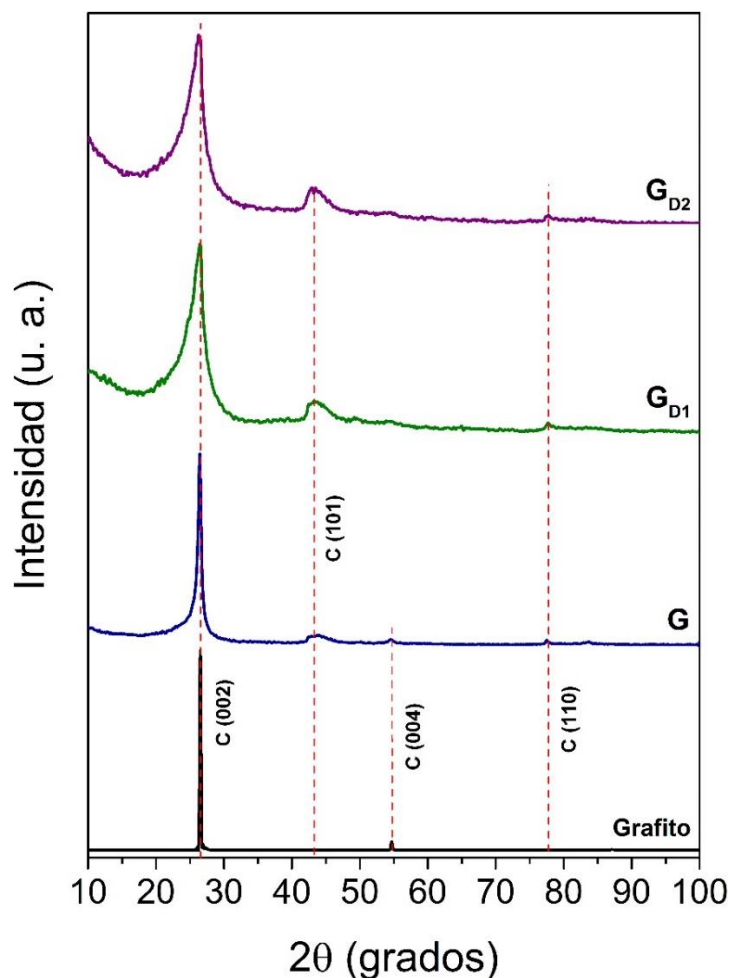
Por otra parte, el electrocatalizador G<sub>D2</sub> tuvo un decremento notable en el área con un  $ASE_{BET}$  de 80 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, esto puede deberse a que la adición del ácido úrico afectó la eficiencia de la molienda por lo tanto la generación de grafeno, el cual se ve reflejado en una disminución del área.

Las  $ASE_{BET}$  obtenidas para los electrocatalizadores G y G<sub>D1</sub> pueden ser comparable con la de otros autores que han reportado la síntesis de grafeno dopado con nitrógeno mediante pirolisis, las cuales se encuentran entre 461 y 579 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [66]. Sin embargo el proceso de molienda mecánica aun es susceptible de ser mejorado, ya que el área teórica del grafeno de una sola monocapa es de 2630 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

#### 4.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.1 se observan los patrones de DRX correspondientes a los electrocatalizadores G, G<sub>D1</sub> y G<sub>D2</sub>. Así mismo el de hojuelas de grafito como referencia. En los patrones de todos los electrocatalizadores se observan tres picos en un ángulo de aproximadamente a 26.3°, 43.5° y 77.4° (2θ) que corresponde a los planos (002), (101) y (110) de materiales de carbono, respectivamente [80, 84].

La muestra G presenta una señal en 54.4° (2θ) que corresponde al plano (004), esta señal ya no se aprecia en los electrocatalizadores G<sub>D1</sub> y G<sub>D2</sub>, así mismo el aumento en la anchura del plano (002) y (101) de G<sub>D1</sub> y G<sub>D2</sub> puede deberse a la presencia de nitrógeno lo que aumenta la amorficidad de su estructura atómica.



**Figura 4.1.** Patrones de difracción de Grafito, G, G<sub>D1</sub> y G<sub>D2</sub>.

### 4.1.3. Análisis por espectroscopía Raman

La Figura 4.2 muestra los espectros Raman obtenidos para los electrocatalizadores G, G<sub>D1</sub> y G<sub>D2</sub>, en los cuales se observan tres señales a 1325, 1578 y 2655 cm<sup>-1</sup>, que pueden ser asignadas a las bandas D, G y 2D respectivamente. La banda G (1580 cm<sup>-1</sup>), corresponde al modo vibracional de las capas aromáticas en la estructura del grafito. La magnitud de esta banda corresponde a la vibración de estiramiento de enlaces hibridizados de carbono C-C tipo sp<sup>2</sup>. Su presencia es característica de materiales grafiticos que han alcanzado un cierto grado de cristalinidad, es decir, dicha banda caracteriza al grafeno[75, 85].

Las bandas D (1325 cm<sup>-1</sup>) y 2D (2655 cm<sup>-1</sup>) están relacionadas con el grado de desorden estructural, debido a la presencia de heteroátomos o defectos estructurales en la red. Su origen se asocia a una pérdida de simetría debido al tamaño finito de los cristales de grafito o a la vibración de estiramiento en los enlaces hibridizados tipo sp<sup>2</sup> y sp<sup>3</sup>. La presencia de la banda D' en 1620 cm<sup>-1</sup> indica desorden y corresponde a una doble resonancia que ocurre por la conexión de dos puntos pertenecientes al mismo cono de Dirac [85, 86], esta banda se encuentra en los tres electrocatalizadores pero es más notoria en el de G<sub>D2</sub>.

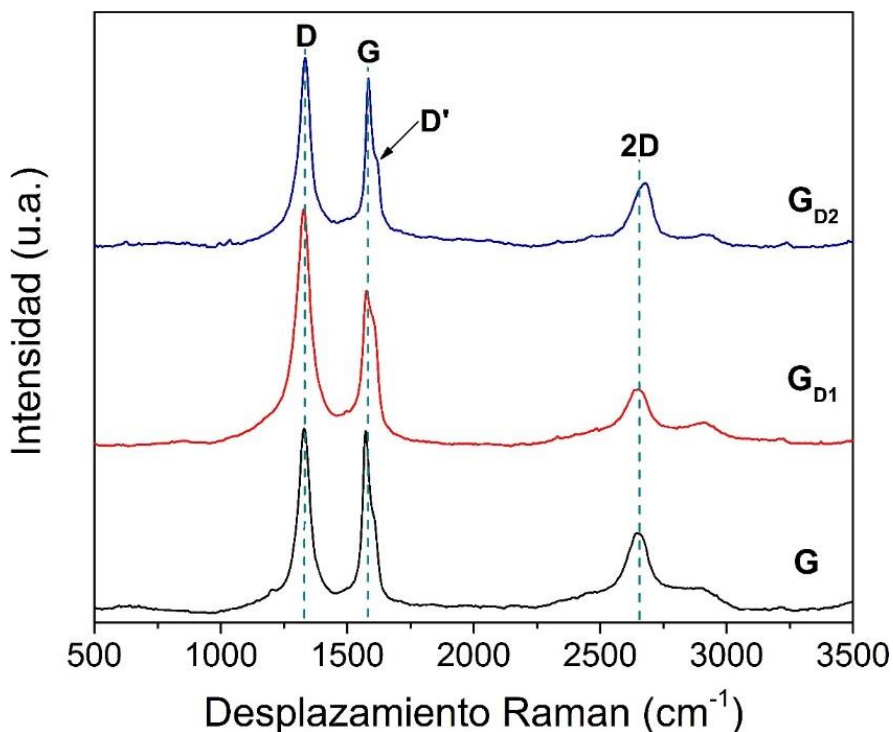


Figura 4.2. Espectros Raman para G, G<sub>D1</sub> y G<sub>D2</sub>.

La relación de las intensidades de las bandas ( $I_D/I_G$ ) se utiliza para medir el grado de desorden del carbono, este valor significa defectos en la estructura de carbono [87]. Los valores de  $I_D/I_G$  para G,  $G_{D1}$  y  $G_{D2}$  es de 1.02, 1.52 y 1.12, respectivamente. El aumento en la relación  $I_D/I_G$  en  $G_{D1}$  y  $G_{D2}$  indica la adición de defectos en la red lo que pudiera indicar que especies de nitrógeno fueron incorporadas al grafeno. Por lo tanto, se generan nuevos sitios activos al adicionar electrones al sistema p-aromático y de esta manera aumentan los defectos en la estructura [88]. Un aspecto interesante del modo 2D es que cambia su posición, forma e intensidad en función del número de capas de grafeno presentes en la muestra [67, 89], lo que nos indica que en este caso los electrocatalizadores obtenidos son grafeno multicapas o grafito exfoliado.

#### 4.1.4. Análisis por Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Con la finalidad de entender la composición elemental de los electrocatalizadores se empleó XPS. En la Tabla 4.2, muestra la composición elemental determinada por XPS para los electrocatalizadores G,  $G_{D1}$  y  $G_{D2}$ . Los elementos presentes son: carbono, oxígeno, nitrógeno y aluminio. La presencia de aluminio se debe a residuos que no se lograron retirar durante el proceso de lavado.

**Tabla 4.2.** Composición elemental de G,  $G_{D1}$  y  $G_{D2}$  por XPS.

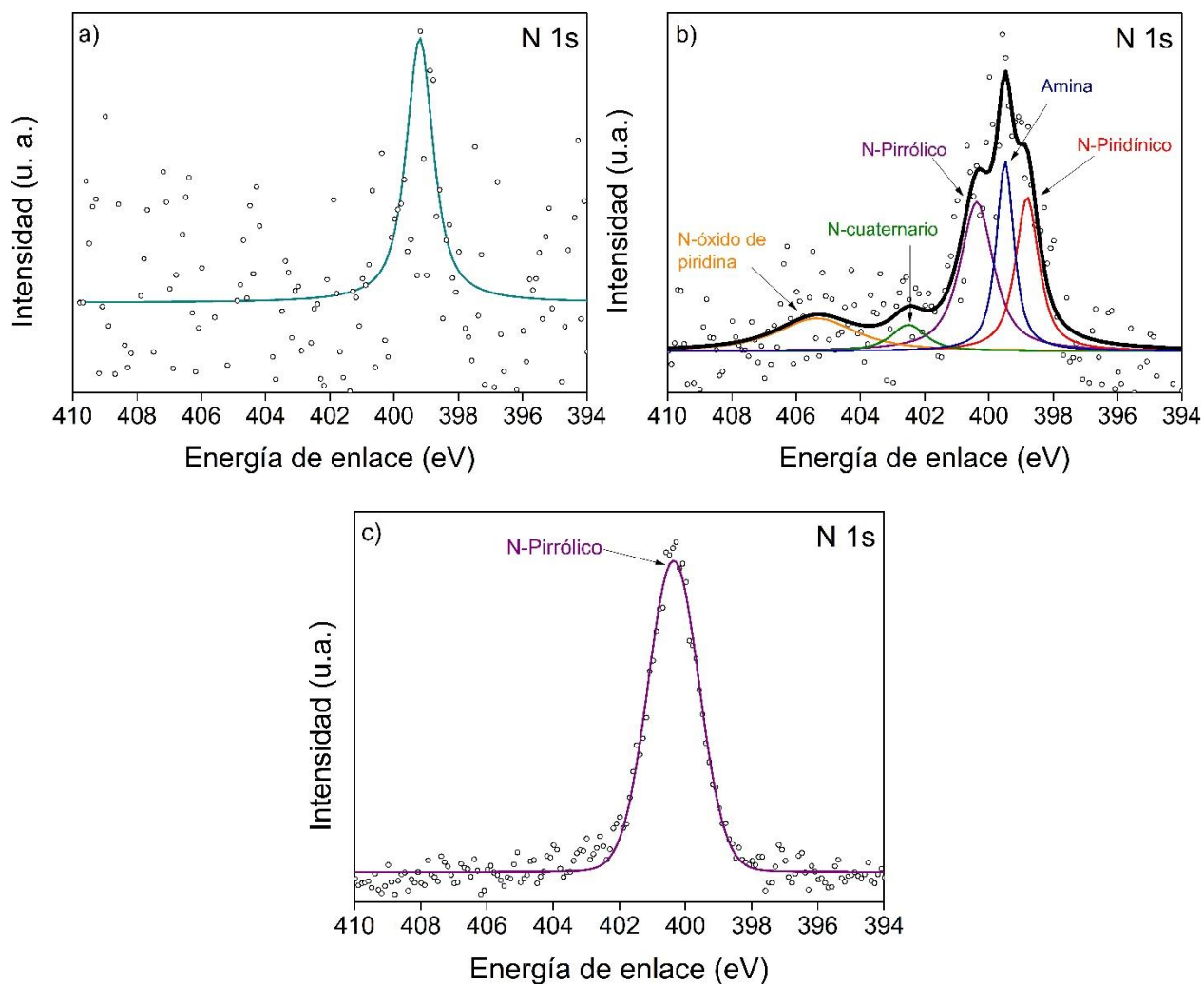
Electrocatalizador	C	O	N	Al
	% at.			
G	90.2	7.4	0.9	1.5
$G_{D1}$	89.3	6.8	2.0	1.9
$G_{D2}$	81.0	10.0	7.7	1.3

G presenta el contenido de C más alto (90.0 % at.), con 7.4 y 0.9 % at. de O y N. Ahora bien, los dos métodos de dopaje tienen un efecto en la composición química del grafeno.  $G_{D1}$  muestra valor similar de C (89.3 % at.) y un ligero incremento en contenido de N (2.0 % at.). Por otro lado, el contenido de C en  $G_{D2}$  disminuye, aunque presenta un incremento significativo en el contenido de O y N (81.0, 10.0 y 7.7 % at., respectivamente).

De acuerdo a reportes de la literatura, dependiendo del método de dopaje se tienen diferentes porcentajes atómicos de nitrógeno [78]. En el caso de dopaje post tratamiento, como por ejemplo

el tratamiento solvotérmico se ha reportado como máximo una incorporación de nitrógeno de 5 % at. Para los métodos in situ como CVD, se tiene contenidos de nitrógeno de entre 4 y 9 % at. [75, 90]. En este sentido,  $G_{D1}$  está dentro de los valores reportados. Por su parte  $G_{D2}$  presenta un valor comparable a los obtenidos por CVD.

La Figura 4.3 muestra los espectros de alta resolución N 1s de G,  $G_{D1}$  y  $G_{D2}$ , así como su deconvolución. En el caso de G, el análisis de deconvolución da como resultado una señal a 399.1 eV, aunque debido a la baja definición en la señal y a la dispersión de los puntos de la señal original se puede asumir que no hay nitrógeno enlazado al carbono.



**Figura 4.3.** Espectros XPS de N 1s de a) G, b)  $G_{D1}$  y c)  $G_{D2}$ .

Para la señal del electrocatalizador  $G_{D1}$  se realizó la deconvolución, en el cual se obtuvieron 5 picos a 398.8, 399.4, 400.3, 402.5 y 405.3 eV, que pueden ser relacionados con señales correspondientes a N-piridínico, amina, N-pirrólico, N-cuatrnario y N-óxido de piridina, respectivamente [75, 91], confirma la incorporación de especies de nitrógeno después del tratamiento en presencia de hidracina.

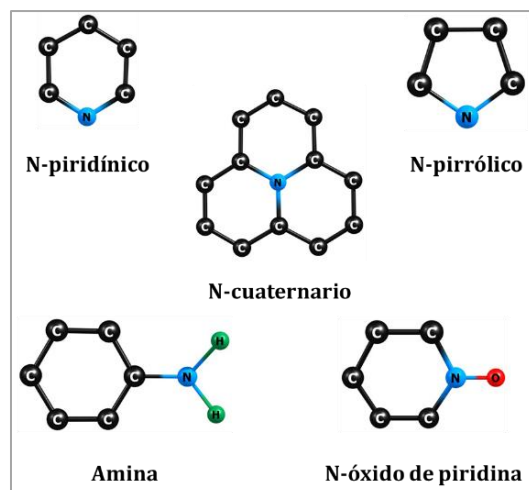
Por otra parte, en el espectro de alta resolución de N 1s para  $G_{D2}$  (Figura 4.3b), el análisis de deconvolución del pico sólo presenta una señal a 400.3 eV por lo que la energía de enlace en la que esta señal aparece se puede atribuir a la presencia de N-pirrólico. Esto indica que si bien  $G_{D2}$  tiene el contenido de N más alto (Tabla 4.1), el 100 % es del tipo N-pirrólico.

El contenido de las especies de nitrógeno presentes en  $G_{D1}$  a partir de la deconvolución del espectro de la Figura 4.3a, se muestran en la Tabla 4.3. La especie con mayor porcentaje es N-pirrólico, seguido de N-piridínico, Amina, N-óxido de piridina y N-cuatrnario. Estos resultados indican que los métodos de dopaje presentan diferencias significativas en la forma en que se está incorporando el nitrógeno en la red gráfica del grafeno. Las especies de nitrógeno que comúnmente se encuentran en materiales de carbono dopados con nitrógenos se pueden apreciar en la Figura 4.4.

**Tabla 4.3.** Porcentaje atómico de cada una de las especies de nitrógeno en  $G_{D1}$  y  $G_{D2}$ .

Electrocatalizador	N- piridínico	Amina	N- pirrólico	N- cuatrnario	N-óxido de piridina
	% at.				
$G_{D1}$	23.3	21.6	32.2	6.0	16.9
$G_{D2}$			100		

Para  $G_{D2}$  solo se aprecia la señal correspondiente a la especie N-pirrólico en una alta concentración (7.7 % at.). Aunque se trata de una alta concentración de nitrógeno, no se puede asegurar la incorporación de este elemento a la estructura de grafeno. Por una parte, la relación  $I_D/I_G$  calculada a partir de los espectros Raman indican un incremento de 1.02 a 1.12 del electrocatalizador  $G_{D2}$ , comparada con 1.02 del grafeno sin dopar.



**Figura 4.4.** Especies de nitrógeno presentes en  $G_{D1}$ .

Por lo general materiales de carbono dopado con un alto contenido de nitrógeno suelen proporcionar un mayor número de sitios activos para la RRO. Sin embargo, ello no necesariamente conduce a una mayor actividad catalítica ya que esta depende de manera importante de las propiedades estructurales y morfológicas del grafeno dopado, así como del tipo de especie de nitrógeno [90].

En la literatura se ha reportado la actividad catalítica para la RRO de carbonos conteniendo las especies de N-piridínico, N-cuaternario y amina. Existen trabajos que indican que la presencia de la especie N-piridínico mejora el potencial de inicio de la RRO, mientras que la especie N-cuaternario incrementa la densidad de corriente límite [27, 75].

Zhang *et. al*, reportan igualmente que las especies N-cuaternario y amina influyen positivamente en el potencial de inicio de la RRO, así como en la transferencia de electrones, mientras que la densidad de corriente es influenciada por el contenido total de N-piridínico y N-cuaternario [92].

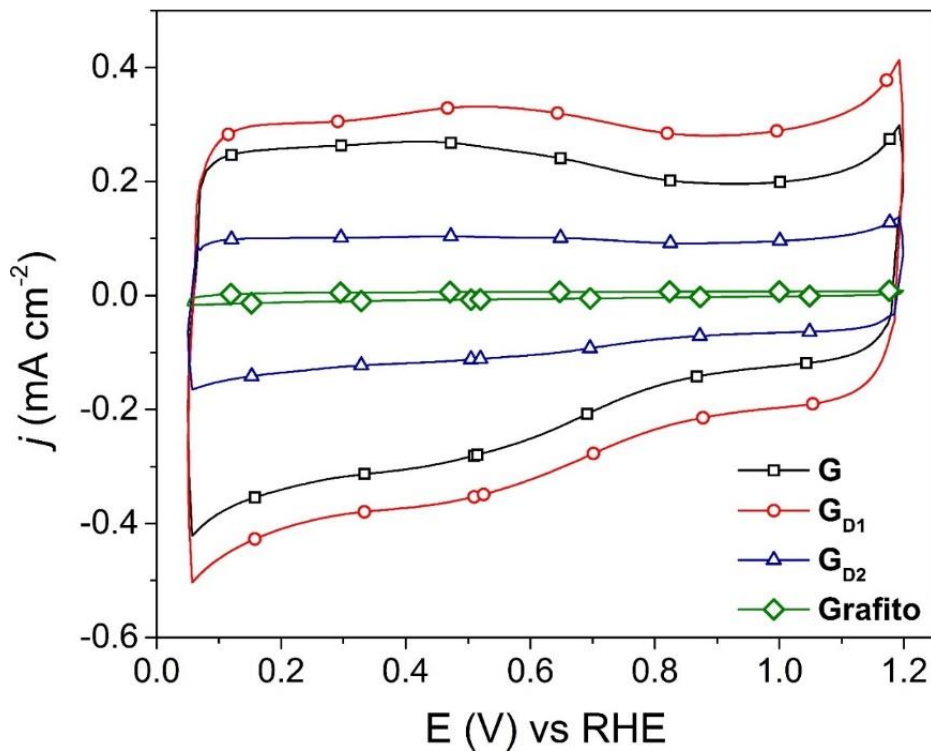
Qu *et. al*, indican que tanto N-piridínico y N-pirrólico tienen un importante rol en el proceso de la RRO, mientras que Liu *et al.*, reportan que la especie N-óxido de piridina tiene un efecto nulo en la actividad catalítica para la RRO de materiales carbonosos [93, 94]. Aun así la contribución de cada especie de nitrógeno en el desempeño de dichos materiales para la RRO lo mismo que su mecanismo de reacción, no han sido elucidados completamente al día de hoy. En la siguiente sección se presentan los resultados de la caracterización de actividad catalítica para la RRO de  $G_{D1}$  y  $G_{D2}$ .



## 4.2. Caracterización electroquímica

### 4.2.1. Voltamperometría cíclica (VC)

La Figura 4.5 muestra los VCs de Grafito, G,  $G_{D1}$  y  $G_{D2}$ . Los gráficos de los diferentes grafenos muestran una forma cuasi-rectangular con ausencia de picos debidos a reacciones redox y un rápido voltaje de reversa al final de cada potencial. Estas características indican un fuerte efecto capacitivo (de la doble capa), es debido a procesos no Faradaicos [95, 96]. El  $G_{D1}$  presenta mayores densidades de corriente, seguido de G y  $G_{D2}$ . Como se observa, existe un aumento en los sitios activos al compararlo con el VC del grafito.



**Figura 4.5.** VCs de Grafito, G,  $G_{D1}$  y  $G_{D2}$ .

Electrolito: KOH 0.5 M saturado con  $N_2$ .  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Generalmente, el área dentro la curva en los VC es proporcional a la superficie de contacto electrodo-electrolito del electrocatalizador [84, 97]. En este sentido, los resultados de la Figura 4.5 se relacionan con los obtenidos por  $ASE_{BET}$ , donde G y  $G_{D1}$  presentan valores de área superficial mayores a los de  $G_{D2}$  (Tabla 3.1). Lo que indica que la molienda mecánica modifica la superficie del grafito al exfoliar y aumentar el área de contacto electrodo-electrolito. Del mismo modo, en

$G_{D1}$  se generan más especies de nitrógeno como lo muestra el análisis XPS lo que puede tener un efecto en el incremento de la densidad de corriente comparado con  $G_{D2}$

#### 4.2.2. Evaluación de la actividad catalítica para la RRO

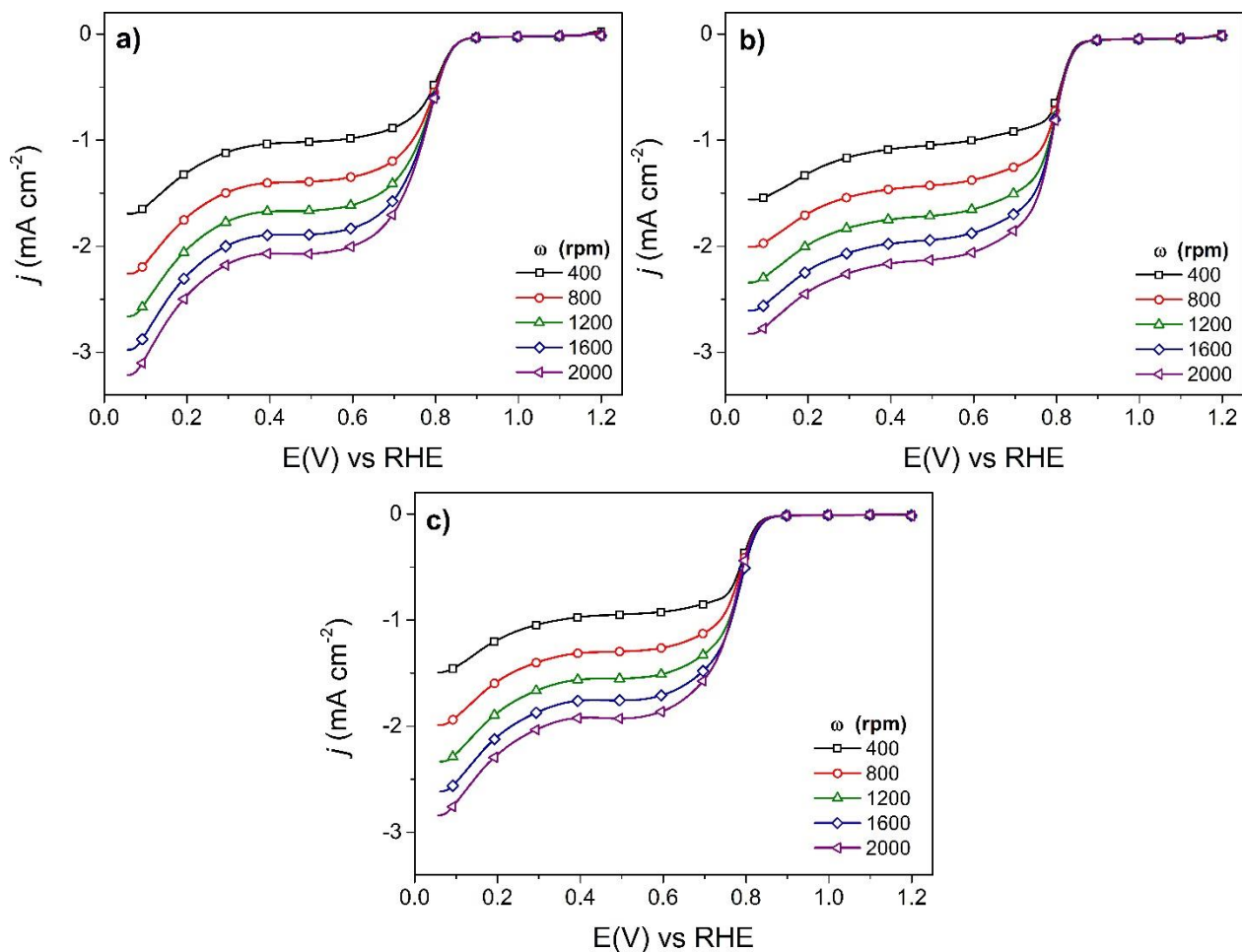
La técnica de electrodo de disco rotatorio (EDR) es una herramienta útil en la evaluación de la actividad catalítica de materiales para la RRO, ya que permite elucidar el mecanismo de transferencia de electrones, determinar parámetros cinéticos y detectar cuantitativamente algunos intermediarios como lo es el  $H_2O_2$  [98]. Como se mencionó en el Capítulo 3, primero se obtiene un VC en presencia de  $N_2$ , de donde se conocen los valores de *background current* de todos los electrocatalizadores. Dichos valores son sustraídos de los VC medidos en electrolito saturado con  $O_2$ , con la finalidad de que las densidades de corriente reportadas sean en su totalidad debidas a la RRO. Con este procedimiento, se elimina una sobreestimación de las corrientes cinéticas debido a contribuciones capacitivas propias de cada electrocatalizador [99, 100].

La Figura 4.6 muestra las curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación de G,  $G_{D1}$  y  $G_{D2}$ .

Los tres materiales presentan las tres regiones identificables para la RRO:

- i) La región cinética entre 1.2 y 0.95 V vs. RHE, donde no existe reacción y sólo está controlada por procesos cinéticos.
- ii) La región mixta, parte de las curvas donde se forma la pendiente, alrededor de 0.94 y 0.7 V vs. RHE, donde ocurren procesos tanto cinéticos como de transporte de masa.
- iii) La región controlada por la difusión entre 0.69 y 0.3 V vs. RHE, en donde gobiernan los procesos de transporte de masa, claramente identificada por un incremento en la densidad de corriente ( $j$ ) entregada con respecto al aumento en la velocidad de rotación ( $\omega$ ), esto como consecuencia de una mejor difusión del oxígeno al electrodo.

De las Figuras 4.6 a, b y c, se obtiene los valores de potencial de inicio de la RRO ( $E_{inicio}$ ) y la densidad de corriente limite ( $j_{limite}$ ) a 0.3 V vs. RHE de cada uno de los electrocatalizadores. Los resultados se presentan en la Tabla 4.4



**Figura 4.6.** Curvas de polarización de la RRO de a) G, b) GD<sub>1</sub> y c) GD<sub>2</sub> a diferentes  $\omega$ .

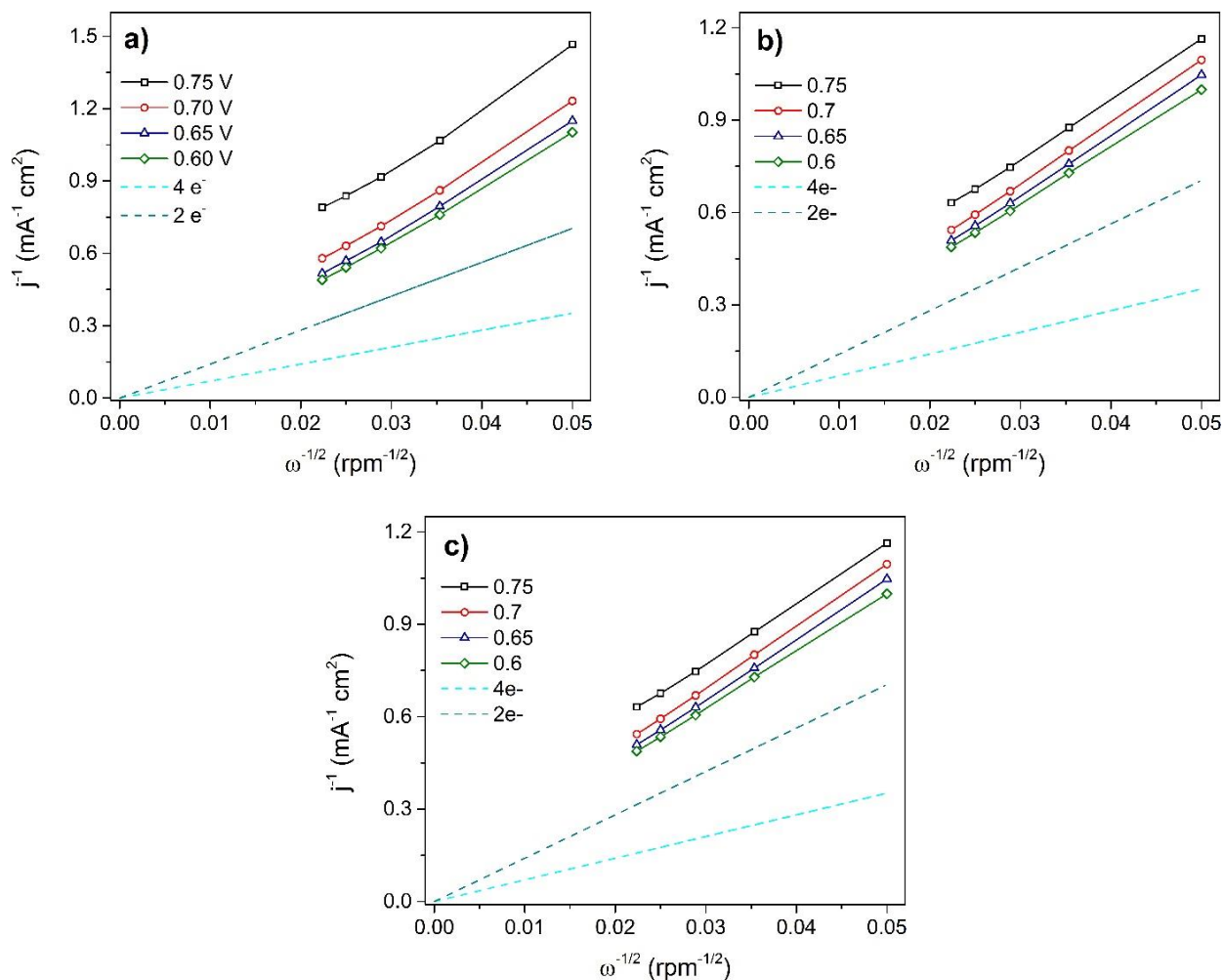
Electrolito: KOH 0.5 M saturado con O<sub>2</sub>.  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

El electrocatalizador que presenta el  $E_{\text{inicio}}$  más alto es GD<sub>1</sub>, seguido de G y GD<sub>2</sub>. La mejora en el potencial es las especies de nitrógeno incorporadas en el GD<sub>1</sub>, como se mencionó previamente. Por otro lado, tanto G como GD<sub>1</sub> presentan las mayores densidades de corriente seguidos de GD<sub>2</sub>.

**Tabla 4.4.** Parámetros electroquímicos de la RRO de G, GD<sub>1</sub> y GD<sub>2</sub>.

Electrocatalizador	$E_{\text{inicio}}$ (V)	$j_{\text{limite}}$ a 0.3 V vs RHE (mA cm <sup>-2</sup> )
G	0.86	-2.45
GD <sub>1</sub>	0.87	-2.42
GD <sub>2</sub>	0.85	-2.26

Las gráficas de Kouteckký-Levich (K-L) son mostradas en las Figuras 4.7 a, b y c. Las pendientes obtenidas presentan linealidad y su pendiente se aproxima a la que corresponde a una transferencia teórica de 2 electrones. Este comportamiento sugiere que los materiales basados en grafeno forman el intermediario  $\text{HO}_2^-$  en una primera etapa, para posteriormente producir  $\text{OH}^-$  como producto final de la RRO.



**Figura 4.7.** Gráficos de K-L de a) G, b)  $\text{GD}_1$  c)  $\text{GD}_2$ .

Wu *et al.*, presentan grafeno dopado con nitrógeno por un método solvotérmico, el cual presentó un  $E_{\text{inicio}}$  de entre 0.85 y 0.80 V vs. RHE, con  $j_{\text{límite}}$  de 2.4 y  $-3.2 \text{ mA cm}^{-2}$ . Así mismo, reportaron que dichos catalizadores pueden reducir el  $\text{O}_2$  por las vías de 2 y 4 electrones de manera simultánea [87].

Pan *et al.*, reportan la síntesis por pirólisis en un solo paso de grafeno dopado, teniendo un  $E_{\text{inicio}}$  de 0.95 y 0.85 V vs. RHE y  $j_{\text{límite}}$  entre -1.33 y 3.55 mA cm<sup>-2</sup>. Estos materiales presentan una tendencia a la reducción de O<sub>2</sub> por la vía de 4 electrones [101].

Zhang *et al.*, reportan electrocatalizadores de grafeno dopados con nitrógeno por síntesis química húmeda, que tienen  $E_{\text{inicio}}$  en un rango de 0.9 – 0.8 V vs. RHE, y valores de  $j_{\text{límite}}$  de alrededor de -3 mA cm<sup>-2</sup>. Además, el mecanismo de reacción está dominados por un proceso de transferencia de 4 electrones [102].

Al comparar el desempeño de los electrocatalizadores obtenidos con los que hay reportados en la literatura, como se puede apreciar, G, G<sub>D1</sub> y G<sub>D2</sub> presentan  $E_{\text{inicio}}$  similares (Tabla 4.4). Igualmente, los valores  $j_{\text{límite}}$  pueden considerarse como equiparables con algunos de los resultados de la literatura.

### 4.3. Conclusiones particulares

- Se ha desarrollado un método de síntesis fácil y escalable para la obtención de grafeno mediante molienda mecánica. Además, el dopaje del grafeno se logró incorporando átomos de nitrógeno mediante el método solvotérmico y proceso *in situ*.
- El electrocatalizador  $G_{D1}$  presenta actividad catalítica para la RRO más alta que G y  $G_{D2}$ .
- El mejor desempeño de  $G_{D1}$  para la RRO se atribuye a una eficiente incorporación de diversas especies de nitrógeno por el método solvotérmico.

## CAPÍTULO 5

### Evaluación de la actividad catalítica de electrocatalizadores de Pd para la RRO

---

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los electrocatalizadores Pd/G, Pd/G<sub>D1</sub>, Pd/G<sub>D2</sub> y Pd/C para la RRO en medio alcalino.

#### 5.1. Caracterización fisicoquímica

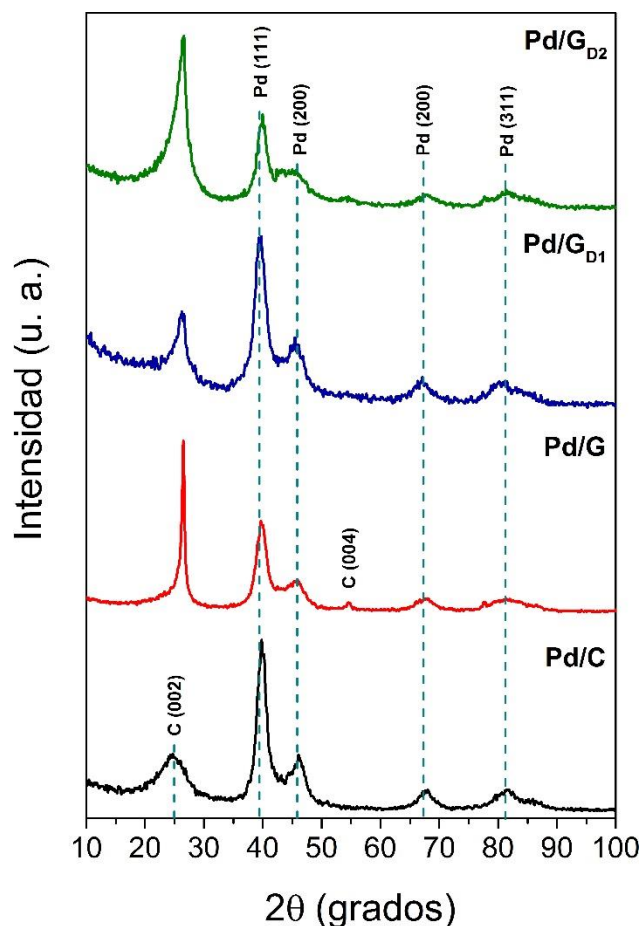
##### 5.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 5.1 se presentan los patrones de DRX de los electrocatalizadores Pd/C, Pd/G, Pd/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D2</sub> en un intervalo de 10° a 100° (2θ).

En el difractograma de Pd/C, que es el material de referencia, la primera reflexión se observa a 24.62° con respecto a 2θ y corresponde al plano (002) del carbono, esta señal es ancha debido a la amorficidad de las cadenas de carbono del Vulcan [34]. Otras reflexiones que se observaron corresponden a la fase cristalina del Pd. Los planos identificados son: (111), (200), (220) y (311) localizados en los ángulos 2θ = 39.78°, 46.22°, 67.62° y 81.37°, respectivamente, que corresponden a una celda cubica centrado en las caras (fcc) [103], confirmando la incorporación del Pd metálico al soporte.

En los patrones de difracción de Pd soportado en grafeno existe un desplazamiento de la señal (002) del carbono a cerca de 26° (2θ), esto se debe a que los materiales de grafeno son más cristalinos que el Vulcan XC-72 [104].

El electrocatalizador Pd/G presenta reflexiones (111), (200), (220) y (311) de Pd, más anchas que en el caso de Pd/C, lo que sugiere un tamaño de cristalita más pequeño. Además, muestra una señal a 54.7° correspondiente al plano (004) del carbono. En los patrones de difracción de Pd/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D2</sub> se aprecian las reflexiones correspondientes a los planos de Pd, igualmente más anchas que en el caso de Pd/C. En cuanto a la señal a 26° (2θ) de Pd/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D2</sub>, se observa un ensanchamiento, lo que sugiere una disminución en la cristalinidad del soporte debido a la incorporación el nitrógeno en la red del grafeno.



**Figura 5.1.** Patrones de difracción de Pd/C, Pd/G, Pd/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D2</sub>.

El tamaño de cristalita ( $D$ ), determinado a partir del plano (220) de los electrocatalizadores empleando la Ecuación 2.1 se muestra en la Tabla 4.1. En el caso de Pd/C, el valor es de 3.3 nm, ligeramente mayor que Pd/G, Pd/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D2</sub> (entre 2.8 y 2.9 nm). La disminución en el tamaño de cristalita al emplear como soporte grafeno obtenido tanto por molienda mecánica como dopado, puede deberse a la generación de defectos en la red del material carbonoso que actúan como sitios de nucleación que anclan al Pd y limitan el crecimiento de partículas [105, 106].

### 5.1.2. Composición química de los electrocatalizadores

El electrocatalizador Pd/C presenta una composición química de 17.3 y 82.7 (% e.p.) de Pd y Vulcan XC-72, respectivamente. Es decir, el contenido de Pd se aproxima al 20 % e.p. esperado nominalmente. Igualmente, Pd/G y Pd/G<sub>D1</sub> exhiben una composición cercana a la nominal, con



17.4 y 17.7 (% e.p.) de Pd, respectivamente. Por otro lado Pd/G<sub>D2</sub>, presenta una ligera disminución en la cantidad de metal (16.5 % e.p.).

La cantidad de nitrógeno en los catalizadores Pd/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D2</sub> (es decir, grafeno dopado) es de 11.1 y 10.8 % e.p., respectivamente. Es decir, G<sub>D1</sub> tiene un porcentaje ligeramente más alto, contrario a los valores obtenidos por XPS (Tabla 4.1). Este resultado puede deberse al bajo límite de detección de la técnica MEB-EDS para átomos de bajo peso molecular como es en el caso de nitrógeno.

**Tabla 5.1.** Tamaño de cristalita y composición química de los electrocatalizadores de Pd.

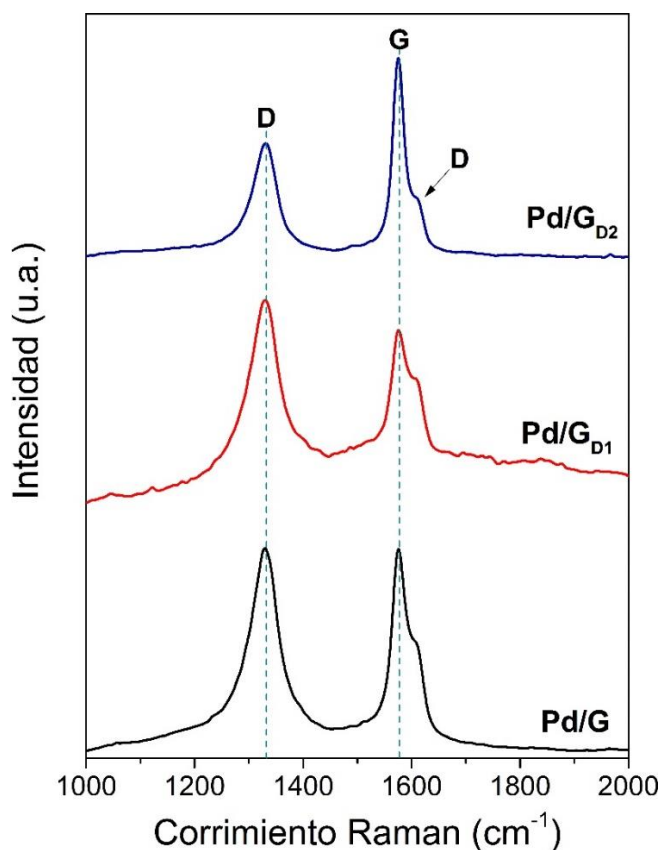
Electrocatalizador	D (nm)	% e.p.		
		Pd	C	N
Pd/C	3.3	17.3	82.7	-
Pd/G	2.8	17.4	82.6	-
Pd/G <sub>D1</sub>	2.9	17.7	71.2	11.1
Pd/G <sub>D2</sub>	2.9	16.5	72.6	10.8

### 5.1.3. Análisis por espectroscopía Raman

Los espectros Raman de Pd/G, Pd/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D2</sub> se muestran en la Figura 5.2. Los dos picos que corresponden a las bandas D y G atribuidas al grado de desorden (hibridaciones del tipo sp<sup>3</sup>) y de orden (hibridaciones tipo sp<sup>2</sup>) en la red del material, aparecen alrededor de 1340 y 1580 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. En estos espectros es más claro ver la presencia de la banda D' en 1608 cm<sup>-1</sup>. Al comparar la posición de las bandas D y G de Pd/G, Pd/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D2</sub> con respecto a las bandas D y G de la Fig. 4.2 (es decir, de materiales de grafeno), se aprecia que existe un corrimiento hacia longitudes de onda azules (blueshift). El corrimiento es debido a las nanopartículas de Pd es causado por lo que ha sido definido como la presencia de enlaces dobles aislados que tiene resonancia a frecuencias más altas que el grafeno (banda G) y al incremento en el desorden en sitios defectuosos de la estructura del grafeno (banda D) [45, 106].

Este resultado concuerda con el trabajo de Li *et al.*, en el cual se indica que el aumento en la grafitización de catalizadores Pd/G con relación al grafeno es debido a una disminución de especies

funcionales oxigenadas en la superficie del soporte. Dicha disminución ha sido atribuida por este grupo, a la atmósfera reductora utilizada durante la síntesis de Pd/G [108].



**Figura 5.2.** Espectros Raman de Pd/G, Pd/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D2</sub>.

De modo similar, en el caso de los electrocatalizadores Pd/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D2</sub>, el aumento en el grado de grafitización puede ser debido a la disminución de grupos funcionales oxigenadas en el grafeno al utilizar NaBH<sub>4</sub> como agente reductor. A pesar de ello el tamaño de cristalita pequeño determinado para Pd/G, Pd/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D2</sub> del análisis de DRX (Tabla 5.1), indica que los defectos estructurales de los diferentes grafenos anclan adecuadamente las nanopartículas de Pd. Por lo tanto, se puede concluir que los grafenos permanecen estables durante el proceso de formación de nanopartículas de Pd metálico, en concordancia con lo reportado en la referencia [108].

## 5.2. Caracterización electroquímica

### 5.2.1. Voltamperometría cíclica

El perfil típico de materiales de Pd en medio alcalino es mostrado en la Figura 5.3, donde se indican las tres regiones características:

#### I. Región de adsorción/desorción de hidrógeno ( $H_{ads/des}$ ):

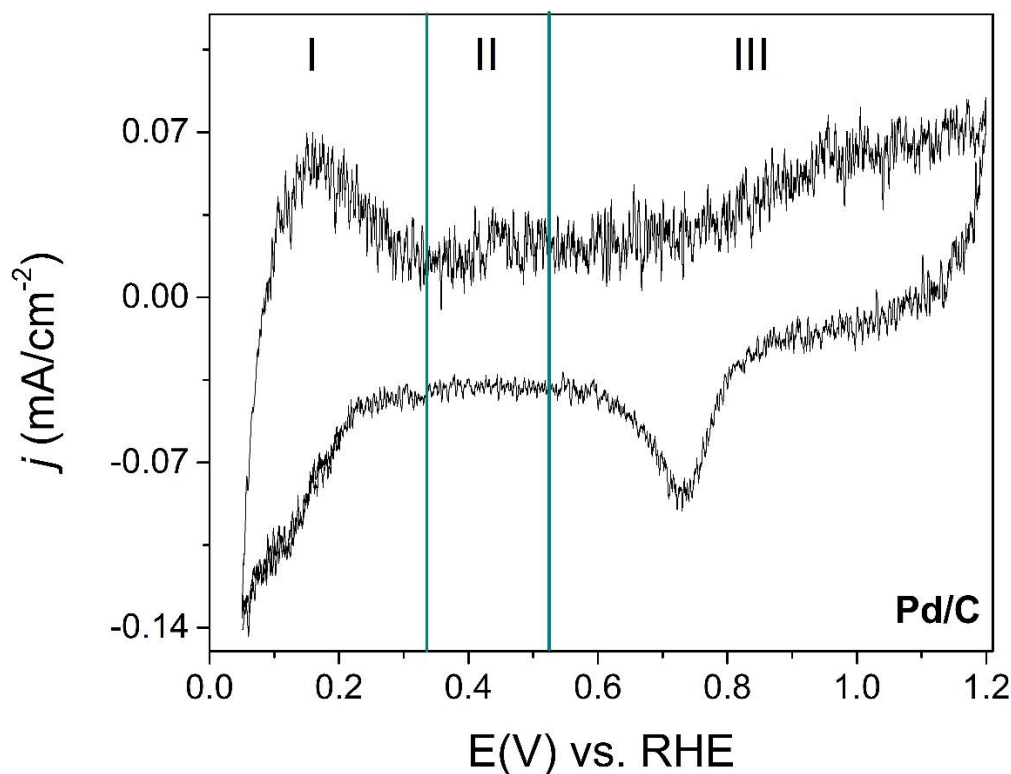
Corresponde aproximadamente a la región entre 0.05 y 0.33 V (vs. RHE); donde ocurren procesos de adsorción de átomos H en la superficie de Pd producto de la reducción de iones  $H^+$  durante un barrido de potencial en sentido catódico. El proceso continúa hasta formar una monocapa de  $H_{ads}$  y la posterior formación de  $H_{2(ads)}$ . Al llevar a cabo un barrido en sentido anódico, se produce la reacción opuesta y el  $H_{2(ads)}$  es desorbido, dando lugar a la generación de corrientes positivas.

#### II. Región de la doble capa:

Se presenta a potenciales aproximadamente entre 0.34 y 0.54 V (vs. RHE). En esta región se produce la orientación de los iones y dipolos formando una interfaz electrificada en la frontera electrodo-electrolito, en la cual tienen lugar procesos no Faradaicos.

#### III. Región de formación/reducción de óxidos de Pd:

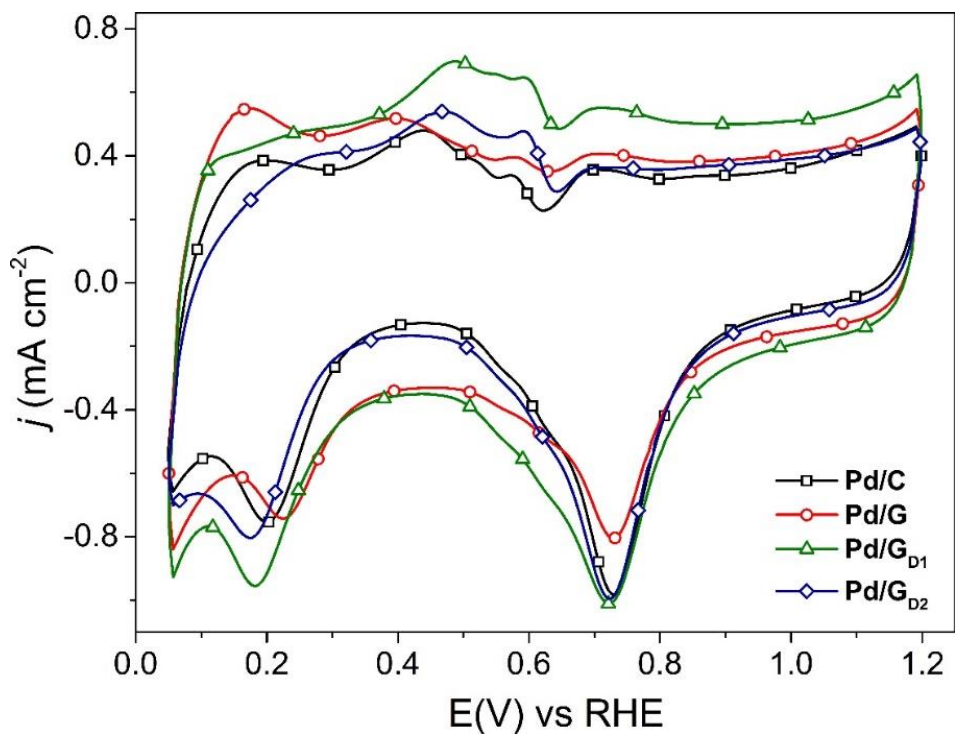
A potenciales entre 0.55 y 1.2 V (vs. RHE). Corresponde a los procesos de oxidación del Pd durante el barrido de potencial anódico, formando una superficie tipo  $PdO_x$  a altos potenciales. Al llevar a cabo el barrido de potencial en el sentido catódico, ocurre un proceso de reducción de los óxidos, produciendo una corriente negativa con un pico máximo a aproximadamente 0.57 y 0.88V (vs. RHE).



**Figura 5.3.** VC de Pd.  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . Electrolito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M saturado con  $\text{N}_2$ . Se indican las tres regiones características.

En la Figura 5.4, se muestran los VC de Pd/C, Pd/G, Pd/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D2</sub>, con las tres regiones que presenta el Pd. Para el electrocatalizador Pd/C muestra dos picos de  $\text{H}_{\text{des}}$ , a 0.15 y 0.3 V vs. RHE. Por otro lado, la región de la doble capa no está claramente definida. El electrocatalizador Pd/G presenta un VC similar al de Pd/C con un aumento en la densidad de corriente en la región  $\text{H}_{\text{ads/des}}$ , así como un pico de reducción de  $\text{PdO}_x$  menos intenso.

Por su parte Pd/G<sub>D1</sub> tiene un aumento en la densidad de corriente en toda la ventana de potencial, probablemente debido a un efecto del dopaje de grafeno. A diferencia de Pd/C y Pd/G, en la región  $\text{H}_{\text{des}}$  presenta un solo pico de desorción, aunque la forma de su CV es en general similar al de los otros dos electrocatalizadores. Por su parte, Pd/G<sub>D2</sub> presenta densidades de corriente menores que Pd/G y Pd/G<sub>D1</sub>, con un solo pico de desorción en la región  $\text{H}_{\text{des}}$ . En general presenta una forma parecida al resto de los materiales. La forma de los CVs en la Figura 5.4 indica que las nanopartículas de Pd tienen un comportamiento similar en el electrolito alcalino, al ser dispersadas en los diferentes soportes.



**Figura 5.4.** VCs de Pd/C, Pd/G, Pd/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D2</sub>. Electrolito: KOH 0.5 M saturado con N<sub>2</sub>.  
 $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

En los CVs de los cuatro electrocatalizadores aparecen señales de densidad de corriente en la región de la doble capa el sentido anódico (0.4 - 0.7 V vs. RHE), debidas a la formación de óxidos. Este proceso comienza a potenciales relativamente negativos en medio alcalino, lo que genera sitios catiónicos que atraen iones OH<sup>-</sup>. Como los hidróxidos aniónicos son altamente estables, su reducción es lenta, por lo cual no aparecen picos de densidad de corriente durante el barrido catódico [107].

La baja definición que presentan los electrocatalizadores en la región H<sub>ads/des</sub> puede deberse a la influencia de las especies OH<sup>-</sup>, que inhiben el proceso de adsorción/desorción de moléculas de hidrógeno [108].

El valor de área superficial electroquímicamente activa (ECSA) es un indicador de los sitios activos que participan en la reacción electroquímica y se relacionan con la actividad electrocatalíticas de los materiales. Por lo general, valores altos indican una combinación entre la orientación de los diferentes planos cristalográficos, el tamaño de partícula y una excelente dispersión de las nanopartículas metálicas en el soporte [109, 110].

El ECSA puede determinarse a partir de cada uno de las voltamperometrías de la Figura 5.4, empelando la Ecuación 2.2. El valor de ECSA obtenido para Pd/C, Pd/G, Pd/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D2</sub> se muestra en la Tabla 5.2. Los resultados muestran que Pd/C, tiene un ECSA más alta (19.2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), lo que sugiere que está provisto de un mayor número de sitios activos para reaccionar en el medio alcalino. Este valor es, seguido de Pd/G<sub>D2</sub> y Pd/G<sub>D1</sub>, (ECSA= 16.6 y 13.9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente). En contraste, Pd/G presenta el valor ECSA más bajo de entre los electrocatalizadores.

**Tabla 5.2.** ECSA, S y parámetros electroquímicos de la RRO de los electrocatalizadores.

<b>Electrocatalizador</b>	<b>ECSA (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>S<sub>Pd</sub> (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>E<sub>inicio</sub> (V)</b>	<b>j<sub>límite</sub> a 0.2 V vs RHE (mA cm<sup>-2</sup>)</b>
Pd/C	19.2	3.3	0.95	-3.85
Pd/G	8.9	1.4	0.96	-3.47
Pd/G <sub>D1</sub>	13.9	2.5	0.97	-3.86
Pd/G <sub>D2</sub>	16.6	2.7	0.96	-3.67

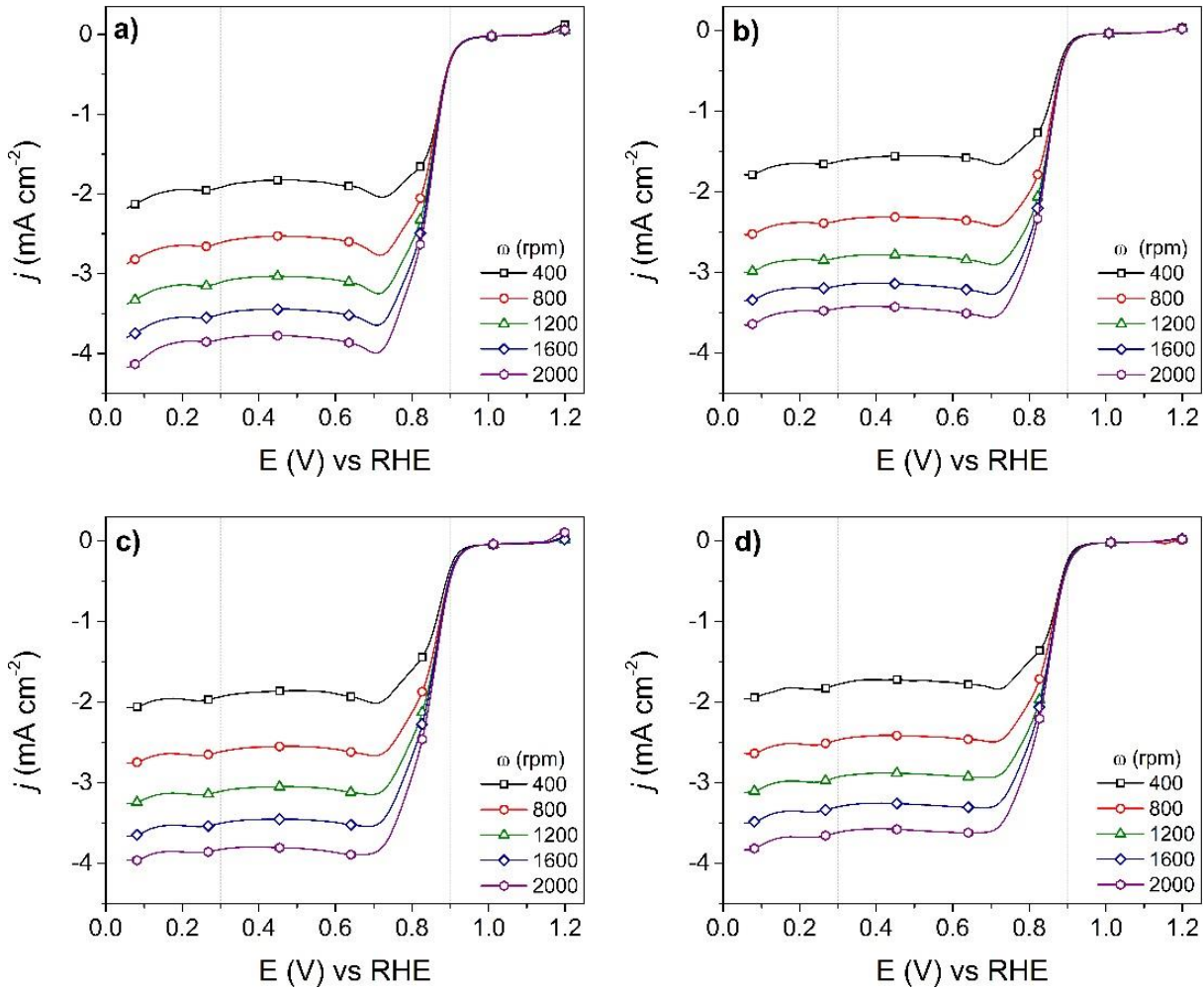
El valor de área real de las partículas de Pd (S<sub>Pd</sub>) se determinó a partir de la Ecuación 2.3. El valor de S<sub>Pd</sub> de cada uno de los electrocatalizadores se presenta en la Tabla 5.2. Los valores presentan la misma tendencia que los de ECSA, donde Pd/C, tiene el valor más alto (3.3 cm<sup>2</sup>), seguido de Pd/G<sub>D2</sub> y Pd/G<sub>D1</sub> (2.7 y 2.5 cm<sup>2</sup>, respectivamente). Pd/G presenta el valor más bajo de S<sub>Pd</sub> de los electrocatalizadores. Los valores de S<sub>Pd</sub>, son utilizados para el cálculo de actividad específica de los electrocatalizadores. Estos resultados se mostrarán más adelante.

### 5.2.2. Evaluación de la actividad catalítica para la RRO

En la Figura 5.5 se presentan las curvas de polarización de la RRO de a) Pd/C, b) Pd/G, c) Pd/G<sub>D1</sub> y d) Pd/G<sub>D2</sub>. Las regiones cinética, mixta y controlada por la difusión se distinguen claramente a velocidades de rotación  $\omega = 400, 800, 1200, 1600$  y  $2000$  rpm.

El electrocatalizadores Pd/G<sub>D1</sub> presenta el valor de E<sub>inicio</sub> más alto que el resto de los cátodos (0.97 V vs. RHE, Tabla 4.2). De hecho, Pd/G y Pd/G<sub>D2</sub> también tienen valores de E<sub>inicio</sub> mayores que Pd/C (soportado en Vulcan comercial, con E<sub>inicio</sub>= 0.95 V vs. RHE). Igualmente, la densidad de corriente límite (j<sub>límite</sub>), tomada en este caso a 0.2 V vs. RHE y  $\omega = 2000$  rpm, es más alta en el caso

de Pd/G<sub>D1</sub> (-3.86 mA cm<sup>-2</sup>), seguido de Pd/C, Pd/G y Pd/G<sub>D2</sub> (ver valores de  $j_{\text{límite}}$  en Tabla 4.2). En la literatura se reporta que el Pd tiene una mayor actividad para la RRO en medio alcalino que en medio ácido, debido a la disminución del envenenamiento del catalizador en presencia de aniones [111].

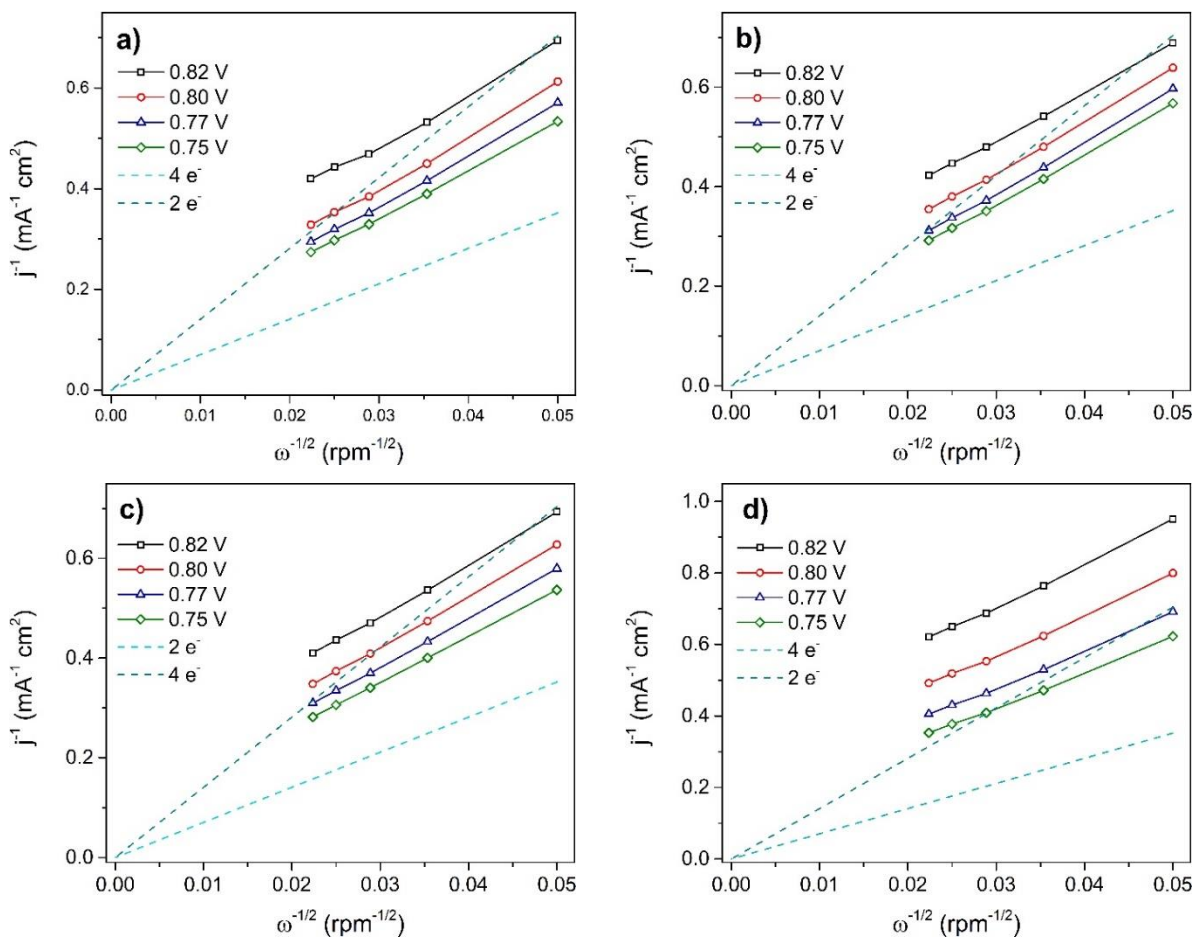


**Figura 5.5.** Curvas de polarización de la RRO a diferentes  $\omega$  de: a) Pd/C, b) Pd/G, c) Pd/G<sub>D1</sub> y d) Pd/G<sub>D2</sub>. Electrolito: KOH 0.5 M saturado con O<sub>2</sub>.  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Considerando este resultado, se puede concluir que Pd/G<sub>D1</sub> tiene el mejor desempeño para la RRO. Pd/G<sub>D1</sub> tiene un tamaño de cristallita que no es el más pequeño, su contenido de Pd es similar al del resto de los cátodos (2.9 nm y 17.7 % e.p., Tabla 4.1) y su valor de ECSA no es el mayor (13.9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, Tabla 4.2). Por lo mismo, el incremento en su actividad catalítica para la RRO puede estar relacionado con el dopaje de la estructura del grafeno para obtener G<sub>D1</sub>, a partir de lo cual se tienen

diversas especies de nitrógeno, tal y como se mostró en el Capítulo 4. Igualmente, aunque el análisis es semi-cuantitativo, Pd/G<sub>D1</sub> tiene un porcentaje ligeramente más alto de N que Pd/G<sub>D2</sub> en la Tabla 5.1.

Por otra parte, los gráficos de Koutecký-Levich se presentan en la Figura 5.6 a) Pd/C, b) Pd/G, c) Pd/G<sub>D1</sub> y d) Pd/G<sub>D2</sub>. Muestran linealidad y paralelismo, lo que indica una cinética de primer orden [25, 83, 112]. En todos los casos, las pendientes se aproximan a la pendiente teórica de 4 e<sup>-</sup>, lo que indica que la RRO se lleva a cabo por el mecanismo deseado.



**Figura 5.6.** Gráficos de K-L de a) Pd/C, b) Pd/G, c) Pd/G<sub>D1</sub> y d) Pd/G<sub>D2</sub>.

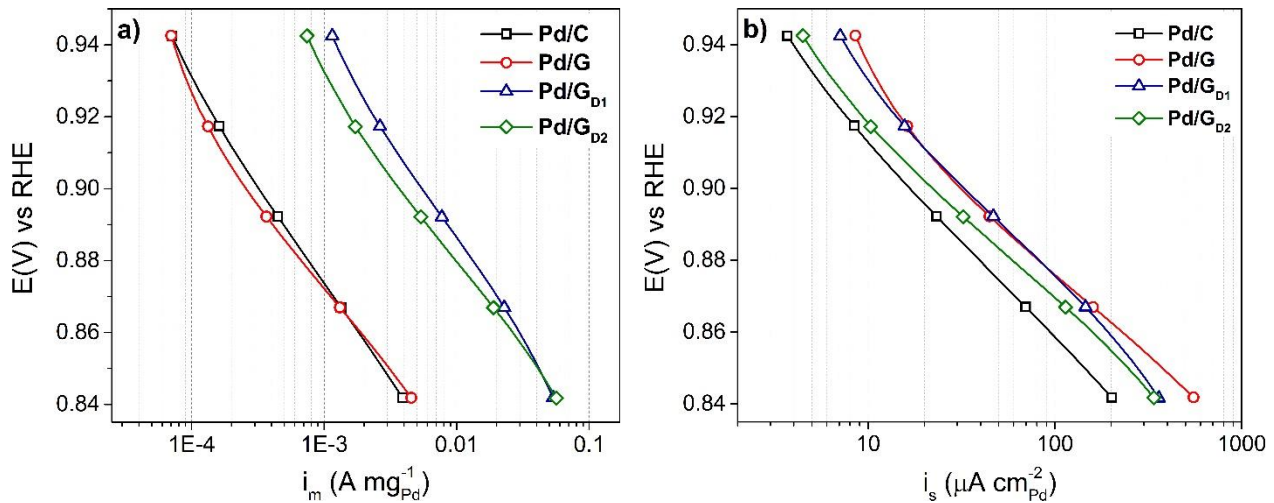
Jukk *et al.*, reportan la síntesis de Pd soportados en nanotubos de carbono de pared múltiple, se evaluó en un electrolito de KOH 0.1 M y presentó un  $E_{\text{inicio}}$  entre 0.99 y 0.95 V (vs. RHE) y  $j_{\text{límite}}$  entre -6.0 y -8.0 mA cm<sup>-2</sup>. Así mismo, reportaron que dichos catalizadores pueden reducir el O<sub>2</sub> por la vía de 4 electrones [63]. Por su parte Kim *et al.*, reportan la síntesis de Pd soportado en



Vulcan XC-72 que tiene un  $E_{\text{inico}}$  entre 0.85 y 0.90 V (vs. RHE) y  $j_{\text{límite}}$  mayor a  $-2.5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Además el mecanismo de reacción está dominado por un proceso de transferencia de 4 electrones [113].

### 5.2.3. Comparación de actividades másica y específica de los catalizadores

En la Figura 5.7 a y b, se muestran los gráficos de actividad másica y específica de los electrocatalizadores. En el rango de potencial ente 0.94 y 0.84 V vs. RHE, Pd/G<sub>D1</sub> tiene una mayor actividad másica, seguido de Pd/G<sub>D2</sub>. Por su parte, Pd/C y Pd/G tienen un desempeño menor en términos de cantidad de Pd.



**Figura 5.7.** Curvas de a) actividad másica y b) actividad específica de los electrocatalizadores.

En cuanto a la actividad específica mostrada en la Figura 5.6 b, entre 0.944 y 0.87 V vs. RHE, Pd/G y Pd/G<sub>D1</sub> muestran un comportamiento similar. A sobrepotenciales mayores, la actividad específica de Pd/G es mayor. Pd/G<sub>D2</sub> y Pd/C tienen menor desempeño considerando el área real de Pd en los electrocatalizadores. Los resultados muestran que la interacción del Pd con el grafeno y los grafenos dopados promueven la actividad másica y específica a niveles superiores que el Vulcan. Ello indica se mejoran las interacciones Pd-soporte, ya que al disminuir el tamaño de partícula se mejora la dispersión, por lo que un mayor número de átomos de Pd participa en la RRO [108].

### 5.3. Conclusiones particulares

- Se sintetizaron electrocatalizadores de Pd con tamaño de cristalita de alrededor de 3 nm en los diferentes soportes utilizados.
- El análisis de composición química indicó que los porcentajes de catalizador y soporte fueron cercanos a los esperados nominalmente.
- Los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman de los electrocatalizadores soportados en grafeno mostraron cambios en la intensidad de las señales, atribuido a la interacción de los metales con el soporte.
- Las pruebas electroquímicas para la RRO en medio alcalino indicaron que el material más activo es el Pd/G<sub>D1</sub>.

## CAPÍTULO 6

### Evaluación de la actividad catalítica de electrocatalizadores de Pd-CeO<sub>2-NR</sub> para la RRO

---

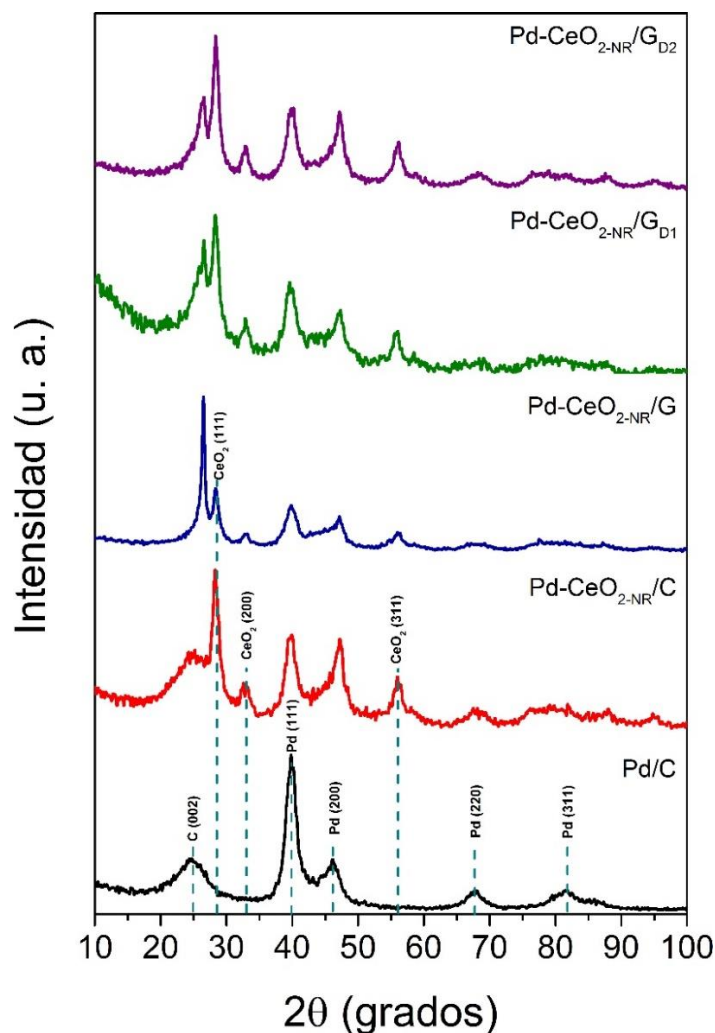
En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los electrocatalizadores de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub> en medio alcalino

#### 6.1. Caracterización fisicoquímica

##### 6.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 6.1, se muestran los patrones de DRX correspondientes al sistema Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub>, además del correspondiente a Pd/C. Este último presenta el pico (002) característico del carbono ( $2\theta = 24.62$ ), además de las reflexiones (111), (200), (220) y (311) del Pd localizadas en ángulos  $2\theta = 39.78, 46.22, 67.62$  y  $81.37^\circ$ , respectivamente. Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C tiene las mismas características, aunque los picos de Pd aparecen más anchos que los de Pd/C. Además presentan las reflexiones en los ángulos localizados en  $2\theta = 28.2^\circ$  (que se traslapa con el 002 del Vulcan),  $32.5$  y  $56.1^\circ$ , que corresponden a los planos (111), (200) y (311) atribuidos al CeO<sub>2-NR</sub>/, típico en estructuras de óxido tipo fluorita. El pico (200) de Pd de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C presenta un desplazamiento hacia ángulos mayores en relación a Pd/C, lo que puede deberse a que ceria tiene el plano (220) a aproximadamente  $2\theta = 47.5^\circ$ .

Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub> presentan las mismas reflexiones de C, Pd y CeO<sub>2</sub>, con algunas características particulares. Los diferentes picos de CeO<sub>2</sub> y de Pd se vuelven más intensos en el orden Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub> > Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> > Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, sugiriendo un mayor grado de cristalinidad del óxido de cerio y del paladio metálico en los grafenos dopados. Igualmente, la señal presente entre  $45^\circ$  y  $50^\circ$  corresponde a un traslape de las señales de los planos (200) y (220) del Pd y del CeO<sub>2-NR</sub>, respectivamente, lo que indica la coexistencia de ambas estructuras cristalinas en el electrocatalizador [114].



**Figura 6.1.** Patrones de DRX de Pd/C, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub>.

El tamaño de cristalita ( $D$ ), de los electrocatalizadores, obtenido con la Ecuación 2.1, se presenta en la Tabla 6.1. El valor de  $D$  del electrocatalizador Pd/C es el mismo presentado en la Tabla 5.1 y se muestra con fines comparativos. Es importante resaltar que el pico (220) de Pd no se encuentra bien definido en el patrón de difracción de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub>, lo que puede deberse a un tamaño de cristalita muy pequeño en este cátodo. Por lo tanto no es posible seguir el mismo procedimiento que en los otros electrocatalizadores para el cálculo de  $D$ . En el caso de Pd/C ( $D = 3.3$  nm), mientras que para Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C el valor determinado es de 2.8 nm. Estos valores son mayores que los de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G (2.1 nm) y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub> (2.5 nm). Es decir, en los electrocatalizadores soportados en grafeno, el crecimiento de tamaño de cristalita es menor.

**Tabla 6.1.** Tamaño de cristalita y composición química de los electrocatalizadores de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>.

Electrocatalizador	D (nm)	Pd Ce O C N					Relación Pd:CeO <sub>2-NR</sub>
		(% e. p.)					
Pd/C	3.3	17.3	--	--	82.7	--	--
Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /C	2.8	4.1	5.3	6.7	83.9	--	1:1.8
Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G	2.1	6.9	5.3	6.9	80.9	--	1:1.1
Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D1</sub>	--	6.4	5.3	8.1	71.3	9.0	1:1.3
Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D2</sub>	2.5	9.3	8.7	6.0	68.9	7.1	1:1

### 6.1.2. Composición química de los electrocatalizadores

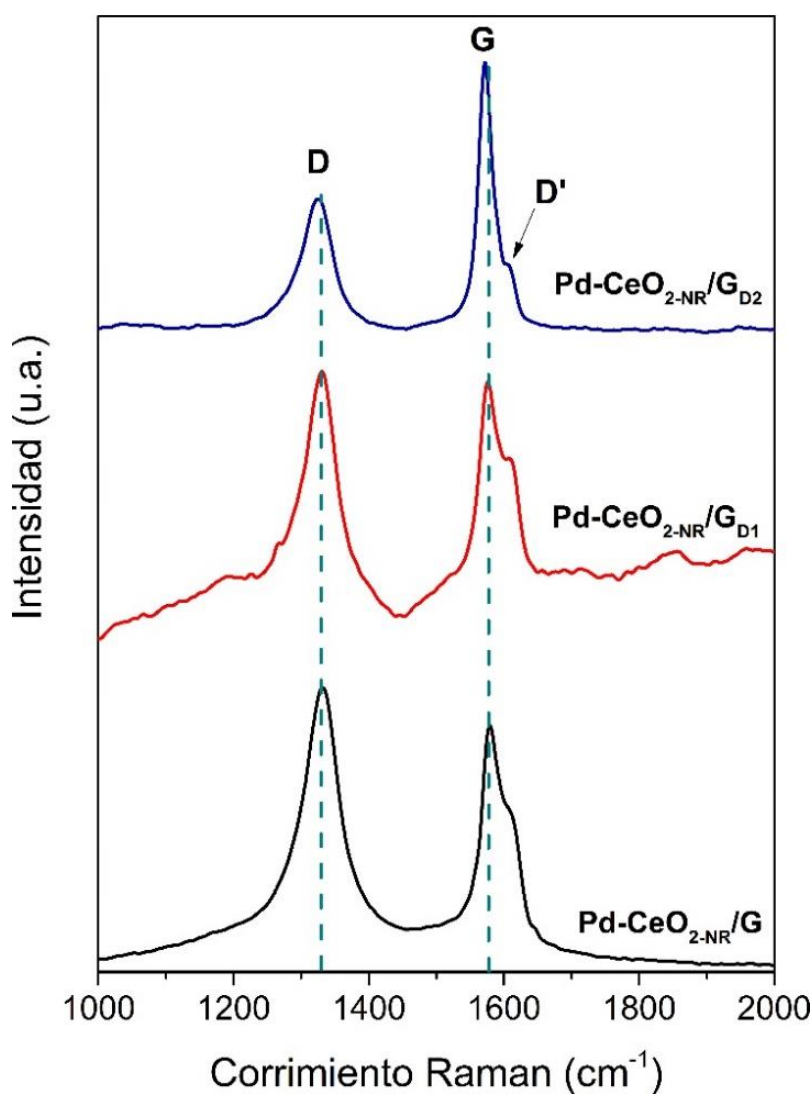
En la Tabla 6.1 se pueden observar los valores determinados mediante la técnica de EDS sobre la composición elemental de cada electrocatalizador.

En el caso de Pd/C, la composición es cercana a la nominal, como se discutió previamente. El contenido en peso de Pd es de 4.1, 6.9, 6.4 y 9.3 (% e.p.) en Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub>, respectivamente. Cabe destacar que el este último electrocatalizadores presenta el contenido más alto de Pd así como la menor cantidad de soporte (68.9 % e.p.). Igualmente, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub> tiene una mayor cantidad de Ce, comparado con los otros 3 electrocatalizadores (8.7 y 5.3 % e.p., respectivamente). Cabe mencionar que Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub>, tienen contenidos de N de 9.0 y 7.1 (% e.p.), respectivamente, debido al dopaje al que fueron sometidos los soportes. Por otro lado, la relación Pd:CeO<sub>2-NR</sub> se aproxima a la esperada nominalmente de 1:1 (% at.). Solo en el caso específico de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C es un poco más alta (1:1.8 % at.).

### 6.1.3. Análisis por espectroscopía Raman de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>

En la Figura 6.2, se presentan los espectros Raman de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub>. Se observan tres señales localizadas aproximadamente a 1350, 1580 y 1607 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a las bandas D G y D', respectivamente.

La forma de los espectros de los electrocatalizadores es similar a la de los monometálicos en la Figura 5.2, comparando cada uno de los soportes. Se tiene un efecto al añadir el óxido de cerio, mostrando que genera perturbaciones en la estructura cristalina del grafeno. Los valores de  $I_D/I_G$  de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub> son 1.20, 1.04 y 0.48, respectivamente. Por su parte, las relaciones fueron 0.99, 1.23 y 0.56 para Pd/G, Pd/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D2</sub>, respectivamente (Capítulo 5). Es decir, con la combinación de CeO<sub>2-NR</sub> y G se incrementa el desorden; con las nanobarras y G<sub>D1</sub> hay más orden; al emplear G<sub>D2</sub> y óxido de cerio, también aumenta el orden. Es importante resaltar que usando el soporte G<sub>D2</sub>, tanto con Pd como con el Pd-óxido de metal, se presenta la menor relación  $I_D/I_G$ .



**Figura 6.2.** Espectros Raman de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub>.

#### 6.1.4. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

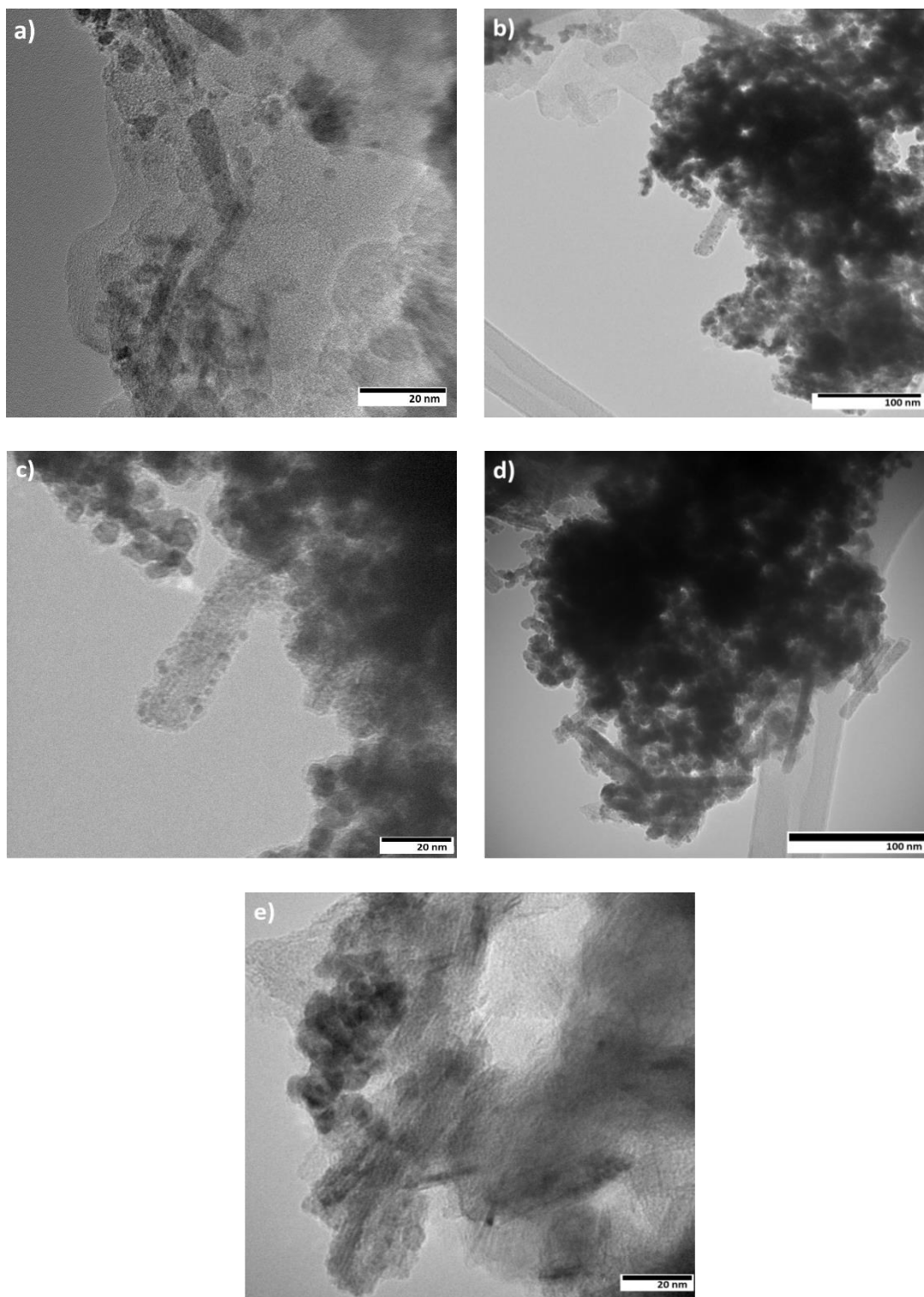
En la Figura 6.3 a), presenta una imagen MET de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C. Se puede observar la presencia de nanopartículas semi-esféricas de Pd con baja dispersión y aglomeración en algunas zonas. Además, se aprecia el CeO<sub>2</sub> que tiene una morfología en forma de nanobarras como se describe en la referencia [79]. El soporte Vulcan se puede distinguir igualmente, con morfología semi-esférica.

Las Figuras 6.3 b) y c), muestran imágenes a diferentes ampliaciones de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G. En la primera se observa baja dispersión de nanopartículas de Pd, con zonas donde existe alta aglomeración del metal. Además, se observan nanobarras de CeO<sub>2</sub>. Existen zonas sin catalizador donde se aprecia la morfología del grafeno. En la segunda, se aprecia a mejor detalle una nanobarra de CeO<sub>2</sub> recubierta por partículas de Pd. Es decir, las nanopartículas de Pd parecen anclarse tanto en el grafeno como en CeO<sub>2-NR</sub>.

Las Figuras 6.3 d) y e) corresponden al electrocatalizador Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub>, el cual presenta una morfología similar a la de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> particularmente al comparar las imágenes de las Figuras b) y d). Por su parte, la imagen de la Figura e) muestra láminas de bordes irregulares que corresponden al grafeno dopado, nanopartículas de Pd aglomeradas y nanobarras de CeO<sub>2</sub>.

La presencia de aglomerados en los electrocatalizadores analizados, indica que no existe una dispersión homogénea de nanopartículas sobre toda la superficie tanto de Vulcan como de grafeno. Esta morfología puede atribuirse a la reacción espontánea al utilizar NaBH<sub>4</sub> como agente reductor.

Sin embargo, la morfología de los electrocatalizadores mostrada en la Figura 6.3 no es un indicativo de baja actividad catalítica para la RRO como se muestra en la Sección 6.2.



**Figura 6.3.** Imágenes de MET de: a) Pd-CeO<sub>2</sub>-NR/C, b-c) Pd-CeO<sub>2</sub>-NR/G, d-e) Pd-CeO<sub>2</sub>-NR/G<sub>D1</sub>.

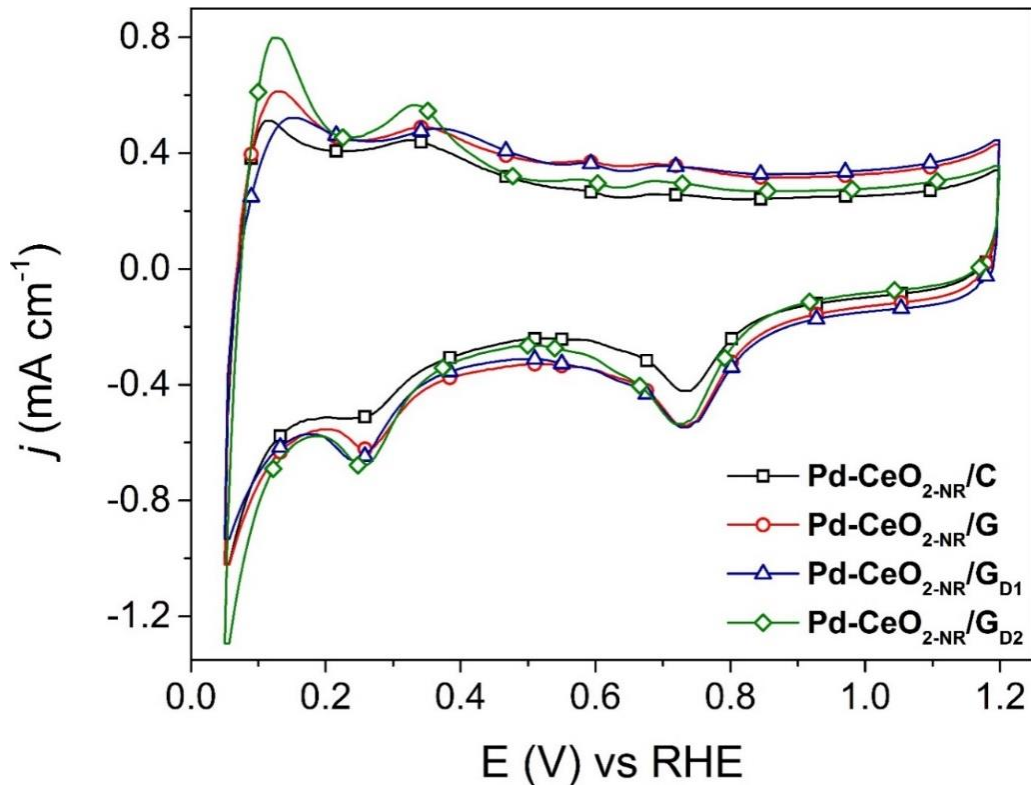


## 6.2. Caracterización electroquímica

### 6.2.1. Voltamperometría cíclica

En la Figura 6.4 se muestran los VCs de los electrocatalizadores Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/GD<sub>1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/GD<sub>2</sub>, donde se observan las regiones típicas de materiales basados en Pd (H<sub>ads/des</sub>, doble capa y formación/reducción de óxidos).

Se aprecian algunas diferencias en la forma de los VCs, en relación a los de Pd en la Figura 5.4. En particular la región de los óxidos se encuentra inhibida. Fugane *et al.*, reportan que el óxido de cerio recubre parcialmente nanopartículas de Pt en un catalizador similar, lo que inhibe la oxidación de la superficie metálica en condiciones catódicas [115]. Igualmente, Masuda *et al.*, indican que la región de óxidos del Pt se suprime por la presencia de CeO<sub>x</sub> [116]. Por su parte, Altamirano *et al.*, reportan que el óxido de cerio suprime la H<sub>ads/des</sub> y la formación/reducción de óxidos del Pt [117]. Considerando lo anterior, es probable que el comportamiento del Pd en la Figura 6.4 se deba a una interacción similar con el óxido de cerio.



**Figura 6.4.** VCs de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/GD<sub>1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/GD<sub>2</sub>.

Electrolito: KOH 0.5 M saturado con N<sub>2</sub>.  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

En la Tabla 6.2 se presentan los valores de ECSA de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub>, y su comparación con Pd/C. Es notorio que los electrocatalizadores que contienen CeO<sub>2-NR</sub> tienen valores significativamente más pequeños que el monometálico, Este comportamiento, como se mencionó antes, es atribuido a la inhibición causada por el óxido en el comportamiento electroquímico del Pd. En este sentido, Yu *et al.*, reporta que el CeO<sub>2</sub> afecta además la conductividad del soporte disminuyendo los valores de ECSA [118]. Sin embargo, este resultado no es un indicativo de una menor actividad catalítica de los materiales que contienen CeO<sub>2-NR</sub>.

**Tabla 6.2.** Parámetros electroquímicos de la RRO en los electrocatalizadores de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>.

<b>Electrocatalizador</b>	<b>ECSA (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>S<sub>Pd</sub> (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>E<sub>inicio</sub> (V)</b>	<b>j a 0.2 V vs RHE (mA cm<sup>-2</sup>)</b>
Pd/C	19.2	3.3	0.95	-3.85
Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /C	10.2	0.3	0.96	-3.91
Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G	6.2	0.4	0.97	-3.52
Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D1</sub>	7.5	0.5	0.98	-3.65
Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D2</sub>	7.4	0.7	0.97	-3.57

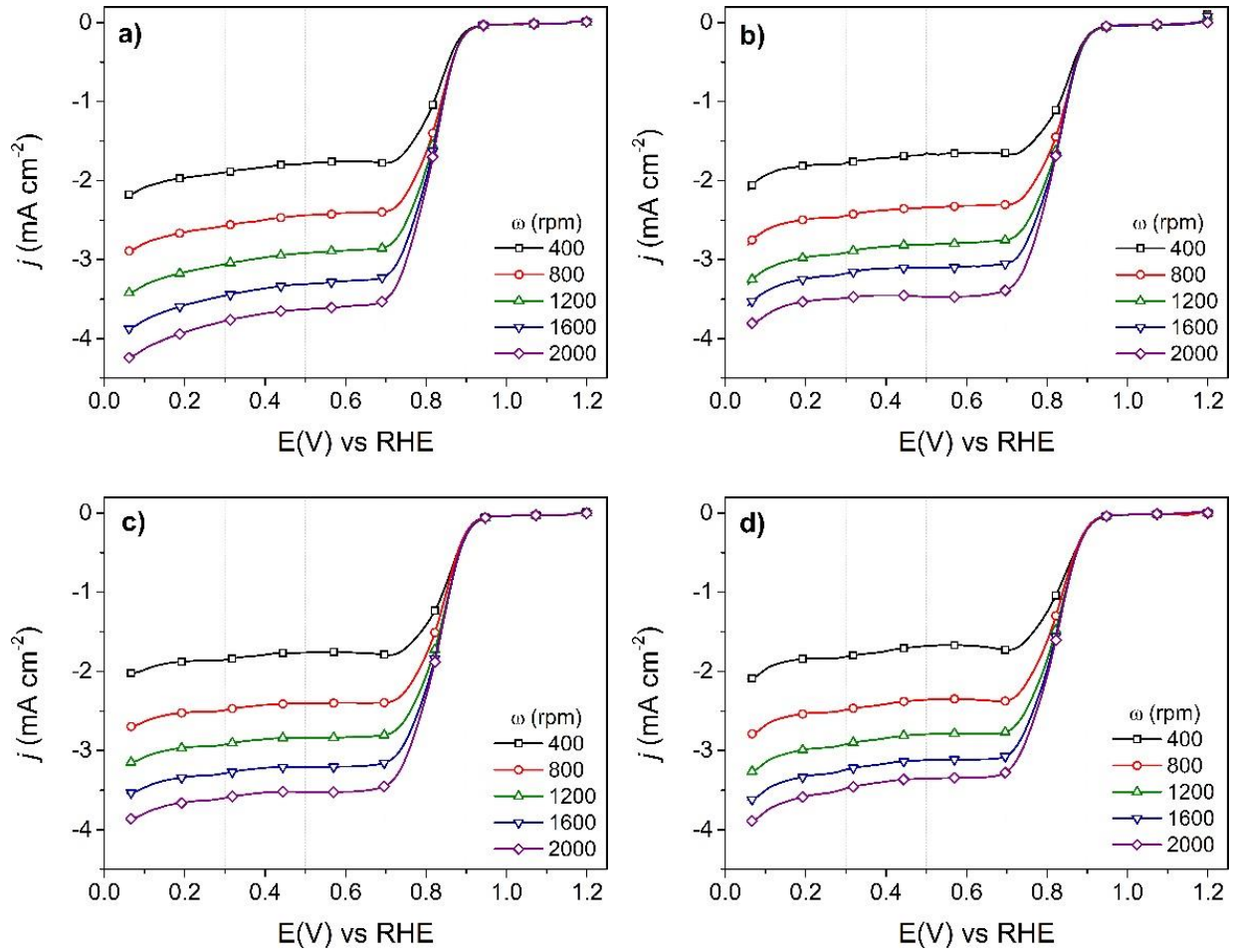
El valor de S<sub>Pd</sub> de cada uno de los electrocatalizadores se presenta en la Tabla 6.2. Los valores muestran la misma tendencia que los de ECSA, donde Pd/C, tiene el valor más alto (3.3 cm<sup>2</sup>), seguido de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> (0.7 y 0.5 cm<sup>2</sup>, respectivamente). Pd- CeO<sub>2-NR</sub>/G y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C presentan los valores más bajos de S<sub>Pd</sub> de los electrocatalizadores.

### **6.2.2. Actividad catalítica para la RRO de los electrocatalizadores Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub>**

En la Figura 6.5 se presentan las curvas de polarización de la RRO de: a) Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C, b) Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, c) Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> y d) Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub>, las cuales presentan las tres regiones características: cinética, mixta y controlada por la difusión en todas las velocidades de rotación. Su comportamiento para la reacción se compara con el de Pd/C.

Los valores de E<sub>inicio</sub> de los electrocatalizadores conteniendo óxido de cerio son superiores al de Pd/C (ver Tabla 6.2). Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> presenta el E<sub>inicio</sub> más alto de todos los electrocatalizadores

(0.98 V vs. RHE), mientras que su  $j_{\text{limite}}$  (a 0.2 V vs. RHE) es de  $-3.65 \text{ mA cm}^{-2}$ . El electrocatalizador que presenta la mayor  $j_{\text{limite}}$  es el Pd-CeO<sub>2-NR/C</sub> ( $-3.91 \text{ mA cm}^{-2}$ ) seguido de Pd/C ( $-3.85 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Lo anterior indica que las nanobarras de óxido de cerio tienen un efecto positivo en el potencial al soportar el electrocatalizadores en grafeno dopado, y en la corriente al emplear Vulcan como soporte.

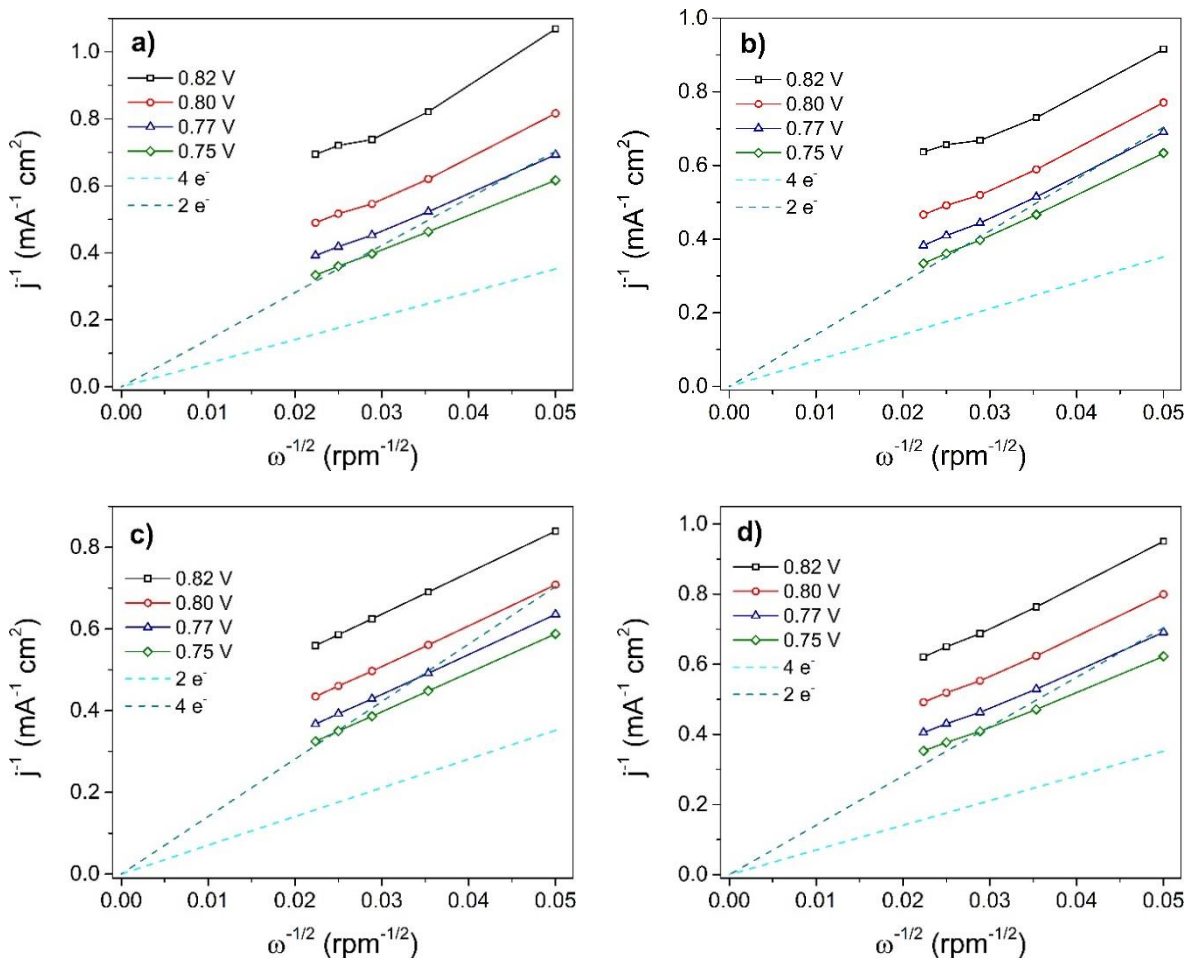


**Figura 6.5.** Curvas de polarización de la RRO a diferentes  $\omega$  de: a) Pd-CeO<sub>2-NR/C</sub>, b) Pd-CeO<sub>2-NR/G</sub>, c) Pd-CeO<sub>2-NR/GD1</sub> y d) Pd-CeO<sub>2-NR/GD2</sub>. Electrolito: 0.5 M KOH saturado con O<sub>2</sub>.  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Los resultados concuerdan con los reportes de la literatura, que muestran un efecto positivo al emplear óxido de cerio para mejorar la actividad catalítica para la RRO. Yu *et al.* reportan que la incorporación de CeO<sub>2</sub> mejora la dispersión y el transporte de oxígeno ya que existe un efecto sinérgico entre el Pt y el CeO<sub>2</sub> que promueven eficazmente la RRO [118].

Lim *et al.* y Ou *et al.* reportan que el efecto sinérgico ocurre debido a que el  $\text{CeO}_2$  puede almacenar  $\text{O}_2$  durante una fase rica en oxígeno debido a sus propiedades redox ( $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ), para después suministrar dicho oxígeno al metal noble cuando la presión parcial de  $\text{O}_2$  disminuye [119, 120].

La Figura 6.6 se muestran los gráficos de Koutecký-Levich. Como se puede observar, las pendientes experimentales se aproximan a la teórica que indica una transferencia de  $4 e^-$ . Es decir, los resultados indican que la RRO en los electrocatalizadores conteniendo  $\text{CeO}_{2\text{-NR}}$  procede mediante un mecanismo que forma especies  $\text{OH}^-$  como producto (Figura 2.3). Este comportamiento es similar al de los cátodos monometálicos en la Figura 5.6, por lo que su uso de  $\text{CeO}_{2\text{-NR}}$  no solo mejora los valores de  $E_{\text{inicio}}$  y de  $j_{\text{límite}}$  de la RRO (Tabla 6.2), también mantiene un mecanismo de reacción adecuado para aplicación en celdas de combustible.

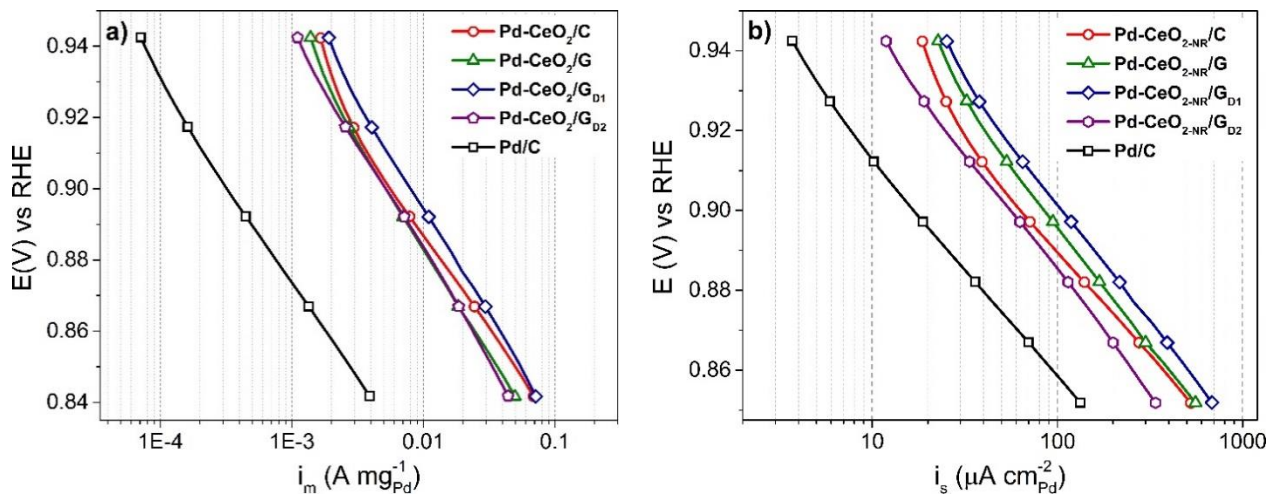


**Figura 6.6.** Gráficos de K-L de a)  $\text{Pd-CeO}_{2\text{-NR}}/\text{C}$ , b)  $\text{Pd-CeO}_{2\text{-NR}}/\text{G}$ , c)  $\text{Pd-CeO}_{2\text{-NR}}/\text{GD1}$  y d)  $\text{Pd-CeO}_{2\text{-NR}}/\text{GD2}$ .

### 6.2.3. Comparación de actividades másica y específica de los electrocatalizadores

En la Figura 6.7 se muestran los gráficos de actividad a) másica y b) específica de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub>. En el rango de potencial entre 0.94 a 0.84 V vs. RHE, los electrocatalizadores tienen mayores actividades másica y específica que Pd/C. Tanto a bajos como altos sobrepotenciales Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> posee la mayor actividad másica, seguido de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C, después por Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G y por ultimo Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D2</sub>.

En cuanto a la actividad específica, Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> es el material con mejor desempeño tanto a bajos como altos sobrepotenciales, seguido de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G. Los resultados muestran que la interacción de CeO<sub>2-NR</sub> con Pd promueve la actividad másica y específica de la RRO, con mejor comportamiento que Pd/C. Ello indica que se puede disminuir la carga de Pd sin disminuir el desempeño de los electrocatalizadores.



**Figura 6.7.** Gráficos de a) actividad másica y b) actividad específica de los electrocatalizadores.

### 6.3. Conclusiones particulares

- Se sintetizaron electrocatalizadores de Pd-CeO<sub>2-NR</sub> con tamaño de cristalita entre 2.1 y 2.8 nm, en los diferentes soportes utilizados.
- El análisis de composición química indicó que los porcentajes de catalizador y soporte fueron cercanos a los esperados a partir de la síntesis. La relación Pd:CeO<sub>2-NR</sub> de los diferentes electrocatalizadores fue cercana a la nominalmente esperada
- Los resultados obtenidos mediante espectroscopía de los electrocatalizadores mostraron cambios en la intensidad de las señales, atribuido a la interacción de los metales con el soporte.
- Las pruebas electroquímicas para la RRO en medio alcalino indicaron que el electrocatalizador más activo es Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/GD1.

## CAPÍTULO 7

### Evaluación del desempeño de electrocatalizadores como cátodos en una MFC

---

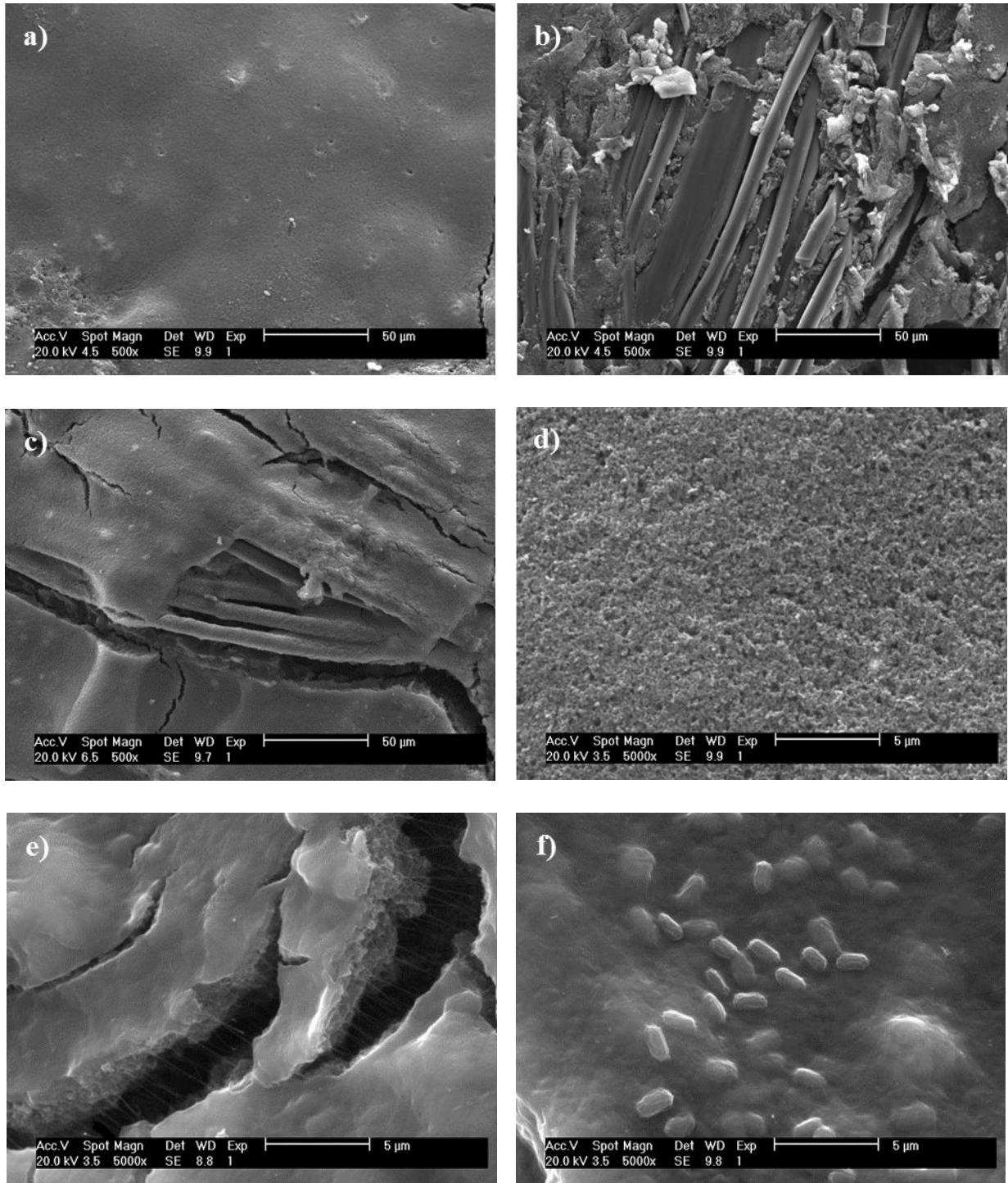
De los resultados obtenidos en los Capítulos 5 y 6, se seleccionaron los siguientes electrocatalizadores para su evaluación como cátodos en un montaje de celda tipo MFC: Pd/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub>. Para efectos de comparación se utilizó el electrocatalizadores Pd/C. Su desempeño se comparó con Pt/C comercial.

#### 7.1. Análisis superficial del ánodo por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 7.1 a) se observa una región de la tela de carbón con una superficie homogénea y baja rugosidad, debido a que está compuesta de la llamada capa de difusión, basada en Teflón. En la Figura 7.1 b) se presenta una zona con defectos, en la cual se pueden apreciar tanto las fibras de la tela de carbón como la capa de difusión.

En la Figura 7.1 c) se muestra el electrodo recubierto con una capa catalítica del catalizador Pt/C. La capa cubre las fibras de la tela de carbón, aunque se aprecian zonas sin catalizador y cuarteaduras. En la Figura 7.1 d) se presenta una magnificación del electrodo en la cual se observa la rugosidad de la superficie, debida a la morfología semi-esférica del Vulcan.

La Figura 7.1 e) se muestra el electrodo conteniendo la capa catalítica de Pt/C, recubierto de una biopelícula de *B. subtilis*. Es posible notar que ésta tiene una cierta profundidad, aunque no se pudo determinar. Se aprecia también un gran número de filamentos, lo que sugiere la formación de nanocables (nanowires) que promueven la transferencia de electrones al llevarse a cabo la reacción bioquímica. La morfología es completamente diferente a la observada en la Figura c), del mismo electrodo, pero sin la biopelícula. La superficie es homogénea y lisa, aunque se formaron cuarteaduras. En la Figura 7.1 f) se presenta una zona de la biopelícula donde se confirmó la presencia de bacterias con forma de barras (bacilo), con una longitud de alrededor de 2  $\mu\text{m}$ .



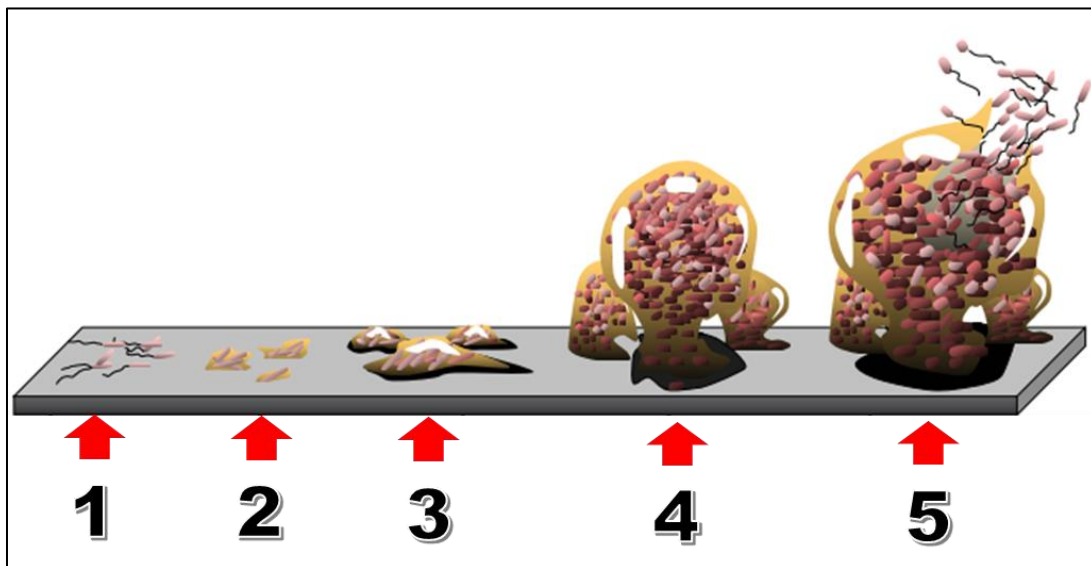
**Figura 7.1.** Imágenes de MEB correspondientes a: a) y b) Tela de carbón con capa de difusión; c) y d) Tela de carbón a la cual se añadió una capa catalítica de Pt/C; e) y f) Tela de carbón conteniendo capa catalítica de Pt/C + biopelícula de *B. subtilis*.



En la literatura se ha reportado que el ciclo de vida de la biopelícula de *B. subtilis* se divide en cinco etapas [121–123]:

1. Acoplamiento a la superficie: las bacterias cuentan con movilidad y se adhieren a la superficie. Cada bacteria se encuentra aislada una de otra.
2. Formación de monocapa: se forma la primera cadena celular y la matriz extracelular, que mantiene unidas a las bacterias y está formada por exopolisacáridos y proteínas. Sirve como medio de protección y de comunicación entre las bacterias.
3. Formación de microcolonias: a medida que la biopelícula madura, tiende a crecer y con ella la matriz extracelular.
4. Producción de matriz extracelular: en este punto la matriz celular es lo suficientemente grande para ser diferenciada y comienza a desarrollar bacterias con movilidad y esporas.
5. Maduración de la biopelícula: esta crece hasta su límite para romperse y liberar a las bacterias móviles y esporas, las cuales se dispersan para colonizar otras superficies repitiendo el proceso.

Este proceso se esquematiza en la Figura 7.2.



**Figura 7.2.** Esquema del ciclo de vida de una biopelícula [124].

La presencia de bacterias en la superficie como se observa en la Figura 7.1 f) indica una biopelícula madura. Es decir, una biopelícula en la etapa 5, que se está preparando para formar nuevas colonias. Es decir, una biopelícula en la etapa 5, que se está preparando para formar nuevas colonias. Este

resultado muestra que la bacteria continúa desarrollándose aun después de permanecer 18 h en el agua residual, previas a las pruebas en celda MFC.

## 7.2. Curvas de polarización de ánodo y cátodos

En la Tabla 7.1 se indican los electrocatalizadores utilizados, tanto en el ánodo como en el cátodo. Así mismo, se describen los electrolitos y la atmósfera en las cámaras anódica y catódica.

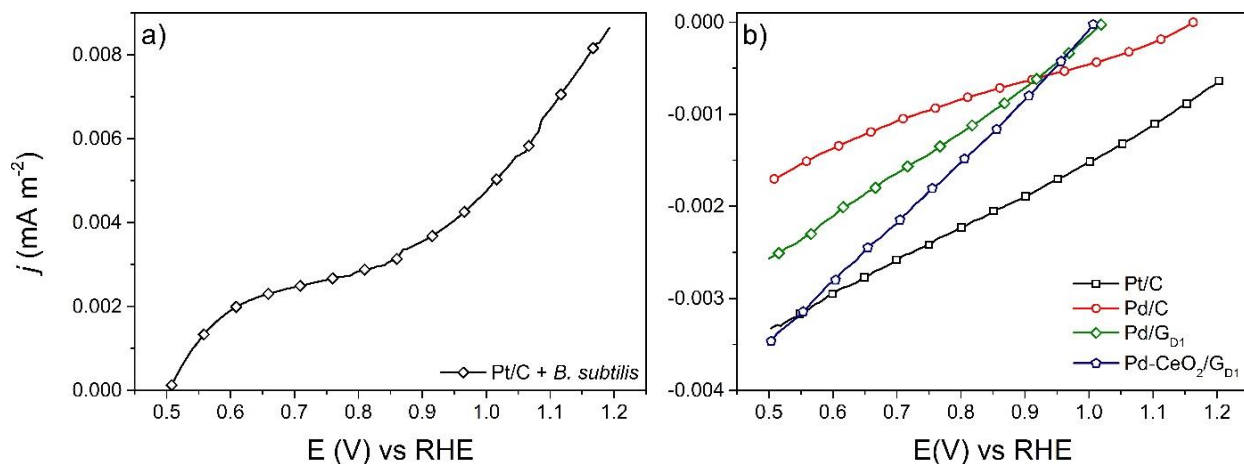
**Tabla 7.1.** Electrocatalizadores del ánodo y cátodo, así como las condiciones en las cámaras.

Componente	Ánodo	Cátodo
Electrodo	Pt/C + <i>B. subtilis</i>	Pt/C Pd/C Pd/G <sub>D1</sub> Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /G <sub>D1</sub>
Electrolito	Agua Residual Farmacéutica pH 9.6 Conductividad 11.53 mS cm <sup>-1</sup>	KOH pH 9.6 31.63 μS cm <sup>-1</sup>
Atmosfera	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Separador	Membrana de Nafion® 117	

En la Figura 7.3 a) se presenta la curva del barrido lineal de potencial de ánodo (Pt/C conteniendo una biopelícula de *B. subtilis*), adquirida en sentido positivo. Se observan dos pendientes, la primera de 0.5 y 0.65 V vs. RHE y la segunda entre 0.8 y 1.2 V vs. RHE. La generación de una densidad de corriente positiva, así como la aparición de las dos pendientes, indican el desarrollo de reacciones redox debidas a que la bacteria oxida compuestos presentes en el agua residual.

En la Figura 7.3 b) se presentan las curvas de la RRO obtenidas del barrido lineal de potencial en sentido negativo, de los diferentes cátodos. Se observa que Pt/C tiene el potencial de inicio ( $E_{\text{inicio}}$ ) más positivo, seguido por Pd/C (1.2 V y 1.1 V vs. RHE, respectivamente). Pd/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> tienen valores de  $E_{\text{inicio}}$  de 1 V vs. RHE, más bajos que los cátodos soportados en Vulcan. Por otro lado, al evaluar la densidad de corriente ( $j$ ) a 0.55 V vs. RHE, Pt/C y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> presentan los valores más altos, siendo prácticamente iguales. Es decir, en términos de  $j$ , el cátodo

de Pd conteniendo las nanobarras de óxido de cerio tiene un desempeño igual al de platino. Por su parte, Pd/G<sub>D1</sub> entrega una *j* mayor que Pd/C, lo que indica una mejora al emplear el grafeno dopado. En la Tabla 7.2, se presenta los valores de los parámetros electroquímicos obtenidos de la evaluación de los diferentes cátodos en el montaje MFC.



**Figura 7.3.** a) Curva de polarización del ánodo Pt/C + *B. subtilis* y b) Curva de polarización de la RRO en los cátodos Pt/C, Pd/C, Pd/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2</sub>-NR/G<sub>D1</sub>, obtenidas bajo las condiciones de operación indicadas en la Tabla 7.1.

**Tabla 7.2.** Parámetros electroquímicos de los cátodos Pt/C, Pd/C, Pd/G<sub>D1</sub> y Pd-CeO<sub>2</sub>-NR/G<sub>D1</sub> en mediciones de media celda en el montaje MFC

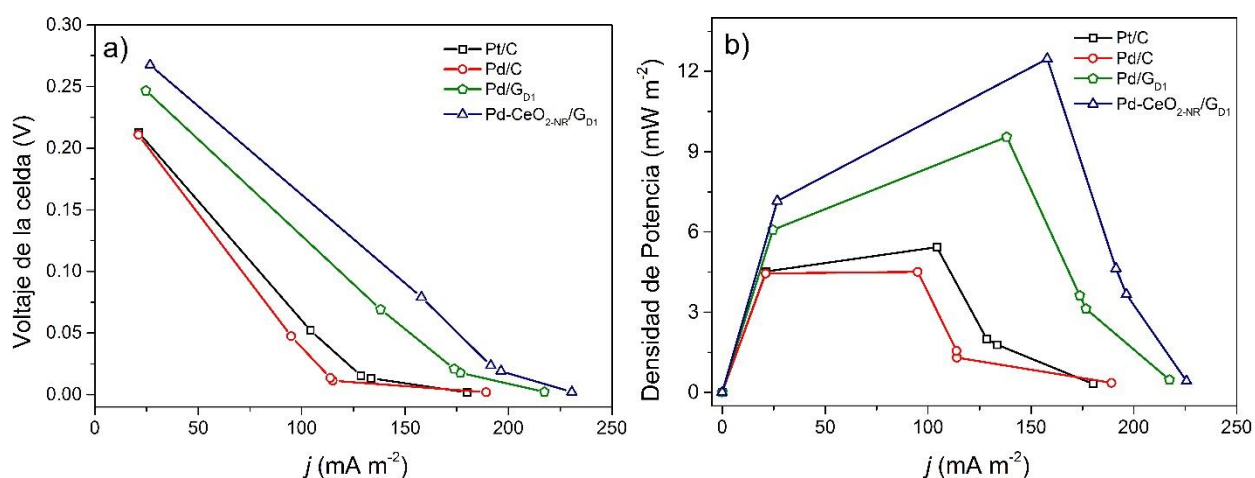
Electrocatalizador	E <sub>inicio</sub> (V)	<i>j</i> a 0.55 V vs RHE (mA m <sup>-2</sup> )
Pt/C	1.2	-0.00315
Pd/C	1.1	-0.00154
Pd/G <sub>D1</sub>	1.0	-0.00236
Pd-CeO <sub>2</sub> -NR/G <sub>D1</sub>	1.0	-0.00316

### 7.3. Evaluación en celda MFC

En la Figura 7.4, se muestran las curvas de polarización (a) y de densidad de potencia (b) obtenidas de la MFC, equipada con los diferentes cátodos. Como ánodo, se empleó Pt/C + *B. subtilis* en todos

los casos (Tabla 7.1). En los dos gráficos se puede observar que el electrocatalizador que presenta el mejor desempeño es Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/GD<sub>1</sub>.

Al utilizar este cátodo el voltaje de circuito abierto de la celda ( $E_{\text{celda}}$ ) es de 0.26 V y la densidad de potencia máxima es 12.47 mW m<sup>-2</sup> (Tabla 7.3). Enseguida Pd/GD<sub>1</sub>, tiene valores de  $E_{\text{celda}} = 0.24$  V y densidad de potencia máxima de 9.55 mW m<sup>-2</sup>. Estos dos cátodos tienen un mejor desempeño que Pt/C y Pd/C. Como se puede observar, en primer lugar se tiene un efecto positivo al usar GD<sub>1</sub> como soporte. En segundo lugar la presencia de CeO<sub>2-NR</sub> contribuye a incrementar el desempeño del cátodo bajo las condiciones de operación de la MFC.



**Figura 7.4.** Curvas de a) polarización y b) densidad de potencia de la MFC equipada con los cátodos Pt/C, Pd/C, Pd/GD<sub>1</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/GD<sub>1</sub>. Ánodo: Pt/C + *B. subtilis*.

**Tabla 7.3.** Parámetros de operación de la MFC equipada con diferentes cátodos. Ánodo: Pt/C con una biopelícula de *B. subtilis*.

Ánodo / cátodo	$E_{\text{celda}}$ (V)	Densidad de potencia max. (mW m <sup>-2</sup> )
Pt/C + <i>B. subtilis</i> / Pt/C	0.21	5.43
Pt/C + <i>B. subtilis</i> / Pd/C	0.21	4.50
Pt/C + <i>B. subtilis</i> / Pd/GD <sub>1</sub>	0.24	9.55
Pt/C + <i>B. subtilis</i> / Pd-CeO <sub>2-NR</sub> /GD <sub>1</sub>	0.26	12.47

Las curvas de polarización de celdas MFC generalmente tienen un comportamiento lineal y con voltajes de circuito abierto entre 0.6 y 0.8 V [125]. En este sentido, los gráficos en la Figura 7.2 a) presentan linealidad. Sin embargo, se genera un valor de  $E_{\text{celda}}$  máximo de 0.26 V (con el cátodo Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub>, empleando el ánodo Pt/C con la biopelícula).

En las MFC, las curvas de polarización generalmente tienen una tendencia lineal y con voltajes máximos de 0.6 a 0.8 V, en este sentido los materiales presentan linealidad, sin embargo la celda genera 0.26 V (voltaje máximo para Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub>).

Ren *et al.*, reportan voltajes de circuito abierto de entre 0.6 y 0.7 V, con una densidad de corriente máxima de 1.5 A m<sup>-2</sup> y densidad de potencia pico de 157 mW m<sup>-2</sup>. Este desempeño se logra utilizando un inoculo de una planta tratadora de agua residual en un medio de cultivo como combustible, en una celda de una sola cámara de cátodo expuesto, usando como ánodo papel de carbón y como cátodo Pt/C [126].

De igual manera, Tan *et al.*, indican valores de voltaje de circuito abierto entre 0.4 y 0.5 V, con densidades de corriente máxima de 2 A m<sup>-2</sup> y densidad de potencia pico de 500 mW m<sup>-2</sup>. El desempeño se logra utilizando un inoculo del sedimento del río Pearl, en un medio de cultivo como combustible, en una celda de una sola cámara de cátodo expuesto, usando tela de carbón y Pt/C como ánodo y cátodo respectivamente [127].

Por su parte, Lepage *et al.*, reportan voltajes de circuito abierto de 0.5 V, densidad de corriente máxima de 139.8 mA m<sup>-2</sup> y densidad de potencia pico de 10.5 mW m<sup>-2</sup>, en donde se utilizó una suspensión de bacterias electroactivas con lodos activados un medio de cultivo en celda de cámara doble. Utilizaron carbón vítreo reticulado como ánodo y cátodo [128]. En este contexto, los valores de voltaje y densidad de potencia obtenidos no son despreciables, aunque relativamente bajos, en relación a lo reportado en la literatura. En este proyecto se utilizó una celda tipo H que sirve para evaluar materiales para el ánodo y cátodo de MFC [8]. Su desempeño se puede atribuir a diferentes factores, por ejemplo:

i) Tipo de electrolito en la cámara anódica (agua residual farmacéutica). Hasta donde se ha podido revisar en la literatura, es la primera vez que se evalúa generar energía eléctrica directamente con este tipo de agua. En la literatura existen reportes donde se utilizan medio de cultivo como combustibles para las celdas [129]. La ventaja de utilizar este tipo de combustibles es que son

fácilmente degradables por el microorganismo y propicia un mejor ambiente para el desarrollo de este.

ii) Tipo de bacteria (*B. subtilis*). Igualmente, no hay reportes del uso de *B. subtilis* en este tipo de aplicaciones. El tener un ambiente favorable y fuentes de carbono fácilmente degradable por el microorganismo, hacen que sea factible alcanzar altas densidades de corriente.

iii) Resistencias internas debidas a la distancia entre el ánodo y cátodo [2, 130].

iv) Como separador y medio de contacto entre las dos cámaras se utilizó Nafion® 117, un polímero conductor de iones. Ello debido a que no fue posible disponer de una membrana alcalina de intercambio aniónico que pudiera haber funcionado mejor dado el pH de 9.6 que se mantuvo en la celda.

#### 7.4. Conclusiones parciales

- Fue posible hacer crecer una biopelícula de *B. subtilis* sobre el electrodo de tela de carbón conteniendo Pt/C.
- El ánodo Pt/C + *B. subtilis* generó reacciones redox en la cámara anódica, oxidando compuestos en el agua residual.
- Los cátodos presentaron actividad para la RRO con un pH 9.6. El catalizador Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> generó una densidad de corriente similar a la de Pt/C.
- El cátodo Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> presentó el mejor desempeño en la MFC, en términos de  $E_{\text{celda}}$  y densidad de potencia.

## CONCLUSIONES GENERALES

---

Se implementó un procedimiento para exfoliar hojuelas de grafito mediante molienda mecánica para obtener grafeno así como el dopaje de este con nitrógeno mediante reacciones post tratamiento (método solvotérmico) e *in situ* (molienda mecánica).

Mediante el método de impregnación-reducción utilizando  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor, se sintetizaron sistemas de electrocatalizadores Pd/G<sub>X</sub> y Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>X</sub>.

En el caso de los electrocatalizadores a base de grafeno:

- Los espectros Raman mostraron las bandas D y G características de materiales carbonosos con una estructura ordenada.
- Las modificaciones en las relaciones de intensidad  $I_D/I_G$  indicaron la incorporación de nitrógeno a la red del grafeno.
- Los espectros de XPS de 1s N confirmaron la adición de especies nitrogenadas al grafeno G<sub>D1</sub>.
- El electrocatalizador G<sub>D1</sub> mostró la actividad catalítica más alta para la RRO en medio alcalino.

En el caso de los electrocatalizadores a base de Pd:

- Se obtuvieron electrocatalizadores cristalinos, con tamaños de cristalita inferiores a 3 nm y composición química cercana a la nominal.
- Se confirmó una mayor grafitización debida a la interacción entre el Pd y los diferentes soportes de grafeno.

En el caso de los electrocatalizadores a base de Pd-CeO<sub>2-NR</sub>:

- La incorporación del CeO<sub>2</sub> no modificó la estructura cristalina del Pd. Los electrocatalizadores presentaron tamaños de cristalita menores a 3 nm.
- La relación Pd:CeO<sub>2-NR</sub> fue mayor a la nominal para Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/C, mientras que para el resto de los electrocatalizadores se aproximó al valor esperado.



- Los electrocatalizadores metal-óxido de metal presentaron mayores actividades másica y específica que Pd/C, siendo Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> el que generó los valores más altos.

Evaluación de electrocatalizadores como cátodos en una MFC:

- El ánodo Pt/C + *B. subtilis* oxidó compuestos orgánicos del agua residual farmacéutica.
- Los cátodos mostraron actividad catalítica para la RRO a pH = 9.6.
- Los electrocatalizadores soportados en Vulcan generaron valores de  $E_{inicio}$  más altos que aquellos sobre grafeno.
- Los valores de  $j$  a 0.5 V vs. RHE descendieron en el orden Pt/C ~ Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> > Pd/G<sub>D1</sub> > Pd/C.
- Al evaluar el desempeño de la MFC, el cátodo con mejor desempeño fue Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub>, que superó al de Pt/C.
- Los electrocatalizadores Pd-CeO<sub>2-NR</sub>/G<sub>D1</sub> y Pd/G<sub>D1</sub> mostraron un desempeño prometedor para su uso como cátodos, reemplazando al Pt/C en celdas MFC.

## Referencias bibliográficas

---

- [1] J. Dominguez, O. Garcia, M. Aguilar, M. Smit and L. Alzate. Reduction of cation exchange capacity in a microbial fuel cell and its relation to the power density. *Rev. Mex. Ing. Quim.* 13 (2014) 527–538.
- [2] P. C. Hallenbeck, M. Grogger and D. Veverka. Recent Advances in Microbial Electrocatalysis. *Electrocatalysis.* 5 (2014) 319–329.
- [3] K. Sabina, M. Fayidh, G. Archana, M. Sivarajan, S. Babuskin, P. Babu, K. Radha krishnan and M. Sukumar. Microbial desalination cell for enhanced biodegradation of waste engine oil using a novel bacterial strain *Bacillus subtilis* moh3. *Environ. Technol.* 35 (2014); 2194–2203.
- [4] B. Logan and M. Elimelech. Membrane-based processes for sustainable power generation using water. *Nature.* 488 (2012) 313–319.
- [5] M. Zhou, H. Wang, D. J. Hassett and T. Gu. Recent advances in microbial fuel cells (MFCs) and microbial electrolysis cells (MECs) for wastewater treatment, bioenergy and bioproducts. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 508–518.
- [6] K. Ben Liew, W. Daud, M. Ghasemi, J. Leong, S. Su Lim and M. Ismail. Non-Pt catalyst as oxygen reduction reaction in microbial fuel cells: A review. *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 4870–4883.
- [7] E. Chorbadzhiyska, M. Mitov, L. Nalbandian and Y. Hubenova. Effect of the support material type on the electrocatalytic activity of Pd–Au electrodeposits in neutral electrolyte. *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 7329–7334.
- [8] Z. Du, H. Li and T. Gu. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnol. Adv.* 25 (2007) 464–482.
- [9] L. Xiao, J. Damien, J. Luo, H. D. Jang, J. Huang and Z. He. Crumpled graphene particles for microbial fuel cell electrodes. *J. Power Sources.* 208 (2012) 187–192.
- [10] F. Olsina, R. Pringles, C. Larisson and F. Garcés. Reliability payments to generation capacity in electricity markets. *Energy Policy.* 73 (2014) 211–224.
- [11] R. Prasad, R. Bansal and A. Raturi. Multi-faceted energy planning: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38 (2014) 686–699.
- [12] G. Powells, H. Bulkeley, S. Bell and E. Judson. Peak electricity demand and the flexibility of everyday life. *Geoforum.* 55 (2014) 43–52.
- [13] J. B. Goodenough. Electrochemical energy storage in a sustainable modern society. *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 14–18.

- [14] S. Ahmed, M. Islam, M. Karim and N. Karim. Exploitation of renewable energy for sustainable development and overcoming power crisis in Bangladesh. *Renew. Energy*. 72 (2014) 223–235.
- [15] A. Kirubakaran, S. Jain and R. K. Nema. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 2430–2440.
- [16] J. Arends and W. Verstraete. 100 years of microbial electricity production: Three concepts for the future. *Microb. Biotechnol.* 5 (2012) 333–346.
- [17] O. Modin and D. Gustavsson. Opportunities for microbial electrochemistry in municipal wastewater treatment - An overview. *Water Sci. Technol.* 69 (2014) 1359–1372.
- [18] A. Kadier, Y. Simayi, M. Kalil, P. Abdeshahian and A. Hamid. A review of the substrates used in microbial electrolysis cells (MECs) for producing sustainable and clean hydrogen gas. *Renew. Energy*. 71 (2014) 466–472.
- [19] Y. Zhang and I. Angelidaki. Microbial electrolysis cells turning to be versatile technology: Recent advances and future challenges. *Water Res.* 56 (2014) 11–25.
- [20] N. Shehab, G. Amy, B. Logan, and P. Saikaly. Enhanced water desalination efficiency in an air-cathode stacked microbial electrodeionization cell (SMEDIC). *J. Memb. Sci.* 469 (2014) 364–370.
- [21] J. Wei, P. Liang and X. Huang. Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 9335–9344.
- [22] C. Santoro, B. Li, P. Cristiani and G. Squadrito. Power generation of microbial fuel cells (MFCs) with low cathodic platinum loading. *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 692–700.
- [23] Y. Kim and B. Logan. Microbial desalination cells for energy production and desalination. *Desalination*. 308 (2013) 122–130.
- [24] D. Wang and D. Su. Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 576.
- [25] M. Sun, H. Liu, Y. Liu, J. Qu, and J. Li. Graphene-based transition metal oxide nanocomposites for the oxygen reduction reaction. *Nanoscale*. 7 (2015) 1250–1269.
- [26] A. Damjanovic. Distinction between Intermediates Produced in Main and Side Electrode Reactions. *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 4057.
- [27] X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F. Goh, T. Hor, Y. Zong and Z. Liu. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catal.* 5 (2015) 4643–4667.
- [28] M. Awad and T. Ohsaka. An electrocatalytic oxygen reduction by copper nanoparticles-modified Au(100)-rich polycrystalline gold electrode in 0.5 M KOH. *J. Power Sources*. 226

- (2013) 306–312.
- [29] D. Geng, N. Ding, T. Hor, Z. Liu, X. Sun and Y. Zong. Potential of metal-free “graphene alloy” as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *J. Mater. Chem. A3*. (2015) 1795–1810.
- [30] C. Yang. Preparation and characterization of electrochemical properties of air cathode electrode. *Int. J. Hydrogen Energy*. 29 (2004) 135–143.
- [31] Z. Yan, M. Wang, B. Huang, J. Zhao and R. Liu. Carboxyl multi-wall carbon nanotubes supported Pt-Ni alloy nanoparticles as cathode catalyst for microbial fuel cells. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 10825–10834.
- [32] J. Huang, N. Zhu, T. Yang, T. Zhang, P. Wu and Z. Dang. Nickel oxide and carbon nanotube composite (NiO/CNT) as a novel cathode non-precious metal catalyst in microbial fuel cells. *Biosens. Bioelectron.* 72 (2015) 332–339.
- [33] Y. Chang, H. Zhao, C. Zhong and A. Xue. Effects of different Pt-M (M = Fe, Co, Ni) alloy as cathodic catalyst on the performance of two-chambered microbial fuel cells. *Russ. J. Electrochem.* 50 (2014) 885–890.
- [34] M. Seo, S. Choi, D. Lee, W. Kim and Z. Chen. Correlation between theoretical descriptor and catalytic oxygen reduction activity of graphene supported palladium and palladium alloy electrocatalysts. *J. Power Sources*. 300 (2015) 1–9.
- [35] X. Quan, Y. Mei, H. Xu, B. Sun and X. Zhang. Optimization of Pt-Pd alloy catalyst and supporting materials for oxygen reduction in air-cathode Microbial Fuel Cells. *Electrochim. Acta*. 165 (2015) 72–77.
- [36] D. Morales, J. Ledesma, L. Godinez, H. Rodríguez, L. Álvarez and L. Arriaga. Development of Pd and Pd-Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *J. Power Sources*. 195 (2010) 461–465.
- [37] Y. Ren, S. Zhang, R. Lin and X. Wei. Electro-catalytic performance of Pd decorated Cu nanowires catalyst for the methanol oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 2621–2630.
- [38] P. Shen and C. Xu. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. *Electrochem. commun.* 8 (2006) 184–188.
- [39] C. Xu, Z. Tian, P. Shen and S. Jiang. Oxide (CeO<sub>2</sub>, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media. *Electrochim. Acta*. 53 (2008) 2610–2618.
- [40] S. Song, K. Wang, L. Yan, A. Brouzgou, Y. Zhang, Y. Wang and P. Tsiakaras. Ceria promoted Pd/C catalysts for glucose electrooxidation in alkaline media. *Appl. Catal. B Environ.* 176–177 (2015) 233–239.

- [41] M. Bhosale, T. Sasaki and B. M. Bhanage. Role of palladium precursors in morphology selective synthesis of palladium nanostructures. *Powder Technol.* 291 (2016) 154–158.
- [42] Y. Wang and N. Toshima. Preparation of Pd–Pt Bimetallic Colloids with Controllable Core/Shell Structures. *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 5301–5306.
- [43] N. Veizaga, J. Fernandez, M. Bruno, O. Scelza and S. de Miguel. Deposition of Pt nanoparticles on different carbonaceous materials by using different preparation methods for PEMFC electrocatalysts. *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 17910–17920.
- [44] J. Wee, K. Lee and S. Kim. Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems. *J. Power Sources.* 165 (2007) 667–677.
- [45] A. Siamaki, A. Khder, V. Abdelsayed, M. El-Shall and B. Gupton. Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles supported on graphene: A highly active and recyclable catalyst for carbon–carbon cross-coupling reactions. *J. Catal.* 279 (2011) 1–11.
- [46] C. Bianchini. *Interfacial Phenomena in Electrocatalysis*, 51 (2011) Springer New York.
- [47] N. Fujiwara, K. Yasuda, T. Ioroi, Z. Siroma and Y. Miyazaki. Preparation of platinum–ruthenium onto solid polymer electrolyte membrane and the application to a DMFC anode. *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 4079–4084.
- [48] Y. Takasu, T. Fujiwara, Y. Murakami, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki and W. Sugimoto. Effect of Structure of Carbon-Supported PtRu Electrocatalysts on the Electrochemical Oxidation of Methanol. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4421.
- [49] A. Gurbani, J. Ayastuy, M. González, J. Herrero, J. Guil and M. Gutiérrez. Comparative study of CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by wet impregnation and deposition-precipitation. *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 547–553.
- [50] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, and D. Wilkinson. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *J. Power Sources.* 155 (2006) 95–110.
- [51] F. Pinna. Supported metal catalysts preparation. *Catal. Today.* 41 (1998) 129–137.
- [52] P. Dhanasekaran, S. Vinod Selvaganesh and S. Bhat. Nitrogen and carbon doped titanium oxide as an alternative and durable electrocatalyst support in polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources.* 304 (2016) 360–372.
- [53] Y. Liu, Y. Zhang, C. Zhai, X. Li and L. Mao. Nitrogen-doped porous carbons supported Pt nanoparticles for methanol oxidation in alkaline medium. *Mater. Lett.* 166 (2016) 16–18.
- [54] E. Antolini. Composite materials for polymer electrolyte membrane microbial fuel cells. *Biosens. Bioelectron.* 69 (2015) 54–70.
- [55] N. Zhu, J. Huang, W. Shen, L. Tu, P. Wu and H. Ma. Carboxylic carbon nanotube: Catalyst support material and oxygen reduction reaction of microbial fuel cells. *Int. J. Electrochem.*

- Sci. (2015) 2634–2645.
- [56] H. Gao and H. Duan. 2D and 3D graphene materials: Preparation and bioelectrochemical applications. *Biosens. Bioelectron.* 65 (2015) 404–419.
- [57] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H. Choi, and J. Baek. Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.* 115 (2015) 4823–4892.
- [58] H. Yuan and Z. He. Graphene-modified electrodes for enhancing the performance of microbial fuel cells. *Nanoscale* (2015) 7022–7029.
- [59] H. Sun, K. Xu, G. Lu, H. Lv and Z. Liu. Graphene-supported silver nanoparticles for pH-neutral electrocatalytic oxygen reduction. *IEEE Trans. Nanotechnol.* 13 (2014) 789–794.
- [60] S. Liu and X. Qin. Manganese Oxides/Graphene Composite as Cathode Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution. *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures* 23 (2015) 824–830.
- [61] L. Ren, Y. Ahn, H. Hou, F. Zhang, and B. Logan. Electrochemical study of multi-electrode microbial fuel cells under fed-batch and continuous flow conditions. *J. Power Sources.* 257 (2014); 454–460.
- [62] J. Albero and H. Garcia. Doped graphenes in catalysis. *J. Mol. Catal. A Chem.* 408 (2015) 296–309.
- [63] K. Jukk, N. Alexeyeva, C. Johans, K. Kontturi and K. Tammeveski. Oxygen reduction on Pd nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composites. *J. Electroanal. Chem.* 666 (2012) 67–75.
- [64] J. Zhang. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications, (2008) Springer London.
- [65] A. Gupta, T. Sakthivel and S. Seal. Recent Development in 2D Materials Beyond Graphene. *Prog. Mater. Sci.* 73 (2015) 44–126.
- [66] F. Pan, J. Jin, X. Fu, Q. Liu and J. Zhang. Advanced oxygen reduction electrocatalyst based on nitrogen-doped graphene derived from edible sugar and urea. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 11108–14.
- [67] J. Warner, F. Schäffel, A. Bachmatiuk, and M. Rummeli. *Characterisation Techniques in Graphene.* Elsevier. (2013) 229–332.
- [68] M. Yi and Z. Shen. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *J. Mater. Chem. A3.* (2015) 11700–11715.
- [69] A. Del Rio, C. Merino, E. Díez and E. Vázquez. Selective suspension of single layer graphene mechanochemically exfoliated from carbon nanofibres. *Nano Res.* 7 (2014) 963–972.

- [70] R. Janot and D. Guérard. Ball-milling: The behavior of graphite as a function of the dispersal media. *Carbon*. 40 (2002) 2887–2896.
- [71] W. Zhao, M. Fang, F. Wu, H. Wu, L. Wang and G. Chen. Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling. *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5817–5819
- [72] R. Whitby, S. Acquah, R. Ma, and Y. Zhu. 1D Nanomaterials. *J. Nanomater.* 2010 (2010) 1–3.
- [73] T. J. Nacken, C. Damm, H. Xing, A. Rüger and W. Peukert. Determination of quantitative structure-property and structure-process relationships for graphene production in water. *Nano Res.* 8 (2015) 1865–1881.
- [74] T. Lin, Y. Tang, Y. Wang, H. Bi, Z. Liu, F. Huang, X. Xie and M. Jiang. Scotch-tape-like exfoliation of graphite assisted with elemental sulfur and graphene–sulfur composites for high-performance lithium-sulfur batteries. *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1283.
- [75] H. Wang, T. Maiyalagan and X. Wang. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catal.* 2 (2012) 781–794.
- [76] Z. Sheng, L. Shao, J. Chen, W. Bao, F. Wang, and X. Xia. Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis. *ACS Nano*. 5 (2011) 4350–4358.
- [77] Y. Deng, Y. Xie, K. Zou and X. Ji. Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors. *J. Mater. Chem. A4.* (2016) 1144–1173.
- [78] Z. Lin, G. Waller, Y. Liu, M. Liu and C. Wong. Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via pyrolysis of graphene oxide and urea, and its electrocatalytic activity toward the oxygen-reduction reaction. *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 884–888.
- [79] R. Pérez, G. Mondragón, A. Allende and J. Palacios. Nano-dimensional CeO<sub>2</sub> nanorods for high Ni loading catalysts: H<sub>2</sub> production by autothermal steam reforming of methanol reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 12702–12708.
- [80] A. Pullamsetty, M. Subbiah and R. Sundara. Platinum on boron doped graphene as cathode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 10251–10261.
- [81] S. Shahgaldi and J. Hamelin. Improved carbon nanostructures as a novel catalyst support in the cathode side of PEMFC: a critical review. *Carbon*. 94 (2015) 705–728.
- [82] Y. Park, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida and M. Watanabe. Deleterious effects of interim cyclic voltammetry on Pt/carbon black catalyst degradation during start-up/shutdown cycling evaluation. *Electrochim. Acta.* 123 (2014) 84–92.

- [83] A. Hernández, M. Sánchez, I. Alonso, K. Aruna, P. Karthikeyan, R. Manoharan, and F. Rodríguez. Evaluation of the Nickel Titanate-Modified Pt Nanostructured Catalyst for the ORR in Alkaline Media. *J. Electrochem. Soc.* 163 (2015) F16–F24.
- [84] G. Zhang, W. Lu, F. Cao, Z. Xiao and X. Zheng. N-doped graphene coupled with Co nanoparticles as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline media. *J. Power Sources.* 302 (2016) 114–125.
- [85] M. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus and R. Saito. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, *Nano Letters.* 10 (2010) 751–758.
- [86] A. Ferrari and D. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 235–46.
- [87] J. Wu, D. Zhang, Y. Wang and B. Hou. Electrocatalytic activity of nitrogen-doped graphene synthesized via a one-pot hydrothermal process towards oxygen reduction reaction. *J. Power Sources.* 227 (2013) 185–190.
- [88] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, I. Kink and K. Tammeveski. Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media. *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 369–376.
- [89] H. Cong, P. Wang, M. Gong and S. Yu. Facile synthesis of mesoporous nitrogen-doped graphene: An efficient methanol-tolerant cathodic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nano Energy.* 3 (2014) 55–63.
- [90] Z. Yang, H. Nie, X. Chen, X. Chen and S. Huang. Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction. *J. Power Sources.* 236 (2013) 238–249.
- [91] N. Mahmood, C. Zhang, H. Yin and Y. Hou. Graphene-based nanocomposites for energy storage and conversion in lithium batteries, supercapacitors and fuel cells. *J. Mater. Chem. A2.* (2014) 15–32.
- [92] C. Zhang, R. Hao, H. Liao and Y. Hou. Synthesis of amino-functionalized graphene as metal-free catalyst and exploration of the roles of various nitrogen states in oxygen reduction reaction. *Nano Energy.* 2 (2013) 88–97.
- [93] L. Qu, Y. Liu, J. B. Baek and L. Dai. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano.* 4 (2010) 1321–1326.
- [94] G. Liu, X. Li, J. Lee, and B. Popov. A review of the development of nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction at USC. *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 207–217.
- [95] J. Yan, T. Wei, B. Shao, Z. Fan, W. Qian, M. Zhang and F. Wei. Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance. *Carbon.* 48 (2010) 487–493.



- [96] C. Zheng, X. Zhou, H. Cao, G. Wang and Z. Liu. Synthesis of porous graphene/activated carbon composite with high packing density and large specific surface area for supercapacitor electrode material. *J. Power Sources*. 258 (2014) 290–296.
- [97] Q. Shi, Y. Lei, Y. Wang, H. Wang, L. Jiang, H. Yuan, D. Fang, B. Wang, N. Wu and Y. Gou. B, N-codoped 3D micro/mesoporous carbon nanofibers web as efficient metal-free catalysts for oxygen reduction. *Curr. Appl. Phys.* 15 (2015) 1606–1614.
- [98] N. Anastasijević, V. Vesović, and R. Adžić. Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode: Part I. Theory. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 229 (1987) 305–316.
- [99] J. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H. Bongard, A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schoth and K. Mayrhofer. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 44–67.
- [100] Z. Zhou, X. Kang, Y. Song and S. Chen. Enhancement of the electrocatalytic activity of Pt nanoparticles in oxygen reduction by chlorophenyl functionalization. *Chem. Commun. Chem. Commun* 48 (2012) 3391–3393.
- [101] F. Pan, S. Guo and J. Zhang. Swelling-induced synthesis of nitrogen-doped graphene for oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta.* 180 (2015) 29–36.
- [102] Y. Zhang, K. Fugane, T. Mori, L. Niu and J. Ye. Wet chemical synthesis of nitrogen-doped graphene towards oxygen reduction electrocatalysts without high-temperature pyrolysis. *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 6575–6580.
- [103] D. Nagaraju, S. Devaraj and P. Balaya. Palladium nanoparticles anchored on graphene nanosheets: Methanol, ethanol oxidation reactions and their kinetic studies. *Mater. Res. Bull.* 60 (2014); 150–157.
- [104] G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu and J. Yao. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 8192–8195.
- [105] V. Parambath, R. Naga, and S. Ramaprabhu. Effect of Nitrogen Doping on Hydrogen Storage Capacity of Palladium Decorated Graphene. *Langmuir.* 28 (2012) 7826–7833.
- [106] Y. Li, Y. Yu, J. Wang, J. Song, Q. Li, M. Dong and C. Liu. CO oxidation over graphene supported palladium catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 189–196.
- [107] R. Muralidharan, M. McIntosh and X. Li. In situ surface-enhanced Raman spectroscopic study of formic acid electrooxidation on spontaneously deposited platinum on gold. *Phys. Chem.* 15 (2013) 828–851.
- [108] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu and R. Chen. Size-Dependent Activity of Palladium Nanoparticles for Oxygen Electroreduction in Alkaline Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B643–B649.

- [109] J. Yang, C. Tian, L. Wang and H. Fu. An effective strategy for small-sized and highly-dispersed palladium nanoparticles supported on graphene with excellent performance for formic acid oxidation. *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3384–3390.
- [110] J. Prabhuram, T. Zhao, C. Wong and J. Guo. Synthesis and physical/electrochemical characterization of Pt/C nanocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources.* 134 (2004) 1–6.
- [111] M. Shao. Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. *J. Power Sources* 196. (2011) 2433–2444.
- [112] R. Sekol, X. Li, P. Cohen, G. Doubek, M. Carmo and A. Taylor. Silver palladium core–shell electrocatalyst supported on MWNTs for ORR in alkaline media. *Appl. Catal. B Environ.* 138–139 (2013) 285–293.
- [113] J. Kim, T. Momma and T. Osaka. Synthesis of carbon-supported Pd-Sn catalyst by ultrasonic irradiation for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources.* 189 (2009) 909–915.
- [114] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng and Y. Li. Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *J. Catal.* 229 (2005) 206–212.
- [115] K. Fugane, T. Mori, D. Ou, A. Suzuki, H. Yoshikawa, T. Masuda, K. Uosaki, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, N. Okazaki, I. Matolinova and V. Matolin. Activity of oxygen reduction reaction on small amount of amorphous CeO<sub>x</sub> promoted Pt cathode for fuel cell application. *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 3874–3883.
- [116] T. Masuda, H. Fukumitsu, K. Fugane, H. Togasaki, D. Matsumura, K. Tamura, Y. Nishihata, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, T. Mori and K. Uosaki. Role of cerium oxide in the enhancement of activity for the oxygen reduction reaction at Pt-CeO<sub>x</sub> nanocomposite electrocatalyst -An in situ electrochemical X-ray absorption fine structure study. *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 10098–10102.
- [117] A. Altamirano, A. Fernández, and F. Rodríguez. Preparation and characterization of Pt-CeO<sub>2</sub> and Pt-Pd electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in the absence and presence of methanol in alkaline medium. *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 12657–12666.
- [118] S. Yu, Q. Liu, W. Yang, K. Han, Z. Wang and H. Zhu. Graphene-CeO<sub>2</sub> hybrid support for Pt nanoparticles as potential electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochim. Acta.* 94 (2013) 245–251.
- [119] D. Lim, W. Lee, D. Choi and H. Lee. Effect of ceria nanoparticles into the Pt/C catalyst as cathode material on the electrocatalytic activity and durability for low-temperature fuel cell. *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 85–96.
- [120] D. Ou, T. Mori, K. Fugane, H. Togasaki, F. Ye and J. Drennan. Stability of ceria supports in Pt-CeO<sub>x</sub>/C catalysts. *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 19239–19245.

- [121] H. Vlamakis, Y. Chai, P. Beaugard, R. Losick, and R. Kolter. Sticking together: building a biofilm the *Bacillus subtilis* way. *Nat. Rev. Microbiol.* 11 (2013) 157–168.
- [122] K. Lemon, A. Earl, H. Vlamakis, C. Aguilar and R. Kolter. Biofilm Development with an Emphasis on *Bacillus subtilis* in *Current Topics in Microbiology and Immunology*. 322 (2008) 1–16.
- [123] M. Morikawa. Beneficial biofilm formation by industrial bacteria *Bacillus subtilis* and related species. *J. Biosci. Bioeng.* 101 (2006) 1–8.
- [124] D. Monroe. Looking for Chinks in the Armor of Bacterial Biofilms. *PLoS Biol.* 5 (2007) 2458–2461.
- [125] B. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete and K. Rabaey. Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5181–5192.
- [126] Z. Ren, H. Yan, W. Wang, M. Mench, and J. Regan. Characterization of microbial fuel cells at microbially and electrochemically meaningful time scales. *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 2435–2441.
- [127] L. Tan, Z. Liu, N. Li, J. Zhang, L. Zhang and S. Chen. CuSe decorated carbon nanotubes as a high performance cathode catalyst for microbial fuel cells. *Electrochim. Acta.* 213 (2016) 283–290.
- [128] G. Lepage, F. Albernaz, G. Perrier and G. Merlin. Characterization of a microbial fuel cell with reticulated carbon foam electrodes. *Bioresour. Technol.* 124 (2012) 199–207.
- [129] M. Kannan and G. Gnana. Current status, key challenges and its solutions in the design and development of graphene based ORR catalysts for the microbial fuel cell applications. *Biosens. Bioelectron.* 77 (2015) 1208–1220.
- [130] K. Rabaey and W. Verstraete. Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation. *Trends Biotechnol.* 23 (2005) 291–298.