



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

“Desarrollo de electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno con aplicaciones en almacenamiento de energía”

Presenta:

I.Q. Deysi Gómez Cholula

Para obtener el grado académico:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

Bajo la dirección de:

Dr. Ignacio González Martínez

Dr. Guadalupe Ramos Sánchez

Sinodales:

Dr. Hugo Sánchez Soriano

Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta

Ciudad de México, 11 de febrero de 2021.



ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00701
Matrícula: 2173802434

DESARROLLO DE ELECTROCATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO CON APLICACIONES EN ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA.

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 10:00 horas del día 11 del mes de febrero del año 2021 POR VIA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DR. HUGO SANCHEZ SORIANO
DRA. ROSA DE GUADALUPE GONZALEZ HUERTA
DR. GUADALUPE RAMOS SANCHEZ



Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: DEYSI GOMEZ CHOLULA

DEYSI GOMEZ CHOLULA
ALUMNA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. HUGO SANCHEZ SORIANO

VOCAL

DRA. ROSA DE GUADALUPE GONZALEZ HUERTA

SECRETARIO

DR. GUADALUPE RAMOS SANCHEZ

El presente documento cuenta con la firma –autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta – Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella



Agradecimientos

Gracias a la Universidad Autónoma Metropolitana (Unidad Iztapalapa) por brindarme la oportunidad de formarme como maestra en ciencias químicas.

Agradezco a Nacho (Dr. Ignacio González Martínez) por darme la oportunidad de ser parte de su equipo de investigación en el área de electroquímica, por compartir su experiencia y tiempo para realizar mi proyecto de maestría.

Agradezco al Dr. Guadalupe Ramos Sánchez quien ha sido mi guía en este mundo maravilloso de la investigación, gracias por el apoyo y motivación durante el desarrollo de este proyecto.

Expreso mi agradecimiento a la Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta por su disposición y sugerencias en la realización de este proyecto.

Gracias al Dr. Hugo Sánchez Soriano por la asesoría y valiosas aportaciones en este proyecto.

Agradezco al laboratorio de Físicoquímica de Superficies por facilitarme sus instalaciones para la parte experimental de este proyecto; en específico al Dr. Juan Marcos Esparza Schulz y a la Dra. Sandra Luz Castañón Alonso por compartir su conocimiento y experiencia.

También agradezco a cada uno de mis profesores de esta casa de estudios por su paciencia, dedicación y motivación para adentrarme en la investigación.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para el logro de este grado académico.



Dedicatoria

Dedico esta tesis a mis padres, Cirenia y Roberto quienes siempre me han brindado su apoyo en mi sueño de ser científica.



Índice

Agradecimientos	3
Dedicatoria.....	4
Índice.....	5
Índice de figuras	8
Índice de tablas	10
Resumen.....	11
Introducción.....	13
Capítulo 1 Marco teórico.....	15
1.1 Baterías.....	16
1.1.1 ¿Qué son las baterías?	16
1.1.2 Clasificación de las baterías.....	17
1.1.2.1 Baterías metal-aire.....	18
1.2 Electrocatálisis de la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR).	21
1.2.1 Electroquímica del oxígeno en el electrolito acuoso.	22
1.2.2 Termodinámica y cinética de la electrocatálisis del oxígeno.	22
1.3 Electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno.....	23
1.3.1 Clasificación de los electrocatalizadores para la RRO de las MABs.	23
1.3.2 Propiedades de los electrocatalizadores.....	25
1.3.2.1 Conductividad electrónica.....	25
1.3.2.2 Actividad catalítica.	26
1.3.2.3 Estabilidad química.	28
1.3.2.4 Alta área superficial.....	28
1.3.2.5 Alta porosidad.	28
1.4 Nanofibras de carbono.....	29
1.4.1 Propiedades de las nanofibras de carbono (CNFs).	30
1.4.1.1 Conductividad eléctrica.....	30
1.4.1.2 Conductividad térmica.	30
1.4.1.3 Propiedades mecánicas.....	30
1.5 Síntesis de CNFs.....	31
1.5.1 Electrohilado	31



1.5.1.1	Configuración básica y proceso de electrohilado.	31
1.5.2	Propiedades de la nanofibras electrohiladas.	33
1.5.2.1	Relación de aspecto.	33
1.5.2.2	Orientación molecular.	33
1.5.2.3	Superficie específica.	33
1.5.2.4	Tamaño del poro.	34
1.5.2.5	Propiedades mecánicas.	34
Capítulo 2	Metodología experimental.	36
2.1	Síntesis.	37
2.1.1	Primera propuesta de síntesis (I-M-N/CNFs).	37
2.1.2	Segunda propuesta de síntesis (E-M-N/CNFs).	38
2.2	Caracterización espectroscópica.	39
2.2.1	Difracción de rayos X (XRD).	39
2.2.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).	39
2.2.3	Adsorción de nitrógeno.	40
2.2.4	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).	40
2.3	Caracterización electroquímica.	40
2.3.1	Electrodo de trabajo.	40
2.3.2	Montaje y evaluación electroquímica.	41
Capítulo 3	Resultados.	42
3.1	Caracterización espectroscópica.	43
3.1.1	Difracción de Rayos X (XRD).	43
3.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	46
3.1.3	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS).	50
3.1.4	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).	53
3.1.5	Adsorción de nitrógeno.	56
3.2	Caracterización electroquímica.	58
3.2.1	Estudio de la ORR con Voltametría de barrido lineal (LSV) empleando un RDE.	58
3.2.2	Parámetros cinéticos.	61
3.2.2.1	Cálculo del número de electrones transferidos a través del análisis Koutecky-Levich. 62	



3.2.2.2	Pendiente de Tafel.	63
Capítulo 4	Conclusiones y perspectivas.....	68
4.1	Conclusiones.....	69
4.2	Perspectivas	69
Capítulo 5	Anexos	76
5.1	Conceptos fundamentales	77
5.1.1	Sobrepotencial (η).....	77
5.1.2	Densidad de corriente de intercambio j_0	77
5.1.3	Coeficiente de transferencia de carga	77
5.1.4	Pendiente de Tafel	77
5.1.5	Koutecky levich.....	78
5.1.6	Difracción de Rayos X (XRD).....	79



Índice de figuras

Figura 1 Bateria como dispositivo de almacenamiento de energía a gran escala ²	13
Figura 2 Clasificación más común de los distintos tipos de baterías electroquímicas.....	18
Figura 3 Diagrama esquemático del proceso de descarga en una MAB, se muestran los componentes y flujo de especies.	19
Figura 4 Cronología del progreso de investigación en las MABs ⁶	20
Figura 5 Resumen de parámetros de evaluación, desafíos y estrategias de diseño de materiales para las MABs ⁶	21
Figura 6 Esquema de la ORR vía directa de 4 electrones en un electrolito acuoso alcalino.....	23
Figura 7 a) Defectos e irregularidades en el camino de cruce del electrón que son desviados por átomos o defectos y toman un camino irregular a través de un conductor. b) La nube electrónica es el lugar de rotación o movimiento de los electrones de valencia en los metales o los átomos de carbono.	26
Figura 8 Clasificación de las nanofibras de carbono. a) Perpendiculares, b) Inclinas y c) Paralelas.	29
Figura 9 Diagrama esquemático de un equipo de electrohilado.	32
Figura 10 Aplicaciones de las nanofibras de carbono en una amplia gama de áreas ³⁸	33
Figura 11 Proceso de síntesis para la obtención de I-M-N/CNFs vía impregnación.	38
Figura 12 Proceso de síntesis para la obtención de E-M-N/CNFs vía electrohilado.	39
Figura 13 Diagrama esquemático de la configuración típica de un electrodo de disco giratorio (RDE) en un arreglo de tres electrodos. CE y RE son las siglas de contraelectrodo y electrodo de referencia ¹⁴	40
Figura 14 Arreglo típico de una celda de tres electrodos contra electrodo (CE), electrodo de disco rotatorio (RDE) y electrodo de referencia (RE) ¹⁴	41
Figura 15. Difractogramas de las I-N-CNFs sintetizadas vía impregnación. a) Difractograma de las N-CNFs, b) difractograma de las I-Co-N/CNFs, c) carta cristalográfica del Co metálico (98-062-2435), d) difractograma de las I-Ni-N/CNFs, e) carta cristalográfica del Ni metálico (98-016-2415), f) difractograma de las I-Fe-N/CNFs, g) carta cristalográfica del Fe _{21.28} O ₃₂ (98-018-0983) y h) carta cristalográfica del Fe metálico (98-018-0969). Los planos señalados en color rojo corresponden a los planos característicos de las CNFs.	43
Figura 16 Difractogramas de las E-M-N/CNFs sintetizadas vía electrohilado. a) Difractograma de las N-CNFs, b) difractograma de las E-Co-N/CNFs, c) difractograma de las E-Ni-N/CNFs, d) difractograma de las E-Fe-N/CNFs, e) carta cristalográfica del Fe _{21.28} O ₃₂ (98-018-0983) y f) carta cristalográfica del Fe metálico (98-018-0969). Los planos señalados en color rojo corresponden a los planos característicos de las CNFs.	44
Figura 17. Imágenes de SEM de las I-Ni-N/CNFs (a-c), I-Co-N/CNFs (d-f) y I-Fe-N/CNFs (g-i). Imagen de las fibras carbonizado a 900°C (a, d y g), cúmulos sobre las nanofibras (b, f e i) y forma característica de las nanofibras (c, e y h).	48
Figura 18 Imágenes de SEM de las E-Ni-N/CNFs (a-c), E-Co-N/CNFs (d-f) y E-Fe-N/CNFs (g-i). Fibras obtenidas con la técnica de electrohilado (a, d y g), fibras después de la estabilización a 280°C en	



atmósfera de aire (b, e y h) y nanofibras después de la carbonización a 900°C en atmósfera de nitrógeno.....	49
Figura 19 Análisis elemental de la superficie de las E-Co-N/CNFs que confirman la presencia de Co en este material, también se muestra una tabla con la cuantificación del microanálisis químico: porcentaje en peso (Wt%) y porcentaje atómico (At%) de todos los elementos presentes.	51
Figura 20 Análisis elemental de la superficie de las E-Ni-N/CNFs que confirman la presencia de Ni en este material, también se muestra una tabla con la cuantificación del microanálisis químico: porcentaje en peso (Wt%) y porcentaje atómico (At%) de todos los elementos presentes.	52
Figura 21 Análisis elemental de la superficie de las E-Fe-N/CNFs que confirman la presencia de Fe en este material, también se muestra una tabla con la cuantificación del microanálisis químico: porcentaje en peso (Wt%) y porcentaje atómico (At%) de todos los elementos presentes.	52
Figura 22 Espectros FTIR desde el precursor metálico (Co-Pc) hasta la obtención de E-Co-N/CNFs.	54
Figura 23 Espectros FTIR desde los precursores metálicos hasta la obtención de a) E-Ni-N/CNFs y b) E-Fe-N/CNFs.	54
Figura 24 Cambio en la estructura molecular en el proceso de síntesis de las nanofibras de carbono. a) Ftalocianina metálica rodeada por el polímero PAN, b) deshidrogenación cíclica, c) posición de los nitrógenos y M-N _x en los materiales M-N-C.....	55
Figura 25 Isotermas de adsorción de nitrógeno de las I-Co-N/CNFs, I-Ni-N/CNFs y I-Fe-N/CNFs. ...	56
Figura 26 Curvas de polarización de la ORR sobre a) I-Ni-N/CNFs, b) I-Fe-N/CNFs, c) I-Co-N/CNFs, d) E-Ni-N/CNFs, e) E-Co-N/CNFs, f) E-Fe-N/CNFs en una solución de KOH 0.1 M saturada con oxígeno a diferentes velocidades de rotación y una velocidad de barrido línea.	59
Figura 27 a) Comparación de las curvas de polarización de la ORR sobre N/CNFs y E-M-N/CNFs en una solución de KOH 0.1 M saturada con oxígeno a 900 rpm y una velocidad de barrido lineal de $v=0.5$ mV/s desde el OCP hacia potenciales catódicos. La flecha amarilla indica que a una densidad de corriente específica ($j = 1$ mA cm ⁻²) los diferentes materiales requieren un η diferentes para entregar esa misma corriente.	61
Figura 28 Gráficas de Koutecky-Levich a diferentes potenciales para a) I-Ni-N/CNFs, b) I-Fe-N/CNFs, c) I-Co-N/CNFs, d) E-Ni-N/CNFs, e) E-Co-N/CNFs y f) E-Fe-N/CNFs.....	63
Figura 29 Pendientes de las gráficas de Tafel para los materiales I-Co-N/CNFs, I-Ni-N/CNFs, I-Fe-N/CNFs, E-Co-N/CNFs, E-Ni-N/CNFs y E-Fe-N/CNFs.....	65
Figura 30 Gráfico de Tafel para la parte catódica y anódica de la curva corriente-sobrepotencial de la ORR.	78



Índice de tablas

Tabla 1 Clasificación de electrocatalizadores para la RRO actualmente estudiados.....	24
Tabla 2 Planos y distancias interplanares “d” de las I-M-N/CNFs y E-M-N/CNFs.....	45
Tabla 3 Planos y tamaño de cristal “Lc” de las I-M-N/CNFs y E-Fe-N/CNFs.....	46
Tabla 4 Diámetros medios calculados con el programa ImageJ para las I-M-N/CNFs después de la carbonización a 900°C.....	48
Tabla 5 Diámetros medios calculados con el programa ImageJ para las E-M-NF, E-M-NF 280°C y E-Ni-N/CNFs.....	50
Tabla 6 área superficial específica y diámetros promedio de microporos y mesoporos de las I-M-N/CNFs.....	57
Tabla 7 Indicadores clave de actividad de la cinética de reacción de las N/CNFs, I-M-N/CNFs y E-M-N/CNFs.....	61
Tabla 8 Número de electrones calculados para los electrocatalizadores sintetizados vía impregnación.....	63
Tabla 9 Parámetros cinéticos obtenidos de la ORR con los materiales I-M-N/CNFs y E-M-N/CNFs.....	66



Resumen

En el presente trabajo se propone la síntesis de tres nuevos electrocatalizadores para mejorar la cinética de la ORR para aplicaciones de almacenamiento de energía. Los electrocatalizadores híbridos pretenden conjuntar las mejores características de nanofibras de carbono (CNFs) y aumentar sus características catalíticas mediante el dopaje con metales de transición a partir de los precursores PAN (poliacrilonitrilo) y MPc (ftalocianinas metálicas, M= Fe, Co y Ni). Para lograr la estructura híbrida, dos métodos de síntesis se emplearon usando la técnica de electro hilado en combinación con estabilización oxidativa y carbonización en una atmósfera inerte a alta temperatura. En el primer método se adiciona el metal después de la formación de las nanofibras (E-M-N/CNFs); mientras que, en el segundo, se adicionaron los precursores desde el electro hilado (I-M-N/CNF). La actividad electrocatalítica de los materiales sintetizados se determinó mediante caracterización electroquímica empleando la técnica de voltamperometría de barrido lineal (LSV) con electrodo de disco rotatorio (EDR); a partir de las curvas de polarización obtenidas, se calcularon los parámetros electrocinéticos para la ORR a través del análisis Koutecky-Levich y Tafel. El método de síntesis y el metal específico de la MPc influenciaron las propiedades del material final. Se observó una mejora significativa en la actividad electrocatalítica de las E-M-N/CNFs en comparación con las I-M-N/CNF y N/CNFs (nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno); las E-Fe-N/CNFs exhiben una actividad electrocatalítica en un medio básico comparable con electrocatalizadores basados en Pt/C. Para determinar sobre las características que favorecen el aumento de la actividad catalítica, los materiales también fueron caracterizados espectroscópicamente y estructuralmente. Se empleó la difracción de rayos X (XRD) para conocer la estructura (el grado de grafitización), las I-M-N/CNFs resultaron ser estructuralmente más parecidas al grafito, mientras que los metales forman cúmulos metálicos sobre la estructura grafitica. La morfología se investigó mediante la técnica de SEM, el método E-M-N/CNFs favorece la formación de estructuras alargadas bien definidas; sin embargo, por DRX no se determinó la presencia de los metales, aunque por EDS se determinó su presencia. La identificación de grupos funcionales y enlaces moleculares se realizó a través de FTIR, durante la formación de la nanofibra mediante E-M-N/CNFs se observó que los enlaces M-N de la MPc se mantienen a lo largo de la síntesis. Además, se estudiaron las propiedades texturales como la distribución del tamaño de los microporos y mesoporos, el área de superficie específica (SSA) y el volumen total de los poros, los cálculos revelaron que las E-M-N/CNFs tienen una mayor SSA. Mediante esta caracterización se determinó que las razones del aumento de la actividad catalítica están más relacionadas con la formación de una estructura porosa de alta área superficial y la presencia de Nanopartículas de óxidos de hierro y no necesariamente al dopaje del metal en la estructura grafitica.



Abstract

In this work is proposed the synthesis of three new hybrid electrocatalysts intended to improve the kinetics of the ORR for energy storage applications. The hybrid electrocatalysts combine the best characteristics of carbon nanofibers (CNFs) and increase their catalytic characteristics through doping with transition metals from MPc (metal phthalocyanines, M = Fe, Co and Ni and PAN (polyacrylonitrile) and) precursors. To achieve the hybrid structure, two synthesis methods were employed using the electro spinning technique in combination with oxidative stabilization and carbonization in an inert atmosphere at high temperature. In the first method, the metal is added after the formation of the nanofibers (E-M-N/CNFs); while, while in the second, the precursors were added during the electro spinning process (I-M-N/CNFs). The electrocatalytic activity of the synthesized materials was determined by electrochemical characterization using linear scanning voltammetry (LSV) in combination with a rotating disk electrode (RDE); from the obtained polarization curves, the electrokinetic parameters for the ORR were calculated through Koutecky Levich and Tafel analysis. The synthesis method and the specific metal (from the MPc) influenced the properties of the obtained materials. A significant improvement in the electrocatalytic activity of E-M-N/CNFs was observed in comparison with I-M-N/CNFs and N/CNFs; the materials obtained through E-Fe-N/CNFs exhibit electrocatalytic activity in basic media comparable to Pt/C based electrocatalysts. To determine the characteristics that increase the catalytic activity, the materials were characterized by spectroscopic and structural methods. X ray diffraction (XRD) was used to determine the structure of the materials (the degree of graphitization), the I-M-N/CNFs turned out to be structurally more similar to graphite, while the metals form metallic clusters on the graphitic structure. The materials morphology was investigated by Scanning Electron Microscopy, the E-M-N/CNFs method induce the formation of elongated well defined structures; however, by XRD was not possible to determine the presence of metals; on the other hand, by EDS their presence was confirmed. The identification of functional groups was carried out through FTIR, during the formation of the nanofiber by E-M-N/CNFs it was observed that the MPc M-N bonds remain throughout the synthesis, indicating a high probability for graphitic metal doping. In addition, textural properties such as size distribution of micropores and mesopores, specific surface area (SSA), and total pore volume were studied, the calculations revealed that the E-M-N/CNFs have a higher SSA. Through this characterization, it was determined that the reasons behind the increase of the catalytic activity are more related to the formation of a high surface porous structure and the presence of iron oxide nanoparticles and not necessarily to doping the graphitic structure with the transition metals.

Introducción

La conversión de energía a partir de fuentes renovables es considerada una solución prometedora para disminuir la dependencia de combustibles fósiles; sin embargo, la llamada electricidad renovable y "verde" generada a partir de fuentes naturales, como la solar o la eólica, es intrínsecamente fluctuante e intermitente debido a la variedad de condiciones climáticas¹. Es debido a estas circunstancias, que los sistemas renovables requieren dispositivos de almacenamiento de energía a gran escala para contrarrestar su variabilidad (figura 1).



Figura 1 Batería como dispositivo de almacenamiento de energía a gran escala².

Entre las diversas tecnologías de almacenamiento eléctrico, las baterías electroquímicas son uno de los sistemas más eficientes y confiables, debido a que pueden convertir la energía eléctrica directamente en energía química o viceversa mediante un tipo especial de reacciones químicas llamadas de reducción/oxidación, redox¹.

Las baterías recargables de Ion-Litio (LIBs, Lithium Ion Battery) son consideradas en la actualidad como la tecnología de almacenamiento de energía más importante, debido a su ciclo de vida relativamente largo (> 5000 ciclos) y alta eficiencia energética (> 90%)³. Las LIBs han tenido éxito en el suministro de energía en dispositivos portátiles; sin embargo, su capacidad y densidad energética disponible han sido insuficientes en aplicaciones para vehículos eléctricos y redes eléctricas^{4,5}. Por lo tanto, se requiere con urgencia el desarrollo de nuevas tecnologías de almacenamiento de alta densidad energética para dichas aplicaciones. Una de estas tecnologías es la batería metal-aire (MAB, Metal Air Battery). Las MABs son una familia de baterías electroquímicas que se caracterizan por funcionar mediante un mecanismo de oxidación de metales en uno de los electrodos y la reducción de oxígeno en el otro, exhibiendo una gran densidad energética teórica que puede llegar a ser de 3 a 30 veces mayor que las LIBs. Para el caso específico de las baterías Zn-aire, la densidad de energía teórica es de 1350 W h kg^{-1} , también tiene la ventaja de un bajo costo ($\$10 \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$) en comparación con las LIBs ($\$400\text{-}800 \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$) y un funcionamiento



amigable con el medio ambiente⁶. Por lo tanto, la familia de MABs son dispositivos viables de almacenamiento de energía electroquímica.

Actualmente la comercialización de las MABs se ve obstaculizada principalmente por las dificultades inherentes a la cinética y mecanismo de dos reacciones importantes que se llevan a cabo en estos dispositivos: la reacción de reducción de oxígeno (ORR, Oxygen Reduction Reaction) y la reacción de evolución de oxígeno (OER, Oxygen Evolution Reaction)⁷. Estas reacciones desempeñan un papel vital en la carga/descarga, el ciclo de vida útil y la eficiencia energética de la batería.

La mayoría de los materiales empleados actualmente como electrocatalizadores están clasificados en dos categorías: materiales basados en carbono y materiales basados en metales de transición. En este trabajo se plantea la posibilidad de sintetizar materiales híbridos que capturen las mejores características de ambos tipos catalizadores.



Capítulo 1 Marco teórico



El rendimiento electroquímico prometedor, el bajo costo y la alta densidad energética son factores que han impulsado el interés de la investigación en las MABs. El problema más crítico de estas baterías sigue siendo la química del oxígeno originada por los altos sobrepotenciales de la ORR⁸. Por lo tanto, para aumentar el rendimiento de la ORR es esencial contar con electrocatalizadores eficientes. Los electrocatalizadores convencionales basados en metales nobles no pueden satisfacer la demanda de fabricación a gran escala debido a su alto precio y las escasas reservas en la tierra¹. A fin de reducir la dependencia o incluso sustituir el uso de electrocatalizadores basados en metales nobles en los sistemas de energía renovable, se proponen materiales basados en metales de transición no nobles soportados en carbono. De modo que, el diseño de materiales basados en carbono y metales de transición para aumentar los sitios activos, mejorar la cinética sobre estos sitios activos, modular la estructura para optimizar la capacidad de adsorción hacia los intermediarios de la reacción, así como controlar las facetas de la red de electrocatalizadores podría facilitar notablemente la ORR.

Es bien sabido que el número de sitios activos es un factor crítico para determinar el rendimiento electrocatalítico, más sitios activos definitivamente significan actividades catalíticas mejores. Por consiguiente, sería una estrategia prominente diseñar un catalizador con más sitios activos. ¿Qué puede hacerse para crear sitios activos? Los electrocatalizadores muestran un notable rendimiento dependiente de la estructura; por lo tanto, a fin de facilitar el rendimiento electrocatalítico, una estrategia prometedora es diseñar materiales con abundante estructura mesoporosa (gran superficie específica) para exponer más sitios activos. Además, promover la adsorción de reactivos e intermediarios en la superficie de los catalizadores, facilitar la difusión de especies activas, mejorar el transporte de masa y, por consiguiente, mejorar la cinética electroquímica. El empleo de nanofibras de carbono dopadas con heteroátomos podría considerarse como una solución alternativa para maximizar el papel de la estructura porosa y promover la dispersión del centro activo del metal.

En este primer capítulo se revisan los conceptos básicos sobre las baterías. Este acercamiento permitirá la comprensión general del estado del arte. Después de definir sus componentes y estructura, se dará una visión general de las características de la MABs y la investigación se centrará en el cátodo de aire y los electrocatalizadores que pueden ayudar a mejorar la actividad catalítica de la ORR que se lleva a cabo en este componente.

1.1 Baterías

1.1.1 ¿Qué son las baterías?

Las baterías se nombran de esta forma porque están compuestas de múltiples unidades simples denominadas celdas electroquímicas. Estas celdas pueden ser llamadas celdas electroquímicas o galvánicas, debido a que almacenan energía eléctrica en forma de energía



química, pero también la liberan cuando es requerido. Las reacciones galvánicas que se llevan a cabo en estos dispositivos son termodinámicamente favorables (la diferencia de energía libre de Gibbs, ΔG , es negativa) y se producen espontáneamente cuando dos materiales de diferentes potenciales de reducción estándar están conectados por una carga electrónica. El material con el potencial de reducción estándar menos positivo experimenta una reacción de oxidación que proporciona electrones por el circuito externo al material con el potencial de reducción estándar más positivo, que a su vez experimenta una reacción de reducción. Estas medias reacciones se producen simultáneamente y permiten la conversión de la energía química en energía eléctrica mediante la transferencia de electrones a través del circuito externo. Durante un proceso espontáneo el material con el potencial de reducción estándar menos positivo se denomina electrodo negativo o ánodo (ya que proporciona electrones), mientras que el material con el potencial de reducción estándar más positivo se denomina electrodo positivo o cátodo (ya que acepta electrones)⁹.

Además de los electrodos, otros dos componentes son necesarios para que se produzcan tales reacciones y son la solución electrolítica y el separador. El electrolito es un material conductor de iones, que puede estar presente en forma de solución acuosa, sal fundida o sólida, y tiene la función de proveer el transporte de iones, necesario para contrarrestar los cambios en los estados de oxidación durante las reacciones redox. Mientras que el separador es una membrana que impide físicamente el contacto directo entre los dos electrodos y permite el paso de iones, pero no de electrones; por lo tanto, asegura el aislamiento eléctrico para la neutralización de la carga tanto en el ánodo como en el cátodo una vez completada la reacción⁹.

1.1.2 Clasificación de las baterías.

Es necesario mencionar que existen dos tipos principales de baterías: las baterías primarias y las secundarias. En las baterías primarias, la energía química almacenada en la celda se encuentra contenida de tal forma que sólo puede utilizarse una vez para generar electricidad, es decir, una vez que la celda se descarga completamente no puede ser utilizada más. Las baterías secundarias son baterías recargables, este tipo de baterías puede reutilizarse muchas veces después de descargarse, aplicando energía eléctrica a la celda para provocar la reacción inversa. En una celda galvánica, la reacción directa es espontánea, mientras que la reacción inversa que tiene lugar durante la carga es termodinámicamente desfavorable ($\Delta G = \text{positivo}$).

Existen varias clasificaciones de las baterías, que dependen de la química que utilizan, también pueden clasificarse atendiendo a su uso y/o condiciones de operación. La clasificación más común (Figura 2), cataloga a las baterías metal aire en ambas clasificaciones, primarias y secundarias¹⁰.

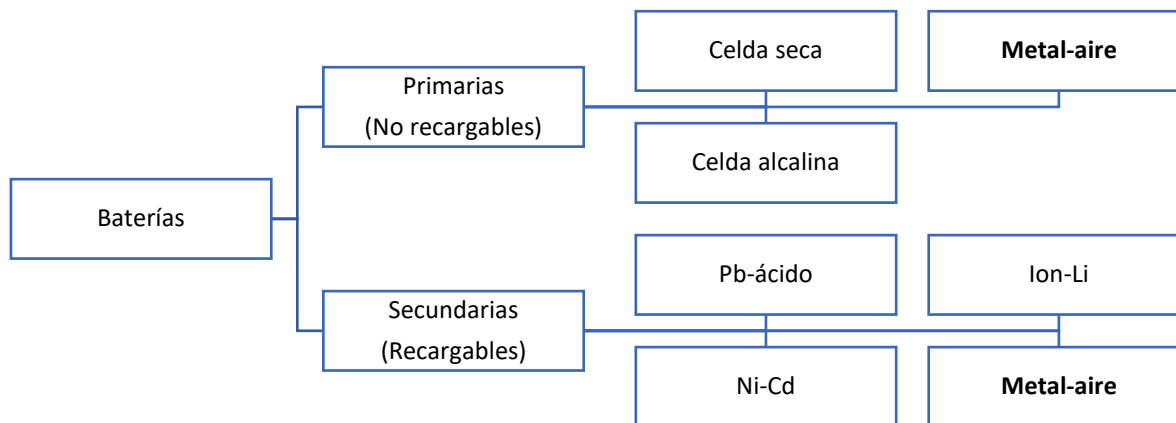


Figura 2 Clasificación más común de los distintos tipos de baterías electroquímicas.

Entre todas las opciones de baterías disponibles actualmente, las baterías de ion litio juegan el papel más importante ya que han penetrado profundamente en cada rincón de nuestra vida. A pesar de su gran éxito, se ha hecho un gran esfuerzo para mejorar continuamente su densidad energética. Esta necesidad se ha hecho cada vez más urgente en los últimos años y está impulsada por la demanda de electrificar el transporte y promover el almacenamiento de energía estacionaria a escala de la red. Lamentablemente, la tecnología convencional de las baterías de ion litio basada en la química de intercalación se está acercando a su límite de rendimiento. En la actualidad se cree en general que nuevas mejoras en la tecnología de las baterías de ion litio pueden suponer como mucho un aumento adicional del 30% en la densidad de energía. Por lo tanto, se están buscando activamente nuevos productos químicos y sistemas con una densidad de energía objetivo de 500 Wh/kg y un costo <100 dólares/kWh.

Entre varios candidatos viables, las baterías de metal-aire han ganado un gran interés, ya que tienen una alta densidad de energía teórica que es aproximadamente de 3 a 30 veces mayor que la de las baterías de ion litio⁸.

1.1.2.1 Baterías metal-aire.

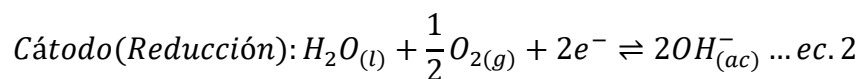
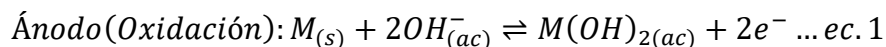
Las baterías Metal-Aire (MABs) son un sistema de almacenamiento de energía basado en reacciones electroquímicas de carga/descarga que ocurren entre un "electrodo de aire" (se le llama así porque suele estar constituido por carbono poroso que permite el libre paso del



aire) positivo (cátodo) y un electrodo de metal negativo (ánodo); estos dispositivos también están formados por un electrolito y un separador como representa en la figura 3.

Los metales más investigados para el electrodo de metal son el Zn, Li, Al, Mg y Na. Para los metales altamente activos que son inestables en sistemas acuosos, como el Li, Na y K, se suele requerir un electrolito aprótico no acuoso, mientras que, para los metales relativamente inactivos, como el Zn, Al, Fe y Mg, se emplean electrolitos alcalinos. El electrodo de aire suele estar compuesto por un electrocatalizador (comúnmente un material de carbono poroso). El separador es un componente opcional de una MAB que se utiliza para separar dos electrolitos diferentes, obstruir algunos procesos irreversibles como la disolución y evitar el cortocircuito causado por las dendritas del metal. El electrolito puede ser de naturaleza acuosa o no acuosa⁶.

En las MABs, durante el proceso de descarga, el ánodo de metal se oxida, liberando electrones al circuito externo; el oxígeno se difunde en el cátodo a través de la estructura porosa del electrodo de aire, que acepta los electrones del ánodo, y reduce el oxígeno (ORR). Las reacciones típicas durante la descarga de una MABs que usan electrolitos acuosos y en condiciones alcalinas, se expresan mediante las ecuaciones 1 y 2¹². Durante el proceso de carga, las reacciones se invierten⁴.



donde M representa el metal del ánodo.

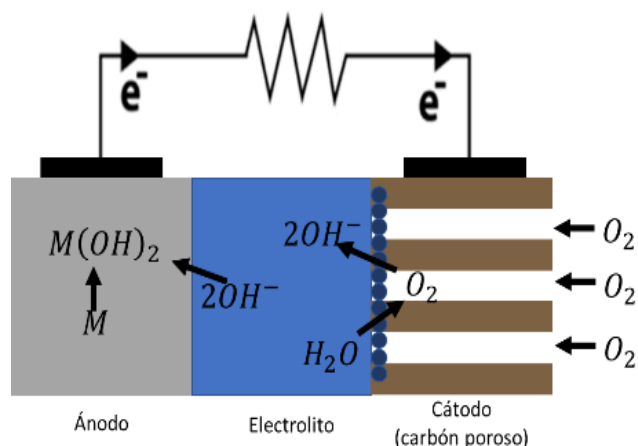


Figura 3 Diagrama esquemático del proceso de descarga en una MAB, se muestran los componentes y flujo de especies.



Desde la invención de la primera MAB, se ha avanzado en la investigación de este tipo de baterías (figura 4). Sin embargo, las MAB todavía se enfrentan a problemas que impiden su aplicación industrial a gran escala; entre ellas, el sobrepotencial de la ORR y la OER, la reversibilidad de los electrodos metálicos y la estabilidad de los electrodos y electrolitos. Para realizar la aplicación práctica de estas baterías, se debe considerar el diseño de cada uno de sus componentes para mejorar su rendimiento. En la actualidad se están desarrollando estrategias de diseño de materiales como la modificación de electrodos metálicos recubriendo su superficie para evitar el crecimiento de dendritas o prevenir la corrosión, la introducción de aditivos en los electrolitos para aumentar la actividad iónica y la solubilidad del oxígeno y el diseño de la estructura de poros de los electrocatalizadores de electrodos de aire.

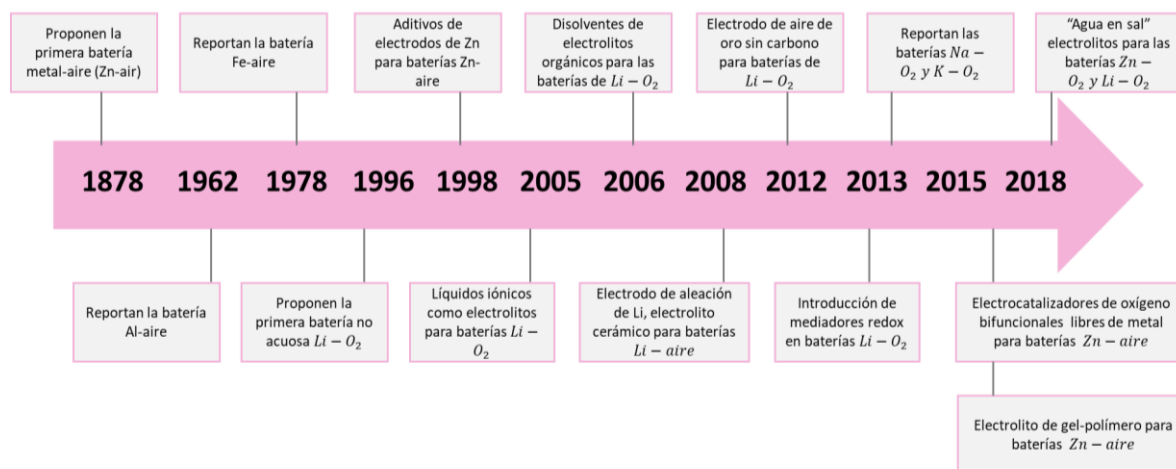


Figura 4 Cronología del progreso de investigación en las MABs⁶.

En resumen, los problemas de las MABs se originan por el lado de los materiales, como se esquematiza en la figura 5. Mediante el diseño de materiales se pueden mitigar estos problemas y mejorar el rendimiento de la batería, la evaluación del rendimiento de las MABs puede dividirse en dos aspectos, las propiedades de descarga y la carga. Las propiedades de la descarga incluyen la polarización y la capacidad. Las curvas de polarización brindan información sobre cuánta densidad de corriente se puede alcanzar a un voltaje de descarga específico, y también reflejan la densidad de potencia máxima que puede proporcionar una MAB. La polarización en las MABs está en función del sobrepotencial y de la velocidad de las reacciones del electrodo de aire y del electrodo de metal⁶.

Entre todas las problemáticas, el inconveniente principal en estos dispositivos es la cinética lenta de las reacciones electroquímicas del oxígeno en el cátodo de aire, la ORR y la

OER^{3,6,7,13,14}. Por lo tanto, el elemento crítico es la búsqueda de electrocatalizadores con una excelente conductividad, estabilidad a largo plazo, porosidad, transporte de especies y una elevada actividad catalítica para su uso en los procesos de conversión de energía electroquímica en las dos reacciones mencionadas. Para fines de este trabajo, se abordará primeramente el estudio de la electrocatálisis del oxígeno en electrolitos acuosos, los electrocatalizadores que actualmente se están investigando para las MABs. Posteriormente se aborda el diseño de nuevos electrocatalizadores para proponer posibles materiales que mejoren la actividad catalítica en la ORR y ofrezcan altas densidades energéticas en las MABs. Una de las restricciones impuestas para estos materiales es que tengan un bajo costo, que puedan sintetizarse de forma sencilla y sean amigables con el medio ambiente.

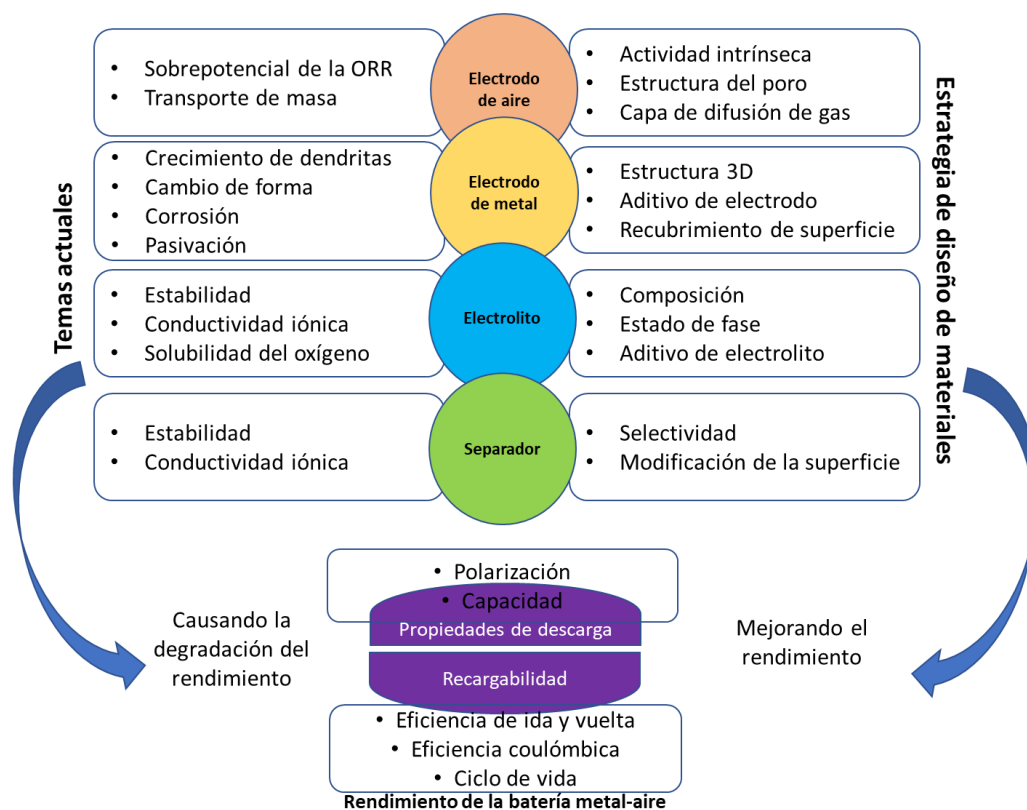


Figura 5 Resumen de parámetros de evaluación, desafíos y estrategias de diseño de materiales para las MABs⁶.

1.2 Electrocatálisis de la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR).

La ORR es una reacción importante en los electrodos de aire de los dispositivos de almacenamiento y conversión de energía basados en la electrocatálisis de oxígeno^{3,6,7,13,14,15}. Por lo tanto, es indispensable conocer los posibles mecanismos de reacción, los parámetros de evaluación y sus problemas existentes.



1.2.1 Electroquímica del oxígeno en el electrolito acuoso.

Las soluciones alcalinas se aplican comúnmente en las MABs porque los ánodos metálicos son relativamente estables en estas condiciones. Sin embargo, los medios alcalinos tienen algunos inconvenientes cuando se utiliza aire como combustible, ya que los iones carbonato, formados debido a la reacción entre el dióxido de carbono atmosférico e hidróxido ($CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$) se acumulan en el electrolito líquido con el tiempo. La limitada solubilidad de los carbonatos en medios alcalinos puede causar la obstrucción de los poros de los electrodos y, por lo tanto, bloquear los canales de los electrolitos. Para evitar este inconveniente, es necesario alimentar aire purificado o emplear una membrana selectiva que sea permeable al oxígeno¹¹.

En el electrolito acuoso, la cinética de la reacción electroquímica del oxígeno es lenta cuando no hay catalizadores. La presencia de un electrocatalizador para el oxígeno puede acelerar el proceso de la ORR. El proceso de la ORR en un electrodo de aire de una MAB incluye varios pasos: difusión de oxígeno desde el exterior de la batería a la superficie del catalizador, adsorción de oxígeno en la superficie del catalizador, transferencia de electrones desde el ánodo a las moléculas de oxígeno, debilitamiento y ruptura del enlace de oxígeno, y la eliminación del producto de iones hidroxilo desde la superficie del catalizador al electrolito¹.

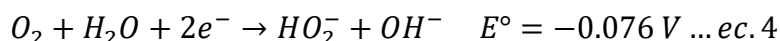
La electroquímica del oxígeno es complicada y difícil de describir debido a su fuerte irreversibilidad, además, el proceso de reacción contiene una serie de reacciones electroquímicas complejas que están implicadas en procesos de transferencia de electrones de múltiples pasos. En la siguiente sección, se revisarán los conceptos básicos de ORR en un medio alcalino.

1.2.2 Termodinámica y cinética de la electrocatálisis del oxígeno.

El potencial de reducción estándar de O_2 a OH^- , E_{O_2/OH^-}° , es de 0.401 V frente al electrodo de hidrógeno estándar (SHE) para una reducción vía directa de cuatro electrones^{3,14}:



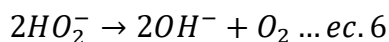
En una vía alternativa de dos electrones, el O_2 se reduce al ion superóxido^{3,14}:



La reducción de oxígeno vía $2e^-$ puede ir seguida de otra reducción de peróxido de dos electrones (ec.5) o de la desproporción química del peróxido (ec.6)^{3,14}:



o



El mecanismo de la ORR que llevará a la mayor eficiencia en la generación de energía con la reducción de O_2 a OH^- a través de un mecanismo de sitio único de cuatro electrones ($4e^-$) es el que se muestra en la figura 6^{3,14,7,16}:

Diferentes catalizadores pueden corresponder a diferentes mecanismos de reacción. Por lo tanto, se requieren electrocatalizadores eficientes en el electrodo de aire para reducir el sobrepotencial (diferencia entre el potencial de electrodo aplicado E , y su valor de equilibrio E_{eq}) de reducción de oxígeno. Además de la cinética de reacción, el transporte de masa es también un factor crítico para afectar la velocidad de reacción. Se necesitan diseños de materiales para reducir la resistencia al transporte de masa, incluyendo la regulación de la estructura de los poros de los electrodos y la prevención de la deposición de productos o subproductos aislantes en los electrodos^{6,3,14}.

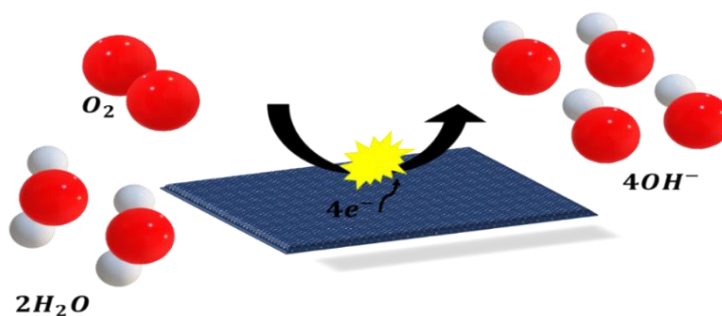


Figura 6 Esquema de la ORR vía directa de 4 electrones en un electrolito acuoso alcalino.

1.3 Electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno.

Los electrocatalizadores para la ORR en el electrodo de aire de las MABs juegan un papel clave en el logro de una alta densidad de corriente y eficiencia energética. El diseño de electrocatalizadores de electrodos de aire para las MABs acuosas se centra en la obtención de estructuras capaces de lograr la difusión de los iones a través de todo el electrodo y que una vez que lleguen a la superficie los procesos de transferencia de electrones ocurran rápidamente. Numerosos trabajos de investigación sobre las MABs han puesto énfasis en el diseño y síntesis de electrocatalizadores para el oxígeno^{6,3,14}.

1.3.1 Clasificación de los electrocatalizadores para la RRO de las MABs.

Existen siete categorías de materiales que han demostrado una actividad catalítica y una estabilidad muy prometedora para ser usados como electrocatalizadores de la ORR, entre



estas categorías se incluyen óxidos metálicos (1), materiales carbonosos (2), materiales híbridos de óxido nanocarbono-metálico (3), complejos metal-nitrógeno (4), nitruros de metales de transición (5), polímeros conductores (6) y metales preciosos (7). Entre ellos, los óxidos metálicos son los más ampliamente estudiados como catalizadores no preciosos en baterías acuosas de Zn-aire y no acuosas de Li-aire³. Para materiales carbonosos, el dopaje adecuado ha sido una forma eficiente de adaptar la actividad catalítica; además que el control sobre la morfología y el tamaño de los poros los convierte en materiales muy versátiles. Los nitruros de metales de transición y los polímeros conductores se han estudiado relativamente menos. Los metales preciosos y las aleaciones generalmente poseen virtudes tanto de alta actividad como de estabilidad favorable, pero tienen desventajas de costo y escasez^{6,3,14,17}. Los materiales híbridos como el óxido de metal y nanoestructuras de carbono son un nuevo material catalítico de la RRO que exhiben una actividad catalítica muy competente. Uno de los electrocatalizadores de metales no preciosos más prometedores son los complejos metal de transición-nitrógeno (M-N/C) soportados en carbono (M=Co, Fe, Ni, etc.), junto con la utilización de precursores de materiales abundantes y económicos. A fin de desarrollar catalizadores M-N/C con la mayor actividad catalítica y estabilidad se ha hecho hincapié en investigaciones sistemáticas de ensayo y error basadas en la optimización de las condiciones de síntesis, los materiales precursores y las estructuras catalíticas. Se han considerado varios factores, entre ellos el tipo de metal de transición y la carga, las propiedades de la superficie de apoyo del carbono, el contenido de nitrógeno, las condiciones y duración del tratamiento térmico.

En la tabla 1 se enlistan los electrocatalizadores actualmente estudiados, incluyendo ventajas y desventajas de cada uno de ellos^{6,3,14,17,18}.

Tabla 1 Clasificación de electrocatalizadores para la RRO actualmente estudiados.

Electrocatalizadores	Ventajas	Desventajas	E_{onset} , ($E_{1/2}$), E_{OCP} * (vs RHE)
Óxidos metálicos de transición: Óxidos de un solo metal Óxidos de metales mixtos ($CO_3O_4/N - rm GO$)¹⁴	<ul style="list-style-type: none"> Alta actividad catalítica Abundancia Bajo costo Síntesis fácil Inocuidad para el medio ambiente 	<ul style="list-style-type: none"> Baja conductividad electrónica 	0.93 (0.82)
Materiales de carbono funcionales Carbono nanoestructurado Carbono dopado (N-CNFs)¹⁴	<ul style="list-style-type: none"> Soporte del catalizador Alta superficie Aumenta la actividad catalítica al ser dopado 	<ul style="list-style-type: none"> No duraderos (problemas de corrosión del carbono) Baja conductividad eléctrica Baja actividad catalítica 	0.95 (0.80)
Materiales híbridos de óxido de metal y nanocarbono ($CoMn_2O_4/C$)¹⁴	<ul style="list-style-type: none"> Alta superficie Gran cantidad de sitios activos Estables Alta actividad catalítica 	<ul style="list-style-type: none"> No duraderos (problemas de corrosión del carbono) Baja conductividad eléctrica 	0.90 (0.67)



	<ul style="list-style-type: none"> Alta conductividad eléctrica 		
Complejo metal-nitrógeno ($MC_3O_4/N - rm GO$) ¹⁴	<ul style="list-style-type: none"> Alta actividad catalítica Control estructural Estabilidad Bajo costo 	<ul style="list-style-type: none"> Baja conductividad eléctrica 	0.93 (0.85)
Nitruros metálicos de transición (CoWN) ¹⁴	<ul style="list-style-type: none"> Alta estabilidad Altos potenciales electroquímicos Alta actividad catalítica Alta conductividad 	<ul style="list-style-type: none"> Baja conductividad eléctrica 	0.74
Polímeros conductores (PEDOT) ¹⁸	<ul style="list-style-type: none"> Alta actividad catalítica Alta estabilidad Capacidad de reversibilidad Bajo costo Fácil producción 	<ul style="list-style-type: none"> Actividad catalítica limitada Estabilidad insuficiente 	1.44*
Metales preciosos (Pt (20 %wt)/C) ¹⁴	<ul style="list-style-type: none"> Alta actividad electrocatalítica Alta estabilidad 	<ul style="list-style-type: none"> Escasez Alto costo Insuficiente durabilidad 	1.07 (0.91)

1.3.2 Propiedades de los electrocatalizadores.

Resumiendo, las características encontradas en los electrocatalizadores descritos en la tabla 1 y con el fin de que todos los procesos de transporte de especies ocurran, los electrocatalizadores para la ORR deben tener las siguientes propiedades:

- Alta conductividad electrónica
- Alta actividad catalítica
- Estabilidad química/electroquímica
- Alta área superficial
- Alta porosidad

A continuación, se describen cada una de estas propiedades.

1.3.2.1 Conductividad electrónica.

El número de portadores de carga en un material y la movilidad (o la facilidad de movimiento) de los portadores de carga controlan la conductividad eléctrica intrínseca (figura 7a). En el caso de los metales y el carbono, debido al elevado número de electrones en la nube electrónica (figura 7b), la movilidad es perjudicial para la conductividad eléctrica, mientras que, en los semiconductores y aislantes, debido a la baja densidad de electrones o portadores, el número de portadores es más importante que la movilidad¹⁹.

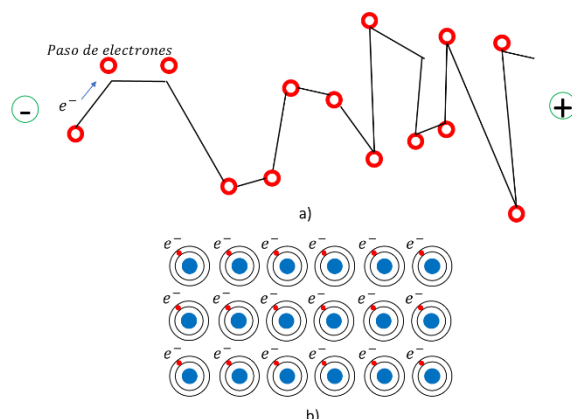


Figura 7 a) Defectos e irregularidades en el camino de cruce del electrón que son desviados por átomos o defectos y toman un camino irregular a través de un conductor. b) La nube electrónica es el lugar de rotación o movimiento de los electrones de valencia en los metales o los átomos de carbono.

El valor de la movilidad de los electrones suele depender de la unión atómica, las imperfecciones, la microestructura y, en los compuestos iónicos, las velocidades de difusión¹⁹.

Puede afirmarse que los materiales con una conductividad inferior a 10^{-12} S/cm se consideran aislantes o dieléctricos. Los materiales con conductividad entre unos 10^{-12} y 10^3 S/cm se consideran semiconductores. Los materiales con una conductividad superior a 10^3 S/cm, o con una resistividad inferior a 10^{-3} $1/\Omega\text{cm}$, se consideran conductores¹⁹.

La conductividad eléctrica está relacionada con el transporte más eficiente de electrones en los electrodos, este transporte de electrones se ha mejorado con una buena distribución de nanopartículas metálicas sobre estructuras como las CNFs; se ha reportado que las áreas de alta superficie con grandes volúmenes de mesoporos son factores muy importantes para mejorar la conductividad eléctrica en los materiales^{20,21}.

1.3.2.2 Actividad catalítica.

Un catalizador, por definición, es un material que media en la vía de reacción de un proceso químico sin que él mismo se gaste. Distinguido por el hecho de que el material catalizador y las especies que reaccionan se encuentran en una misma fase o en una fase diferente, un proceso catalítico puede clasificarse como catálisis homogénea o catálisis heterogénea. Los términos empleados anteriormente son propios para una reacción química, sin embargo, para fines de este trabajo, se abordará la definición de electrocatalizador, el cual es un tipo de catalizador que participa en una reacción electroquímica y es una forma específica de catalizador que funciona en las superficies de los electrodos o como la propia superficie del electrodo. El electrocatalizador ayuda a transferir electrones entre el electrodo y los reactivos y/o facilitan una transformación química intermedia descrita por una semirreacción general. Los materiales electrocatalíticos modifican y aumentan la velocidad



de las reacciones electroquímicas mediante la interacción con los reactivos para alterar las vías de reacción y disminuir la barrera de activación, y que no se consumen en el proceso de reacción. En el caso de reacciones electroquímicas, la velocidad de reacción no solo depende de la temperatura, la presión, el medio de la solución, el estado de la superficie sólida, etc., sino que también depende de la interfase electrodo/solución que cruza el campo eléctrico, que está involucrada en una reacción electroquímica. Además, la velocidad de reacción también depende de la estructura de la doble capa del electrodo. La transferencia de electrones interfacial (IET) en la interfaz metal-solución se conoce como un paso que determina la velocidad de una reacción electrocatalítica. La función trabajo (cantidad mínima necesaria para extraer un electrón de un sólido) puede servir como un indicador de la IET, una disminución en la función trabajo mejora el proceso de EIT²². Por lo tanto, la velocidad de reacción electroquímica se puede controlar modificando los electrocatalizadores en la superficie del electrodo. Los metales de transición del cuarto, quinto y sexto período (Fe, Rh, Pd, Ir, Pt, Au, etc.) y sus aleaciones se utilizan como electrocatalizadores eficientes²³.

La cantidad de un catalizador puede expresarse, en principio, como un número de entidades elementales, una cantidad de sustancia, una masa o por un efecto catalítico. La clase de cantidad a evaluar es la actividad catalítica, definida como una propiedad de un componente catalítico, medida por su tasa de conversión catalizada de una reacción química especificada en un sistema de medición especificado^{15,24,25}.

Comprender la catálisis heterogénea y lograr un control preciso de las propiedades de las reacciones, es esencial un conocimiento profundo de los sitios activos, incluida la estructura, el estado químico y las interacciones tanto con las moléculas del reactivo como con los materiales del sustrato.

Los sitios activos son una pequeña fracción de la superficie del catalizador (sitios o centros activos), que puede estar compuesta por un átomo o conjunto de átomos situados en los defectos de la superficie como esquinas, bordes y otras discontinuidades cristalinas, es catalíticamente activa.

Los sitios activos tienen dos funciones catalíticas primarias:

1. Promover la cinética de la reacción: reducir la barrera energética.
2. Controlar la selectividad del producto: generar las moléculas del producto deseado suprimiendo las vías de reacción laterales²⁶.

La naturaleza de una reacción electroquímica es la adsorción de reactivos e intermediarios en los sitios activos electrocatalíticos, y luego la desorción de los productos, por lo que, la introducción de átomos extraños a la naturaleza del material base podría considerarse métodos eficaces para realizar la modificación de la estructura electrónica de los sitios de



los electrocatalizadores. Es decir, con la optimización racional del nivel de dopaje/sustitución/vacantes, se podría mejorar la actividad electrocatalítica²⁷.

1.3.2.3 Estabilidad química.

Se requieren electrocatalizadores con una estabilidad relativamente buena en condiciones acuosas (medio básico) y que no liberen elementos químicos para reacciones que puedan crear fases intermediarias capaces de competir con el desempeño electrocatalítico o interferir en la difusión de iones O^{2-} . Los materiales de carbono en particular, pero en general todos los materiales componentes, se someten a desafíos de corrosión en los altos potenciales de operación y las circunstancias de alto oxígeno en las MABs²⁸. Además, existen otros procesos involucrados como la separación del sitio activo o material catalítico del soporte conductor eléctrico, creando zonas sin contacto eléctrico.

1.3.2.4 Alta área superficial.

El área superficial específica de un sólido (SSA, Specific Surface Area), es definida como el área intersticial de la superficie de los poros por unidad de masa y es uno de los principales parámetros para elevar la capacidad de adsorción de los sólidos. La superficie es la parte por donde un sólido interactúa con lo que lo rodea, ya sea gas, un líquido u otro sólido. A medida que el tamaño de partícula disminuye, el área superficial por unidad de masa aumenta. La adición de porosidad, especialmente si se trata de poros muy pequeños hace que la superficie aumente mucho más. El área superficial está relacionada con la velocidad de disolución de un sólido y con otros fenómenos como la actividad de un catalizador, las propiedades de sinterización, la cristalización y la retención de humedad.

Los electrocatalizadores muestran una notable mejora dependiendo de la estructura, por lo tanto, a fin de facilitar el rendimiento electrocatalítico, otra estrategia es diseñar materiales con abundante estructura mesoporosa (gran superficie específica) para exponer sitios más activos.^{29,30}

1.3.2.5 Alta porosidad.

La estructura porosa y la distribución del catalizador en el electrodo de aire requieren una optimización cuidadosa para realizar el transporte eficiente de los reactivos. El cátodo de aire debe tener una estructura porosa jerárquica incluidos macroporos, mesoporos y microporos del soporte del cátodo, que facilite la difusión de O_2 , la humectación de electrolitos y el transporte de masa de todos los reactivos^{1,3,31}.

Atendiendo a las propiedades de un buen electrocatalizador descritas anteriormente, se puede deducir que variando los parámetros fisicoquímicos de los electrocatalizadores, como la composición, el estado de valencia, la fase, la estructura, los defectos, la morfología, el tamaño, la superficie, la conductividad, etc., se puede lograr el ajuste de la actividad catalítica intrínseca y el aumento de la densidad de los sitios activos utilizando diferentes tecnologías de síntesis¹. Es complicado cumplir con todos los requerimientos del



“cátodo de aire”, por lo tanto, se requiere el desarrollo de cátodos con dos características importantes: 1) un soporte con las características adecuadas para el transporte de especies y 2) la presencia de un catalizador que permita aumentar la cinética de la ORR, tomando en cuenta que el desarrollo de electrocatalizadores de oxígeno de alta eficiencia debe hacer frente a los desafíos que plantean el electrolito, el ánodo y el cátodo.

Las metalofalocianinas (MPcs) son atractivas como catalizadores debido a su analogía estructural con los complejos de porfirinas y su accesibilidad en términos de costos, su preparación simple a gran escala y estabilidad química y térmica. Sin embargo, las MPcs como catalizadores homogéneos en solución acuosa suelen ser propensos a agregarse incluso en soluciones diluidas, lo que da lugar a dímeros y oligómeros catalíticamente inactivos. Una forma eficaz de mejorar la actividad catalítica y la estabilidad de los MPcs es inmovilizarlas en soportes como la celulosa, fibras de carbono, nanotubos de carbono y carbono mesoporoso³². Por ello el presente trabajo propone la síntesis de un electrocatalizador a base de carbono, las nanofibras de carbono (CNFs) dopadas con MPcs.

1.4 Nanofibras de carbono.

Las nanofibras de carbono (CNFs) son materiales filamentosos, compuestos principalmente por carbono gráfico con hibridación sp^2 , con diámetros de 10-200 nm y longitudes en el orden de micras con nanoestructuras 1D. En ocasiones son huecas en su interior (forma tubular). Las láminas de carbono se disponen formando un determinado ángulo respecto al eje de las nanofibras, lo que las clasifica en tres tipos (figura 9): a) perpendiculares (platelet), b) inclinadas (fishbone) y c) paralelas (parallel). El tipo de ordenamiento de las láminas de carbono es generado principalmente por el método de síntesis empleado para la obtención de las CNFs³³.

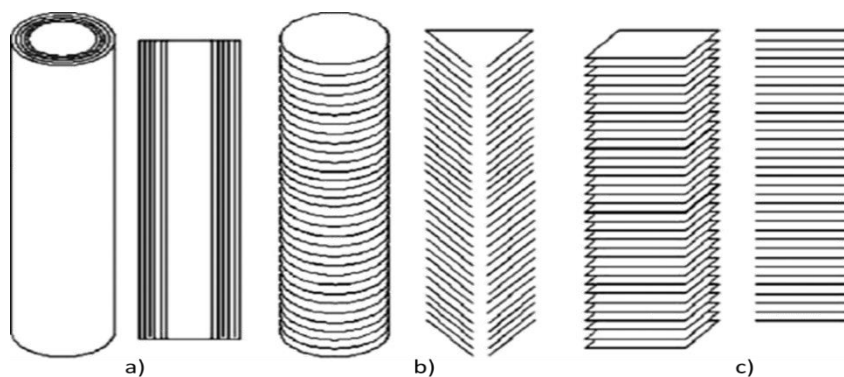


Figura 8 Clasificación de las nanofibras de carbono. a) Perpendiculares, b) Inclinadas y c) Paralelas.



1.4.1 Propiedades de las nanofibras de carbono (CNFs).

Las propiedades físicas y químicas de las CNFs pueden distinguirse considerando la estructura primaria de las nanofibras individuales, la estructura secundaria de la aglomeración de filamentos y la estructura terciaria derivada del material en polvo.

1.4.1.1 Conductividad eléctrica.

Los materiales de carbono son conductores eléctricos debido a la presencia de electrones deslocalizados (*orbital* π) que pueden moverse libremente a través de la estructura. En el grafito ordenado la conductividad es anisótropa, con valores de $2 - 3 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ y $3.3 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$ en direcciones paralelas y perpendiculares, respectivamente. Sin embargo, un material de carbono poroso como las CNFs presenta una conductividad considerablemente menor (598 S m^{-1}) debido a la presencia de algunos aportes resistivos: contacto entre dominios cristalinos de carbono, contacto entre partículas y contacto entre granos y agregados de partículas. La conductividad eléctrica de la CNFs es el resultado de una compleja combinación de variables en las que la orientación de las capas de carbono y la morfología desempeñan un papel importante³⁴.

1.4.1.2 Conductividad térmica.

Otra propiedad, la conductividad térmica de las CNFs, es de interés e importancia fundamental para aplicaciones, como la disipación de calor en estructuras compuestas y materiales de interfaz térmica. La conductividad térmica de las CNFs está atribuida al diámetro de la muestra, al método de síntesis empleado y al tratamiento térmico. Se han reportado mejoras significativas en la conductividad térmica mediante el tratamiento térmico empleado en las CNFs hasta 2800 °C. El promedio de las conductividades térmicas para las muestras tratadas y no tratadas térmicamente es de 163 y 4.6 W/m*K respectivamente.

1.4.1.3 Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas dependen del grado de grafitización de las fibras de carbono y se clasifican según su finalidad y en función del:

- Módulo de Young (E)
- Resistencia a la tracción (σ)

Las fibras de carbono se clasifican simultáneamente como de resistencia ultra alta (hasta 12000 MPa) y de modulo ultra alto. La resistencia de las CNFs puede alcanzar 12 GPa (e incluso 30 GPa); por lo tanto, las CNFs podrían clasificarse como de resistencia super alta. Las propiedades mecánicas de las CNFs pueden diferir incluso cuando tienen un origen idéntico y un grosor igual; es la estructura de la fibra la que determina la diferencia³⁵.



Las propiedades mecánicas y eléctricas de las CNFs dependen del grado de grafitización. También pueden ser ajustadas o modificadas usando diferentes tratamientos, como los tratamientos térmicos o el dopaje con otros elementos.

1.5 Síntesis de CNFs.

Debido a la complejidad de la fabricación de un electrodo de aire, se ha propuesto la elaboración de cátodos basados en carbono poroso mediante métodos de síntesis que son eficaces para formar nanoestructuras jerárquicas con una superficie activa catalítica ampliada. Se busca que los cátodos de aire tengan estructuras jerárquicas (cristalinidad) y porosas que proporcionen no sólo una gran superficie activa catalítica, sino también autopistas de difusión masiva para que los iones del electrolito y el oxígeno lleguen a los sitios activos catalíticos. Esto conduce a la construcción eficiente del catalizador³⁶.

Para preparar fibras de carbono con diámetros en el rango de los nanómetros, se ha investigado el método de síntesis de mayor uso reportado en los artículos, y a partir de la deposición química de vapor (CVD), sin embargo, el método de CVD implica un proceso químico y físico complicado, por lo que el costo asociado es inevitablemente alto; además, el método CVD solo es capaz de producir fibras relativamente cortas que son difíciles de alinear, ensamblar y procesar en aplicaciones. La técnica de electrohilado ofrece un enfoque sencillo y eficaz en función de los costos para producir fibras con diámetros que van de micras a nanómetros³⁷.

1.5.1 Electrohilado

El electrohilado es una tecnología versátil y fascinante para producir fibras. Los materiales obtenidos a partir del electrohilado tienen propiedades únicas, tales como un diámetro ultrafino, una enorme relación superficie/volumen, gran porosidad, alta relación longitud/diámetro y altas propiedades mecánicas debido a la orientación molecular a lo largo del eje de la fibra³⁸.

1.5.1.1 Configuración básica y proceso de electrohilado.

El sistema de electrohilado consta de cuatro partes (figura 10), una fuente de alta tensión, una hilera (aguja metálica), una bomba y colector conectado a tierra (papel aluminio). El proceso de electrohilado se basa en el principio de la electrostática, en el que las fuerzas de repulsión electrostáticas en un campo eléctrico elevado se utilizan para la síntesis de nanofibras. Durante el proceso de electrohilado, se aplica un alto voltaje a la gota de una solución del polímero y se genera un campo eléctrico entre la aguja y el contraelectrodo (aluminio). Cuando la potencia de alto voltaje aumenta, la gota comienza a alargarse en una forma cónica conocida como "cono de Taylor". Una vez que la fuerza electrostática supera la tensión superficial de la gota, un fino chorro cargado es expulsado desde el fondo del cono de Taylor. Posteriormente el chorro sufre una serie de inestabilidades debido al campo



electrostático hasta convertirse en fibras acompañadas de una rápida evaporación del disolvente^{35,39,40,41}.

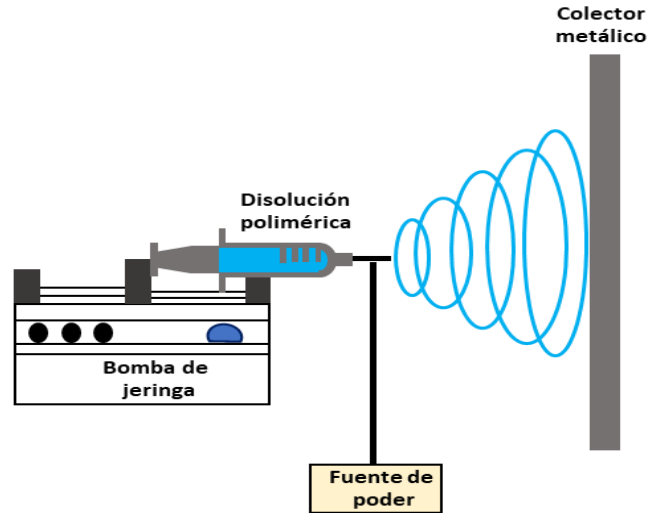


Figura 9 Diagrama esquemático de un equipo de electrohilado.

La morfología y el diámetro final de la fibra dependen de tres factores principales:

1. Parámetros de la configuración o puesta en marcha del electrohilado, como la velocidad de alimentación, el diámetro y la forma de la aguja, la distancia entre el colector y la punta de la aguja, y la forma de los colectores;
2. Parámetros de la solución polimérica, como las propiedades de los polímeros (tipo, peso molecular, índice de dispersión del polímero, etc.), las propiedades de los disolventes (tipos, punto de ebullición, constante dieléctrica, tensión superficial, etc.), las propiedades de las soluciones poliméricas (concentración, viscosidad, comportamiento reológico, conductividad eléctrica, tensión superficial, etc.) y los aditivos (sales, tensoactivos);
3. Los parámetros del entorno ambiental, como la humedad relativa, la temperatura y la velocidad del aire en la instalación del electrohilado.

Por lo tanto, ningún parámetro es universal en el electrohilado ni adecuado para todos los polímeros. Sin embargo, cambiando cuidadosamente los parámetros mencionados anteriormente, un gran número de fibras poliméricas con diferentes morfologías/estructuras y diámetros en el rango de unos pocos nanómetros pueden ser preparadas a través del electrohilado³⁵.

Los precursores de las fibras hechas a partir del electrohilado no están restringidas a polímeros de un solo componente, sino que también provienen de las mezclas de polímeros y materiales híbridos como polímeros con metales, óxidos metálicos, cerámicas, incluso

bacterias, virus y enzimas. Estas diversidades hacen que las estructuras fibrosas 1D tengan funcionalidades adicionales como propiedades ópticas, electrónicas, sensoriales, magnéticas y catalíticas y las hacen ampliamente aplicables en diversas áreas³⁵, como se muestra en la figura 11³⁸.



Figura 10 Aplicaciones de las nanofibras de carbono en una amplia gama de áreas³⁸.

1.5.2 Propiedades de la nanofibras electrohiladas.

En comparación con los materiales a granel y las microfibras, las nanofibras electrohiladas presentan algunas características únicas, como el tamaño, transparencia óptica, propiedades mecánicas y térmicas, que hacen que las nanofibras electrohiladas sean excelentes refuerzos³⁵.

1.5.2.1 Relación de aspecto.

Debido a su tamaño, las nanofibras tienen una alta relación de aspecto (longitud a diámetro L/d) que es cientos de veces mayor que las microfibras, por lo tanto, presentan un mejor rendimiento mecánico³⁵.

1.5.2.2 Orientación molecular.

Debido a las grandes relaciones de tracción y velocidades de deformación durante el electrohilado, las nanofibras muestran una alta orientación molecular a lo largo del eje de la fibra. Las nanofibras más delgadas tienen una orientación molecular más alta que las fibras más gruesas³⁵.

1.5.2.3 Superficie específica.

Cuando el diámetro de la fibra llega a la escala nanométrica, la superficie específica de las fibras aumenta drásticamente³⁵. El tamaño de las nanofibras electrohiladas está en el rango de 10 a 1000 nm, lo que sugiere que el área específica de superficie podría variar de 300 a 3 m²/g.



1.5.2.4 *Tamaño del poro.*

El tamaño de poro en las fibras electrohiladas se reduce linealmente con la reducción de los diámetros de la fibra³⁵. Fibras con un diámetro de 309 nm tienen un tamaño de poro de aproximadamente 1-2 μm mientras que un tamaño de poro más grande de más de 5 μm las fibras tienen un diámetro de 520 nm.

1.5.2.5 *Propiedades mecánicas.*

Debido a la mayor cristalinidad y a la mayor orientación molecular, las fibras con diámetro en la nano escala muestran un rendimiento mecánico significativamente mejor, incluyendo la resistencia a la tracción, el módulo de Young y la dureza, en comparación con las microfibras, este fenómeno se denomina propiedades mecánicas dependientes del tamaño. Este efecto podría explicarse por tres aspectos³⁵:

1. Primero, la orientación molecular inducida por la fuerza eléctrica a lo largo del eje de la fibra ocurre durante el electrohilado.
2. Segundo, el menor diámetro de la fibra lleva a una mayor cristalinidad.
3. Tercero, menos defectos superficiales por unidad de longitud de la fibra podría aparecer en fibras más pequeñas, lo que resulta en mejores propiedades mecánicas.

El proceso electrocatalítico se produce en la superficie de los electrocatalizadores, por ello es esencial reducir el tamaño de los electrocatalizadores para exponer sitios más activos, la preparación de electrocatalizadores a escala atómica ha atraído gran atención debido a su máxima utilización de sitios activos y a los entornos de coordinación uniformes, mostrando una mejora catalítica. El uso de materiales de carbono parece prometedor porque los sitios defectuosos podrían proporcionar enormes cantidades de vacantes para incorporar átomos de nitrógeno y anclar átomos metálicos, lo que podría ilustrar no solo una buena estabilidad atómica sino también altas actividades catalíticas. Por lo que el estudio de la ORR empleando electrocatalizadores basados en carbono dopados con metales de transición tiene el propósito de aportar información cuantitativa asociada con la densidad energética que podría proporcionar una MAB.



Hipótesis

El dopaje de las nanofibras de carbono (CNFs) con Co-N, Ni-N y Fe-N resultará en la formación de un electrocatalizador con alta actividad electrocatalítica para la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR) y un transporte eficiente de las especies reaccionantes.

Objetivos

Objetivo general

Mejorar la actividad catalítica de nanofibras de carbono para la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR) mediante el desarrollo de materiales tipo M-N/CNFs (M=Fe, Co y Ni) empleando como ruta de síntesis la técnica de electrohilado, estabilización y pirolisis.

Objetivos particulares

1. Determinar el efecto en la morfología y estructura de los materiales al utilizar dos rutas de síntesis, la primera partiendo de una estructura de soporte (N-CNFs) donde se adicionará el precursor metálico y la segunda donde todos los precursores son mezclados y posteriormente electrohilados, estabilizados y pirolizados para obtener electrocatalizadores tipo M-N/CNFs (M=Fe, Co y Ni).
2. Determinar el efecto de los precursores en la morfología, estructura y composición de las M-N/CNFs (M=Fe, Co y Ni) mediante técnicas espectroscópicas y estructurales para analizar cómo influyen estas características en la actividad electroquímica hacia la ORR.
3. Determinar el efecto de los precursores y método de síntesis en la cinética y mecanismo de la ORR al utilizar las M-N/CNFs (M=Fe, Co y Ni) como electrocatalizadores a través de la técnica de voltamperometría de barrido lineal (LSV) empleando el electrodo de disco rotatorio (RDE).



Capítulo 2 Metodología experimental



La formación de sistemas híbridos por un método simple no es una tarea sencilla, ya que se deben favorecer las condiciones ideales para que exista la integración de los componentes. En este capítulo se presentan dos rutas de síntesis para la obtención de electrocatalizadores basados en carbono dopado con complejos metal-nitrógeno empleando la técnica de impregnación (I-M-N/CNFs) y electrohilado (E-M-N/CNFs). Además, se detallan la caracterización espectroscópica, estructural y electroquímica para los materiales obtenidos.

2.1 Síntesis

El desafío en la obtención de electrocatalizadores tipo M-N-C se centra en la optimización del proceso de síntesis teniendo en cuenta diversas mezclas de precursores, en este trabajo se ha considerado que los productos orgánicos macrocíclicos como las ftalocianinas metálicas (Pc) y los polímeros que contienen N (poliacrilonitrilo, PAN) son materiales prometedores para la creación de sitios activos para la ORR. Se proponen dos rutas de síntesis, la primera consiste en partir de un material de soporte (N/CNFs) y adicionar el precursor metálico en la etapa estabilización y finalmente pirolizar en el material de soporte; la segunda ruta de síntesis consiste en mezclar mecánicamente todos los precursores, luego se estabilizan y finalmente se pirolizan.

2.1.1 Primera propuesta de síntesis (I-M-N/CNFs).

Esta primera propuesta de síntesis consiste en la elaboración de una disolución de 2.0 g de poliacrilonitrilo (PAN con una masa molecular promedio de 150,000 uma) en 19 mL de dimetilformamida (DMF grado anhidro, con una pureza del 99.8 % y densidad = 0.944 g/mL) con calentamiento a 70°C y agitación durante un lapso de 20 h. La disolución obtenida (concentración de PAN del 10%) se coloca en una jeringa para proceder con el proceso de electrohilado, con los siguientes parámetros⁴²: un voltaje de 15 kV, una distancia entre la punta de la jeringa y el colector metálico de 10 cm y una velocidad de flujo de 0.5 mL/h.

Una vez obtenidas las nanofibras, estas se estabilizan térmicamente a 280°C en una atmósfera de oxígeno (para que se produzcan las reacciones de ciclización y deshidrogenación de los compuestos orgánicos de la nanofibra) con una rampa de calentamiento de 2°C/min iniciando en 25°C hasta 200°C, posteriormente con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta alcanzar 280°C manteniendo esa temperatura durante 30 minutos. A continuación, las nanofibras estabilizadas se impregnan con las ftalocianinas de los metales correspondientes (PcCo/PcFe/PcNi) para que en el proceso de carbonización se logren estructuras de carbono que incluyan dentro de la red los átomos de los metales, la carbonización se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno con una rampa de calentamiento de 5°C/min iniciando en 25°C hasta 900°C y se mantienen a esa temperatura durante una hora y media.

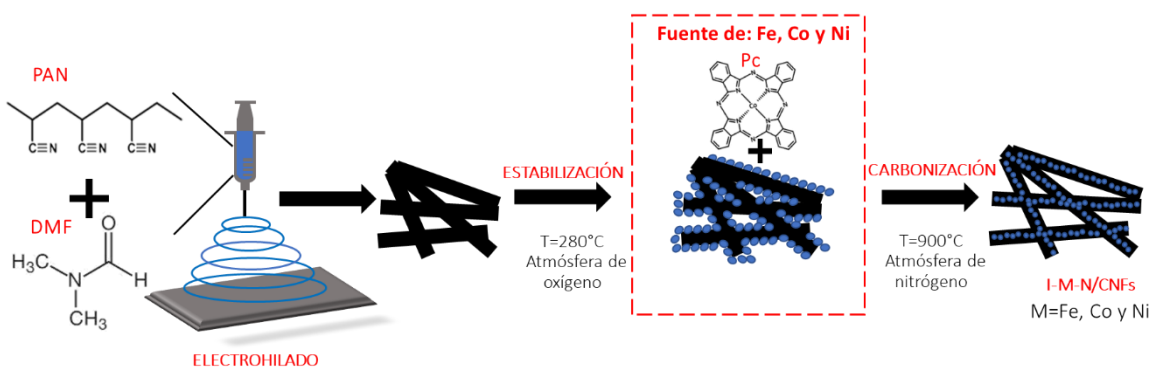


Figura 11 Proceso de síntesis para la obtención de I-M-N/CNFs vía impregnación.

2.1.2 Segunda propuesta de síntesis (E-M-N/CNFs).

Un segundo método de síntesis se propone en este trabajo con el objetivo de estudiar cómo se modifican las propiedades de las nanofibras, variando la etapa en donde se realiza la adición del precursor metálico. En este segundo método la adición del precursor metálico se lleva a cabo desde la elaboración de la solución polimérica para formar nanofibras con la técnica de electrohilado (figura 13).

Inicialmente 2.0 g de poliacrilonitrilo (PAN con una masa molecular promedio de 150,000 uma) se disuelven en 19 mL de dimetilformamida (DMF grado anhidro, con una pureza del 99.8 % y densidad = 0.944 g/mL) bajo agitación durante cuatro horas a 70°C , posteriormente se adiciona la ftalocianina metálica (Pc para cada caso, PcCo/PcNi/PcFe), a continuación, esta disolución también se calienta a 70°C con agitación, por un lapso de 20 h. La disolución (concentración de PAN del 10% y 5% en Pc) obtenida fue colocada en una jeringa para proceder con el proceso de electrohilado, bajo los siguientes parámetros: voltaje de 17 kV, una distancia entre la punta de la jeringa y el colector metálico de 14 cm y una velocidad de flujo de 0.5 mL/h. Estos parámetros fueron establecidos partiendo de los parámetros usados en la primera síntesis hasta hallar la formación de nanofibras, con un cambio en el voltaje y la distancia entre la punta de la jeringa y el colector metálico, debido a que la solución polimérica posee propiedades diferentes a las usadas en el primer método de síntesis.

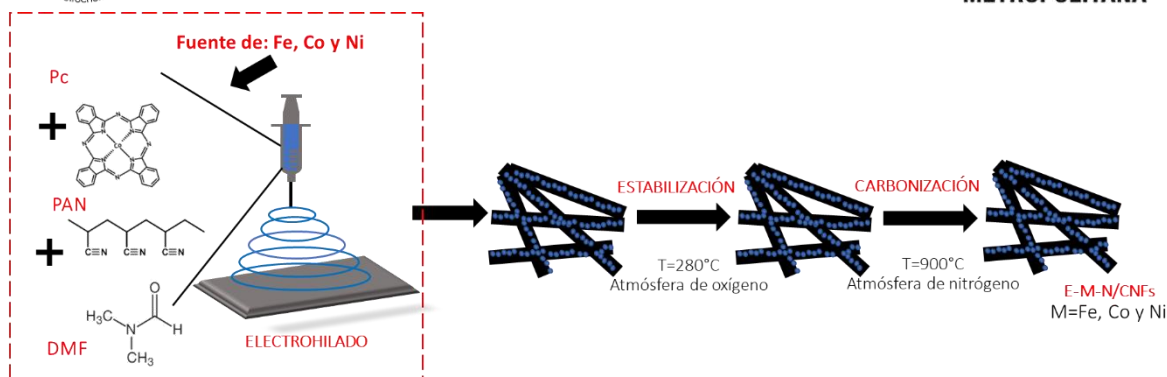


Figura 12 Proceso de síntesis para la obtención de E-M-N/CNFs vía electrohilado.

Después de obtener las nanofibras, son estabilizadas térmicamente a 280°C en una atmósfera de oxígeno con una rampa de calentamiento de 2°C/min iniciando en 25°C hasta 200°C, posteriormente con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta alcanzar 280°C y se mantiene en esa temperatura durante 30 minutos. La carbonización se realiza con una rampa de calentamiento de 5°C/min iniciando en 25°C hasta 900°C manteniendo esa temperatura durante una hora y media en una atmósfera de nitrógeno. Las temperaturas empleadas en el tratamiento térmico de las nanofibras son idénticas a las usadas en el primer método de síntesis considerando que se buscan los mismos cambios con la estabilización y la carbonización.

2.2 Caracterización espectroscópica.

2.2.1 Difracción de rayos X (XRD).

Esta técnica se empleó para conocer la estructura (de largo alcance) y cristalinidad de los electrocatalizadores obtenidos por ambas rutas de síntesis. Los difractogramas fueron obtenidos en un equipo Bruker D8 Advance, empleando radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$, con una longitud de onda de 1.54 Å, en la región de altos ángulos (10° a 80° en 2θ).

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).

Para llevar a cabo esta caracterización las muestras fueron colocadas en una cinta de carbono doble cara para evitar que se moviera en el porta muestras. Para fines de este proyecto, primeramente, se obtuvieron imágenes de los electrocatalizadores sintetizados vía impregnación y se corroboró si se conservaba la estructura de las nanofibras después de la carbonización. Para las muestras sintetizadas vía electrohilado se obtuvieron imágenes después de electrohilar para conocer si efectivamente se estaban formando estructuras características de las nanofibras, se obtuvieron imágenes después de realizar el tratamiento de estabilización a 280°C y finalmente se obtuvieron imágenes después de efectuar la carbonización. También se obtuvo un análisis semi cuantitativo por la técnica de EDS de las



muestras. Las imágenes SEM y EDS fueron obtenidas del equipo JEOL JSM-6010LA a 20 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 10000X.

2.2.3 Adsorción de nitrógeno

La adsorción de nitrógeno se realizó en el equipo Micrometrics ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer y para el cálculo de la distribución de tamaño promedio de poros se usó el software SAIEUS NLDFT.

2.2.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Los precursores metálicos (Pc/Co, Pc/Fe y Pc/Ni) fueron analizados en estado sólido (polvo), una vez que se obtuvieron las fibras por el proceso de electrohilado cada una fue analizada, se examinaron después del tratamiento de estabilización (estado sólido, polvo) y por último se hizo el análisis de las muestras ya carbonizadas (estado sólido, polvo). Para realizar cada análisis las muestras fueron colocadas en el porta muestras del equipo, donde fueron sometidas a una fuente de luz infrarroja, la cual hizo un barrido desde las longitudes de onda de 3000 cm^{-1} hasta 500 cm^{-1} . Los espectros FTIR se obtuvieron del equipo Thermo Scientific Nicolet 6700.

2.3 Caracterización electroquímica.

2.3.1 Electrodo de trabajo.

Este electrodo consiste en un disco del material del electrodo incrustado en una varilla de un material aislante. La varilla está unida a un motor directamente por un eje o polea que gira a una frecuencia determinada (revoluciones por minuto). La conexión eléctrica al electrodo se realiza por medio de un contacto de cepillo; el nivel de ruido observado en la corriente en el RDE depende de este contacto⁴³ (figura 14¹⁴).

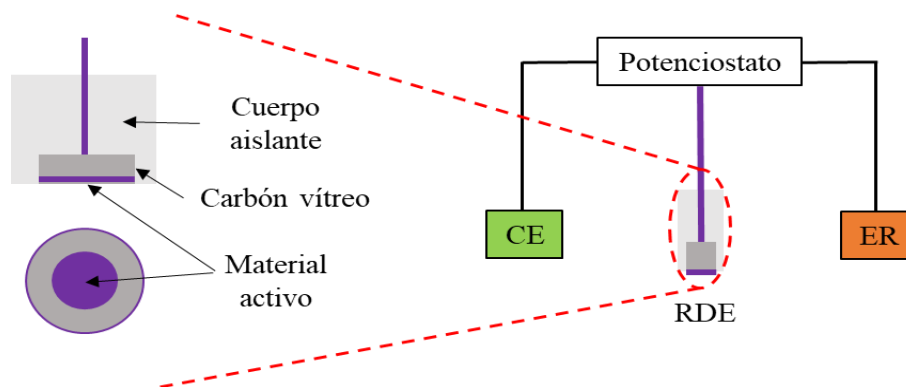


Figura 13 Diagrama esquemático de la configuración típica de un electrodo de disco giratorio (RDE) en un arreglo de tres electrodos. CE y RE son las siglas de contraelectrodo y electrodo de referencia¹⁴.

El procedimiento general para evaluar la actividad electrocatalítica de un catalizador mediante la técnica de RDE consiste en aplicar una película delgada de catalizador de concentración conocida en la superficie de un sustrato de electrodo de carbono vidrioso.



La tinta se preparó como se describe a continuación:

1. Se pesó 1 mg del catalizador el cual se mezcló con 30 μL de nafion y 70 μL de alcohol isopropílico.
2. La mezcla fue agitada mecánicamente por 25 min.
3. De la mezcla anterior se tomaron 10 μL y se colocó en el centro del electrodo de carbón vítreo.
4. Esta tinta se dejó secar hasta formar una película delgada en la superficie del carbón vítreo (aproximadamente durante 20 min).

Una vez que la película delgada se secó, la actividad electrocatalítica del catalizador se evaluó en una celda electroquímica de tres electrodos (figura 15).

2.3.2 Montaje y evaluación electroquímica.

La medición se realizó en una celda de tres electrodos, usando un electrodo de trabajo, (descrito anteriormente), como contraelectrodo una barra de carbono y un electrodo de referencia de Hg/HgO. La voltamperometría de barrido lineal (LSV) se efectuó bajo la siguiente metodología:

1. Se preparó una solución 0.1 M de KOH, la cual fue saturada con oxígeno durante 20 minutos hasta alcanzar un potencial a circuito abierto (OCP) estable.
2. Se utilizó una velocidad de barrido de 0.5 mV/s, con un barrido lineal desde el OCP hacia potenciales catódicos.
3. Las velocidades de rotación empleadas fueron de 100, 200, 400, 900, 1600 y 2500 rpm.
4. Después de cada medición se saturó nuevamente con oxígeno el electrolito y durante la medición se mantuvo una atmósfera de oxígeno sobre el electrolito.

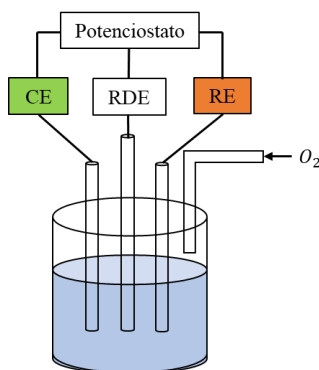


Figura 14 Arreglo típico de una celda de tres electrodos contra electrodo (CE), electrodo de disco rotatorio (RDE) y electrodo de referencia (RE)¹⁴.

Para llevar a cabo estas mediciones se empleó el equipo “Rotador de velocidad modulada (MSR) Pine” y el potencióstato/galvanostato AUTOLAB modelo MAC80012.



Capítulo 3 Resultados

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos de la caracterización espectroscópica, estructural y electroquímica de los electrocatalizadores obtenidos por los dos métodos de síntesis.

3.1 Caracterización espectroscópica

3.1.1 Difracción de Rayos X (XRD).

La XRD se empleó para investigar la estructura (de largo alcance) y cristalinidad en las nanofibras de carbono sintetizadas. Los patrones de XRD para las N-CNFs y los materiales I-M-N/CNFs (figura 16) muestran características específicas ocasionadas por el método de síntesis. Para las N-CNFs se observan dos picos anchos correspondientes a la reflexión de los planos grafíticos (002) y (100) con valores en 2θ de $\sim 23^\circ$ y $\sim 43^\circ$. Se puede apreciar que para los materiales con espectros señalados con b, d y f la intensidad del pico correspondiente al plano (002) aumentó gradualmente, además, estos picos también se desplazaron ~ 2 grados más altos (planos señalados en rojo).

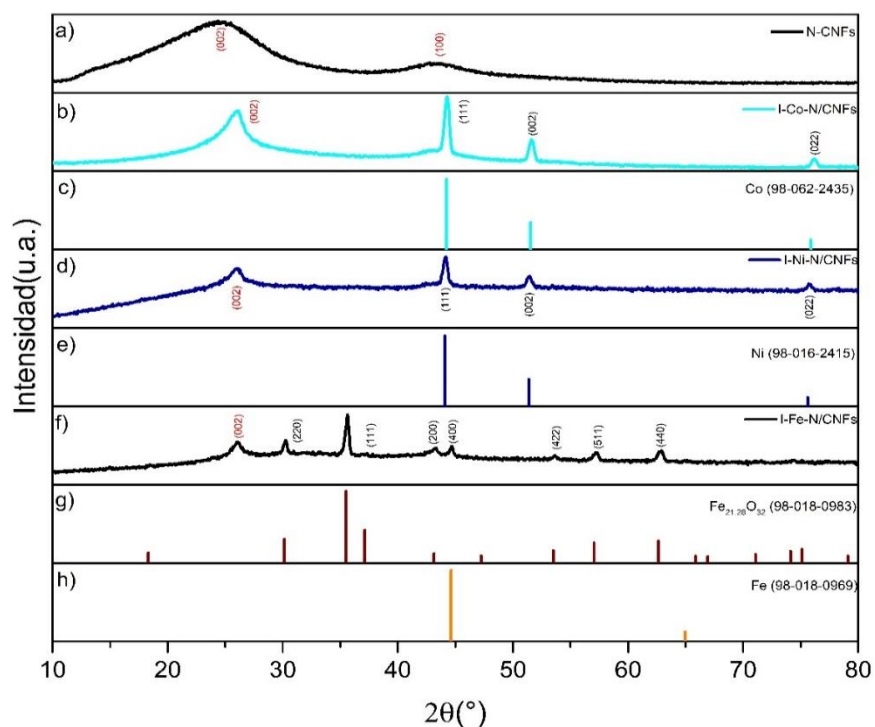


Figura 15. Difractogramas de las I-N-CNFs sintetizadas vía impregnación. a) Difractograma de las N-CNFs, b) difractograma de las I-Co-N/CNFs, c) carta cristalográfica del Co metálico (98-062-2435), d) difractograma de las I-Ni-N/CNFs, e) carta cristalográfica del Ni metálico (98-016-2415), f) difractograma de las I-Fe-N/CNFs, g) carta cristalográfica del $Fe_{21.28}O_{32}$ (98-018-0983) y h) carta cristalográfica del Fe metálico (98-018-0969). Los planos señalados en color rojo corresponden a los planos característicos de las CNFs.

Para la identificación de fases se realizó una búsqueda en la paquetería X'Pert Highscore Plus con el fin determinar la naturaleza de los otros picos en el patrón de difracción de cada uno de los electrocatalizadores. Como se muestra en la figura 16 b) los picos de difracción

en 2θ con valores 44.2° , 51.6° y 76.1° correspondientes a los planos (111), (002) y (022) de cobalto cristalino con una estructura cubica centrada en las caras (FCC). Estos mismos planos pueden observarse en el d) con valores similares en 2θ que indican la formación de níquel cristalino (FCC). En el f) los picos de difracción en 2θ con valores de 30.2° , 35.5° , 43.1° , 44.6° , 53.6° , 57.2° y 62.8° correspondientes a los planos (220), (111), (200), (400), (422), (511) y (440) revelan la formación de $Fe_{21.28}O_{32}$.

Se hace una comparación del patrón de XRD de las N-CNFs con los de cada E-M-N/CNFs (Figura 17). Se observa que los dos picos con valores similares en 2θ correspondientes a los planos (002) y (100) de los difractogramas de la figura 17 b) y c) son análogos a los correspondientes para las N-CNFs, en estos dos casos no fue posible la detección de fases cristalinas metálicas. En cuanto al difractograma del material Fe-N/CNFs (figura 17d) se observan picos de difracción en 2θ semejantes a los obtenidos con la primera ruta de síntesis, que concuerdan con la carta cristalográfica del óxido de hierro (figura 17e).

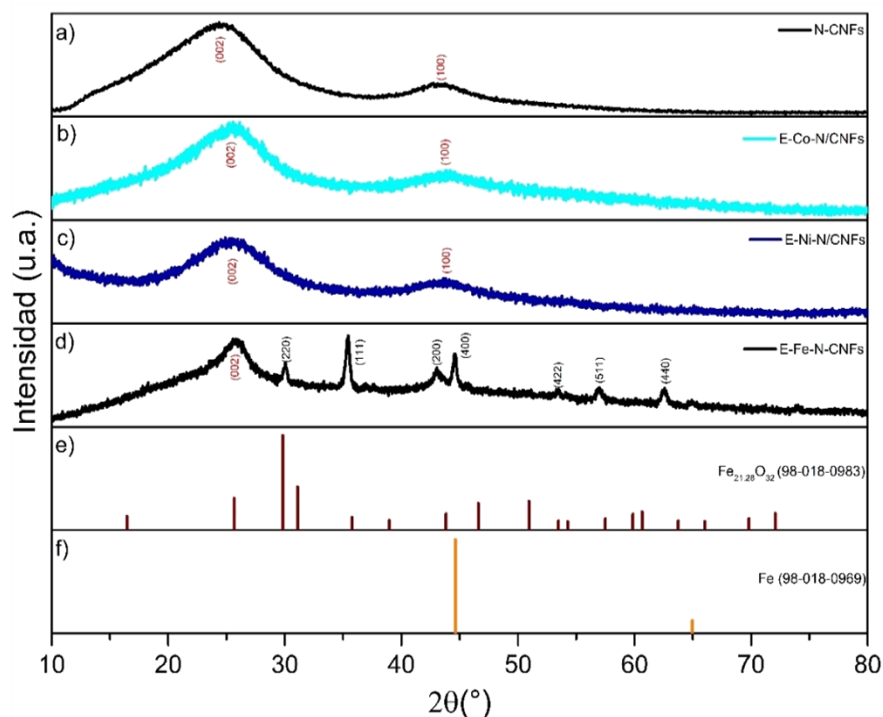


Figura 16 Difractogramas de las E-M-N/CNFs sintetizadas vía electrohilado. a) Difractograma de las N-CNFs, b) difractograma de las E-Co-N/CNFs, c) difractograma de las E-Ni-N/CNFs, d) difractograma de las E-Fe-N/CNFs, e) carta cristalográfica del $Fe_{21.28}O_{32}$ (98-018-0983) y f) carta cristalográfica del Fe metálico (98-018-0969). Los planos señalados en color rojo corresponden a los planos característicos de las CNFs.

De acuerdo con los difractogramas mostrados en las figuras 16 y 17 con ambos métodos de síntesis se obtuvieron nanofibras de carbono; en general con el método de impregnación se obtienen dos fases bien diferenciadas, una de nanofibra y la correspondiente al metal de la ftalocianina en forma metálica; con el método de electrohilado, se logra generalmente



una sola fase correspondiente a las nanofibras. En el caso del precursor hierro, se obtiene por ambos métodos de síntesis, la presencia de FeO, se ha reportado que los óxidos de hierro presentan una actividad baja hacia la ORR, debido a su crecimiento incontrolable que conlleva a aglomeraciones durante su síntesis⁴⁴, sin embargo, estos óxidos de hierro ahora están en presencia de un soporte conductor, las nanofibras de carbono, por lo que se espera haya una mejora en la actividad catalítica hacia la ORR. Para el caso de las I-M-N/CNFs y E-M-N/CNFs al emplear los precursores de Co y Ni podemos observar que empleando la primera ruta de síntesis se obtuvieron nanofibras de carbono con presencia de Co y Ni metálico mientras que al emplear el segundo método de síntesis la integración de Co y Ni en la estructura del carbono no fue posible o bien se encuentran debajo del límite de detección o no forman estructuras cristalinas de largo alcance.

Todas las muestras presentan picos anchos de difracción localizados a 23-26°, correspondientes al plano reticular (002) del carbono grafitico, lo que implica la grafitización con éxito de las nanofibras de carbono obtenidas. De acuerdo con la “Ecuación de Bragg” y la “Ecuación de Scherrer” (ver anexo) fueron calculados el promedio del espacio interplanar “*d*” y el parámetro de los tamaños de los cristales “*L_c*”. La *d*₀₀₂ se ha utilizado comúnmente como una medida del desarrollo de la estructura grafitica en los materiales de carbono (ver tabla 2). En los materiales de carbono con estructura turbostatica (estructuras cristalinas donde los planos basales están desalineados), el espacio entre las capas adyacentes suele ser mucho mayor que 3.35 Å (valor del grafito) debido a la débil interacción de van der Waals por la falta de irregularidad en el apilamiento, y a menudo se observa *d*₀₀₂ con valores superiores a 3.44 Å. Por el tratamiento térmico a altas temperaturas, la *d*₀₀₂ disminuye gradualmente con el aumento de temperatura, y se aproxima a 3.35 Å porque el apilamiento tridimensional grafitico de capa se produce de forma aleatoria en el cristal⁴⁵. Por tanto, estos nuevos materiales (I-M-N/CNFs y E-M-N/CNFs) poseen un mejor ordenamiento que las N-CNFs. Sin embargo, el valor de las distancias interplanares aún sigue siendo mayor en comparación con la del grafito³⁷ de 3.35 Å, esto es razonable ya que las nanofibras de carbono basadas en PAN son estructuralmente turbostaticas. Aunque se logró tener un mejor ordenamiento que el que presentan las N-CNFs, las estructuras de los materiales I-M-CNFs y E-M-N/CNFs no son tan perfectas y/o ordenadas como las del grafito. La ecuación de Scherrer relaciona el tamaño de los cristales con respecto a la amplitud del pico de difracción, por lo que cuando el tamaño del cristal disminuye de las dimensiones a granel a nanoescala, los picos de XRD se amplían⁴⁶.

Tabla 2 Planos y distancias interplanares “*d*” de las I-M-N/CNFs y E-M-N/CNFs.

Electrocatalizador	Planos	2θ(°)	<i>d</i> (Å)
N-CNFs	(002)	23.7	3.74
I-Co-N/CNFs	(002)	25.7	3.45
I-Ni-N/CNFs	(002)	25.9	3.42



I-Fe-N/CNFs	(002)	26.0	3.42
E-Co-N/CNFs	(002)	24.4	3.63
E-Ni-N/CNFs	(002)	24.5	3.62
E-Fe-N/CNFs	(002)	25.5	3.47

Las distancias entre las capas de grafito para cada material se calcularon a partir del plano (002), como se resume en la tabla 2, se desean valores bajos de " d ", cercanos al del grafito perfecto, ya que se ha reportado que la conductividad eléctrica aumenta con el grado de grafitización de un material⁴⁷. Por tanto, al emplear el primer método de síntesis se obtienen nanofibras de carbono (I-M-N/CNFs) más parecidas al grafito, en consecuencia, se espera que estos materiales tengan una buena respuesta electroquímica.

Las propiedades electrocatalíticas de los nanocristales metálicos (NC) dependen en gran medida de su tamaño, forma y composición química, entre las cuales la forma de una nanopartícula determina la disposición y coordinación atómica de su superficie. Los nanocristales con planos de índice alto (HIF) son de mayor interés para la electrocatálisis. Los HIF se denotan por un conjunto de índices de Miller (hkl), con al menos un índice mayor que la unidad. En la tabla 3 se muestran los HIF correspondientes a los metales de transición detectados por XRD (figuras 16 y 17), con estos HIF fueron calculados los " L_c ", las E-Fe-N/CNFs tienen el mayor tamaño de cristal.

Tabla 3 Planos y tamaño de cristal " L_c " de las I-M-N/CNFs y E-Fe-N/CNFs.

Electrocatalizador	Planos	2θ (°)	L_c (nm)
I-Co-N/CNFs	(022)	76.1	9.43
I-Ni-N/CNFs	(022)	75.7	9.49
I-Fe-N/CNFs	(511)	57.2	9.79
E-Fe-N/CNFs	(511)	57.2	12.31

3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La figura 18 muestra imágenes SEM para los materiales sintetizados vía impregnación después de su carbonización a 900°C. Para las I-Ni-CNFs (figura 18 imágenes a-c) puede observarse que no fue posible la obtención de fibras con dimensiones uniformes (imagen a); sin embargo, se distinguen algunas fibras con superficies rugosas (imagen c) y con estructuras porosas (figura 18 imagen b). Con el programa ImgeJ se calculó el diámetro promedio para estas fibras, el diámetro obtenido de 253 ± 25 nm es menor al rango del diámetro de las N-CNF (500-600 nm)⁴⁸ usadas como precursoras de este material.

Las imágenes SEM (d-f) corresponden a las I-Co-N/CNFs, en la imagen e) se distingue la presencia de fibras con estructuras alargadas y completamente lisas, en la imagen f) es preciso puntualizar que sobre las fibras se encuentran aglomeraciones que pudieran ser del mismo material o de los metales. El diámetro calculado (305 ± 37 nm) para estas fibras también es menor al diámetro de las N-CNFs.



A las I-Fe-N/CNFs le pertenecen las imágenes SEM (g-i), se observa que no se obtuvieron fibras, sino aglomeraciones de estas, en la imagen h) se aprecia que las aglomeraciones poseen una superficie rugosa y también pueden distinguirse algunos poros, en la imagen h) se consigue notar un cristal sobre las fibras. De los tres materiales sintetizados vía impregnación, corresponde a las I-Fe-N/CNFs el diámetro con mayor valor (445 ± 92 nm). Con ayuda de las imágenes SEM se puede observar que empleando el método de síntesis vía impregnación (similar a impregnación húmeda) resultó en la formación de composites de nanofibras recubiertas con partículas metálicas, lo cual se confirma con los resultados obtenidos por XRD que mostraron picos característicos de los elementos metálicos en el caso del Co y Ni y óxido metálico cuando se empleó PcFe como precursor. Inicialmente se busca que los metales de transición formen parte de la estructura de la nanofibra en su estado elemental, sin embargo, empleando esta ruta de síntesis se observó que los metales de transición están sobre las CNFs formando cúmulos metálicos.

Las imágenes SEM a través del proceso de obtención de las E-M-CNFs se presentan en la figura 19. Las fibras obtenidas a partir de PAN y NiPc mediante la técnica de electrohilado presentan superficies lisas y un diámetro de 980 ± 18 nm (figura 19a). Mediante la reticulación y la ciclización del PAN a 280°C en una atmósfera de aire, el proceso de oxidación estabilizó las estructuras fibrosas (fig. b), y los diámetros de las fibras sufrieron un cambio, disminuyeron tamaño a 573 ± 23 nm. Después de la pirólisis (imagen 19c), el diámetro de las fibras disminuyó significativamente hasta 490 ± 12 nm. Las imágenes SEM (19d-f) corresponden a las fibras obtenidas de PAN y CoPc después de las etapas de electrohilado, oxidación y pirólisis, respectivamente. Posteriormente a la etapa de oxidación (imagen 19e) se observa que sobre las fibras se encuentran cúmulos, pero estos desaparecen en la etapa de pirólisis (imagen 19f), la superficie de estas fibras permanece lisa en cada etapa y sus diámetros se reducen (ver tabla 4). Las imágenes SEM (19g-i) pertenecen a las fibras procedentes de PAN y FePc, de los tres materiales sintetizados estas fibras poseen los menores diámetros (ver tabla), después de la oxidación aparecen sobre ellas cúmulos (imagen 19h) los cuales prevalecen después de la pirólisis (imagen 19i).

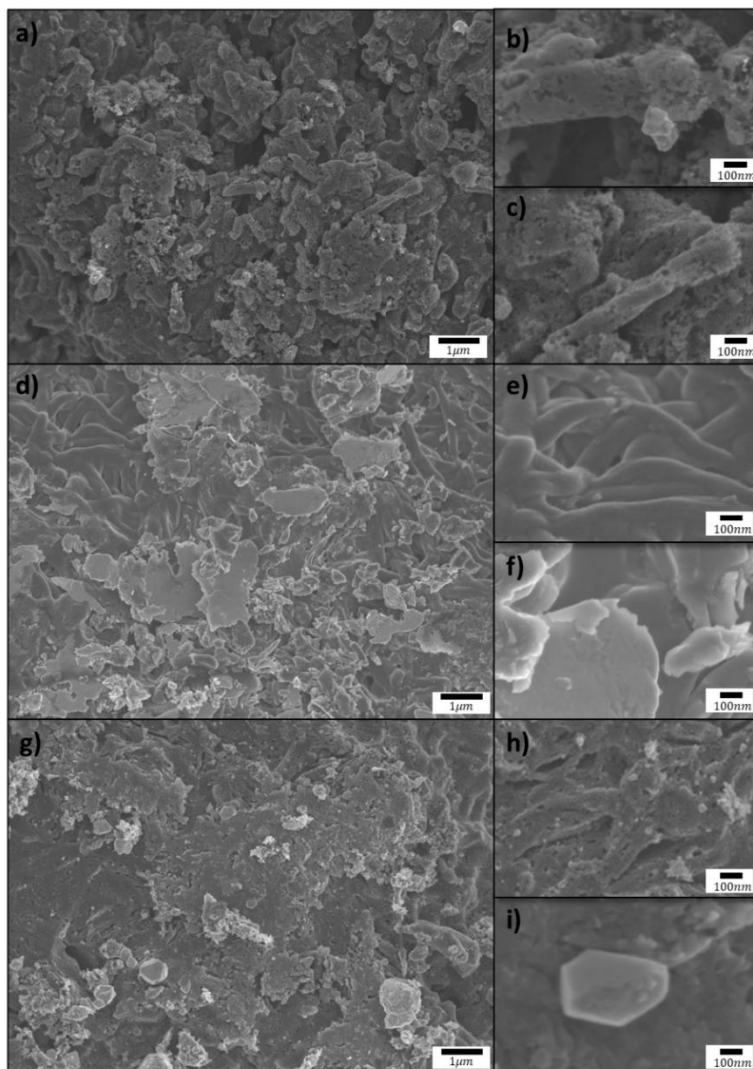


Figura 17. Imágenes de SEM de las I-Ni-N/CNFs (a-c), I-Co-N/CNFs (d-f) y I-Fe-N/CNFs (g-i). Imagen de las fibras carbonizado a 900°C (a, d y g), cúmulos sobre las nanofibras (b, f e i) y forma característica de las nanofibras (c, e y h).

Tabla 4 Diámetros medios calculados con el programa ImageJ para las I-M-N/CNFs después de la carbonización a 900°C.

Material	Diámetro (nm)	Material	Diámetro (nm)	Material	Diámetro (nm)
I-Ni-CNFs 900°C	253±25	I-Co-CNFs 900°C	305±37	I-Fe-CNFs 900°C	445±92

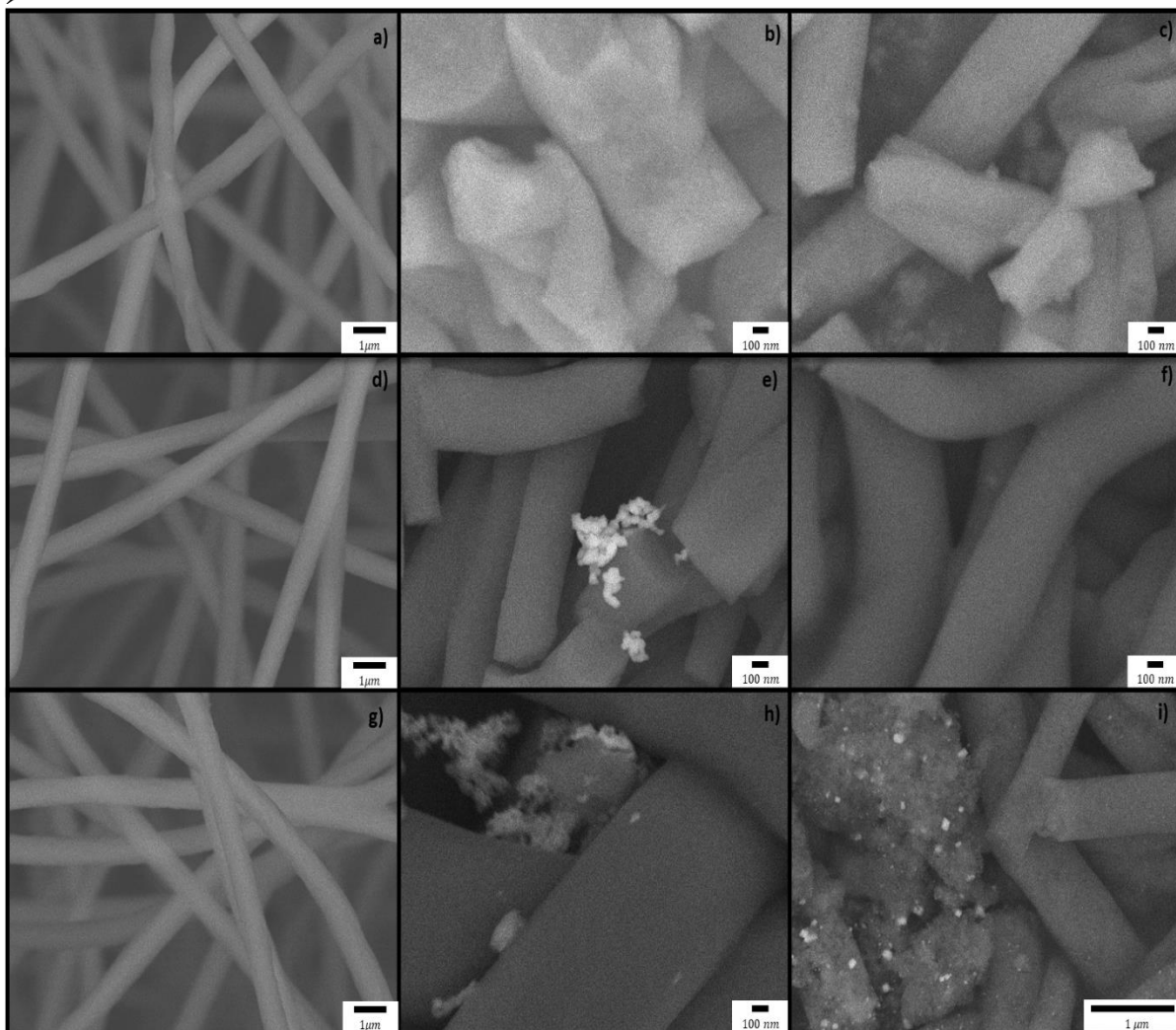


Figura 18 Imágenes de SEM de las E-Ni-N/CNFs (a-c), E-Co-N/CNFs (d-f) y E-Fe-N/CNFs (g-i). Fibras obtenidas con la técnica de electrohilado (a, d y g), fibras después de la estabilización a 280°C en atmósfera de aire (b, e y h) y nanofibras después de la carbonización a 900°C en atmósfera de nitrógeno.

Empleando la segunda ruta de síntesis y con ayuda de las imágenes SEM se determina que se obtuvieron fibras más definidas y sin aglomeraciones o cúmulos metálicos sobre estas (para el caso de las E-Co-N/CNFs y E-Ni-N/CNFs), sin embargo, al analizarlas por XRD no se logró la detección de los metales precursores usados para obtener estas nanofibras que pudiera estar relacionado con un bajo contenido de los metales, por debajo del umbral de detección de XRD⁴⁹. En el caso de las E-Fe-N/CNFs con esta segunda ruta de síntesis y a través de las imágenes SEM podemos observar la presencia de cúmulos sobre las nanofibras que pueden ser atribuidos al óxido de hierro corroborado por XRD. Como regla general, a medida que las fibras son sometidas a temperaturas altas para su calcinación su longitud y diámetro disminuyen^{42,50}, lo cual ocurrió con los diámetros de las E-M-N-CNFs, como se resume en la tabla 4.



Tabla 5 Diámetros medios calculados con el programa ImageJ para las E-M-NF, E-M-NF 280°C y E-Ni-N/CNFs.

Material	Diámetro (nm)	Material	Diámetro (nm)	Material	Diámetro (nm)
E-Ni-NF	980	E-Co-NF	995	E-Fe-NF	947
E-Ni-NF 280°C	573	E-Co-NF 280°C	982	E-Fe-NF 280°C	723
E-Ni-N/CNFs 900°C	490	E-Co-N/CNFs 900°C	722	E-Fe-N/CNFs 900°C	473

En general, SEM fue empleada para producir imágenes de la estructura de la superficie de las nanofibras de carbono sintetizadas por las dos propuestas de síntesis, con estas imágenes se puede apreciar que el segundo método de síntesis (E-M-N/CNFs) proporciona nanofibras con mejor morfología, sin aglomeraciones o cúmulos sobre ellas. En principio la nula presencia de cúmulos metálicos (SEM) y la falta de una señal característica (DRX) podría implicar que no hay estructuras metálicas; sin embargo, esto también puede representar que efectivamente hubo una integración del componente metálico en la nanofibra, estas afirmaciones serán analizadas posteriormente.

3.1.3 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS).

La EDS se usó para determinar qué elementos químicos están presentes en los materiales sintetizados (análisis cualitativo), y también se usó para estimar la abundancia de esos elementos (análisis cuantitativo), debido a que por medio de XRD no se logró la detección de los componentes metálicos usados como precursores en las E-M-N/CNFs (M=Co y Ni). En la figura 20 se muestra el espectro de las E-Co-N/CNFs, el cual indica la presencia de 77.11% de carbono (0.25 keV) y 14.46% de cobalto (0.6, 7.0 y 7.7 keV), elementos de interés en este material. La presencia de Co fue corroborada con esta técnica, también es importante señalar que los elementos K, Cr y Fe no se esperaban encontrar en este análisis, su hallazgo puede deberse a la contaminación de la muestra durante su manipulación después del proceso de síntesis o mientras se llevaba a cabo la caracterización. En la tabla de la figura se puede apreciar la composición semicuantitativa de los elementos presentes en el material, el porcentaje en peso (%w) y el porcentaje atómico (%at).

El espectro para las E-Ni-N/CNFs indican la presencia de 82.16% de carbono (0.2 keV), 10.65% de nitrógeno (0.4 keV), y 2.82% de níquel (7.5 y 8.3 keV) se muestra en la figura 21. La confirmación de la presencia de C, N y Ni en este análisis es crucial debido a que el objetivo es diseñar un electrocatalizador con sitios activos basados en estos tres elementos. Por medio de la caracterización electroquímica se conocerá como influye el porcentaje en peso de Ni en las CNFs como electrocatalizador de la ORR.



En la figura 22 se muestra el espectro para las E-Fe-N/CNFs, el cual indica la presencia de 75.83% de carbono (0.2 keV), 15.17% de oxígeno (0.5 keV), y 7.34% Fe (0.7, 6.4 y 7.1 keV). Los elementos de interés (C, N y Fe) están presentes en mayor cantidad, con un porcentaje superior al 5% en peso, la presencia de los otros elementos es poco significativas ya que su porcentaje en peso es inferior al 0.1%. Es importante señalar que otro elemento que se encuentra en mayor cantidad es el oxígeno, lo cual indica la presencia de un óxido, esto concuerda con el análisis por XRD donde se detectó la presencia de óxido de hierro.

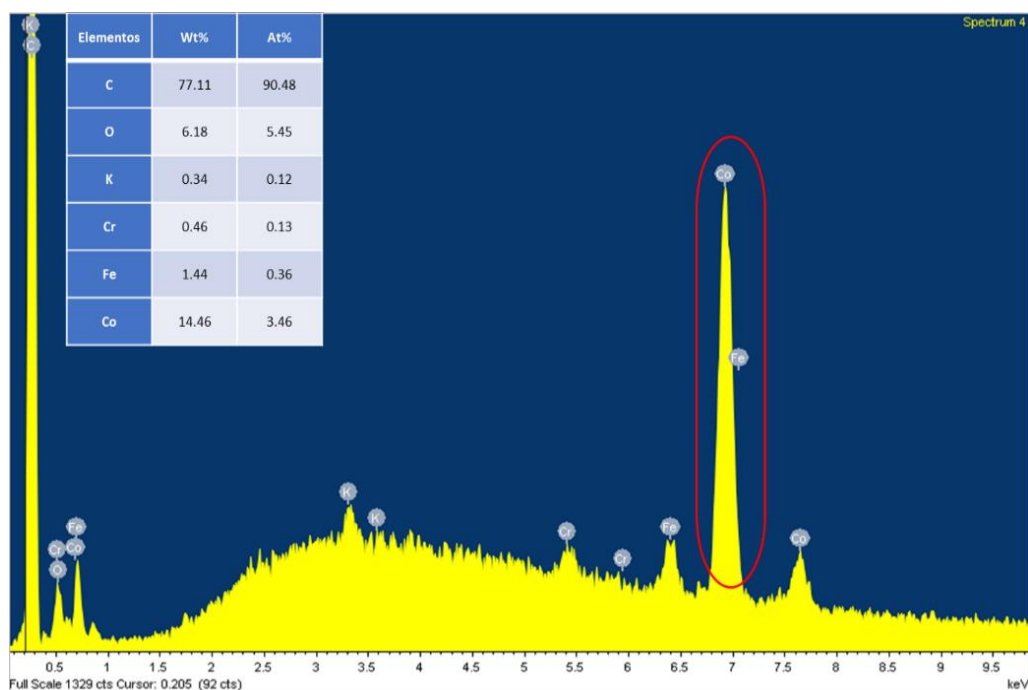


Figura 19 Análisis elemental de la superficie de las E-Co-N/CNFs que confirman la presencia de Co en este material, también se muestra una tabla con la cuantificación del microanálisis químico: porcentaje en peso (Wt%) y porcentaje atómico (At%) de todos los elementos presentes.

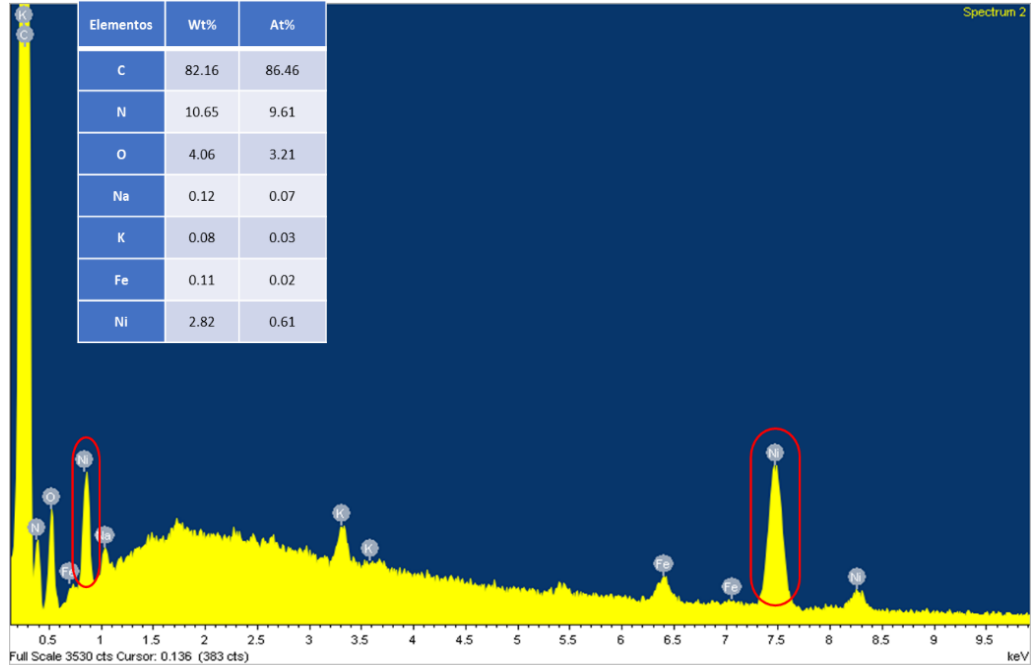


Figura 20 Análisis elemental de la superficie de las E-Ni-N/CNFs que confirman la presencia de Ni en este material, también se muestra una tabla con la cuantificación del microanálisis químico: porcentaje en peso (Wt%) y porcentaje atómico (At%) de todos los elementos presentes.

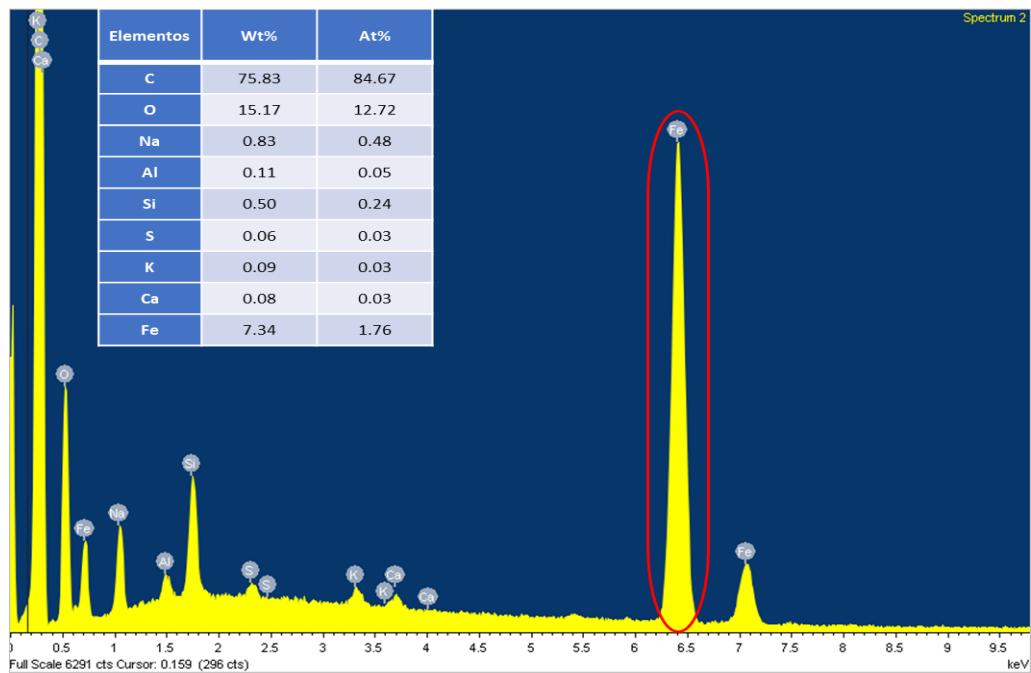


Figura 21 Análisis elemental de la superficie de las E-Fe-N/CNFs que confirman la presencia de Fe en este material, también se muestra una tabla con la cuantificación del microanálisis químico: porcentaje en peso (Wt%) y porcentaje atómico (At%) de todos los elementos presentes.



La EDS ha sido útil para analizar la composición de la superficie de cada material sintetizado, permitiéndonos identificar y cuantificar los elementos presentes en las muestras, lo que nos brinda un panorama acerca de la posible formación de sitios activos que ayudaran a mejorar la actividad catalítica de la ORR.

3.1.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

La identificación de los compuestos químicos en cada etapa del proceso de obtención de las nanofibras es crucial para conocer qué grupos funcionales y enlaces moleculares entre los compuestos químicos están presente en el producto final. Para ello se empleó la técnica de FTIR.

La figura 22 muestra los espectros de FTIR en cada etapa del proceso de obtención de las E-Co-N/CNFs. El espectro señalado como Pc-Co corresponde a la ftalocianina de cobalto, la región de huella digital con los picos de interés son los que pertenecen a los enlaces $C - H$, $C - N$ $727/873$ y 779 cm^{-1} respectivamente y la banda vibratoria metal ligando $Co - N$ se observa^{51,52} a 912 cm^{-1} . El siguiente espectro por analizar en la figura 29 pertenece a las nanofibras obtenidas mediante el proceso de electrohilado, E-Co-NF, en éste espectro pueden observarse las vibraciones características de los grupos funcionales para las nanofibras basadas en PAN^{53,54}, 2243 cm^{-1} para el grupo nitrilo $C \equiv N$, 1664 cm^{-1} del grupo carbonilo $C = O$ y las vibraciones de los grupos alifáticos (CH , CH_2 y CH_3) de $1453/734\text{ cm}^{-1}$, 2926 cm^{-1} y 1255 cm^{-1} respectivamente, el enlace $C = N$ esta asignado a 1523 cm^{-1} y $C - N$ en 1090 cm^{-1} . También es posible identificar los enlaces característicos de la Co-Pc ligeramente desplazados y menos intensos, debido a su integración con el polímero.

El espectro señalado con E-Co-NF (280°C) pertenece a las nanofibras después de haber sido sometidas al proceso de estabilización a 280°C en una atmósfera de oxígeno, los cambios estructurales más prominentes se manifiestan en la disminución de la intensidad del pico de 2243 cm^{-1} atribuido al grupo nitrilo $C \equiv N$, la reducción de la intensidad de los grupos alifáticos y la reducción de la intensidad del pico del grupo amida. La aparición del pico a 1568 cm^{-1} se debe a una mezcla de grupos $C = N$, $C = C$ y $N - H$. Lo más importante es la transición de $C \equiv N$ a $C = N$ a 1526 cm^{-1} , lo cual es el resultado de la ciclización y reticulación; y prepara la estructura química para la posterior carbonización a alta temperatura. La aparición de $C = C$ a 1620 cm^{-1} es el resultado de la deshidrogenación. Puede apreciarse que prevalece la señal correspondiente al enlace $Co - N$ a 914 cm^{-1} con un ligero desplazamiento y una menor intensidad. También es notoria la aparición de la señal a 803 cm^{-1} que esta asociada a los anillos de benceno y la deformación del anillo del macrociclo a 662 cm^{-1} .

En el espectro FTIR de las nanofibras carbonizadas, señaladas con E-Co-N/CNFs (900°C), la banda del nitrilo desaparece totalmente, indicando la ciclicidad total de la estructura, este

espectro no contiene ninguna información estructural porque las nanofibras de carbono tienen una transmitancia muy alta⁵³.

La figura 23 muestra los espectros de FTIR en cada etapa del proceso de obtención de las E-Ni-N/CNFs (a) y E-Fe-N/CNFs (b), con similitudes a las vibraciones de las E-Co-N/CNFs y diferenciándose con las señales correspondientes a la huella digital, principalmente en el enlace M-N.

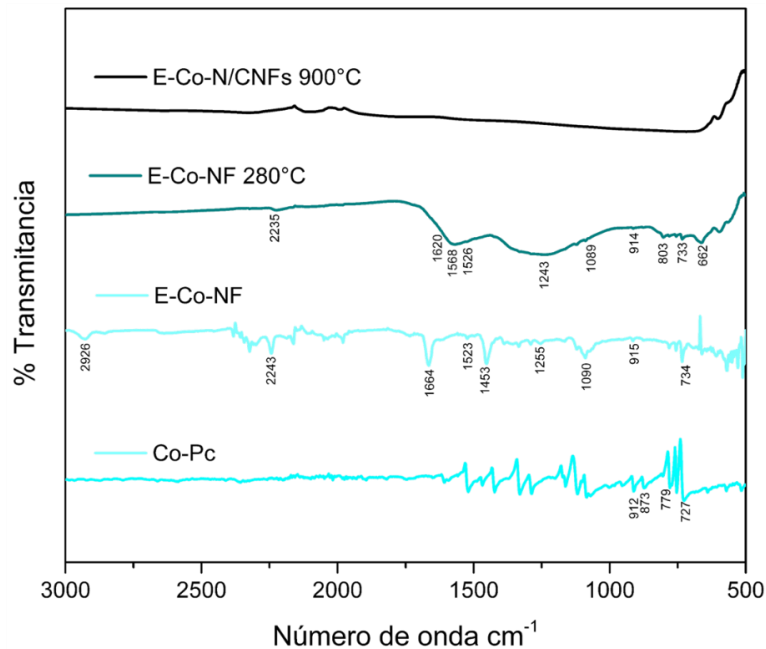


Figura 22 Espectros FTIR desde el precursor metálico (Co-Pc) hasta la obtención de E-Co-N/CNFs.

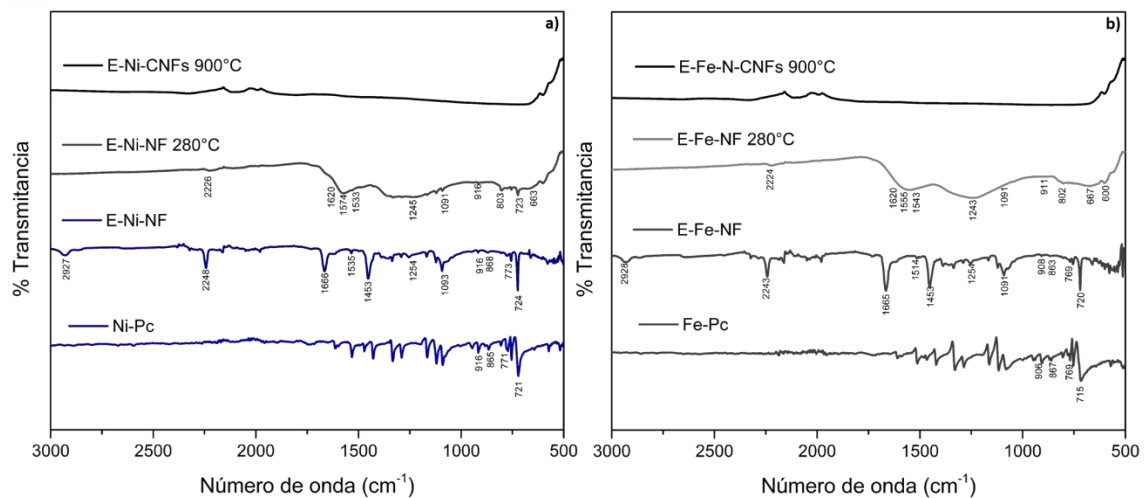


Figura 23 Espectros FTIR desde los precursores metálicos hasta la obtención de a) E-Ni-N/CNFs y b) E-Fe-N/CNFs.

La figura 24 muestra una propuesta de los cambios en la estructura molecular en las diferentes etapas experimentales de la obtención de las E-M-N-CNFs, fundamentadas en las vibraciones obtenidas en los espectros FTIR. En el proceso de electrohilado la cadena de polímeros de PAN se enrolla alrededor de las estructuras de la Pc (figura 25a), formando un sistema compuesto orgánico-inorgánico, es decir, que en el proceso de electrohilado los precursores no tienen interacción química. Durante la etapa de carbonización la cadena polimérica de PAN formó una estructura trapezoidal a través de la compleja reacción de deshidrogenación cíclica (figura 25b). El esqueleto de los nanocristales comenzó a colapsar en el proceso de carbonización. Durante este proceso los átomos de nitrógeno del polímero PAN se reconectaron a los iones metálicos haciendo una formación uniforme de sitios activos (nanopartículas metálicas, Nx-C y M-Nx-C) en las nanofibras de carbono³⁶ (figura 25c).

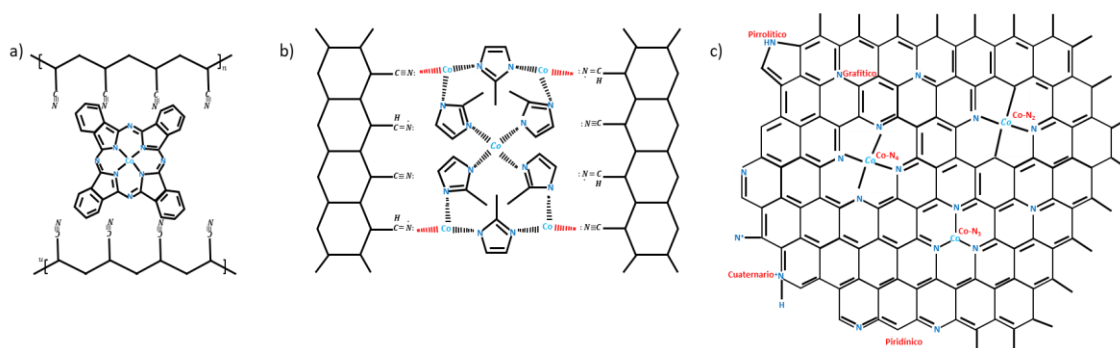


Figura 24 Cambio en la estructura molecular en el proceso de síntesis de las nanofibras de carbono. a) Ftalocianina metálica rodeada por el polímero PAN, b) deshidrogenación cíclica, c) posición de los nitrógenos y M-Nx en los materiales M-N-C.

Las nanofibras obtenidas empleando la técnica de electrohilado proporcionan diversas composiciones, estructuras y funcionalidades (debido a sus componentes) por lo que su caracterización aún resulta compleja, no obstante, empleando las técnicas de XRD, SEM, EDS y FTIR y comparando los resultados obtenidos de las N-CNFs con las I-M-N/CNFs y E-I-M-N/CNFs, a) se logró aumentar la cristalinidad de las nanofibras electrohiladas, b) se obtuvieron nanofibras electrohiladas (E-M-N-CNFs) con un diámetro inferior a las N-CNFs, lo que significa que son más resistentes debido al efecto del tamaño, c) se corroboró la presencia de metales en las nanofibras obtenidas después de la estabilización y carbonización. Como pudimos corroborar, las nanofibras obtenidas con esta tecnología (electrohilado) proporcionan características que las hacen muy atractivas para su aplicación en el almacenamiento de energía.



3.1.5 Adsorción de nitrógeno

Para investigar la relación entre la estructura de los poros y la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados, se estudiaron las propiedades texturales como la distribución del tamaño de los microporos y mesoporos, el área de superficie específica (SSA) y el volumen total de los poros. La figura 25 (a y c) muestra las isotermas de adsorción de nitrógeno de las N/CNFs, I-M-N/CNFs y E-M-N/CNFs. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC la isoterma de las N/CNFs es una combinación del tipo II (características de materiales microporosos) y IV (características de materiales mesoporosos), las I-M-N/CNFs y E-Fe-N/CNFs presentan isotermas del tipo IV(a), mientras que las E-Co-N/CNFs y E-Ni-N/CNFs exhiben una isoterma característica del tipo I(a) de los sólidos microporosos. Un rasgo típico de las isotermas de tipo IV es una meseta de saturación final, de longitud variable reducida a un punto de inflexión. Estas isotermas van acompañadas de un ciclo de histéresis correspondiente al tipo H4 (descenso de la rama de desorción en P/P^0 de ~0.4-0.5), la adsorción pronunciada a baja P/P^0 se relaciona con el llenado de microporos. Los bucles H4 se encuentran a menudo asociados a carbones micro-mesoporosos, lo cual coincide con la naturaleza de las I-M-N/CNFs y E-Fe-N/CNFs.

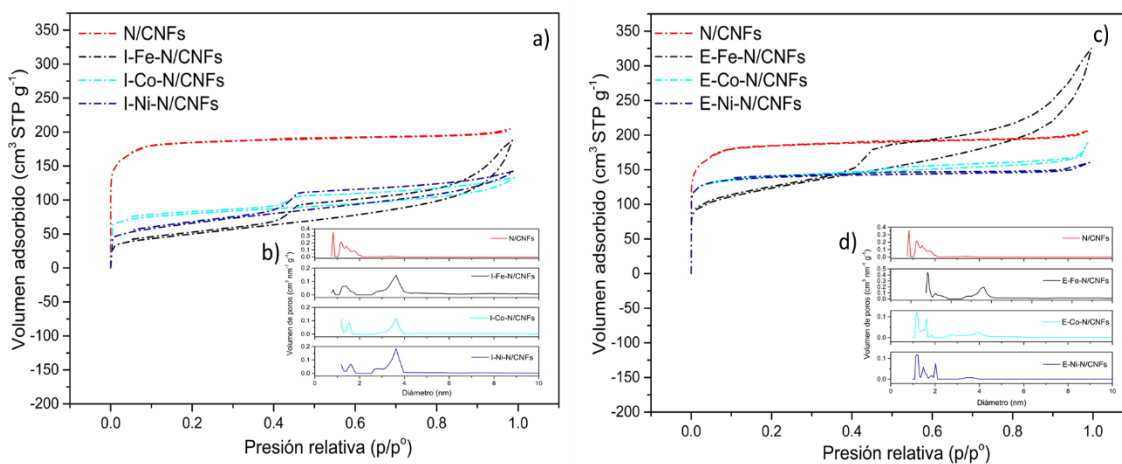


Figura 25 Isotermas de adsorción de nitrógeno de las I-Co-N/CNFs, I-Ni-N/CNFs y I-Fe-N/CNFs.

La isoterma de adsorción de nitrógeno permite el cálculo del área superficial específica, la distribución del tamaño promedio de poros y el volumen de estos. Para el área superficial específica se utilizó el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) y para el tamaño promedio de poros y volumen se empleó NLDFT (Teoría de los funcionales de la Densidad No Localizada).

El área BET calculada para cada material se presenta en la tabla 5, de los materiales sintetizados en este trabajo las E-Co-N/CNFs poseen una mayor SSA, pero este valor es inferior al reportado para las N/CNFs que tienen un área de $710 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Los materiales presentan una región de diámetros promedio de microporos (0.8-1.5nm) y una región de mesoporos (3.2-3.6nm), comparando el diámetro de los microporos de estos materiales con



el de las N-CNFs que poseen un valor de 1.8 nm observamos que para las I-M-N/CNFs los diámetros fueron iguales o mayores, mientras que para las E-M-N/CNFs son menores (figuras 19 b y d). Estas nanofibras tienen un volumen total de poros entre 0.18-0.38 m³g⁻¹.

Tabla 6 área superficial específica y diámetros promedio de microporos y mesoporos de las I-M-N/CNFs.

Parámetros	N/CNFs	I-Co-N/CNFs	I-Ni-N/CNFs	I-Fe-N/CNFs	E-Co-N/CNFs	E-Ni-N/CNFs	E-Fe-N/CNFs
S_{BET} (m ² g ⁻¹)	710	294	230	172	570	543	439
S_{MICRO} (m ² g ⁻¹)	662	212	71	19	483	499	207
S_{EXT} (m ² g ⁻¹)	48	82	159	153	87	44	232
$D_{NLDFT}(nm)$ microporos	1.3	1.5	1.5	1.3	1.2	1.2	0.8
$D_{NLDFT}(nm)$ mesoporos	3.2	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
V_T (cm ³ /g)	0.30	0.18	0.20	0.22	0.26	0.23	0.38
V_{meso} (cm ³ /g)	0.04	0.09	0.16	0.21	0.08	0.03	0.29
V_{micro} (cm ³ /g)	0.26	0.08	0.03	0.01	0.18	0.19	0.09

S_{BET} ≡ área BET calculada en el intervalo de presión relativa entre 0.005 y 0.110; S_{MICRO} ≡área de microporos (usando el método t-plot); S_{EXT} ≡área superficial externa; V_T ≡volumen total (0.95 presión relativa); V_{MICRO} ≡volumen de microporos; V_{MESO} ≡volumen de mesoporos; D_{NLDFT} ≡diámetro promedio de poros usando el modelo NLDFT para poros entre placas.

Dado que la adsorción es una reacción de superficie, una superficie elevada se considera a menudo una característica importante para mejorar la capacidad de adsorción de especies. La superficie de un material es aportada por poros de tamaño variable. Según el tamaño de poro y su disposición, la cinética de adsorción de un material puede verse afectada. Se ha estudiado que a mayor SSA mayor es la capacidad de adsorción de un material⁵⁵, se ha reportado que los microporos de las paredes de los mesoporos proporcionan SSA altamente accesibles a los iones para mejorar la capacitancia electroquímica de la doble capa y los mesoporos interconectados permiten un transporte de iones sin perturbaciones y reducen las distancias de difusión de los iones desde el electrolito hasta los microporos. Lo anterior conllevaría a establecer que las N/CNFs tendrían una mejor capacidad de adsorción, sin embargo, como podemos observar en la tabla las N/CNFs tienen un diámetro de microporos y mesoporos inferior a las I-M-N/CNFs y E-M-N/CNFs, el cambio en el tamaño de los mesoporos principalmente, altera aún más la porosidad, el SSA y por tanto se espera que estos materiales favorezcan la actividad catalítica de la ORR no solo por las ventajas estructurales sino por la composición química superficial (presencia de metales de transición).



Una vez caracterizada espectroscópicamente a las I-M-N-CNFs y E-M-N-CNFs se procedió a su caracterización electroquímica para conocer sus propiedades catalíticas en la ORR.

3.2 Caracterización electroquímica.

3.2.1 Estudio de la ORR con Voltametría de barrido lineal (LSV) empleando un RDE. La actividad de la ORR de los materiales obtenidos fue examinada empleando la técnica de RDE. Las curvas de polarización obtenidas a partir de la técnica de EDR, revelan tres regiones características asociadas al control cinético, mixto y difusional. Las curvas de polarización en estado estacionario en electrolito saturado de oxígeno de las I-M-N/CNFs y E-M-N/CNFs se presentan en la figura 26. También en ésta figura se incorporó el voltamograma obtenido de la LSV saturada con nitrógeno, éstas curvas presentan una baja densidad de corriente, lo que indica que la superficie del electrodo de trabajo se encuentra activa.

Primero se hará una descripción general de las propiedades electroquímicas de los materiales preparados por impregnación (I-M-N/CNFs). Las I-Ni-N/CNFs (figura 26a) muestran un potencial a circuito abierto (OCP) de 0.88 V, presentando un sobrepotencial respecto al potencial de reducción estándar (1.229 V/RHE a 25°C) de 0.349 V. Las curvas de polarización de este sistema presentan una zona de control cinético de 0.88 hasta 0.85 V/RHE y una zona de control mixto de 0.85 hasta 0.52 V/RHE, no existe una zona de control por difusión. El incremento en la densidad de corriente a diferentes velocidades de rotación es muy bajo; también puede apreciarse que estas curvas no alcanzan una meseta, lo que implica que la ORR con este catalizador procede mediante un control mixto de transferencia de carga y transporte de masa, en otras palabras, la actividad catalítica es muy pobre, lo cual puede estar asociado a la morfología de estas nanofibras. De los tres materiales sintetizados por vía impregnación estas poseen el diámetro más pequeño, por tanto, el SSA es pequeña y como consecuencia de estos parámetros la capacidad de adsorción de este material se ve limitada. Para las I-Fe-N/CNFs (figura 26b) se observa un OCP de 0.94 V, es decir que tiene un sobrepotencial de solo 0.289 V con respecto al potencial estándar, el proceso está controlado por la transferencia de carga en un rango de 0.94 a 0.78 V/RHE y una zona de control mixto de 0.78 a 0.53 V/RHE. La ORR está controlada por la transferencia de carga ya que la densidad de corriente es independiente de la rotación a altos sobrepotenciales. Se puede apreciar que hubo un incremento en la densidad de corriente con respecto al material I-Ni-N/CNFs. La figura 26c presenta las curvas de polarización para las I-Co-N/CNFs, con una zona de control cinético (del OCP hasta 0.86 V/RHE) bien definida que confirma que la corriente obtenida es independiente de la velocidad de rotación del electrodo y dependiente únicamente de la transferencia de carga. La zona de control mixto se localiza de 0.89 a 0.53 V/RHE.

El OCP para las E-Ni-N/CNFs (figura 26d) es de 0.87/RHE V, con una zona de control cinético definida de 0.84 V/RHE hasta el valor de OCP, la corriente obtenida es independiente de la



velocidad de rotación del electrodo y dependiente únicamente de la transferencia electrónica (figura 26d). También puede observarse una zona mixta en el intervalo de -0.05 V/RHE a 0.84 V/RHE, donde los fenómenos de transferencia de carga y transferencia de masa ocurren al mismo tiempo. No se alcanza una meseta, lo que indica que siempre existe una contribución de la transferencia de carga en la velocidad de reacción, hay una clara diferencia en la densidad de corriente entre cada velocidad de rotación. Para las E-Co-N/CNFs (figura 26e) el OCP es de 0.87 V/RHE, con una zona de control cinético definida de 0.85 V/RHE a 0.87 V/RHE. Además, puede observarse una zona mixta comprendida de -0.05 V/RHE a 0.85 V/RHE. Para este material, tampoco se alcanzan mesetas en cada cambio de velocidad de rotación, pero si existe diferencia en la densidad de corriente. El OCP de las E-Fe-N/CNFs (figura 26f) es de 0.98 V/RHE mayor al reportado para las nanofibras de PAN (0.97 V/RHE), la zona de control cinético abarca un intervalo de 0.93 V/RHE a 0.97 V/RHE, la zona de control mixto se extiende desde -0.05 V/RHE hasta 0.97 V/RHE. En este sistema puede apreciarse un considerable aumento en la densidad de corriente comparado con los sistemas anteriores.

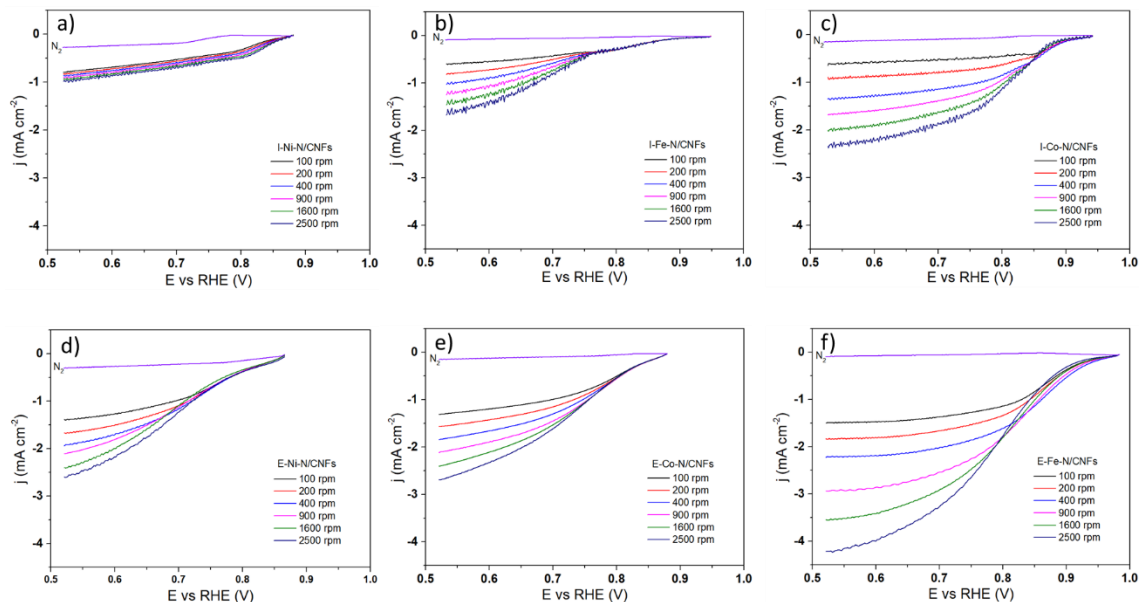


Figura 26 Curvas de polarización de la ORR sobre a) I-Ni-N/CNFs, b) I-Fe-N/CNFs, c) I-Co-N/CNFs, d) E-Ni-N/CNFs, e) E-Co-N/CNFs, f) E-Fe-N/CNFs en una solución de KOH 0.1 M saturada con oxígeno a diferentes velocidades de rotación y una velocidad de barrido línea.

El proceso de reducción de oxígeno de estos materiales está controlado tanto por transferencia de carga como por transferencia de masa, ya que no se observan corrientes límites. Comparando los seis sistemas (figura 26 a-f), se observa que para las E-M-N/CNFs las zonas de control están mejor definidas (figura d-f), de las curvas de polarización se pueden obtener algunos indicadores de rendimiento de la cinética de reacción, por ejemplo, la corriente límite de difusión (j_L) el sobrepotencial bajo una densidad de corriente



específica (η_j), el potencial de inicio (E_{onset}), el potencial de media onda ($E_{1/2}$) presentados en la tabla 6. De acuerdo con los parámetros mencionados, las E-Fe-N/CNFs presentan la mejor actividad catalítica con un $E_{onset}=0.94$ V y un $E_{1/2}=0.81$ V en comparación a las N/CNFs que tienen un $E_{onset}=0.72$ V y un $E_{1/2}=0.68$ V, la actividad catalítica de las E-Fe-N/CNFs es comparable con el catalizador Pt/C ($E_{onset}=1.07$ V y $E_{1/2}=0.91$ V), la mejora en la actividad catalítica de la ORR empleando las E-Fe-N/CNFs es probablemente atribuida a los sitios activos (coordinaciones FeO-N-CNFs).

La poca definición de las curvas de polarización y la baja densidad de corriente de las I-M-N/CNFs (figura 27a) implican una actividad catalítica inferior comparada con las E-M-N/CNFs (figura 27b), esta diferencia puede estar asociada a la superficie y estructura irregular de las I-M-N-CNFs que obstaculizó la difusión, como pudo apreciarse en las imágenes SEM las E-M-N/CNFs resultaron con una mejor definición de las fibras y sin aglomeraciones; particularmente las E-Fe-N/CNFs resultaron con mejor morfología que las I-Fe-N/CNFs pero con la similitud que en ambas se encuentra presente el óxido de hierro; a través del análisis BET se calculó que las E-M-N/CNFs poseen un área superficial específica mayor que las I-M-N/CNFs y por lo tanto un mayor volumen de poros, lo que mejoraría el transporte de oxígeno, por ello podemos observar mejores resultados de actividad catalítica en las E-Fe-N/CNFs.

En resumen, a partir de los parámetros obtenidos de las curvas de polarización, como el E_{onset} que indica cuando la corriente comienza a aumentar (potencial más alto en el cual se forma el producto de la reacción en un electrodo dado y en condiciones definidas), el $E_{1/2}$ que es un potencial en el que la corriente de onda polarográfica es igual a la mitad de la corriente de difusión se compararon los materiales sintetizados (E-M-N/CNFs) con las N/CNFs a una densidad de corriente específica ($j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$) podemos observar que las E-Fe-N/CNFs requieren un menor η para entregar esa corriente, por tanto la actividad en los materiales sintetizados sigue esta tendencia como electrocatalizadores de la ORR: N/CNFs < I-Fe-N/CNFs < E-Ni-N/CNFs < E-Co-N/CNFs < E-Fe-N/CNFs.

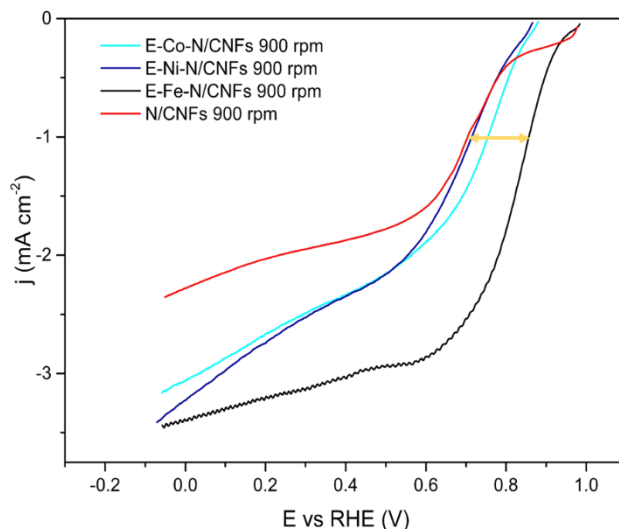


Figura 27 a) Comparación de las curvas de polarización de la ORR sobre N/CNFs y E-M-N/CNFs en una solución de KOH 0.1 M saturada con oxígeno a 900 rpm y una velocidad de barrido lineal de $v=0.5$ mV/s desde el OCP hacia potenciales catódicos. La flecha amarilla indica que a una densidad de corriente específica ($j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$) los diferentes materiales requieren un η diferentes para entregar esa misma corriente.

Tabla 7 Indicadores clave de actividad de la cinética de reacción de las N/CNFs, I-M-N/CNFs y E-M-N/CNFs.

Electrocatalizador	E_{onset} (V)	$E_{\frac{1}{2}}$ (V)	η (V) a
			$j = -0.25 \text{ mA cm}^{-2}$ $j = -1 \text{ mA cm}^{-2}$
N/CNFs	0.82	0.71	0.549
I-Ni-N/CNFs	0.97	0.92	0.305
I-Co-N/CNFs	0.94	0.85	0.322
I-Fe-N/CNFs	0.93	0.73	0.401
E-Ni-N/CNFs	0.86	0.71	0.513
E-Co-N/CNFs	0.87	0.75	0.473
E-Fe-N/CNFs	0.94	0.85	0.371

3.2.2 Parámetros cinéticos.

La actividad catalítica de un material desde el punto de vista electroquímico está en función de los parámetros cinéticos (densidad de corriente de intercambio j_0 , pendiente Tafel y coeficiente de transferencia de carga) los cuales son posibles evaluar con la técnica de EDR^{56,57,43}.



3.2.2.1 Cálculo del número de electrones transferidos a través del análisis Koutecky-Levich.

Cuando la velocidad de media reacción que ocurre en la superficie de un electrodo está limitada por una combinación de transporte de masa y cinética lenta, es posible usar la técnica de RDE para dilucidar tanto los parámetros de transporte de masa como los parámetros cinéticos. El enfoque es adquirir un conjunto de voltamogramas a diferentes velocidades de rotación (es decir realizar un estudio Levich) y luego graficar la corriente recíproca (muestreada en ubicaciones particulares a lo largo de la porción ascendente de cada voltamograma) en una gráfica Koutecky-Levich. Una gráfica de corriente recíproca versus la raíz cuadrada recíproca de la velocidad de rotación angular se llama grafica de Koutecky-Levich^{58,56,43}. El método de extrapolación de Koutecky-Levich permite calcular la constante estándar de velocidad de reacción k^0 y el factor de simetría α , también se usa para determinar el número de electrones involucrados en una reacción cuando esta es irreversible.

El conjunto de las corrientes muestreadas para los seis materiales se presenta en la figura 28. Para los catalizadores la corriente se muestreó en cinco potenciales a lo largo de la porción ascendente de los voltamperogramas. En los conjuntos de corrientes muestreadas la extrapolación de regreso al eje vertical produce intercepciones distintas de cero, indicando una limitación cinética, lo que significa que incluso si el transporte de masa fuera infinito (es decir, velocidad de rotación infinita), la velocidad de la semirreacción aun estaría limitada por la cinética lenta en la superficie del electrodo. En los mismos gráficos se muestra el comportamiento teórico calculado para una transferencia de 2 y 4 electrones. Se realizó el cálculo del valor teórico de la pendiente de Koutecky-Levich B, a partir de los valores informados en la literatura, resultando $2.70 \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ para 2 electrones y $5.40 \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ para 4 electrones.

Para los materiales I-M-N/CNFs (figura 30a-c) los valores de B son $2.88 \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$, $2.24 \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ y $1.99 \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$, respectivamente. La diferencia entre el valor teórico y los experimentales de B puede asociarse a que el área catalítica real es más grande que el área geométrica para el material con un valor mayor y viceversa. Se infiere que los electrocatalizadores siguen predominantemente una trayectoria vía $2e^-$ (tabla 7). A pesar de que las curvas de polarización no presentan el comportamiento típico de las curvas de polarización se realizaron los cálculos para los sistemas I-M-N/CNFs, estos probablemente no son muy representativos. En la figura 29d-f también se presentan las pendientes Koutecky-Levich para los materiales E-M-N/CNFs, las rectas experimentales presentan linealidad (son independientes del potencial de electrodo) las líneas interceptan el eje vertical por encima de cero, revelando que la reacción está limitada por una cinética lenta y no por el transporte de masa. Además, el paralelismo de estas rectas en el intervalo considerado de potencial indica que el número de electrones transferidos es constante en

ese intervalo. Los valores de B para las E-M-N/CNFs se presentan en la tabla 8, se calculó que los electrocatalizadores I-M-N/CNFs siguen un mecanismo de $2e^-$ y las E-Co-N/CNFs y E-Fe-N/CNFs una vía $4e^-$ (tabla 7).

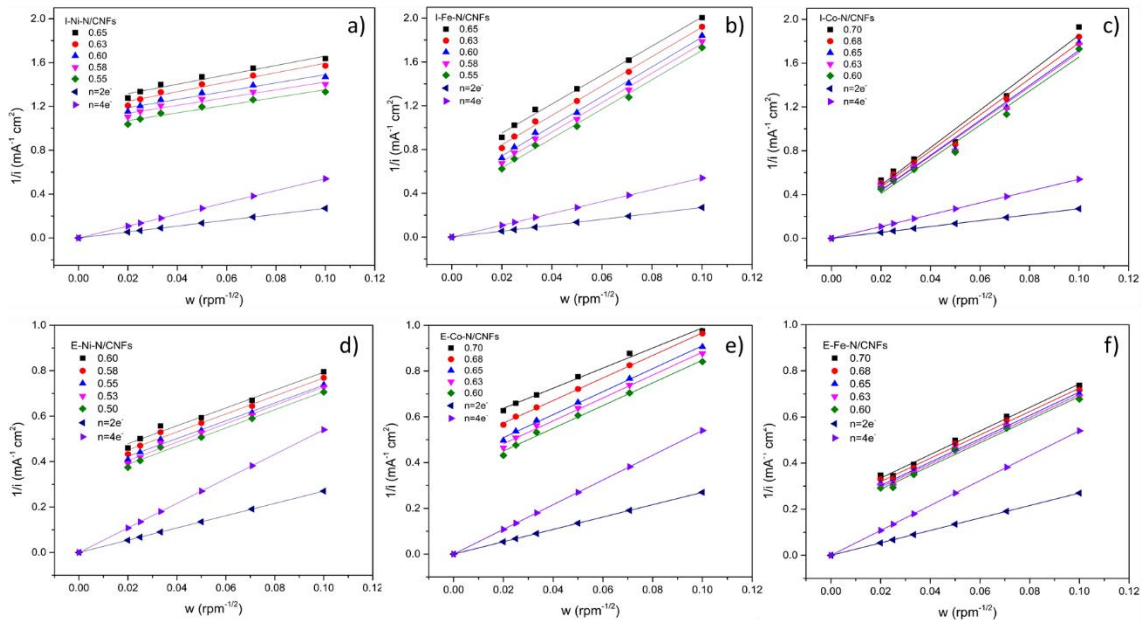


Figura 28 Gráficas de Koutecky-Levich a diferentes potenciales para a) I-Ni-N/CNFs, b) I-Fe-N/CNFs, c) I-Co-N/CNFs, d) E-Ni-N/CNFs, e) E-Co-N/CNFs y f) E-Fe-N/CNFs.

Tabla 8 Número de electrones calculados para los electrocatalizadores sintetizados vía impregnación.

Electrocatalizador	Valor de la pendiente de Koutecky-Levich ($mA\ cm^{-2}\ rpm^{-1/2}$)			n
	Para $2e^-$	Para $4e^-$	Experimental	
I-Ni-N/CNFs	2.70	5.40	2.88	~ 2
I-Co-N/CNFs			2.24	~ 2
I-Fe-N/CNFs			1.99	~ 2
E-Ni-N/CNFs			3.97	~ 4
E-Co-N/CNFs			4.86	~ 4
E-Fe-N/CNFs			5.05	~ 4

3.2.2.2 Pendiente de Tafel.

Para comparar la actividad electrocatalítica y dilucidar el mecanismo de reacción de los electrocatalizadores, se utilizó el análisis Tafel. Con este método se analiza la sensibilidad de respuesta de la corriente eléctrica al potencial aplicado. El análisis de la pendiente de Tafel conduce a dos parámetros físicos importantes^{43,59}:

- El valor de la pendiente de Tafel y
- La corriente de intercambio (i_0)



La pendiente de Tafel proporciona una visión del mecanismo de reacción, y la densidad de corriente de intercambio se conoce como un descriptor de la actividad catalítica^{43,59}.

El Pt es uno de los electrocatalizadores más activos para la ORR y ha sido estudiado bajo varias condiciones. En condiciones alcalinas el Pt exhibe una pendiente de Tafel de aproximadamente 60 mV dec^{-1} en la región de bajo sobrepotencial y 120 mV dec^{-1} a mayores sobrepotenciales en $0.1 - 6.0 \text{ M KOH}$. Una pendiente de Tafel de 120 mV dec^{-1} (a menudo considerada como un límite de la velocidad de transferencia del primer electrón transferido) no identifica de manera concluyente el paso determinante de la velocidad)⁵⁹.

La figura 30 muestra una relación semilogarítmica corriente-potencial para los materiales I-M-N/CNFs y E-M-N/CNFs conocida como grafica Tafel, revelando las pendientes a bajos sobrepotenciales ajustada matemáticamente por medio de la ecuación tipo $y = A \exp(-mx)$, donde m es la pendiente de Tafel. Un análisis más detallado de la cinética electrocatalítica de los materiales sintetizados se muestra a través de graficas Tafel en donde las E-M-N/CNFs tienen un valor más bajo de pendiente Tafel (Tabla 8), lo que sugiere que estas nanofibras poseen una velocidad de transferencia de electrones más rápida y una difusión de reactivos más eficiente. En la tabla 8 se presentan las pendientes exhibidas para cada electrocatalizador estudiado, como puede apreciarse las E-Fe-N/CNFs poseen la pendiente de menor valor, un valor “normal” para materiales distintos al Pt. Valores mayores de b indican que el electrocatalizador estudiado tiene propiedades electrocatalíticas menores. Se ha reportado que las pendientes Tafel confirman experimentalmente que el aumento de la transferencia de electrones interfacial (IET) se origina en la disminución de la función trabajo²², como resultado, las E-Fe-N/CNFs muestran un mejor desempeño lo cual puede asociarse a la disminución de la función trabajo de este material.

La pendiente de Tafel (figura 30) permite extrapolar la región lineal de la respuesta $E \text{ vs } \log i$ hasta el potencial de equilibrio, a partir de ello se obtuvo el valor de la densidad de corriente de intercambio (i_0), asumiendo que el mecanismo de reacción no cambia en el intervalo de potencial de extrapolación. La densidad de corriente de intercambio es una medida de la preparación de un electrodo para proceder con la reacción electroquímica. Si la densidad de corriente es alta, la superficie del electrodo es más activa. Cuanto mayor sea la densidad de corriente de intercambio, menor será la barrera de energía que la carga debe superar al pasar del electrolito a la superficie del catalizador, y viceversa. En otras palabras, cuanto mayor es la densidad de corriente de intercambio, más corriente se genera en cualquier sobrepotencial. En la tabla 8 puede apreciarse que el valor más grande de i_0 lo posee las E-Fe-N/CNF lo que significa que de los seis electrocatalizadores estudiados este tiene una mejor capacidad para transformar las especies y entregar una mayor corriente.



Una baja i_0 significa que se tiene menos capacidad para la transferencia de carga en el equilibrio, lo cual implica que se tiene que aplicar un potencial más grande para impulsar la transformación de especies y la generación corriente.

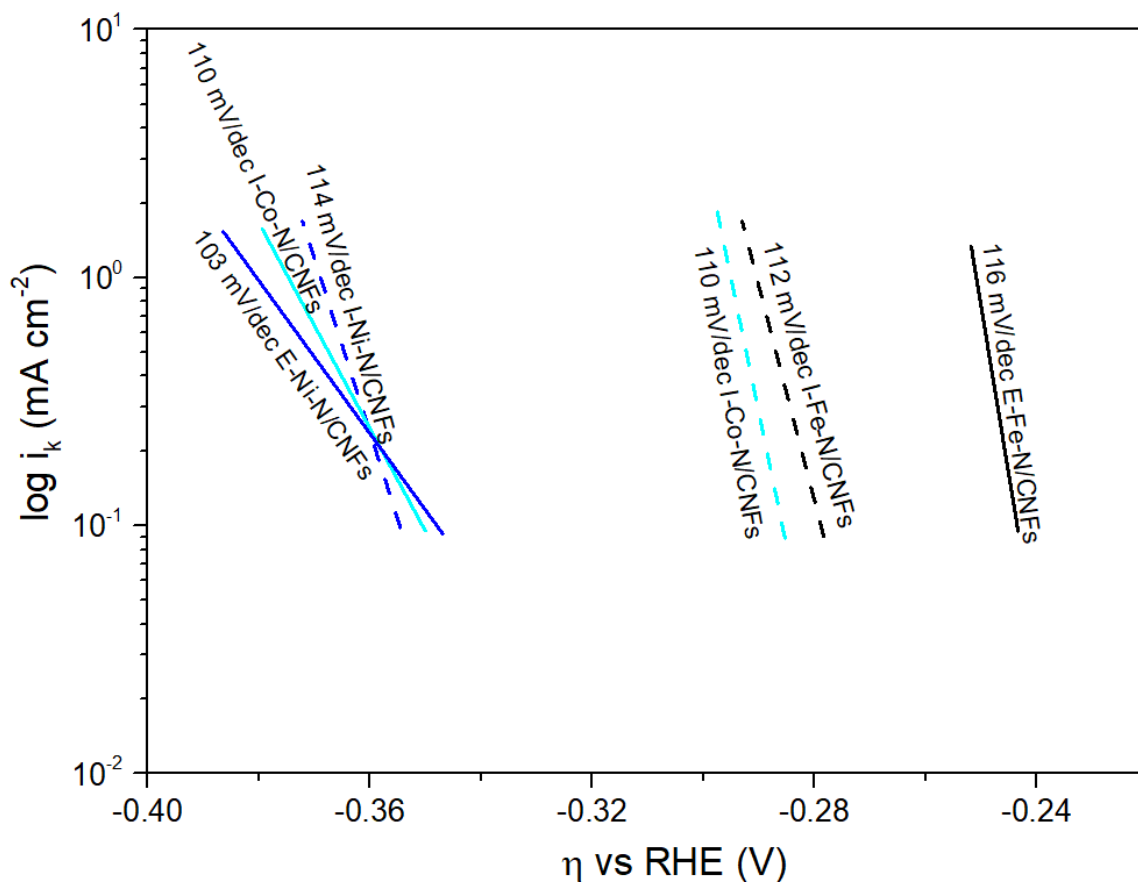


Figura 29 Pendientes de las gráficas de Tafel para los materiales I-Co-N/CNFs, I-Ni-N/CNFs, I-Fe-N/CNFs, E-Co-N/CNFs, E-Ni-N/CNFs y E-Fe-N/CNFs.

Otro parámetro calculado para los electrocatalizadores estudiados es el coeficiente de transferencia electrónica (α), que mide la simetría de la curva de energía libre en el estado de transición durante la transferencia de carga. En la tabla 8 se presentan los valores de α para cada electrocatalizador, se observa que α incrementa conforme b disminuye, y a la inversa, lo cual indica que a bajas pendientes de Tafel se presentan cuando cierto potencial es mejor aprovechado o transferido hacia la energía de activación, para incrementar la velocidad de reacción.



Tabla 9 Parámetros cinéticos obtenidos de la ORR con los materiales I-M-N/CNFs y E-M-N/CNFs.

Electrocatalizador	$-b$ ($mV dec^{-1/2}$)	α	i_0 ($mA cm^{-2}$)
I-Ni-N/CNFs	114	0.415	7.797x10-04
I-Co-N/CNFs	110	0.432	5.601x10-07
I-Fe-N/CNFs	112	0.424	1.300x10-03
E-Ni-N/CNFs	103	0.470	5.722x10-04
E-Co-N/CNFs	114	0.414	6.142x10-04
E-Fe-N/CNFs	116	0.407	5.843x10-03

La caracterización electroquímica de las I-M-N/CNFs y E-M-N/CNFs por medio de la técnica de LSV empleando el EDR para conocer el comportamiento de estos materiales hacia la ORR, ha permitido obtener diferentes parámetros que son clave para determinar sus propiedades electrocatalíticas. A partir de las curvas de polarización se determinó que, en general, las E-Fe-N/CNFs tienen mejor actividad electrocatalítica hacia la ORR, a través del análisis Koutecky-Levich se calculó que estas nanofibras siguen una trayectoria vía cuatro electrones y su pendiente Tafel sugiere una mejor transferencia de electrones y difusión que los demás materiales sintetizados. Haciendo una comparación entre los materiales I-Fe-N/CNFs y E-Fe-N/CNFs para explicar por qué las E-Fe-N/CNFs tienen una mejor respuesta electrocatalítica hacia la ORR se hará un análisis relacionando los diferentes resultados de la caracterización espectroscópica. Primeramente, a partir de la XRD se calcularon el “Lc” y “d” sugiriendo que las I-Fe-N/CNFs serían mejores electrocatalizadores por su grado de grafitización, pero al estudiar su morfología mediante SEM se observa que su estructura no está bien definida, se encuentran en forma de aglomeraciones y además se hallan cristales sobre ellas; los resultados BET muestran que estas nanofibras tienen la menor SSA de los materiales analizados por tanto una estructura irregular y una baja SSA resulta poco beneficioso para que los reactivos se acerquen a los sitios activos de este catalizador. Si únicamente atendiéramos estos dos parámetros para justificar la respuesta electrocatalítica de los materiales sintetizados se esperaría que las E-Ni-N/CNFs tuvieran mejor actividad, sin embargo, no fue así, además de que la ausencia de mesoporos en esta nanofibras es un factor determinante para facilitar la cinética de adsorción. Se ha reportado que el rendimiento de los electrocatalizadores basados en metales de transición siguen esta tendencia Fe>Co>Ni, lo cual concuerda con lo obtenido en este trabajo, no obstante, la principal diferencia entre las mejores nanofibras con actividad electrocatalítica (E-Fe-N/CNFs) sintetizadas empleando la técnica de electrohilado es que estas son del tipo MO (FeO) soportados en nanofibras de carbono. Los parámetros electrocinéticos (tablas 6,7 y



8) revelan que los materiales M-N-CNFs brindan mejores actividades en la catálisis de la ORR que las N/CNFs, demostrándose así que los metales de transición ayudan a generar sitios activos y que la técnica de electrohilado es viable para incorporar nanopartículas metálicas en nanofibras de carbono con estructuras microporosas.



Capítulo 4 Conclusiones y perspectivas



4.1 Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron materiales tipo M-N/CNFs (M=Fe, Co y Ni) empleando como ruta de síntesis la técnica de electrohilado, estabilización y pirólisis para ser utilizados como electrocatalizadores de la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR) que se lleva a cabo en los cátodos de las baterías metal-aire (MABs).

Lo más importante en la obtención de estos materiales fue emplear dos rutas de síntesis (I-M-N/CNFs y E-M-N/CNFs), donde la principal diferencia entre cada método fue la etapa en donde se adicionó el precursor metálico (PcM) porque permitió conocer cómo la técnica de electrohilado mejora la morfología, estructura y posición de los sitios activos en las estructuras del carbono.

Al examinar la morfología, estructura y composición mediante técnicas espectroscópicas y estructurales las E-M-N/CNFs exhibieron mejores características físicas y químicas (SSA, porosidad y composición) para una mejor actividad catalítica hacia la ORR que las I-M-N/CNFs, por lo tanto, obtener nanofibras de carbono combinando todos los precursores y posteriormente electrohilar es un método efectivo para obtener electrocatalizadores con buena respuesta electroquímica.

La caracterización electroquímica permitió conocer que las E-M-N/CNFs poseen mejor actividad electrocatalítica hacia la ORR que las I-M-N/CNFs y N/CNFs, como resultado de la formación de sitios catalíticamente activos obtenidos de la combinación de los metales de transición con nitrógeno y carbono, ya que las E-Fe-N/CNFs reportaron una mejor actividad catalítica hacia la ORR comparable con el catalizador Pt/C¹⁴, con un E_{onset} , $E_{1/2}$ y una i_0 superior a las N/CNFs y I-M-N/CNFs. Esta mejora en la actividad catalítica puede ser atribuida a que se obtuvo un material E-FeO-N/CNFs, con lo cual puede deducirse que la actividad hacia la ORR está promovida por el efecto sinérgico entre los cristales de FeO y las capas de las CNFs dopadas con N, con ambas rutas de síntesis, sin embargo, las I-FeO-N/CNFs poseen menor actividad electrocatalítica posiblemente por la distribución de FeO sobre las CNFs.

4.2 Perspectivas

Las MABs ocupan una posición importante en la investigación de dispositivos de almacenamiento de energía debido a su alta densidad energética. Sin embargo, la aplicación práctica de estas baterías aún enfrenta desafíos como el sobrepotencial de la ORR. En este trabajo se ha presentado una propuesta de electrocatalizadores para ORR basados en carbono dopado con metales de transición empleando la técnica de electrohilado y carbonización a altas temperaturas. Para futuras investigaciones de las MABs se proponen las siguientes perspectivas:



1. Optimizar el método de síntesis para controlar la forma y estructura de la superficie de los electrocatalizadores, lo cual mejora la actividad electrocatalítica de la ORR.
2. Los sitios catalíticamente activos suelen sufrir transformaciones, incluyendo la estructura, el estado de valencia, el entorno de coordinación, etc., durante las reacciones electroquímicas, por lo tanto, se propone el uso de caracterizaciones in situ para sondear el proceso catalítico real y el mecanismo de los electrocatalizadores basados M-N-CNFs.
3. Abordar la cuestión de diseño de MABs recargables.

El desarrollo de MABs eficientes necesita el diseño racional de materiales del electrodo de aire, el electrodo de metal, el electrolito y el separador. La comprensión integral de los materiales de cada parte de las MABs requiere la integración de conocimientos interdisciplinarios de electroquímica, química inorgánica, química orgánica, catálisis y ciencia e ingeniería de materiales.



Referencias

1. Wang, Z. L., Xu, D., Xu, J. J. & Zhang, X. B. Oxygen electrocatalysts in metal-air batteries: From aqueous to nonaqueous electrolytes. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7746–7786 (2014).
2. Diane, C. & Roberts, A. The Biggest, Strangest ‘Batteries’ - The New York Times. (2017). Available at: <https://www.nytimes.com/2017/06/03/business/energy-environment/biggest-batteries.html>. (Accessed: 9th June 2020)
3. Wang, Z. L., Xu, D., Xu, J. J. & Zhang, X. B. Oxygen electrocatalysts in metal-air batteries: From aqueous to nonaqueous electrolytes. *Chemical Society Reviews* **43**, 7746–7786 (2014).
4. Xiao, Y., Dai, A., Hu, C., Lin, Y. & Connell, J. W. Carbon-Based , Metal-Free Catalysts for Metal – Air Batteries. (2018).
5. Wu, G., More, K. L., Johnston, C. M. & Zelenay, P. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt. *Science (80-.)*. **332**, 443–447 (2011).
6. Wang, H. F. & Xu, Q. Materials Design for Rechargeable Metal-Air Batteries. *Matter* **1**, 565–595 (2019).
7. Artyushkova, K., Serov, A., Rojas-Carbonell, S. & Atanassov, P. Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal-Nitrogen-Carbon Electrocatalysts. *J. Phys. Chem. C* **119**, 25917–25928 (2015).
8. Lee, J. S., Kim, S.T., Cao, R., Choi, N. S. Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air. *Adv. Energy Mater.* **1**, 34–50 (2011).
9. Ozawa, K. *Lithium ion rechargeable batteries*. (Wiley-VCH, 2009).
10. Rahman, M. A., Wang, X. & Wen, C. High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A1759–A1771 (2013).
11. Cheng, F. & Chen, J. Metal-air batteries: From oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2172–2192 (2012).
12. Wu, Z. Y., Xu, X. X., Hu, B. C. Iron Carbide Nanoparticles Encapsulated in Mesoporous Fe-N-Doped Carbon Nanofibers for Efficient Electrocatalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 8179–8183A (2015).
13. Li, Y. & Lu, J. Metal-Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice? *ACS Energy Letters* **2**, 1370–1377 (2017).
14. Ge, X., Sumboja, A., Wu, D. Oxygen Reduction in Alkaline Media : From Mechanisms



to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catal.* **5**, 4643–4667 (2015).

15. Kulkarni, A., Siahrostami, S., Patel, A. & Nørskov, J. K. Understanding Catalytic Activity Trends in the Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.* **118**, 2302–2312 (2018).
16. Li, Y. & Lu, J. Metal – Air Batteries : Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of. *ACS Energy Lett.* **2**, 1370–1377 (2017).
17. Xiaoyi Cai, Linfei Lai, Jianyin Lin, Z. S. Recent Advances in Air Electrode for Zn-air Batteries: Electrocatalysis and Structural Design. *Mater. Horizons* **6**, (2017).
18. Chen, Z., Higgins, D., Yu, A., Zhang, L. & Zhang, J. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3167–3192 (2011).
19. Taherian, R. *The theory of electrical conductivity. Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling, and Applications* (Elsevier Inc., 2018). doi:10.1016/B978-0-12-812541-0.00001-X
20. An, G. H., Ahn, H. J. & Hong, W. K. Electrochemical properties for high surface area and improved electrical conductivity of platinum-embedded porous carbon nanofibers. *J. Power Sources* **274**, 536–541 (2015).
21. Ismagilov, Z. R., Shalagina, A.E., Podyacheva, O. Y. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon N. Y.* **47**, 1922–1929 (2009).
22. Liu, T., Xi, C., Dong, C. Improving Interfacial Electron Transfer via Tuning Work Function of Electrodes for Electrocatalysis: From Theory to Experiment. *J. Phys. Chem. C* **123**, 28319–28326 (2019).
23. Wei, L., Tian, N., Zhou, Z.-Y., Jiang, Y.-X. & Sun, S.-G. *Electrocatalyst Preparation by Electrodeposition. Encyclopedia of Interfacial Chemistry* (Elsevier, 2018).
24. Dybkaer, R. Unit ‘katal’ for catalytic activity (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **73**, 927–931 (2001).
25. Li, Y., Li, Q., Wang, H. Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications. *Electrochem. Energy Rev.* **2**, 518–538 (2019).
26. Pan, Y., Shen, X., Yao, L., Bentalib, A. & Peng, Z. Active sites in heterogeneous catalytic reaction on metal and metal oxide: Theory and practice. *Catalysts* **8**, (2018).
27. Dou, S., Wang, X. & Wang, S. Rational Design of Transition Metal-Based Materials for Highly Efficient Electrocatalysis. *Small Methods* **3**, 1–11 (2019).
28. Miranda, P. E. V. De. Síntesis de Electrocatalizadores Cerámicos Nanométricos. *Rev. Mater.* **20**, 1–4 (2015).



29. Sautel, M., Elmaleh, H. & Leveiller, F. *Comparison of specific surface areas of a micronized drug substance as determined by different techniques. Studies in Surface Science and Catalysis* **128**, (Elsevier Masson SAS, 2000).
30. Naderi, M. Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET). *Prog. Filtr. Sep.* 585–608 (2015).
31. Im, J. S., Park, S. J., Kim, T. J., Kim, Y. H. & Lee, Y. S. The study of controlling pore size on electrospun carbon nanofibers for hydrogen adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **318**, 42–49 (2008).
32. Zhu, Z., Chen, Y., Gu, Y. Catalytic degradation of recalcitrant pollutants by Fenton-like process using polyacrylonitrile-supported iron (II) phthalocyanine nanofibers: Intermediates and pathway. *Water Res.* **93**, 296–305 (2016).
33. Ruiz-Cornejo, J. C., Sebastián, D. & Lázaro, M. J. Synthesis and applications of carbon nanofibers: A review. *Rev. Chem. Eng.* 1–19 (2018).
34. Feng, L., Xie, N. & Zhong, J. Carbon nanofibers and their composites: A review of synthesizing, properties and applications. *Materials* **7**, 3919–3945 (2014).
35. Jiang, S., Chen, Y., Duan, G. Electrospun nanofiber reinforced composites: A review. *Polymer Chemistry* **9**, 2685–2720 (2018).
36. Niu, Q., Chen, B., Guo, J., Nie, J. & Guo, X. Flexible , Porous , and Metal – Heteroatom - Doped Carbon Nanofibers as Efficient ORR Electrocatalysts for Zn – Air Battery. *Nano-Micro Lett.* (2019).
37. Zhou, Z., Lai, C., Zhang, L. Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties. *Polymer (Guildf)*. **50**, 2999–3006 (2009).
38. Kenry & Lim, C. T. Nanofiber technology: current status and emerging developments. *Progress in Polymer Science* **70**, 1–17 (2017).
39. Xue, J., Xie, J., Liu, W. & Xia, Y. Electrospun Nanofibers: New Concepts, Materials, and Applications. *Acc. Chem. Res.* **50**, 1976–1987 (2017).
40. Torres-Giner, S., Pérez-Masia, R. & Lagaron, J. M. A Review on Electrospun Polymer Nanostructures as Advanced Bioactive Platforms. *Polym. Eng. Sci.* **56**, 500–527 (2016).
41. Teo, W. E. & Ramakrishna, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology* **17**, (2006).
42. Ojeda-López, R., Ramos-Sánchez, G., Esparza-Schulz, J. M., Lartundo, L. & Domínguez-Ortiz, A. On site formation of N-doped carbon nanofibers, an efficient electrocatalyst



for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 30339–30348 (2017).

43. Bard A. J., Faulkner, L. R. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. 2nd Edition. Ed. John Willey & Sons. USA (2001).
44. Goswami, C., Hazarika, K. K. & Bharali, P. Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction. *Mater. Sci. Energy Technol.* **1**, 117–128 (2018).
45. Iwashita, N. *X-ray Powder Diffraction. Materials Science and Engineering of Carbon* (Tsinghua University Press Limited., 2016).
46. Holder, C. F. & Schaak, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano* **13**, 7359–7365 (2019).
47. Kim, M., Nam, D. H., Park, H. Y. Cobalt-carbon nanofibers as an efficient support-free catalyst for oxygen reduction reaction with a systematic study of active site formation. *J. Mater. Chem. A* **3**, 14284–14290 (2015).
48. Ojeda-López, R. Nanofibras de carbono preparadas vía electrohilado: caracterización de las propiedades estructurales y electrocatalíticas. (Universidad Autónoma Metropolitana, 2018).
49. Li, P., Zhao, T. J., Zhou, J. H. Characterization of carbon nanofiber composites synthesized by shaping process. **43**, 2701–2710 (2005).
50. Zhou, Z., Liu, T., Khan, A. U. & Liu, G. Block copolymer-based porous carbon fibers. *Sci. Adv.* **5**, 1–10 (2019).
51. Ji, X., Zou, T., Gong, H. Cobalt phthalocyanine nanowires: Growth, crystal structure, and optical properties. *Cryst. Res. Technol.* **51**, 154–159 (2016).
52. Saravanan, S., Anantharaman, M. R. & Venkatachalam, S. Structural and electrical studies on tetrameric cobalt phthalocyanine and polyaniline composites. **135**, 113–119 (2006).
53. Arshad, S. N., Naraghi, M. & Chasiotis, I. Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile. *Carbon N. Y.* **49**, 1710–1719 (2010).
54. Panapoy, M., Dankeaw, A. & Ksapabutr, B. Electrical Conductivity of PAN-based Carbon Nanofibers Prepared by Electrospinning Method. (2015).
55. Suresh Kumar, P., Korving, L., Keesman, K. J., van Loosdrecht, M. C. M. & Witkamp, G. J. Effect of pore size distribution and particle size of porous metal oxides on phosphate adsorption capacity and kinetics. *Chem. Eng. J.* **358**, 160–169 (2019).
56. Xu, S., Kim, Y., Higgins, D. Building upon the Koutecky-Levich Equation for Evaluation of Next-Generation Oxygen Reduction Reaction Catalysts. *Electrochim. Acta* **255**, 99–108 (2017).



57. Nikolic, J., Expósito, E., Iniesta, J., González-García, J. & Montiel, V. Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode. *J. Chem. Educ.* **77**, 1191–1194 (2000).
58. Masa, J., Batchelor-McAuley, C., Schuhmann, W. & Compton, R. G. Koutecky-Levich analysis applied to nanoparticle modified rotating disk electrodes: Electrocatalysis or misinterpretation. *Nano Res.* **7**, 71–78 (2014).
59. Shinagawa, T., Garcia-Esparza, A. T. & Takanabe, K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci. Rep.* **5**, 1–21 (2015).



Capítulo 5 Anexos



5.1 Conceptos fundamentales

5.1.1 Sobrepotencial (η)

El equilibrio de una reacción electroquímica se describe por un potencial de electrodo, $E = E_{eq}$ y la $i = 0$, dado que el estado de equilibrio requiere que la velocidad de reacción neta sea cero. Bajo condiciones de reacción, $i \neq 0$ y $E \neq E_{eq}$. La diferencia entre el potencial de electrodo aplicado E , y su valor de equilibrio E_{eq} , se llama sobrepotencial y está dado por:

$$\eta = E - E_{eq}$$

5.1.2 Densidad de corriente de intercambio j_0

La densidad de corriente de intercambio j_0 es la medida del flujo de electrones entre el electrodo y las especies reactantes.

5.1.3 Coeficiente de transferencia de carga

El coeficiente de transferencia de carga α , es un parámetro experimental obtenido de la relación corriente potencial. El α es igual al recíproco de la pendiente de Tafel b , expresado en unidades adimensionales.

El coeficiente de transferencia α es uno de los parámetros que nos permiten evaluar el mecanismo de reacciones de electrodo o distinguir entre diferentes posibles mecanismos. Solamente el coeficiente de transferencia puede ser medido y el factor de simetría b puede ser calculado.

$$\alpha = - \left(\frac{2.303RT}{nF} \right) \left(\frac{1}{b} \right)$$

5.1.4 Pendiente de Tafel

Un gráfico de $\log i$ vs n conocido como gráfico de Tafel, es un útil mecanismo para evaluar los parámetros electrocinéticos. En general hay una rama anódica con pendiente $b = \frac{(1-\alpha)nF}{2.303RT}$ y una rama con pendiente $b = -\frac{(1-\alpha)nF}{2.303RT}$, como se observa en la figura 30, ambos segmentos son extrapolados a una intersección del $\log j_0$, también se observa que la corriente graficada se desvía del comportamiento lineal cuando el sobrepotencial se aproxima a cero. A partir de este gráfico es posible determinar la densidad de corriente de intercambio j_0 y el coeficiente de transferencia de carga α .

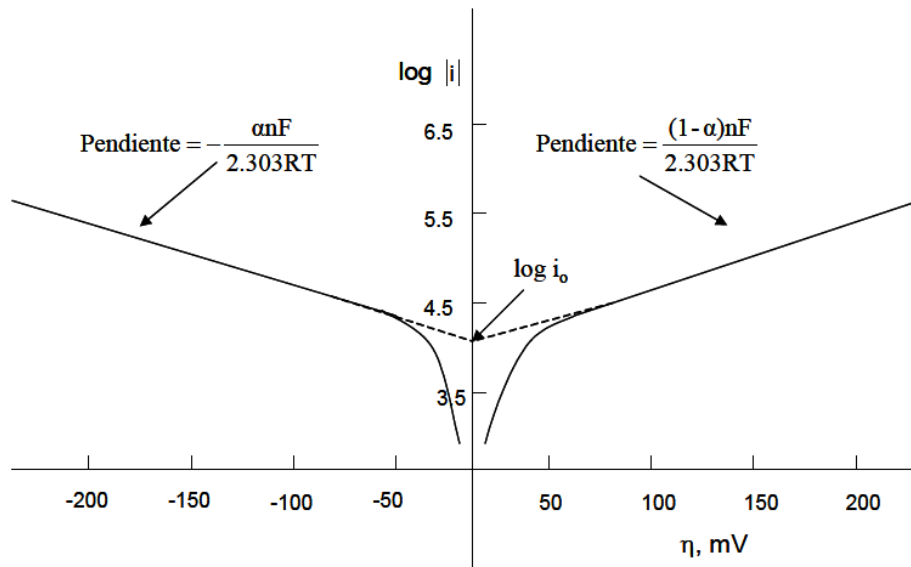


Figura 30 Gráfico de Tafel para la parte catódica y anódica de la curva corriente-sobrepotencial de la ORR.

5.1.5 Koutecky levich

El flujo laminar en un electrodo de disco giratorio transporta una corriente constante de material desde la solución a granel a la superficie del electrodo. Mientras que la solución a granel lejos del electrodo permanece bien agitada por la convección inducida por la rotación, la porción de la solución más cercana a la superficie del electrodo tiende a girar con el electrodo. Por lo tanto, si la solución se ve desde el marco de referencia de la superficie del electrodo giratorio, entonces la solución parece estar relativamente estancada. Esta capa relativamente estancada se conoce como la capa límite hidrodinámica, y su espesor δ_H puede ser aproximado,

$$\delta_H = 3.6 \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^{1/2}$$

en términos de la viscosidad cinemática (ν) de la solución y la velocidad de rotación angular ($\omega = 2\pi f/60$, donde f es la velocidad de rotación en revoluciones por minuto). En una solución acuosa a una velocidad de rotación moderada (~ 1000 RPM), la capa estancada tiene un espesor aproximado de 300 a 400 μm .

El movimiento neto del material a la superficie del electrodo puede describirse matemáticamente aplicando conceptos generales de convección-difusión a partir de la dinámica de fluidos. El transporte masivo de material desde la solución a granel a la capa estancada se produce por convección debido a la agitación generada por el electrodo giratorio. Pero después de que el material entra en la capa estancada y se acerca a la superficie del electrodo, la convección se vuelve menos importante y la difusión se vuelve



más importante. El movimiento final de un ion o molécula a la superficie del electrodo está dominado por la difusión a través de una capa muy delgada de solución inmediatamente adyacente al electrodo conocido como la capa de difusión.

La capa de difusión es mucho más delgada que la capa hidrodinámica. El espesor de la capa de difusión δ se puede aproximar de la siguiente manera,

$$\delta = 1.61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}$$

Levich dio el primer tratamiento matemático de convección y difusión hacia un electrodo de disco giratorio. Considerando el caso en el que solo la forma oxidada de una molécula (o ion) de interés está inicialmente presente en la celda electroquímica, la ecuación de Levich da la corriente limitante catódica (i_{LR}) observada en un electrodo de disco giratorio:

$$i_{LC} = 0.2nFAD^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}C^0$$

en términos de la concentración de oxígeno en el electrolito (C^0), el área geométrica del electrodo (A), la constante de Faraday ($F = 96500 \frac{C}{mol}$), la viscosidad cinemática de la solución (ν), el coeficiente de difusión del oxígeno en el electrolito (D), y la velocidad de rotación angular (ω).

5.1.6 Difracción de Rayos X (XRD).

El tamaño del cristal generalmente corresponde al volumen coherente en el material para el pico de difracción respectivo. A veces también corresponde al tamaño de los granos de una muestra en polvo, o al grosor de una película delgada policristalina o material a granel. La ecuación de Scherrer se usa para determinar el tamaño de las partículas de cristales en forma de polvo y se representa de la siguiente manera:

$$L_c = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$$

Donde θ es el ángulo de dispersión, λ la longitud de onda de los rayos X, β el ancho del pico de difracción.

De acuerdo con la ecuación de Bragg el promedio del espacio interplanar “d” y el parámetro del tamaño de los cristales “Lc” pueden ser determinados usando los resultados de XRD.

$$d = \lambda/2\sin\theta$$